

Til: Naturstyrelsen, H. U. Jakobsen

Fra: GEUS, T. Laier

Kopi til: Fl. Larsen; L. Thorling Sørensen og B. K. Jensen

Fortroligt: **Nej**

Dato: 2. april 2014

GEUS-NOTAT nr.: [05-VA-14-01](#)

J.nr. GEUS: 210-00007

Emne: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt

Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt

Aldersbestemmelse af grundvand indgår som en del af undersøgelserne i det nationale overvågningsprogram for grundvand 2011-15, men da de tidligere benyttede dateringsmetoder ikke længere er egnede til ungt vand blev det besluttet benytte tritium-helium-3 (T-He) metoden. GEUS har i samarbejde med udenlandske laboratorier afprøvet metoden i 2010 i to af pesticidvarslingsområderne med positivt resultat. Derfor indgik Naturstyrelsen i januar 2013 aftale med GEUS om datering af ungt grundvand fra 50 overvågningsboringer med henblik på at afprøve T-He dateringsmetoden i det nationale overvågningsprogram. Boringerne blev udvalgt i det tidligere Aarhus Amts overvågningsområde, hvorfra prøver blev udtaget i perioden 17. december – 29. januar 2013.

Til prøveindsamling for T-He datering benyttes to forskellige teknikker, enten forsegling i kobber-rør eller opsamling vha. diffusions-sampler, sidstnævnte teknik anses for mest velegnet for boringer med lav ydelse. Der blev indsamlet lige mange prøver med hver af de to forskellige teknikker og begge teknikker benyttedes i fem af boringerne til brug for sammenligning. Resultatet af feltundersøgelser og aldersbestemmelse af grundvand for de 5 boringer, hvor forskellige teknikker anvendtes blev rapporteret i GEUS notat 05-VA-13-05 af 24. maj 2014. Til dateringerne for de fem boringer benyttedes tritium værdier bestemt ved scintillationsmetoden, i stedet for ved helium3 tilvækst metoden, der normalt anvendes af de to dateringslaboratorier. Scintillationsmetoden er mindre nøjagtig ved meget lave tritium-værdier, men blev brugt som supplement ved de 5 boringer for at opnå et hurtigere resultat. Helium3 tilvækstmetoden kræver ”inkubationstid” på 6 mdr. eller mere.

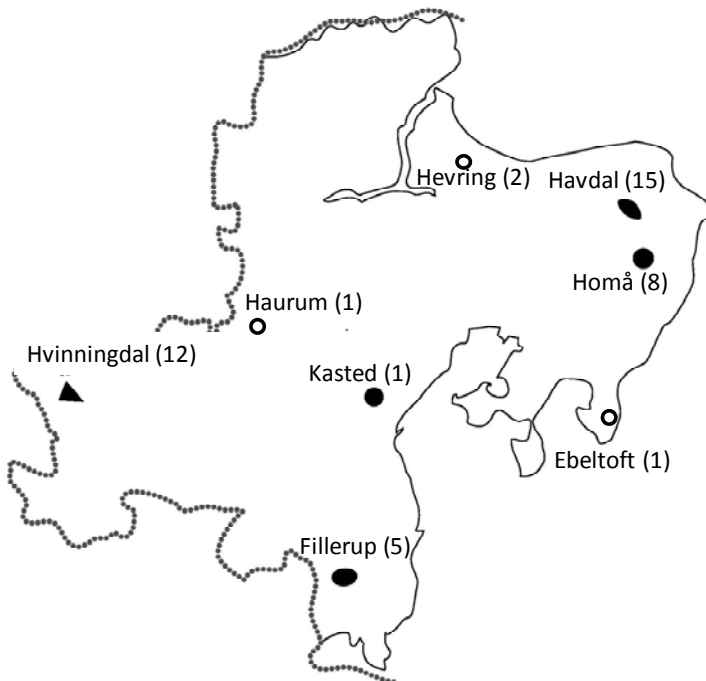
Resultaterne af dateringer med kobberrørsteknikken blev modtaget ultimo august 2013, ca. 7 mdr. efter laboratoriet havde modtaget prøverne, mens resultaterne for diffusions-sampler-teknikken først blev modtaget marts måned i år, pga. forskellige laboratorievanskeligheder. Nærværende notat rapporterer alle dateringsresultater og giver en kort vurdering af de forskellige prøvetagningsteknikker. Omtalen af feltundersøgelserne bygger i store træk på det tidligere status notat.

Udvælgelse af egnede borer

I første omgang blev nye borer, der ikke tidligere var blevet dateret, udvalgt hvis de skønnedes egnede. Det drejede sig om i alt 16 borer. Montejus borer skønnedes generelt ikke egnede fordi de ikke kan give et kontinuerligt flow, der er nødvendig for opsamling i kobberrør. Boringerne er heller ikke egnede for opsamling med diffusions sampler, fordi det ikke er muligt at placere dem i boringen i niveau med filteret, hvilket er en forudsætning for denne metode. Blandt de borer, hvorfra grundvandets alder tidligere er blevet bestemt med enten CFC eller tritium metoden eller begge, udvalgte de borer, der havde vist det yngste vand, og som i øvrigt skønnedes egnede. Hanne Lauge Knudsen, NST Aarhus var behjælpelig med fremskaffelse af aktuelle boretekniske oplysninger og erfaringer fra tidligere feltarbejde

Feltarbejde

De første prøver til datering med tritium-helium metoden blev udtaget med diffusions-sampler, og det var planen, at alle prøver skulle udtages med denne teknik. Det viste sig imidlertid, at det ikke var muligt at anbringe diffusions-sampleren i niveau med filteret i de borer, hvor der var installeret fast MP1 pumpe, uden først at fjerne denne. MP1 pumpen er tilsluttet en kraftig teflonslange, så det ville være praktisk umuligt at fjerne pumpen, og opbevare denne inklusive den op til 45 m lange lidet fleksible slange i de to døgn diffusions-sampler skulle være nedsænket i boringen. Det blev derfor besluttet at rekvirere kobberrør for udtagning af prøver fra borer med MP1 pumpe, før anden prøvetagningsrunde.



