

Grundvandets kemi

- et vigtigt bidrag til indsatsplanlægningen

Af geolog, PhD Lone Mossin og geolog Henrik Olesen, Dansk Geofysik A/S

Grundvandets kemiske sammensætning indeholder information om, hvilke sedimentter grundvandet har været i kontakt med under nedsivningen, og hvilke processer der foregår i den umættede zone og i grundvandsmagasinet. Den kemiske sammensætning giver et indtryk af, hvor beskyttet grundvandsmagasinet er mod påvirkning fra jordoverfladen fx fra nedsivning af nitrat eller pesticider.

Amterne har fået pålagt at kortlægge de tilgængelige drikkevandsressourcer. Det skal bl.a. ske gennem udpegning af områder med særlige drikkevandsinteresser (OSD-områder). Der skal endvidere ske en afgrænsning af de arealer inden for OSD-områderne, som er særligt sårbare, og hvor der skal gøres en ekstra indsats for at beskytte fremtidens drikkevand. For disse følsomme arealer skal der derfor laves en indsatsplan, som fastlægger hvilke restriktioner og tiltag, der skal iværksættes for at sikre, at der også i fremtiden kan indvindes rent drikkevand. Sårbarheden vurderes ofte på baggrund af forskellige kortlægningsmetoder. Bl.a. kan arealerne kortlægges ved hjælp af geofysiske metoder, grundvandets trykforhold kan måles, der kan opstilles geologiske modeller og grundvandsmodeller, og endelig kan de grundvandskemiske forhold tolkes.

Grundvandskemiske analyser

I Danmark findes der mange analyser af grundvandets kemiske sammensætning. Disse analyser registreres flere forskellige steder. GEUS har vandanalyser fra vandværker over hele landet, som amterne har indberettet. Amterne har vandanalyser fra vandværkerne og andre større indvindere. Ved kommunen findes vandanalyser fra vandværkerne og enkeltvandsforsyningerne i de enkelte kommuner.

Endelig findes der på vandværkerne vandanalyser fra selve vandværket. Det er ofte nødvendigt at indsamle og systematisere analysedata fra både amt, kommune og vandværk for at sikre, at alle væsentlige analyser er til rådighed til den grundvands-



Borerig til udførelse af en drikkevandsboring. Til højre ses en loggingbil, hvorfra der udføres borehulslogging i det åbne hul med gammalog, resistivitetslog, induktionslog, fluid-resistivitetslog og spektral gammalog før borningsudbygning. (Foto: Henrik Andersen, Dansk Geofysik A/S)

kemiske tolkning. I mange tilfælde findes der kemiske analyser fra en boring både 20 og 30 år tilbage, hvilket giver en god mulighed for at følge den tidlige udvikling i vandkvaliteten.

Hvis vandanalyser skal bruges til grundvandskemisk tolkning, er det vigtigt at vide præcist, hvor i magasinet vandprøven kommer fra. Derfor skal man kende længden af det filter, som sidder i det vandførende lag. Hvis boringen er filtersat over et langt interval fx 15 eller 25 m, består vandprøven af vand fra flere niveauer i magasinet eller måske endog fra forskellige

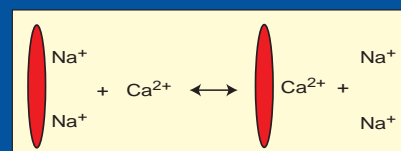
magasiner. Dette er u hensigtsmæssig, når de kemiske analyser anvendes til en grundvandskemisk tolkning. Derfor vil man ofte sortere de vandprøver fra, der er indsamlet fra lange filtre, og således primært arbejde med veldefinerede vandprøver. Samme forhold gør sig gældende, når der er tale om en boring med flere filtre på samme forerør.

Når man vurderer kemiske vandanalyser, skal man vide om det er analyser af vand taget direkte fra en boring, analyser af sammenblandet vand fra flere boreriger eller om det er analyser af drikkevand.

