

Til: Roskilde Amt**Fra: Troels Laier**

Kopi til:

Fortroligt:

Dato: 10. juni 2002

GEUS-notat nr.:

J.nr. GEUS:

Emne: Renovering af overvågningsboringer i Roskilde Amt - aldersbestemmelse af grundvand ved CFC-metoden før og efter.

| | |
|---|----|
| Sammendrag | 2 |
| CFC-datering | 2 |
| Undersøgelser af glyphosatforurenede boringer | 4 |
| Glyphosat-forurening af grundvand som følge af lækage | 4 |
| Renovering af montejus boringerne | 4 |
| Nye undersøgelser af glyphosat-forurenede boringer. | 4 |
| Boring DGU nr. 200.3402 | 4 |
| Boring DGU nr. 206.1163 – Indtag nr 1. | 8 |
| Boring DGU nr. 206.1163 - Indtag nr. 2 | 8 |
| Undersøgelse af andre boringer efter renovering | 12 |
| Boringer med uændrede CFC-årstal | 12 |
| Boringer med forskellige CFC-årstal før og efter renovering | 13 |
| Boringerne DGU nr. 200.3728 & 200.3729 | 13 |
| Boring DGU nr. 206.1197 | 13 |
| Boring DGU nr. 206.1183 | 15 |
| Boring DGU nr. 200.3422 | 19 |
| Renoverede boringer, hvor CFC-datering ikke var mulig ved første forsøg | 21 |
| Konklusion | 22 |
| Referencer | 22 |
| Bilag 1 Lokalitetskort | 23 |

Sammendrag

GEUS har udført aldersbestemmelse på grundvand fra 21 overvågningsboringer med henblik på vurdere effekten af reoveringen af disse boringer. Reoveringen af de 21 boringer, der alle var af Montejus typen, blev foretaget fordi en trykprøvning af boringerne i august 2000 havde vist, at der var en lækage et eller andet sted i boringerens konstruktion. Amtet formodede, at en ny aldersbestemmelse af grundvandet kunne vise om reoveringen af boringerne havde haft den ønskede effekt. Det viste sig imidlertid, at CFC resultaterne ikke gav noget entydigt svar på om de vandprøver, der blev udtaget efter reoveringen var upåvirkede af vand fra eventuelle lækager i boringen /1/.

GEUS har derfor sammenlignet aldersbestemmelserne af grundvandet foretaget i marts 1998, før reoveringen, med aldersbestemmelserne foretaget i november 2001, efter reoveringen. Endvidere er de hydrokemiske tidsserier for de pågældende boringer studeret med henblik på at vurdere eventuelle lækageforhold omkring boringerne. **Konklusionen er:** At kun een, muligvis to, boringer var og er utætte. De betydelige ændringer i grundvandskemien og CFC-dateringerne, der observeres for nogle af de øvrige boringer, kan forklares ved ændringer i grundvandspejlet og skyldes næppe utætheder. Ændringerne i grundvandspejlet kan være betinget af årstiden eller af indvindingen på en nærliggende kildeplads.

Nogle af de tilfælde af lækage, der blev påvist ved trykprøvningen, er muligvis opstået i forbindelse hermed, fordi der blev anvendt for højt tryk. CFC-dateringerne i november 2001 er udført så kort tid efter reoveringen, at eventuelle følger af disse lækage-problemer muligvis ikke er helt overvundet i alle boringer. Det anbefales derfor at forsætte overvågningen af grundvandet i alle boringerne undtagen den, der med sikkerhed er utæt.

CFC-datering

Alderen af grundvandet angives ved et CFC-årstal for grundvandsdannelsen, dvs. det år hvor vandet sidst havde kontakt med atmosfæren i laget mellem umættet og mættet zone. CFC-indholdet i grundvandet afspejler atmosfærens CFC-indhold, der er vokset markant siden 1940, hvor man begyndte produktionen af CFC. Ved sammenligning af grundvandets CFC-indhold med atmosfærens CFC-kurver fra 1940 til i dag kan alderen af grundvandet bestemmes. Afprøvning af CFC-metoden i Rabis Bæk området sydvest for Viborg, hvor der er foretaget detaljerede undersøgelser i forbindelse med NPO projekterne, viste god overensstemmelse med tritium-dateringerne. De første aldersbestemmelser af grundvand i Danmark lovede altså godt for CFC-metoden, men de mange CFC-dateringer i forbindelse med overvågningsprogrammet – GRUMO – viste imidlertid et mindre entydigt billede. Der sås i flere tilfælde en ikke ubetydelig diskrepans mellem tidligere foretagne triti-

ummålinger og CFC-dateringerne. De største afvigelser viste sig i områder, hvor vandets strømningsforhold ikke lod sig beskrive som et simpelt stempel-flow – dvs. i grundvandsmagasiner med et betydeligt dække af ler og i kalkmagasiner. Homogene sandmagasiner med frit vandspejl, som i Rabis Bæk, viste normalt relativ god overenstemmelse mellem tritium og CFC-målingerne. Aldersbestemmelsen ved CFC-metoden kan derfor kun forventes at give et entydigt resultat ved denne type magsiner.

Forklaringen på de mindre entydige CFC-dateringer kan være en betydelig spredning i vandets alderssammensætning i reservoirer, hvor grundvandet strømmer i sprækker eller har passeret lag med sprækker. GEUS' hydrologiske afdeling, har foretaget nogle få simuleringer af grundvandets alderssammensætning i et sandmagasin med lerdække, beliggende SØ for Slagelse, og fundet en betydelig spredning, mere end 200 år, i vandets alder. Simuleringerne er ikke bevis i sig selv for en så stor spredning i alder, men feltforsøg med bromid-tracerforsøg kombineret med CFC-dateringer og tritiummålinger indikerer, at der er en betydelig aldersspredning i grundvandet indenfor et relativt beskedent dybdeinterval i det pågældende område.

Hvis CFC nedbrydes vil tolkningen af CFC-resultatet give for høj alder af grundvandet, det gælder f.eks. for CFC-11, der kan nedbrydes under anoxiske forhold. CFC-12 er mere robust, selvom den muligvis også nedbrydes under stærkt reducerende betingelser, f.eks. hvor methan dannes. Spørgsmålet om nedbrydning er naturligvis vigtig når man skal vurdere grundvandets absolutte alder, men er ikke så afgørende når det gælder sammenligninger som f.eks. at kontrollere om en mulig lækage er stoppet efter renoveringen en boring. I de fleste tilfælde af lækage opblandes grundvand fra det pågældende indtag med yngre mere overfladenært vand, og man skulle derfor vente, at CFC ville vise højere alder når lækagen var blevet udbedret. Absolut alder af grundvand giver i øvrigt kun mening, hvis spredningen omkring et middel er lille, og det gælder formentlig kun for homogene sandmagasiner med frit vandspejl, som nævnt ovenfor. For grundvand, der strømmer i sprækker eller som har strømmet gennem lag med sprækker har begrebet absolut alder sandsynligvis ingen reel betydning.

For at lette amternes afrapportering af aldersbestemmelserne til den centrale overvågningsdatabase blev resultaterne angivet som et enkelt CFC-årstal, der i reglen var baseret på CFC-12 analysen. En eksakt angivelse af usikkerheden på dateringen blev ikke givet, af ovennævnte grunde, men forhold der påkaldte sig interesse ved analysen af prøverne fra de enkelte boringer blev kommenteret. I nærværende notat benyttes samme praksis med angivelse af et enkelt CFC-årstal, selvom prøverne fra de fleste af boringerne sandsynligvis repræsenterer blandingsvand af forskellige aldre. De fleste grundvandmagasiner i Roskilde amt er nemlig dækket af moræneler.

Undersøgelser af glyphosatforurenede boringer

Glyphosat-forurening af grundvand som følge af lækage

De første undersøgelser af mulige lækager ved hjælp af CFC-dateringer blev gennemført i oktober 2000 på tre boringer, hvor glyphosat var blevet påvist få måneder før. Konklusionen af undersøgelserne var, at glyphosat var trængt ned til grundvandet via lækager i eller omkring de tre boringer /2/. De to af boringerne er blandt de 21 renoverede boringer, der blev undersøgt et år senere. Den tredje boring, der var placeret sammen med en indvindingsboring i en gammel brønd på en gårdsplads, overvejer amtet at opgive som overvågningsboring.

For at udføre kontinuerte målinger, der kunne afsløre eventuelle lækager blev topstykke og stigrør fjernet og boringerne forsynet med små dykpumper som vist på figur 1. Resultaterne af disse undersøgelser medtages også i nærværende notat for at belyse effekten af renoveringen af boringerne.

Renovering af montejus boringerne

Montejusboringerne består af PVC-rør, der er skruet eller svejst sammen. Hvis samlingerne ikke er helt tætte opstår der mulighed for at vand fra et højere niveau trænger ind i boringen og videre ud i formationen, hvori indtaget er placeret. Det sidste kræver, at også kontraventilen mellem boring og filter er utæt, f.eks. pga. urenheder mellem kugle og ventilsåde. Frederiksborg Amt har løst problemet med utætte boringer ved at placere en ny montejusboring, bestående af et sammenhængende PEM-rør, inde i den gamle, se figur 2. Roskilde Amt har valgt samme metode for 15 af sine boringer. I de øvrige 6 boringer blev der placeret en API blærepumpe lige over kontraventilen. Indstrømning af vand i "blæren" og tømning af denne kontrolleres af kontraventiler, der styres af pulserende tryk. Varigheden af pulsen, der indstilles efter indstrømningshastigheden, reguleres af et relæ.

