

Erfarenheter från spårämnes- analyser för grundvattendatering i Skåne

Maria Åkesson & Peter Dahlqvist

december 2015

SGU-rapport 2015:37



SGU

Sveriges geologiska undersökning
Geological Survey of Sweden

Omslagsbild: Provtagning av CFC i grundvatten enligt
bottle-in-can metoden. Foto: Maria Åkesson.

Sveriges geologiska undersökning
Box 670, 751 28 Uppsala
tel: 018-17 90 00
fax: 018-17 92 10
e-post: sgu@sgu.se
www.sgu.se

INNEHÅLL

Bakgrund och syfte	5
Undersökningens omfattning	5
Metodik	8
Provtagning	8
Tritium och helium-3	8
CFC	9
SF ₆	10
Krypton-85 och argon-39	10
Transport och analys	11
Tritium och helium-3	11
CFC	12
SF ₆	12
Krypton-85 och argon-39	12
Tolkning	12
Erfarenheter och rekommendationer för framtida undersökningar	13
Vilket spårämne?	13
Vad bör man tänka på inför provtagning?	14
Tid	14
Provtagningspunkter	14
Vattenbehov	14
Pump	14
Provtagningsutrustning	15
Kompletterande analyser	15
Tack	15
Referenser	15
Bilaga 1. Konsulterade spårämneslaboratorier	19

BAKGRUND OCH SYFTE

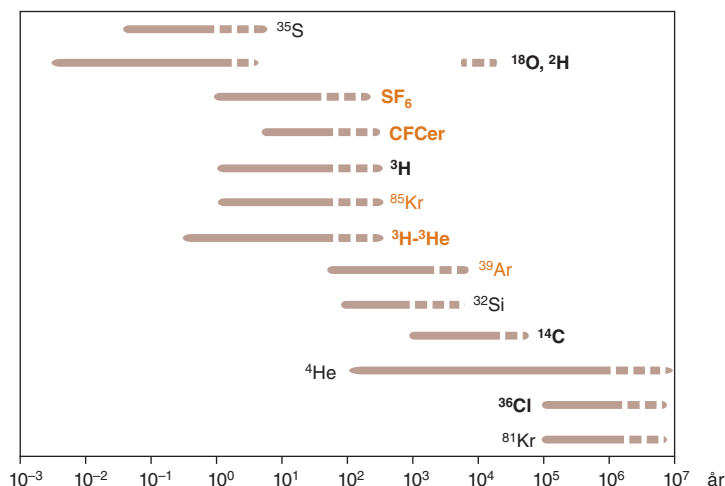
Sedan flera decennier tillbaka har olika typer av spårämnen, i internationell litteratur typiskt benämnda "environmental tracers", använts världen över för att karaktärisera och undersöka hydrogeologiska system och relaterade processer (Laier 2004, Tesoriero m.fl. 2007, McMahon m.fl. 2011). Cook & Böhlke (2000) definierar i det här sammanhanget spårämnen som "natural or anthropogenic compounds or isotopes that are widely distributed in the near-surface environment of the Earth, such that variations in their abundances can be used to determine pathways and timescales of environmental processes". Beroende på vilken tidsrymd som är av intresse kan olika typer av spårämnen tillämpas (fig. 1, se faktaruta).

I Sverige har användningen av den här typen av spårämnen varit relativt begränsad. Som undantag märks framför allt tidiga provtagningskampanjer i grundvattenmagasin i Skåne på initiativ av SGU (Gustafsson 1972, 1978, 1981, 1986, 1992, Gustafsson m.fl. 1979, 1988), analyser utförda som del i en avhandling om Alnarpsströmmen (Barmen 1992) samt provtagningskampanjer och forskning i samband med större infrastrukturprojekt som Hallandsåsbygget (Barmen m.fl. 2010) och SKBs utredning för kärnbränsleförvaring (Andrews m.fl. 1989, Moser m.fl. 1989, Laaksoharju m.fl. 2008, 2009, Nilsson m.fl. 2008). Bockgård m.fl. (2004) undersökte med hjälp av spårämnen möjligheter till grundvattendatering i urberg dominerat av sprickflöden. Enstaka spårämnesanalyser har också utförts på uppdrag av enskilda kommuner och vattenproducenter.

I samband med ett doktorandprojekt om bekämpningsmedelsförekomst i skånska grundvatten (Åkesson 2014) utfördes ett antal olika spårämnesanalyser i de grundvattenmagasin man studerade. Syftet var att bättre förstå och förutsäga föroreningsförekomst och föroreningsmönster (Åkesson m.fl. 2013, 2014, 2015a, 2015b). Syftet med den här rapporten är att redogöra för de, framförallt praktiska, erfarenheter som detta arbete resulterade i vad gäller just spårämnesanalyser. I bilaga 1 listas de laboratorier som har konsulterats och kontaktpuppgifter till dessa.

UNDERSÖKNINGENS OMFATTNING

I enlighet med doktorandprojektets syfte undersöktes grundvattenmagasin över hela Skåne. Detta innebär att prover togs på grundvatten i jordlager, sedimentärt berg och urberg (fig. 2, tabell 1). Både produktionsbrunnar och miljöövervakningsbrunnar provtogs, men i varierande omfattning och enligt delvis skilda metoder. Totalt provtogs 37 brunnar. Av dessa studerades 35 med avseende på tritium–helium-3 (^3H – ^3He), 30 brunnar med avseende på klorfluorkarboner (CFC: CFC-11, CFC-12, CFC-113), 14 brunnar med avseende på svavelhexafluorid (SF_6) samt två brunnar med avseende på krypton-85 (^{85}Kr) samt argon-39 (^{39}Ar).



Figur 1. Utvalda hydrogeologiska spårämnen (fetstil = speciellt vanliga, orange = här tillämpade) med information om för vilka tidsrymder dessa kan användas (efter Newman m.fl. 2010).