Ionbytning

Ved ionbytning forstås, at fx kationer, der er bundet til overfladen af lermineraller, udbyttes med kationer opløst i vandet, når vandet strømmer gennem sedimentet. Ved kontakt med lerlag som har meget Na bundet til overfladen af lerminerallerne, vil Ca fra vandet bindes til lerminerallerne, og Na frigives til væsken. Udbytningsprocessen er reversibel, hvilket betyder,

at hvis grundvandet senere påvirkes af havvand, vil Na igen adsorberes til leret, og Ca frigives til væsken.



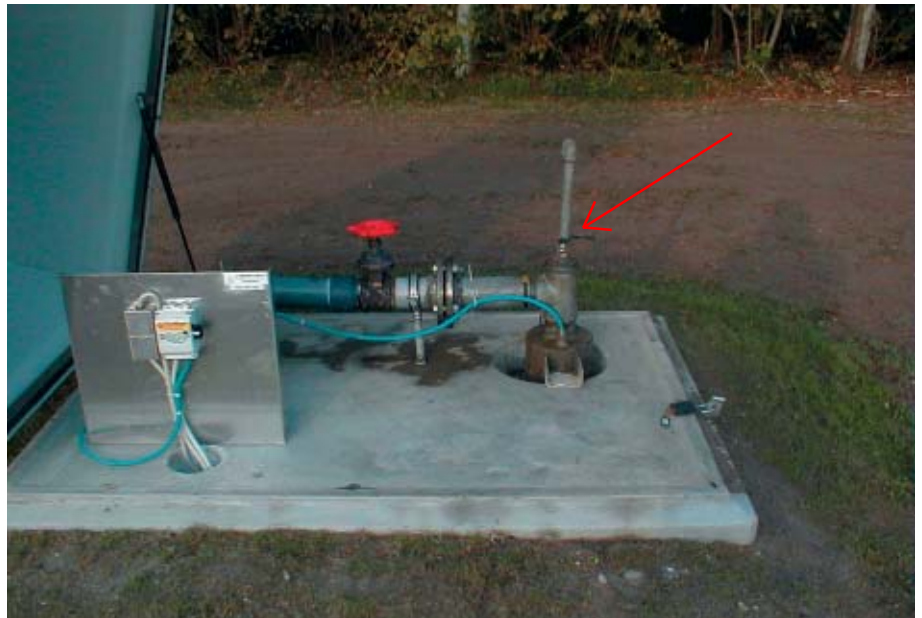
Drikkevandsanalyser er udtaget efter vandbehandlingen (normalt iltning og filtrering) på vandværket, hvilket ændrer den kemiske sammensætning, fx vil hovedparten af jern- og manganindholdet være fjernet. Derfor er en boreringspecifik råvandsanalyse bedst til grundvandskemisk tolkning.

Grundvandskemisk tolkning

På baggrund af vandanalyserne er det muligt at lave grundvandskemisk tolkning. En sådan tolkning vil afhænge af antallet og kvaliteten af vandanalyserne og ikke mindst det pågældende områdes specifikke grundvandskemiske forhold. Der kan fra område til område være forskellige stoffer, som skal vurderes nærmere, og hvis tidlige udvikling skal beskrives, herunder fx problemer med brunt vand (vand med organisk indhold), forhøjet kloridindhold eller fund af miljøfremmede stoffer. Men der er en række forhold, som generelt altid bør vurderes og tolkes bl.a. vandtypen, forvittringsindeks, ionbytning og aldersdatering. I nogle tilfælde kan det være relevant at bestemme reduktionskapaciteten i sedimentet (kræver en sedimentanalyse).

Vandtype

Grundvandet inddeles i vandtyper, som er afhængige af redoxforholdene i magasinet. Til brug for sårbarhedskortlægningen har Miljøstyrelsen defineret 4 vandtyper. Det er indholdet af ilt, nitrat, sulfat, jern og methan samt forvittringsindekset, der er bestemmende for vandtypen. En vandtype repræsenterer iltholdig vand, en anden repræsenterer nitratholdig vand, en tredje indeholder større mængder jern og sulfat, og den sidste type indeholder methan.



