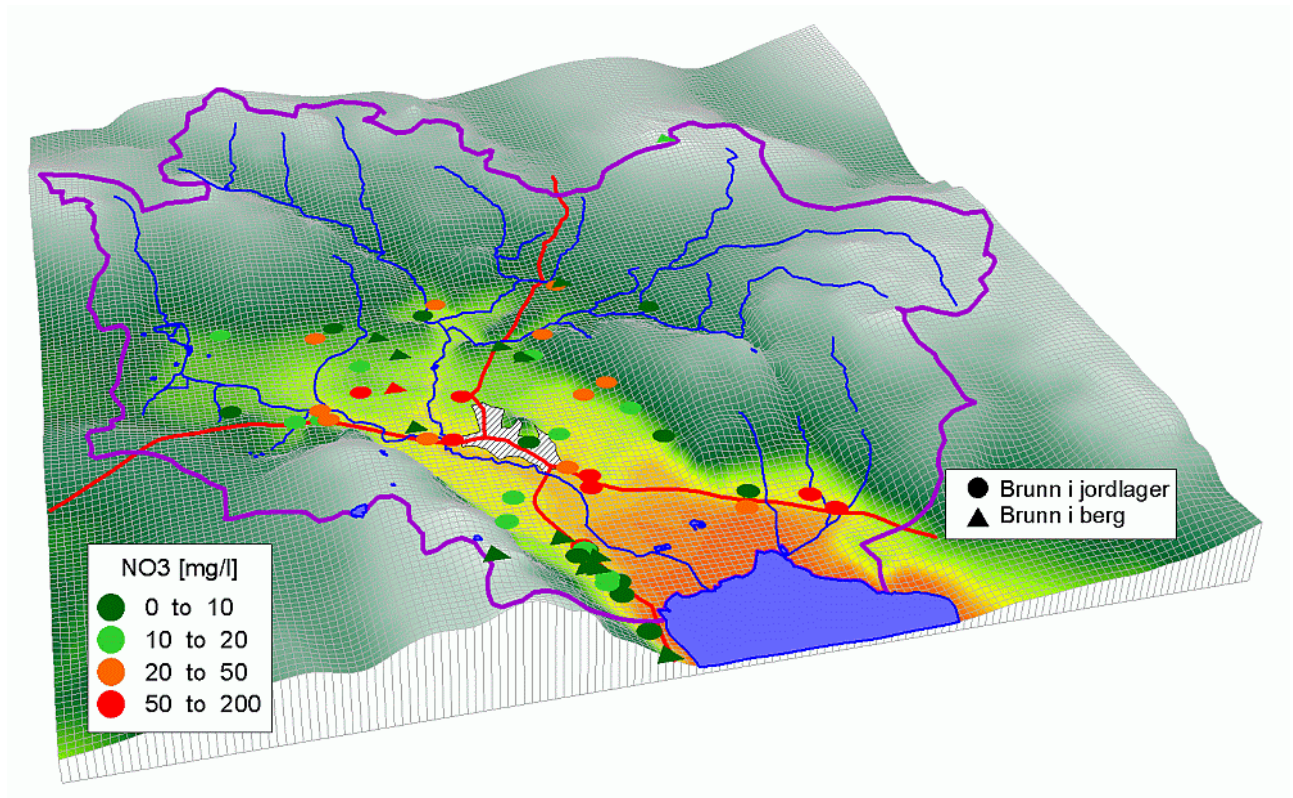


Martin Larsson

Hydrogeologiska transportprocesser och modeller för föroreningsspredning



TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

NBC-skydd
901 82 Umeå

FOI-R--0830--SE

April 2003

ISSN 1650-1942

Teknisk rapport

Martin Larsson

Hydrogeologiska transportprocesser och modeller för förorenings spridning

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI NBC-skydd 901 82 Umeå	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0830—SE	Klassificering Teknisk rapport
	Forskningsområde 3. Skydd mot massförstörelsevapen	
	Månad, år April 2003	Projektnummer E4929
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 35 Miljöfrågor	
Författare/redaktör Martin Larsson	Projektledare Jan Sjöström	
	Godkänd av Jan Sjöström	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning EU Mål 1/Försvarsmakten	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig Jan Burman	
Rapportens titel Hydrogeologiska transportprocesser och modeller för förorenings spridning		
Sammanfattning (högst 200 ord) <p>Rapporten omfattar en allmän och matematisk beskrivning av advektion, dispersion, sorption och andra processer som är viktiga för ämnestransport i förorenad mark. Processernas betydelse skiljer sig åt beroende på förorening samt vilka fysikaliska och kemiska förhållanden som råder på platsen. En översikt ges på var i marken olika typer av ämnen förekommer samt på vilka förlopp som vanligtvis har störst inflytande på spridning.</p> <p>Vid ett val av en datorbaserad spridningsmodell är det viktigt att känna till vilka processer som har störst betydelse. Anledningen är att olika förlopp matematiskt beskrivs på skilda sätt och olika numeriska metoder behövs därför för att lösa problemen. Det är ofta avgörande om advektion eller dispersion dominerar ämnestransporten. Samtidigt konstateras att det ofta är kvaliteten på indata som är det största problemet vid datorbaserad modellering och inte den numeriska metoden.</p> <p>I mättad zon, under grundvattenytan, finns flera metoder för att hantera tredimensionella problem. Processerna i den omättade zonen är däremot svårare att beskriva matematiskt. Idag finns framför allt en- och tvådimensionella modeller. Exempel ges på olika modeller och programpaket som används för simulering av föroreningstransport.</p>		
Nyckelord advektion, dispersion, föroreningstransport, hydrogeologi, modell, numerisk metod, simulering, sorption, transportprocesser		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 43 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency NBC Defence SE-901 82 Umeå	Report number, ISRN FOI-R--0830--SE	Report type Technical report
	Programme Areas 3. Protection against Weapons of Mass Destruction	
	Month year April 2003	Project no. E4929
	General Research Areas 5. Commissioned Research	
	Subcategories 35 Environmental Studies	
Author/s (editor/s) Martin Larsson	Project manager Jan Sjöström	
	Approved by Jan Sjöström	
	Sponsoring agency EU Objective 1/The Swedish Armed Forces	
	Scientifically and technically responsible Jan Burman	
Report title (In translation) Hydrogeological transport processes and models for contaminant transport		
Abstract (not more than 200 words) <p>This report includes a general and mathematical description of advection, dispersion, sorption and other processes important for contaminant transport in polluted soils. The significance of the diverse processes depends on the pollutant and the physical and chemical conditions of the specific site. An overview is given of the ground location of different types of substances together with processes with large influence on transport.</p> <p>When selecting a computer based transport model it is essential to know which processes have the largest impact. The reason is that different processes can be described mathematically in varying ways at the same time as different numerical methods are suitable in solving different mathematical problems. Often it is crucial whether advection or dispersion dominates the contaminant transport. Concurrently it is stated that the main problem in computer based modelling often is the quality of input data and not the numerical method.</p> <p>In saturated zone, below the groundwater level, there are several methods at hand for managing three-dimensional problems. However, the processes in the unsaturated zone are more difficult to describe and today one- and two-dimensional models are most common. Examples are given on different models and software packages currently used for modelling contaminant transport.</p>		
Keywords advection, dispersion, contaminant transport, hydrogeology, model, numerical method, simulation, sorption, transport processes		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 43 p.	
	Price acc. to pricelist	

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1 INLEDNING	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Syfte.....	7
1.3 Rapportens struktur	7
2 HYDROGEOLOGISKA TRANSPORTPROCESSER	9
2.1 Grundläggande begrepp	9
2.2 Advektion.....	11
2.3 Hydrodynamisk dispersion	13
2.4 Andra spridningspåverkande processer	17
2.5 Flerfassettsystem.....	22
2.6 Litteraturexempel	23
3 KATEGORISERING AV ÄMNENS EGENSKAPER	25
4 NUMERISKA METODER FÖR TRANSPORTMODELLERING	27
4.1 Analytiska metoder	29
4.2 Finita differensmetoden.....	29
4.3 Finita elementmetoden.....	30
4.4 Randelementmetoden	30
4.5 Dubbla inversmetoden	31
4.6 Karakteristiska kurvmetoden	31
4.7 Random walk method.....	31
4.8 Sammanfattning.....	33
5. MODELLVERKTYG	35
5.1 Val av modell.....	35
5.2 Exempel på grundvatten- och spridningsmodeller	36
5.3 Exempel på programpaket.....	39
6 SLUTSATSER	41
REFERENSER	43
Litteratur.....	43
Muntlig referens	44

1 INLEDNING

1.1 BAKGRUND

Det finns en uppsjö av olika modellverktyg eller mjukvaror som kan användas för simulering av spridning och transportprocesser i förorenad mark. Modellerna använder olika numeriska metoder för att lösa matematiskt beskrivna processer som påverkar spridningen. Beroende på typ av förorening har olika processer större eller mindre betydelse. Olika modeller är också anpassade för att lösa skilda typer av problem och är därmed mer eller mindre lämpliga att använda för simulering av ett enskilt ämnes spridning. Klarläggande av de viktigaste processerna för föroreningstransport kan vara ett sätt att underlätta valet av modell i varje enskilt fall.

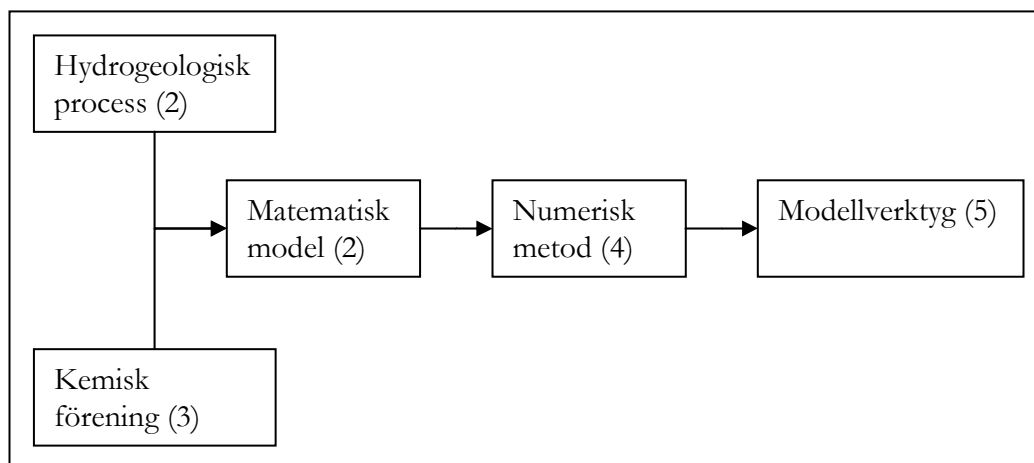
Arbetet ingår som en deluppgift i författarens doktorandarbete. Doktorandprojektet är ett samarbete mellan FOI, SLU och Tyréns AB i Umeå, inom ramen för EU Mål 1-projektet Marksaneringscentrum Norr (MCN). Rapporten har finansierats genom medel från Tyréns AB och från EU:s strukturfonder, kontraktnummer 113-12534-00.

1.2 SYFTE

Syftet med den här rapporten har varit att presentera en beskrivning av grundläggande processer med betydelse för spridning och transport av föroreningar i mark. På detta sätt ska valet av en datorbaserad spridningsmodell underlättas. Rapporten riktar sig till den som vill få en översikt över ämnesområdet och ska mer ses som en skrift att göra nedslag i, än ett verk att läsa i sin helhet. Valet av referenser har gjorts så att det ska vara enkelt att ytterligare förkovra sig inom olika områden.

1.3 RAPPORTENS STRUKTUR

Efter det inledande avsnittet ger avsnitt två en allmän och matematisk beskrivning av de fundamentala processer som styr spridning och transport av substanser i mark (figur 1.1). I avsnitt tre specificeras vilka processer som är viktiga för olika typer av föroreningar och var i det porösa mediet olika föroreningar finns. I nästföljande avsnitt åskådliggörs olika numeriska metoder efter vilka datormodeller kan vara uppbyggda. Slutligen, i avsnitt fem, ges en översikt av olika modellverktyg för simulering av föroreningstransport. Rapporten förutsätter tidigare kontakt med ämnet varför grundläggande begrepp behandlas översiktligt.



Figur 1.1. Rapportens struktur som flödesschema. Inom parantes anges aktuellt avsnitt i rapporten.