Figur 1 Prøvelokaliteter, GRUMO = udfyldt signatur, enkeltboringer = åben signatur. Tal i parentes angiver antal prøver

Tabel 1 Lokaliteter og prøvenumre jfr. Figur 1 og Tabel 2

Lokalitet	Prøvenumre
Homå	1-7, 23
Havdal	8-22
Ebeltoft	24
Hevring	25-26
Haurum	27
Fillerup	28-32
Kasted	33
Hvinningdal	34-45

Der blev udtaget prøver fra i alt 45 borer på 8 lokaliteter, heraf 5 overvågningsområder (GRU-MO), vist på figur 1 og i tabel 1. I alt blev der udtaget 50 prøver, 24 stk. i kobberrør og 26 stk. i diffusions-sampler tabel 2. Grundvand fra fem borer i Havdal området blev udtaget med begge teknikker, med henblik på at sammenligne resultaterne af to teknikker. Desuden blev der udtaget ekstra vandprøver for tritium bestemmelse ved scintillationsmetoden.

Metoder og prøvetagningsteknik

Tritium, den radioaktive brintisotop, ³H, dannes i den øvre atmosfære pga. den kosmiske stråling. Den radioaktive brint indgår i atmosfærens vanddamp og ender via nedbør i grundvandet. Under det hydrologiske kredsløb mindskes tritium i grundvandet med tiden pga. radioaktivt henfald, og måling af tritium og dets henfaldsprodukt helium-3, ³He, kan derfor fortælle hvor lang tid siden grundvandet blev dannet. Tritiums halveringstid er bestemt til 12,43 år, som dermed er grundvandets alder, hvis der er lige meget tritium og helium-3 i vandet. Generelt kan grundvandets alder (t) beregnes vha. nedenstående formel, hvor ³He er det dannede helium-3 ved tritiums ³H henfald.

$$t = 12.43 / \ln 2 * \ln(1 + \frac{{}^3\text{He}}{{}^3\text{H}})$$

Prøver for tritiumanalyse opsamles i 1 liters flasker med tætsluttende låg, så udtagning af prøver til dette formål var derfor en simpel sag. Opsamlingen af prøver til helium-3 analyse udgør en større udfordring i det prøvebeholderen skal lukkes fuldstændig hermetisk også med hensyn til de meget små helium atomer. Vandprøverne opsamles enten i et kobberrør, der sammenklemmes i begge ender, figur 2 C-D, eller de i grundvandet opløste gasser opsamles i et ligeledes tæt metalrør, se figur 2 A-B. Silikoneslangen mellem de to røde o-ringe, figur 2 A, tillader udveksling af gas molekyler mellem gasfasen inden i den lille beholder og de i grundvandet opløste gasser. Efter 1-2 døgn repræsenterer gassen i beholderen de i vandet opløste gasser, og prøven er klar til at blive taget op. Før diffusions-samplern trækkes op af boringen lukkes ventilen mellem det silikonebetrukne filter og det lille metalrør ved hjælp af pneumatik, herefter forsegles det lille metalrør med en klampe, figur 2B.



Figur 2 Prøvetagningsudstyr for helium-3 analyse af grundvand. Diffusionsamplere A-B, kobberrør C-D.

De indsamlede prøver blev sendt til analyse i løbet af ugen efter afslutningen af feltarbejdet. Gasprøver fra diffusions-samlere blev sendt til universitetet i Utah, og vandprøver i kobberrør til universitetet i Bremen. Analysemetoder for de forskellige teknikker er beskrevet af hhv Gardner and Solomon (2009) og Sültenfuss et al. (2009). De to laboratorier modtog også 1 liters vandprøver for præcisionsbestemmelse af tritium ved helium-3 tilvækst metoden. Scintillationslaboriet i Krakow modtog 1 liters prøver fra de fem borer i Havdal, hvor begge teknikker blev anvendt, se tabel 2.

Bestemmelse af grundvandets alder ved forskellige tracer teknikker tager ikke højde for grundvandets strømningsmønster, og den beregnede alder er derfor kun lig vandets sande alder, i tilfælde af simpel stempelstrømning, som f. eks. i et homogent sandmagasin med frit vandspejl. Er der tale om et mindre simpelt strømningsmønster, f. eks. sprækkestrømning i moræneler eller kalk, kan flere tracer teknikker benyttes for at få et mere realistisk indtryk af vandets alder. Foruden prøver til tritium-helium datering blev der derfor også udtaget prøver til CFC datering af grundvandet. Analyserne blev foretaget i GEUS CFC laboratorium.