Tritium

Tritium (^3H) är en radioaktiv väteisotop som naturligt förekommer i små mängder i atmosfären och den hydrologiska cykeln. I samband med kärnvapenprovsprängningarna med start tidigt 1950-tal så släpptes dock stora mängder mänskligt producerat tritium ut i atmosfären, vilket resulterade i att halten tritium i nederbörd och därmed även i nybildat grundvatten steg upp till tusen gånger bakgrunds-nivån. Kärnvapenprovsprängningarna utlöste på så vis ett globalt spårämnesexperiment. Initialt användes tritium ofta ensamt som ett kvalitativt hydrogeologiskt spårämne. Under senare decennier har dock tritium använts i kombination med sin sönderfallsprodukt helium-3, som vid bortkopplande från atmosfären, dvs. vid grundvattenbildning

CFC och SF₆

I samband med att CFC-11, CFC-12, CFC-113 (CFC) och SF₆ började produceras och tillämpas i industriell skala påbörjades ytterligare ett globalt spårämnesexperiment. Halterna i atmosfär, nederbörd och grundvatten steg kraftigt med start omkring 1950 för CFC och 1970 för SF₆. De här substanserna anses vara så pass inerta att de efter inträdande i mättad zon varken bryts ned eller sorberar, varvid uppmätt koncentration i ett givet grundvattenprov direkt anses motsvara koncentration vid grundvattenbildning (Busenberg & Plummer 2000, Plummer & Busenberg 2000). Dock behövs infiltrationstemperatur och

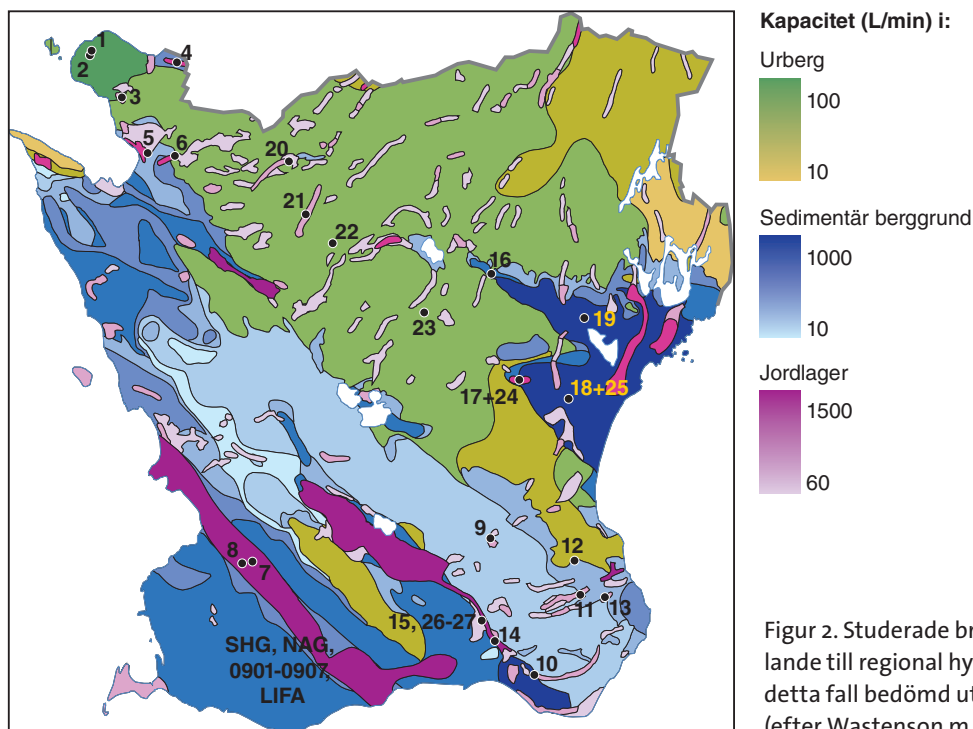
Krypton-85 och argon-39

Krypton-85 och argon-39 är ädelgasisotoper med halveringstider på 10,76 respektive 269 år (Loosli m.fl. 2000). Båda isotoperna förekommer naturligt, argon-39 i tillräcklig mängd för att kunna användas som spårämne för grundvatten med åldrar av ca 50–1000 år (Visser m.fl. 2013). Naturligt förekommande krypton-85 är försumbart och möjlighet till användning som hydrogeologiskt spårämne beror istället, som för tritium, på utsläpp relaterat till kärnkraftsindustrin med start omkring 1950. Tid i mättad zon kan bedömas genom att korrigera isotopernas specifika

och passage genom grundvattenytan, ansamlas och rör sig med grundvattenflödet. Genom att mäta halten tritium och helium-3 i ett givet grundvattenprov kan på så vis tiden sedan inträdande i mättad zon bedömas (Schlosser m.fl. 1988, Solomon & Cook 2000). Detta kräver dock att samtliga helium-3-bidrag kan beräknas, alternativt uppskattas: (i) en naturligt förekommande jämviktsfraktion som är beroende av infiltrationstemperatur och -nivå, (ii) en potentiell terrigen fraktion till följd av U/Th-sönderfall (uppskattat via helium-4-halt, Schlosser m.fl. 1989) och (iii) en potentiell "excess air"-fraktion, från grundvattensystemet "fångade" luftbubblor (uppskattat via neon-halt, Heaton & Vogel 1981).

infiltrationsnivå för att korrekt kunna bedöma löslighet och potentiella bidrag från excess air. Det senare spelar typiskt mindre roll med avseende på CFC, men är viktigt i fallet SF₆. Under senare decennier har allt fler studier visat att vissa CFC kan brytas ned under anoxiska förhållanden, och även sorbera till organiskt material (Bauer m.fl. 2001, Hinsby m.fl. 2007). Detta och det faktum att lokala källor till såväl CFC som SF₆ kan försvåra tillämpning och tolkning. För SF₆ har även naturliga föroreningskällor diskuterats (Harnisch & Eisenhauer 1998, Friedrich m.fl. 2013).

aktiviteter (dvs. förhållandet mellan krypton-85 och stabilt krypton samt mellan argon-39 och stabilt argon) för radioaktivt sönderfall (Cook & Solomon 1997, Althaus m.fl. 2009). Genom att använda isotopförhållanden snarare än specifika halter behövs inte kompletterande information gällande t.ex. infiltrationstemperatur. Argon-39 kan produceras naturligt i vissa geologiska miljöer (via U/Th-sönderfall i exempelvis graniter) och kan på så vis komplicera tolkning i dessa miljöer (Andrews m.fl. 1989).



Figur 2. Studerade brunnar i förhållande till regional hydrogeologi, i detta fall bedömd uttagskapacitet (efter Wastenson m.fl. 1999).

Tabell 1. Provtagna brunnar med information om typ av brunn (m = miljöövervakningsbrunn, p = produktionsbrunn), formationstyp, filternivå (i m under marknivå) och typ av analyserade spårämnen. ^a osäker information.