2 HYDROGEOLOGISKA TRANSPORTPROCESSER

2.1 GRUNDLÄGGANDE BEGREPP

Med grundvatten menas det vatten som helt fyller porer och sprickor i jord eller berg och vars hydrostatiska tryck är minst lika stort som atmosfärstrycket. Hydraulisk konduktivitet, K , beskriver en vätskas flöde genom en enhetsyta vinkelrätt mot flödesriktningen, och beror dels på vätskans viskositet och densitet och dels på mediets pordiameter (ekv 2.1). Hydraulisk konduktivitet är ej att förväxla med begreppet permeabilitet, k (ekv 2.2), som åsyftar enbart det porösa mediets egenskaper. Med poröst medium menas berg och jord.

$$K = C \frac{d^2 \rho g}{\mu} \quad [\text{m s}^{-1}] \quad (2.1)$$

C – proportionalitetskonstant [-]

d – pordiameter [m]

ρ – vätskans densitet [kg m^{-3}]

g – gravitationskonstant [m s^{-2}]

μ – vätskans viskositet [Pa s]

$$k = Cd^2 \quad [\text{m}^2] \quad (2.2)$$

Permeabiliteten k kan för vatten i poröst medium under normala förhållanden konverteras till hydraulisk konduktivitet K genom $K [\text{m s}^{-1}] = k [\text{m}^2] * 9,80 \cdot 10^6 [\text{m}^{-1} \text{s}^{-1}]$. Under normala grundvattenförhållanden kan den hydrauliska konduktiviteten variera en faktor 2-3 beroende på temperaturen och därmed viskositeten. I allmänhet uppträder K heterogent i en geologisk formation. Statistiskt sett kan K vanligtvis beskrivas med en log-normalfördelad stokastisk täthetsfunktion (Freeze och Cherry, 1979).

Anisotropi innebär att K varierar i olika riktningar. I mindre skala uppträder anisotropi oftast mellan horisontell och vertikal riktning. Beroende på partiklarnas orientering hos ler och sedimentära bergarter är anisotropin störst för dessa. Sällan överstiger anisotropin i horisontell till vertikal led 10:1 och är vanligtvis mindre än 3:1 (Freeze och Cherry, 1979). På en större skala går det att visa att heterogenitet leder till att $K_x > K_y$.

En generell form av Darcys lag ges av den hydrauliska konduktivitetstensorn:

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial h / \partial x \\ \partial h / \partial y \\ \partial h / \partial z \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

v_i – grundvattnets bruttonhastighet eller darcy hastighet [m s^{-1}]

K_{ij} – hydraulisk konduktivitet [m s^{-1}]

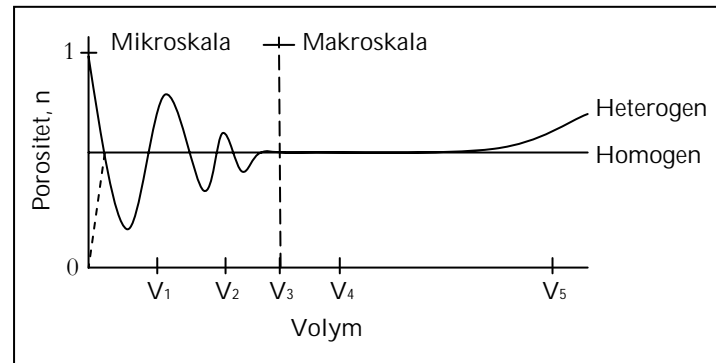
$\partial h / \partial i$ – hydraulisk gradient eller tryckfall per längdenhet [-]

Tensorn kan förenklas om $K_{xy} = K_{yx} = K_{yz} = K_{zy} = K_{zx} = K_{xz} = 0$, vilket reducerar den till tre komponenter. Ett nödvändigt villkor är att anisotropins huvudriktningar sammanfaller med koordinataxlarna x , y och z . Ofta finns möjligheten att välja ett koordinatsystem som uppfyller detta villkor.

Heterogenitet förekommer både på mikro- och makroskala (fig 2.1). Forskningsbehovet är stort när det gäller att föra samman kunskap om mikro- och makroheterogenitet till en

gemensam matematisk beskrivning. Grundläggande idéer kring olika matematiska modeller finns sammanfattade av Feyen *et al* (1998).

Darcys lag är empirisk och tillämplig i makroskala, vilket är av fundamental betydelse. En mängd partiklar och hålrum ersätts av ett representativt kontinuum eller en representativ elementärvolym. Det finns en undre och en övre gräns inom vilka ett kontinuum är applicerbart och makroskopiska parametrar är definierbara (fig 2.1). Vid analys av randvärdesproblem måste ett representativt kontinuum kunna definieras medan exempelvis ett spårämnes transportväg mellan porer inte kan analyseras på makroskala.



Figur 2.1. Heterogeniteter förekommer på både mikro- och makroskala. Darcys lag är tillämplig i den homogena delen av makroskalan. Den undre gränsen betecknas av en representativ elementärvolym V_3 (efter Freeze och Cherry, 1979).

Även inom gränserna för makroskalan finns begränsningar för tillämpligheten av Darcys lag. I exempelvis kalkstensakviferer förekommer turbulent flöde, vilket undergräver lagens giltighet. Så länge flödet är laminärt, vilket är vanligt i por- och sprickakviferer, är det dock inga problem. Reynolds tal, Re , kan användas som indikation på laminärt flöde då $Re < 10$ (Carlsson och Gustafson, 1991). Vid grundvattenströmning i porösa medier tecknas Reynolds tal:

$$Re = \frac{\rho g d v}{\mu} \quad (2.4)$$

d – medelkorndiameter hos den grundvattenförande formationens material [m]
 v – darcy hastighet [$m s^{-1}$]

Vid analys av grundvattenströmning är i allmänhet bruttonhastigheten eller darcy hastigheten den mest användbara hastigheten. Den hastighet med vilken en vattenpartikel transporteras mellan två punkter på mikroskalnivå utgör nettoshastigheten eller transporthastigheten. Transporthastigheten kan vara användbar vid studier av hydrofila ämnens transport i grundvatten. Hastigheten kan bestämmas direkt via spårämnesförsök eller vid kännedom om den effektiva porositeten, d.v.s. den för mark- eller grundvatten tillgängliga porositeten. Transporthastigheten kan då bestämmas utifrån darcy hastigheten enligt:

$$\bar{v} = \frac{v}{n_e} \quad (2.5)$$

\bar{v} – grundvattnets nettoshastighet, transporthastighet eller partikelhastighet [$m s^{-1}$]
 v – darcy hastighet [$m s^{-1}$]
 n_e – effektiv porositet [-]

Grundvattenytan är den nivå där vattnets tryck (tryckpotential) är lika med atmosfärens. Vattnet strömmar från hög till låg totalpotential (ekv 2.6). Porerna i markvattenzonen innehåller både luft och vatten, varför vattnets tryck där är negativt.

$$h = \Psi + z \quad (2.6)$$

h – vattnets totalpotential [m]

Ψ – tryckpotential [m]

z – lägespotential [m]

I den omättade zonen, där portrycket är lägre än atmosfärstrycket, inverkar tryckpotentialen, Ψ , på både den hydrauliska konduktiviteten, K , och på markens vattenhalt, θ . En negativ tryckpotential innebär en lägre konduktivitet än då tryckpotentialen är positiv och marken är mättad. Omättat flöde ska egentligen betraktas som ett tvåfasssystem bestående av luft och vatten. I allmänhet är det dock fullt tillräckligt att betrakta omättat flöde som ett enfasssystem bestående av vatten.

I en sluten akvifer beror förändringar i grundvattenmagasinet på volymändringar hos det porösa mediet och vattnet. Dessa förändringar orsakas i sin tur av en ändring av totalpotentialen h och förändringarna påverkas av vattnets och det porösa mediets kompressibilitet. Den specifika magasinskoefficienten definieras enligt:

$$S_s = \rho g(\alpha + n\beta) \quad (2.7)$$

S_s – specifika magasinskoefficienten [m^{-1}]

α – det porösa mediets kompressibilitet [$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$]

β – vätskans kompressibilitet [$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$]

n – mediets porositet [-]

2.2 ADVEKTION

Advektion, som ibland benämns konvektion, är lösta ämnens rörelse med mark- och grundvattenflöde vid samma hastighet som transporthastigheten (ekv 2.5). När den generella flödesekvationen härleds brukar dock darcyhastigheten användas. Härledningen kan göras utifrån en betraktelse av ett poröst kontinuum under förutsättning att vatten och medium kan betraktas som något kompressibla. För att uppfylla lagen om totala massans bevarande kan kontinuitetsekvationen skrivas som:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = \frac{\partial\left(\rho n \frac{\theta}{n}\right)}{\partial t} \quad (2.8)$$

v_i – darcyhastighet [m s^{-1}]

ρ – vattnets densitet [kg m^{-3}]

n – mediets porositet [-]

θ – mediets vattenhalt [-]

θ/n – mediets vattenmättnadsgrad [-]

2.2.1 Omättad zon

Termerna i vänsterledet beskriver förändring av massflöde i respektive riktning. Högerledet kan vidareutvecklas enligt kedjeregeln, vilket ger summan av tidsderivatorna för vattnets densitet, mediets porositet och mediets vattenmättnadsgrad. I ett omättat

medium är derivatan för vattenmättnadsgraden mycket större än de andra derivatorna, varför ekvationen kan förenklas till:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = n\rho \frac{\partial\left(\frac{\theta}{n}\right)}{\partial t} \quad (2.9)$$

För en inkompressibel vätska är $\rho(x, y, z)$ konstant och ekvationen kan förenklas. Även om detta inte är fallet går det att visa att termer (framkomna efter utveckling enligt kedjeregeln) med $v_x \partial\rho/\partial x$ är mycket mindre än termer med $\rho \partial v_x/\partial x$. Detta motiverar en förenkling av ekvationen och vattnets densitet ρ kan förkortas på båda sidor samtidigt som $n\partial(\theta/n) = \partial\theta$. För ett heterogent men isotropt medium kan ekvationen kopplas samman med Darcys lag i en komponent (ekv 2.3) vilket ger:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K(\Psi)\frac{\partial h}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K(\Psi)\frac{\partial h}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K(\Psi)\frac{\partial h}{\partial z}\right) = \frac{\partial\theta}{\partial t} \quad (2.10)$$

Ekvation 2.10 kan möbleras om så att tryckpotentialen Ψ används istället för totalpotentialen h och vattenhalten θ . Med vetskap om ekvation 2.6 erhålls den s k kapacitetsformen av den styrande ekvationen:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K(\Psi)\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K(\Psi)\frac{\partial\Psi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K(\Psi)\frac{\partial\Psi}{\partial z} + 1\right) = C(\Psi)\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.11)$$

där

$$C(\Psi) = \frac{d\theta}{d\Psi} \quad (2.12)$$

Parametern C kan kallas för specifika vattenhaltkapaciteten och i mättad zon är $C = 0$.

2.2.2 Mättad zon

I ett mättat medium är vattenhalten hundra procent, varför vattenhaltderivatan i ekvation 2.8 saknar betydelse. Istället återstår tidsderivatorna för vattnets densitet och mediets porositet, som direkt kan översättas till vattnets och mediets kompressibilitet. Dessa parametrar påverkas av förändringar i totalpotentialen, som ger en förändring av vattenvolym motsvarande specifika magasinskoefficienten (ekv 2.7). För ett mättat poröst medium kan därför ekvation 2.8 förenklas till:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = \rho S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2.13)$$

Vänsterledet kan utvecklas enligt kedjeregeln och som tidigare nämnts är termer med $v_x \partial\rho/\partial x$ mycket mindre än termer med $\rho \partial v_x/\partial x$. Densiteten ρ kan således förkortas och tillsammans med Darcys lag (ekv 2.3) erhålls följande grundläggande ekvation för flöde i ett mättat, heterogent och anisotropt medium:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial h}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial h}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial h}{\partial z}\right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2.14)$$

Ekvation 2.14 kan under isotropa förhållanden förenklas till:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{S_s}{K} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2.15)$$

Ekvation 2.15 är känd som diffusionsekvationen och lösningsfunktionen $h(x, y, z, t)$ beskriver totalpotentialen i varje punkt när som helst i tiden i ett tredimensionellt flödesfält. För att lösa ekvationen krävs kännedom om de hydrogeologiska parametrarna K , α och n samt vätskeparametrarna ρ och β .

Vid stationära och anisotropa förhållanden förenklas ekvation 2.14 till:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.16)$$

För motsvarande medium under isotropa förhållanden kan ekvation 2.16 vidare förenklas till:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0 \quad (2.17)$$

Ekvation 2.17 är närmast känd som Laplaces ekvation, vars lösningsfunktion $h(x, y, z)$ beskriver totalpotentialen i varje punkt i ett tredimensionellt flödesfält.