Resultater

Resultaterne af tritium-helium3 (T-He) dateringerne ved kobberrørsmetoden blev modtaget ultimo august 2013, ca. 7 måneder efter prøvernes fremsendelse, mens resultaterne for diffusions-samplermetoden først forelå primo marts i år, se tabel 3. Resultaterne af tritium bestemmelse ved scintillationsmåling af de fem prøver fra Havdal blev modtaget allerede i april 2013 og sendt videre til laboratorierne i Bremen og Utah med anmodning om at få bestemt en foreløbig alder, så snart deres helium-3 resultater var klar. Resultaterne, modtaget i maj 2013, er vist i tabel 4 med angivelse af T-He alder for hver metode. Til sammenligning er også resultaterne af CFC dateringerne for de samme boringer vist i tabel 4. Princippet bag CFC dateringsmetoden er kort beskrevet i Appendiks A

Alderen af grundvand fra de fem Havdal boringer bestemt ved T-He metoden ligger mellem 4 og 23 år, tabel 4. CFC dateringerne viser generelt noget højere alder, godt 5 år, for de samme boringer. Forskellen i alder kan være reel, da reservoirbjergarten i de pågældende boringer består af kalk, og grundvandet derfor strømmer i sprækker. Grundvandet i de pågældende boringer er udtaget 2 til 10 m under grundvandsspejlet, tabel 2. De tre af boringerne er højt ydende, 13 – 20 liter per minut, mens to andre er lavt ydende ca. 2 -3 liter per minut, tabel 6. Udtagning af prøve nr. 21 fra boring DGU nr. 71.774 var vanskelig da vandspejlet sænkedes til nær top af filter selv ved lav pumpe rate, ca. 2-2,5 liter minut. De vanskeligere prøvetagningsforhold kan måske være en del af forklaringen på den større forskel i alder bestemt ved henholdsvis T-He (6,3-7,7 år) og CFC (22 år).

T-He alder ved diffusions sampler teknikken mangler for prøverne 18 og 20, boringerne 71.771-3 og 71.775-2, fordi universitetet i Utah ud fra deres analyser skønnede, at ”sampleren” figur 2A ikke havde været åben under de 140 timers opsamlingsfase i boringen, tabel 2. T-He dateringerne for de øvrige 3 prøver viser rimelig god overensstemmelse mellem de to forskellige teknikker, og tritium målingerne for alle fem boringer viser relativ god overensstemmelse mellem de tre laboratorier.

De senest fremsendte resultater fra Utah viser, at det ikke var muligt at bestemme alderen af grundvandet i 6 af de 26 prøver, der blev udtaget med diffusions sampler, og at dateringerne af flere af de øvrige prøver formentlig er fejlbehæftede jfr. kommentarerne i det fremsendte dataark, tabel 5. Tabellerne med målte og beregnede værdier er meget omfattende for begge laboratoriers vedkommende og kun de vigtigste resultater er medtaget i tabellerne i dette notat. Det gælder også for tabel 5, hvor kun den beregnede alder, ΔNe (%) og kommentarerne er vist. Delta neon, ΔNe (%), er nul, hvis der er ligevægt mellem atmosfære og grundvand for neons vedkommende. I søer er ΔNe (%) normalt nul, men i grundvand ses ofte værdier over nul, fordi mikroskopiske atmosfærebobler fanges pga. skiftende grundvandspejl. Neon indholdet måles af begge laboratorier, som korrigerer for ekstra atmosfærisk luft ”excess air” i prøverne før beregning af T-He alder, kolonne 2 i tabel 5. Universitet i Utah bestemmer foruden neon også de tungere ædelgasser krypton (Kr) og Xenon (Xn), hvilket muliggør en bedre korrektion (Aeschbach et al., 2009), som er benyttet ved beregning af T-He alder i kolonne 3 i tabel 5. Korrektion vha. alle ædelgasser i stedet for kun neon giver i de fleste tilfælde signifikant højere alder sammenlign kolonne 2 og 3 i tabel 5.

Afgasning af vand påvirker aldersbestemmelse

De prøver, der ikke kunne dateres eller som giver usikre resultater, er kendetegnet ved negativ ΔNe (%), tabel 5, der kan forklares som delvis afgasning af vandet. Det er påfaldende, at alle målinger/beregninger af titrigen helium3 ($^3\text{He}^*$) for diffusions sampler prøverne ligger under 6,2 TU (tabel 3), eneste undtagelse er en af de tidligt analyserede prøver (boring 71.775-1) i tabel 4, der viser 11,9 TU. Sidstnævnte boring viste $^3\text{He}^*=14,2$ TU med kobberrørsteknikken. CFC dateringerne tyder ikke på, at grundvandet generelt er yngre i boringer, der blev dateret med diffusions sampler teknikken end i boringer dateret med kobberrørsteknikken. Noget kunne derfor tyde på, at de generelt lave $^3\text{He}^*$ tal for de sidst rapporterede diffusions sampler prøver skyldes delvis tab af helium3 muligvis via diffusion.

For 22 af de 24 kobberrørprøver lå ΔNe (%) mellem 1 og 27%, og kun 2 prøver (22 og 40) viste negative ΔNe (%) værdier hhv. $\div 61$ og $\div 17\%$. Den negative værdi for prøve 40 (boring 87.1036) skyldes sandsynligvis naturlig afgasning pga. denitrifikation, der giver forhøjet N_2 indhold i vandet. Vandspejlet står ca. 34 m u. t. eller kun ca. 3,5 m over top af filter i boringen, derfor er naturlig afgasning mulig, som beskrevet af Visser et al. (2009), når variationerne i grundvandets ilt og nitratindhold tages i betragtning. Naturlig afgasning medfører ikke blot tab af ^3He men også tab af CFC, og effekten af tabene er modsat rettede når det gælder beregning af vandets alder. T-He metoden vil give lavere alder, mens CFC vil give højere alder. Det kan være forklaringen på den store forskel for de to metoder hhv. 12 år og 46 år for boring 84.1036, tabel 3. Prøve 22 stammer fra en af de to montejust boringer der var med i undersøgelsen, og afgasningen kan enten være naturlig, vandspejlet står i eller lige over top af filter, eller være en følge af prøvetagningsmetoden, der indebærer fyldning af boringen med nitrogen under tryk. Også denne boring viser stor forskel i alder mellem T-He og CFC metoden, hhv. 13 år og 34 år. Den anden montejustboring 71.569, hvor vandspejlet står godt 3 m over top af filter, viser ikke tegn på afgasning (ΔNe (%)=11) og ingen markant forskel på datering med T-He hhv. CFC metoden, tabel 3.

