

# Datering af grundvand og grundvandsforurening

Har vand en alder? Det kan måske lyde som et filosofisk spørgsmål, men der går i hvert fald et antal år fra regnen falder til vi pumper vandet op af undergrunden og drikker det. Spørgsmålet er så, om det er muligt at bestemme denne periode, og om den kan bestemmes så præcist, at man kan bruge en aldersbestemmelse til at sige noget om alderen af en forurening i en vandværksboring.

CHRISTIAN NYROP ALBERS,  
RASMUS JAKOBSEN, JENS AAMAND,  
KLAUS HINSBY, JACOB KIDMOSE &  
PETER VAN DER KEUR

I Danmark kommer al vores drikkevand fra grundvandet og det er derfor vores vigtigste naturressource, som vi undersøger på kryds og tværs for at sikre, at det har en kvalitet, der gør at det kan drikkes nu og i fremtiden. Det er også relevant at vide, hvor gammelt det vand vi drikker er – altså hvor lang tid der er gået fra nedbøren, nåede grundvandet til det pumpes op igen som drikkevand. Grundvandet, som anvendes til drikkevand kan være så gammelt (> 60 år), at der ingen eller kun meget lille risiko er for forurening – eller så ungt (< 60 år), at der er en betydelig risiko for forurening, f.eks. med pesticider og nitrat. Det meste af det vand vi drikker, formodes at have en alder på 10-100 år, men der findes også ældre grundvand i Danmark, noget endda helt tilbage fra sidste istid.

Hvis man kender vandets alder, kan man også afgrænse, hvornår en forurening af grundvandet er opstået. Finder man fx i dag et pesticid i grundvand, som kan dateres til at være dannet for ca. 25 år siden, kunne man formode, at pesticidet også blev sprøjtet på marken for ca. 25 år siden, og dermed repræsenterer den regulering for brug af pesticider man havde i midt i halvfemserne. Som det vil fremgå af denne artikel, er det dog ikke helt så enkelt. Med udgangspunkt i et konkret ek-

sempel, hvor vi har forsøgt at aldersbestemme to pesticidforureninger i en aktiv drikkevandsboring /1, 2/, vil vi her gøre rede for, hvilke muligheder og begrænsninger der er, når man ønsker at aldersbestemme forurenet grundvand i drikkevandsboringer med lange filtre.

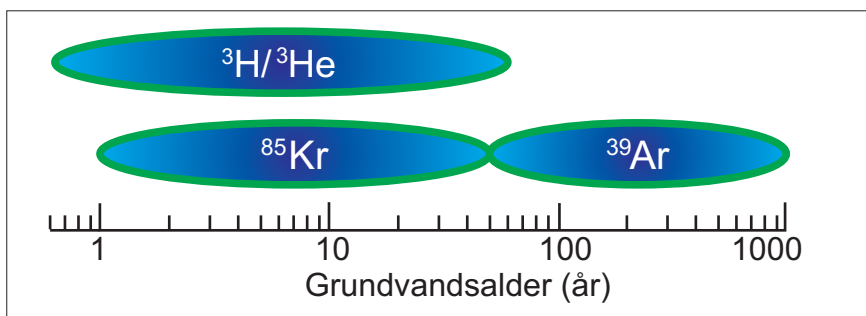
## Aldersdatering af grundvand

De fleste af de metoder man i dag bruger til at bestemme grundvandets alder, er baseret på måling af "naturligt" forekommende radioaktive sporstoffer fx. tritium ( $^3\text{H}$ ), argon-39 ( $^{39}\text{Ar}$ ) og krypton-85 ( $^{85}\text{Kr}$ ). Tritium og argon-39 dannes ved kosmisk stråling i atmosfæren, mens krypton-85 undslipper til atmosfæren fra atomkraftværker. Fælles for dem alle er, at man kender koncentrationen i atmosfæren, hvor de bliver opløst og går i ligevægt med regnvandet. Sporstofferne er radioaktive og henfalder så koncentrationen i