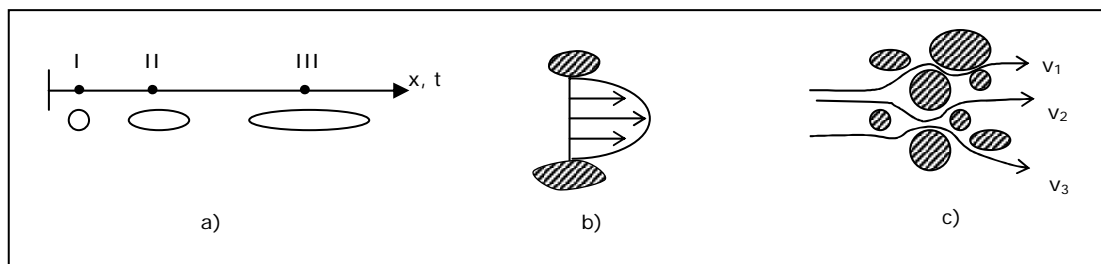
Vid analys av transient flöde har vätskans och mediets kompressibilitet betydelse. För att beskriva de hydrauliska egenskaperna för mättat grundvatten finns sex grundläggande fysikaliska parametrar: vattnets densitet, viskositet och kompressibilitet samt det porösa mediets kompressibilitet, porositet och permeabilitet. Med kännedom om dessa parametrar kan exempelvis hydraulisk konduktivitet, specifik magasinskoefficient, akviferens magasinskoefficient och transmissivitet beräknas. Transmissivitet uttrycker ledningsförmåga per breddenhet av ett tvärsnitt och har enheten $[m^2 s^{-1}]$.

2.3 HYDRODYNAMISK DISPERSION

En lösning tenderar att sprida sig vinkelrätt mot den riktning, som förväntas utifrån advektionen. Fenomenet kallas hydrodynamisk dispersion och kan indelas i mekanisk dispersion respektive molekylär diffusion.

2.3.1 Mekanisk dispersion

Mekanisk dispersion kallas också hydraulisk dispersion och uppkommer till följd av mekanisk omblandning som orsakar hastighetsskillnader mellan de lösta partiklarna. Dispersion förekommer på mikroskalinivå dels på pornivå och dels mellan porer (figur 2.2). Det senare fallet har störst betydelse.



Figur 2.2. a) Ett utsläpp i punkt I sprids genom dispersion i tid och x-led till punkt III. b) Dispersion på pornivå. c) Dispersion mellan porer.

I analogi med konduktivitetstensorn (ekv 2.2) kan den mekaniska dispersionen beskrivas enligt:

$$\begin{bmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{bmatrix} = -\theta \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zy} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial c / \partial x \\ \partial c / \partial y \\ \partial c / \partial z \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

q_i – massflöde [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

θ – jordens vattenhalt [-]

D_{ij} – hydraulisk dispersionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

dc/di – koncentrationsgradient [$\text{kg m}^{-3} \text{m}^{-1}$]

Vanligtvis är bidragen från de diagonalskilda elementen små, vilket gör att tensorn kan förenklas till tre komponenter. Dispersion i flödesriktningen benämns longitudinell dispersion och dispersion vinkelrätt mot flödesriktningen kallas transversell dispersion. De mekaniska dispersionskoefficienterna definieras enligt:

$$D_L^* = \alpha_L \bar{v} \quad (2.19)$$

$$D_T^* = \alpha_T \bar{v} \quad (2.20)$$

D_L^* – longitudinell dispersionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

D_T^* – transversell dispersionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

α_L – longitudinell dispersivitet [m]

α_T – transversell dispersivitet [m]

\bar{v} – transporthastighet i longitudinell riktning [m s^{-1}]

I ekvationerna 2.19-2.20 kan noteras att dispersion definieras med utgångspunkt från transporthastigheten. För porösa medier är särskilt longitudinell dispersion nära besläktad med begreppet transporthastighet eller partikelhastighet (ekv 2.5; Freeze och Cherry, 1979). Longitudinell dispersion innebär att vissa partiklar rör sig fortare i flödets riktning medan andra partiklar rör sig långsammare. Dispersion leder alltså till att koncentrationen minskar allteftersom partiklarna sprids.

Kolonnexperiment har visat att vattens longitudinella dispersivitet i allmänhet ligger mellan 10^{-4} – 10^{-2} m och i fältförsök har den transversella dispersiviteten legat mellan 0,1-2 m (Niemi, 2000 muntligen). Empiriskt gäller $\alpha_T \leq 0,1\alpha_L$. Transversell dispersion i vertikal riktning beror i hög grad på hur jordskikten är lagrade eller sammansatta. Den transversella dispersiviteten i vertikal riktning, α_V , är i allmänhet lägre än den transversella och $\alpha_V \approx 0,1\alpha_T \leq 0,01\alpha_T$ (Domenico och Schwartz, 1998).

Dispersiviteten är starkt beroende av det porösa mediets geometri och heterogenitet. Detta avspeglar sig i en ökande dispersivitet allteftersom modellens skala ökar.

2.3.2 Molekylär diffusion

Diffusion är en dispersionsprocess av betydelse vid låga flödes hastigheter. Fenomenet orsakas av lösningspartiklarnas termokinetiska energi, som leder till partikelspridning för att utjämna en koncentrationsgradient. Diffusionen genom ett tvärsnitt kan beskrivas utifrån Ficks första lag:

$$q_M = -D_M \frac{dc}{dx} \quad (2.21)$$

q_M – det lösta ämnets massflöde [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 D_M – molekylär diffusionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
 dc/dx – koncentrationsgradient [$\text{kg m}^{-3} \text{m}^{-1}$]

Koncentrationsgradienten definieras som negativ i diffusionens riktning. Diffusionskoefficienten D_M är välkänd för vattenlösningar och för de vanligaste jonerna (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) ligger D_M i intervallet $1 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ vid 25°C (Freeze och Cherry, 1979). Jonstyrkan har liten betydelse men däremot är temperaturberoendet förhållandevis stort. Vid exempelvis 5°C är D_M ungefär 50 procent lägre jämfört med 25°C . Diffusionen är också beroende av vattenmättnadsgraden. Sjunker vattenmättnadsgraden från 1,0 till 0,5 kan diffusiviteten minska med mer än 90 procent (Naturvårdsverket, 1995).

I porösa medier reduceras en vattenlösningens tvärsnittsytta jämfört med en ren vattenlösning, vilket ger en skenbart lägre diffusion. Effekten förstärks av att lösningens joner dessutom kan adsorberas till det fasta mediets partiklar. Den skenbara diffusionen i porösa medier för icke-adsorberade joner kan beskrivas som:

$$D^* = \omega D_M \quad (2.22)$$

Den empiriska konstanten ω korrigerar för det porösa mediets inverkan på diffusionen. $\omega < 1$ och för exempelvis sand är $\omega = 0,7$ och för ler är $\omega = 0,1$.

2.3.3 Advektion-dispersionsekvationen

Dispensionskoefficienten D har motsvarande betydelse för transport som den hydrauliska konduktiviteten K har för grundvattenflödet. Läggs advektion och dispersion ihop erhålls den s k advektion-dispersionsekvationen. I det tredimensionella fallet för en icke-reaktiv lösning under stationära och omättade förhållanden i ett homogent och isotropt medium får ekvationen följande utseende (Sahimi, 1995):

$$\theta \left[D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_V \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] - \left[\bar{v}_x \frac{\partial c}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial c}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial c}{\partial z} \right] = \frac{\partial(c\theta)}{\partial t} \quad (2.23)$$

där

$$D_{L,T,V} = D_{L,T,V}^* + D^* \quad (2.24)$$

$D_{L,T,V}$ – hydrodynamisk dispersionskoefficient i longitudinell, transversell och vertikal led [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

$D_{L,T,V}^*$ – mekanisk dispersionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

D^* – molekylär diffusionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

Första termen i ekvation 2.23 beskriver dispersion och andra termen advektion, vilka tillsammans ger en koncentrationsförändring i tiden. Den hydrodynamiska dispersionen är normalfördelad, varför den också kan definieras utifrån standardavvikelsen på koncentrationen. Koncentrationen kan uppfattas som en funktion av tiden vid ett fixt avstånd eller som en funktion av avståndet vid en fix tidpunkt. Båda alternativen är lämpliga för bestämning av dispersionen i fält. För en fix tidpunkt t får ekvation 2.24 följande utseende om transporthastigheten antas vara konstant i ett endimensionellt system (Sahimi, 1995):

$$D_{L,T} = \frac{\sigma_{L,T}^2}{2t} = \frac{(x_{0,16} - x_{0,84})^2}{8t} \quad (2.25)$$

$\sigma_{L,T}$ – standardavvikelse uttryckt som avståndet från koncentrationscentrum ($c/c_0 = 0,50$) till det avstånd där $c/c_0 = 0,16$ respektive $c/c_0 = 0,84$.

För ett bestämt avstånd x ges istället följande samband (Sahimi, 1995):

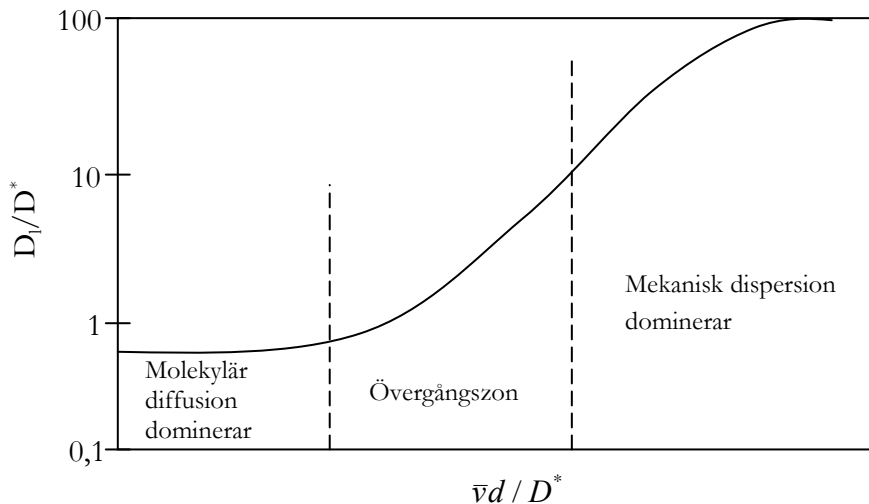
$$D_L = \frac{1}{8} \left(\frac{x - \bar{v}t_{0,16}}{\sqrt{t_{0,16}}} - \frac{x - \bar{v}t_{0,84}}{\sqrt{t_{0,84}}} \right)^2 \quad (2.26)$$

$t_{0,16}$ – tid då $c/c_0 = 0,16$

Vidare har följande empiriska samband påträffats i litteraturen (Domenico och Schwartz, 1998):

$$\sigma_L^2 = \bar{v}^2 \sigma_T^2 \quad (2.27)$$

Vid höga flödeshastigheter är mekanisk dispersion den dominerande faktorn för den longitudinella dispersionen. Förhållandet mellan molekylär diffusion och mekanisk dispersion åskådliggörs i figur 2.3. Faktorn $\bar{v}d / D^*$ är känd som Peclet-talet där d är den genomsnittliga partikeldiametern.



Figur 2.3. Relationen mellan Peclet-talet $\bar{v}d / D^*$ och kvoten mellan den longitudinella dispersionen och koefficienten för molekylär diffusion i en homogen sandjord (efter Freeze och Cherry, 1979). Det exakta förhållandet avgörs av vilken jord det är men kurvans form är i princip densamma.

Molekylär diffusion kan vara av betydelse då advektion och mekanisk dispersion är tillräckligt små, dvs i mycket täta material. I allmänhet orsakar den molekylära diffusionen en ämnesspridning på bara ett fåtal meter över en 100-årsperiod (Freeze och Cherry, 1979).

2.4 ANDRA SPRIDNINGSPÅVERKANDE PROCESSER

Kemiska och biologiska reaktioner, som kan påverka koncentrationen av kontaminerat mark- eller grundvatten kan indelas i fem typer av reaktioner:

- Sorption
- Syra-basreaktioner
- Redox-reaktioner
- Utfällning
- Mikrobiell cellsyntes

Till dessa reaktioner kommer utspädningseffekter orsakade av nederbörd och masstransport. Radioaktiva föreningar påverkas dessutom av radioaktivt sönderfall. Reaktionshastigheten avgör vilken matematisk beskrivning som är mest relevant.