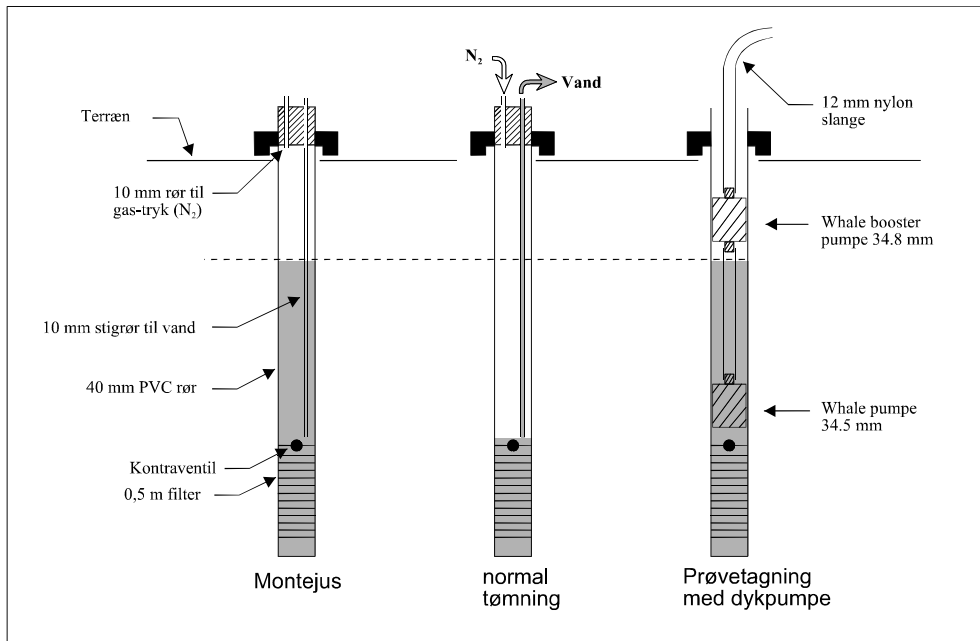
Nye undersøgelser af glyphosat-forurenede boringer.

Resultaterne af alle CFC-dateringer for de to boringer, vist i tabel 1, giver intet entydigt billede af om renoveringen af boringerne har været en succes eller ej. Alderen af grundvandet både stiger og falder fra gang til gang, så CFC-årstallet alene kan ikke anvendes som kriterium. Derfor vil detaljerne i CFC-analyserne (kromatogrammerne) af de enkelte prøver blive sammenlignet, hvilket giver flere nyttige informationer.

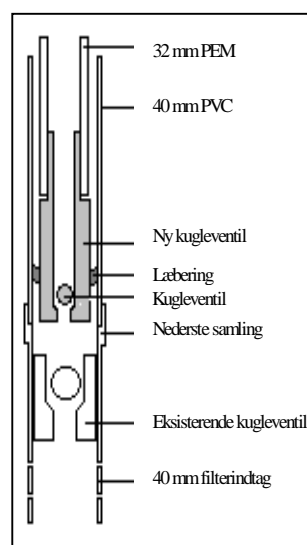
Boring DGU nr. 200.3402

Boringen (placering er vist på kortet bagest i notatet) viste også før trykprøvningen tegn på utæthed, bla. sås gasbobler i det oppumpede vand. Dette fænomen forhindrede udtagning af prøver til CFC-analyse ved første runde i marts 1998. Endvidere indeholdt vandprøverne både nitrat og

jern(II), der ikke kan eksistere sammen i grundvandet og derfor må skyldes opblanding af forskellige vandtyper under prøvetagningen, se figur 3.



Figur 1. Skitse af Montejus-boring. Vandet i borerøret over kontraventilen presses op ved at sætte tryk på boringen ved hjælp af komprimeret gas. Tømning gentages normalt 3-4 gange for at sikre repræsentative prøver af grundvandet. Det er vanskeligt at foretage kontinuerte målinger, der kunne afsløre eventuelle utætheder, med montejus-princippet. Endvidere er der mulighed for udsivning af gas til den geologiske formation, hvis ikke kontraventilen lukker helt tæt, derfor anvendes dykpumpe. Pumpen (Whale; 12 volt) har en max. løftehøjde på 8-9 m, derfor er det nødvendigt at supplere med en booster pumpe. Indvendig diameter af borerør er ca 35 mm, dvs. afstand mellem rør og pumpe er mindre end 1 mm.

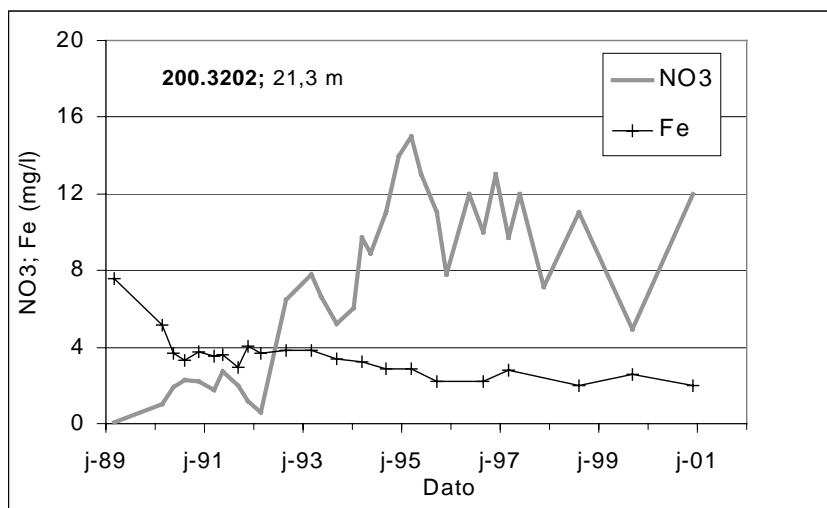


Figur 2. Skitse af renoveret montejusboring. Pakning (læbering) hindrer vand fra eventuelle utætheder i eksisterende PVC-rør i at trænge ind. Princippet er udviklet af Frederiksborg Amt /3/.

Tabel 1. Sammenligning af CFC-aldersbestemmelser af grundvand før og efter reovering af Montejus-overvågningsboringer, hvori der blev fundet glyphosat i år 2000.

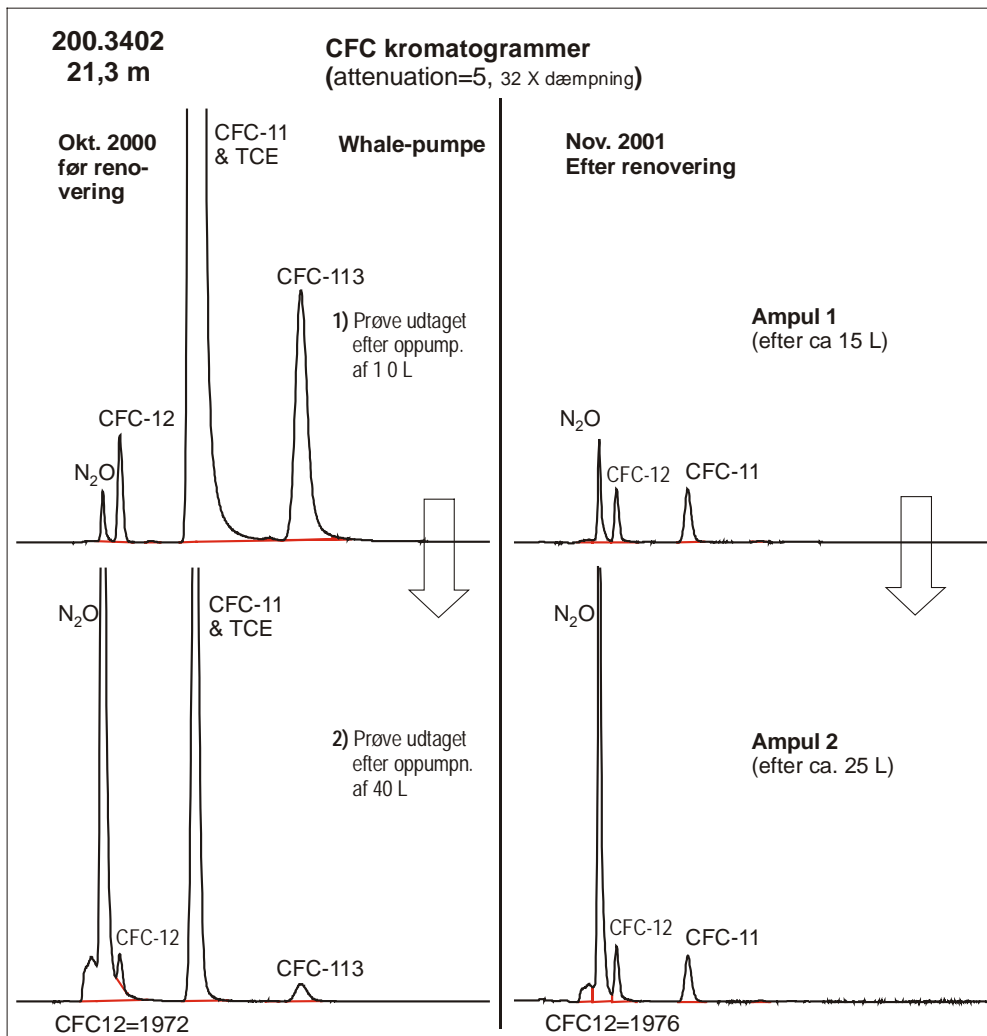
| Boring DGU nr. | Dybde meter | CFC-årstal før | | | Bemærkninger |
|-------------------|----------------|----------------|------|------|--|
| | | 1998 | 2000 | 2001 | |
| Brokilde | | | | | |
| 200.3402 | 21,3 | i.a. | 1972 | 1976 | Stigende indhold af N ₂ O med tid tyder på "ekstern" lækage, se Fig. 4. |
| Torkildstrup | | | | | |
| 206.1163-1* | 29,8-30,3 | 1956 | 1942 | 1950 | tre sæt CFC analyser tyder ikke på lækage, se Fig. 6 |
| 206.1163-2 | 24-24,5 | 1950 | 1952 | 1964 | CFCår= 1948 målt i juni 1999; lækage synes opstået herefter, se Fig. 7. |

i.a. = ikke analyseret *) Glyphosat ikke påvist i filter 1.