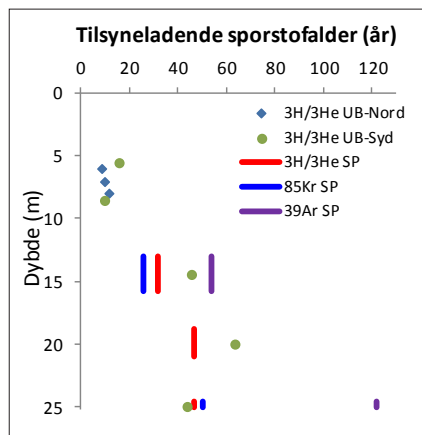
grundvandet falder med tiden. Det vil sige, at jo lavere koncentrationen er i grundvandet, jo ældre er vandet. For tritium måler man også henfaldsproduktet helium-3, hvilket giver en mere præcis måling. Som det ses af figur 1, er sporstofferne hver især egnede til at bestemme forskellige aldre, således bruges argon-39 til bestemmelse af alderen af op til 1000 år gammelt vand, mens tritium/helium-3 og krypton-85 anvendes til det unge vand (ynge end ca. 60 år).

## Datering af grundvand i drikkevandsboringer

Drikkevandsboringer har generelt lange vandindtag, hvilket er et problem når man ønsker at aldersdatere grundvandet. Alderen varierer nemlig med dybden, typisk med det yngste vand øverst i grundvandsmagasinet. Derfor er det vand der pumpes op en blanding af vand



Figur 1. Oversigt over de sporstoffer (isotoper), som vi har anvendt til aldersbestemmelse af grundvand og det aldersspænd, de enkelte sporstoffer dækker. Ved  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden måler man både moderstoffet  $^3\text{H}$  og henfaldsproduktet  $^3\text{He}$ .  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  har halveringstider på hhv. 12,3, 10,7 og 268 år. Udover de viste findes der både radioaktive og stabile isotoper der kan datere op til en million år gammelt grundvand /3, 4/. Gentegnet del af figur i /4/



Figur 2. Alder af grundvand i drikkevands- og undersøgelsesboringerne baseret på måling af  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  (for  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  dog kun i top og bund af selve drikkevandsboringen). Da prøverne fra separationsprøvetagningen (SP) repræsenterer et interval, er disse angivet som lodrette streger. Intervallets længde er afhængig af indstrømningsfordelingen, vist på fig. 3, og ydelsen på prøvetagningspumpen. UB = undersøgelsesboring.

med forskellige aldre (og indhold af pesticider). I det konkrete eksempel var indtaget 12 meter (13-25 meter under terræn) og vi udtog derfor vandprøver ved separationspumpning /5/. Princippet er, at der placeres én pumpe i toppen og én pumpe i bunden af boringen. Herefter pumpes der samtidig fra de to pumper, så der etableres et horisontalt vandskel inde i boringen. Placeringen af vandskellet er betinget af forholdet mellem ydelsen på de to pumper. Vand der strømmer ind i boringen over vandskellet, strømmer opad til den øvre pumpe, mens vand der strømmer ind i boringen under vandskellet, strømmer nedad til den nedre pumpe. Når vandskellet er fundet med en strømningsmåler, placeres en mindre prøvetagningspumpe her og der kan udtages en vandprøve fra en veldefineret dybde.

Udover den dybdespecifikke prøvetagning i selve drikkevandsboringen, etablerede vi undersøgelsesboringer i et par meters afstand syd og nord for drikkevandsboringen, dels for at få mere terrænnære vandprøver og dels for

at få bekræftet, at separationspumpningen virkede.

Sporstofanalyserne viste som ventet, at det øverst beliggende vand fra undersøgelsesboringerne (6-9 m dybde) var yngre end vandet i selve drikkevandsboringen (13-25 m dybde), men også at vandets alder i drikkevandsboringen steg med dybden (figur 2). De to sporstoffer til datering af ungt vand viste sammenlignelige værdier, mens sporstoffet  $^{39}\text{Ar}$  viste en noget højere alder. Dette betyder, at vandet også indeholder en ældre komponent, altså at vandet i boringen er en blanding af ældre og yngre vand.