I den omättade zonen förekommer fem viktiga kemiska och biologiska processer som påverkar oorganiska och organiska föreningar (Domenico och Schwartz, 1998):

- 1) Förångning och gasupplösning. Regnvatten eller smältvatten är något surt och tillsammans med koldioxid från respiration påverkas bl a karbonatbildning och vittring, vilket har betydelse för pH och redox-förhållandena.
- 2) Syra-basreaktioner. Svaga syror från exempelvis karbonat- eller silikatsystemen reagerar med starka baser bildade vid upplösningen av karbonater eller silikater.
- 3) Oxidation av mineralsulfider.
- 4) Katjonbyte. Olika metaller kan inbördes konkurrera om bindningsplatser. Katjonkapaciteten i medier med olika konduktivitet har studerats av Hartmann *et al* (1998).
- 5) Organiska reaktioner. Organiskt material från växter och djur omvandlas till humusämnen och järn respektive aluminium komplexbinder till det organiska materialet (s k podsolbildning)

Processerna i den mättade zonen är mer komplicerade än i den omättade zonen eftersom grundvattnets masstransport har stor verkan på reaktionsförloppen. Bland likheterna finns de processer som påverkar jonkoncentrationerna och de fyra viktigaste är:

- 1) Syra-basreaktioner
- 2) Upplösning av lösbara salter
- 3) Redox-reaktioner. Redox-potentialen kontrollerar ofta metallers mobilitet. Viktiga reaktioner är sådana som är kopplade till Fe, Mn och sulfider.
- 4) Katjonbyte

I kontinuitetsekvationen såsom beskriven i ekvation 2.23 tas ingen hänsyn till olika former av reaktioner som kan ske i det porösa mediet. För att ge en fullständig bild måste ekvationen kompletteras med källor och sänkor enligt:

$$\theta D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \bar{v}_x \frac{\partial c}{\partial x} + \sum_k Z_k = \frac{\partial(\rho_b S + \theta c)}{\partial t} \quad (2.28)$$

ρ_b – torr skrymdensitet (fasta mediets torra massa relativt totalvolymen) [kg m⁻³]

S – mängden sorberat ämne per enhetsvikt av det fasta mediet [kg kg⁻¹]

Z – massa producerad eller konsumerad per enhetsvolym och tid [kg m⁻³ s⁻¹]

θ – vattenhalt [-]

För enkelhetens skull är ekvation 2.28 given i en dimension. Z får betecknas som symbolisk och svarar mot alla de typer av kemiska, biologiska eller radiologiska omvandlingar som kan ske i det porösa mediet. Positivt tecken framför Z_k motsvaras av en minskning av ämnet. I litteraturen finns ett överflöd av beskrivningar på Z och med olika analytiska lösningar. I denna rapport fokuseras på beskrivningar av mer praktisk natur.

En översikt av hur olika kemiska processer påverkar hydrogeologiska egenskaper och hur dessa kan modelleras ges av Saripalli *et al* (2001). I artikeln läggs också fram var forskningsbehovet finns beträffande förändringar av hydrogeologiska egenskaper till följd av kemiska reaktioner.

2.4.1 Sorption

Sorption omfattar såväl adsorption som desorption och kan indelas i fysikalisk adsorption, kemisk adsorption och fällning. Bindningen sker ofta till kolloider bestående av lermineral eller organiskt material, d v s partiklar < 0,24 µm. Gemensamt för dessa partiklar är också att de har en stor specifik yta (Gustafsson *et al*, 2000). Kolloiderna kan i sin tur transporteras via advektion. I våra svenska jordar är jordpartiklarna i allmänhet negativt laddade, varför adsorption får särskilt stor betydelse om lösningen innehåller kationer. I lösningar med ett överskott på anjoner får desorption större betydelse, vilket ger ökad transporthastighet för exempelvis klorid. Inkluderas enbart sorption i ekvation 2.28 erhålls under omräknade förhållanden:

$$\theta D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \bar{v}_x \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial(\theta c)}{\partial t} \quad (2.29)$$

ρ_b – torr skrymdensitet [kg m⁻³]

n – porositet [-]

S – mängden sorberat ämne per enhetsvikt av det fasta mediet [kg kg⁻¹]

Hela sorptionstermen i ekvation 2.29 svarar mot den koncentrationsförändring som orsakas av adsorption eller desorption. I allmänhet är adsorptionen flera storleksordningar snabbare än vätskans flödes hastighet. Då kan adsorptionen antas vara jämviktskontrollerad. Om vattnets transporthastighet är jämförbar med adsorptionens hastighet sägs adsorptionen vara icke-jämviktskontrollerad. Sorptionens reaktionshastighet är initialt mycket hög (några timmar) följt av ett långsammare skede (månader) styrt av diffusionstransport till fria bindningsplatser (Gustafsson *et al*, 2000).

2.4.1.1 Jämviktskontrollerad sorption

Mängden adsorberat ämne är normalt en funktion av lösningens koncentration, d v s $S = f(c)$. Hur detta samband ser ut beskrivs på olika sätt i litteraturen (van Genuchten och Simunek, 1996). En välkänd variant är den olinjära modellen kallad Freundlichs isoterm:

$$S = K_d c^b \quad (2.30)$$

$$K_d = \frac{m_{\text{sorberat-ämne}}}{m_{\text{fast-fas}} c}, \text{ d v s } K_d \text{ är en fördelningskoefficient}$$

c – koncentration [kg m^{-3}]

b – konstant beroende av ämnets och mediets art samt systemets villkor, normalt är $0,7 < b < 1,2$ (Domenico och Schwartz, 1998)

Fördelningskoefficienten, K_d , anses vara starkt beroende av mängden organiskt material i jorden (Gustafsson *et al*, 2000). Vid beräkning av K_d bör hastighetsskillnaderna mellan det initialt snabbare skedet och det därefter långsammare skedet beaktas. Oftast avspeglar K_d den snabba delen av sorptionen.

Med en annan sorptionsisoterm, namngiven efter Langmuir, tas i beaktande att antalet platser tillgängliga för sorption är begränsade i ett medium (Gustafsson *et al*, 2000):

$$S = \frac{\alpha \beta c}{1 + \alpha c} \quad (2.31)$$

α – fördelningskoefficient motsvarande K_d

β – ytans maximala sorptionskapacitet

Retardationen i ett mättat system beskrivs som vattnets transporthastighet i förhållande till hastigheten i den punkt där $c/c_0 = 0,5$, där c_0 definieras som initialkoncentrationen. Genom att kombinera ekvation 2.29 med 2.30 och bryta ut termer med $\partial/\partial t$ erhålls retardationsfaktorn för Freundlichs isoterm:

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d b c^{b-1} \quad (2.32)$$

\bar{v}_c - transporthastigheten i den punkt där $c/c_0 = 0,5$

2.4.1.2 Icke-jämviktskontrollerad sorption

Beskrivningen av sorption som jämviktskontrollerad lämpar sig bäst i homogena media. Däremot ger beskrivningen sämre resultat i situationer med starkt sorberande föroreningar eller organiska substanser (Gustafsson *et al*, 2000). Då lämpar det sig bättre att använda metoder baserade på sorptionens kinetik. Eftersom icke-jämviktskontrollerad sorption bäst beskrivs med en kinetisk modell kallas ibland processen kemisk sorption. Sorptionsprocessen kan inte längre betraktas som omedelbar utan hänsyn måste tas till sorptionshastigheten. Exempelvis tecknas sorptionstermen i ekvation 2.29 för en irreversibel första ordningens kinetiska reaktion såsom:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_1 c \quad (2.33)$$

Exempel på en icke-linjär modell ges av Freundlich:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha(K_d c^b - S) - \mu_s S + \delta_s \quad (2.34)$$

α – kinetisk koefficient av första ordningen vilken karakteriserar sorptionens hastighet

μ_s – första ordningens nedbrytningshastighet för sorberad substans

δ_s – förorenings jonproduktion

2.4.2 Kemiska reaktioner

Kemiska reaktioners betydelse för grundvattenkontaminering är ett stadigt växande forskningsområde. Kemiska reaktioner inklusive biokemiska reaktioner kan ha en betydande verkan på en föroreningsplym, särskilt om plymen består av organiska ämnen. Generellt skulle grund- och markvattensystem kunna beskrivas som delvis jämviktade system. Dels förekommer kemiska reaktioner som bäst beskrivs utifrån ett jämviktskoncept och dels förekommer reaktioner som bättre beskrivs utifrån kinetiska modeller. En jämviktsreaktion karakteriseras som snabb i förhållande till den koncentrationsförändring som vattnets transporthastighet ger. Reaktionskinetiken har däremot betydelse vid irreversibla reaktioner eller om reaktionen är långsam i förhållande till vattnets transporthastighet. Irreversibla reaktioner inkluderar radioaktivt sönderfall, en del redox-reaktioner samt organiska reaktioner. Typiskt långsamma reaktioner är redox-reaktioner som katalyseras av mikroorganismer.

Oberoende av vilken reaktionstyp det är fråga om kan Z-termen i ekvation 2.28 beskriva det aktuella ämnets massförändring. Exempel på en jämviktsmodell är:

$$K = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (2.35)$$

där A och B är produkter, C och D är reaktanter medan a , b , c och d är antalet mol av varje ämne i aktuell reaktion. Vattnets jonstyrka påverkar jonernas aktivitet i en reaktion och kan ha betydelse om antalet joner är stort. pH har alltid stor betydelse.

Skulle en kinetisk beskrivning vara nödvändig är enklast möjliga reaktion en kinetisk reaktion av första ordningen:

$$Z_k = \frac{dc}{dt} = -\lambda c \quad (2.36)$$

λ beskriver reaktionshastigheten och c koncentrationen. Ekvation 2.36 används ofta för att beskriva radioaktivt sönderfall samt biologisk nedbrytning av organiska substanser. Principen påminner alltså om den för sorption (ekv 2.30) och det gäller att finna fördelningskoefficienten för det aktuella ämnet i dess rätta omgivning.

Utifrån ett kinetiskt perspektiv inkluderar det allmänna fallet av en kemisk reaktion flera olika steg, där det långsammaste steget kontrollerar reaktionshastigheten. Detta steg kan vara transport- eller ytkontrollerat, beroende på förhållandet mellan den hastighet med vilken massan förflyttas och reaktionshastigheten på ytan. Om ett tunt stationärt lager antas mellan reaktionsytan och det reaktiva ämnet, samtidigt som diffusionen antas vara långsam relativt reaktionshastigheten kan flödet J beskrivas som:

$$J = \frac{D_M A (c_{eq}^* - c^*)}{\sigma} \quad (2.37)$$

J – molflöde [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
 D_M – diffusionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
 A – reaktionsytans area per enhetsvolym vatten [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$]
 c_{eq}^* – mättnadskoncentrationen på ytan [mol m^{-3}]
 c^* – ämnets koncentration i vattnet [mol m^{-3}]
 σ – stationära skiktets tjocklek [m]

Uttrycket i ekvation 2.37 kan skrivas om till en form som kan inkluderas i masstransportekvationen:

$$\frac{1}{n} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{D_M S^* (c_{eq} - c)}{\sigma} \quad (2.38)$$

där S^* är det porösa mediets specifika yta och koncentrationerna är angivna i enheten [kg m^{-3}]. Kvoten D_M/σ kan ses som en hastighetskonstant k och ekvationen får då i princip samma utseende som för sorption (ekv 2.29).

Den kinetiska beskrivningen är egentligen mer generell än jämviktsbeskrivningen, men dess nackdel är avsaknaden av grundläggande data beträffande reaktionshastighet och kinetisk ordning. I grundvattensammanhang har jämviktsbeskrivningen fått störst genomslag. Till stor del beror det på att de flesta relevanta reaktioner sker jämförelsevis snabbare än masstransporten med grundvattnet (Domenico och Schwartz, 1998).

2.4.3 Biologisk omvandling

I den omättade zonen kan biologisk aktivitet förändra föroreningstransporten genom förflyttning, upptag och omvandling. Omvandlingen eller nedbrytningen förekommer framför allt i mikrobiell skala och den biologiska tillväxten sker i biofilmen närmast jordpartikeln. Biofilmen omges i sin tur av ett diffusionsskikt. Nedbrytningshastigheten styrs av två processer beroende på varandra: Masstransporten in till biofilmen från omgivningen samt biofilmens masstillväxt. Följande empiriska kinetiska ekvation tjänar som exempel på hur ett substrats nedbrytningshastighet kan beskrivas (Domenico och Schwartz, 1998):

$$\frac{dS_f}{dt} = \frac{kX_f S_f}{K_s + S_f} \quad (2.39)$$

S_f – koncentration av tillväxtbegränsande substrat [kg m^{-3}]
 X_f – aktiv celldensitet [kg m^{-3}]
 k – maximalt tillgodogörande av substrat [$(\text{kg substrat}) (\text{kg bakterier})^{-1} \text{s}^{-1}$]
 K_s – Monod-koncentrationen (koncentration vid $k/2$) [$(\text{kg substrat}) \text{m}^{-3}$]

Om koncentrationen av det tillväxtbegränsande substratet är mycket lägre än Monod-koncentrationen kan ekvation 2.39 förkortas till en första ordningens kinetiska ekvation:

$$\frac{dS_f}{dt} = \frac{kX_f S_f}{K_s} \quad (2.40)$$

Ekvationen talar alltså om att nedbrytningen av substrat inom biofilmen är direkt proportionell mot bakteriekoncentrationen. En sådan situation råder då diffusionen

genom biofilmens gränsskikt är snabb relativt bakteriernas nedbrytningshastighet. Det möjliggör en modell av biofilmen i makroskala såsom beskriven i ekvation 2.40.

Är istället substratkoncentrationen flera gånger större än K_s , erhålls nollte ordningens kinetiska ekvation:

$$\frac{dS_f}{dt} = kX_f \quad (2.41)$$

Faktorer som påverkar den mikrobiologiska nedbrytningen är toxicitet, acklimatisering, substratkoncentration, substratets tillgänglighet samt selektiv nedbrytning vid blandningar av olika organiska substrat (Domenico och Schwartz, 1998). Exempelvis är kolväten viktiga för biologisk nedbrytning. Modeller som försöker beskriva flera olika delsteg i biologisk nedbrytning blir snabbt omfattande och komplexa. För en omfattande genomgång av litteratur på området hänvisas till Niaz *et al* (1996).