Figur 3. Nitrat- og jernindhold i vandprøver fra boring DGU nr. 200.3002. Samtidig tilstedeværelse af nitrat og jern viser at der sker opblanding af to forskellige vandtyper under prøvetagningen.

Efter reoveringen er CFC-11 og CFC-113 indholdet i vandprøverne faldet markant, som det ses af CFC-kromatogrammerne, figur 4. Indholdet af de to CFC-forbindelser i prøverne fra oktober 2000 var så højt, at der må være tale om forurening af vandet. For CFC-11 vedkommende er der sandsynligvis tale om en blanding af CFC-11 og TCE (triklorethylen), der overlapper hinanden i kromatogrammet. TCE og CFC-113 anvendes som affedningsmidler i industrien og kan være tilstede i PVC-rørene, som afgiver stofferne til vandet. Forhøjede CFC-113 indhold i vandet er set i andre og oftest nyetablerede boringer. Gentagne prøvetagninger fra samme boringer med forskellige pumpeydelse har vist, at CFC-113 er højst ved lave pumpeydelse. Det tyder på at længere kontakt mellem vand og bore-rør giver kraftigere afsmitning. De meget høje CFC-11 (og TCE) og CFC-113 indhold i 200.3402 i oktober kan forklares ved lang tids kontakt mellem rør og vand, sandsynligvis



Figur 4. CFC-kromatogrammer af vandprøver fra 200.3402 analyseret vha. GC-ECD med purge&trap. Prøvemængde ca. 30 ml. De anvendte prøvetagningsteknikker: Whale & Montejus er vist i figur 1. Indtaget (top 21,3 m u.t.) er placeret i moræneler (få decimeter over sandlaget).

følge af, at vand er trængt ind via utætte samlinger og løbet ned langs røret og ud i formationen. Forholdene omkring boringen er nærmere beskrevet i rapporten om glyphosatundersøgelserne /2/. Analyse af 4 på hinanden følgende prøver udtaget i oktober 2000, hvoraf første og sidste ses i figur 4, viste et jævnt fald i CFC-11 og CFC-113 indholdet. Det tyder på, at fortsat pumpning fjerner det forurenede vand. Efter renoveringen er CFC-11 indholdet faldet meget betydeligt og CFC-113 ligger under detektionsgrænsen, og det skyldes ikke bare grundigere renpumpning, idet der blev oppumpet mindre mængder vand ved den sidste prøvetagning, se figur 4. Renoveringen har altså hindret vand i at trænge ind i boringen oppefra. Desværre ses stadig et stigende indhold af lattergas i prøverne. Lattergas stammer fra omsætning af nitrat og tyder på et højere nitratindhold i de senere udtagne prøver. Indtaget i boring 200.3402 er placeret i et lag af moræneler (19 m tykt) og andre boringer i området viser, at vi så langt nede i leret burde kunne regne med nitratfrit vand. Alderen af

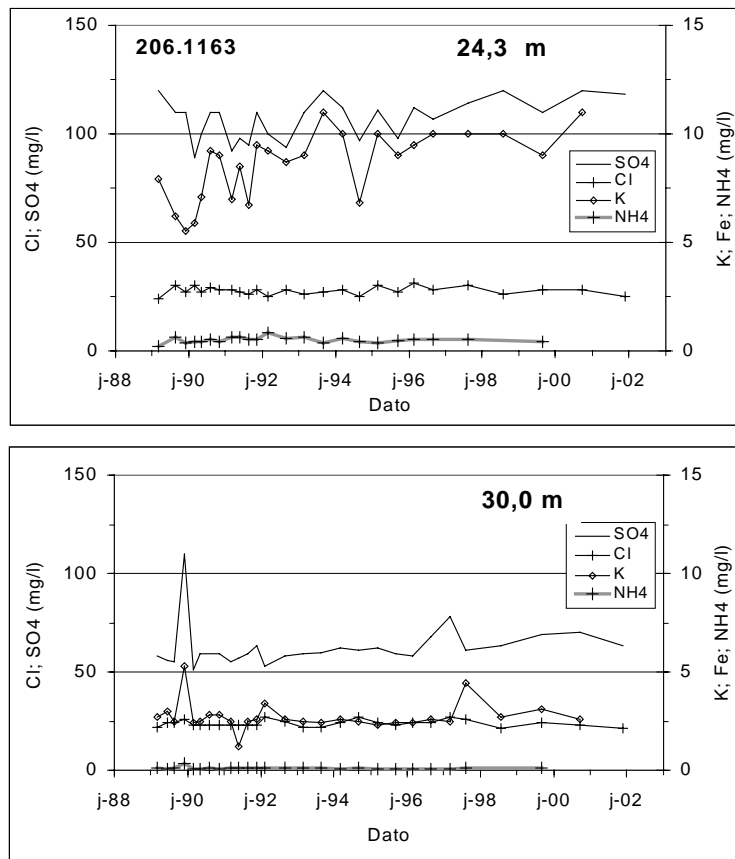
vandet er også lavere end man skulle vente i denne dybde af moræneleret. Dette sammen med det stigende lattergasindhold med stigende pumpetid tyder på, at der stadig er lækage. Overfladenært vand er sandsynligvis trængt ned til indtaget langs ydersiden af boringen. De sprækker der tillod udsivning af gas til overfladen, som tidligere omtalt, går sandsynligvis så dybt, at vand ovenfra kan passere hurtigt når der tappes vand fra boringen. Moræneler selv har en meget lav ydelse, og med det kraftige trykfald, der opstår omkring indtaget når boringen er tømt kan den relative mængde af vand, der trænger ned via utætheder være betydelig. **Konklusionen er** at boring 200.3402 stadig ikke giver repræsentative prøver af grundvandet, selvom renoveringen har udbedret lækagen i PVC-røret.

Boring DGU nr. 206.1163 – Indtag nr 1.

Glyphosat blev fundet i indtag nr. 2, men ikke i nr. 1. Begge indtag blev alligevel undersøgt i oktober 2000 og rørene til begge indtag blev senere renoveret. De kemiske analyser udført siden 1990 viser meget lille variation for *indtag nr. 1* og tyder ikke umiddelbart på, at der skulle have været utætheder af betydning for dette indtag, se figur 5. CFC-analyserne ved de tre undersøgelser viser alligevel en vis spredning, med de laveste CFC-koncentrationer i oktober 2000, hvor der blev anvendt dykpumpe, se figur 6. Variationen i CFC-indhold i perioden fra 1998 til 2001 kan være udtryk for en naturlig variation, selvom man nok ville forvente et næsten konstant CFC-indhold over det givne tidsrum i betragtning af de geologiske forhold og den lille variation i den øvrige grundvandskemi, se figur 5. Variationen i CFC-indholdet kunne også forklares ved en bedre renpumning med dykpumpen af laget omkring indtaget, hvis der er lidt "forurening" fra en beskeden utæthed omkring borerøret, hvor overfladevand kunne trænge ned til formationen. Ændrede forhold omkring boring 206.1163 har ført til at den nu står i en lavning, der af og til er fyldt med vand. Der er derfor en potentiel risiko for nedsivning af overfladevand for denne boring. Hvis det antages, at grundvandet fra indtag nr. 1 oprindeligt er CFC-frit ville CFC-indholdet målt i oktober 2000 (figur 6) svare til en forurening på et par promille, mens indholdet i november 2001 ville svare til godt een procent overfladevand. Så lille en forurening ville ikke kunne registreres i de øvrige grundvandskemiske parametre, og er derfor uden reel betydning. Om der er en beskeden utæthed omkring boringen, ville muligvis kunne afklares ved at analysere udvalgte parametre på en serie prøver udtaget under renpumpningen af boringen.

Boring DGU nr. 206.1163 - Indtag nr. 2

Indtag nr. 2 står i moræneler (24,3 m u.t.), der har en meget lav ydelse i forhold til sandlaget, hvori indtag nr. 1 er placeret. Der findes ikke mange oplysninger om den tidlige variation af grundvandskemen i moræneler, derfor er det ikke muligt at afgøre om den mere markante variation for indtag nr. 2 er naturlig eller skyldes vanskelighederne med at opnå repræsentative grundvandsprøver fra denne type geologi. Det er især sulfat og kalium der varierer mens klorid forbliver næsten konstant, figur 5.



Figur 5. Grundvandskemi 1990-2001 i to niveauer af boring 206.1163, Torkildstrup. Indtag nr. 2 i 24,3 m dybde står i moræneler, og indtag nr.1 i 30 m står i sand. Den næsten synkron variation for sulfat og kalium tyder på at variationen skyldes forskellige forhold mellem sprækkevand og matrixvand på de forskellige prøvedatoer. Kemien tyder på en større andel af sprækkevand i perioden med hyppige prøvetagning, 1990-92.