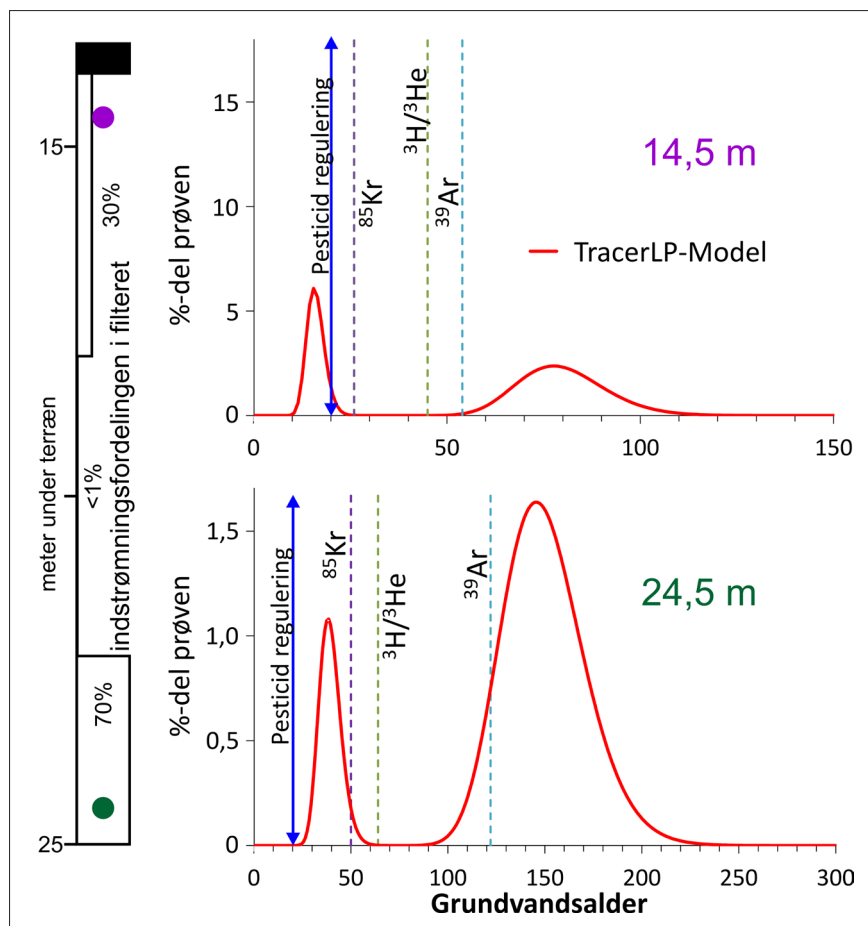
### Beregning af aldersfordelinger

Da sporstofanalyserne viste, at der var tale om blanding af vand med forskellige aldre både i toppen og bunden af drikkevandsboringen, udførte vi yderligere aldersberegninger med TracerLP-Model, et program udviklet af den amerikanske geologiske undersøgelse (USGS, /6/). Dette program udnytter alle tre sporstoffer og beregner fordelingen af vandalder i vandprøven, se figur 3. Beregningerne viste, at de observerede sporstofkoncentrationer kunne forklares ved en bimodal ("to-puklet") fordeling af grundvandsalder, således at der i toppen af boringen forekom en blanding af vand med aldre på henholdsvis 10-20 og 60-100 år, mens der i bunden af boringen forekom en blanding af vand med aldre på henholdsvis 30-50 og 100-200 år (figur 3).

### Partikelbanesimulering

Det er også muligt at estimere grundvandet alder ved hjælp af en hydrologisk model for vandstrømningen i grundvandsmagasinet /7/, eksempelvis ved at foretage såkaldte partikelbanesimuleringer. I en sådan model indgår den lokale geologi, dvs. fordelingen af ler, silt og sand i og omkring grundvandsmagasinet, og hvor godt eller dårligt vandet strømmer heri. I modellen indgår også informationer om, hvor meget af nedbøren der bliver til grundvand, og hvor meget vand der oppumpes fra den pågældende boring. Med disse data kan modellen simulere de baner grundvandet følger fra et givent sted i terrænet frem til drikkevandsboringen, og hvor lang tid rejsen tager. Vi har anvendt modellen således, at man følger vandpartikler, fra et dybdeinterval i indvindingen, og baglæns gennem grundvandsmagasinet, til det sted i terrænet, hvor disse partikler i sin tid infiltrerede til grundvandspejlet og beregner den tid rejsen har taget (vandpartikkelens alder).

