A microscopic image showing a dark, granular soil matrix with numerous light-colored, angular mineral inclusions. The inclusions vary in size and some show distinct crystalline structures. A scale bar in the upper left indicates 100 micrometers.

100 μm

MINUF II

FASE II af:

Reduktion af gastransport i sand og opsprækket moræneler ved injektion af mineraldannende opløste ioner – med henblik på begrænsning af diffusiv transport af klorerede opløsningsmidler fra grundvandet under boliger.

200 μm

MINUF II (5. udgave)

FASE II af:

Reduktion af gastransport i sand og opsprækket moræneler ved injektion af mineraldannende opløste ioner – med henblik på begrænsning af diffussiv transport af klorerede opløsningsmidler fra grundvandet under boliger.

1. udgave af notatet er udarbejdet af Rasmus Jakobsen i september 2015 for Region Hovedstaden med Niels Døssing Overheu som repræsentant. Forsøgene er udført på GEUS af Rasmus Jakobsen. Lasse Gudmundsson deltog i udtagningen af morænelerskernen.
3. udgave af notatet var en revideret udgave fra 27.10.2015 der indeholder rettelser og tilføjelser efter kommentarer fra Niels Døssing Overheu og Annette Gundog Ferslev fra Region Hovedstaden.
4. udgave indeholder resultater og diskussion af de nye forsøg udført for at undersøge effekten af at gentage behandlingen med jernsulfat + ammoniak. Denne del er skudt ind som kapitel 4.
5. udgave indeholder resultaterne af de sidste forsøg udført med henblik på at se om behandlingseffekten forsvinder med tiden. Denne del er skudt ind som kapitel 5 og konklusionerne i kapitel 6 er opdateret i forhold til de sidste resultater.

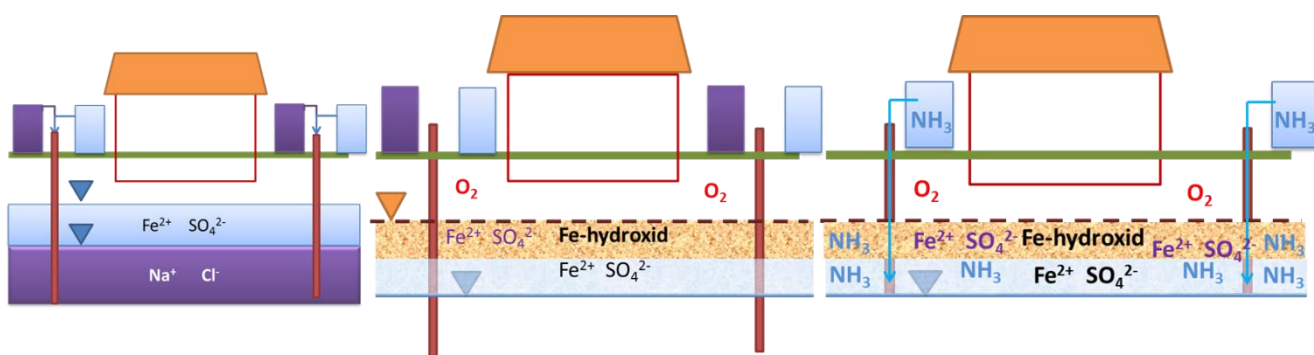
1. Introduktion og baggrund

Rapporten her er en kort sammenfatning af resultaterne fra den anden serie af laboratorieforsøg udvidet med resultater fra tredje serie forsøg der skulle klarlægge effekten af gentagne behandlinger. Formålet med rapporten er ikke at give en videnskabelig udredning, men at give et beslutningsgrundlag for hvorvidt det giver mening at gennemføre et feltforsøg. MINUF projektet (Reduktion af gastransport i sand og opsprækket moræneler ved injektion af mineraldannende opløste ioner – med henblik på begrænsning af diffussiv transport af klorerede opløsningsmidler fra grundvandet under boliger) viste at det var muligt at reducere diffussiviteten af både opsprækket ler og sand ved at provokere en udfældning af mineraler i porerummet ud fra ioner tilført med en vandig opløsning. I MINUF projektet blev der brugt en FeSO_4 opløsning til at tilføre Fe-ioner til dannelse af Fe-hydroxider efter oxidation, samt NaCO_3 til at hæve pH og CaCl_2 med henblik på at danne gips og kalcit med SO_4^{2-} og HCO_3^- ionerne. Det blev desværre konstateret at selv om karbonationer kan bruges som base og samtidigt potentielt kan udfælde karbonatminerale så viste det sig at ved de lave pH værdier som dannes ved udfældning af Fe(III)-hydroxider eller Fe(III)-oxyhydroxider (i det følgende samlet benævnt Fe-hydroxider) skete der ingen udfældning af karbonatminerale, fordi karbonaten blev til CO_2 gas der forlod systemet, inden pH blev tilstrækkelig høj til at der kunne ske udfældning. I forsøget med sand resulterede det derudover i synlig dannelse af ekstra porøsitet i form af luftbobler som gjorde at den samlede effekt på diffussiviteten for sandet blev meget lille.

I de første modelleringer inden der blev udført forsøg indgik der kalcit i sedimentet, og det var forventningen at denne kalcit ville medvirke til at holde pH oppe i systemet når den blev opløst af den dannede syre. Set i lyset af resultaterne fra forsøgene med neutraliseringen af pH med NaCO_3 udgør kalcit eller andre karbonatminerale i sedimentet et dobbelt problem. Dels vil opløsningen af kalcitten i sig selv

medføre en øget porøsitet og potentielt også en øget diffussivitet, afhængig af sedimentet og kalcittens fordeling, dels kan det CO₂ der frigives ved opløsningen som observeret i de første forsøg give anledning til udvidelse af porerne og dermed en forøgelse af diffussiviteten. Det har imidlertid vist sig, at det øverste sediment der blev brugt i de første forsøg, pga naturlig udvaskning ikke indeholdt karbonat. Da dette ofte vil være tilfældet for det meget terrænnære sediment umiddelbart under bebyggelser, som er målet for denne teknik, har de nye forsøg ligeledes anvendt kalkfrit sediment.

På baggrund af resultaterne fra de første forsøg er MINUF II gennemført uden brug af karbonatholdige opløsninger. Der er kun anvendt opløsninger af FeSO₄·7H₂O kombineret med ammoniak gas (NH₃) som base. Både FeSO₄·7H₂O og NH₃ gas bruges i store mængder i industri og landbrug og kan derfor fås relativt billigt. Det var påtænkt at tilsætte så meget NaOH til FeSO₄·7H₂O opløsningerne som det er muligt uden at der skete udfældning af Fe(OH)₂, men det viste sig at den mængde der kunne tilsættes før udfældning ved den høje Fe(2) koncentration var meget begrænset i forhold til den syre der dannes, så forsøgene er udført uden tilsætning af NaOH. En skitse af hvordan en reel applikation tænkes udført er vist i figur 1.



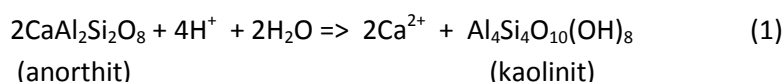
Figur 1: Skitse af en reel applikation af metoden. Til venstre injektion af en FeSO₄ opløsning som flyder på en NaCl opløsning, i midten oxidation af den injicerede Fe²⁺ til Fe(III) der udfældes som Fe-hydroxider, til højre injektion af NH₃ gas til neutralisering af den syre der dannes ved udfældningen af Fe-hydroxiderne, dette får oxidationen til at fortsætte.

2. Forventede kemiske reaktioner og afledte effekter i systemet

Hoved reaktionen hvor Fe(II) i FeSO₄ oxideres til Fe(III) og udfældes som et Fe(III)-hydroxid, udvikler som sagt meget syre som får reaktionshastigheden til at falde og hvis pH bliver meget lav, også betyder at Fe(III)-hydroxiderne ikke udfældes. For at undgå at Fe(III)-hydroxid dannelsen går i stå, skal der derfor tilføres base. Basen kan tilføres i form af ammoniak damp (NH₃), en teknik der bruges i landbruget for at tilføre kvælstof til jorden. Ammoniakken er flydende under tryk, men omdannes til en gas når den kommer ned i jorden hvor den derfor kan spredes og diffundere hurtigt gennem de umættede porer. Herved undgår man at skulle transportere basen ind med vand som ville fjerne en del af de Fe²⁺ ioner der er injiceret for at skabe mineraler i porerne. Ved at bruge en base på gasform i stedet for en vandig opløsning, risikerer man heller ikke at suspendere og fjerne en del af de Fe-mineraler der måtte være dannet allerede. Brugen af NH₃ som base er ikke uden potentielle problemer, hvis en del af den tilsatte NH₄⁺ oxideres til NO₃⁻ vil der netto dannes syre, hvis NH₄⁺ oxideres til N₂ vil den base der først er dannet blive neutraliseret. Den dannede N₂ kan ligesom den dannede CO₂ føre til dannelse af bobler. I hvor høj grad disse sekundære reaktioner spiller ind i forhold til Fe(III)-hydroxid dannelsen er en af de ting forsøget skal afklare.

Hvis der lokalt er overskydende base vil den kunne udfælde med Fe^{2+} , i form af Fe(II)-oxyhydroxider. Med tiden vil disse oxideres og omdannes til mere Fe(III)-hydroxid.

Hvis der er overskydende syre vil den efterhånden blive neutraliseret gennem forvitring af silikat mineraler i sedimentet, men dette er en langsom process. Forvitringen fører efterhånden til dannelse af lerminerale og hvis forvitringen frigiver Ca^{2+} ioner som i reaktion (1) er der mulighed for at der kan udfældes gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eller lignende sammen med de SO_4^{2-} ioner der er tilført med $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen. Både dannede lerminerale og evt. gipsudfældninger må forventes yderligere at nedsætte diffussiviteten, men en undersøgelse af effekten vil kræve meget langvarige forsøg på grund af den langsomme silikatforvitring. Eksempelvis vil opløsningen ved pH 5 af en 1 mm^3 krystal af den meget almindelig rødlig kalifeldspat tage 520.000 år, mens det for den mest ustabile feldspat, Ca-feldspat (anorthit) tager 112 år.