Der synes at være en vis sammenhæng mellem variationerne i sulfat- og kaliumkoncentrationerne, der kunne tolkes som forskellig reaktionsgrad (reaktionstid) mellem grundvand og jordlag med hensyn til henholdsvis pyritoxidation og lerminerale. Grundvandet bevæger sig langsommere i matrix end i sprækkerne og har derfor længere reaktionstid, der kan resultere i højere sulfat- og kaliumindhold sammenlignet med vandet i sprækkerne. Variationerne i vandprøvernes kemi kunne derfor skyldes forskelle i balancen mellem vandet fra sprækkerne og vandet fra matrix. Ved pumpning er det kun vandet i sprækkerne, der strømmer hen til indtaget. Kalium og til dels sulfat er en smule lavere i den periode hvor der hyppigst tages prøver, dvs. 1990-92, end i den senere periode se figur 5. Udveksling af ioner mellem matrixvand og vandet i sprækkerne sker ved diffusion, der er en relativt langsom proces, så det er muligt at nyt vand tilført sprækkerne pga. hyppige pumpninger ikke når at komme i ligevægt med vandet i matrix, og derfor har lavere kalium og sulfatindhold.

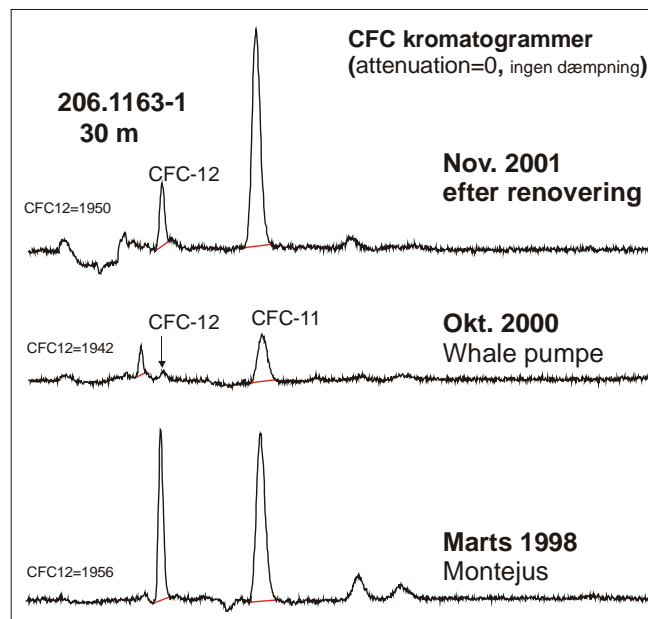


Fig. 6. CFC-kromatogrammer af vandprøver fra 206.1163-1 analyseret vha. GC-ECD med purge&trap. Prøvemængde ca. 30 ml. Lavere CFC i prøver udtaget med Whale-pumpe kan muligvis skyldes, at der er oppumpet større mængder vand og dermed foretaget bedre renpumpning med dykpumpen end med Montejus-teknikken. Sandlaget i 30 m har god transmissivitet.

Om alt vandet der strømmer til indtag nr. 2 udelukkende kommer fra det pågældende lag, eller om en mindre del trænger ned via mulige sprækker omkring boringen er svært at afgøre. Men der er næppe tvivl om, at der stilles meget større krav til tætheden af forseglingen omkring en boring, hvis indtag står i et lavtydende lag end til en boring med indtag i et højt ydende lag, når man skal sikre sig repræsentative prøver af grundvandet. Det skyldes at trykudligningen omkring indtaget efter tømning af boringen sker hurtigt i et højt ydende lag, mens det sker langsomt i et lavt ydende lag. Dermed er der større risiko for forurening af indtag i lavt ydende lag. Imidlertid viser de meget lave CFC-indhold i prøverne fra de første prøveudtagninger fra indtag nr. 2, at det mulige bidrag af vand via utætheder i forseglingen eller utætheder i PVC-rør sandsynligvis er meget beskedent (figur 7). CFC-indholdet i prøverne udtaget oktober 2000 efter trykprøvningen af boringen er markant højere og tyder på, at der kan være opstået en lækage i forbindelse med denne.

Desværre er CFC-indholdet (november 2001) ikke formindsket efter renoeringen, snarere tværtimod. Dette kunne tolkes som at renoeringen ikke har udbedret lækagen, men forklaringen kan også være at følgerne af lækagen endnu ikke var forsvundet. Hvis lækagen er opstået i forbindelse med trykprøvningen, som CFC-tidsserien tyder på (figur 7), har indstrømning til boringen via denne, og videre til laget gennem en muligvis ikke helt tæt kontraventil, fundet sted i mere end et år. Det kan være forklaringen på at det ikke lykkedes at renpumpe laget omkring indtaget, lagets lave ydelse taget i betragtning. Pejling af boringen under pumpning med whale-pumpe i oktober 2000

tydede på en betydelig indstrømning i boringen via lækagen /2/. Udtagning af prøver for CFC-analyse fandt sted bare ?? uger efter renoveringen var udført.

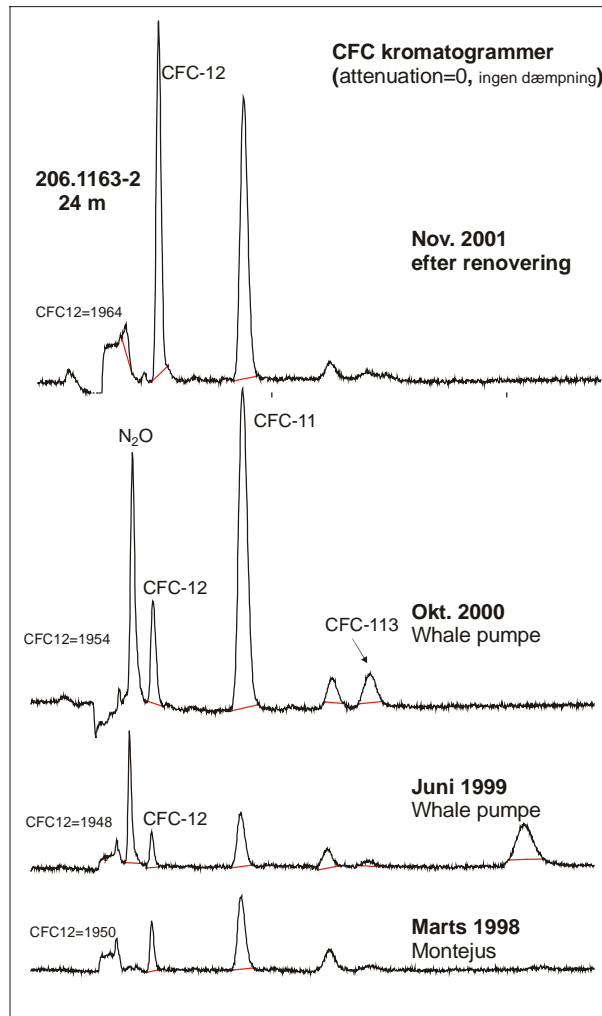


Fig. 7. CFC-kromatogrammer af vandprøver fra 206.1163-2 analyseret vha. GC-ECD med purge&trap. Prøvemængde ca. 30 ml. Indtaget i 24 m står i moræneler. De viste kromatogrammer stammer fra den først udtagne ampul, for anden ampul sås et mindre fald i CFC ved prøvetagningen i okt. 2000, således at CFC12 svarede til 1952 (tabel 1). CFC-analyse i juni 1999 gennemførtes i forbindelse med ny tritium-datering.

CFC-kromatogrammerne for indtag nr. 2 viste ikke markante ændringer fra prøve 1 til 2, som det var tilfældet for boring 200.3402, der er derfor ikke tegn på, at der trænger betydelige mængder vand ned pga. utæt forsegling. Det anbefales derfor at fortsætte prøvetagning fra filter 2 og kontrollere om ikke det i løbet af en passende tid skulle lykkes at overvinde følgerne af lækagen.

Undersøgelse af andre boringer efter reovering

Boringer med uændrede CFC-årstal

Seks boringer viste samme CFC-årstal inden for analyseusikkerheden ved begge undersøgelser (tabel 2), så CFC-analyserne tyder på at der ikke har været eller er opstået lækageproblemer (som følge af tryktesten) af betydning for disse boringer. Variationerne i grundvandskemien for de 6 boringer tyder heller ikke på lækageproblemer. Konsulenten, der udførte tryktesten konkluderede at der var lækage i de 6 boringer, derfor blev reoveringen gennemført, men lækagen synes altså at have været uden betydning for de udtagne grundvandsprøvers repræsentativitet.

Tabel 2. Sammenligning af CFC-aldersbestemmelser af grundvand før og efter reovering af Montejus-overvågningsboringer. Forskellene mellem 1. og 2. aldersbestemmelse ligger inden for CFC-metodens usikkerhed.

| Boring DGU nr. | Dybde meter | CFC-årstal | | Bemærkninger |
|-------------------|----------------|------------|------|--------------|
| | | 1998 | 2001 | |
| Brokilde | | | | |
| 200.3424-1 | 19,0-19,5 | 1943 | 1943 | |
| 200.3424-2 | 8,0-8,5 | 1947 | 1948 | |
| Asemose | | | | |
| 212.1043 | 9,8-10,8 | 1962 | 1964 | AP1-pumpe |
| 212.1052 | 15,0-15,7 | 1960 | 1961 | |
| Osted | | | | |
| 206.1172 | 10,4-11,0 | 1953 | 1950 | |
| 206.1173 | 5,6-6,0 | 1963 | 1964 | |

Forklaringen kan være at lækagen skyldes 1) utætte samlinger i toppen af boringen, 2) utæt kontraventil mellem borerør og filter eller 3) utæt(te) samling(er) mellem borerør. Utætte samlinger i toppen betyder tab af nitrogen ved prøvetagning, men er uden betydning for repræsentativiteten af de udtagne prøver. Utæt kontraventil kan forekomme, hvis der sætter sig lidt sand mellem kugle og sæde, som betyder at lidt vand presses tilbage i formationen under prøvetagningen, men er ikke nødvendigvis nogen hindring for udtagning af repræsentative prøver. Utætte samlinger af borerør kombineret med utæt kontraventil kan medføre, at der trænger (yngre?) vand ud i formationen, men kun hvis der findes et sekundært vandspejl under højere trykpotentiale end formationens. Denne sidste mulighed synes ikke at have været tilstede for de 6 boringer. Boringerne er i øvrigt mindre end 20 m dybe, og har derfor næppe været udsat for så høje tryk under normal prøvetagning, at der er opstået lækage i samlingerne mellem rørene med mindre disse har været dårligt udførte.