Ud fra en eksisterende model for vandstrømningen i området omkring drikkevandsboringen, har vi simuleret alderen af vandet

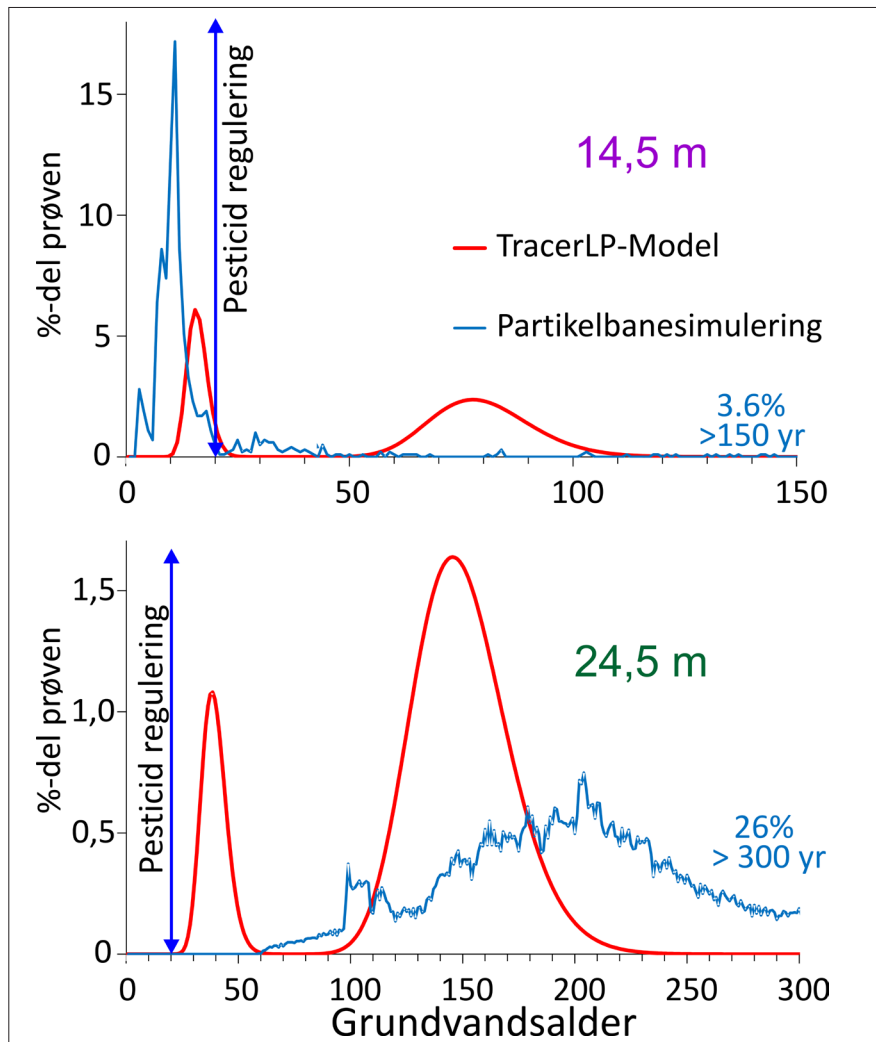


Figur 3. Aldersfordeling af vand i toppen og bunden af drikkevandsboringen beregnet ud fra måling af  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  (rød kurve), vist sammen med de tilsyneladende aldre bestemt ud fra koncentrationen af de enkelte sporstoffer (lodrette stiplede streger). Tidspunktet for pesticidreguleringen for de to modelpesticider, 1995, er angivet ved linjen med pile på. Til venstre i figuren ses et profil af vandindtaget (13-25 meter under terræn) med angivelse af indstrømningsfordeling, dvs. andelen af vand fra forskellige dybder, når der pumpes på boringen.

der strømmer ind i toppen og bunden af drikkevandsboringens filter (blå kurve i figur 4). Simuleringen viste som ventet en noget højere alder i bunden (24,5 m), men også en markant større spredning i alderen. I toppen (14,5 m) blev der beregnet aldre fra 2 til 444 år, med median- og middelaldrer på hhv. 11 og 22 år. Aldersfordelingen af det yngre vand (< 20 år) var nogenlunde som beregnet ud fra sporstofferne, men med en større andel (85% mod 34% baseret på sporstofferne). Til gengæld blev den 60-100 år gamle vandfraktion ikke tydeligt identificeret med partikelbanesimulering om end der blev beregnet noget vand med denne alder. I bunden af drikkevandsboringen blev der beregnet aldre fra 59–6243 år, med 90% af vandet i intervallet 107-582 år og med median- og middelaldrer på hhv. 217 og 280 år. Den 30-50 år gamle fraktion i bunden af drikkevandsboringen, som sporstofferne viste, blev altså ikke genfundet med partikelbanesimuleringen, men de to metoder var enige om at alt vandet i denne dybde var mere end 30 år gammelt. Den større spredning i de simulerede grundvandsaldrer sammenlignet med TracerLP-Modellen afspejler at den geologiske model, der ligger bag partikelbanesimuleringerne har noget af den naturlige heterogenitet indbygget. I realiteten må man faktisk forvente endnu større aldersspredning.