Præcis hvilke Fe(III)-hydroxider der dannes er vanskeligt at sige uden at foretage XRD

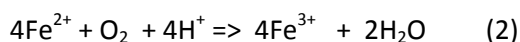
(røngtendiffraktometri) analyser, men i den fase hvor der er lav pH er det sandsynligt at der kan dannes schwertmannit som er et Fe-oxyhydroxysulfat mineral med en varierende sammensætning:

$\text{Fe}^{(\text{III})}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13} \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$. Når pH hæves med tilførsel af NH_3 samtidigt med at der er Fe(II) tilstede

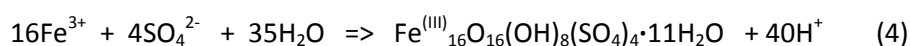
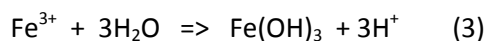
er der mulighed for dannelse af Fe(II)-Fe(III) mineraler i princippet kunne det være magnetit, men det er mere sandsynligt at der dannes såkaldt grøn rust, en mineralgruppe opbygget af Fe(II) og Fe(III)-holdige lag lidt som lerminerale, men med anioner mellem lagene. Brugen af FeSO_4 gør det sandsynligt at der dannes en type grøn rust med sulfat-ioner mellem lagene. Grøn rust er ustabil og vil med tiden oxideres til Fe(III)-oxider. Der er lidt flere detaljer om de forventede reaktioner i næste afsnit.

Sandsynlige reaktioner

Efter tilførsel $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen vil Fe(II) oxidere til Fe(III) med atmosfærisk O_2 som elektron acceptor:



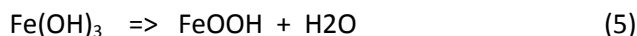
Dette giver i første omgang en forøgelse af pH, men da Fe(III) forbindelser er meget uopløselige vil den opløste Fe^{3+} hurtigt udfælde som en eller anden form for Fe-oxid/hydroxid, måske som ferrihydrit med den omtrentlige formel, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (3). Som beskrevet ovenfor er det muligt at der ved den meget lave pH værdi der opstår som følge af reaktionen (3) udfældes schwertmannit (4) med en del af sulfaten (sammensætningen af schwertmannit varierer så ligningen skal ses som et eksempel).



Begge reaktioner producerer syre – pr. mol Fe er produktionen af syre lidt mindre for schwertmannit . Da reaktionshastigheden for oxidation af Fe(2) til Fe(3) aftager hurtigt med faldende pH – vil reaktionen på et tidspunkt gå i stå. Dertil kommer – at hvis pH falder til under ca. 2,5 så bliver Fe(III)-hydroxiderne opløselige

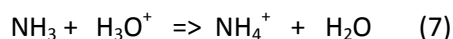
så udfældningen også kan stoppe. Da forholdet mellem Fe^{2+} og SO_4^{2-} i den tilførte $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning er 1:1 betyder det at al den Fe(3) der dannes i princippet kan udfælde som schwertmannit, men da schwertmannit kun er stabil ved lav pH må det betyde at der også udfældes ferrihydrit.

Både schwertmannit og ferrihydrit er metastabile og vil med tiden omdannes til goethit (5,6):



Det ses at omdannelsen af schwertmannit til goethit producerer et halvt mol syre per Fe(3), hvorved syre produktionen per Fe(3) bliver den samme som hvis der var dannet ferrihydrit eller goethit direkte.

Når der tilføres NH_3 reagerer den i første omgang med det sure vand i porerne (7):



Og efterfølgende med vandet (8):

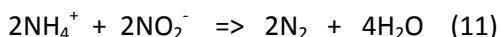
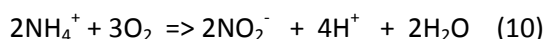


Reaktion (8) svarer til den der foregår når der nedfældes ammoniak i landbruget. Dette medfører en stigning i pH som dels betyder at oxidationsraten for oxidation af Fe(2) til Fe(3) accelererer, dels betyder at Fe(3)-oxyhydroxiderne bliver stabile og kan udfælde. Det betyder imidlertid også at der på grund af tilstedeværelsen af en del Fe(2) der endnu ikke er oxideret og det høje pH der bliver skabt samt tilstedeværelsen af en høj sulfat koncentration kan dannes GR-SO₄ (grøn rust med sulfat i anion lagene). Om det reelt er det der dannes er ikke blevet undersøgt, men under tilførslen af NH_3 dannes der en markant blåsort reaktionsfront som i sandsøjlen tydeligvis bevægede sig opad. Dannelsen af grøn rust foregår sandsynligvis ved at schwertmannitten omdannes til goethit (FeOOH) som derefter omdannes til GR-SO₄. Hvis en del af den Fe(3) der er dannet ved oxidationen af Fe(2) findes som goethit vil den også kunne omdannes til GR-SO₄. Dannelsen af GR-SO₄ sker formentlig når pH når op over 7.

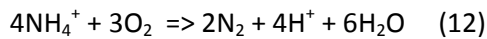
Den NH_4^+ som dannes ud fra den tilførte NH_3 kan oxideres til både NO_3^- (9) hvis der er tilstrækkelig O_2 tilstede som det normalt vil være tilfældet i den umættede zone når der tilføres NH_3 i landbruget:



Denne reaktion forbruger den base der i første omgang blev dannet ved (8) og producerer derudover et mol syre per NH_4^+ , så man ville forvente at der skete et fald i pH ved tilførsel af NH_3 . Imidlertid sker der samtidig med tilførslen af NH_3 en oxidation af Fe(2) til Fe(3) som forbruger ilten. Det medfører at i hvert fald noget af den dannede NH_4^+ kun oxideres delvist til N_2 , reaktionen foregår muligvis ved at der først dannes nitrit NO_2^- som derefter reagerer med NH_4^+ og danner N_2 som vist i (10+11):



Den overordnede reaktion kan så skrives som summen af (10) og (11) som vist i (12):



Ved (12) er der ikke et forbrug af base som ved (9) men den syre der er brugt til at danne NH_4^+ ud fra NH_3 bliver frigivet igen. Denne "gendannelse" af syren sker imidlertid ikke umiddelbart, så der vil være en periode hvor pH stiger så der kan dannes GR-SO_4 og hvor oxidationen af $\text{Fe}(2)$ til $\text{Fe}(3)$ vil gå hurtigere. Det må også forventes at en del af den dannede NH_4^+ bliver bundet på eller i leret (se nedenfor) og dermed ikke umiddelbart bliver oxideret og det dermed ikke er alt den syre der er optaget ved (7) der gendannes.

En mulig bivirkning ved (12) kan være at der dannes så meget N_2 at der sker en udvidelse af porerne som den man så ved de første forsøg hvor der blev brugt NaCO_3 til at hæve pH. Da de forskellige reaktioner der omsætter NH_4^+ er mikrobielt medierede er det sandsynligt at de vil blive hæmmet af den høje FeSO_4 koncentration og de ekstreme pH forhold.

Der kan sandsynligvis foregå andre reaktioner, men det primære formål har været at se om diffussiviteten af sedimentet har kunnet sænkes så en nærmere afdækning af processerne har ikke været mulig inden for projektets rammer.

Effekter på lerminerallerne

Især for moræneleret kan den kemiske behandling give anledning til ændringer som kan være af betydning. En del af den dannede NH_4^+ vil binde sig til lerminerallerne som kationer og bytte med de kationer der i forvejen sidder bundet til lerminerallerne. Da der er tilført en meget høj koncentration af Fe^{2+} vil en meget stor del af de bundne kationer når der tilføres NH_3 formentlig være Fe^{2+} . Denne Fe^{2+} har i første omgang byttet med de ioner der naturligt har siddet på lerminerallerne. I ferske systemer vil det normalt være Ca^{2+} der dominerer. Hvis der er montmorillonit tilstede blandt lerminerallerne kan NH_4^+ ionerne forårsage en omdannelse til en NH_4^+ - illit som har et lidt mindre volumen, som potentielt kunne øge porestørrelserne og føre til højere permeabilitet og diffussivitet. En anden effekt af behandlingen er at porevandets ionstyrke bliver hævet markant i forhold til den naturlige. Dette kan også betyde at leret skrumper, fordi det såkaldte elektriske dobbeltlag der omgiver de ladede lerpartikler bliver tyndere så lerminerallerne kan komme tættere på hinanden. Hvor stor denne effekt vil være vil afhænge af lerindholdet.

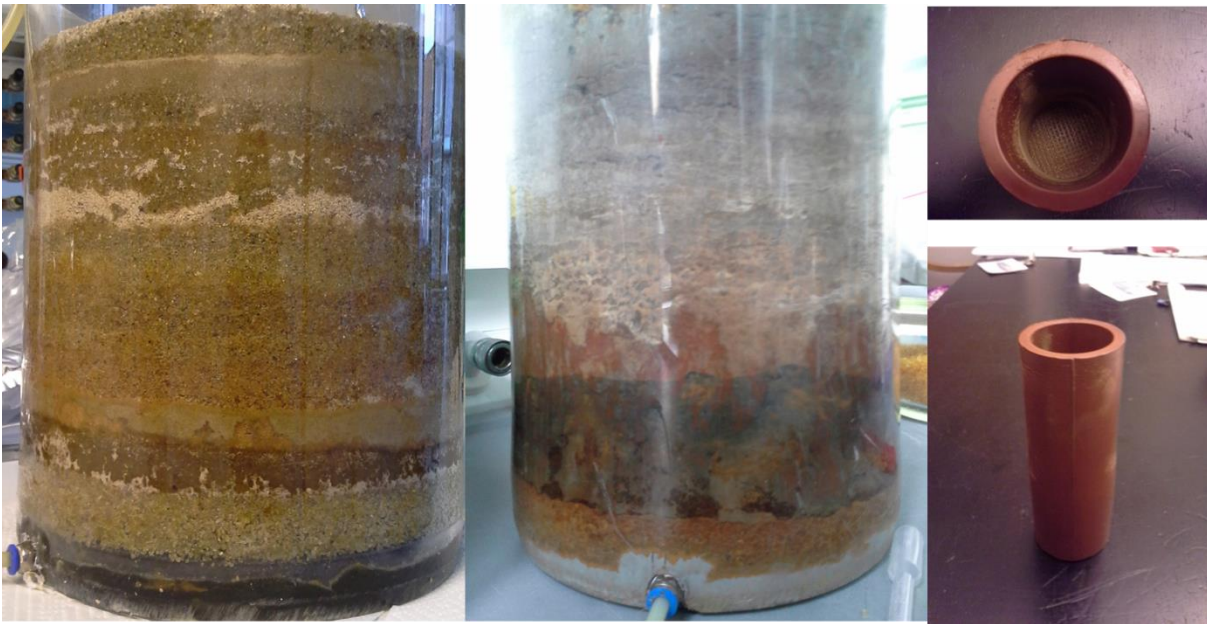
2. Metoder, materialer og forventede reaktioner

Modellering

Ved hjælp af PHREEQC er det beregnet hvor koncentreret $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen kan være for at kunne "flyde ovenpå" en mættet NaCl opløsning ved at lade PHREEQC beregne densiteterne af opløsningerne. PHREEQC er også brugt til at bestemme de effektive diffusionskoefficienter ud fra målingerne af gasdiffusion ind i kollonnerne, se nedenfor.