Boringer med forskellige CFC-årstal før og efter renovering

I 8 boringer var forskellen mellem CFC-årstallene større end metodens analyseusikkerhed, tabel 3.

Boringerne DGU nr. 200.3728 & 200.3729

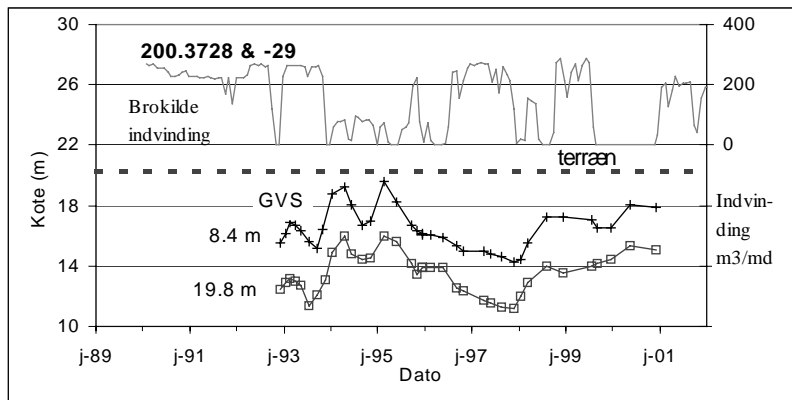
I nogle af boringerne bl.a. 200.3728 og 200.3729 er grundvandet blevet ældre, som man skulle forvente hvis renoveringen havde standset tilstrømning af yngre vand til formationen. Forskellen i alderen af grundvandet før og efter renoveringen er dog ikke i sig selv et bevis på, at prøverne udtaget før renoveringen var påvirkede af yngre vand pga. utætheder. Ændringer i grundvandspejlet, sandsynligvis som følge af ændret indvinding på Brokilde kildeplads (figur 8), har medført ændringer i indholdet af nitrat og sulfat (figur 9), for de to ovennævnte boringer, der står tæt ved hinanden. Nitratindholdet var højere og sulfatindholdet lavere i marts 1998, hvor de første prøver til CFC blev udtaget, end i november 2001. Selvom tryktesten viste lækage i de to boringer behøver det ikke at betyde at de udtagne prøver af grundvandet ikke var repræsentative før renoveringen, som forklaret ovenfor. Årsagerne til de observerede ændringer i grundvandskemi og CFC-årstal skal snarere søges i ændringer af vandspejlet end i utæthed af boringerne.

Tabel 3. Sammenligning af CFC-aldersbestemmelser af grundvand før og efter renovering af Montejus-overvågningsboringer. Forskellene mellem 1. og 2. aldersbestemmelse er større end CFC-metodens usikkerhed.

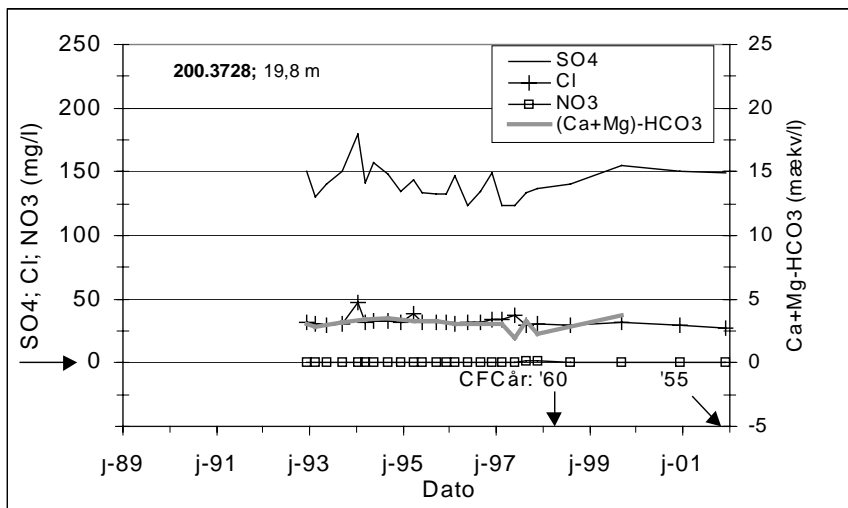
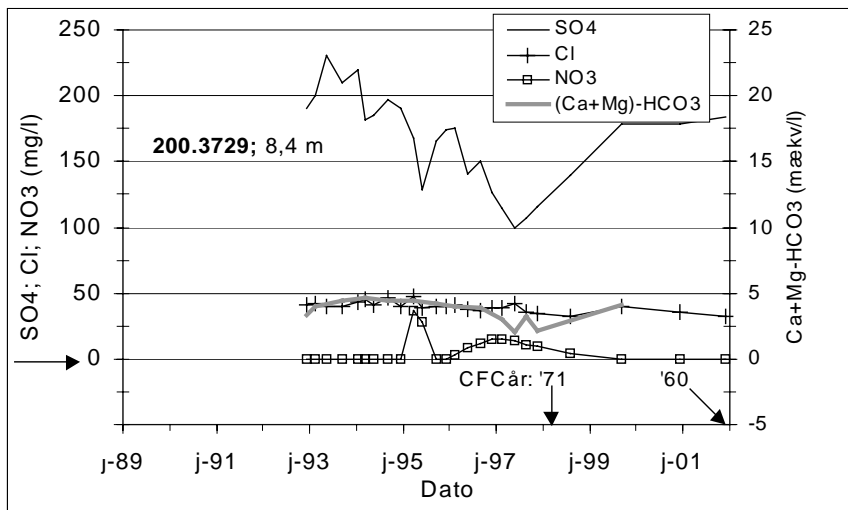
| Boring DGU nr. | Dybde meter | CFC-årstal | | Bemærkninger |
|-------------------|----------------|------------|------|--------------|
| | | 1998 | 2001 | |
| Brokilde | | | | |
| 200.3422-1 | 28,3-28,6 | 1956 | 1971 | |
| 200.3422-2 | 26,0-26,5 | 1946 | 1956 | |
| 200.3728 | 19,8 | 1960 | 1955 | AP1-pumpe |
| 200.3729 | 8,4 | 1971 | 1960 | AP1-pumpe |
| Osted | | | | |
| 206.1183-1 | 62-64 | 1950 | 1960 | |
| 206.1183-2 | 39,5-41,5 | 1954 | 1961 | |
| 206.1183-3 | 6,0-8,0 | 1984 | 1962 | |
| 206.1197 | 14,6-15,5 | 1954 | 1948 | |

Boring DGU nr. 206.1197

I boring 206.1197 vest for Osted er grundvandet blevet 6 år ældre (tabel 3), når alderen beregnes ud fra CFC-12. Som nævnt i det indledende afsnit om CFC er dateringerne baseret på CFC-12 de mest pålidelige, så der er næppe tvivl om, at gennemsnitsalderen af vandet er steget.

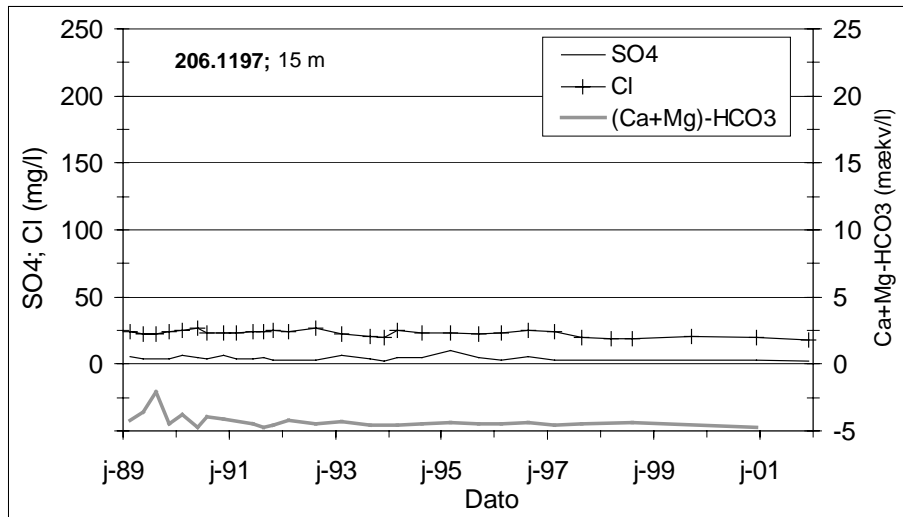


Figur 8. Ændringer i indvinding på Brokilde kildeplads og vandspejl i overvågningsboringer



Figur 9. Variation i grundvandskemi 1993-2001 i dublet-boring 200.3729 & -28. CFC-årstal er markeret ved prøvetagningsdato. Begge indtag står i sandlag.

Grundvandspejlet varierer med årstiden, kan stå op til 1,5 m højere om foråret end om efteråret, og det være forklaringen på de forskellige CFC-årstal. Grundvandets relative høje alder stemmer meget godt med grundvandskemi (figur 10), der indikerer lang opholdstid (reaktionstid) idet sulfatindholdet er lavt (1-10 mg/l), som følge af sulfatreducerende forhold.