Brunn	Typ	Formation	Filternivå	Analyserad för	Brunn	Typ	Formation	Filternivå	Analyserad för
1	p	Gnejs	2–54	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	20	p	Glacifluvium	14–19	³ H– ³ He, CFC
2	p	Gnejs	15–114	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	21	p	Glacifluvium	9–12	³ H– ³ He, CFC
3	p	Glacifluvium	18–22	³ H– ³ He, CFC	22	p	Gnejsig granit	5–57 ^a	³ H– ³ He, CFC
4	p	Glacifluvium	28–32, 36–40	³ H– ³ He, CFC	23	p	Glacifluvium	7–10	³ H– ³ He, CFC, SF ₆
5	p	Glacifluvium	6–11	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	24	p	Kalksten/sandsten	24–31	³ H– ³ He, CFC
6	p	Glacifluvium	11–23	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	25	p	Kalksten/sandsten	15–54	³ H– ³ He, CFC
7	p	Glacifluvium	74–75	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	26	m	Glacifluvium	4,5–5,5	³ H– ³ He
8	p	Glacifluvium	71–72	³ H– ³ He, CFC, SF ₆ , ⁸⁵ Kr, ³⁹ Ar	27	m	Glacifluvium	17–18	³ H– ³ He
9	p	Glacifluvium	13–17	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	SHG-1	m	Glacifluvium	2,9–3,5	³ H– ³ He
10	p	Glacifluvium	9–12	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	SHG-2	m	Glacifluvium	2,9–3,5	³ H– ³ He
11	p	Glacifluvium	9–12	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	NAG-1	m	Glacifluvium	4–5	³ H– ³ He
12	p	Sandsten/gnejs	5–90	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	NAG-2	m	Glacifluvium	6–7	³ H– ³ He
13	p	Glacifluvium	6–10	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	0901	m	Glacifluvium	26–27 ^a	CFC
14	p	Glacifluvium	29–43	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	0902	m	Glacifluvium	6,5–7	³ H– ³ He, CFC
15	p	Glacifluvium	29–39	³ H– ³ He, CFC	0904	m	Glacifluvium	34–35	CFC
16	p	Kalksten	20–27	³ H– ³ He, CFC, SF ₆	0905	m	Glacifluvium	17,5–18	³ H– ³ He
17	p	Glacifluvium	14–20	³ H– ³ He, CFC	0907	m	Glacifluvium	5–5,5	³ H– ³ He, CFC
18	p	Kalksten/sandsten	49–69	³ H– ³ He, CFC	LIFA	m	Glacifluvium	18–22	³ H– ³ He, CFC, ⁸⁵ Kr, ³⁹ Ar
19	p	Kalksten/sandsten	47–96	³ H– ³ He, CFC					

METODIK

Provtagning

Provtagningen genomfördes under fyra olika fältkampanjer mellan år 2010 och 2012. Före varje enskild provtagning säkerställdes tillräcklig omsättning via en flödescell med elektroder för mätning av bland annat temperatur, pH, redoxpotential, syrehalt samt elektrisk konduktivitet. Provtagningen genomfördes först när värdena för dessa parametrar stabiliserats. I samband med spårämnesprovtagningen genomfördes i flera fall kompletterande provtagningar för att analysera allmänkemi samt redoxförhållanden.

Det bör understrykas att det enskilt viktigaste vad gäller provtagning av spårämnen som består av gaser, såsom flertalet av de här tillämpade spårämnena, är att provtagningen sker i ett slutet system. Grundvattenprovet får inte komma i kontakt med nutida atmosfär. Skulle det göra det inställs nämligen snabbt nya jämviktsförhållanden, varvid gasernas funktion som spårämnen förloras. Ett slutet provtagningssystem ställer krav på pump, vattentillgång, kopplingar, slangar och provtagningskärl.

Tritium och helium-3

Tillämpning av tritium och helium-3 som hydrogeologiska spårämnen baseras på sönderfall av tritium till helium-3 (se faktaruta). De båda provtas generellt separat, då tritium – som utgör en del av själva vattenmolekylen – är betydligt mindre känsligt än helium-3 (gas) i fråga om potentiell påverkan av nutida atmosfär.

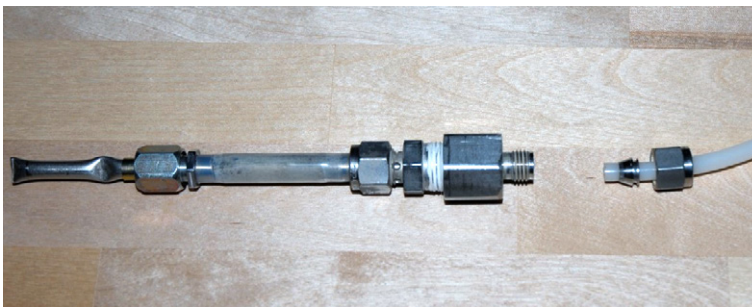
Tritiumprover togs under arbetets gång i omväxlande 0,5 l, 1 l och 2 l glas- och plastflaskor, något som avgjordes i samråd med respektive laboratorium. Efter ett par, tre gångers genomsköljning med vattnet som skulle provtas, toppfylldes provtagningsbehållaren. Därpå förseglades den med tätande tejp så att den inte skulle läcka under transport. I vissa fall togs tritiumproverna under vatten (se avsnittet *CFC*). Typiskt togs prover inte direkt från tappkran utan via en slang kopplad till kranen. Slangen användes i nästa steg för helium-3-provtagning, se nedan.

Beroende på vattentillgång genomfördes provtagning för helium-3 (egentligen Ne och He, se faktarutan) enligt två olika metoder. Om vattentillgången var god, som i produktionsbrunnar, användes den så kallade kopparrörsmetoden. Enligt denna metod kopplades ett kopparrör (här 85 cm långt och 8 mm i innerdiameter) till pump eller tappningskran via ett slutet, lufttätt slangsystem. Vatten fick strömma genom systemet och ut ur kopparröret under relativt hårt tryck (tillräckligt hårt för att hindra inblandning av luft). Under tiden användes ett hårdare verktyg för att banka på kopparröret, så att eventuella luftbubblor som bildats på insidan kunde frigöras och avlägsnas. Genom att använda en genomskinlig slang kunde man kontrollera om det fanns luftbubblor i provtagningssystemet och vid behov reglera pumphastigheten därefter. Provet togs genom att kopparröret, medan vattnet fortsatte att flöda genom det, förslöts med två metallklamrar som vreds åt i varsin ände av röret (fig. 3). Genom att först vrida den yttre, nedströmsklammern tät och därefter den inre, dvs. den närmast slangen och tappningskranen, kunde vattentrycket upprätthållas i kopparröret under provtagningen. Kopparröret var preparerat av analyslaboratoriet i förväg, så att det i båda ändar var tydligt markerat och delvis redan hoppressat där metallklamrarna skulle vridas åt. Före provtagningen placerades kopparröret i en aluminiumska med utstansade håligheter för metallklamrarna, så att provtagningsutrustningen kunde hållas stabil under förslutning.

