

Fremtidens grundvandskvalitet – hvad umættet zone kan lære os

SØREN MUNCH KRISTIANSEN

Kristiansen, S.M. 2005–11–21: Fremtidens grundvandskvalitet – hvad umættet zone kan lære os. DGF Grundvandsmøde 2005. *Geologisk Tidsskrift* 2005 hæfte 2, pp. 12–14, København.

I Danmark har vi primært været interesseret i den mættede zone, da grundvandet jo per definition findes her, så hvorfor interesserer sig for vandkemi i den umættede zone? En indlysende grund er, at vandkvaliteten i umættet zone er en integreret del af vandets kredsløb, samtidig med, at de største kvalitative ændringer faktisk sker fra regnen rammer toppen af plantevæksten og indtil vandet siver nedefra af rodzonen. Men også tykkelsen af den umættede zone og vandets lange opholdstid her, retfærdiggør et vist kendskab til processerne heri.

En anden almindelig opfattelse er, at vandets passage igennem den umættede zone er uden betydning for nedrivende stoffers skæbne. Nyere forskning i den umættede zone viser dog, at nitrat kan nedbrydes, mens et stof som nikkel kan frigives til grundvandet under de rette betingelser.

Den umættede zone er en overset del af undergrunden. F.eks. stopper de agronomiske interesser ca. 1 m nede, mens grundvandsinteresser starter under grundvandsspejlet. Kendskabet til vandkemi i den umættede zone er – i modsætning til grundvandsprøver – altid punktmålinger, hvorfor det er dyrt og besværligt at få kendskab til processerne på oplandsniveau. Det er også medvirkende til, at vi traditionelt ikke interesserer os for umættet zone.

På grund af problemer med nitrat og pesticider bruger vi mindre overfladenært grundvand til drikkevand og mere dybt grundvand. Dette betyder, at kemiske processer i den umættede zone bliver mindre vigtige i de dele af Danmark, hvor man kan udnytte dybt grundvand. De kemiske processer i umættet zone er dog stadigvæk vigtige over hele landet, bl.a. for vandkvaliteten i vores overfladevand.

Vandkemi i umættet zone

Passagen igennem umættet zone er i høj grad med til at bestemme grundvandets kvalitet. F.eks. er vandets hårdhed bestemt af, hvor meget syre, der opløses i regnvandet, mens det siver igennem jordbun-

den. Også vandets indhold af aggressiv kuldioxid stammer primært fra bakterier og rødder i umættet zone.

Vandkemi af regnvandet ændres markant, inden det når grundvandet, og mange biologiske og kemiske mekanismer styrer vandets kvalitet. Det drejer sig f.eks. om egenskaber som er specifikke for de enkelte stoffer, den tid som vandet er i kontakt med umættet zone, vegetationen på overfladen, de geologiske materialer i umættet zone (F.eks. pH-værdien og adsorption) samt redox forholdene i magasinet.

Det interessante spørgsmål er, hvorvidt erkendte ændringer i vandets kemi i den umættede zone og jordbunden, kan bruges til at forudsige fremtidige udviklinger i grundvandets kemi. Og dette er faktisk tilfældet for en række naturligt forekommende stoffer, som findes vidt udbredte i hele landet.

Forsuring og vandets kemi

Forsuring er en naturlig proces som har foregået siden isen trak sig tilbage. Det er dog velkendt, at jordbunden er blevet markant mere sur, især de seneste ca. 50 år. Faldet er op til en pH enhed i overjorden i naturlige økosystemer (Andersen *et al.* 1992). Årsagen er især nedfald af menneskeskabte svovl- og kvælstofforbindelser.

Som følge af dette må vandet i den umættede zone, forventes at være betydeligt surere end tidligere. Forsuringsraten forventes at være op til 4 til 5 gange hurtigere end før. Hvor der er kalk til stede i umættet zone, betyder det ikke en ændring af pH værdien i grundvandet. Findes der ikke frit kalk (store dele af Jylland), må den såkaldte sure front derimod forventes at trænge hurtigere ned igennem grundvandsmagasinerne.

Aluminium er et af de stoffer, som bliver markant mere opløselig, når pH-værdien falder under 5. Samtidig er opløst aluminium uønsket i drikkevand, og kan udgøre en fare for vandlevende organismer.