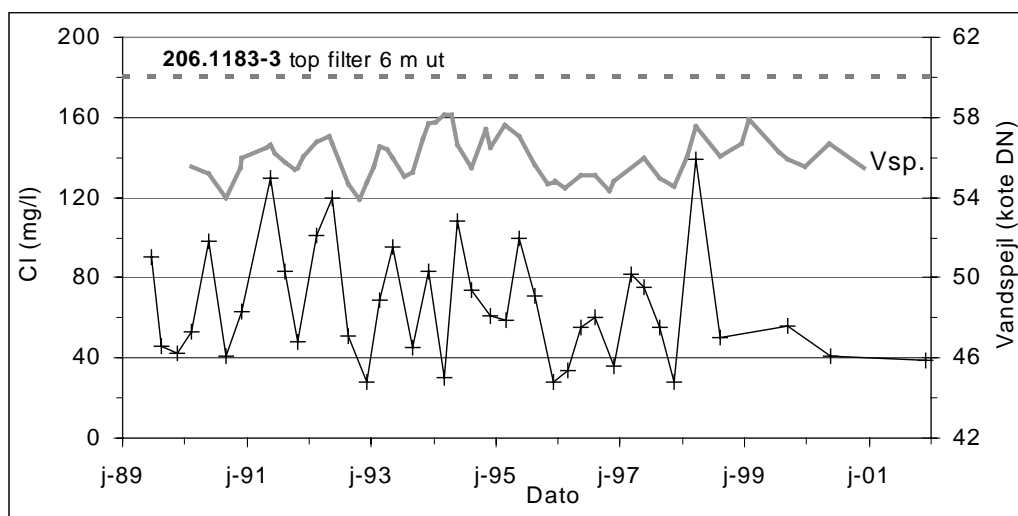


Figur 10. Variation i grundvandskemi 1990-2001 i boring 206.1197. Indtaget står i sandet moræneler under 14 m moræneler. Ca+Mg-HCO3 differencen viser, at grundvandet har passeret lerlag præget af marine forhold, hvor Ca og Mg er blevet ionbyttet med Na. CFC-årstal bestemt i marts '98 og november '01 viste henholdsvis 1954 og 1948.

Vandet er af natrium bikarbonat typen, dannet ved ionbytning, fordi vandet er strømmet gennem leraflejringer præget af marine forhold. Denne grundvandstype er relativ sjælden, så varierende opblandig med yngre mere overfladenært vand, pga. af utætheder i boringen, ville formentlig let kunne spores som ændringer i iondifferencen (Ca+Mg-HCO3) og i sulfatindholdet. Sådanne ændringer ses ikke og den utæthed, som blev konstateret ved tryktesten er og har sandsynligvis været uden betydning for de udtagne prøvers repræsentativitet.

Boring DGU nr. 206.1183

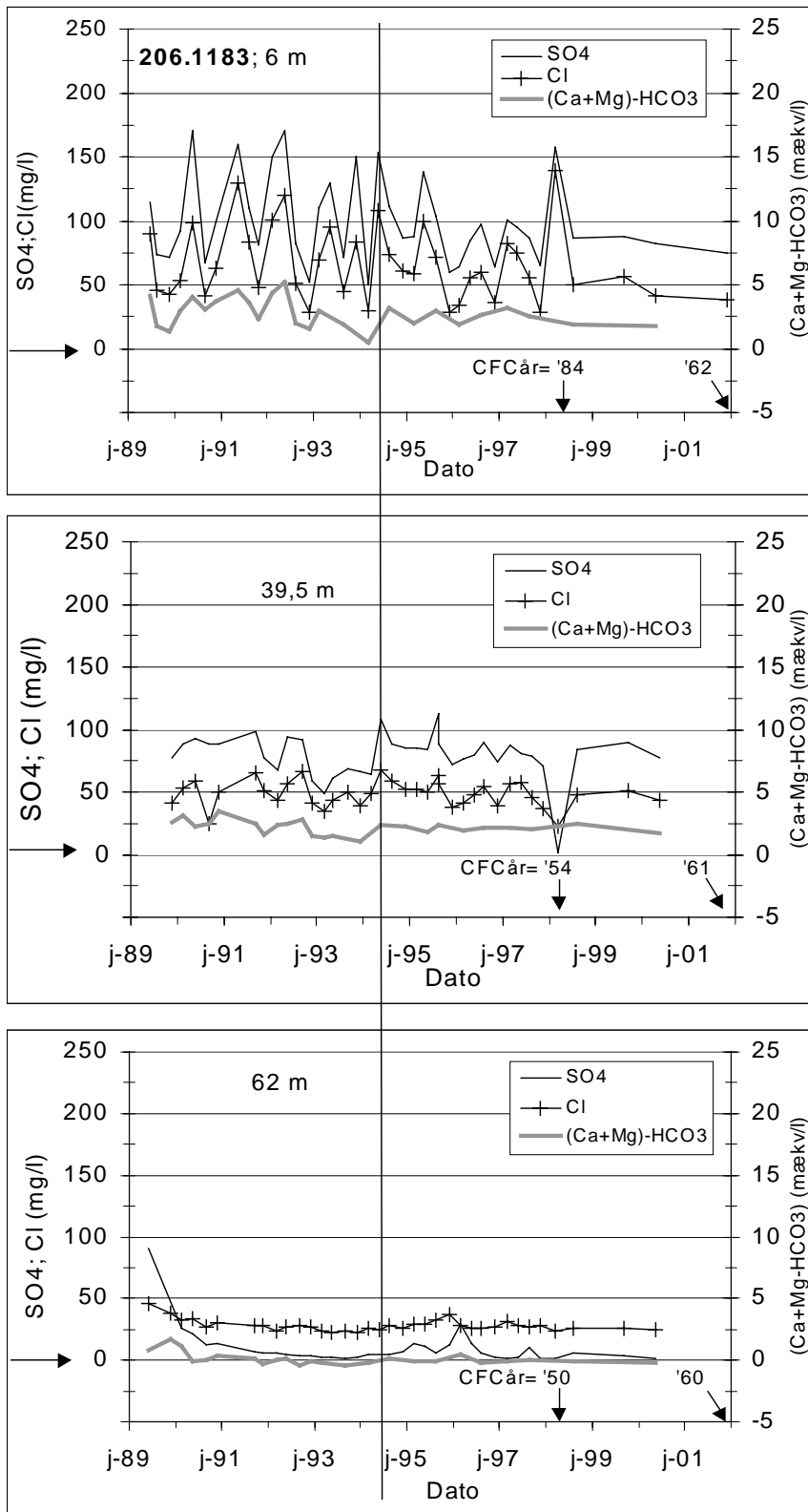
I øverste indtag (nr. 3) af boring 206.1183 er vandet blevet godt 20 år ældre i perioden mellem de to CFC-dateringer, og det kunne i første omgang tolkes som værende et resultat af udbedring af en betydelig lækage. Ved nærmere eftersyn viser det sig imidlertid, at den markante forskel i alder muligvis hænger sammen med de usædvanligt store årstidsvariationer med hensyn til vandspejl og kemi (figur 11) på denne lokalitet, og at prøverne til de to CFC-dateringer blev udtaget på forskellige årstider (figur 12).



Figur 11. Sammenligning af variation i kloridindhold med grundvandspejlets variation. CFC-årstal viser markant yngre vand i marts 1998, hvor vandspejlet stod højt, end i november-2001, hvor vandspejlet stod lavt.

Vandspejlet kan svinge op til 3 m mellem forår og efterår og klorid- og sulfatindholdet kan variere med en faktor 2-3 inden for samme tidsinterval, hvor koncentrationerne er højst om foråret (figur 12). Grundvand udtaget på forskellige årstider fra det pågældende indtag repræsenterer formentlig forskellige isochroner, hvis dybde afhænger af grundvandspejlets kote, således at der er tale om forskellige vandtyper forår og efterår. Lignende forhold er fundet i et par overvågningsboringer i Ribe og Århus amter, hvor regelmæssige CFC-analyser har afsløret aldersforskelle på over 20 år mellem prøver udtaget fra et og samme filter i løbet af et enkelt år. Samme cyklus gentog sig de følgende år. Grundvandskemi for de omtalte boringer varierer også systematisk, således at prøver bestående af yngre vand indeholder nitrat i betydelige koncentrationer, mens det ældre vand er nitratfrit og med høje sulfatindhold. Der er imidlertid en væsentlig forskel på boring 206.1183-3 og de to boringer i Jylland: I boring 206.1183-3 er vandet nitratfrit hele året og de høje sulfatindhold optræder i det unge vand når vandspejlet står højt i om foråret.

Boring 206.1183 står i udkanten af en gammel bøgeskov langt fra større veje, så de meget høje kloridindhold om foråret kan ikke være et resultat af saltning af veje. Nitratindholdet er som nævnt lavt både forår og efterår (mindre end 1 mg/l), det samme gælder kalium (ca. 1,5 mg/l) og ammonium (mindre end 0,05 mg/l) så de meget høje klorid- og sulfatindhold skyldes næppe heller udbringning af gødning. Et hestestutteri støder op til skoven, men at aktiviteter i forbindelse hermed skulle påvirke kemi af grundvandet i så høj grad og så systematisk virker usandsynligt. Indtag nr. 3, 6-8 m under terræn, står i et tyndt sandlag i omgivet moræneler, det kan forklare de store udsving i grundvandspejlet mellem forår og efterår, da vandspejlet i de øverste opsprækkede lag af moræneler ofte viser relativt store udsving.