Foreløbige erfaringer mht. boringers egnethed for datering med T-He metoden

Overvågningsboringer med relativ høj ydelse og fast MP1 pumpe og kan uden større vanskeligheder benyttes til indsamling af prøver for tritium-helium datering. Opsamling af prøver til helium-3 analyse foretages lettest med kobberrør. Diffusions-samlere er i og for sig ikke vanskeligere at benytte, men optagning af prøver kræver, at man besøger boringen en ekstra gang, og feltarbejdet er derfor lidt mere tidskrævende. Under feltarbejdet i Aarhus området opstod der ind i mellem tvivl om filterets faktiske dybde, og det kan være et problem for udtagning med diffusions-sampler, da denne skal placeres i niveau med filteret, hvor der sker en kontinuerlig udskiftning af vand som følge af strømning.

Til boringer med lav ydelse benyttes enten AP1, en type blærepumpe, eller Montejus. Sidstnævnte vil oftest være uegnet for begge prøvetagningsteknikker for helium-3. For at teste om Montejus boringer alligevel kunne bruges (godt at vide i tilfælde af værdifulde prøveserier), blev der forsøgsvis udtaget prøver fra to Montejus boringer (tabel 6, nr.13 og 22). De to boringer var kendetegnet ved et passende stort volumen 3,5- 4 liter vand per tømning til at opsamling i kobberrør (volumen ca. 0,1 liter) skønnedes at være forsvarlig. AP1 pumperne, der ligesom Montejus benytter intervaltømning af filter, blev erstattet af enten MP1 eller Whale pumpe, i tilfælde af at ydelsen var tilstrækkelig høj. Hvis ikke, anbragtes diffusions-sampler efter renpumpning med AP1 pumpen. Hvis det var muligt at sænke AP1 pumpen under filteret kunne diffusions-sampler sidde i boringen samtidig med AP1 pumpen. Hvis AP1 ikke kunne skubbes under filterniveau, blev pumpen trukket op før diffusions-sampleren blev anbragt. AP1 kunne ikke placeres i boringen samtidig med diffusions-sampler, og måtte derfor opbevares andet sted under feltarbejdet.

Anbefalinger

Resultaterne af tritium-helium dateringerne viser, at metoden fungerer tilfredsstillende, i hvert fald for boringer med passende høj ydelse. For denne type boringer viser dateringerne både i de to pesticid varslingsområder og i GRUMO boringerne i Aarhus området, at tritium-helium dateringerne giver pålidelige resultater og derfor kan anbefales til datering af andre overvågningsboringer. Med hensyn til valg af prøvetagningsteknik anbefales det at anvende kobberrør til forsegling af vandprøver for analyse af de grundvandet opløste gasser, der anvendes til beregning af tritium helium3. Diffusions sampler teknikken anses for mindre velegnet, dels pga. vanskeligere prøvetagningsforhold, og dels fordi analyselaboratoriet, der er velrenommeret i forskningssammenhæng, ikke synes gearret til at løse opgaver på kommercielle vilkår.

Tabel 2 Prøver udtaget for aldersbestemmelse, forsejlet i hhv. Cu-rør og Diffusions sampler