### Pesticidforureningers alder

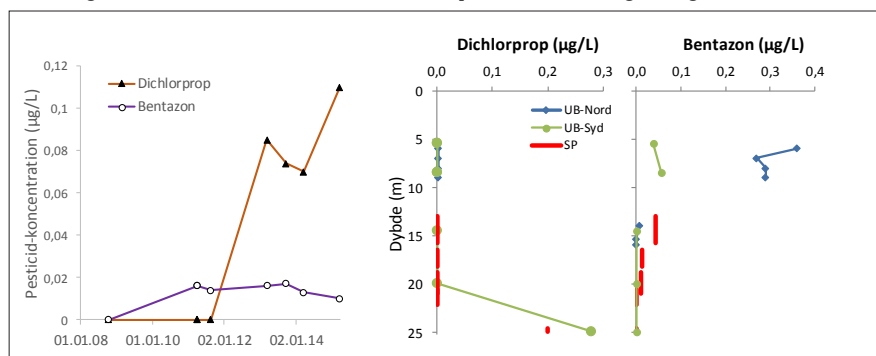
Drikkevandsboringen viste i perioden op til undersøgelsen et stigende indhold af pesticidet dichlorprop nær den lovmæssige grænseværdi på 0,1 µg/L og et tilsyneladende konstant indhold af pesticidet bentazon under grænseværdien (figur 5, venstre del). Begge pesticider anvendes til ukrudtsbekæmpelse og blev lovmæssigt reguleret i midten af 1990'erne af frygt for, at de skulle forurene grundvandet. Reguleringen betød at den landbrugsmæssige anvendelse af dichlorprop i Danmark stoppede mens bentazon blev reguleret så anvendelsen i landbruget blev begrænset. De dybdespecifikke vandprøver i drikkevandsboringen viste interessant nok, at de to pesticider aldrig optrådte samtidigt. Der var kun dichlorprop i den dybeste del af drikkevandsboringen, mens bentazon kunne måles ned til 20 m og koncentrationen faldt med dybden. I de højere beliggende undersøgelsesboringer i 6-9 m dybde var der mere bentazon end i drikkevandsboringen, og der var en langt højere koncentration et par meter nord for drikkevandsboringen end et par meter syd for denne (figur 5, højre del). Begge pesticider har egenskaber der gør, at de binder meget lidt til sedimenterne og dermed



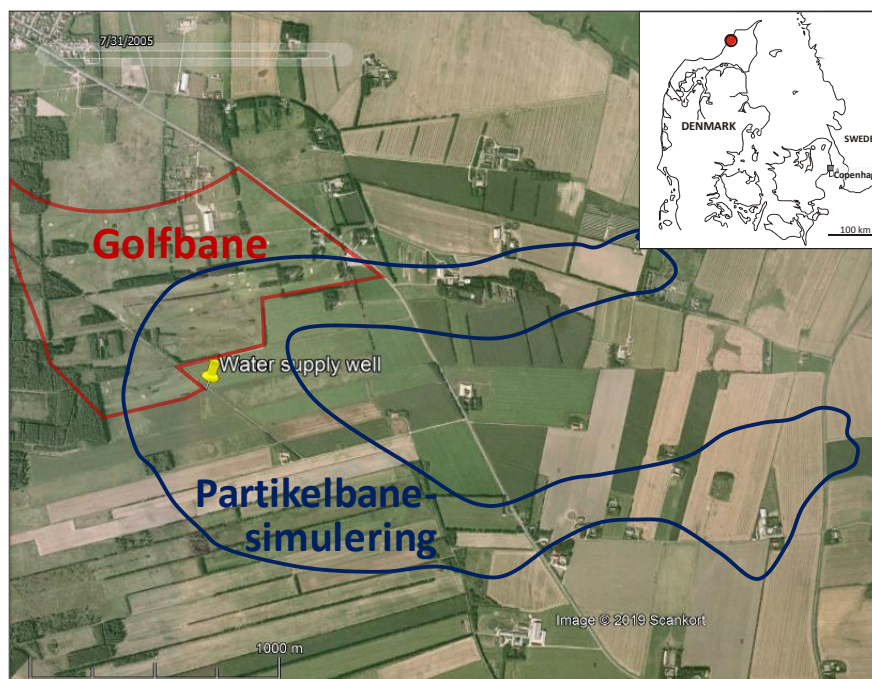
Figur 4. Aldersfordeling af vand i toppen og bunden af drikkevandsboringen beregnet ud fra partikelbanesimuleringer (blå kurve). Aldersfordeling baseret på sporstofferne (figur 3), er også vist til sammenligning (rød kurve).