Laboratorieforsøg

Laboratorieforsøgene er udført på to skalaer med ukonsolideret smeltevandssand og intakt moræneler i henholdsvis søjler og plugs, se figur 2.



Figur 2: Til venstre sandsøjlen efter injektion af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen og oxidation i knap 2 uger i midten morænelerssøjlen under NH_3 behandlingen, og til højre en "plug" i gummiholder.

Laboratorieforsøgene på moræneler er udført på intakte prøver udtaget som kerner. Forsøgene med smeltevandssand er udført i søjler opbygget af vekslende lag af kalkfrit fint til mellem sand fra færdigt beskrevne prøver fra GEUS' boreprøvelaboratorie. Da man kunne forestille sig at moræneler under en bygning uden infiltration kunne være ændret i forhold til en "frilands" moræneler blev morænelersprøverne udtaget under gulvet i en tilbygning på Region Hovedstadens forsøgsgrund. Diffusiviteten og permeabiliteten er bestemt på de tørrede prøver inden behandlingen og efter behandlingen for at få et udtryk for effekten af mineraludfældningen og ikke variationer i vandindholdet.

Permeabilitetsbestemmelser

Til prøver for bestemmelse af gaspermeabilitet er der brugt "plugs" i form af 38 mm prøver i gummicylindre som vist til højre i figur 2. Morænelersprøven er udtaget ved at banke et 38 mm messingrør ned i den fritlagte moræneflade, prøven er efterfølgende overført til gummiholderen. Sandprøven er fremstillet ved at presse fint til mellem sand sammen direkte i gummiholderen. I gummiholderen er der rustfrit stålfilter i hver ende af pluggen for at holde den fast og undgå urenheder i ventilerne. Prøverne blev ovntørret inden permeabilitetsmålingerne blev udført for at undgå effekter af varierende vandindhold. Prøverne blev tørret ved 105 gr. natten over inden behandlingen og ved 40-45 gr. i 5 døgn efter behandlingen med FeSO_4 og NH_3 . Den lave temperatur er brugt for at undgå omdannelse af de dannede Fe-hydroxider til f.eks. hæmatit. Ved målingen af permeabiliteten er der lagt et omslutningstryk på 5-6 bar på gummicylinderen og fastsat et flow igennem prøven i længderetningen, og trykfaldet henover prøven er registreret og sammen med pluggens længde brugt til at beregne gaspermeabiliteten.

Kemikalier

Da en reel applikation vil kræve ret store mængder af de anvendte kemikalier er der brugt kemikalier i den billigste kvalitet. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ er indkøbt i form af plænerens og den salmiakspiritus der er brugt til fremstilling af NH_3 gas i laboratoriet er købt i Fakta. Til brug i de store søjler er NH_3 gassen fremstillet ved at opvarme salmiakspiritussen i en kolbe til omkring 70-80 gr. og lede den frigivne gas igennem en søjle med

CaO for at fjerne vanddamp. Derefter føres gassen ind i bunden af søjlen. Tilførslen til "plugs" foregik ved at placere gummikappen med sedimentet i en lukket beholder med salmiakspiritus i bunden, men ikke mere end at det kun var den frigivne NH_3 damp der kunne komme i kontakt med sedimentet. I en reel applikation vil den ammoniak der anvendes være under tryk som det anvendes når der nedfældes NH_3 i landbruget.

Søjleforsøg

Forsøgene på større skala blev foretaget i 200 mm plexiglas rør. Moræneprøven blev taget ved at banke plexiglasrøret ned i den fritgravede moræneoverflade som befandt sig under et gulv og et lag fliser samt et lag af grus med et lag af "fyld" under. Sandprøven blev fremstillet ved at fylde udvalgte portioner af tørret sand i et 200 mm plexiglas rør. Nederst i begge søjlerne er der lagt et 1,5 cm tykt lag af 1-2 mm filtersand for at sikre en god fordeling af den tilførte væske og gas. Bunden af røret blev lukket med en plastikskive der lukkede mod røret med en O-ring. Den påsatte bund har en gennemboret kanal til midten af søjlen hvorigennem opløsninger og gasser kan tilføres og prøver kan udtages. Ideen er at simulere at injektionen i fuld skala formentlig vil foregå ved at der i afgrænsede perioder injiceres vand i borer omkring bygningen, som infiltrerer op i den umættede zone under bygningen, hvorefter injektionen stoppes og opløsningen dræner af og genskaber en umættet zone (figur 1).

Diffusivitetmålinger

Da vandmætningen har meget stor indflydelse på diffusiviteten er målingerne af alle diffusiviteter udført efter sedimentet er tørret i søjlerne. Prøverne blev tørret ved 105 gr. I et døgn inden behandlingen og ved 40-45 gr. i 5-10 døgn efter behandlingen med FeSO_4 og NH_3 . Den lave temperatur er brugt for at undgå at de Fe(III)-hydroxider der er dannet omdannes til hæmatit eller andre ikke realistiske Fe-oxider. Specielt for lerprøverne er det lidt problematisk fordi tørringen får leret til at trække sig sammen så der dannes sprækker. Hvis der dannes nye sprækker ved hver udtørring er det vanskeligt at få et klart billede af effekten af mineraludfældningen. På den anden side kan det ses som en slags worst-case, idet en lang tørkeperiode også vil kunne føre til udtørring af moræneleret under en bolig. Et andet problem ved tørringen er at de udfældede Fe-hydroxider formentlig vil betyde at sedimentet kan tilbageholde mere vand ved dræning end det ubehandlede sediment. Dette indebærer at med mindre der optræder ekstrem tørke så vil effekten på diffusiviteten formentlig være større end den der kan måles på tørret sediment fordi vandet i porerne i sig selv nedsætter diffusiviteten.

Diffusiviteten er bestemt ved at fylde søjlen med He og følge diffusionen af N_2 og O_2 ind i søjlen. Dette gøres ved at tage små prøver (ca. 1-2 ml inkl. Skylning af sprøjten) fra udtaget i bunden af søjlen gennem et silikonesseptum og injicere prøven i en gas kromatograf sat op til måling af O_2 og N_2 . Den effektive diffusionskoefficient er estimeret ved at tilpasse en simpel 1D diffusiv transport model opstillet i PHREEQC til observationerne ved at ændre på diffusionskoefficienten i modellen. I de tilfælde hvor der har været produktion af N_2 i søjlen (efter (12)) under målingerne er kurven tilpasset til hældningen af kurven da den ikke ser ud til at ændres nævneværdigt af den interne N_2 produktion.

Behandlingerne

Prøverne både i den lille "plug" skala og den lidt større "søjle" gennemgik følgende behandling.

1. tilførsel: anaerob 2M opløsning af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- naturlig dræning gennem kanalen brugt til tilførslen

- periode med oxidation samtidig med en delvis udtørring
- 2. tilførsel: NH_3 gas
- periode med oxidation og videre naturlig udtørring
- tørring i ovn ved 40-45 gr.

PHREEQC modelleringen viste at $2\text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ faktisk er en lille smule overmættet ($\text{SI}=0.2$) for det tilsvarende mineral melanterit, det er imidlertid muligt at opløse $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ svarende til 2M, fordi PHREEQC beregningerne ikke kan tage højde for den meget høje ionstyrke, men det viser at det vil være vanskeligt at bruge en mere Fe(2)-rig opløsning end de 2M der er brugt. I det første forsøg med behandling af morænelerkernen blev den periode hvor der blev tilført 2M opløsning af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ meget kort på grund af en utæthed der var opstået i bunden af kernen, formentlig som følge af at tørringen har påvirket akrylrøret og plastikbunden forskelligt. Derfor har morænelerkernen gennemgået en ekstra behandling efter tætning af kernen.

3. Resultater og diskussion af 1. behandling af sandsøjlen samt 1. og 2. behandling af lersøjlen

Observationer sandsøjlen

Der er taget fotos af søjlerne undervejs i forløbet. Figur 3a viser sandsøjlen under tilsætningen af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen. Farven har ændret sig i den nederste del af søjlen hvor der er sket en delvis oxidation af $\text{Fe}(2)$ til $\text{Fe}(3)$. Sandsøjlen stod med $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen i 1 døgn. Figur 3b viser sandsøjlen ca. 2 uger senere hvor hele søjlen har en gulliggrøn farve som indikerer at der stadig er en del $\text{Fe}(2)$ der ikke er oxideret da $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen har en grønlig farve. Figur 3c viser søjlen ca. 2 måneder senere et døgn efter tilførslen af NH_3 er startet. Søjlen er en anelse mere orange end i 3b så nogen oxidation er der sket i den mellemliggende tid. På figur 3c kan man også se den blåsorte reaktionsfront som indikerer hvor der er dannet GR-SO_4 som følge af den pH stigning som tilførslen af NH_3 medfører. Figur 3d viser søjlen efter der er tilført NH_3 i ca. 14 dage og der ses dannelse af hvad der formentlig er GR-SO_4 helt til toppen af søjlen.

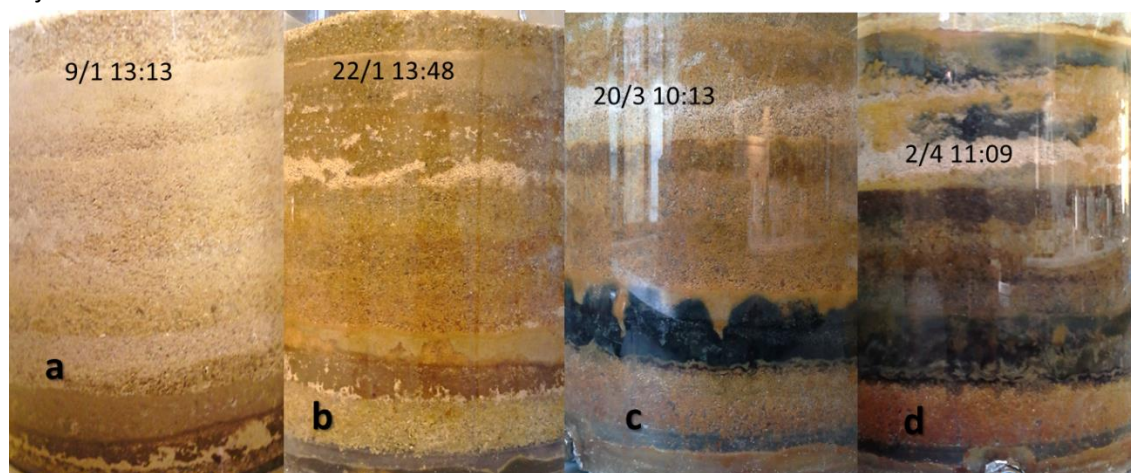


Fig. 3: Sandsøjle eksperimentet. a) Sandsøjlen kort efter tilførslen af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen er på begyndt. b) 12 dage efter at $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen er drænet af og der er sket en delvis oxidation. c) 2 måneder senere efter 1 døgn tilførsel af NH_3 gas. d) efter ca. 2 ugers tilførsel af NH_3 .