ID	Nr	Boring	Kote	Filter top m	interval m	vandspejl m u.t.	Prøver udtaget		-----Prøve type -----				CFC	
							Dato	kl	Diff Sam	Timer	Cu-rør	3H		
		DGU nr.	m											
DK2012	1	71. 470-1	23,7	15	1	10,11	17-12-2012	12:00	x	74		1	x	
DK2012	2	71. 476-2	33,3	11,5	1	7,98	17-12-2012	14:05	x	91		1	x	
DK2012	3	71. 757-3	33,4	15,7	1	14,06	17-12-2012	15:45	x	72		1	x	
DK2012	4	71. 757-2	33,4	30	1	18,18	17-12-2012	16:15	x	72		1	x	
DK2012	5	71. 480-1	32,8	15,1	1	12,35	18-12-2012	10:10	x	70		1	x	
DK2012	6	71. 757-1	33,4	32,6	1	18,16	18-12-2012	12:00	x	52		1	x	
DK2012	7	71. 473-1	24,3	16,4	1	10,04	18-12-2012	14:25	x	49		1	x	
DK2012	8	71. 511-1	31,0	13,13	0,47	10,21	18-12-2012	16:30	x	66		1	x	
DK2012	9	71. 522-2	40,8	30	1	27,11	19-12-2012	09:35	x	49		1	x	
DK2012	10	71. 630-1	15,7	15,6	1	9,65	19-12-2012	12:25	x	46		1	x	
DK2012	11	71. 439-4	29,5	15,95	0,5	14,7	19-12-2012	14:35	x	45		1	x	
DK2012	12	71. 770-4	33,7	19	1	12,98	19-12-2012	16:30	x	43		1	x	
DK2013	13	71. 569	37,5	26	0,2		21-01-2013	11:00			x	1	x	
DK2013	14	71. 568	30,0	26,28	1	19,42	21-01-2013	13:40			x	1	x	
DK2013	15	71. 522	40,8	54	6	27,01	21-01-2013	15:45			x	1	x	
DK2013	16	71. 567	31,2	33	2	18,33	21-01-2013	17:00			x	1	x	
DK2013	17	71. 532-1	30,9	28	1	18,33	22-01-2013	09:30	x	142	x	3	x	
DK2013	18	71. 771-3	43,9	30	1	24,63	22-01-2013	11:10	x	142	x	3	x	
DK2013	19	71. 775-1	12,5	13	1	6,70	22-01-2013	13:20	x	140	x	3	x	
DK2013	20	71. 775-2	12,5	8,9	0,6	6,78	22-01-2013	14:20	x	139	x	3	x	
DK2013	21	71. 774-1	24,6	20	1	17,50	22-01-2013	17:00	x	137	x	3	x	
DK2013	22	71. 765-3	36,0	26	0,5		23-01-2013	11:10			x	1	x	
DK2013	23	71. 478	32,7	26,4	1,1	17,92	23-01-2013	12:20			x	1	x	
DK2013	24	91. 104	27,4	19	7	13,16	23-01-2013	15:10			x	1	x	
DK2013	25	60. 98-1	2,4	13,5	1	1,16	24-01-2013	10:10	x	97		1	x	
DK2013	26	60. 98-2	2,4	3	1	1,23	24-01-2013	10:50	x	97		1	x	
DK2013	27	78. 1060-1	88,2	17,5-19,5	1	16,65	24-01-2013	15:05	x	94		1	x	
DK2013	28	99. 631	66,7	11	1	9,47	24-01-2013	17:30			x	1	x	
DK2013	29	99. 473	64,6	15,95	1	6,04	24-01-2013	18:35			x	1	x	
DK2013	30	99. 627-1	59,6	21	1	20,27	25-01-2013	11:00	x	98		1	x	
DK2013	31	98. 1118-1	64,7	26,2	1	23,04	25-01-2013	10:30	x	98		1	x	
DK2013	32	98. 918-1	80,1	39,9	0,7	37,99	25-01-2013	12:45	x	97		1	x	
DK2013	33	78. 779	60,2	35	1	16,09	26-01-2013	11:40			x	1	x	
DK2013	34	86. 1629	80,9	24,7	1	19,33	26-01-2013	13:40			x	1	x	
DK2013	35	86. 1628	82,9	25,1	1		26-01-2013	15:10			x	1	x	
DK2013	36	86. 1632	91,6	35,9	1		26-01-2013	16:35			x	1	x	
DK2013	37	86. 1633-1	86,6	30	1	25,34	27-01-2013	10:45	x	48		1	x	
DK2013	38	86. 2074-3	82,4	26	1	20,94	27-01-2013	12:25	x	47		1	x	
DK2013	39	86. 1630-1	91,0	35,35	1	33,47	27-01-2013	14:00	x	46		1	x	
DK2013	40	87. 1036	87,7	37,6	1		27-01-2013	15:45			x	1	x	
DK2013	41	87. 1040	87,7	45,1	1		28-01-2013	14:20			x	1	x	
DK2013	42	87. 1038	86,9	38,4	1		28-01-2013	15:20			x	1	x	
DK2013	43	86. 1634	90,6	41,8	1	37,53	28-01-2013	16:30			x	1	x	
DK2013	44	86. 1631	91,2	36,6	1		28-01-2013	17:35			x	1	x	
DK2013	45	86. 2079	92,5	41	1	35,26	29-01-2013	09:40			x	1	x	

Tabel 3 Resultater af grundvandsdatering, nye og tidligere målinger

ID	Nr	Boring DGU nr.	Filter top m	vandspejl m u.t.	Tritium 3H, TU	Helium-3 3He*, TU	Alder år	gml. tritium analyser		gml. CFC datering		Ny CFC datering		
								prøvedato	3H, TU	prøvedato	alder, år	min	max	
DK2012	1	71. 470-1	15	10.11	5.5	1.6	4.6	07-02-91	47.1	24-03-98	13	→	0	13
DK2012	2	71. 476-2	11.5	7.98	6.0	4.9	10.7	05-08-91	19.9	31-03-98	11	→	3	6
DK2012	3	71. 757-3	15.7	14.06	7.4	0.4	0.8			15-06-05	17	→	4	6
DK2012	4	71. 757-2	30	18.18	7.6	‡	‡					→	0	6
DK2012	5	71. 480-1	15.1	12.35	6.3	2.1	5.1	06-02-91	49.8	18-03-98	11	→	0	6
DK2012	6	71. 757-1	32.6	18.16	7.0	-0.2	-0.6					→	0	3
DK2012	7	71. 473-1	16.4	10.04	6.2	3.5	8.0	13-02-91	46.5	23-03-98	18	25		
DK2012	8	71. 511-1	13.13	10.21	6.5	3.3	7.3	27-04-92	18.3	01-09-97	10	20		
DK2012	9	71. 522-2	30	27.11	7.6	3.6	6.9	18-05-93	22	01-09-97	22	20		
DK2012	10	71. 630-1	15.6	9.65	6.0	‡	‡			30-08-00	33	40		
DK2012	11	71. 439-4	15.95	14.7	7.0	‡	‡					45		
DK2012	12	71. 770-4	19	12.98	7.9	‡	‡			04-10-06	15	20		
DK2013	13	71. 569	26		7.3	0.6	1.4	01-10-95	15	02-09-97	21	→	0	4
DK2013	14	71. 568	26.28	19.42	6.3	29.0	30.7	01-10-95	30	03-09-97	25	19		
DK2013	15	71. 522	54	27.01	4.5	27.9	35.0	22-11-93	10.2	01-09-97	33	42		
DK2013	16	71. 567	33	18.33	6.1	17.5	24.0	01-10-95	32	02-09-97	19	24		
DK2013	17	71. 532-1	28	18.33	6.5	1.7	4.1	17-05-93	13	02-09-97	10	→	0	4
DK2013	18	71. 771-3	30	24.63	5.7	6.3	13.2			05-10-06	20	21		
DK2013	19	71. 775-1	13	6.70	5.7	14.2	22.2					30		
DK2013	20	71. 775-2	8.9	6.78	6.0	7.2	13.9			10-10-06	28	21		
DK2013	21	71. 774-1	20	17.50	6.5	2.7	6.3			06-10-06	19	22		
DK2013	22	71. 765-3	26		5.8	6.5	13.4			09-10-06	34	34		
DK2013	23	71. 478	26.4	17.92	6.8	15.5	21.0	06-02-91	17.5	25-03-98	36	25		
DK2013	24	91. 104	19	13.16	6.7	7.5	13.4					28		
DK2013	25	60. 98-1	13.5	1.16	7.6	‡	‡					53		
DK2013	26	60. 98-2	3	1.23	7.5	‡	‡					28		
DK2013	27	78. 1060-1	17,5-19,5	16.65	6.0	3.1	7.4					→	0	20
DK2013	28	99. 631	11	9.47	7.5	1.9	4.0					→	0	4
DK2013	29	99. 473	15.95	6.04	7.5	1.5	3.2					→	1	18
DK2013	30	99. 627-1	21	20.27	8.9	1.2	2.3					36		
DK2013	31	98. 1118-1	26.2	23.04	4.0	6.2	16.5					36		
DK2013	32	98. 918-1	39.9	37.99	4.2	0.0	-0.2					46		
DK2013	33	78. 779	35	16.09	5.5	23.2	29.3			02-06-98	45	42		
DK2013	34	86. 1629	24.7	19.33	6.4	1.6	4.0	27-02-92	14.5	01-10-97	16	<18		
DK2013	35	86. 1628	25.1		6.5	2.6	5.9	03-07-90	33.6	07-10-97	23	25		
DK2013	36	86. 1632	35.9		5.8	2.3	6.0	24-10-90	16.2	29-09-97	12	<21		
DK2013	37	86. 1633-1	30	25.34	7.1	2.7	5.7	10-07-90	18.3	01-10-97	12	→	4	16
DK2013	38	86. 2074-3	26	20.94	6.9	1.0	2.4			06-09-06	2	→	2	20
DK2013	39	86. 1630-1	35.35	33.47	7.7	2.2	4.5	03-03-92	15.1	30-09-97	23	16		
DK2013	40	87. 1036	37.6		4.8	4.7	12.1					46		
DK2013	41	87. 1040	45.1		6.0	6.0	12.3	10-07-90	36.7	06-10-97	31	40		
DK2013	42	87. 1038	38.4		6.2	1.4	3.7					22		
DK2013	43	86. 1634	41.8	37.53	6.2	1.1	2.8	09-07-90	19.3	06-10-97	25	25		
DK2013	44	86. 1631	36.6		6.7	1.4	3.4	23-10-90	16.7	29-09-97	21	25		
DK2013	45	86. 2079	41	35.26	5.3	8.9	17.5			07-09-06	21	30		

Utah's diffusions-sampler resultater er markeret med blå. ‡) markerer, at prøven ikke kunne dateres med følgende begrundelse: "Age calculation not possible – sample contains large amounts of excess He4, excess air or the sample is stripped". Øvrige resultater repræsenterer kobberørprøver analyseret i Bremen. De nye CFC dateringer giver 2 aldre for yngre grundvand, se forklaring i Appendiks A.

Tabel 4 Sammenligning af aldersbestemmelser af grundvand ved forskellige metoder

Boring	Filter	vandsp	Tritium, 3H, TU			ædelgas analyser		tritium-helium-3 alder				CFC-alder				
			Scintillation	3He-tilvækst		Helium-3, 3He*, TU		Bremen		Utah		Krakow		gml. CFC datering		Ny CFC datering
DGU nr.	top m	m u.t.	Krakow	Bremen	Utah	Bremen	Utah	Bremen	Utah	Bremen	Utah	prøvedato	år	år	min	max
71. 532-1	28	18,33	6.2 ± 0.4	6,5	5,7	1,7	1,9	4,1	5,0	4,2	4,6	02-09-97	10	→	0	4
71. 771-3	30	24,63	4.7 ± 0.4	5,7	4,7	6,3	0,0	13,2		15,1		05-10-06	20	21		
71. 775-1	13	6,70	5.4 ± 0.4	5,7	5,0	14,2	11,9	22,2	21,6	23,1	20,7			30		
71. 775-2	8,9	6,78	5.3 ± 0.4	6,0	6,1	7,2	0,4	13,9		15,5		10-10-06	28	21		
71. 774-1	20	17,50	6.3 ± 0.4	6,5	6,0	2,7	3,3	6,3	7,7	6,4	7,5	06-10-06	19	22		

Tabel 5 Beregning af alder for grundvand ved diffusions sampler teknik, Utah

Sample I.D.	Age - using Ne only (yrs)	Age - using CE model (yrs)	ΔNe (%)	Notes
DK2012-01	-2.3	4.6	25.38	
DK2012-02	1.9	10.7	52.45	
DK2012-03	0.8	-0.5	-1.60	Slight stripping
DK2012-04	‡	‡	-33.59	Appears stripped
DK2012-05	-1.9	5.1	28.90	
DK2012-06	-0.5	-0.6	1.14	
DK2012-07	6.6	8.0	34.63	
DK2012-08	6.9	7.3	5.35	
DK2012-09	6.6	6.9	0.49	
DK2012-10	‡	‡	-10.83	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2012-11	‡	‡	-10.85	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2012-12	‡	‡	16.84	Poor gas model fit - sample appears to contain excess air
DK2013-17	3.3	5.0	5.42	
DK2013-18	-1.0	-0.1	2.75	
DK2013-19	23.3	21.6	-4.63	Some stripping; Excess He4 - age sensitive to Rterr
DK2013-20	-5.1	1.1	16.98	
DK2013-21	5.6	7.7	9.47	
DK2013-25	‡	‡	-41.38	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2013-26	‡	‡	-45.28	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2013-27	5.5	7.4	10.79	
DK2013-30	-1.5	2.3	24.24	
DK2013-31	15.8	16.5	9.68	
DK2013-32	-15.4	-0.2	24.05	Excess He4 - age sensitive to Rterr
DK2013-37	5.7	1.1	-6.36	Slight stripping
DK2013-38	1.8	2.4	3.82	
DK2013-39	0.3	4.5	24.88	

‡ Age calculation not possible – sample contains large amounts of excess He4, excess air or the sample is stripped.

Prøverne DK2013-17 til -21er vist i tabel 4 i samme rækkefølge.

Tabel 6 Boretekniske oplysninger, Diffusions-Samplers er hovedsagelig anvendt i boringer med lav ydelse

ID Nr.	etablår	Boring		Filter		Boring mm	Pumpe normal	Ydelse l/min	Pumpe benyttet	Ydelse l/min	diff. sampl	Cu rør
		dgunr	gr_nr	top	bund							
1		71. 470	70.14.04.01	15	16	63	AP1	0,2-0,4		0,8	x	
2		71. 476	70.14.11.02	11,5	12,5	63	AP1	0,4-1	whale	1,4	x	
3		71. 757	70.14.24.03	15,7	16,7	63	2 * whale	2		5,0	x	
4		71. 757	70.14.24.02	30	31	63	AP1	0,3-1		0,8	x	
5		71. 480	70.14.15.01	15,1	16,1	63	AP1	0,7		0,8	x	
6		71. 757	70.14.24.01	32,6	33,6	63	AP1	0,5-1		0,7	x	
7		71. 473	70.14.08.01	16,4	17,4	63	AP1	0,5-1	whale	2,0	x	
8		71. 511	70.01.19.01	13,13	13,6	63	AP1	ca 1		0,9	x	
9		71. 522	70.01.20.02	30	31	63	AP1	0,5		0,5	x	
10		71. 630	70.01.28.01	15,6	16,6	63	AP1	0,6	whale	1,7	x	
11		71. 439	70.01.03.04	15,95	16,45	40	AP1	0,16		0,14	x	
12	2005	71. 770	70.01.33.04	19	20	63	Mobil MP1	20		22	x	
13		71. 569	70.01.27.01	26	26,2	63	Montejus	"3L"		"4L"		x
14		71. 568	70.01.26.01	26,28	27,28	63	AP1	0,15	Mobil MP1	6		x
15		71. 522	70.01.20.01	54	60	125	SP8	72		103		x
16		71. 567	70.01.25.01	33	35	125	SP5	36		31		x
17		71. 532	70.01.21.01	28	29	63	AP1	Lav	Mobil MP1	3	x	x
18	2005	71. 771	70.01.34.03	30	31	63	Mobil MP1	13			x	x
19	2005	71. 775	70.01.30.01	13	14	63	Mobil MP1	20		10	x	x
20	2005	71. 775	70.01.30.02	8,9	9,5	63	Mobil MP1	20		10	x	x
21	2005	71. 774	70.01.29.01	20	21	63	3*whale	0,6	Mobil MP1	2,5	x	x
22	2005	71. 765	70.01.31.03	26	26,5	63	Montejus	"3,8L"		"3,5L"		x
23		71. 478	70.14.13.01	26,4	27,5	63	MP1	30		33		x
24	2012	91. 104	05.95.07.02	19	25	125	Mobil MP1	20		24		x
25	2007	60. 98	05.95.01.01	13,5	14,5	63?	Mobil MP1	21		9	x	
26	2007	60. 98	05.95.01.02	3	4	65	Mobil MP1	9		6	x	
27	2011	78. 1060	05.95.10.01				Mobil AP1	ca 0,2	Mobil MP1	1	x	
28		99. 631	70.12.26.02	11	12	63	MP1	30		15		x
29		99. 473	70.12.20.02	15,95	16,95	63	MP1	4		5		x
30	2003	99. 627	70.12.35.01						Mobil MP1	2,7	x	
31	2004	98. 1118	70.12.29.01						AP1	0,7	x	
32		98. 918	70.12.09.01						AP1	0,24	x	
33		78. 779	70.02.14.02	35	36	63	MP1			9		x
34		86. 1629	70.13.05.01	24,7	25,7	63	MP1	20		6		x
35		86. 1628	70.13.04.02	25,1	26,1	63	MP1	20		12		x
36		86. 1632	70.13.10.01	35,9	36,9	63	MP1	20		10		x
37		86. 1633	70.13.12.01	30	31	63	AP1	0,3	Mobil MP1	6	x	
38	2005	86. 2074	70.13.25.03	26	27	63	Mobil MP1	20		8,5	x	
39		86. 1630	70.13.08.01	35,35	36,35	63	AP1	0,2	Mobil MP1	2,3	x	
40		87. 1036	70.13.02.01	37,6	38,6	63	MP1	20		9		x
41		87. 1040	70.13.14.02	45,1	46,1	63	MP1	10		9		x
42		87. 1038	70.13.07.01	38,4	39,4	63	MP1	20		10		x
43		86. 1634	70.13.13.01	41,8	42,8	63	MP1	20		9		x
44		86. 1631	70.13.09.01	36,6	37,6	63	MP1	20		10		x
45	2005	86. 2079	70.13.27.03	41	42	63	Mobil MP1	13		6		x