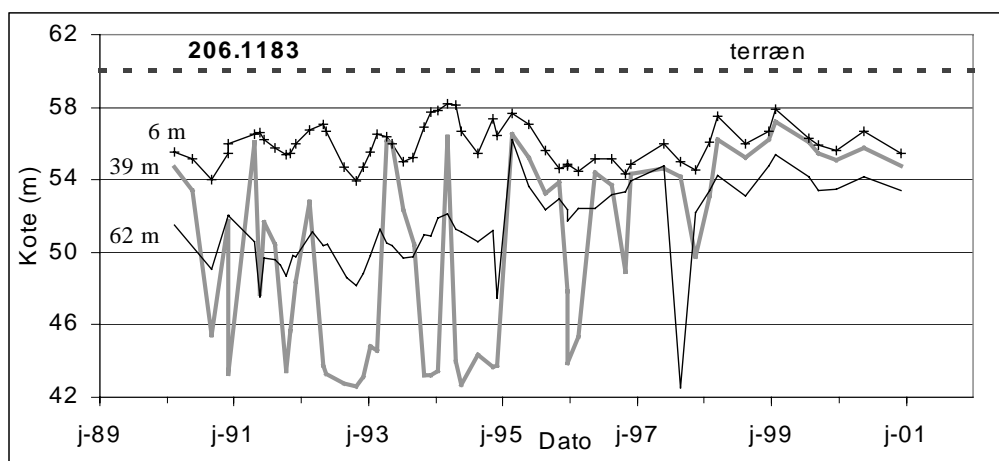
Figur 12. Variation i grundvandskemi 1990-2001 i boring 206.1183. CFC-årstal er markeret ved prøvetagningsdato. De to øverste indtag står i tynde sandlag (sand-linser?) i moræneler. Det nederste indtag står i Palæocæn mergel/sand.

I sommerhalvåret sker der en betydelig fordampning fra sprækkerne, der sandsynligvis medfører en opkoncentrering af ioner i det tilbageværende vand i sprækkerne. Det er derfor muligt at det første vand, der presses ned til sandlaget i begyndelsen af vinterhalvåret har en højere ionkoncentration, og at det er forklaringen på de høje klorid- og sulfatindhold om foråret. Det er derfor muligt at de store udsving i grundvandskemien (og i CFC-årstal) skyldes naturlige processer. Om utætheder i eller omkring boringen også spiller en rolle kan ikke afgøres med sikkerhed på grundlag af de foreliggende data. Formentlig vil det være nødvendigt at udtage prøver fra en kontrolboring, hvor der er taget særlige forholdsregler med henblik på at undgå utætheder.

Hvis de høje ionkoncentrationer i grundvandet om foråret skyldes tilførsel vand, der er påvirket af evapotranspirationen i sommerhalvåret kunne man vente at finde helt ungt vand om foråret. Det var imidlertid ikke tilfældet for grundvandsprøverne, der blev udtaget i marts 1998, idet disse prøver viste en grundvandsdannelse omkring midten af 1980'erne (tabel 3, figur 12). Det er i den forbindelse værd at huske på, at når grundvandsspejlet falder med ca. 3 m fra forår til efterår betyder det ikke at 3 m lerlag tørrer fuldstændig ud, da det fortrinsvis er vandet i sprækkerne der forsvinder. Der er ingen tvivl om, at der sker en vekselvirkning mellem vandet i sprækkerne og vandet i matrix, men hvordan denne påvirker CFC-indholdet og dermed "alderen" af vandet har vi i dag ingen konkret viden om. Men det er tænkeligt at denne vekselvirkning er årsagen til at vandet synes ældre end man skulle vente.

Variationerne i klorid- og sulfatindhold i prøverne fra det *mellemste indtag i boring 206.1183* er i perioder næsten synkrone med variationerne for prøverne fra det øverste indtag (figur 12), og tyder dermed på at der kan være en utæthed i eller omkring boringen. Det er dog ikke muligt at lokalisere denne nærmere ud fra de foreliggende data. Trykniveauet i mellemste lag er i perioder betydeligt lavere end trykniveauet i øverste lag (figur 13) så der er en potentiel mulighed for indstrømning til mellemste lag fra øverste. I perioden omkring marts 1998 hvor de første prøver til CFC-datering blev udtaget var ændringerne i grundvandskemien i mellemste og øverste indtag asynkrone og CFC-årstallene markant forskellige (figur 12). Kemien af grundvandet i 62 m (nederste indtag) adskiller sig væsentlig fra kemien i de to øverste indtag ved at have meget lavt indhold af sulfat, hyppigt under 2 mg/l (figur 12), samt spor af methan. Den anderledes kemi i 62 m skyldes at laget består af paleocæne marine aflejringer, der underlejrer de kvartære lag, hvori de to andre indtag er placeret.

Prøverne fra den anden CFC-datering viser næsten samme resultat for alle tre indtag (tabel 3, figur 12), hvilket må betyde at der er sket en opblanding af vandet omkring de to nederste indtag med yngre vand. Da prøverne til den anden CFC-datering blev udtaget kun ?? uger efter reoveringen er det muligt, at det er følgerne af en tidligere lækage vi ser, og det anbefales derfor at forsætte udtagning vandprøver fra de pågældende indtag og kontrollere om reoveringen med tiden fører til, at der kan udtages repræsentative prøver fra de to indtag.

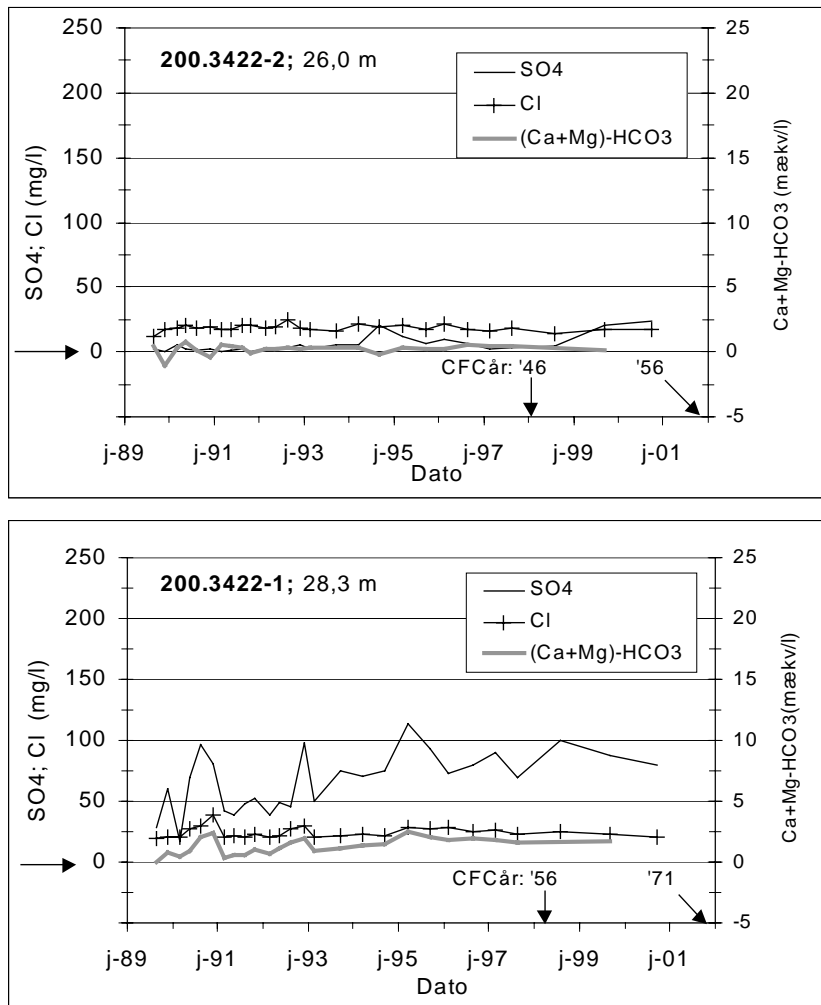


Figur 13. Pejlinger af grundvandspejl i de tre indtag i overvågningsboring 206.1183.

Sammenlignes CFC-årstallene for de to dateringer synes der at være sket en betydelig forværring i perioden mellem første og anden datering med hensyn til indtrængning af vand fra højere niveauer.

Boring DGU nr. 200.3422

For overvågningsboring DGU nr. 200.3422 syd for Hvedstrup (Brokilde området) er vandet blevet henholdsvis 10 og 15 år yngre i øvre og nedre indtag, se figur 14. Som nævnt skulle man vente at vandet blev ældre, hvis reoveringen, som det var meningen, hindrede yngre vand fra de overliggende lag i at trænge ned til laget omkring indtaget. Årsagen til at vandet er blevet yngre kan være ændringer i grundvandspejlet pga. de ændrede indvindingsforhold på Brokilde kildeplads, figur 8. I perioder med lav indvinding (under 1 mio. m³ per år) står grundvandspejlet op til 6 m højere end i perioder med høj indvinding (over 3 mio. m³ per år). Ændringerne i grundvandspejlet kan meget vel være en af årsagerne til ændringerne i sulfatindholdet i prøverne fra det nederste indtag i boring 200.3422 (figur 14), selvom der ikke kan påvises en direkte korrelation. Sulfatindholdet i prøverne fra øverste indtag er meget lavt og er kun i mindre grad påvirket af ændringer i vandspejlet, sulfatindholdet stiger lidt når vandspejlet står højt. Det lave sulfatindhold i prøverne fra øverste indtag, skyldes sulfatreduktion der viser at laget må have et betydeligt indhold af organisk materiale. Det samme gør det betydelige methanindhold, op til 7 mg/l, i prøverne. Prøverne fra nederste indtag indeholder også methan, op til 3 mg/l, der viser faldende tendens i perioden 1990-2000, hvor sulfatindholdet viser generelt stigende tendens (figur 14). Methandannelse finder normalt først sted når alle oxiderende stoffer, herunder sulfat, er forsvundet fra grundvandet. Tilstedeværelsen af både sulfat og methan i relativ høje koncentrationer kunne derfor tyde på, at grundvandet fra nederste indtag består af blandingsvand, og at den methanholdige andel stammer fra de ovenliggende lag.



Figur 14. Variation i grundvandskemi 1990-2001 i boring 200.3422. CFC-årstal er markeret ved prøvetagingsdato. Indtaget i 26 m står i moræneler, indtaget i 28,3 m står i sandlag over kalken.