I de fall vattentillgången var mindre god, som i vissa miljöövervakningsrör, utfördes helium-3-provtagning med passiva diffusionsprovtagare från Dissolved and Noble Gas Lab, Utah University (Gardner & Solomon 2009). Kopparrör ska kunna användas också då vattentillgången är mindre god, så till vida ett konstant flöde kan garanteras. Eftersom denna garanti inte kunde ges för övervakningsrören inom denna studie, tillämpades i dessa fall passiva provtagare. Prov-



Figur 3. Helium-3-provtagning enligt kopparrörsmetoden. Här håller kopparröret just på att förslutas. Foto: Charlotte J. Sparrenbom.



Figur 4. En diffusionsprovtagare från Dissolved & Noble Gas Lab, Utah University. Foto: Alan D. Rigby.

tagaren (fig. 4) bestod, förenklat, av ett membran genom vilket gas kunde diffundera in och ut. Membranet var i sin tur kopplat till en mindre metallbehållare – en provbehållare – genom en koppling som kunde öppnas och stängas med handkraft alternativt lufttryck. Före provtagning öppnades kopplingen. Hela anordningen fästes via en specialkoppling till en upphängnings-slang. Efter omsättning sänktes provtagaren ned till filternivå. Slangen fixerades vid brunns-överytan. Provtagaren fick sedan hänga vid filternivå till dess att det hade uppstått jämvikt mellan gaserna i metallbehållaren och i grundvattnet (vanligen efter ett till två dygn). När provtagaren hämtades upp stängdes kopplingen mellan membranet och metallbehållaren partiellt, genom att ett visst lufttryck med hjälp av en cykelpump tillfördes från ytan via upphängnings-slangen. Därefter togs provtagaren helt upp och förslöts omgående med en specialgjord metall-klammer.

CFC

Beroende på analyslaboratorium utfördes CFC-provtagning enligt två olika metoder. I huvudsak tillämpades den enklare "bottle"/"bottle-in-can"-metoden, som är utvecklad av Oster m.fl. (1996). En slang fästes tätt till pumpen eller tappningskranen. Efter omsättning fördes denna slang (under fortsatt, något försiktig pumpning) ned i botten på provtagningskärlet, som i sin tur stod i en större, ren behållare i vilken vatten som flödade över kunde ansamlas (fig. 5). När



Figur 5. Provtagning under vatten enligt bottle/ bottle-in-can-metoden. Foto: Maria Åkesson.

tillräckligt mycket vatten hade runnit genom och över provtagningskärlet – så pass mycket att detta ett antal gånger hade sköljts igenom och helt täckts av uppumpat vatten – ”stampades” kärlet försiktigt under vatten för att få eventuella luftbubblor att försvinna. Därpå fördes slangen försiktigt ur kärlet och locket skruvades på, fortfarande under vatten. Efter att ha kontrollerat att inga luftbubblor hade fastnat i kärlet förseglades det med tätande tejp. Upptäcktes luftbubblor gjordes provtagningen om. Storleken på provtagningskärlet (i glas) varierade mellan 125 ml och 1 l beroende på analyslaboratorium. För att förhindra avgång av gaser efter förslutning användes specialpreparerade, fodrade lock.

CFC-prover togs i vissa fall i stället eller också via s.k. ”headspace”-provtagning. Denna metod är jämfört med bottle-metoden något mer krävande. Specialkonstruerade glaskärl (ampuller), fästa till ett stativ, försågs med vatten via ett slutet slangsystem. När kärnen efter rejäl genomsköljning hade fyllts, ströps tillgången till vatten. En viss mängd kvävgas pressades därpå ned i kärlet så att en viss andel vatten pressades ut. Slutligen förslöts kärlet med hjälp av en brännare (fig. 6). Tillförseln av kvävgas, tillsammans med bränningen, säkerställer att förslutningen är total.

SF₆

SF₆-provtagning utfördes, precis som för en del av CFC-proverna, enligt headspace-metoden beskriven ovan.

Krypton-85 och argon-39

I jämförelse med övriga tillämpade spårämnen förekommer krypton-85 och argon-39 i mycket små koncentrationer i atmosfären (se faktaruta). Detta ställer speciella krav på provtagning. Dels krävs jämförelsevis stora volymer vatten, dels specialutrustning som bara finns i ett fåtal exemplar i världen. Inom detta projekt tillämpades metodik och utrustning utvecklad av R. Purtschert vid Universität Bern. R. Purtschert utförde själv provtagningen. Vatten pumpades från brunn och tappkran via ett slutet slangsystem genom ett vakuumextraktionssystem. Kärnan i extraktionssystemet ar ett hydrofobiskt membran som släpper igenom gaser men inte vatten (typ Gore-Tex, fig. 7). Det avgasade vattnet pumpades vidare för bortledning, medan gaserna pum-



Figur 6. Provtagning enligt headspace-metoden. Här håller provtagningskärlet precis på att förseglas. Foto: Charlotte J. Sparrenbom.



Figur 7. Provtagning av krypton-85 och argon-39 genom avgasning av det uppumpade vattnet. I bilden syns R. Purtschert från Universität Bern, som utvecklat provtagningsmetodikerna och instrumentet. Foto: Charlotte J. Sparrenbom.

pades vidare till täta gasbehållare. Totalt krävdes 2,5 respektive 3,5 m³ vatten för provtagning i de två brunnar som undersöktes med hjälp av dessa spårämnen i denna studie.

Transport och analys

Tritium och helium-3

Tritium- och helium-3-prov som togs med kopparrörsmetoden analyserades vid Institut fur Umweltphysik, Universität Bremen via så kallad helium-ingrowth (tritium) respektive masspektroskopi (He, Ne) efter gasseparering. Proverna transporterades dit i bil inom ett par veckor efter provtagning. Det är inte nödvändigt med kontrollerad biltransport, men det var ekonomiskt fördelaktigt och möjliggjorde dessutom förevisning av laboratorie-faciliteterna. Analysen tog drygt fem månader och kostade 5 000 kronor per prov (dvs. tritium och helium-3).

Tritium- och helium-3-prov som togs med diffusionsprovtagare analyserades vid Dissolved and Noble Gas Lab, Utah University. Även här tillämpades helium-ingrowth (tritium) respektive masspektroskopi (He, Ne) efter gasseparering. Proverna transporterades till laboratoriet via flyg med ett budtransportföretag. Analysen tog cirka sex månader och kostade 4 500 kronor per prov.

Tritium- och helium-3-prover i glas- respektive metallbehållare ska kunna lagras i år utan att påverkas. Extrema temperaturförändringar bör dock undvikas. Om man använder plastkär för tritiumprovtagning blir diffusion genom materialet tydlig efter omkring ett år (Weiss m.fl. 1976).

CFC

CFC-prov som togs med bottle-metoden analyserades vid GEUS, Köpenhamn via gaskromatografi efter gasseparering. Proverna transporterades dit i bil av projektmedlemmarna, av samma skäl som för tritium- och helium-3-proverna ovan. Analysen tog cirka två månader och kostade 1 300 kronor per prov.

CFC-prov som togs med headspace-metoden analyserades vid Institut für Umweltphysik, Universität Bremen via gaskromatografi efter gasseparering. Proverna transporterades dit i bil tillsammans med tritium- och helium-3-proverna. Det bör nämnas att glaskärlen som används är specialkonstruerade och mycket ömtåliga. Analysen tog cirka två månader och kostade 2 500 kronor per prov. Denna kostnad täckte både CFC- och SF₆-analys, eftersom analyserna gjordes samtidigt på samma prov.

Prover för analys av CFC, som tas och förvaras i glaskärl, anses vara hållbara och inte behöva speciell förvaring. Extrema temperaturförändringar bör dock undvikas.

SF₆

SF₆-proverna analyserades vid Institut für Umweltphysik, Universität Bremen via gaskromatografi efter gasseparering. Proverna transporterades dit i bil tillsammans med övriga prover (se ovan). Analysen tog cirka två månader och kostade 2 500 kronor per prov. Som nämnts tidigare täckte dock denna kostnad både SF₆- och CFC-analys.

Proverna för analys av SF₆, som tas och förvaras i glaskärl, anses vara hållbara och inte behöva speciell förvaring. Även här bör dock extrema temperaturförändringar undvikas.

Krypton-85 och argon-39

Analyser av krypton-85 och argon-39 utfördes vid Physikalisches Institut, Universität Bern. Argon (ca 500 ml) och krypton (ca 50 µl) separerades från hela den provtagna gasvolymen (ca 60 l) via gaskromatografi. Isotopförhållanden analyserades därpå med en extremt känslig proportionalräknare i ett underjordiskt laboratorium. Proverna transporterades till analyslaboratoriet i bil av R. Purtschert själv efter provtagning. Analysen tog ungefär tio månader och kostade mellan 20 000 och 30 000 kronor.

Tolkning

De flesta spårämnestekniker – de som bygger på spårämnen i gasfas – kräver information om infiltrationsnivå och infiltrationstemperatur för att man ska kunna fastställa jämviktsförhållanden vid infiltration och följaktligen kunna tolka uppmätta koncentrationer (se faktaruta). Eftersom tillämpningen av krypton-85 och argon-39 bygger på isotopförhållanden i stället för specifika halter (se faktaruta), utgör dessa två undantag. Infiltrationsnivå och infiltrationstemperatur efterfrågas vanligen av analyslaboratoriet i samband med provinlämning.

Tolkningen av analysdata kräver också information om atmosfärshalter av de specifika spårämnena över tid. Sådana tidsserier är sällsynta från Sverige för de tillämpade spårämnena. Därför får man när man gör tolkningen förlita sig direkt eller, via interpolering, indirekt på tids-

serier från t.ex. Danmark eller Tyskland (Åkesson m.fl. 2014). Behovet av lokal data varierar från spårämne till spårämne beroende på ämnesspecifika egenskaper.

För spårämnen där uppmätta halter kan tänkas påverkas av källor – naturliga (t.ex. U/Th-sönderfall) såväl som antropogena (t.ex. lokala freonföreningar) – utöver de som spårämnes-tekniken bygger på, kräver tolkningen av analysresultat också att man uppskattar dessa bidrag. Ibland kan man göra sådana uppskattningar baserat på koncentrationer av andra spårämnen, t.ex. via helium-4 i fråga om helium-3 (se faktaruta). I andra fall krävs kompletterande analyser. Ibland omöjliggör dylika källor och bidrag vidare tolkning eller tillämpning av det specifika spårämnet (Åkesson m.fl. 2015b).

Analys svaren redovisas typiskt i form av spårämneskoncentrationer, vilka ibland kompletteras med en så kallad ”apparent groundwater age”, dvs. en ”skenbar grundvattenålder”. Denna skenbara grundvattenålder baseras på uppmätt halt eller halter och motsvarar en hydraulisk ålder när flödet kan beskrivas med s.k. piston flow, dvs. i de fall då allt analyserat grundvatten har bildats vid samma tillfälle och på samma plats och sedan transporterats som ett isolerat paket, ostört, till provtagningsplatsen. Sådana förutsättningar förekommer inte i verkligheten och därför ska en sådan ålder alltid betraktas med skepsis (Suckow 2014).

Den enskilt viktigaste informationen som ryms i ett spårämnesanalysresultat är i stället de faktiska spårämneskoncentrationerna. Dessa kan med hjälp av kompletterande information om hydrogeologiska förhållanden och integrerad tolkning via analytiska eller numeriska modeller ge realistiska uppskattningar av exempelvis åldersdistribution, transporthastigheter och därmed exempelvis även sårbarhet. En enskild spårämneskoncentration har nämligen aldrig en enda lösning i fråga om dessa faktorer. Mycket grovt kan exempelvis ett grundvattenprov med en skenbar tritium–helium-3-baserad grundvattenålder på trettio år, utan någon som helst annan information, likväl bestå av vattenmolekyler som så gott som uteslutande infiltrerade för trettio år sedan, som vattenmolekyler med en åldersdistribution som spänner över årtionden. Det skulle även kunna förekomma inblandning av grundvatten som bildats under första halvan av 1900-talet eller tidigare, utan att detta syns i resultatet (eftersom sådant vatten inte innehöll några betydande mängder tritium). Det är alltså av allra största vikt att tillföra kompletterande hydrogeologisk information till genererade spårämnesresultat så att man kan göra en välgrundad tolkning av de senare. Erfarenheten av detta arbete är att det alltid är fördelaktigt att ta hjälp av respektive analyslaboratorium i fråga om tolkning av analys svar.

ERFARENHETER OCH REKOMMENDATIONER FÖR FRAMTIDA UNDERSÖKNINGAR

Vilket spårämne?

Vilket spårämne som bör tillämpas i varje enskilt fall är naturligtvis först och främst en fråga om vilken tidsrymd som syftet berör. Gäller det studier av miljöföreningar är exempelvis tritium–helium-3, CFC, SF₆ eller krypton-85 applicerbara, eftersom de kan tillämpas på grundvatten som bildats sedan mitten av 1900-talet (fig. 1). Gäller det äldre vatten och långsammare processer krävs naturligtvis andra spårämnen, exempelvis argon-39 eller helium-4 (fig. 1). Det bör dock understrykas att det sällan är berättigat att analysera enbart för ett spårämne. Detta beror dels på att ett enskilt grundvattenprov ofta har en betydande åldersdistribution som potentiellt kräver flera olika spårämnen som täcker olika tidsrymder för att kunna identifieras och analyseras. Vidare är det som nämnts ovan sällan så att en enskild spårämnesanalys ger ett entydigt svar i fråga om exempelvis ålder eller sårbarhet. Även här hjälper det att ha flera spårämnesanalyser till hands. Sammantaget rekommenderas alltid tillämpning av en s.k. ”multi-tracer approach”, dvs. tillämpning av ett flertal spårämnen snarare än ett enda.

Vad gäller spårämnesspecifika erfarenheter från detta arbete bör nämnas att SF₆ i en majoritet av de tillämpade fallen inte kunde användas för vidare tolkning. Detta berodde trol-

gen på lokala och så här långt ej kvantifierade, naturliga källor. En ansenlig regional produktion av helium-4 konstaterades vidare, via U/Th-sönderfall till alfastrålning (He). Slutligen noterades CFC-nedbrytning i ett flertal fall, typiskt i samband med reducerande förhållanden. Sammantaget indikerar detta att tritium och krypton-85 är de generellt bäst lämpade spårämnen för tillämpning inom hydrogeologiska frågeställningar i Skåne, så till vida dessa frågeställningar berör de senaste 60 till 70 åren.

Vad bör man tänka på inför provtagning?

Erfarenheten från detta arbete är att analyslaboratorierna är mycket måna om att kunden ska bli nöjd, dvs. att provet eller proverna blir bra. Det finns ofta detaljerade instruktioner om provtagningsförfaranden och transporter och det finns alltid kontaktpersoner att få hjälp av via e-post eller telefon. I vissa fall kan man även få hjälp med provtagning för en extra summa – i fallet krypton-85 och argon-39 krävs dessutom denna hjälp med provtagning. Nedan listas vad man bör tänka på inför varje enskild provtagning.

Tid

Hur lång tid en enskild spårämnesanalys tar beror dels på själva metodiken, dels på belastningen hos laboratorierna. Antalet analyslaboratorier för varje enskilt spårämne är begränsat. Man bör därför i god tid höra sig för bland aktuella laboratorier och informera dem om tänkta provkvantiteter så att man får veta vilka tidsramar som gäller.

Provtagningspunkter

En produktionsbrunn med ett långt filter eller flera filter på olika nivåer är en mycket svårtolkad provtagningspunkt ur spårämnessynpunkt. För det första tenderar ett prov från en sådan brunn att vara präglad av en betydande åldersdistribution och uppblandning av olika typer av vatten. Vidare innebär själva pumpningen en systemstörning – det naturliga flödesfältet går förlorat. Alltså är observationsbrunnar med väldefinierade filternivåer och naturliga flödesförhållanden generellt att föredra i fråga om tillämpning av spårämnesanalyser. Samtidigt är det ofta produktionsbrunnar som är av störst allmänintresse, varvid provtagning och analys även i denna typ av brunnar kan bli aktuell. I dessa fall bör dock alltid kompletterande provtagning göras i observationsbrunnar i produktionsbrunnens tillrinningsområde. En sådan kompletterande provtagning kan dels underlätta förståelsen för analysresultaten från produktionsbrunnen, dvs. uppmätta halter och åldersdistribution, dels ge en bredare och sannolikt mer generell och hållbar systemanalys.

Att provta flera punkter inom samma grundvattenmagasin är alltid att föredra då det både ger en bättre grund för tolkning och även gör det möjligt att bättre uppskatta felkällor och felmarginaler samt potentiella bidrag från exempelvis naturliga källor.

Vattenbehov

Vattentillgången vid varje specifik provtagningspunkt bör undersökas och beaktas innan man väljer spårämne och metodik eftersom olika spårämnesanalyser kräver olika mängd vatten (40 ml för kopparrör, flera kubikmeter för krypton-85 och argon-39). I fråga om produktionsbrunnar är detta sällan något problem, men när det gäller miljöövervakningsbrunnar kan det vara en begränsande faktor.

Pump

Med undantag för passiv diffusionsprovtagning kräver samtliga beskrivna provtagningsmetodiker kontinuerlig, reglerbar och jämn tillförsel av vatten. Detta ställer vissa krav på den pump som används för provtagning.

Provtagningsutrustning

Specialutrustning (t.ex. kopparrör, diffusionsprovtagare) levereras från respektive analyslaboratorium. Övrig utrustning måste den enskilde provtagaren vanligen stå för själv. Rekommendationer kring vad som behövs får man oftast från analyslaboratoriet. På detta följer ofta även information om eventuella material som helt bör undvikas. Till exempel bör man undvika luminiserande klockor i närheten av tritiumprovtagning eftersom de innehåller just tritium. Oavsett är det, inför provtagning av spårämnen i grundvatten, lämpligt att införskaffa ett antal olika snabbkopplingar, slangklämmor, genomskinliga slangar av olika dimensioner samt tillhörande verktyg.