Indvindingsboring med hane (vist med rød pil) til aftapning af boreringspecifik, ubehandlet råvandsprøve. (Foto: Dansk Geofysik)

Redoxforholdene i en grundvandsprøve afhænger af indholdet af redoxpåvirkelige stoffer. Derfor skal vandtypebestemmelsen altid foretages på ubehandlet vand og ikke på drikkevand, idet iltning påvirker fordelingen mellem de redoxfølsomme stoffer.

Vandtypen indikerer beskyttelsen af grundvandsmagasinet. Hvis magasinet indeholder ilt, er det ofte et overfladenært grundvandsmagasin, som sjældent vil være beskyttet. Nitrat er også ofte relateret til overfladenære grundvandsmagasiner, som ikke er dækket af beskyttende lerlag, men nitrat kan også være trængt dybt ned i grundvandsmagasinet. Sulfat reduceres

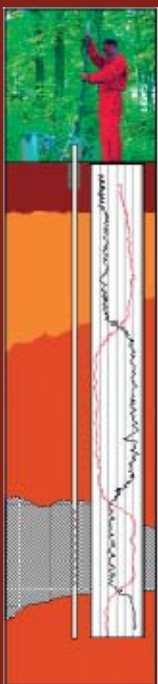
først, når iltten og nitraten er reduceret, så det sker som regel dybere i magasinet. Grundvandsmagasiner, hvor sulfat reduceres, er ofte velbeskyttede. Under stærkt reducerende forhold indeholder vandet methan og svovlbrinte. Dette vand er sjældent påvirket fra jordoverfladen.

Forvittringsindeks

Forvittringsindekset, F, er forholdet mellem summen af calcium- og magnesiumkoncentrationerne i meq/l divideret med bikarbonat-koncentrationen i meq/l.

$$F = (Ca+Mg)/(HCO_3)$$

Borehulslogging



Ved borehulslogging registrerer en sonde nogle fysiske egenskaber ved de gennemborede jordlag. Derved fås et indgående kendskab til den gennemborede lagserie. Der findes mange forskellige typer af logs. Ved drikkevandsboringer anvendes ofte gammalog, resistivitetslog, induktionslog, fluid-resistivitetslog og spektralgammalog.

Gammalogen måler jordlagenes gammastråling skabt ved henfald af primært uran, thorium og kalium. Denne log er god til at skelne ler fra sand og kalk og til at finde selv tynde lerlag, da disse vil være berigede på de radioaktive isotoper i forhold til sandlagene. Gruslag med et højt indhold af krystalline bjergarter vil også give en høj gammaaktivitet.

Resistivitetsloggen registrerer aflejringerne elektriske modstand. Modstanden afhænger af aflejringsstypen, porøsiteten, vandindholdet og porevæskens ledningsevne. Denne log er også god

til at skelne mellem ler og sandlag og til med sikkerhed at identificere et sandlag og variationer inden for et sådant.

Induktionsloggen måler ligeledes aflejringerne elektriske modstand. Ved induktionsloggen skabes strømmen ved induktion.

Fluidresistivitetsloggen måler variationer i elektrisk modstand i den væske, som står i borehullet. Loggen kan fx bruges til at måle saltvandsindtrængen, idet det giver et kraftigt fald i modstanden.

Spektralgammalog udnytter også henfald af radioaktive isotoper, men er modsat gammalogen følsom overfor, hvilke af de 3 grundstoffer og i hvilket forhold de forekommer i aflejringer. Denne log kan bruges til at skelne forskellige typer leraflejringer, da fordelingen mellem de 3 grundstoffer er en slags fingeraftryk.