nærmest ikke tilbageholdes, når de bevæger sig med vandstrømmen i grundvandsmagasiner. Det kan derfor antages, at disse pesticider bevæger sig med samme hastighed som grundvandet, og har samme alder som det vand de befinder sig i. For forureningsstoffer, der tilbageholdes, skal man indregne, at de bevæger sig langsommere gennem grundvandsmagasinet end vandet.

Øverst i drikkevandsboringen, hvor bentazonkoncentrationen var højest, viste sporstofanalyserne, at vandet var en blanding af ungt (<20 år) og gammelt (> 60 år) vand, det sidste fra før bentazon blev taget i anvendelse i 1970'erne. Da den gamle komponent af vandprøven således ikke kan indeholde bentazon, må pesticidet stamme fra den unge komponent fra efter reguleringen i 1995. Man kan



Figur 5. Venstre: Tidlig udvikling af koncentrationen af to pesticider i drikkevandsboringen filtersat fra 13-25 meter under terræn. Højre: Dybdespecifik koncentration af de samme to pesticider. Intervallet for separationspumpeprøverne (SP) er som i figur 2 angivet ved udstrækningen af de lodrette røde streger. UB = undersøgelsesboring.



Figur 6. Placering af den undersøgte drikkevandsboring (gul markering) med indvindingsopland beregnet ud fra partikelbanesimuleringen (markeret med blåt). Det meste vand stammer fra landbrugsarealer, men der er også beregnet et bidrag fra den nærliggende golfbane (afgrænset med rødt).

derfor fristes til at konkludere, at reguleringen ikke har virket. Det er dog ikke nødvendigvis landbrugsmæssig anvendelse, der er skyld i forureningen, da bentazon også må anvendes på golfbaner. Partikelbanesimuleringen viste netop, at der var et bidrag af vand til drikkevandsboringen fra en nærliggende golfbane (figur 5). At koncentrationen af bentazon i 6-9 m dybde var højest nord for drikkevandsboringen, hvor golfbanen ligger, understøtter at bentazonen kunne have en ikke-landbrugsmæssig oprindelse.

Det andet pesticid, dichlorprop, blev kun fundet i bunden af drikkevandsboringen, hvor vandet har en alder på > 30 år, se figur 4. Præcist hvor gammel denne forurening er, kan ikke vides, men den må være mindst 30 år gammel, og dermed fra før stoffet blev forbudt til landbrugsmæssig anvendelse, og i øvrigt fra før der blev etableret en golfbane i området (dichlorprop har også været anvendt på golfbaner).

I det konkrete eksempel kunne vi altså drage en række konklusioner om pesticidforureningernes alder og oprindelse på trods af en stor variation i alderen af grundvandet i drikkevandsboringen. Dette var muligt fordi vi havde inkluderet flere sporstoffer, havde foretaget dybdespecifik prøvetagning ved separationspumpning og havde kombineret dette med partikelbanesimuleringer. Det har altså været en ganske omfattende undersøgelse, hvilket dog må påregnes, hvis man vil aldersdatere en forurening i en drikkevandsboring.

## Konklusioner

Det konkrete eksempel har vist, at der kan være stor spredning på vandets alder i en drikkevandsboring (i det konkrete eksempel fra ca. 10 til flere hundrede år). Dette gjaldt også for vand prøvetaget dybdespecifikt i den forholdsvis terrænnære del af drikkevandsboringen, hvor spredningen dog var mindre. Det er vigtigt at bemærke, at drikkevandsboringens vandindtag har en forholdsvis kort længde (12 meter) og endvidere er placeret i en forholdsvis simpel og homogen geologi (hovedsageligt sandede aflejringer). Er geologien mere kompleks, må man forvente, en større opblanding af vand af forskellige aldre og oprindelse, hvilket vanskeliggør tolkningen af resultaterne, selv ved dybdespecifik prøvetagning. Aldersspredningen i drikkevandsboringer øges endvidere af at vandindvindingen trækker vand til boringen fra flere retninger, i modsætning til f.eks. en monitoringsboring, som sjældent er aktiv.

Vores undersøgelse har dog også vist, at aldersdatering kan være et nyttigt redskab i forureningsundersøgelser, fx i forbindelse med undersøgelser af pesticidreguleringers effekt på grundvandets kvalitet. Dybdespecifik prøvetagning gør det muligt at udtage vandprøver i en bestemt dybde i en drikkevandsboring med lang filtersætning, og indsnævrer det dybdeinterval hvor forureningen kan findes og intervallet for aldersspredningen i det forurenede vand. Uden dybdespecifikke prøver havde vandet været en blanding, både

med hensyn til alder og indhold af pesticider. Ved at kombinere analyse og tolkning af forskellige sporstoffer i dybdespecifikke vandprøver med dybdespecifikke partikelbanesimuleringer vil det i mange tilfælde være muligt at indsnævre både alder og geografisk oprindelse af en forurening.

## Referencer

- /1/ Aamand, J., Jakobsen, R., Hinsby, K., van der Keur, P., Sørensen, S.R., Albers, C.N., Pesticidreguleringens betydning for forekomst af pesticider i grundvand (PESTIFOR), Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 185, Rapport, Miljøstyrelsen 2020
- /2/ Jakobsen, R., Hinsby, K., Aamand, J., van der Keur, P., Kidmose, J., Purtschert, R., Jurgens, B.C., Sultenfuss, J., Albers, C.N., 2020; History and Sources of Co-Occurring Pesticides in an Abstraction Well Unraveled by Age Distributions of Depth-Specific Groundwater Samples, *Environmental Science and Technology*, 54: 158-165
- /3/ Hinsby, K.; Edmunds, W.M.; Loosli, H.H; Manzano, M.; Melo, M.T.C. & Barbecot, F. 2001a. The modern water interface: recognition, protection and development - Advance of modern waters in European coastal aquifer systems. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 189, 271-288.
- /4/ Suckow, A., 2014; The age of groundwater -- Definitions, models and why we do not need this term. *Applied Geochemistry*, 50: 222-230
- /5/ Nilsson B., Jakobsen R., Andersen L.J., 1995; Development and testing of active groundwater samplers, *J.Hydrol.*, 171 (3/4): 223-238.
- /6/ Jurgens, B.C., Böhlke, J.K., and Eberts, S.M., 2012; TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data: U.S. Geological Survey Techniques and Methods Report 4-F3, 60 p.
- /7/ Trolborg L, Refsgaard JC., Jensen KH, Engesgaard P and Hinsby K., 2008. Use of environmental tracers in hydrological modeling of complex aquifers. *J. Hydrol. Engineering ASCE*, 1037-1048.

CHRISTIAN NYROP ALBERS (cal@geus.dk) er Seniorforsker i miljøgeokemi, RASMUS JAKOBSEN (raj@geus.dk) er Seniorforsker i geokemi, JENS AAMAND (jeaa@geus.dk) er Professor i geomikrobiologi, KLAUS HINSBY (khi@geus.dk) er Seniorforsker i Hydrogeologi, JACOB KIDMOSE (jbki@geus.dk) er Seniorforsker i Hydrologi, PETER VAN DER KEUR (pke@geus.dk) er Seniorforsker i Hydrologi. Alle er ansat ved De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS), Øster Voldgade 10, 1350 Kbh. K

Projektet blev gennemført med støtte fra Miljøstyrelsens program for bekæmpelsesmiddelforskning. Dybdespecifik prøvetagning foregik i samarbejde med VandCenter Syd. Arbejdet er gennemført i samarbejde med Bremen Universitet, Bern Universitet og den amerikanske geologiske undersøgelse (USGS).