Opblandingen kan være en følge af den kraftige afsenkning af grundvandsspejlet i forbindelse med høj indvindingsrate på Brokilde kildeplads. Det methanholdige vand i moræneleret (øverste indtag) er ældre end det sulfatholdige vand i det underliggende sandlag, så perioder med høj indvindingsrate, der giver relativt større bidrag fra det overliggende moræneler vil give ældre grundvand i sandlaget (nederste indtag). Indvindingsraten på Brokilde kildeplads var væsentlig højere i marts 1998, svarende til 2 mio. m³ per år, end i november 2001, ca 0 m³ per år. Det kan være forklaringen på at grundvandet er blevet 15 år yngre i nederste indtag. De sidste års fald i indvindingsraten på Brokilde kildeplads er muligvis også grunden til den lille men signifikante stigning i sulfatindholdet i grundvandet fra øverste filter. Hvis det øgede sulfatindhold skyldes opblanding med yngre vand kan det være forklaringen på at vandet i øverste indtag også er blevet yngre. Konklusionen er, at ændringerne i CFC-årstal fra første til anden datering, sandsynligvis skyldes andre forhold end læ-

kage i eller omkring borerne. Derfor anbefales det at fortsætte overvågningen af grundvandet ved hjælp af denne boring.

Renoverede borer, hvor CFC-datering ikke var mulig ved første forsøg

CFC-indholdet i grundvandet afhænger af atmosfærens indhold af CFC på tidspunktet for grundvandsdannelsen, det vil sige, at for grundvand dannet inden for de seneste år vil koncentrationerne af henholdsvis CFC-12 og CFC-11 være ca. 0,40 ng/l og 1,10 ng/l. I nogle af de forseglede grundvandsprøver fandt man ved den første CFC-datering CFC-koncentrationer der lå over disse grænser, et tegn på at grundvandet enten var forurenet med freonforbindelser, eller at der var tilført ekstra atmosfærisk luft til prøven. Tilstedeværelse af eksempelvis CFC-114, et af de nyeste CFC-produkter, i prøverne antydede at problemerne skyldtes ekstra atmosfærisk luft i prøverne. Ekstra atmosfærisk luft i prøverne behøver ikke at have noget med lækage at gøre, men da tryk-testen viste utætheder blev der gennemført renovering af disse borer. Analyserne viste at CFC-indholdet i prøverne udtaget efter renoveringen ikke længere lå over ovennævnte grænser, og at et CFC-årstal for grundvandsdannelsen derfor kunne beregnes (tabel 4).

Tabel 4. Sammenligning af CFC-aldersbestemmelser af grundvand før og efter renovering af Montejus-overvågningsboringer, hvor første aldersbestemmelse mislykkedes fordi vandprøverne viste forhøjede indhold af atmosfærisk luft.

| Boring DGU nr. | Dybde Meter | CFC-årstal | | Bemærkninger |
|-------------------|----------------|------------|-------|---|
| | | 1998 | 2001 | |
| Asemose | | | | |
| 212.1051 | 3,8-4,5 | luft! | luft! | CFC-12 ca. 1/8 af tidligere målt indhold. |
| 212.1061 | 16,4-17,4 | i.a. | 1952 | AP1-pumpe |
| 212.1062 | 18,9-19,9 | luft! | 1983 | AP1-pumpe |
| Osted | | | | |
| 206.1209 | 18,9-19,9 | luft! | 1978 | AP1-pumpe |

i.a. ikke analyseret.

I én boring, *DGU nr. 212.1051* lå CFC-indholdet stadig over grænsen for ligevægt med nutidig atmosfære, om end CFC-koncentrationerne var væsentlig lavere end i de første CFC-prøver udtaget i marts 1998. Så for denne boring var det ikke muligt at bestemme alderen af vandet. Jern(II) koncentrationen i prøverne fra dette indtag, der kun ligger ca. 4 m under terræn, varierer mellem 4 og 6 mg/l og tyder ikke umiddelbart på opblanding med atmosfærisk luft under prøvetagningen, så årsagen til de forhøjede CFC-indhold er stadig ukendt. De forhøjede CFC-indhold er naturligvis et problem for CFC-dateringen, men er ikke ensbetydende med problemer mht. repræsentativiteten for de øvrige grundvandskemiske parametre. Grundvandskemien for den pågældende borer tyder ikke

på problemer med lækage, så det anbefales at lade den fortsat indgå i amtets grundvandsovervågning.

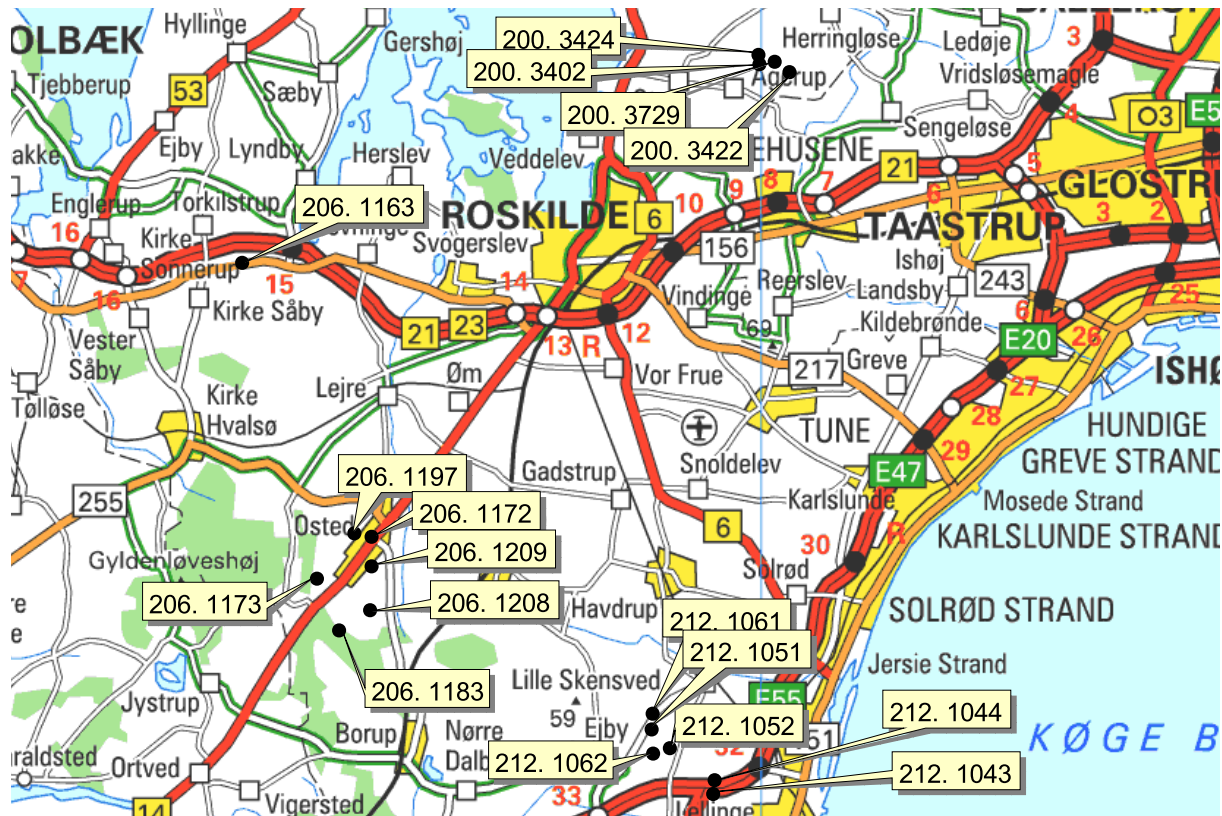
Konklusion

Roskilde Amts beslutning om at renoverere overvågningsboringerne blev truffet alene på grundlag resultaterne af trykprøvningen i august 2000. Efterfølgende blev der foretaget aldersbestemmelse ved hjælp af CFC-metoden på de 21 boringer for at kontrollere om renoveringen af boringerne havde haft den ønskede effekt. CFC-dateringerne alene gav imidlertid ikke noget entydigt svar med hensyn til dette. Sammenligning af variationerne i grundvandskemi med variationerne i grundvandspejlets kote, samt alderen af vandet tyder imidlertid ikke på at boringerne har været utætte, på nær en enkelt måske to undtagelser. Tilstedeværelse af både jern(II) og nitrat i vandprøverne fra boring DGU nr. 200.3402 gennem det meste af overvågningsperioden viser, at der er sket en opblanding af forskellige grundvandstyper under prøvetagningen fordi boringen er utæt. For de øvrige boringer fandtes ikke sådanne sikre tegn på utætheder. De markante ændringer i grundvandskemi over relativt korte tidsrum, der ses for nogle af boringerne skyldes ikke utætheder, men derimod at det er vand af forskellig alder der tages prøver af, fordi grundvandspejlets kote har ændret sig over disse tidsrum.

Referencer

- /1/ Aldersbestemmelse af grundvand ved CFC - Renoverede overvågningsboringer. GEUS analyse rapport 10. januar 2002.
- /2/ Undersøgelse for Roskilde Amt af tre overvågningsboringer med glyphosatfund. GEUS Rapport 2000/84.
- /3/ Grundvandsboringers egnethed til analyse. Arbejdsrapport fra arbejdsgruppe under Grundvandsovervågningens følgegruppe. Maj 2002. www.grundvandsovervaagning.dk

Bilag 1 Lokalitetskort



Placering af de renoverede overvågningsboringer. Boring DGU nr. 200.3728 (nord for Hedehusene), ligger få m fra 200.3729. Ingen nye CFC-analyser fra boring 212.1044, der ikke var klar i nov. 2001.