2.5 FLERFASSYSTEM

Föroreningar inom ett område förekommer i fast fas, vattenfas, gasfas samt, då koncentrationen är hög, i egen fas. Teorierna kring flerfasset bygger på att fluiderna endast rör sig i kontinuerliga områden och att kapillärtrycket styr fasernas fördelning. Varje fas rör sig beroende på dess tryck. Darcys lag (ekv 2.3) kan skrivas (Kovarik, 2000):

$$v_{\alpha i} = -\frac{k_p k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} + \rho_\alpha g \frac{\partial x_3}{\partial x_i} \right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.42)$$

$v_{\alpha i}$ – α -fasens darcyhastighet i i -riktning
 k_p – permeabilitet vid mättade förhållanden
 $k_{r\alpha}$ – relativ permeabilitetskoefficient för α -fasen
 μ_α – α -fasens dynamiska viskositet
 p_α – α -fasens tryck
 ρ_α – α -fasens densitet

Den sista termen verkar bara i x_3 -riktningen eftersom den styrs av gravitationen. Om det porösa mediets deformation samt vattenfasens kompressibilitet försummas kan kontinuitetsekvationen (enligt ekv 2.9) skrivas:

$$n \frac{\partial S_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial v_{\alpha i}}{\partial x_i} = 0 \quad (2.43)$$

S_α – andelen porvolym fylld med fas α

Ett ekvationssystem som beskriver två faser får då följande utseende (Kovarik, 2000):

$$\begin{aligned} n \frac{\partial S_\alpha}{\partial t} - \frac{\partial v_{\alpha i}}{\partial x_i} &= 0 \\ n \frac{\partial S_\beta}{\partial t} - \frac{\partial v_{\beta i}}{\partial x_i} &= 0 \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$S_\alpha + S_\beta = 1$$

$$p_\beta - p_\alpha = p_k$$

p_k – resulterande tryck mellan de två faserna

I ekvationssystemet är S_α , S_β , p_α , p_β de okända variablerna. Systemet fungerar oberoende av vilken fas som definieras som α - respektive β -fas.

2.6 LITTERATUREXEMPEL

Densitetsskillnader mellan vatten och en hydrofob vätska ger ett flerfssystem bestående av t ex olja och vatten. I det omätlade fallet ingår även luft som en tredje fas. Tyngre vätskor benämns ofta DNAPL (dense non-aqueous phase liquids) och får en större spridning på djupet. Motsvarande förkortning för vätskor lättare än vatten är LNAPL (light NAPL). I praktiken utgörs NAPL av olika typer av petroleumprodukter. Problemet med miljöfrämmande organiska föreningar är att de oftast inte bryts ned på naturlig väg. Dock kan petroleum med upp till två bensenringar brytas ned i aeroba system (Domenico och Schwartz, 1998).

Mellan två faser verkar kapillärkrafter. Dessa hämmar spridningen generellt medan gravitationen påskyndar spridningen i vertikal led. Mobiliteten avgörs i stor utsträckning av det porösa mediets heterogenitet. En fluid kan t ex stängas in i små porer till följd av ytspänningar, som bildas mellan partiklar och fluid, och i porer verkande som återvändsgränder. Det gör att koncentrationsgenombrottet kommer tidigare och klingar av långsammare än förväntat enligt advektion-dispersionsekvationen. Advektion-dispersionsekvationen kan dock justeras genom att indela vattnet i en mobil och en immobil fas (Kovarik, 2000).

I allmänhet är NAPL mer mobila i våta än i torra jordar, eftersom de små porerna redan är fyllda med vatten i en våt jord. Därför kan en hydrofob substans lätt transporteras vidare och särskilt för LNAPL har jordens vattenhalt mycket stor betydelse för spridning i den omätlade zonen (Schroth *et al*, 1998).

En substans som stängts in i små porer i den omätlade zonen sprids oftast i samband med nederbörd, vilket har en signifikant inverkan på föroreningstransporten (Grifoll och Cohen, 1996). Diffusion, dispersion och advektion och deras inverkan på transporten i den omätlade zonen är inte lika påtaglig under alla delar av året.

Förångning är en annan process som ofta kan leda till snabb spridning av en fluid i ett poröst medium (Kovarik, 2000). Exempelvis kan organiska ämnen i ångfas spridas till grundvattenzonen. Ng (1999) diskuterar modeller för beskrivning av lufttransport och olika substansers ångtransport i omätlad zon.

Konduktivitetsskillnader kan vara av avgörande betydelse för spridning i horisontell riktning. I den omätlade zonen upphör det vertikala flödet om ett skikt med låg genomsläpplighet ligger under ett mer genomsläppligt skikt (Domenico och Schwartz, 1998). Heterogeniteter kan därför skapa ansamlingar av NAPL vid olika nivåer i en jordprofil. I den mätlade zonen kan NAPL förekomma i såväl upplöst fas, som en egen fas eller i fast fas.

Lättflyktiga organiska kemikalier (VOC – volatile organic compounds) sprids via jordbruk och industri. Även om ämnenas löslighet i vatten är relativt låg kan mängden vara flera gånger högre än vad som är tillåtet. För att förstå hur dessa sprids i omätlade porösa media behöver flerfasteorierna tillämpas. Nassar och Horton (1999) har visat på modeller som kan beskriva processerna.

I laboratorieskala har effekten av en varierande grundvattenyta studerats med avseende på redox-dynamiken och några organiska föroreningars transport (Sinke *et al*, 1998).

Förutom heterogeniteten som orsakades av vattenytans fluktuation inducerade den mikrobiella aktiviteten både kemisk och fysikalisk heterogenitet.

Även för hydrofoba föroreningar kan advektion ha betydelse. Transporten sker då genom sorption till kolloider vilka kan färdas med vattnet (Naturvårdsverket, 1995).

3 KATEGORISERING AV ÄMNENS EGENSKAPER

Fördelningen mellan gasfas, vattenfas och fast fas styrs av föroreningarnas fysikaliska och kemiska egenskaper, det porösa mediets egenskaper samt utsläppspunktens läge. Beroende på vilka faser som är av betydelse har olika mekanismer olika stor betydelse. I tabell 3.1 redovisas översiktligt i vilka typer av media olika föroreningar huvudsakligen förekommer.

Tabell 3.1. Huvudsaklig mediumförekomst i omättad och mättad zon för ämnen med olika fysikaliska egenskaper (efter Naturvårdsverket, 1994).

Ämnets egenskap	Exempel på ämnesgrupper	Omättad zon			Mättad zon	
		Luft	Vatten	Jord	Vatten	Jord
Flyktig, mkt hydrofil	Fenoler, alkoholer		xx	x	xx	x
Flyktig, ngt hydrofil	Aromater (BTEX), PAH, klorerade lösningsmedel, lättare oljekomponenter	x	x	x	xx	x
Icke-flyktig, hydrofob	Metaller, tyngre oljekomponenter, PAH, bekämpningsmedel		x _a	xx	x _a	x
Icke-flyktig, ngt hydrofil	Bekämpningsmedel		x	x	xx	x
Icke-flyktig, mkt hydrofil	Oorganiska salter		xx	x _b	xx	x

xx – primärt medium

x – förekommer i medium, men med vissa förbehåll

a – vissa metaller och de mest hydrofila organiska komponenterna kan vara relevanta

b – förekommer i form av utfällningar vid speciella redoxbetingelser

I syfte att kategorisera vilka processer som är av betydelse för olika typer av föroreningar lämpar sig en något annorlunda indelning. Grovt kan då föroreningar indelas i tungmetaller, organiska ämnen samt övriga ämnen (Naturvårdsverket, 1995). Tungmetaller kan i sin tur indelas i redoxkänsliga och icke-redoxkänsliga ämnen. Exempel på redoxkänsliga metaller är krom, nickel och arsenik medan zink, nickel och kadmium är exempel på icke-redoxkänsliga ämnen. Organiska ämnen kan indelas utifrån vattenlöslighet och flyktighet. Till övriga ämnen hör företrädesvis oorganiska salter med hög löslighet i vatten. I tabell 3.2 ges översikt på vilka processer som är viktiga för olika ämnesgrupper.

Tabell 3.2. Signifikanta spridningspåverkande processer för olika ämnesgrupper. Även om processen inte är markerad kan den i vissa fall ha betydelse. Nedbrytning inkluderar biologisk omvandling, hydrolys och fotolys. "O" står för omättad zon och "M" står för mättad zon. (efter Naturvårdsverket, 1995)

Processer egenskaper	och	Metaller		Organiska ämnen				Oorganiska salter
		redox- känslig	icke redox- känslig	flyktig		icke-flyktig		
				hydrofil	hydrofob	hydrofil	hydrofob	
advektion	O	x	x _a	x	-	x	-	x
	M	x	x _a	x	-	x	-	x
mekanisk dispersion	O	x	x	x	x	x	x	x
	M	x	x	x	x	x	x	x
Sorption	O	x	x	-	x	-	x	x
	M	x	x	-	x	-	x	x
förångning	O	x _b	-	x	x	-	-	-
	M	-	-	-	-	-	-	-
Densitet	O	-	-	-	-	-	-	-
	M	-	-	-	x	-	x	x
komplexbildning	O	-	x	-	-	-	-	x
	M	-	x	-	-	-	-	x
nedbrytning	O	-	-	x	x	x	x	x
	M	-	-	-	-	-	-	-
upptag i växter	O	x	x	-	-	-	-	x
	M	x	x	-	-	-	-	x

a – via komplexbindning

b – gäller Hg

4 NUMERISKA METODER FÖR TRANSPORTMODELLERING

För att kunna göra beräkningar över ett område med en numerisk metod delas detta in i element eller celler. Den numeriska lösningstekniken styr om elementen kan vara kvadratiske, rektangulära, triangulära eller av annan form. Randvillkor och transportparametrar blir ungefär desamma oavsett om transportprocesserna betraktas utifrån ett numeriskt eller analytiskt perspektiv. Skillnaden är att de numeriska lösningsmetoderna kräver randvillkor för varje enskilt element längs randen.

Med ett numeriskt tillvägagångssätt kan ingen exakt lösning ges på ett problem. Kontinuitetsekvationen (ekv 2.8) kräver också att hastighetsfältet representeras med en jämn och konvergerande lösning. Därför är det inte alltid lämpligt att direkt använda uppmätta eller påhittade värden på transporthastighet. Vanligtvis beräknas därför transporthastigheten i en ren flödesmodell innan övriga processer beaktas (Domenico och Schwartz, 1998).

Modeller i tre dimensioner finns utvecklade för flödesmodellering i mättad zon. I omättad zon finns färdigutvecklade modeller för såväl det endimensionella som det tvådimensionella fallet. Det tvådimensionella fallet gäller plant flöde i vertikalled. Tredimensionella modeller är fortfarande mycket sällsynta. Generellt bör tredimensionella modeller övervägas om spridning i horisontalled förefaller troligt eller om spridning i horisontalled redan har förekommit. Likaså är tre dimensioner viktigt om föroreningskoncentrationen är så pass kraftig att grund- eller markvattnets densitet påverkas. Russo (1998) har undersökt hur modelleringsresultatet påverkas vid användande av en tvådimensionell modell istället för en tredimensionell modell. Utelämnas en av de horisontella komponenterna vid modellering finns risken att spridningen i vertikalled underskattas och att spridningen i det horisontella planet överskattas. Iakttagelsen gäller särskilt för jordar med fin textur och/eller om den hydrauliska konduktiviteten i horisontalled korrelerar dåligt med den vertikala konduktiviteten, t ex lerjordar.