Kompletterande analyser

I samband med spårämnesprovtagning bör man alltid göra ett antal kompletterande analyser. Temperatur, syrehalt och redoxpotential eller redoxkänsliga ämnen bör analyseras för en indikation av infiltrationstemperatur, eventuell blandning av vatten av olika härkomst samt möjlighet för CFC-nedbrytning. Vidare är det generellt högst fördelaktigt att analysera samtliga ädelgaser för att specifikt kunna bestämma infiltrationstemperatur samt påverkan av s.k. excess air eller degassing (se faktaruta, Heaton & Vogel 1981, Aeschbach-Hertig m.fl. 1999, Aeschbach-Hertig m.fl. 2000, Visser m.fl. 2007). En sådan analys görs vanligen, men inte alltid, i samband med helium-3-analys och är något som man bör fråga det specifika laboratoriet om i varje enskilt fall. Ädelgasanalys utförs däremot typiskt inte i anslutning till CFC/SF₆-analys.

Vidare kan nämnas att det, om det spårämne man tillämpar är känsligt för lokala variationer i atmosfärskoncentration (CFC, SF₆), kan vara lämpligt att även provta och analysera omgivande luft. Detta görs inte konsekvent, men kan vara avgörande för att förstå lokala avvikelser i uppmätta grundvattenhalter.

TACK

Författarna vill rikta ett stort tack till de personer som har möjliggjort de studier som den här rapporten grundar sig på: Axel Suckow (CSIRO Land & Water), Ate Visser (Lawrence Livermore National Laboratory), Troels Laier (GEUS) och Jürgen Sültenfuß (Universität Bremen) för många lärdomar och givande diskussioner om spårämnen och grundvattendatering, Charlotte Sparrenbom (LU), Christel Carlsson och David Bendz (SGI) för handledning, samt SGI, SGU, Stiftelsen Lantbruksforskning, CF Lundströms Stiftelse, Kungliga Fysiografiska Sällskapet, Region Skåne, Länsstyrelsen Skåne, NSVA, VA Syd och Kristianstad, Simrishamn, Sjöbo, Ystad, Ängelholm och Örkelljunga kommuner för finansiering.

REFERENSER

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R., 1999: Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research* 35, 2779–2792.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R., 2000: Paleotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature* 405, 1040–1044.
- Althaus, R., Klump, S., Onnis, A., Kipfer, R., Purtschert, R., Stauffer, F. & Kinzelbach, W., 2009: Noble gas tracers for characterisation of flow dynamics and origin of groundwater: A case study in Switzerland. *Journal of Hydrology* 370, 64–72.
- Andrews, J.N., Davis, D.N., Fabryka-Martin, J., Fontes, J.-C., Lehmann, B.E., Loosli, H.H., Michelot, J.-L., Moser, H., Smith, B. & Wolf, M., 1989: The in situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1803–1815.

- Barmen, G., 1992: *On the combination of isotope hydrogeology with regional flow and transport modelling*. Doktorsavhandling, Lunds universitet, 201 s.
- Barmen, G.A., 2010: Monitoring groundwater circulation during tunnel works by environmental tracers. I A. Zuber, J. Kania & E. Kmiecik (red.): *Groundwater quality sustainability*. Krakow 12–17 september 2010. Extended abstracts, 1598–1602.
- Bauer, S., Fuldab, C. & Schafer, W., 2001: A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers ^3H , ^{85}Kr , CFC-113 and SF_6 – indication for retarded transport of CFC-113. *Journal of Hydrology* 248, 14–34.
- Bockgård, N., Rodhe, A. & Olsson, K.A., 2004: Accuracy of CFC groundwater dating in a crystalline bedrock aquifer: Data from a site in southern Sweden. *Hydrogeology Journal* 12, 171–183.
- Busenberg, E. & Plummer, L.N., 2000: Dating young groundwater with sulphur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulphur hexafluoride. *Water Resources Research* 36, 3011–3030.
- Cook, P.G. & Solomon, D.K., 1997: Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr . *Journal of Hydrology* 191, 245–265.
- Cook, P.G. & Böhlke, J.K., 2000: Determining timescales for groundwater flow and solute transport. I P.G. Cook & A. Herczeg (red.): *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publishers, 1–30.
- Friedrich, R., Vero, G., von Rohden, C., Lessman, B., Kipfer, R. & Aeschbach-Hertig, W., 2013: Factors controlling terrigenous SF_6 in young groundwater of the Oldenwald region (Germany). *Applied Geochemistry* 33, 318–329.
- Gardner, P. & Solomon, D.K., 2009: An advanced passive diffusion sampler for the determination of dissolved gas concentrations. *Water Resources Research* 45.
- Gustafsson, O., 1972: Beskrivning till hydrogeologiska kartbladet Trelleborg NV och Malmö SV. *Sveriges geologiska undersökning Ag 4*, 37 s.
- Gustafsson, O., 1978: Beskrivning till hydrogeologiska kartbladet Trelleborg NO/Malmö SO. *Sveriges geologiska undersökning Ag 6*, 72 s.
- Gustafsson, O., 1981: Beskrivning till hydrogeologiska kartbladet Malmö NV. *Sveriges geologiska undersökning Ag 13*, 51 s.
- Gustafsson, O., 1986: Beskrivning till hydrogeologiska kartbladet Helsingborgs SV. *Sveriges geologiska undersökning Ag 14*, 58 s.
- Gustafsson, O., 1992: Beskrivning till hydrogeologiska kartbladet Höganäs NO/Helsingborg NV. *Sveriges geologiska undersökning Ag 15*, 58 s.
- Gustafsson, O., Andersson, J.-E. & De Geer, J., 1979: Sammanställning av hydrogeologiska data från Kristianstadslätten. *Sveriges geologiska undersökning Rapporter och meddelanden 12*, 84 s.
- Gustafsson, O., Jonasson, S.A., Magnusson, E. & Andersson, C., 1988: Grundvattenundersökningar på Kristianstadslätten 1976–1987. *Sveriges geologiska undersökning Rapporter och meddelanden 52*, 91 s.
- Harnisch, J. & Eisenhauer, A., 1998: Natural CF_4 and SF_6 on Earth. *Geophysical research letters* 25, 2401–2404.
- Heaton, T.H.E & Vogel, J.C., 1981: Excess air in groundwater. *Journal of Hydrology* 50, 201–216.
- Hinsby, K., Hojberg, A.L., Engesgaard, P., Jensen, K.H., Larsen, F., Plummer, L.N. & Busenberg, E., 2007: Transport and degradation of chlorofluorocarbons (CFCs) in the pyritic Rabis Creek aquifer, Denmark. *Water resources research* 43.
- Laaksoharju, M., Smellie, J., Tullborg, E.-L., Gimeno, M., Hallbeck, L., Molinero, J. & Waber, N., 2008: Bedrock hydrogeochemistry Forsmark. *SKB R-08-47*, 153 s.
- Laaksoharju, M., Smellie, J., Tullborg, E.-L., Wallin, B., Drake, H., Gascoyne, M., Gimeno,

- M., Gurban, I., Hallbeck, L., Molinero, J., Nilsson, A.-C. & Waber, N., 2009: Bedrock hydrogeochemistry Laxemar. *SKB AB R-08-93*, 194 s.
- Laier, T., 2004: Nitrate monitoring and CFC-age dating of shallow groundwaters – an attempt to check the effect of restricted use of fertilizers. I L. Razowska-Jaworek & A. Sadurski (red.): *Nitrate in groundwaters*. A.A. Balkema, 247–258.
- Loosli, H.H., Lehmann, B.E. & Smethie Jr., W.M., 2000: Noble gas radioisotopes: ^{37}Ar , ^{85}Kr , ^{39}Ar , ^{81}Kr . I P.G. Cook & A.L. Herczeg (red.): *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer academic publishers, 379–396.
- McMahon, P.B., Plummer, L.N., Böhlke, J.K., Shapiro, S.D. & Hinkle, S.R., 2011: A comparison of recharge rates in aquifers in the United States based on groundwater age data. *Hydrogeology Journal* 19, 779–800.
- Moser, H., Wolf, M., Fritz, P., Fontes, J.-C., Florowski, T. & Payne, B.R., 1989: Deuterium, oxygen-18 and tritium in Stripa groundwater. *Geochimica et cosmochimica acta* 53, 1757–1763.
- Newman, B.D., Osenbrück, K., Aeschbach-Hertig, W., Solomon, D.K., Cook, P., Rózanski, K. & Kipfer, R., 2010: Dating of ‘young’ groundwater using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isotopes in environmental and health studies* 46, 259–278.
- Nilsson, A.-C., Tullborg, E.-L., Smellie, J., Gimeno, M.J., Gómez, J.B., Auqué, L.F., Sandström, B. & Pedersen K., 2011: SFR site investigation – Bedrock hydrogeochemistry. *Svensk kärnbränslehantering AB R-11-06*, 219 s.
- Oster, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O., 1996: Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water resources research* 32, 2989–3001.
- Plummer, L.N. & Busenberg, E., 2000: Chlorofluorocarbons. I P.G. Cook & A.L. Herczeg (red.): *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer academic publishers, 441–478.
- Schlosser, P., Stute, M., Dörr, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O., 1988: Tritium/ ^3He dating of shallow groundwater. *Earth and planetary science letters* 89, 353–362.
- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. & Münnich, K.O., 1989: Tritiogenic ^3He in shallow groundwater. *Earth and planetary science letters* 94, 245–254.
- Solomon, D.K. & Cook, P.G., 2000: ^3H and ^3He . I P.G. Cook & A.L. Herczeg (red.): *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer academic publishers, 397–424.
- Suckow, A., 2014: The age of groundwater – definitions, models and why we do not need this term. *Applied geochemistry* 50, 222–230.
- Tesoriero, A.J., Saad, D.A., Burow, K.R., Frick, E.A., Puckett L.J. & Barbash J.E., 2007: Linking ground-water age and chemistry data along flow paths: Implications for trends and transformations of nitrate and pesticides. *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 139–155.
- Visser, A., Broers, H.P. & Bierkens, M.F.P., 2007: Dating degassed groundwater with H-3/He-3. *Water resources research* 43.
- Visser, A., Broers, H.P., Purtschert, R., Sültenfuss, J. & de Jonge, M., 2013: Groundwater age distributions at a public drinking water supply field derived from multiple age tracers (Kr-85, H-3/He-3, and Ar-39). *Water Resources Research* 49, 7778–7796.
- Wastenson, L., Germundsson, T. & Schlyter, P. (red.), 1999: *Sveriges Nationalatlas: Atlas över Skåne*. Almqvist & Wiksell.
- Weiss, W., Roether, W. & Bader, G., 1976: Determination of blanks in low-level tritium measurement. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 27, 217–225.
- Åkesson, M., Sparrenbom, C.J., Carlsson, C. & Kreuger J., 2013: Statistical screening for descriptive parameters for pesticide occurrence in a shallow groundwater catchment. *Journal of Hydrology* 477, 165–174.
- Åkesson, M., 2014: *On the scope and assessment of pesticides in groundwater in Skåne, Sweden*. Doktorsavhandling, Lunds Universitet, 114 s.

- Åkesson, M., Bendz, D., Carlsson, C., Sparrenbom, C.J. & Kreuger, J., 2014: Modelling pesticide transport in a shallow groundwater catchment using tritium and helium-3 data. *Applied geochemistry* 50, 231–239.
- Åkesson, M., Sparrenbom, C.J., Dahlqvist, P. & Fraser, S.J., 2015a: On the scope and management of pesticide pollution of Swedish groundwater resources: the Scanian example. *Ambio* 44, 226–238.
- Åkesson, M., Suckow, A., Visser, A., Sültenfuß, J., Laier, T., Purtschert, R. & Sparrenbom C.J., 2015b: Constraining age distributions of groundwater from public supply wells in diverse hydrogeological settings in Scania, Sweden. *Journal of Hydrology* 528, 217–229.

BILAGA 1. KONSULTERADE SPÅRÄMNESLABORATORIER

Tabellen redovisar bara de typer av spårämnesanalyser som utförts på respektive laboratorium i samband med detta arbete.

Laboratorium	Spårämne	Webbplats
Dissolved and Noble Gas Lab, University of Utah	^3H - ^3He	http://www.noblegaslab.utah.edu/
Laboratoriet for Grundvands- datering, De Nationale Geolo- giske Undersøgelser for Dan- mark og Grønland (GEUS)	CFC	http://www.geus.dk/DK/services/labs/ cfc-lab
Institut für Umweltphysik, Universität Bremen	^3H - ^3He , CFC, SF_6	http://www.noblegas.uni-bremen.de/
Physikalisches Institut, Uni- versität Bern	^{85}Kr , ^{39}Ar	http://www.phinst.unibe.ch/