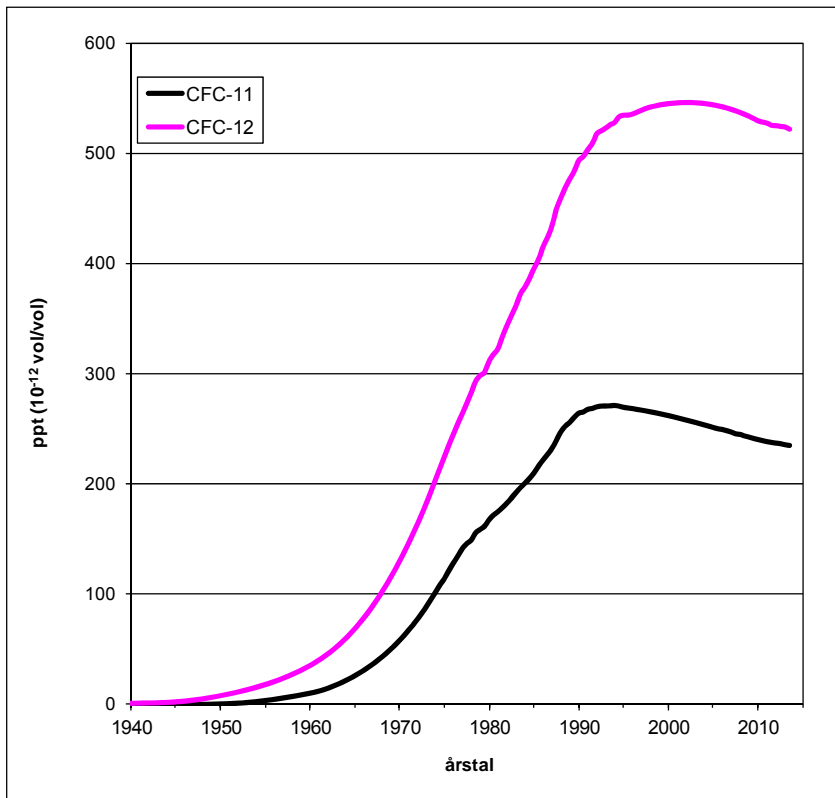
Referencer

Aeschbach-Hertig, H., El-Gamal, H., Wieser, M. and Palcsu, L.. 2008. Modeling excess air and degassing in groundwater by equilibrium partitioning with a gas phase. *Water Res. Res.* 44.W08449, doi:10.1029/2007WR006454

Gardner, P. and Solomon, D.K., 2009. An advanced passive diffusion sampler for the determination of dissolved gas concentrations. *Water Res. Res.* 45. W06423, doi:10.1029/2008WR007399.

Sültenfuß, J., Roether, W. and Rhein, M., 2009. The Bremen mass spectrometric facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45:2, 83-95

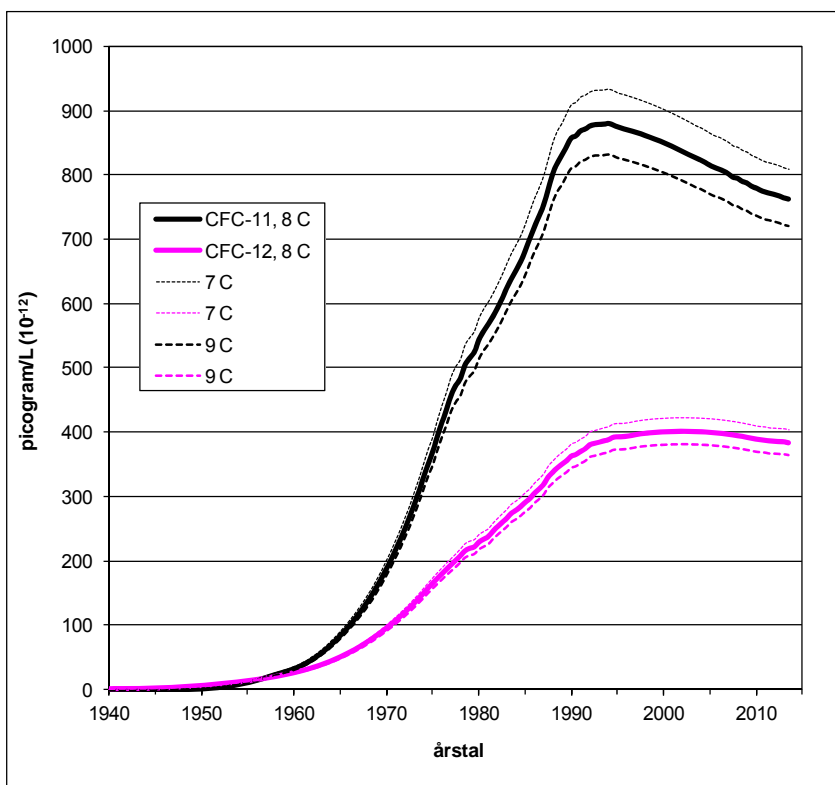
Visser, A., Schaap, J.D., Broers, H.P. and Bierkens, M.F.P, 2009. Degassing of $^3\text{H}/^3\text{He}$, CFCs and SF₆ by denitrification: measurements and two-phase transport simulations. *Journal of Contaminant Hydrology* 103(3-4): 206-218, doi:10.1016/j.jconhyd.2008.10.013



APPENDIKS A

CFC daterings-metoden

Stigningen i atmosfærens indhold af CFC-11 og CFC-12 afspejlede sig i et stigende CFC-indhold i grundvandet via nedbøren. Dette forhold benyttedes ved aldersbestemmelse af grundvandet frem til år ca. 2000. Siden er CFC metoden blevet mindre sikker til datering af ung grundvand.



CFC-11 er lettere opløselig i vand end CFC-12, og derfor ses højere CFC-11 koncentration. Vandets temperatur bestemmer, hvor meget gas der kan opløses. Tolkning af grundvandets alder baserer sig på, at ligevægt mellem gasfase og vandfase hersker ved vandspejlet, hvor temperaturen er ca. 8 °C, årets middeltemperatur. Det er en god tilnærmelse, hvis vandspejlet ligger 5 m u. t. eller dybere. Ved terrænnært vandspejl kan ligevægtstemperaturen svinge, og dermed påvirke CFC indholdet.

For CFC nær maksimum koncentration ses to løsninger mht. alder.