Nogle dele er blevet meget mørk orange og indikerer at der er sket dannelse af f.eks. goethit som formodes at være den stabile form som Fe -oxyhydroxider antager ved neutralt pH og stuetemperatur. Det ses også at selv om der er tale om sand der er lagt ned i homogene lag så opstår der områder med meget Fe -oxid der er gulorange men også områder der er stort set farveløse.

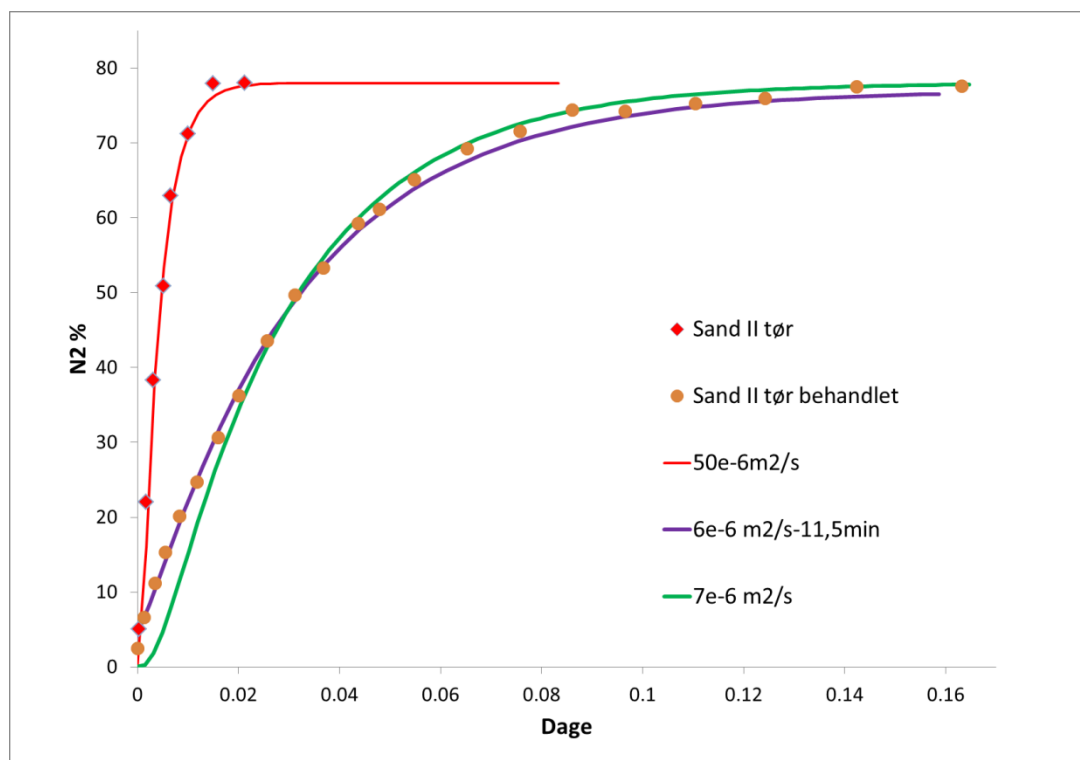


Figur 4: Søjlen efter afsluttet behandling og tørring i ovn i 6 dage ved 40-45 gr.

Efter NH_3 behandlingen var afsluttet stod sandsøjlen i 2 døgn ved stuetemperatur og blev derefter sat i ovnen til videre reaktion og tørring i 9 døgn ved 40-45 gr. Som det fremgår af figur 4 var der efter reaktion stadig sortbrune områder som tyder på at der stadig er en del af den tilførte $\text{Fe}(2)$ der ikke er oxideret så der optræder meget farvede Fe -mineraler som muligvis stadig er GR-SO_4 , men måske også er magnetit - Fe_3O_4 som formodentligt er mere stabilt.

Diffusionsforsøg sandsøjlen - resultater

Efter tørringen blev diffusiviteten bestemt så den kunne sammenlignes med diffusivitetmålingen fra før behandlingen. Resultaterne fra diffusivitetmålinger er vist i figur 5.

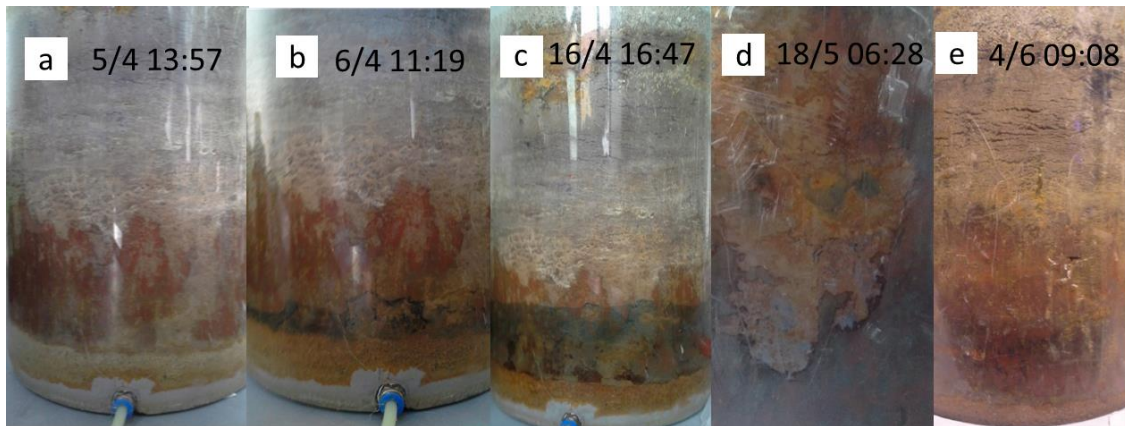


Figur 5: Resultatet af målingen af diffusion af N₂ ind i en tørret sandsøjle der først er fyldt op med He, før behandlingen og efter behandlingen med FeSO₄·7H₂O opløsningen og NH₃ og med flere oxidationsperioder. Kurverne viser modellerede værdier for forskellige diffusionskoefficienter. Kurven svarende til en effektiv diffusionskoefficient på 6e-6 m²/s er flyttet lidt i forhold til den reelle tid for at tage højde for at materialet ikke er homogent og en del af diffusionen sker gennem områder med en højere diffusionskoefficient.

Forløbet af kurven efter behandlingen følger ikke helt modelkurverne. Det skyldes formentlig at materialet – som farvefordelingen i kernerne antyder - ikke er helt homogen og nogle dele har en højere diffusionskoefficient. Det er imidlertid klart at diffusiviteten efter behandlingen er klart lavere end før behandlingen og det ser ud til at effekten er at diffusionskoefficienten er sænket med omkring en faktor 6-7. Dette burde indebære en tilsvarende reduktion af den diffusive flux fra en underliggende forureningsfane til boligen. Dette forudsætter at man antager at koncentrationen i boligen under alle omstændigheder er lav i forhold til koncentrationen over forureningsfanen så gradienten der driver den diffusive flux ikke ændres væsentligt.

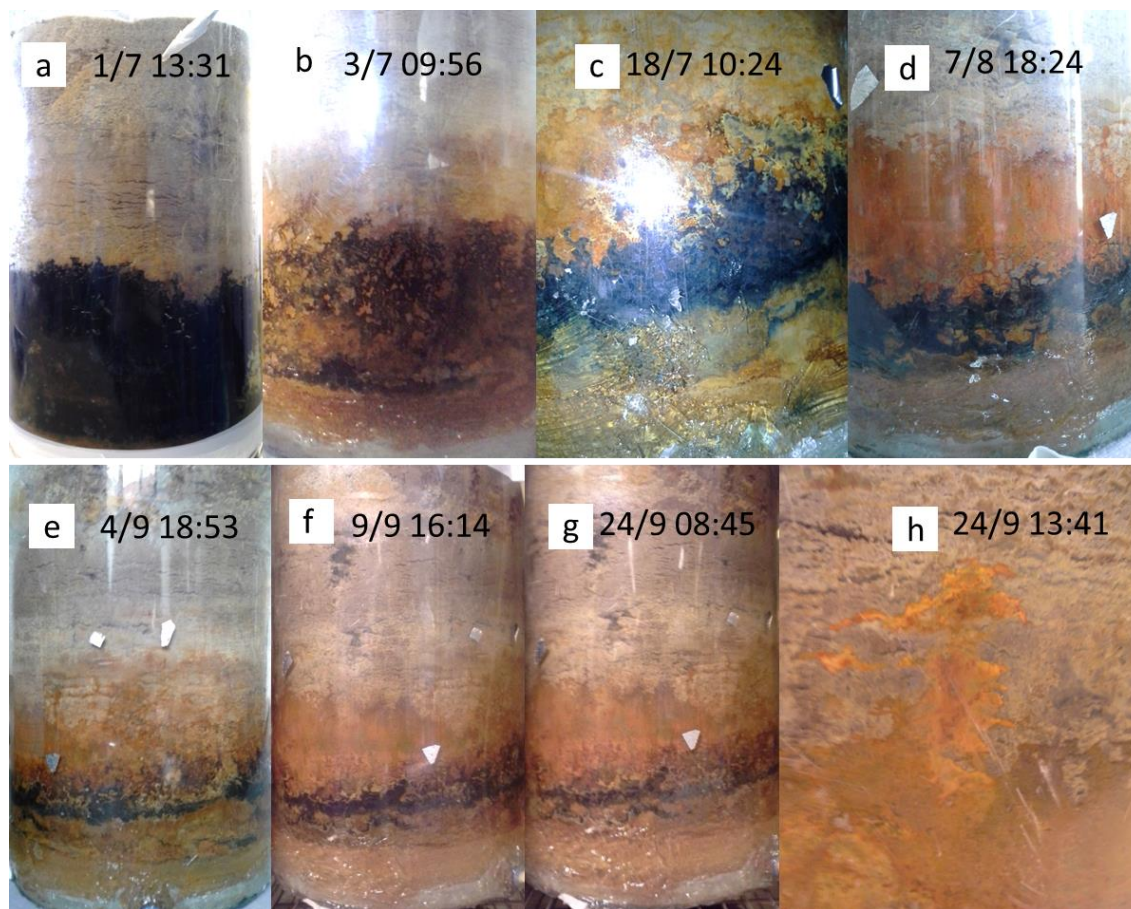
Observationer morænesøjlen

Figur 6 viser foto af morænelersøjlen under den første behandling. Behandlingen er kun nået et stykke op i søjlen på grund af den omtalte utæthed (figur 6a). Under NH_3 behandlingen var reaktionsfronten, hvor det formodes der ligesom i sandforsøget dannes GR-SO_4 , formodentlig på grund af morænenes heterogenitet, langt mere uregelmæssig end den var i forsøget med sandsøjlen (Figur 6b-d).



Figur 6: Morænelersøjlen under 1. behandling a) oxideret efter kortvarig tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen ; b) 1 døgn efter start på langvarig tilførsel af NH_3 ; c) efter 11 dages tilførsel af NH_3 ; d) detalje fra den uregelmæssige reaktionsfront dannet under NH_3 tilførslen; e) søjlen efter tørring og oxidation, det sorte formodede GR-SO_4 er omdannet til et Fe-hydroxid.

Anden tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen skete over to omgange - først en meget kortvarig, da der stadig var en utæthed - og efter tætningen varede tilførslen ca. en måned. Men på trods af det lange tidsrum viste det sig at væske permeabiliteten blev så lav da leret blev vådt, så det kun var muligt at få tilført opløsningen til den nederste del af søjlen. Foto fra 2. behandlingen ses i figur 7.



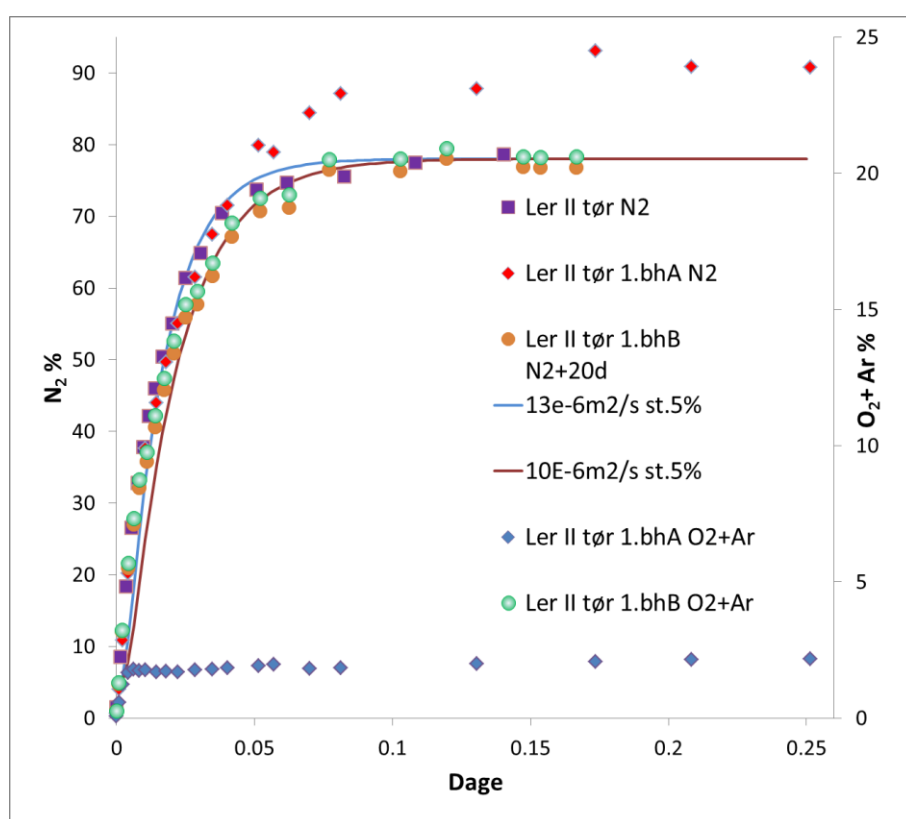
Figur 7: Morænelersøjlen under 2. behandling a) kort efter den første kortvarige tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen; b) den tættede kerne kort efter tilførslen af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen igen er startet; c) ca. halvvejs inde i den langvarige tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning; d) den langvarige tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ er afsluttet; e) søjlen har oxideret og er tørret og der tilføres NH_3 ; f) NH_3 tilførslen er afsluttet og kernen er sat til tørring ved 40-45 grader g) tørringen er afsluttet; h) en detalje der viser udfældning af Fe-hydroxider i både en lodret og flere vandrette sprækker.

Det fremgår af figur 7a at der stadig var basiske forhold i søjlen i det tilførslen af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen medførte at hele det volumen som nåede at komme i kontakt med opløsningen blev "blæksort", formentlig på grund af dannelse af GR-SO_4 eller eventuelt magnetit (Fe_3O_4) ved tilførslen af den $\text{Fe}(2)$ rige opløsning. Da kernen blev drænet igen for at blive tætnet var det påvirkede stadig plettet sort (figur 7b). Under tilførslen (figur 7c) dannede der sig en tydelig sort zone som stort set ikke bevægede sig under den lange tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen (figur 7d). Efter at søjlen havde oxideret i 3 uger var det sorte bånd skrumpet ind og udseendet blev ikke ændret meget under fornyet NH_3 tilførsel (figur 7e+f). Den efterfølgende tørring i 14 dage (figur 7g) ændrede ligeledes ikke meget på udseendet. Det kunne tyde på at det sorte produkt der danner det indskrumpede sorte bånd efter oxidationen (figur 7e) er magnetit som formodes at være mere stabilt end GR-SO_4 og derfor ikke ændrer sig under den sidste del af behandlingen. Figur 7h viser hvordan Fe-hydroxiderne dannes i både de lodrette og vandrette sprækker i leret.

Diffusionsforsøg morænelerssøjlen

Efter tørringen blev diffussiviteten bestemt så den kunne sammenlignes med diffussivitetmålingen fra før behandlingen. Morænelerssøjlen blev behandlet to gange da den første behandling på grund af en utæthed blev meget kortvarig og dermed ikke levede tid til at $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen kunne diffundere fra sprækkerne og ind i matrix.

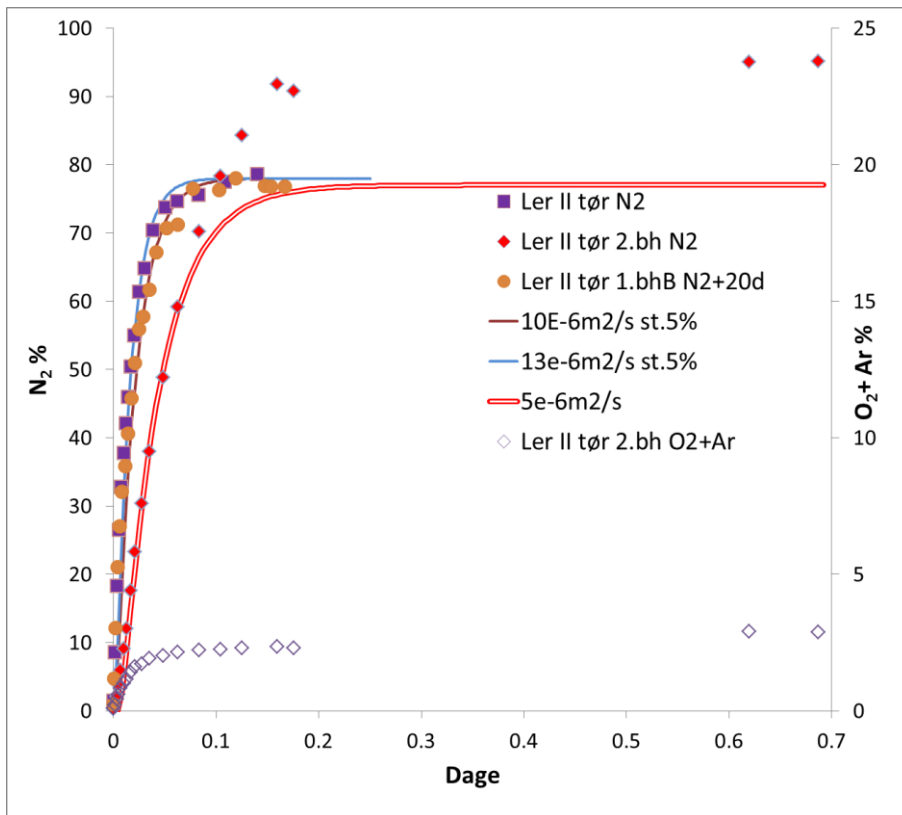
Resultaterne fra diffussivitetmålinger efter den første behandling med $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning og NH_3 er vist i figur 8. Diffussivitetmålingen efter den første behandling er udført to gange da det viste sig at der ved den første måling stadig var et forbrug af O_2 . Muligvis foregik der en oxidation af NH_4^+ til N_2 . Når NH_4^+ anvendes i landbruget oxideres NH_4^+ typisk til NO_3^- (nitrifikation), hvis der sker en dannelse af N_2 må det (som beskrevet i kapitel 2) skyldes at der sker en delvis, formodentlig mikrobiologisk, oxidation af NH_4^+ på grund af det lave O_2 niveau som opstår fordi O_2 forbruges ved oxidation af $\text{Fe}(2)$ til $\text{Fe}(3)$. Da der forbruges 3 mol O_2 for hver 2 mol N_2 der produceres vil der opstå en advektiv strømning til at kompensere for det. Det er også muligt at den ekstra N_2 bare skyldes at O_2 forbruges ved oxidation af $\text{Fe}(2)$ til $\text{Fe}(3)$ og der derfor strømmer ekstra N_2 ind i søjlen for at kompensere for trykfaldet. Uanset om det er den ene eller den anden process der foregår ser det ud til at effekten af den advective strømning er ret lille når de to kurver sammenlignes, idet den initielle hældning på de målte værdier er ret ens og det tager ca. samme tid for N_2 koncentrationen i bunden af søjlen at nå til et plateau. Figur 8 viser også at effekten af behandlingen er meget begrænset, det ser ud til at diffusionskoefficienten kun falder med knap 25% fra $13 \text{ til } 10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.



Figur 8: Resultater af diffusionsmålinger på morænelerssøjlen efter den første behandling. Formentlig på grund af heterogeniteter var det nødvendigt at ændre startkoncentrationen i bunden til 5% for at kunne tilpasse kurverne. A indikerer resultaterne fra første måling efter behandlingen hvor det meste af den O_2 der diffunderede ind i søjlen blev reduceret samtidig med at der blev dannet N_2 udfra NH_4^+ . B indikerer resultaterne ved den anden måling 20 dage senere hvor der ikke længere blev forbrugt O_2 i søjlen.

Efter den anden behandling af søjlen viste det sig at der stadig var et forbrug af den O_2 der diffunderede ned, og dermed en forhøjet værdi af N_2 . Der var imidlertid ikke mulighed for at afvente at der ikke længere var et forbrug af O_2 i søjlen, så efter anden behandling med $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning og NH_3 er der kun denne måling. Set i lyset af den lille forskel forbruget af O_2 og indstrømningen og/eller dannelsen af

N₂ gav efter den første behandling (se figur 8) når man ser på den initielle hældning på kurverne må man antage at måleresultaterne giver en god indikation af effekten af den anden behandling hvis der ved kurvetilpasningen fokuseres på den initielle hældning som gjort i figur 9.

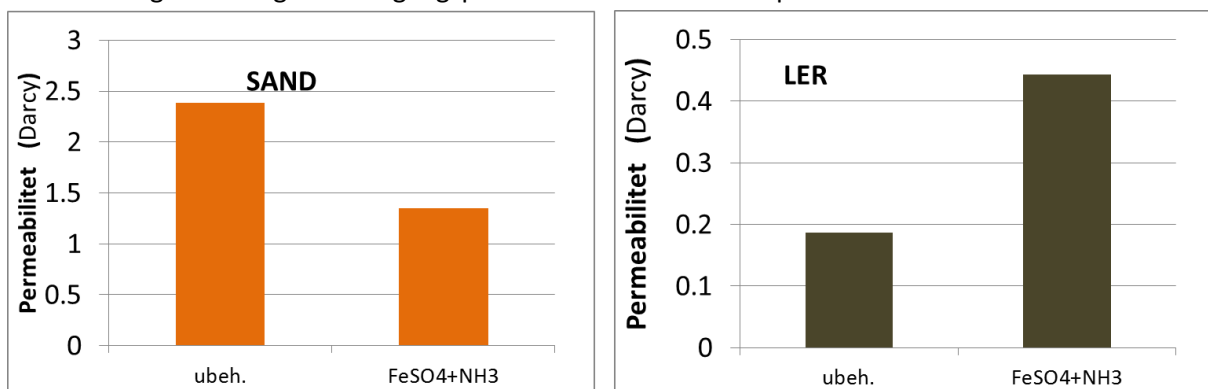


Figur 9: Resultaterne af diffusionsmålingerne på morænelerssøjlen efter den anden behandling. Resultaterne for N₂ fra den ubehandlede og efter 1. behandling er medtaget til sammenligning.

Den tilpassede diffusionskoefficient efter 2. behandling er faldet med en faktor 2 i forhold til den tilpassede værdi efter 1. behandling, og tæt på en faktor 3 i forhold til den ubehandlede prøve. Det tyder på at det har en betydning at behandlingen af leret ved 2. behandling varede længere.

Permeabilitetsmålinger

Målingerne af gaspermeabiliteten af de to "plugs" er vist i figur 9. Permeabiliteten i sandet falder med cirka en faktor 2 efter behandlingen, mens effekten på leret ser ud til at være en tilsvarende stigning i permeabiliteten. Specielt for leret, men også for sandet er det sandsynligt at tørringen samt det omkringliggende tryk det er nødvendigt at lægge udenom prøven ved målingen kan medføre sprækkedannelser. Det gør det svært – muligvis umuligt – at opnå pålidelige resultater. Pålidelige målinger er formentlig kun mulige hvis udgangspunktet er en cementeret prøve.

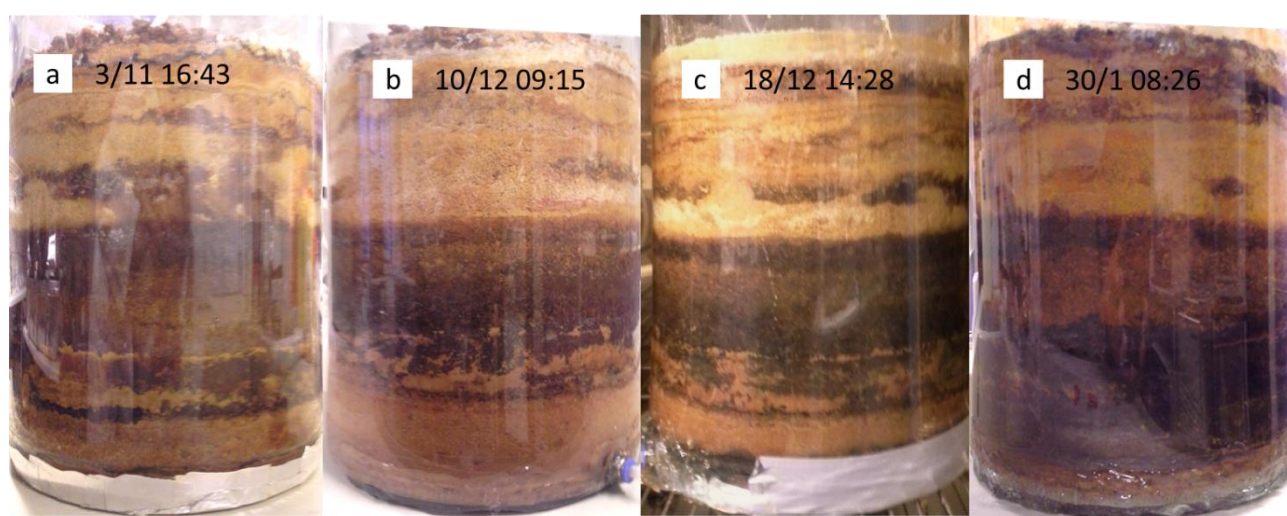


Figur 10: Resultater fra gaspermeabilitetsmålingerne på sand og ler plugs.

4. Resultater og diskussion af gentagne behandlinger af sandsøjlen

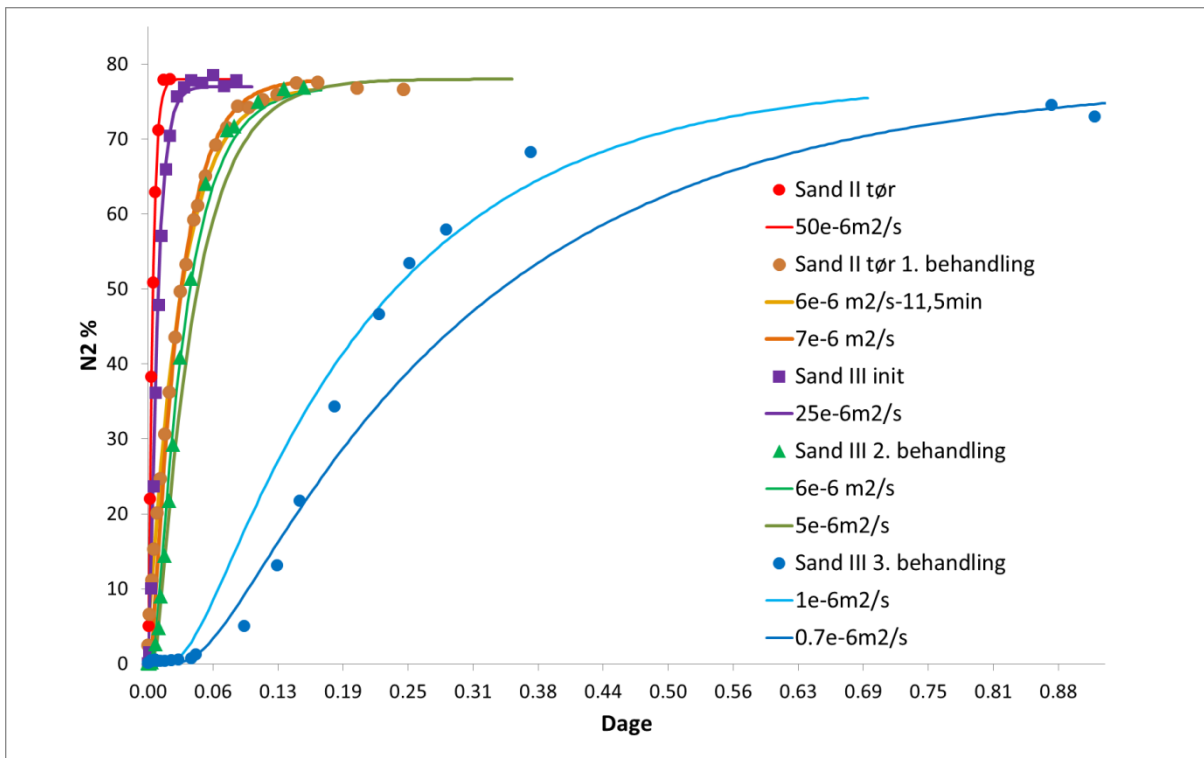
Observationer under 2. og 3. behandling af sandsøjlen

En sandsynlig fordel ved metoden er at det burde være muligt at gentage behandling indtil den ønskede effekt er opnået. Da efterbehandlinger kan benytte samme infrastruktur – dvs. Boringer rør med mere, som ved den første behandling, vil omkostningerne ved efterfølgende behandlinger være mindre. For at undersøge i hvor høj grad behandlingseffekten er additiv er der derfor udført yderligere to behandlinger af sandsøjlen med efterfølgende målinger. Figur 11 viser søjlen under 2. og 3. behandling. Ved 2. behandlingen var det kun muligt at få $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsningen op i den nederste ca. 60% af søjlen på grund af en mindre utæthed som gjorde det umuligt at presse mere ind i søjlen. Den 3. behandling omfattede hele søjlen, så i modsætning til leret skete der ikke en tillukning af porerne der umuliggjorde videre behandling. Efter den afsluttende 3. behandling og oxidationen af sedimentet er det tydeligt at sedimentet nu er markant mere farvet med flere både orange og sorte udfældninger og hele den nederste tredjedel er nu sort.



Figur 11: Sandsøjlen under 2. og 3. behandling. a) Efter 2. tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning; b) efter 2. NH_3 tilførsel, oxidation og tørring; c) Efter 3. tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; d) efter 3. NH_3 tilførsel, oxidation og tørring.

Før 2. behandling og efter 2. og 3. behandling er diffusionskoefficient bestemt som tidligere beskrevet. Resultaterne fra diffusionsmålingerne og modelkurverne brugt til at bestemme diffusionskoefficienterne er vist i figur 12. De tidligere målinger er medtaget for at lette sammenligningen. Det fremgår af figuren at der er sket et "tilbagefald" idet diffusionskoefficienten før 2. behandling (de lilla punkter og den lilla kurve i figur 12) er steget siden den blev bestemt sidst og var ca. det halve af diffusionskoefficienten for den ubehandlede søjle. Der er ikke umiddelbart nogen forklaring på hvorfor denne "initielle" måling giver så høj en diffusionskoefficient. En mulighed kunne være at der var sket en yderligere tørring siden der sidst blev målt, men da der gik i alt 3 måneder fra tilførslen af tilførsel af $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning, hvoraf de sidste 10 dage var i varmeskab ved 45 gr., før målingen blev udført, virker det ikke så sandsynligt. Det kan være at de mineraler der først er dannet omkrystalliserer med tiden og måske bliver mindre "fibrøse" og ikke fylder så meget, og dermed ikke hindrer diffusionen i så høj grad som de nydannede mineraler. Der er lidt over 6 måneder mellem målingen efter 1. behandling og målingen umiddelbart før 2. behandling, måske er det tid nok til at der har kunnet foregå en rekrytallisation. Målingen efter 2. behandling viser en lidt lavere diffussivitet, ca. 20% mindre, end den der blev målt efter 1. behandling.

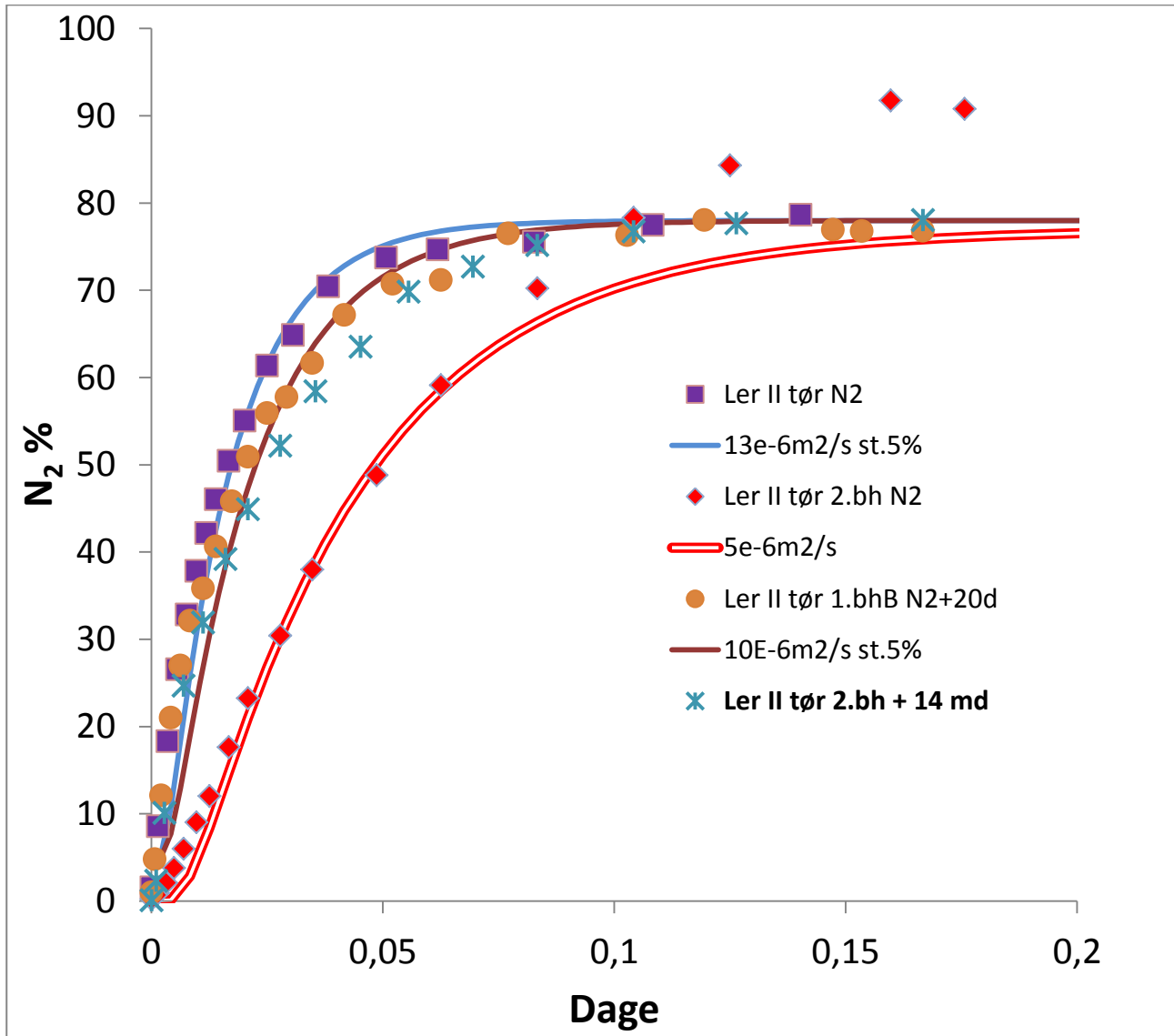


Figur 12: Udviklingen i diffussiviteten for sandsøjlen som følge af tre behandlinger med $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning og NH_3 tilførsel, oxidation og tørring. Sand III referer til målinger udført i forbindelse med undersøgelsen af om effekten af gentagne behandlinger er additiv. Sand III init, er den måling der blev udført inden de gentagne behandlinger.

Ser man udelukkende på effekten af 2. behandling så sker der en ændring i diffusionskoefficienten fra ca. $25 \cdot 10^{-6}$ til ca. $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, dvs. omkring en faktor 4, som er noget mindre end effekten af den første behandling som var omkring en faktor 7. Det stemmer på den anden side ret præcist med at det kun var omkring 60% af søjlen der blev tilført $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning. Målingerne efter 3. behandling giver en markant lavere diffussivitet end alle de tidligere målinger på sandsøjlen. Faldet i diffusionskoefficienten efter 3. behandling til en værdi på ca. $0.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ svarer igen til en faktor omkring 7. Ud fra målingerne kan man nok konkludere at effekten af behandlingerne er additive og det ser ud til at effekten hvis hele søjlen behandles er omkring en faktor 7 for hver behandling. Samtidig må man desværre konkludere at det er et mere komplekst system end først antaget, fordi effekten af behandlingen ser ud til at blive mindre med tiden. Hvordan udviklingen vil være på længere sigt er vanskeligt at sige ud fra de foreliggende resultater. Det er muligt at der på endnu længere tidsskala vil kunne ses effekter af silikatforvitring så diffusionskoefficienten igen falder som følge af lermineraldannelse.

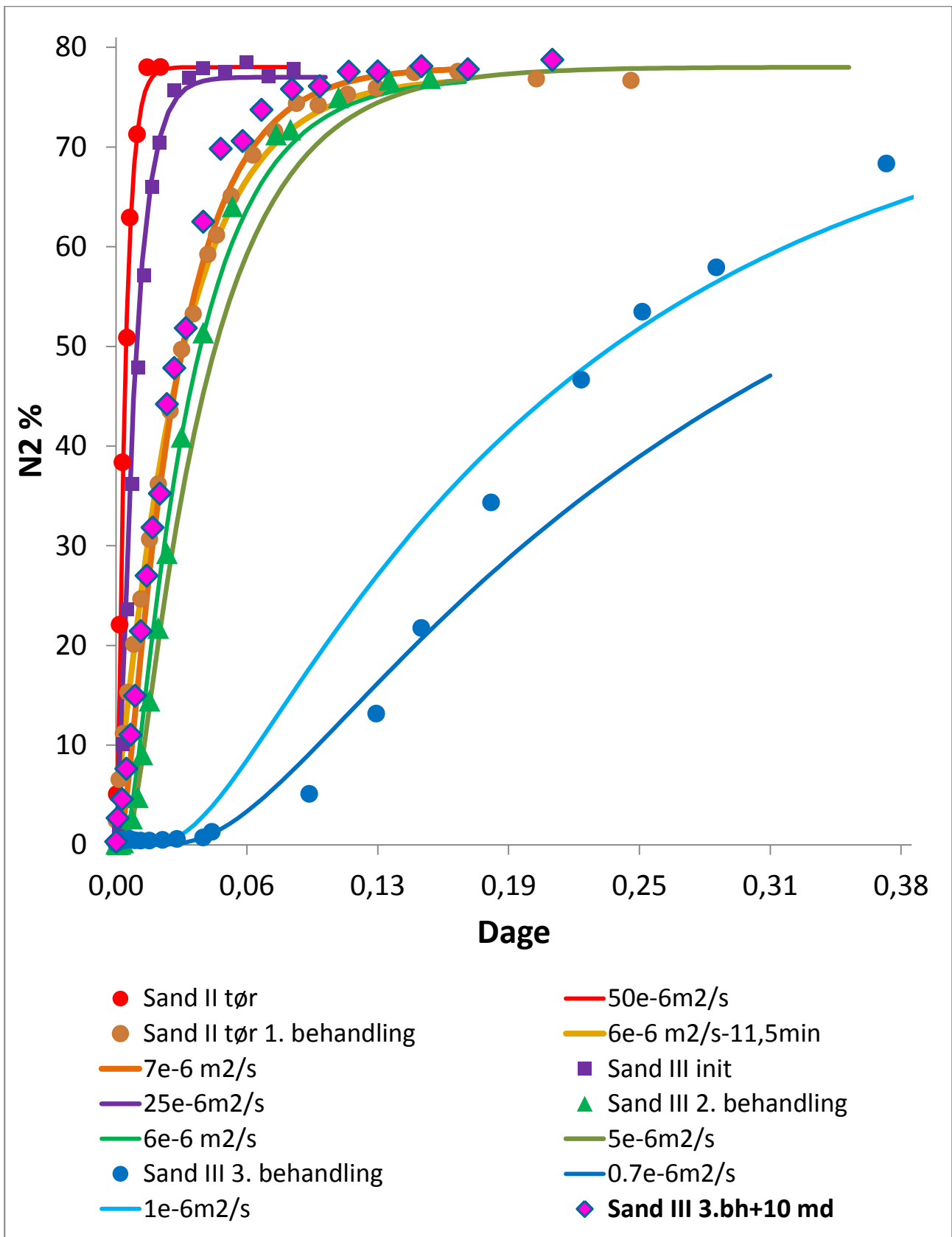
5. Afklaring af hvorvidt ændringen i diffusiviteten med tiden begrænser metodens anvendelighed

Som beskrevet i kapitel 4 er der noget der tyder på at effekten af behandlingen aftager med tiden – for at af eller bekræfte dette er diffusiviteten af ler og sandsøjlen som har henstået siden de sidst blev målt blevet målt med samme metode som tidligere. Der er ikke fittet en ekstramodel da resultaterne ligger ret tæt på tidligere modeller som også er medtaget i figurerne. Resultaterne fra lersøjlen er plottet i figur 13.



Figur 13: Resultaterne af diffusionsmålingerne på morænelerssøjlen ubehandlet, efter 1. behandling og efter den anden behandling svarende til figur 9. Her i figur 13 er målingen efter 14 måneders henstand tilføjet.

Resultaterne viser desværre meget tydeligt at diffusiviteten er steget efter 14 måneders henstand så den nu nogenlunde svare til diffusiviteten efter den 1. behandling. Det er specielt i lerkernen vanskeligt at sige hvad det er for processer der medfører at diffusiviteten stiger, da det både kan være de udfældede mineraler og leret selv der ændrer sig.



Figur 14: Resultaterne af diffusionsmålingerne på sandsøjlen ubehandlet, efter 1. behandling, 2. behandling, og 3. behandling, svarende til figur 12 – og efter 10 måneders henstand efter 3. behandling.

Også for sandsøjlen viser det sig at der er en tydelig ændring i diffusiviteten, så den efter 10 måneders henstand nu nogenlunde svare til diffusiviteten efter den 1. behandling. I sandsøjlen sker der formentlig ikke så meget med selve sandet under henstand, så den effekt der ses må formentlig skyldes en ændring i de udfældede mineraler. Det kan både være en ændring i mineralogien, f.eks. ved at der sker en yderligere langsom oxidation af Fe(2)/Fe(3) mineraler, eller at ustabile Fe(3) mineraler, så som ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), langsomt ændres til goethit (FeOOH) og endelig kan der ske en vækst af krystallerne (modning) så små krystaller forsvinder og der dermed sker et fald i overfladearealet. For sandsøjlen vedkommende ser det ud til, at den stigning i diffusiviteten der er sket ved henstand svarer nogenlunde til effekten af en behandling. Det ser ud til at være tilfældet både her hvor det specifikt er det der er blevet undersøgt for den måling der fremkom inden starten af forsøget med gentagne behandlinger beskrevet i kapitel 4.

6. Konklusioner og perspektiver

Resultaterne tyder på at det er muligt at reducere både permeabilitet og diffusivitet i både moræneler og sand ved tilførsel af vandige opløsninger. For sandprøvens vedkommende er effekten ved en enkelt kombineret $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ opløsning + NH_3 gas behandling på gasdiffusionen omkring en faktor 7, mens effekten på permeabiliteten er en reduktion omkring en faktor 2. Ved gentagne behandlinger falder diffusiviteten med ca. en faktor 7 for hver behandling målt på en tørret prøve. Hvis lignende effekter kan opnås i felten vil metoden formentlig kunne anvendes i tilfælde hvor en mindre reduktion af fluxen til boligen vil bringe koncentrationen i boligen under grænseværdierne. I felten vil udfældningerne i sedimentets porer betyde at retentionen af vand vil blive større så der er en mulighed for at effekten vil være endnu større i et sediment der ikke bliver tørret fuldstændigt. Det formodes at effekten på permeabiliteten vil være større i et naturligt system fordi det er svært at undgå at det løse sand bliver påvirket at der påføres et omslutningstryk i forbindelse med måling af gaspermeabiliteten.

Diffusionskoefficienten i morænelersprøven ændrede sig kun ca. 25% ved den første meget korte behandling hvor der også kun blev tilført en meget begrænset mængde FeSO_4 fordi det ved den korte påvirkning stort set kun har været sprækkeporøsiteten der har modtaget opløsning. Ved den anden behandling var der en mere markant effekt i det diffusionskoefficienten faldt med omkring en faktor 2. Selvom det viste sig vanskeligt at få FeSO_4 opløsningen til at trænge højt op i søjlen har der ved den langvarige tilførsel været tid til at der har kunnet diffundere Fe^{2+} og SO_4^{2-} ind i matrix. Da oxidationen primært foregår i sprækkerne giver det mulighed for at der under oxidationen af Fe(2) til Fe(3) og udfældningen af Fe-hydroxiderne kan ske tilførsel af ny Fe(2) fra matrix efterhånden som den oxideres.

Med hensyn til permeabiliteten af moræneleret er effekten tilsyneladende en stigning i gaspermeabiliteten, men det kan meget vel skyldes at der opstår nye sprækker i leret under tørringen og at der sker en påvirkning af prøven når der påføres et omslutningstryk. Hvad den reelle effekt vil være i et system der ikke bliver ovntørret er vanskeligt at sige.

Under alle omstændigheder må man forvente at udfældningerne vil øge sedimenternes evne til at tilbageholde vand i forbindelse med dræning og udtørring. Dette vil alt andet lige medføre en større effekt fordi diffusiviteten falder med vandmætningen.

For lerets vedkommende er det svært at forudsige effekterne af den ændrede ionstyrke og en eventuel omdannelse af lerminerallerne ved en forøgelse af NH_4^+ koncentrationen, men disse effekter har i laboratorieforsøget ikke overskygget effekterne af mineraludfældningen.

Tilførslen af reduceret Fe i form af Fe(2) kan forårsage en nedbrydning af klorerede forbindelser, specielt hvis der dannes den meget reaktive "grønne rust" som det formentlig kan ses i figur 3, 6 og 7. Det forventes dog ikke at dette vil være en permanent effekt da den grønne rust relativt hurtigt oxideres til Fe(3)-hydroxider. Det var oprindeligt tanken at der skulle have været gennemført nogle XRD analyser for at afklare mineralogien, men det har der desværre ikke været tid til på grund af de vanskeligheder der har været med de utætte søjler.

Forsuringen vil øge raten af forvitringen af de primærsilikater der måtte være i sedimentet. Forvitringsprodukterne der dannes er lermineraller som vil fylde mere end primærsilikaterne. På grund af den manglende infiltration under bygninger vil de dannede lermineraller ikke vaskes ned som under en naturlig jordbundsdannelse og må man forvente at der over tid vil ske en yderligere nedsættelse af permeabiliteten og diffussiviteten.

Ud fra forsøget med morænelerssøjlen og de gentagne behandlinger af sandsøjlen ser det ud til at gentagne behandlinger har en additiv virkning som indebærer at behandlingen ved en konkret forurening kan gentages indtil den ønskede virkning er opnået. Ved gentagne behandlinger må det formodes at være en fordel at bruge lave ind og strømningshastigheder for at undgå at fjerne en del af de formodentligt ret finkornede udfældninger der er skabt ved de(n) forudgående behandling(er).

Målingen af diffusionskoefficienten ca. 6 måneder efter 1. behandling af sandsøjlen og 10 måneder efter 3. behandling af søjlen viste, at der sker ændringer i diffussiviteten over tid, hvordan denne udvikling er, om den aftager eller accelererer eller vender – og på hvilken tidskala ændringerne sker vides ikke. Der ser også ud til at være en effekt på moræneleret. Effekten er stor, svarende til den effekt man opnår ved en behandling og effekten ser ud til at opstå ret hurtigt i forhold til den tidshorisont der er behov for i en egentlig anvendelse. Alt i alt gør det det vanskeligt at anvende metoden.

Forsøgene med NH_3 som base har indikeret at der kan ske en oxidation af NH_3 som medfører en produktion af N_2 og syre, på den anden side er det også muligt at de bakterier der udfører disse processer har det vanskeligt i de koncentrerede opløsninger der tilføres og under de ekstreme pH forhold der optræder. Den dannede N_2 kan potentielt medføre en uønsket udvidelse af porerne og syreproduktionen fremmer ikke oxidationen af Fe(III). Derfor bør det testes om en neutralisering af den dannede syre ved Fe-hydroxid udfældningen ved tilførsel af base i form af en NaOH opløsning er en mulighed. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, er også en mulighed og ville have den fordel at der vil udfælde et CaSO_4 (f.eks. gips) med den overskydende SO_4^{2-} fra $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tilførslen. Tilførslen af en basisk opløsning i stedet for en gas vil muligvis fjerne nogle af de dannede kolloider når den ekstra tilførte opløsning dræner af, og i opsprækket ler har det vist sig vanskeligt at tilføre væske fordi sprækkerne lukker sig når leret bliver vådt. Til gengæld vil det formentlig være nemmere at håndtere tilførslen af NaOH. Forsøg med tilførsel af en basisk opløsning er skitseret og budgetteret i bilag 2.

Samlet set virker metoden men tidshorisonten er formentlig for kort. Især i sand er der stor sandsynlighed for at nå den ønskede effekt i felten gennem gentagne behandlinger. Derudover er der på grund af den

manglende tørring i et feltforsøg en stor sandsynlighed for at metoden vil virke bedre i sand og især i ler i et feltforsøg sammenlignet med resultaterne fra laboratoriet. De sidste forsøg viser imidlertid at effekten af behandling aftager ret hurtigt så man bør nok konkludere at det er svært at forestille sig metoden anvendt i praksis fordi det vil kræve mange behandlinger.

BILAG 1-3: Yderligere forsøg

- Med baggrund i de sidste målinger, som viser at effekten af behandlingen hurtigt aftager, er der i denne sidste udgave 5 af rapporten ikke lagt op til yderligere forsøg, så bilag 1-3 er taget ud. Det kunne imidlertid være interessant at gå videre med tankerne i nedenstående addendum – det er også muligt at den beskrevne metode med infiltration af regnvand kunne optimeres/effektiviseres ved tilsætning af salte der ville medføre dannelsen af en skorpe af mineraler omkring grundvandsspejlet.

ADDENDUM

I forbindelse med en præsentation af forsøgsresultaterne for Renare Mark var der en af tilhørerne der gjorde opmærksom på en teknik der er blevet eksperimenteret med. Teknikken går ud på at infiltrere regnvand frit for klorerede opløsningsmidler umiddelbart over det forurenede grundvand hvorved det rene regnvand danner et tyndt lag af vand oven på grundvandet. Den forøgede diffusionsvej ser ud til at kunne sænke fluxen af klorerede forbindelser til overliggende boliger. Hvordan denne teknik virker under danske forhold, kunne evt. afprøves.