I avsnitt 2.3.3 nämndes Peclet-talet, Pe , i en jämförelse huruvida molekylär diffusion eller hydrodynamisk dispersion dominerar. Även om den ursprungliga definitionen av Pe innehåller molekylär diffusion (ekv 4.1) är det vanligt att hydrodynamisk dispersion används istället.

$$Pe = \frac{\bar{v}d_{50}}{D^*} \quad \text{eller} \quad Pe = \frac{\bar{v}L}{D_L} \quad (4.1)$$

\bar{v} – grundvattnets transporthastighet [m s^{-1}]

d_{50} – genomsnittlig partikeldiameter [m]

D^* – molekylär diffusionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

L – karakteristisk flödeslängd [m]

D_L – longitudinell hydrodynamisk dispersionskoefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

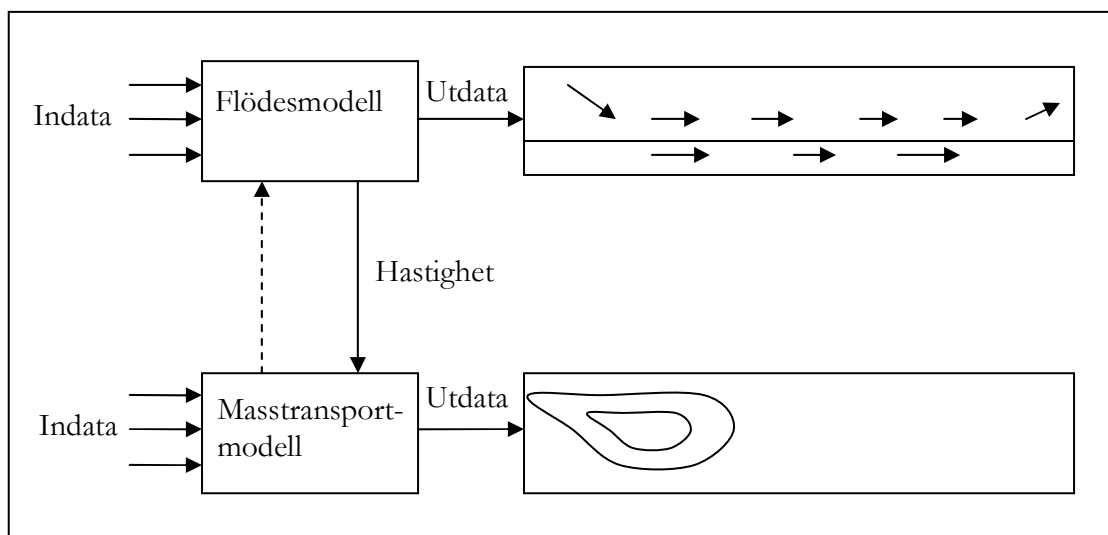
Peclet-talet visar huruvida advektion eller diffusion (alternativt dispersion) dominerar föroreningstransporten. Till skillnad mot grundvattenmodeller måste transportmodeller hantera effekten av advektionen. Dess inflytande har betydelse för vilken modell som lämpar sig bäst för ändamålet. Därför är Peclet-talet ett användbart redskap i val av modell. Advektion anses vara dominerande då $Pe > 100$ och diffusion (alternativt dispersion) ses som dominerande om $Pe < 10$ (Kovarik, 2000). Peclet-talet kan också definieras i termer av modellens steglängd Δx :

$$Pe = \frac{q\Delta x}{D} \quad (4.2)$$

där q beskriver det lokala flödet i modellen. För att få ett oscillationsfritt modellresultat bör Pe i detta fall inte överstiga 2 (Pinder, 2002). Uttrycket ger alltså en övre gräns för steglängden i en simulering.

Flera av de numeriska metoderna misslyckas ofta i beskrivningen av föroreningstransport. Bland dessa finns de klassiska metoderna, såsom finita differensmetoden (FDM; avs 4.2) och olika varianter av finita elementmetoden (FEM; avs 4.3). Två motstridiga fenomen som kan uppstå i lösningen är numerisk dispersion och oscillationer. Numerisk dispersion uppstår i den numeriska lösningens föroreningsfront som ett resultat av att området är diskretiserat. Diskretiseringen medför att höga beräknade koncentrationsgradienter mellan två intilliggande rutor eller boxar kan ge en överskattning av föroreningens utbredning. Fenomenet påverkas till viss del i valet av numerisk lösningsmetod. Oscillationer uppstår också i lösningens föroreningsfront, i synnerhet om den numeriska dispersionen är liten. Av dessa skäl har även andra metoder utvecklats för modellering av transportprocesser, vilka brukar hänföras till partikelmodeller. I sådana modeller släpps partiklar ut i ett redan beräknat flödesfält. De huvudsakliga metoderna är karakteristiska kurvmetoden (avs 4.6) och ”random walk method” (avs 4.7).

Transportmodeller kan indelas i metoder som direkt hanterar den advektiva termen och metoder som utgår från en partikels rörelse. Till de direkta metoderna, som är vanligast, hör finita elementmetoden (avs 4.3) samt dubbla inversmetoden (avs 4.5) medan partikelmodellerna utgörs av karakteristiska kurvmetoden samt ”random walk method”. I figur 4.1 visas relationen mellan en flödesmodell och en transportmodell. Den streckade pilen får betydelse i starkt förorenade områden där föroreningen påverkar vattnets densitet och därmed flödes hastigheten. Normalt är dock flödet oberoende av masstransporten.



Figur 4.1. Relationen mellan en flödemodell och en transportmodell. Normalt är flödet oberoende av masstransporten, men vid kraftigt förorenade områden kan densiteten och därmed flödet påverkas (efter Domenico och Schwartz, 1998).

För närvarande finns kod tillgänglig för att modellera (1) radioisotopers sönderfall i flera steg, (2) jämviktsreaktioner som sker via nederbörd, upplösning och komplexbildning samt (3) konkurrensutsatt sorption eller jonbyte (Domenico och Schwartz, 1998). Mer sofistikerade metoder för att beskriva reaktionsförlopp med flera reaktanter är under utveckling och dessa kan indelas i två kategorier. I ena kategorin finns enkla enstegsmodeller som för varje enskilt ämne beräknar transportekvationen (ekv 2.28) med endera FDM eller FEM. För närvarande är tvådimensionella modeller under utveckling inom denna kategori. I den andra kategorin finns enkla tvåstegsmodeller som separat beräknar de fysikaliska respektive kemiska processerna. I ett första steg beräknas en uppskattning av ämnens koncentration utifrån advektions-dispersionsekvationen (ekv 2.23). I ett andra steg korrigeras koncentrationen för varje ämne utifrån beräkningar av kemiska reaktioner. Denna metod kräver mindre datorkraft och är därför öppen för både två- och tredimensionella problem. Metoden kan också vara ett sätt att integrera sofistikerade geokemiska modeller med hydrogeologiska modeller (Domenico och Schwartz, 1998).

4.1 ANALYTISKA METODER

Analytiska metoder kan tillämpas i fall med enkla randvillkor och i områden med enkel geometri. Metodens största begränsning är att ett område antas bestå av ett homogent hastighetsfält. Komplicerade problem löses genom superpositionsprincipen, dvs genom att summera de analytiska funktionerna beskrivande olika egenskaper. Beräkningar vid pumpning av brunnar hör till det vanligaste tillämpningsområdet för analytiska metoder.

En annan vanlig tillämpning ger en lösning till ekvation 2.23, som får följande lösning om föroreningen antas ha sitt ursprung i en punktkälla. Flödesriktningen är i x-led under stationära förhållanden i ett homogent och isotropt medium (Freeze och Cherry, 1979):

$$c(x, y, z, t) = \frac{M}{8(\pi t)^{1.5} \sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left(-\frac{X^2}{4D_x t} - \frac{Y^2}{4D_y t} - \frac{Z^2}{4D_z t}\right) \quad (4.3)$$

M – föroreningens massa [kg]

D_x, D_y, D_z – dispersion i respektive riktning [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

X, Y, Z – avstånd från punktkällan som definieras $X = Y = Z = 0$ [m]

För närvarande är det möjligt att behandla stationärt flöde i akviferer som är styckvis kontinuerliga med analytiska elementmetoden. Metoden har visat sig användbar vid modellering av stora akviferer (Strack, 1999; Olsthoorn, 1999).

4.2 FINITA DIFFERENSMETODEN

Finite differensmetoden (FDM) är den äldsta numeriska metoden, vilken fortfarande används i grundvattenmodellering. De partiella derivatorna i kontinuitetsekvationen Taylor-utvecklas för att sedan kunna approximeras med differensekvationer. Området som ska modelleras delas in i celler och mellan angränsande celler kan finita differenser beräknas. I matrisform erhålls bandade (nollskilda element närmast diagonalen) och symmetriska matriser.

Nackdelen med metoden är att randen approximeras med ett rutnät. Metoden används oftast inte längre självständigt för att modellera föroreningstransport, men däremot i kombination med t ex en partikelmodell. MT3D är en sådan modell (avs 5.2.3).

FDM är den vanligaste metoden för flödesmodellering i den omättade zonen. Anledningen är att de modeller som finns, i allmänhet simulerar vattentransport i en vertikal jordprofil.

4.3 FINITA ELEMENTMETODEN

Används finita elementmetoden (FEM) kan olika typer av element nyttjas för att dela in modellområdet. Men för att inte erhålla alltför komplicerade matrisberäkningar måste formen vara någorlunda enkel och det måste finnas en procedur genom vilken hela området kan täckas med elementen. Triangulära element är därför vanligast. En fördel med metoden är att varken uppbyggandet av modellen eller dess lösning beror på vilken typ av element som används.

Till skillnad mot FDM som löser flödesekvationen direkt, använder FEM den matematiskt likvärdiga integralformen av samma ekvation. Integralformen kan lösas med viktade residualer. Störst genomslag av olika typer av FEM har Galerkin-metoden fått. Den slutliga matrisen blir bandad och symmetrisk så länge som metoden tillämpas på rena flödesproblem. Tillämpas däremot metoden på föroreningstransport blir, beroende på den advektiva termen, den slutliga matrisen osymmetrisk. Stora osymmetriska matriser kräver omfattande beräkningar för att lösas. Metoden kan misslyckas om $Pe > 100$, men är användbar så länge som $Pe < 10$. För att hantera beräkningar då advektion dominerar är nya metoder under utveckling, exempelvis Petrov-Galerkinmetoden (Kovarik, 2000). Linjär sorption utgör inget problem för FEM och situationer med olinjär jämviktskontrollerad sorption är överkomliga. Icke-jämviktskontrollerad sorption föranleder ett ekvationssystem med två obekanta. Förekommande lösningar använder en kombination av FDM och FEM för att lösa vardera ekvation i ekvationssystemet (Kovarik, 2000).

Vid flödesberäkningar i omättad zon lämpar sig en metod som heter ”collocations method” till skillnad från ”staggered method”. Största skillnaden ligger i att den hydrauliska höjden beskrivs som en differential och inte med ett absolut värde. Samtidigt som vissa delberäkningar är effektiva är den slutliga matrisen icke-symmetrisk. Metoden kan vara problematisk i det flerdimensionella fallet men är effektiv i en dimension (Kovarik, 2000).

En annan metod för modellering av flera reaktiva föroreningar samtidigt i omättad zon beskrivs av Xu *et al* (1999). Xu beskriver en tvådimensionell FEM som behandlar processer som komplexbildning, syra-basreaktioner, förångning, vittring, jonbyte och sorption.

4.4 RANDELEMENTMETODEN

Randelementmetoden (boundary element method, BEM) har sitt ursprung i principerna för FEM och i en metod som kallas randintegralmetoden. Istället för att söka en enkel lösning till flödesekvationen används en inversformulering. Denna formulering baseras på randintegraler till skillnad från FEM som bygger på areella integraler. BEM lämpar sig för rena flödesberäkningar och fungerar bäst i homogena områden. Men genom att dela upp randen i flera delar och innerområdet i olika zoner kan inhomogeniteter behandlas. Fördelen gentemot FEM är ett färre antal ekvationer som behöver lösas. Dock är den slutliga lösningsmatrisen full, icke-symmetrisk samt ej positivt definit. Sammantaget ger detta ingen beräkningsmässig förbättring gentemot FEM. Däremot är själva modellbyggandet effektivare eftersom bara områdets rand behöver delas upp.

Det revolutionerande med BEM är att metoden exakt kan matcha singulariteter som är förknippade med källor och sänkor. Med FDM eller FEM måste sådana placeras i mitten av en cell, vilket leder till att ett medelvärde för hela cellen måste ansättas i stället för det sanna värdet. För att lösa det kan antingen cellerna kring singulariteten göras mindre eller

kan potentialen justeras med hjälp av Dupuits formel (Kovarik, 2000). Med denna formel antas från singulariteten en radiellt avtagande potential, vilken jämförs med potentialen i omkringliggande celler. I närheten av en punktkälla avtar normalt potentialen logaritmiskt med avståndet, men med denna metod interpoleras potentialen oftast linjärt eller kvadratisk. Med BEM är basfunktionerna redan från början av logaritmisk karaktär.

4.5 DUBBLA INVERSMETODEN

Dubbla inversmetoden (dual reciprocity method, DRM) är en vidareutveckling av BEM och omfattar en smartare lösning vid ansättande av vissa randvillkor. Även om metoden fortfarande är under utveckling har det visat sig att DRM är väldigt stabil i tiden, dvs ett längre tidssteg än brukligt för FEM är möjligt att använda (Kovarik, 2000).