Et F-indeks på 1 angiver, at mængden af Ca og Mg er i ligevægt med HCO_3^- . I så fald er kulsyre (fra bl.a. nedbrydning af organisk stof) den eneste syre, der deltager i opløsningen af jordens kalkindhold.

Hvis F er større end 1, indikerer det, at andre syrer deltager i opløsningen af kalkindholdet. Som oftest vil det være svovlsyre dannet ved pyritforvitring som følge af en sænkning af grundvandsspejlet eller svovlsyre tilført som sur regn. Syren kan også være salpetersyre tilført som sur regn eller syre dannet ved omsætning af kvælstof. Hvis en forhøjet F værdi skyldes, at svovlsyre deltager i karbonatopløsningen, kan det ofte også aflæses i sulfatkoncentrationen, idet der dannes betragtelige mængder sulfat ved processen. Sulfatindholdet er normalt mellem 30 og 50 mg/l i upåvirket grundvand.

Er F-indekset derimod mindre end 1, skyldes det typisk, at der har fundet sulfatreduktion sted i magasinet, eller at prøven er ionbyttet.

Et forvittringsindekset over 1 indikerer, at grundvandsmagasinet er påvirket fra overfladen og dermed sårbart. Et forvittringsindeks under 1 er derimod karakteristisk for et velbeskyttet magasin.

Ionbytning

Ionbytningen i en vandprøve indikerer, at grundvandsmagasinet er overlejret af ler eller i kontakt med marinpåvirkede aflejringer. Ionbytning vil afspejles i molforholdet mellem natrium og klorid. I en ionbyttet prøve er forholdet mellem Na og Cl større end 0,9. Anvendelse af ionbytningsforholdet som indikator på sårbarhed skal ske med omtanke, idet ionbytningsgraden ikke er en entydig faktor. Ionbytningsgraden afspejler kontakt med marint påvirkede, beskyttende lerlag under nedsivningen eller i magasinet, hvorimod kontakt



Ilttingsanlæg på vandværk. (Foto: Dansk Geofysik)

med ikke-marint påvirkede lerlag som for eksempel moræneler ikke nødvendigvis vil afspejles i vandkemien. Det skyldes, at Na let fjernes fra udbytningspladserne af nedsivende vand, og da Na i ikke-marint påvirkede sedimente ofte kun udgør få procent, vil det hurtigt udvaskes.

De resterende udbytningspladser vil overvejende være besat med Ca og Mg. Så hvis lerets tilstedeværelse skal afspejles i vandkemien, skal udbytningspladserne være fyldt op med Na via en marin påvirkning. En ringe ionbytningsgrad kan med andre ord ikke altid tages til indtægt for, at der ikke findes et beskyttende lerlag, ligesom en høj ionbytningsgrad ikke nødvendigvis betyder at vandet har passeret et beskyttende lerlag. Derfor kan ionbytningen ikke stå alene, og andre forhold som for eksempel viden om de geologiske forhold skal inddrages.