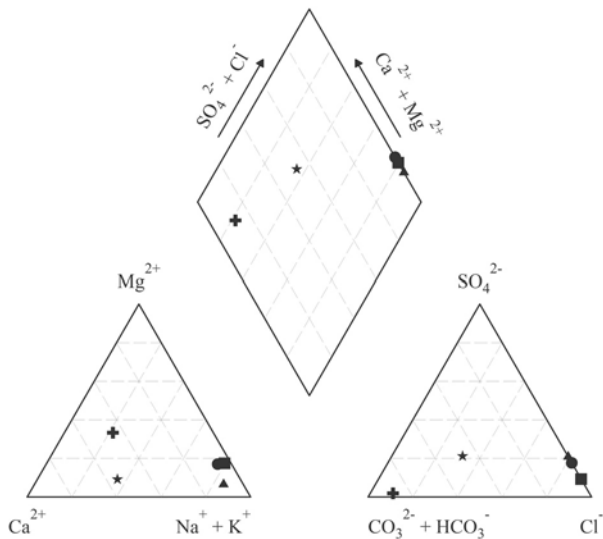


Fig. 1. Piper plot som bruges til at illustrerer, hvordan forholdet mellem de vigtigste ioner i det hydrokemiske kredsløb ændres. Her er vist ændringerne fra vandet fordampes fra havet, og til det når grundvandet. Her er ikke vist koncentrationer af opløste ioner. Cirklen repræsenterer regnvand, kvadraten havvand, trekanten jordvand, stjernen øvre grundvand og krydset dybt grundvand.

Under heder og skove på meget fattig jordbund, sker der naturligt udvaskning af aluminium. I forbindelse med den forøgede forurening, har udvaskning af aluminium bredt sig også til landbrugsjord hvor der ikke kalkes (Blake *et al.* 1999). Det drejer sig dermed om mindst 10% af Danmarks areal.

Hvorvidt opløst aluminium når grundvandet afhænger, af bufferegenskaberne (reelt kalkindholdet) i den umættede zone. Mange områder udenfor hovedstilstandslinien har allerede i dag pH lavere end 5, og er dermed særligt udsatte for nedsivning af aluminium.

Udvaskes fosfor til grundvandet?

Siden Vandmiljøplanerne blev iværksat i 1980-erne er udledningen af fosfor til vandmiljøet faldet med op til 90%. Dette har medført, at udvaskningen af opløst fosfor fra f.eks. landbrugsjord nu udgør en større procentdel af vores samlede bidrag til vandmiljøet.

Det er i dag kendt, at opløst fosfor kan udvaskes fra en stadig stigende procentdel af Danmarks landbrugsjord (Rubæk *et al.* 2001). Det skønnes, at opløst fosfor i dag kan udvaskes fra ca. 25% af al landbrugsjord. Koncentrationen af fosfor er i mange tilfælde over grænseværdien for drikkevand på 0,15 mg/l.

Yderligere vil private nedsivningsanlæg bliver mere udbredte i det åbne land, og herfra kan der potentielt nedsive store mængder fosfor.

Hvorvidt opløst fosfor fra landbrugsjord og nedsivningsanlæg kan sive ned til grundvandet, er dog uvist. Dette skyldes sandsynligvis manglende forskning, da arealer med reduceret grundvand tæt under overfladen, som f.eks. hævet havbund og inddæmmed land, må forventes at kunne tabe fosfor til grundvandet. Baggrunden er, at fosfors adsorption til jordpartiklerne kun sker til dårligt krystalliserede jern- og aluminiumoxider under oxiderende forhold, da oxiderne i mættet zone hurtigt opløses ved reducerende forhold.

Udviklingen i nitrat

Det er velkendt, at nitrat udvaskes fra jordoverfladen. Nedbrydning af nitrat er ligeledes velbeskrevet i selve jordbunden som følge af reducerende forhold inde i jordaggregaterne. Der findes endda simple værktøjer som empirisk beskriver dette (Vinter & Hansen 2004). Det er også velkendt, at nitrat nedbrydes ved denitrifikation på overgangen mellem oxiderede og reducerede sedimenter. Det er derimod først for nylig erkendt, at der også i den umættede zone under jordbunden og over de reducerede sedimenter, sker der en vis nitratfjernelse. Dette skyldes nedvaskning af opløst organisk stof sammen med nitraten, hvorfor nitratreduktionen er begrænset til ca. 3 til 5 meter under jordoverfladen. Denne denitrifikation kan dog endnu ikke beskrives empirisk (Ernstsen 2005).

Udviklingen i nitrat koncentrationen i det overfladenære grundvand sammenholdt med forbruget af kunstgødning i landbruget de seneste årtier, indikerer, at de gennemsnitlige nitratkoncentrationer, vi har i dag, fortsætter en kort årrække endnu, for at falde ca. 30% over et årti. Dette grove skøn tager dog ikke hensyn til, at kvælstof i landbruget samtidig er blevet håndteret miljømæssigt mere korrekt, og at andre kvælstof tabsposter end nitratudvaskning også har ændret sig.

Tungmetaller og umættet zone

Nikkel er et stof som er uønsket i vores drikkevand. Problemer med nikkel opstår typisk, hvor man i forbindelse med vandindvinding har sænket grundvandsspejlet og iltet nikkelholdig pyrit i sedimentet.

Studier af vandkemien i den umættede zone som opstår efter grundvandssænkningen viser dog, at nikkel- og sulfat koncentrationerne her bliver så høje, at en fornyet hævnning af grundvandsstanden vil betyde en fortsat markant vandforurening (Larsen & Postma 1997). Dette skyldes, at nikkel i den umættede zone er opkoncentreret på manganoxider som let genopløses. Dette betyder, at en god vandkvalitet i grundvandsmagasinet vanskeligt kan opnås, før nikkel i umættet zone langsomt er udvasket. Da vi i dag mange steder indvinder mindre vandmængder end tidligere, må dette problem forventes at blive forværret i fremtiden.

Andre naturligt forekommende stoffer som cadmium og kobber, vides også at være tilført store landbrugsarealer med kunstgødning og husdyrgødning. Cadmium kan opløses, når pH-værdien i jordbunden falder i forbindelse med skovrejsning eller braklægning, men hidtidige studier har vist at cadmium hurtigt bindes i underjorden (Andersen *et al.* 2002). Eventuel udvaskning af andre tungmetaller som f.eks. kobber er derimod ikke velbelyst.

Fremtidens grundvandskvalitet

Kemien af det vand som passerer den umættede zone, er samlet set for hele Danmark ændret markant de seneste 50 år. Dette skyldes markant forøget udbringning af især kvælstof, fosfor og kalium til landbrugsjord, men også et markant pH fald i naturlige økosystemer, som følge af menneskeskabt forurening. Der kan derfor forventes ændringer i grundvandets kemi, der måske kan bevirke overskridelser af økotoxikologiske grænseværdier eller drikkevandskravene.

De fremtidige gennemsnits koncentrationer af nitrat, må som følge af udviklingen i kvælstofoverskuddet i landbruget, forventes at have stagneret. Et skøn over det kommende fald i grundvandets nitratkoncentrationer er dog usikkert, men et fald på ca. 30% over de næste 10–15 år skønnes ikke urealistisk.

Naturligt forekommende stoffer som vi fremover, måske hyppigere, finder over grænseværdien i vores grundvand, er aluminium og aggressiv kuldiioxid. Potentielt kan også visse tungmetaller udvaskes

fra brakmarker i forhøjede koncentrationer, men indtil videre tyder data på, at disse adsorberes i umættet zone. Dog vil f.eks. nikkel kunne udvaskes i høje koncentrationer fra den umættede zone lige over grundvandsspejlet, hvis der tidligere er sket pyrit oxidation i magasinet.

Hvorvidt fosfor hyppigere findes i høje koncentrationer i fremtidens grundvand, kan ikke udelukkes.

Udover de her nævnte naturligt forekommende stoffer, bør der også nævnes, at både mængder og typer af miljøfremmede stoffer – som pesticiderne – sandsynligvis også vil ændre sig. Her er dog ikke forsøgt en redegørelse af dette.

Hvorvidt de ovennævnte naturligt forekommende stoffer vil udgøre et problem for grundvandsressourcen i fremtiden, afhænger i høj grad af lokale forhold. Det er således fortsat sandede områder, som er mest udsatte for hurtige ændringer i vandkemien. Men også tykkelsen af umættet zone og geologien er vigtige, for at vurdere eventuelle risici fra de ovennævnte stoffer for grund- og overfladevand.

Referencer

- Andersen, M.K., Refsgaard, A., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W. & Hansen, H.C.B., 2002: Content, Distribution, and Solubility of Cadmium in Arable and Forest Soils. *Soil Science Society of America Journal* 66, 1829–1835.
- Andersen, S.T., Odgaard, B.V. & Møller, P.F. 1992: *Naturskove*. DGU Information 4.
- Blake, L. Goulding, K.W.T., Mott, C.J.B., & Johnston, A.E. 1999: Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK. *European Journal of Soil Science* 50, 401–412.
- Ernstsen, V. 2005: Nitratreduktion i den umættede zone. Miljøprojekt nr. 1023, 37 pp. København: Miljøstyrelsen.
- Larsen, F. & Postma, D. 1997: Nickel mobilisation in a groundwater well field: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. *Environmental Science and Technology* 31, 2589–2595.
- Rubæk, G., Djurhuus, J., Heckrath, G., Olesen, J.E. & Østergaard, H.S. 2001: Fosfor i dansk landbrugsjord. *Grøn Viden, Markbrug* 241, 8 pp.
- Vinther, F.P. & Hansen, S. 2004: SimDen – En simpel model til kvantificering af N₂O-emission og denitrifikation. *Dansk JordbrugsForskning Rapport, Markbrug* 104, 47 pp.