4.6 KARAKTERISTISKA KURVMETODEN

Karakteristiska kurvmetoden (method of characteristic curves, MOC) är en partikelmodell, som arbetar parallellt med en dispersiv respektive advektiv lösning av transportekvationen (ekv 2.23; Kovarik, 2000). Metoden förutsätter att ett flödesfält är beräknat sedan tidigare med en annan metod. För att därefter beräkna föroreningstransporten utelämnas i ett inledande skede den advektiva delen av transportekvationen, vilket leder till att en symmetrisk matris erhålls. Vanligtvis sker denna beräkning med FDM. Genom integration över ett litet område längs flödets riktning beräknas därpå den advektiva verkan på transporten. Det görs via referenspartiklar som fördelas enhetligt till varje element. Varje partikel förflyttas längs det beräknade flödesfältet och verkar som ett slags masscentrum med definierad koncentration. Koncentrationen förändras kontinuerligt allteftersom partiklarna rör sig och förändringen beror på den icke-advektiva lösningen på transportekvationen.

MOC lämpar sig väl då Peclet-talet är stort, eftersom inga oscillationer uppstår och knappt någon numerisk dispersion. Men metodens precision är avhängig rutnätets eller elementens upplösning samtidigt som antalet partiklar i varje ruta eller element har betydelse. Mycket datorkraft går åt till att hålla reda på varje partikel och då särskilt vid randen. Ingen partikel får passera en icke-permeabel rand och nya partiklar måste tillföras vid infiltrationsområden. Det bör noteras att varje partikel som används i metoden bara tjänar som ett medel att beräkna transporten och inte representerar själva föroreningen.

För att lösa jämviktskontrollerad sorption förekommer två olika metoder. I första metoden minskas antalet partiklar slumpmässigt med en viss sannolikhet. Metoden har dock inte varit särskilt framgångsrik eftersom den kräver ett stort antal partiklar i utgångsläget för att inte förlora precision. I den andra metoden ansätts i stället en massa till varje partikel. Massan antas avta exponentiellt i det linjära fallet. Vid olinjär sorption krävs ett andra rutnät med celler. I varje tidssteg beräknas då koncentrationen och i varje cell beräknas en retardationsfaktor (ekv 2.32), som korrigerar hastigheten och dispersionen.

4.7 RANDOM WALK METHOD

Till skillnad mot MOC representerar varje referenspartikel i ”random walk method” (RWM) föroreningens kvantitet och varje partikel representerar samma mängd förorening. I likhet med MOC förutsätter RWM att ett flödesfält är beräknat sedan tidigare och partiklarna förflyttas längs flödesfältet. Varje partikels position bestäms i varje tidssteg genom att till advektionstermen addera en dispersionsterm som

slumpmässigt beräknas utifrån en normalfördelning. Som tidigare lagts fram i avsnitt 2.3.3 är dispersion normalfördelad, vilket utnyttjas i RWM.

Fördelen med RWM är att algoritmen är enkel och metoden lämpar sig för såväl advektiv som dispersiv transport, d v s Peclet-talet spelar mindre roll. Däremot uppstår viss numerisk dispersion i faser då antalet partiklar i varje element ska beräknas. Denna dispersion blir mer betydande ju större cellstorleken är. Cellstorleken kan emellertid inte göras godtyckligt liten eftersom statistiska metoder inte kan hantera infinitesimal storlek. Precis som för MOC kräver RWM varsamhet vid hanteringen av randvillkoren. Nackdelen är att en noggrann lösning kräver ett stort antal partiklar i beräkningarna, vilket skapar ett stort behov av datorkraft. Detta gäller i synnerhet om dispersionskoefficienten är stor.

Flödesfältet beräknas vanligtvis med FDM. Problemet med denna metod och även med FEM är att alla partiklar inom ett block tilldelas samma hastighet. Kovarik (2000) anser att den mest effektiva metoden att bestämma hastigheten i en godtycklig punkt är randelementmetoden. Metoden har på senare tid börjat användas i kombination med RWM.

Jämviktskontrollerad sorption löses som för MOC, medan icke-jämviktskontrollerad sorption kan hanteras med hjälp av slumpstal och sannolikheter. Partiklarna delas in i två grupper, där den ena gruppen innehåller partiklar i löst form och den andra gruppen adsorberade partiklar. För varje partikel genereras ett slumpstal som, om det är mindre än sannolikheten för sorption, leder till att partikeln överförs till den andra gruppen (Kovarik, 2000). Första ordningens kinetiska reaktioner kan också simuleras.

En metod som liknar RWM är under utveckling och kallas ”Walker diffusion method” (WDM; van Sichen, 2002). Med WDM digitaliseras det porösa mediet i öppna och slutna pixlar eller voxlar (pixel i tre dimensioner), som motsvarar porutrymme respektive icke-permeabelt material. Digitaliseringen svarar mot den struktur det aktuella mediet har och ger indirekt ett mått på den hydrauliska konduktiviteten. En partikel förflyttas därefter genom de öppna pixlarna, beroende på sannolikheter. Efter flera simuleringar uppträder ett mönster var flest partiklar rör sig, vilket ger en bild av spridningen.

4.8 SAMMANFATTNING

I tabell 4.1 och 4.2 sammanfattas olika metoders fördelar och nackdelar.

Tabell 4.1. Jämförelse mellan olika numeriska metoder för grundvattenmodellering (efter Kovarik, 2000).

Egenskap	Metod			
	FDM	FEM	BEM	DRM
Passning av geometrisk form	Dålig	Bra	Bra	Bra
Ansättande av randvillkor	Dålig passning	Bra passning	Bra passning	Bra passning
Hantering av inhomogeniteter	Bra	Bra	Bara styckvis homogena områden	Bara styckvis homogena områden
Punktkällor	Problem	Problem	Inga problem	Inga problem
Plant tillflöde (nederbörd)	Inga problem	Inga problem	Problem vid 2D, men ej 3D	Inga problem
Balans Q_{in} - Q_{ut}	Inga problem	Problem	Inga problem	Inga problem
Beräkning av flödes hastighet	Dålig	Beror på typ av element	Bra	Bra
Indatamängd	Relativt låg	Hög, kräver speciell mjukvara	Något högre än FDM	Något högre än FDM
Matrissystem	Bandade, symmetriska	Bandade, symmetriska	Fulla, osymmetriska	Fulla, osymmetriska
Antal ekvationer	Mycket stort	Stort	Litet	Litet
Matrisoptimering	Enkelt	Nödvändigt och svårt	Onödigt	Onödigt
Beräkning av delmatriser	Enkelt	Beror på typ av element	Komplicerat	Komplicerat

Tabell 4.2. Jämförelse mellan olika numeriska metoder använda i transportmodellering (efter Kovarik, 2000).

Egenskap	Metod			
	FEM	DRM	MOC	RWM
Oscillationer	Förekommer	Förekommer	Inga	Inga
Numerisk dispersion	Förekommer	Förekommer	Bara begränsad	Bara begränsad
Advektion dominerande term	Svårt att lösa	Svårt att lösa	Inga problem	Inga problem
Dirichlets randvillkor*	Inga problem	Inga problem	Inga problem	Problem

*) Dirichlets randvillkor används då den hydrauliska totalpotentialen är känd.

5. MODELLVERKTYG

5.1 VAL AV MODELL

I USA gjordes 1994 en inventering av vilka modeller som används av forskare, myndigheter, institut och konsulter (ASCE, 1996). Redan då påträffades närmare 400 olika modellverktyg inom grundvatten- och spridningsmodellering. Det konstaterades att stokastiska modeller inte hade använts särskilt frekvent i kommersiella sammanhang medan inversmodellering hade fått större gehör.

Modellerna kan karakteriseras enligt tre huvudkriterier efter vilka de är uppbyggda (ASCE, 1996):

- Modellens avsedda användningsområde. Kriteriet kan indelas i prediktion av framtida betingelser, beslutsunderlag samt parameteridentifikation via kalibrering eller stokastisk modellering.
- Modellens funktionella kapacitet, vilket omfattar huruvida modellen löser de styrande ekvationerna med avseende på flöde, masstransport, energiflöde eller en kombination av dessa.
- Modellens simuleringsförmåga, vilket kan indelas i tre underkategorier: För det första hur akviferens och grundvattnets fysiska, kemiska och biologiska karakteristik representeras. För det andra hur många dimensioner modellen arbetar i och för det tredje vilken lösningsteknik modellen använder.

Ett antal internationella modellvaliderings- och programverifieringsprojekt har genomförts för grundvattenströmningsmodeller (HYDROCOIN) och för kemiska modeller (CHEMVAL; Naturvårdsverket, 1997). En slutsats från dessa projekt är att det inte finns något enskilt modellverktyg som kan sägas vara generellt bättre än de andra. Däremot konstateras att det är viktigt att programanvändaren har insikt i de matematiska och numeriska metoder som används för att lösningarna med säkerhet ska bli riktiga. En annan slutsats är att det inte finns några generellt validerade modeller, utan enbart modeller validerade med olika datauppsättningar för samma modellområde. Validering har således ersatts av själva processen att nå trovärdighet och istället för validering används ofta känslighetsanalys (Naturvårdsverket, 1997).

Felkällorna till en modell kan delas upp i två kategorier där den ena kategorin omfattar fel behäftade med den numeriska metoden och den andra omfattar fel kopplade till indata. I praktiken kan dock större delen av felkällorna förklaras genom kvaliteten på indata, vilket leder till att den numeriska metoden får underordnad betydelse. Är dessutom mängden indata begränsad, vilket ofta är fallet, har sällan den numeriska metoden avgörande betydelse (Naturvårdsverket, 1997). I allmänhet väljs en modell ut utifrån följande kriterier (ASCE, 1996):

- modellens tillämpbarhet på olika problem
- modellens användbarhet, d v s att de ekvationer som används för att lösa problemen är relevanta och att parametrarna är lätta att uppskatta eller bestämma
- modellens användarvänlighet och kvaliteten på olika tilläggsmoduler till modellen, t ex bra resultatpresentation
- teknisk support vilket inkluderar bra dokumentation
- modellens förmåga att ge trovärdiga lösningar.

I valet av modellverktyg kan det alltså, istället för den numeriska metoden, vara avgörande hur kompatibla indata är med modellen och i vilken form utdata levereras. Större delen av kostnaden för en modellering idag ligger nämligen på tolkning och beredning av indata och inte på modellbygge och simulering. (Naturvårdverket, 1997).

5.2 EXEMPEL PÅ GRUNDVATTEN- OCH SPRIDNINGSMODELLER

Översiktligt kan modeller indelas i olika problemområden:

- grundvattenströmning
- föroreningsspredning (advektion, dispersion och sorption)
- kemiska modeller
- riskbedömning (exponering och toxiska effekter)

Nedan följer ett antal exempel på modellverktyg som är relativt vanligt förekommande. För en mer komplett lista hänvisas till Internetadresser enligt tabell 5.1. Program som enbart är avsedda för hydrogeologiska frågeställningar och inte kan kopplas till en spridningsmodell finns inte med i urvalet.

Tabell 5.1. Förteckning över intressanta länkar med företag eller organisationer som levererar modellverktyg eller fungerar som nätverk.

Leverantör eller organisation	Adress
American Society of Civil Engineers (ASCE)	http://www.emrl.byu.edu/gicac/gw.html
Geo-slope International	http://www.geo-slope.com/
Geotechnical and Geoenvironmental Software Directory	http://www.ggsd.com/
Environmental Modeling Systems Inc.	http://www.ems-i.com/home.html
International Groundwater Modeling Center (IGWMC)	http://typhoon.mines.edu/
Scientific Software Group	http://www.scisoftware.com/
U.S. Environmental Protection Agency	http://www.epa.gov
U.S. Geological Survey	http://water.usgs.gov/software/

5.2.1 Modflow

Modflow tycks vara det mest använda simuleringsprogrammet för grundvattenflöde. En sökning på Modflow i Science citation index från år 1990 och framåt resulterade i 114 träffar. Modflow betecknas som en flödesmodell då den beräknar totalpotential och flödesfält utifrån ekvation 2.3 och 2.15. Modflow utvecklas av U.S. Geological Survey och är en finit differensmodell, som kan hantera mättad strömning i tre dimensioner. Modflow som kod är fritt tillgängligt men säljs oftast i kombination med ett användargränssnitt. Koden är uppbyggd i moduler, vilket underlättar för egna tillägg.

5.2.2 Modpath

Modpath är utvecklat av USGS för att användas tillsammans med Modflow. Lösta partiklars advektion beräknas via referenspartiklar som följer det av Modflow beräknade strömningsfältet. I tre dimensioner kan partiklarnas förflyttning simuleras både framåt och bakåt i tiden. Programmet använder sig av en kombination av numeriska och analytiska lösningar. Tre artiklar med Modpath påträffades i Science citation index.

5.2.3 MT3D

MT3D har utvecklats i samarbete med University of Alabama och bygger på att ett flödesfält har genererats med Modflow. Modellen förutsätter att förändringar i föroreningskoncentration inte signifikant påverkar flödesfältet. Den kan hantera advektion, mekanisk dispersion, sorption, radioaktivt sönderfall, biologisk nedbrytning samt kemiska reaktioner i tre dimensioner i mättad zon. I beräkningarna används både FDM och partikelmetoden MOC. Eftersom den generella lösningen ges explicit är MT3D mindre lämpligt för dispersionsdominerade problem (ASCE, 1996). Modellen kan inte hantera densitetsstyrd transport. 15 titlar återfanns i Science citation index. Koden är uppbyggd i en modulstruktur, vilket underlättar för egna tillägg.