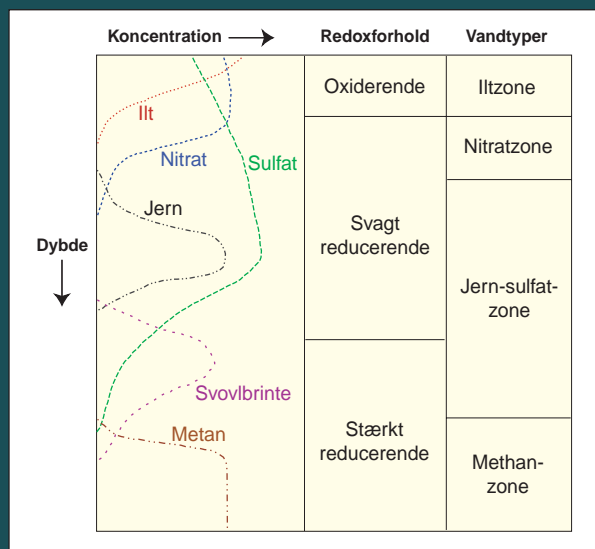
Aldersdatering af grundvand

I Danmark dateres grundvand i dag primært med CFC-metoden. Alderen bestemmes ud fra kendskabet til det atmosfæriske indhold af CFC-gasser til en given tid, samtidigt med at indholdet kun i begrænset omfang nedbrydes i grundvandsmagasinerne. Et givent indhold af CFC-gasser i grundvand kan således relateres til et bestemt årstal. Af andre aldersdateringsmuligheder kan nævnes ^3H (tritium), ^{14}C , ^{36}Cl og ^{85}Kr .

Vandets alder kan indirekte sige noget om, hvor rent vandet forventes at være. Gammelt vand er dannet før den store anvendelse af kvælstof og miljøfremmede stoffer som fx pesticider for alvor tog fart efter anden verdenskrig, og det vil ofte findes i dybe, velbeskyttede grundvandsmagasiner. Ungt vand derimod findes som regel i overfladenære grundvandsmagasiner, som ofte vil være påvirket af forurenende stoffer.

Redoxforhold

Redoxforholdene i grundvandet er bl.a. bestemt af indholdet af ilt, nitrat, sulfat, methan, jern, ammonium, mangan og svovlbrinte samt sedimentets indhold af fx organisk materiale og pyrit. Indholdet af redoxfølsomme stoffer i vandet styres af tilførslen af de enkelte stoffer og reduktionskapaciteten i magasinet og i de overliggende aflejringer. Ideelt set vil disse redoxfølsomme stoffer fordele sig med dybden, som vist på figuren. På figuren ses, at nitrat ikke reduceres førend alt ilt er opbrugt, og sulfat reduceres ikke førend nitraten er brugt. Det skyldes, at energigevinsten ved at bruge ilt er større end ved at bruge nitrat og sulfat som reduktionsmiddel. Det er den indbyrdes fordeling mellem de redoxfølsomme stoffer, der afgør, hvordan en vandprøve klassificeres.



Nitratreduktion

En væsentlig del af sårbarhedskortlægningen er at udpege grundvandsmagasiner, der er sårbare over for nitratforurening. For at kunne gøre dette, er det nødvendigt at kende jordlagenes evne til at reducere nitrat. Nitrat reduceres af flere forskellige stoffer bl.a. pyrit, organisk stof, ferrojern og metan, ligesom mikrobiologiske processer er vigtige medspillere.

Grundvandets kemiske sammensætning kan indikere, hvilke af de nævnte stoffer der dominerer i nitratreduktionen, fx tyder forhøjede sulfatkoncentrationer på, at reduktionen af nitrat sker ved oxidation af pyrit, hvorimod forhøjede koncentrationer af bikarbonat tyder på oxidation af organiske materiale. Hvis sedimentet indeholder store mængder pyrit eller organisk materiale, vil systemet være mere robust overfor en nitratpåvirkning.

I områder, hvor jordlagene har en tilstrækkelig reduktionskapacitet, vil en nitratpåvirkning på overfladen derfor ikke nødvendigvis forurene grundvandet med nitrat. Det er dog et problem, såfremt nitraten primært reduceres ved oxidation af pyrit, fordi pyrit ofte indeholder andre metaller end jern, for eksempel nikkel. Så når pyritten oxideres, frigives nikkel til grundvandet. En stor nitratnedsivning kan således godt give problemer med drikkevandskvaliteten, selvom reduktionskapaciteten er høj.

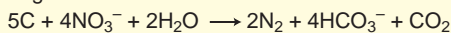
Konklusion

Grundvandets kemiske sammensætning fortjener stor opmærksomhed, da det indeholder værdifuld information om grundvandskvalitet og sårbarhed over for forurening. Grundvandets kemiske sammensætning er en væsentlig kortlægningsmetode, der sammen med de øvrige geologiske og hydrologiske kortlægningsmetoder kan give en god forståelse af, hvilke af vores væsentlige grundvandsmagasiner der er sårbare over for nedsivning af stoffer fra jordoverfladen.

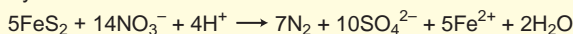
Ud over at vurdere indholdet og den tidlige udvikling af nogle specifikke stoffer som fx nitrat, sulfat og klorid er det en fordel at vurdere de grundvandskemiske forhold på baggrund af vandtyper, forvittringsindeks, ionbytningsforhold og aldersdatering. Der eksisterer stor viden om disse forhold, og når ellers datagrundlaget, dvs. analyseantallet og kvaliteten er i orden, er det forholdsvis enkelt at vurdere de grundvandskemiske forhold. Mere kompliceret bliver det, når reduktionskapaciteten i sedimentet skal vurderes. Denne kan ikke umiddelbart vurderes på baggrund af de gængse vandanalyser, men kræver kemiske analyser af sedimentet og vandanalyser omkring nitratfronten, således må man udtage prøver af sedimentet i både den iltede og den reducerede del. Næste skridt i kortlægningsarbejdet kommer bl.a. til at omfatte sedimentets kemiske egenskaber. ■

Nitratreduktion

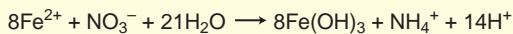
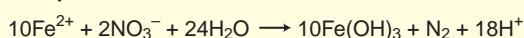
Organisk stof:



Pyrit:



Ferrojern:



Da nitratreducerende processer for alvor tager fart, når ilten er brugt, er nitratreduktion primært relateret til lokale eventuelt midlertidige iltfrie områder i den umættede zone eller et stykke under grundvandsspejlet.

Nitrat kan reduceres af flere forskellige stoffer, som så selv oxideres. I en redoxproces sker der en udveksling af elektroner. Ferrojernet, der kan reducere nitraten, kommer enten fra oxidation af pyrit eller fra andre jern(II)holdige mineraler. Pyrit kan altså oxideres i 2 trin først svovlet og derefter jernet.

I skemaet ovenfor er de vigtigste reaktioner vist.

Der er p.t. ingen fast procedure for måling af nitratreduktionskapacitet i sedimentet. Det, man kan gøre, er at måle de reducerende stoffer hver for sig og angive reduktionskapaciteten som en sum af enkeltbidragene.

Da man ikke kender tilgængeligheden af de forskellige stoffer (fx om pyritten er mange meget små partikler eller større klumper), skal man måle både den potentielle og den aktuelle nitratreduktionskapacitet. Dette gøres ved at måle nitratreduktionskapaciteten i både den iltede og den reducerede del af sedimentet. Som altid ved analyse af sedimentet er et af hovedproblemerne at få taget en repræsentativ prøve.

Geologisk Tidsskala

	System	Serie		
Phanerozoikum	Kænozoikum	Kvartær	1,8 - 0	Holocæn
				Pleistocæn
	Tertiær	Neogen	1,8 - 2,4	Pliocæn
				Miocæn
		Palæogen	24 - 65	Oligocæn
				Eocæn
				Paleocæn
	Mesozoikum	Kridt	65 - 135	Øvre
				Nedre
Jura		135 - 203	Øvre	
			Mellem	
		Trias	203 - 250	Nedre
				Øvre
Paleozoikum		Perm	250 - 295	Lopingien
				Guadalupien
				Cisuralien
		Karbon	295 - 355	Pennsylvanien
	Mississippien			
	Øvre			
Devon	355 - 410	Mellem		
		Nedre		
		Øvre		
	Silur	410 - 435	Prídolí	
			Ludlow	
			Wenlock	
Ordovicium	435 - 500	Llandovery		
		Øvre		
		Mellem		
		Nedre		
Kambrium	500 - 540	Øvre		
		Mellem		
		Nedre		
Proterozoikum		2500 - 540	(Præ-kambrium)	
Archæikum		> 2500		