5.2.4 RT3D

Som ett komplement till MT3D har RT3D för hantering av flera ämnen på en gång utvecklats. Beräkningarna i RT3D bygger på resultat från Modflow och MT3D och lösningen presenteras i tre dimensioner. RT3D har integrerats med Bioplume som också finns som en fristående modell (avs 5.2.8). Möjlighet finns också att som användare implementera egen reaktionskinetik. En artikel återfanns i Science citation index.

5.2.5 Femwater

Femwater baseras på finita elementmetoden och lämpar sig för såväl hydrogeologiska problem som för densitetsberoende föroreningsspridning. Modellen har utvecklats i anslutning till EPA och kan modellera både mättad och omättad strömning i tre dimensioner. En sökning bland artiklar genererade sju träffar.

5.2.6 Mike She

Mike She utvecklas av Dansk Hydraulisk Institut (DHI). Modellen använder finita differenser och kan generera grundvattenflöde i 3-D samt omättat flöde i vertikal led. För att simulera föroreningsspridning kan en advektion-dispersionsmodul, en geokemisk modul samt en modul för biologisk nedbrytning kopplas till. En sökning i Science citation index gav 20 träffar. Modellen har stundom kritiserats för att den kräver alltför mycket indata. En fördel är att modellen kan länkas till ArcView och direkt till databaser istället för mer traditionell import av anpassade datafiler.

5.2.7 Seep/W och Ctran/W

Seep/W utvecklas av ett kommersiellt företag i USA som heter Geo-Slope International. Modellen arbetar med FEM och kan beräkna omättat flöde i 2-D samt mättat flöde axelsymmetriskt i 3-D. Ctran/W kan kopplas till Seep/W för att simulera föroreningsspredning. De processer som kan beräknas är advektion, hydrodynamisk dispersion, sorption samt radioaktivt sönderfall. Ctran/W ansätter partiklar för att representera förorening i varje element. En sökning bland artiklar genererade inga träffar för något av programmen.

5.2.8 Bioplume II-III

Bioplume är en 2-D finit differensmodell som använder MOC för att beräkna föroreningsspredning. Modellen är avsedd för lösta organiska substanser och kan simulera advektion, mekanisk dispersion, sorption, jonbyte och såväl aerob som anaerob nedbrytning av dessa. Programmet har utvecklats i samarbete med U.S. Geological Survey. En artikelsökning på Bioplume resulterade i sju träffar.

5.2.9 Bioscreen

Bioscreen är ett Microsoft Excel-baserat modellverktyg fritt tillgängligt för nedladdning på Internet. Applikationen har utvecklats av Air Force Center for Environmental Excellence. Det är en tredimensionell analytisk modell som kan hantera advektion, mekanisk dispersion, sorption och biologisk nedbrytning. Inga träffar genererades vid sökning i Science citation index.

5.2.10 Sesoil

Sesoil är exempel på en modell som kan hantera lättflyktiga organiska föroreningar i den omättade zonen. Modellen kan hantera föroreningskoncentration i faserna vatten, jord och luft ned till grundvattenytan. Hänsyn tas till förångning, sorption, katjonbyte, biologisk nedbrytning, hydrolys samt komplexbildning. Fyra träffar erhöles i Science citation index.

5.2.11 Hydrus-2D

Hydrus-2D är ett Windows-baserat modellverktyg utvecklat vid U.S. Salinity Laboratory. Modellen bygger på en tvådimensionell finit elementmetod och beaktar advektion, hydrodynamisk dispersion, sorption, förångning, flerämnestransport samt nedbrytning i mättad och omättad zon. I Science citation index erhöles tio träffar.

5.2.12 Hydrogeochem 2

Hydrogeochem är en modell bestående av två moduler: en hydrogeologisk och en geokemisk modul. I såväl omättad som mättad zon kan advektion, hydrodynamisk dispersion, sorption, och jämviktsberäkningar utföras för flera ämnen samtidigt. Fyra artiklar påträffades i Science citation index.

5.2.13 Phreeqc

Phreeqc är ett fritt tillgängligt program som utvecklats med resurser från USGS och OECD:s Nuclear Energy Agency. Programmet är uppbyggt kring en databas, som kan kompletteras med egna värden, och beräknar kemiska jämvikter i vatten- och mineralsystem utgående från data på jämviktskonstanter och totalhalter. Phreeqc är en analytisk modell som kan beräkna pH, redox-potential och massbalans samt utföra

kemisk speciering utifrån kemiska reaktioner. AquaChem är ett användargränssnitt utvecklat för Phreeqc. 31 artiklar påträffades efter sökning i Science citation index.

5.2.14 Minteq

Minteq är en geokemisk modell utvecklad vid EPA. Modellen beräknar jämvikt mellan ämnen i löst och fast fas samt gasfas och inkluderar en databas med termodynamiska data. Minteq kan också användas för att beräkna sorptionskoefficienter (avs 2.4.1). En sökning på Minteq i Science citation index resulterade i elva artiklar.

5.3 EXEMPEL PÅ PROGRAMPAKET

Integrationen mellan spridningsmodeller och geografiska informationssystem (GIS) har blivit bättre de senaste åren. En anledning är att en stor del av de indata som krävs till modellerna finns i form av databaser. Programmen är gjorda så att databaserna kan importeras i GIS-format till modellen. I Sverige finns framför allt två frekvent använda programpaket som levererar ett användargränssnitt till modeller som Modflow och MT3D. Det är GMS och Visual Modflow. Enbart koderna till modellerna är fritt tillgängliga medan användargränssnitten kräver en investering på runt 10 000 kronor eller mer beroende på paketets omfång.

5.3.1 GMS

GMS eller Groundwater Modelling System är ett omfattande programpaket som utvecklas vid Brigham Young University i Utah, USA. GMS kan hantera förorenings-spridning i mättad och omättad zon. De modeller som ingår är Modflow, Modpath, MT3D, RT3D, Femwater, Seep2D, Seam3D, Utchem, Pest och Ucode. Användargränssnittet består i sin tur av flera moduler, däribland en modul för stokastisk modellering. Vid inköp står det fritt att bestämma hur omfattande programpaketet ska vara. År 2003 kostade ett komplett GMS-paket \$6950.

5.3.2 Groundwater Vistas

Groundwater Vistas använder de modellverktyg som är utvecklade i anslutning till Modflow och stödjer förutom Modflow även Modpath, MT3D och RT3D och Pest. Möjlighet finns till tredimensionell simulering av förorenings-transport i mättad zon. En tilläggsmodul till det ordinarie programpaketet medger stokastisk modellering. I början av år 2003 kostade ett komplett paket \$1425.

5.3.3 PMWIN

PMWIN eller Processing Modflow omfattar förutom de modellkoder som Groundwater Vistas och Visual Modflow gör, även MOC3D. Tidigare var PMWIN gratis, men numera kostar programvaran \$1595.

5.3.4 Visual Modflow

Visual Modflow använder samma modellverktyg som Groundwater Vistas men utvecklas av Accent Software, som tillhör Scientific Software Group i Utah, USA. Visual Modflow medger tredimensionell simulering i mättad zon. Ett komplett paket kostade år 2003 \$2865.

6 SLUTSATSER

I valet av modell och numerisk metod har det stor betydelse huruvida advektion eller dispersion dominerar föroreningstransporten. Olika metoder lämpar sig för endera fallet.

Både när det gäller den rena advektion-dispersionsekvationen (ekv 2.23) och för transportekvationen (ekv 2.28), som inkluderar kemiska reaktioner, finns två huvudsakliga strategier. Ena strategin innebär att hela ekvationen i princip beräknas i ett steg. Den andra strategin innebär istället att ekvationerna sönderstyckas i olika delar, vilka beräknas parallellt eller sekventiellt. Det senare tillvägagångssättet möjliggör att exempelvis en geokemisk modell kan integreras med en hydrogeologisk modell. Samtidigt blir beräkningarna mindre komplicerade och behovet av datorkraft minskar. Som det ser ut idag förefaller det senare alternativet vara mest fördelaktigt.

I mättad zon finns flera metoder utvecklade för att hantera tredimensionella problem. Processer i den omättade zonen är däremot svåra att beskriva med en numerisk modell till följd av flera icke-linjära samband. Idag finns framför allt en- och tvådimensionella modeller. Avgörande för val av modell i omättad zon avgörs därför till stor del av i vilken riktning ämnet kan förväntas sprida sig.

Bland de hundratals modeller som finns kan inget enskilt modellverktyg sägas vara generellt bättre än något annat. Snarare än de fel som är behäftade med modellverktygets numeriska metoder, är det kvaliteten på indata som identifieras vara av störst betydelse. I valet av modellverktyg kan det också vara avgörande hur kompatibla indata är med modellen och i vilken form utdata levereras. Det är också en fördel om modellens programkod är tillgänglig eller att egna moduler kan kopplas till modellen.

REFERENSER

LITTERATUR

- American Society of Civil Engineers (1996). Quality of Ground Water – Guidelines for Selection and Application of Frequently Used Models. ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No. 85. ASCE, USA.
- Carlsson, L. och Gustafson, G. (1991). Provpumpning som geohydrologisk undersökningsmetodik. Byggforskningsrådet R66:1991.
- Domenico, P.A. och Schwartz, F.W. (1998). Physical and chemical hydrogeology. 2:a upplagan, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Feyen, J. et al (1998). Modelling water flow and solute transport in heterogeneous soils: a review of recent approaches. Journal of Agricultural Engineering Research. 70(3):231-256.
- Freeze, R. A. och Cherry, J. A. (1979). Groundwater. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- van Genuchten, M.T. och Simunek, J. (1996). Evaluation of pollutant transport in the unsaturated zone. In: Rijtema, P.E. och Elias, V. (eds). Regional approaches to water pollution in the environment. Kluwer, Dordrecht., s 139-172.
- Grifoll, J. och Cohen, Y. (1996). Contaminant migration in the saturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. Journal of Contaminant Hydrology. 23(3):185-211.
- Gustafsson, J.P. et al. (2000). Mark- och vattenkemi – Teori. Avdelningen för markkemi och jordmånlära, Institutionen för markvetenskap, SLU, Uppsala.
- Hartmann, A. et al. (1998). Cation exchange processes in structured soils at various hydraulic properties. Soil and Tillage Research. 47(1-2):67-72.
- Kovarik, K. (2000). Numerical models in groundwater pollution. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Tyskland.
- Nassar, I.N. och Horton, R. (1999). Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media: 1. Theoretical development. Journal of Hazardous Materials. 69(2):151-167.
- Naturvårdsverket (1994). Vägledning för miljötekniska undersökningar – Del 1: Strategi. Naturvårdsverket Rapport 4310.
- Naturvårdsverket (1995). Föroreningar i deponier och mark – ämnens spridning och omvandling. Naturvårdsverket Rapport 4473.
- Naturvårdsverket (1997). Modeller för miljögeotekniska tillämpningar. Naturvårdsverket Rapport 4836.
- Ng, C-O. (1999). Macroscopic equations for vapor transport in a multi-layered unsaturated zone. Advances in Water Resources. 22(6):611-622.
- Niaz, M. et al. (1996). State-of-the-art review of bioremediation studies Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control. 31(7):1547-1574.
- Olsthoorn, T.N. (1999). A comparative review of analytic and finite difference models used at the Amsterdam Water Supply. Journal of Hydrology. 226(1999):139-143.

Pinder, G.F. (2002). Groundwater modelling using geographical information systems. John Wiley & Sons, Inc. New York.

Russo, D. (1998). A note on the velocity covariance and transport modelling in partially saturated heterogeneous porous formations of two- and three-dimensional structures. *Advances in Water Resources*. 21(1998):251-258.

Sahimi, M. (1995). Flow and transport in porous media and fractured rock. VCH, Weinheim, Tyskland.

Saripalli, K.P. et al (2001). Changes in hydrologic properties of aquifer media due to chemical reactions: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 31(4):311-349.

Schroth, M.H. (1998). Multifluid flow in bedded porous media: laboratory experiments and numerical simulations. *Advances in Water Resources*. 22(2):169-183.

van Sichen, C.D. (2002). Walker diffusion method for calculation of transport properties of finite composite systems. *Physical Review E*. 65(026144):1-6.

Sinke et al. (1998). Effects of a fluctuating water table: column study on redox dynamics and fate of some organic pollutants. *Journal of Contaminant Hydrology*. 33(1-2):231-246.

Strack, O.D.L. (1999). Principles of the analytic element method. *Journal of Hydrology*. 226(1999):128-138.

Xu, T et al. (1999). Modeling of non-isothermal multi-component reactive transport in field scale porous media flow systems. *Journal of Hydrology*. 214(1-4):144-164.

MUNTLIG REFERENS

Niemi, Auli (2000). Universitetslektor i grundvattenmodellering vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet.