

Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/ pumpning

Thorkild Feldthusen Jensen¹, Flemming Larsen², Claus Kjøller²
og Jan Wodschow Larsen¹

Rambøll¹
Danmarks Tekniske Universitet, Miljø og Ressourcer²

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	7
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	9
SUMMARY AND CONCLUSIONS	15
1 INDLEDNING	21
1.1 PROBLEMSTILLING	21
1.2 PROJEKTMÅLSÆTNINGER	23
2 DET TEORETISKE UDGANGSPUNKT	25
2.1 NIKKEL I KALK	25
2.2 DE GRUNDLÆGGENDE KEMISKE REAKTIONER	25
2.2.1 Oxidation af pyrit med ilt	26
2.2.2 Oxidation af pyrit ved reduktion af nitrat	27
2.3 SEKUNDÆR BINDING OG FRIGIVELSE AF NIKKEL	28
2.3.1 Binding til oxider	28
2.3.2 Binding til calcit	29
2.3.3 Binding til lerminerale	29
2.4 GASTRANSPORT MELLEM ATMOSFÆREN OG UMÆTTET ZONE	29
3 UNDERSØGELSESPROGRAM	33
3.1 ARBEJDSHYPOTESERNE	33
3.2 EKSTERNE DATAKILDER	33
3.3 UNDERSØGELSE AF GASTRANSPORT I FELTEN I EKSISTERENDE BORINGER	34
3.3.1 Kriterier for udvælgelse af boringer	34
3.3.2 Borehulslogging	35
3.3.3 Måleopstilling og -udstyr til overvågning af barometerånding	35
3.3.4 Besigtigelse af boringer og måleprocedurer	36
3.3.5 Databehandling	38
3.4 DETAILUNDERSØGELSER AF GASTRANSPORT I VÆRKSTEDSOMRÅDE	39
3.4.1 Udvalgelse af værkstedsområde	39
3.4.2 Borearbejde og prøvetagning	39
3.4.3 Måleudstyr og -procedure for overvågning af poreluft og porelufttryk i gasmålefilter	41
3.5 ANALYSEARBEJDER	41
3.5.1 Kernebeskrivelser	41
3.5.2 Kerneanalyser	42
3.5.3 Vådkemiske analyser	43
3.5.4 Kemiske ekstraktioner	43
3.6 KVALITETSSIKRING OG OPBEVARING AF DATA OG PRØVER	44
4 BESKRIVELSE OG DISKUSSION AF RESULTATER	46
4.1 INTRODUKTION	46
4.2 MÅLING AF BAROMETERÅNDING I EKSISTERENDE BORINGER	46
4.2.1 Beskrivelse af de undersøgte boringer	46
4.2.2 Barometeråndingens størrelse	47
4.2.3 Overslagsberegning af volumen af poreluft i umættet zone	52
4.2.4 Kvantificering af barometeråndingen på årsbasis	53

4.3	UNDERSØGELSER I VÆRKSTEDSOMRÅDE I TUNE	54
4.3.1	<i>Områdebeskrivelse</i>	54
4.3.2	<i>Kalksedimenternes fysiske egenskaber</i>	56
4.3.3	<i>Undersøgelingsboringerne udbygning og prøvetagning</i>	59
4.3.4	<i>Undersøgelse af advektiv gasstrømning ved Tune Vandværk</i>	60
4.3.5	<i>Vandkemi i umættet zone</i>	63
4.3.6	<i>Sedimenternes geokemi</i>	66
4.4	TOLKNING OG MODEL FOR FRIGIVELSE AF NIKKEL VED TUNE	71
4.4.1	<i>Det af barometerånding påvirkede område ved boring 207.2638 i Tune</i>	72
4.4.2	<i>Produktionen af sulfat omkring boringen ved Tune</i>	73
4.4.3	<i>Fjernelse af pyrit i den umættede zone omkring boringen</i>	74
4.4.4	<i>Frigivelse og binding af nikkel omkring boringen ved Tune</i>	74
4.5	VARIGHEDEN AF PYRITOXIDATION FRA BORINGER MED BAROMETERÅNDING	76
4.5.1	<i>Forbrug af O₂ og produktion af CO₂ i umættet zone</i>	76
4.5.2	<i>Kvantificering af pyritoxidationen og nikkelfrigivelsen</i>	77
4.5.3	<i>Påvirkningsradius ved barometeråndingen og det tidlige aspekt ved pyritoxidationen</i>	78
5	VURDERINGER OG PERSPEKTIVERINGER	81
5.1	UNDERSØGELSER AF NIKKEL I KALKMAGASINERNE	82
5.1.1	<i>Tidligere undersøgelser</i>	82
5.1.2	<i>Nikkel og pyrit i kalkmagasinerne</i>	83
5.2	KVANTIFICERING AF OXIDATIONSPROCESSERNES INDBYRDES BETYDNING	83
5.3	SULFAT OG NIKKELFRIGIVELSE BETINGET AF BAROMETERÅNDING VIA UTÆTTE BORINGER OG VINDUER I DÆKLAG	87
5.3.1	<i>Den primære frigivelse af sulfat ved advektiv gastransport</i>	90
5.3.2	<i>Den primære frigivelse af nikkel ved advektiv gastransport</i>	91
5.3.3	<i>Andre processer som kan medføre høje koncentrationer af nikkel</i>	91
6	UDBYGNING OG DRIFT AF VANDFORSYNINGSBORINGER I NIKKELTRUEDE OMRÅDER	94
6.1	EKSISTERENDE (GAMLE) VANDFORSYNINGSBORINGER	94
6.1.1	<i>Udbygning</i>	94
6.1.2	<i>Drift</i>	96
6.2	NYETABLERING AF BORINGER	96
6.2.1	<i>Etablering og udbygning</i>	96
6.2.2	<i>Drift</i>	97
6.3	ARBEJDSMILJØRISICI VED ARBEJDE MED BORINGER MED BAROMETERÅNDING	97
7	REFERENCER	100
	BILAG A: BOREPROFILER, GEOLOGISKE BESKRIVELSER OG PRØVETAGNING	104
	BILAG B: VANDKEMISKE OG PETROFYSISKE RÅDATA FOR BORINGERNE VED TUNE	108
	BILAG C: SULFIDEKSTRAKTIONER FRA TUNE SEDIMENTER	118
	BILAG D: DITHIONITEKSTRAKTIONER AF SEDIMENTER FRA TUNE	120

BILAG E: RÅDATA FRA GIPSUDVASKNINGER	122
BILAG F: FOTOS AF UNDERSØGTE BORINGER	126
BILAG G: PLOT OVER FORBRUG AF O₂ OG PRODUKTION AF CO₂ I 208.68B, 207.2753 OG 207.2638.	128
BILAG H: OVERSLAGSBEREGNINGER OVER OXIDATION AF PYRIT OG FRIGIVELSE AF NIKKEL SAMT TIDSHORISONT FOR NIKKELFRIGIVELSE	130

Forord

Forhøjede koncentrationer af nikkel i grundvand udgør et af de alvorligste kvalitetsproblemer for vandforsyningerne i en stor del af det østlige Sjælland - især i Køge Bugt området - hvor der foretages vandindvinding fra Skrivekridt, Danien kalk og Selandien Grønsandskalk i Lellinge Formationen. Problemerne forekommer især i områder, hvor kalken er højtliggende under tynde, glaci-ale dæklag, og hvor der er sket store sænkninger af grundvandsstanden i de kvartære dæklag eller i kalken.

Grænseværdien for nikkel ved afgang fra vandværk er i dag 20 µg/l. Denne grænseværdi er, jf. bekendtgørelse nr. 871 af 21. september 2001, midlertidig. Det skyldes, at de 20 µg/l er den samme grænseværdi, der gælder ved forbrugers taphane, og at det er erkendt, at forbrugers egne installationer afgiver betydelige mængder nikkel. Derfor vil kravene til det maksimalt tilladelige indhold af nikkel i vandet ved afgang fra vandværket, blive skærpet inden for en kortere årrække.

Målet, at kunne levere drikkevand med tilstrækkeligt lave koncentrationer af nikkel, kan vise sig vanskeligt at opnå i Køge Bugt området på grund af de særlige naturgivne forhold og på grund af områdets vandindvindingsstruktur. Der er derfor et behov for øget viden om baggrunden for at nikkel optræder i forhøjede koncentrationer i grundvandet, og viden om hvilke tiltag der realistisk kan iværksættes med henblik på at reducere nikkelbelastningen af grundvandet.

Nærværende rapport omhandler en undersøgelse af nikkelfrigivelse til grundvandet ved oxidation af sulfider (pyrit), der skyldes den såkaldte barometerånding eller -pumpning. Barometerånding er betegnelsen for den advective gastransport, der finder sted mellem atmosfæren og poreluft indesluttet i en umættet zone i et frit grundvandsmagasin med et impermeabelt dæklag. Barometeråndingen er betinget af variationer i det atmosfæriske lufttryk, der fører til skiftevis strømning af gas ind og ud af det ikke vandfyldte porerum i den umættede zone. Trykudligningen mellem atmosfæren og poreluften kan foregå via et geologisk vindue og - som i den aktuelle undersøgelse - via borer. Denne lufttransport er mulig i områder, hvor der er frie magasinforhold i det grundvandsmagasin, hvorfra der foretages vandindvinding, og såfremt der i kraft af boringskonstruktionen er adgang for atmosfærisk luft via selve indvindingsboringen. Undersøgelser af nikkelfrigivelse, betinget af barometerånding via borer, er ikke tidligere publiceret i Danmark eller internationalt.

Undersøgelserne omfatter målinger af barometeråndingen i fem vandforsyningsboringer på Østsjælland. På baggrund heraf er der udvalgt et værkstedsområde i Tune ved Roskilde, hvor der er etableret kontrolboringer og foretaget detaljerede undersøgelser og analyser af effekten af iltningsprocesserne for sammensætningen af poreluften i umættet zone, grundvandskvaliteten og de geokemiske forandringer af sedimenterne. De geokemiske forandringer af sedimenterne omhandler især fjernelse af pyrit og udfældning af sekundære reaktionsprodukter med nikkel og sulfat.

Rapporten indeholder tillige et afsnit om forslag til indretning og drift af boringer i nikkelbelastede eller potentielt nikkelbelastede grundvandsmagasiner, hvor nikkelbelastningen skyldes barometerånding. Følges disse anbefalinger for boringsindretning er der tillige den positive sidegevinst, at behovet for regenerering vil blive reduceret betragteligt. Årsagen er, at efterlevelse af anbefalingerne indebærer at iltningprocesser og kuldioxidafgasning fra råvandet vil blive væsentligt mindsket med langt færre udfældningsproblemer i slidser, gruskastning og den boringsnære formation til følge.

Projektet er gennemført i et samarbejde mellem HOH Vand & Miljø A/S (siden hen Rambøll) og Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet.

Projektet er finansieret af midler fra Vandfonden og er under udarbejdelsen blevet behandlet i en styregruppe bestående af:

- Martin Skriver, Miljøstyrelsen, formand
- Ingela Karlsson, Roskilde Amt
- Solveg Nilsson, Foreningen af Vandværker i Danmark
- Jens Bastrup, Dansk Vand- og Spildevandsforening

Sammenfatning og konklusioner

Der er gennemført en undersøgelse af betydningen af fænomenet barometerånding for koncentrationen af nikkel i grundvandet i kalkmagasinerne på Østsjælland. Nikkel er et allergifremkaldende metal og derfor uønsket i drikkevand i koncentrationer over 20 µg/l.

Atmosfæretrykket er i konstant forandring, med variationer i intervallet fra omkring 980 mbar (HPa) til 1030 mbar (HPa). Barometerånding - også kaldet barometerpumpning - kan forekomme, hvor der i jorden findes indesluttet poreluft i den umættede zone, som via eksempelvis en boring står i kontakt med atmosfæren. Når trykket i atmosfæren stiger, skabes der en trykforskel mellem atmosfærens luft og poreluften i den umættede zone, og denne trykforskel udlignes ved en strømning af luft ind i den umættede zone. Modsat vil der ved fald i det atmosfæriske tryk forekomme en strømning af poreluft ud af den umættede zone.

Forudsætninger for barometerånding er:

1. Der findes et vandmættet, gastæt lag (moræneler eller lign.) henover et frit grundvandsmagasin.
2. I umættet zone i grundvandsmagasinet skal der være et indesluttet poreluftvolumen af en vis størrelse.
3. Det gastætte lag er gennembrudt af en boring, eller der findes et "vindue" i laget. Vinduet kan eksempelvis være en sandlinse eller en råstofgrav.

Ovennævnt hydrogeologiske situation forekommer eksempelvis, hvor vandmættede lag af moræneler overlejrer højpermeable lag som sand og grus. Der kan forekomme transport af gas ind i en højpermeabel, umættet zone selvom der ikke forekommer et gastæt dæklag, men i så fald vil det ske ved diffusion, og transporten af molekyler ved diffusion er mindre effektiv end ved en advektiv strømning.

Frie magasinforhold kan naturligvis være skabt af vandindvinding, men er det ikke nødvendigvis.

Atmosfærisk luft indeholder som bekendt 20.9 vol. % ilt, og hvis der i den umættede zone findes sulfidminerale, herunder pyrit, vil disse reagere med den indblæste ilt. Det er veldokumentet fra tidligere undersøgelser, at der i sulfiderne findes en række sporelementer, herunder nikkel, som sammen med jern og sulfat vil blive frigivet til grundvandet ved iltningprocessen.

Barometerånding via boringer og dens betydning for ændringer af den naturlige grundvandskvalitet er ikke hidtil dokumenteret nationalt eller internationalt.

I forbindelse med undersøgelsen er der foretaget målinger i fem vandforsyningsboringer, der er udvalgt, så de dækker forskellige indvindingssituationer, og til dels forskellige geologiske forhold på Østsjælland. Efterfølgende er der gennemført detaljerede undersøgelser ved Tune sydøst for Roskilde, hvor der ved de indledende undersøgelser blev påvist den største effekt af barometer-

ændingen. Formålet med disse undersøgelser var at opnå en forståelse for processen, og at indsamle data så der kan foretages en kvantitativ vurdering af barometerændingens betydning. Endelig er der på baggrund af denne viden foretaget en regional analyse af barometerændingens betydning for nikkelproblemerne i kalkmagasinerne på det østlige Sjælland.

Den fysiske gastransport

Der er gennemført systematiske målinger af barometerænding i fem udvalgte vandforsyningsboringer ved Tårnby, Tune, Hvidovre, Brøndby og Tommestrup på Stevns. Der er påvist barometerænding i tre af disse boringer i både Danien kalk og i Grønsandskalk.

Den dannede gasstrømning ind eller ud af en boring ved en given atmosfærisk trykændring er betinget af den effektive gaspermeabilitet i den umættede zone. Herudover er det samlede volumen af den indesluttede poreluft afgørende, idet det er dokumenteret, at der er en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng mellem volumen af poreluft i umættet zone og gasstrømningen ved en given trykændring. Gastransporten i kalk i den umættede zone foregår i sprækker, idet sedimenternes matrix er vandmættede ved de givne trykforhold..

Der er målt gennemsnitlige volumenflow på mellem 0,5 m³/time og 17 m³/time, og ind- og udblæsningshændelser på op til 1.500 m³. Ved sjældne, men ikke usandsynlige trykændringer på op til 70 mbar, vil der i boringen i Tune kunne ske ind- eller udblæsning af op til 5.000 m³ luft. I denne boring er der målt det største volumenflow af gas på 60 m³/time. Ligeledes for Tune boringen kan det beregnes, at summen af den årlige ind- og udstrømning er på 200.000 m³, og at der i umættet zone findes et poreluftvolumen på 70.000 m³, der reagerer på de atmosfæriske trykforandringer. I boringen i Brøndby, der udviser den mindste barometerænding, er volumen af poreluft kun 2.000 m³ og den årlige ind- og udblæsning på 5.000 m³.

De kemiske processer

Gassammensætningen og flowmålingerne dokumenterer, at de kemiske processer i umættet zone fører til markante ændringer af den gaskemiske sammensætning af den luft, der først indblæses som atmosfærisk luft og siden udblæses som poreluft.

Iltforbruget i de tre boringer med konstateret barometerænding er mellem 230 m³ og 4.300 m³ pr. år (henholdsvis 10.000 og 190.000 mol/år). Forholdet mellem forbrug af ilt og produktion af kuldioxid er i overensstemmelse med støkiometrien for fuldstændig oxidation af pyrit med ilt. De målte iltforbrug svarer til en årlig oxidation af mellem 320 og 6.000 kg pyrit. Med et indhold af nikkel i pyrit på omkring 0,2-3 g/kg pyrit (svarende til 0,02-0,3 vægtprocent eller 0,4-6 mmol Ni/mol pyrit (Knudsen, 1999; dette studie)) medfører iltningen af pyrit, at der årligt sker en frigivelse af mellem 0,06 og 18 kg nikkel. Da oxidation af pyrit foregår lokalt ved boringerne, vil den tilstedeværende pyrit i den umættede zone efterhånden blive fjernet. Overslagsberegninger med hensyn til tidshorisonten for fjernelsen af pyrit i de tre undersøgte boringer med barometerænding viser, at "restlevetiden" for nikkelfrigivelsen er i størrelsesordenen op til 100 år.

Ved Tune er der gennemført detaljerede studier af effekten af barometerændingen, hvor både sediment, vand og gasfasen er undersøgt. Der er ved Tune etableret tre undersøgelsesboringer i afstandene 10m, 40m og 100 m fra den vandforsyningsboring, hvor der er påvist en betydelig barometerænding. I de

tre boringer er der udtaget sedimentkerner fra hele den gennemborede umættede zone, og sedimenternes sammensætning - bl.a. indhold af pyrit og nikkel - er undersøgt. Sammensætning af vandet i mættet og umættet zone er undersøgt. Gasstrømningen ud og ind af pumpeboringen og poreluftens indhold af ilt og kuldioxid er overvåget ved målinger minimum hver time gennem en hel måned i foråret 2002.

Resultaterne af undersøgelserne ved Tune viser, at der i porevandet i den umættede zone i en afstand på op til mindst 100 meter omkring pumpeboringen forekommer høje koncentrationer af sulfat og nikkel. Sulfat optræder i den umættede zone i koncentrationer på op til 2.000 mg/l og nikkel forekommer i koncentrationer på op mod 40 µg/l i den umættede zone og på op mod 300 µg/l i en zone omkring grundvandsspejlet. Fra den undersøgte boring oppumpes vand med en koncentration af sulfat på 100 - 150 mg/l og koncentrationer af nikkel på omkring 40 µg/l. En masseberegning for boringen med hensyn til oppumpet vandmængde og kvalitet viser, at den oppumpede vandtype kan dannes ved opblanding af den "lokal" dannede forurenede vandtype med 10 gange vand med magasinets baggrundskoncentrationer.

Beregninger af mætningsforhold viser, at koncentrationerne af sulfat i den umættede zone er styret af udfældning af gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ekstraktioner af sedimenterne viser, at en stor del af det frigjorte nikkel er bundet til sedimentet. Foreløbige resultater fra laboratorieforsøg viser, at ved de givne koncentrationer af nikkel, bindes 90 - 95 % til sedimentet, - sandsynligvis til glaukonit, calcit og/eller jernoxider.

Undersøgelser af sedimenternes indhold af sulfider, herunder pyrit, viser, at der i dag er mellem 2 mg og 20 mg pyrit pr kg sediment (15 og 160 µmol pyrit/kg sediment). Indholdet af nikkel i pyritkorn i sedimentet er opgjort til i gennemsnit at være mellem 0,02 og 0,06 vægtprocent, med maksimale koncentrationer på op mod 0,45 vægtprocent. Tilsvarende fandt Knudsen (1999) i et studie af pyrit fra Københavnsområdet et nikkelindhold på i gennemsnit 0,04-0,3 vægtprocent.

Såvel observationer af (1) grundvandets kemiske sammensætning, (2) sammensætningen af sedimenterne med hensyn til indhold af pyrit og (3) det påviste iltforbrug i poreluften dokumenterer, at der lokalt omkring boringen foregår en betydelig iltning af pyrit, og at denne iltning medfører en betydelig frigivelse af nikkel i sediment og grundvand. Da oxidation af pyrit foregår lokalt ved boringerne, vil den tilstedeværende pyrit i den umættede zone efterhånden blive fjernet.

Det er påvist ved undersøgelserne ved Tune, at den udfældede sulfat og den adsorbere nikkel i den umættede zone frigives til grundvandet, når grundvandsspejlet hæves. Sulfat frigøres som følge af opløsning af gips, men processen som frigiver nikkel er endnu usikker. Der kan være tale om opløsning af kalk eller desorption fra kalk (karbonatminerale), lerminerale eller oxider, men flere undersøgelser er nødvendige før den endelige konklusion kan drages.

Regionale perspektiveringer

På baggrund af data fra amterne, publicerede rapporter og data fra databaser er der fremstillet kort, som er benyttet til en regional vurdering af barometeråndingens betydning for frigivelse af nikkel til grundvandet. Som også frem-

hævet i tidligere rapporter om nikkel i grundvand i dette område, ses det, at det er, hvor der er frit vandspejl i kalkmagasinerne, at der forekommer forhøjede koncentrationer af både sulfat og nikkel. Mange steder optræder der grundvand med koncentrationer af sulfat over 100 mg/l eller 200 mg/l. Da der i mange af disse områder ikke udvaskes betydelige mængder nitrat til grundvandet, viser disse koncentrationer af sulfat, at transporten af ilt må foregå ved en gastransport. Dette kan enten være som følge af diffusion eller ved barometerændingen, ved en såkaldt advektiv proces, hvor luft flyttes fra højere mod lavere tryk.

Overordnet ses den forventede sammenhæng mellem høje koncentrationer af sulfat og høje koncentrationer af nikkel. Lokalt kan der dog forekomme afvigelser, idet nikkel tilbageholdes i magasinet, mens sulfat transporteres som et konservativt stof. Andre steder vil der kunne forekomme høje koncentrationer af nikkel, som følge af hævede grundvandsspejl, og hvis der er udfældet gips i den umættede zone, vil der her også forekomme høje koncentrationer af sulfat.

Det er ved tidligere undersøgelser dokumenteret, at der i Danienskalken findes zoner (særlige stratigrafiske horisonter) med specielt nikkelfrigivende sulfider Knudsen & Nygård (1996) og Knudsen (1997; 1999). Dette kan lokalt medføre, at der ved oxidation af sulfiderne i disse lag i den mættede zone kan frigives ekstraordinært høje koncentrationer af nikkel pr tilført mængde ilt. Dette er imidlertid kun muligt, såfremt den opløste ilt i grundvandet på sin strømningsbane gennem grundvandsmagasinerne, netop møder disse lag, som den første sulfidholdige zone. Hvis betydningen af denne proces skal vurderes mere kvantitativt, forestår der et arbejde med at få opstillet en logstratigrafi i kalken.

Lokalt kan der under særlige omstændigheder ske nikkelfrigivelse fra tørlagte tørveaflejringer. Imidlertid må det formodes, at nikkel mobiliseret på denne vis vil blive adsorberet til tørv eller lerminerale i den underliggende moræne.

Sammenfattende konklusion

Sammenfattende er de afgørende nye opdagelser og konklusioner vedrørende nikkelfrigivelsesproblemerne karakter og årsag i det østlige Sjælland:

- Barometerænding via borer og den tilhørende nikkelfrigivelse ved iltning af pyrit er en realitet, og ikke tidligere dokumenteret.
- Nikkelfrigivelse er som følge af den fysiske proces knyttet til et nærområde omkring den pågældende boring.
- Den positive konsekvens heraf er, at det kun er den masse af pyrit, der findes inden for påvirkningsradius af barometerændingen, der er til rådighed for pyritoxidation og ikke hele den mængde af pyrit, der findes i umættet zone. Dette har ellers førhen været antagelsen.
- Massebalanceberegninger viser, at nikkelfrigivelsen inden for påvirkningsradius fra en boring har en trods alt begrænset tidshorizont på af størrelsesordenen 100 år. Dette ligeledes i modsætning til tidligere antagelser.
- Nikkelproblemer i grundvand i kalken i projektområdet er i væsentlig grad selvforskyldt.
- En glædelig følge af opdagelserne er yderligere, at der kan anvises ret simple tekniske løsninger, der eliminerer nikkelfrigivelsen ved blot fysisk at forhindre, at barometerænding finder sted. Vandindvinding i områder med frit vandspejl behøver således ikke at give anledning til nikkelfrigivelsesproblemer,

- hvis anvisningerne følges, og der udvises fornøden omhu i planlægningen og drift af boringer og kildepladser.
- Det forventes muligt at etablere nye boringer inden for relativt kort afstand fra gamle nikkelbelastede boringer, - få hundrede meter.
 - Behovet for kostbar og kompliceret vandbehandling med henblik på fjernelse af nikkel forventes på baggrund af resultaterne at kunne minimeres i området langs med Køge Bugt og andre steder med analoge nikkelproblemer.

Anbefalinger

At barometerånding via boringer kan finde sted er betinget af traditioner vedrørende udbygning af vandforsyningsboringer, i områder hvor vandindvindning foregår fra kalk. I kalk placeres bunden af forerøret (kaldet boreskoen) typisk en til to meter nede i kalken, hvorunder boringen står åben i resten af den borede kalk. Er der frit magasin i kalken, og boreskoen er placeret over vandspejlet, er der mulighed for luftudveksling ved barometerånding mellem luften i umættet zone og atmosfæren, med de just opridsede problemer med nikkelfrigivelse m.v. til følge.

I områder hvor der er/vil kunne være risiko for nikkel i grundvandet anbefales problemer imødegået ved:

1. *Gamle boringer i drift*
Forerøret forlænges til under driftsvandspejl. For yderligere sikkerhed tætnes forerørsafslutningen så luft ikke kan trænge ind i boringen. Driften indrettes så vandspejlsfluktuationer undgås.
2. *Nye boringer*
Nye boringer udbygges med forerør dykket under driftsvandspejl samt med lufttæt forerørsafslutning.
3. *Gamle boringer ude af drift*
Disse boringer - kendte såvel som ukendte (spøgelsesboringer) - bør opspores og helst sløjfes eller som minimum gøres gastætte.

En række supplerende detaljer vedrørende udbygning og drift af boringer i nikkelpagede eller potentielt nikkelpagede områder er givet i rapporten.

I projektområdet - Køge Bugt området - anbefales generelt, at der i tilknytning til nyetablering af boringer foretages grundige undersøgelser af, om der er/har eksisteret forhold, der betinger risiko for barometerånding og nikkelfrigivelse.

På baggrund af undersøgelsesresultaterne forestår et vigtigt arbejde for amterne, vandværksforeningerne og Miljøstyrelsen med at formidle den ny erkendelse til vandforsyninger, brøndborere og andre aktører.

Summary and conclusions

This report presents an investigation with the aim of evaluating the importance of the phenomena “barometric pumping” or “barometric breathing” on the release of nickel to the groundwater in the Limestone aquifers of the eastern part of Zeeland, Denmark. In this area, elevated nickel concentrations in the groundwater have proven to be an increasing water quality problem. Nickel can cause allergic reactions and is therefore undesirable in groundwater in even rather small concentrations. In Denmark, the drinking water limit for nickel is at the moment 20 µg/l.

Barometric pumping can occur where atmospheric air is in contact with the vadose zone gas phase, e.g. where boreholes are screened in the vadose zone. Under such conditions it has been observed that atmospheric pressure fluctuations can cause subsurface gas flow from regions of high pressure towards those with lower pressure.

In more detail, barometric pumping can occur provided that:

1. A water saturated, gas impermeable geological layer (e.g. clay) is present on top of an aquifer with unconfined water table.
2. The vadose zone gas phase is considerable in size.
3. The gas impermeable layer is penetrated by a well or a “geological window” (e.g. a sand seam or a gravel pit).

The atmospheric pressure is constantly changing. During periods of increasing atmospheric pressure, advective transport of gas into the vadose zone will take place, while when the atmospheric pressure decreases gas flows out of the vadose zone.

Atmospheric oxygen is supplied to the vadose zone during periods of increasing atmospheric pressure. If sulphide minerals (e.g. pyrite) are present in the vadose zone, these will react with the atmospheric oxygen. Oxidation of the sulphide minerals causes the release of iron, sulphate, and a number of trace elements, including nickel to the groundwater.

The importance of barometric pumping in relation to changes in the natural groundwater quality has thus far not been documented.

In the present project, measurements were first carried out in five water abstraction wells, which were chosen in order to investigate different water abstraction situations. Furthermore, where it was possible, the wells were chosen in order also to represent different geological settings. Following this, a detailed study was carried out at Tune (south-east of Roskilde) where the barometric pumping had shown to be largest. The purpose of the detailed study at Tune was to obtain detailed information regarding the chemical and physical processes taking place due to barometric pumping. Furthermore, the purpose was to collect data in order to be able to quantitatively evaluate the importance of barometric pumping on changes in the regional water quality. Finally, the knowledge obtained from the study at Tune was used to evaluate the impor-

tance of barometric pumping in relation to the present nickel problems in groundwater in the eastern part of Zeeland.

The subsurface gas transport

Data collection was carried out systematically in five selected water abstraction wells located at Tårnby, Tune, Hvidovre, Brøndby, and Tommestrup, respectively. Barometric pumping was observed in three out of the five wells. The three wells where barometric pumping was observed are completed in fine-grained, almost chalk-like deposits of Danian age and Greensand deposits of Selandian age.

The magnitude of the gas flow caused by barometric pumping is dependent on the effective gas permeability and the volume of the gas phase in the vadose zone. In the limestone aquifers investigated in this project, advective gas flow occurs exclusively in high permeability fractures, as opposed to the low permeability matrix, which is nearly totally water saturated due to capillary forces. For a given change in barometric pressure, there is a linear relationship between the volume of vadose zone affected and the magnitude of gas flow.

The average measured gas flow for the five abstraction wells was between 0.5 m³/h and 17 m³/h, and the cumulative volume of gas exchanged between atmosphere and vadose zone was up to 1,500 m³. At extreme pressure changes of up to 70 mbar, up to 5,000 m³ of gas may be exchanged between atmosphere and vadose zone at Tune, where the maximum gas flow was measured to be 60 m³/h, and the annual exchange of gas between the atmosphere and the vadose zone gas phase amounts to 200,000 m³. Likewise at Tune, the vadose zone gas volume affected by barometric pumping is calculated to be in the order of 70,000 m³. The smallest barometric pumping was observed at Brøndby, where the affected vadose zone gas volume is 2,000 m³ and the annual exchange of gas between the atmosphere and the vadose zone amounts to 5,000 m³.

The chemical processes

Measurements of the chemical composition of the gas entering or leaving the vadose zone document together with the flow measurements that chemical reactions in the vadose zone change the chemical composition of the gas with an atmospheric origin.

The oxygen consumption, in the three wells where barometric pumping was observed, amounts annually to between 230 m³ and 4,300 m³ (equal to 10,000 and 190,000 mol/yr, respectively). Assuming that all oxygen is used for pyrite oxidation, this is equal to an annual oxidation of between 320 kg and 6,000 kg pyrite. Furthermore, assuming the nickel content in the pyrite to be between 0.2 and 3 g/kg pyrite (equal to 0.02-0.3 % (w/w) or 0.4-6 mmol Ni/mol pyrite (Knudsen, 1999; this study)), the pyrite oxidation will result in an annual release of between 0.06 and 18 kg nickel. Apparently, the oxidation of pyrite takes place locally at the wells, and therefore the amount of pyrite present in the vadose zone will decrease with time. Estimates of the time required to remove pyrite totally from the affected part of the vadose zone by barometric pumping provides remaining lifetimes for the nickel release in the order of up to 100 years.

In the detailed study at Tune, data were collected from sediment, water, and gas phase. Three new boreholes were drilled at Tune at distances of 10, 40, and 100 m from the water abstraction well, where considerable barometric pumping was observed in the first part of the study. Sediment cores from the vadose zone were taken in all three boreholes and sediment analyses were carried out in order to determine pyrite and nickel content and other sediment related parameters. The chemical composition of the groundwater and the porewater in the vadose zone was also determined. Gas flow in the abstraction well and gas composition with respect to oxygen and carbon dioxide in the three new boreholes and the abstraction well were measured every hour during a period of one month in the spring 2002.

The results from Tune show high sulphate and nickel concentrations in the porewater at a distance of at least 100 meters from the abstraction well. Sulphate is present at concentrations up to 2,000 mg/l and the nickel concentration is up to 40 µg/l in the vadose zone. At the location of the groundwater table, the nickel concentration is as high as 300 µg/l. Chemical speciation calculations show sulphate concentrations in the porewater of the vadose zone to be controlled by equilibrium with gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sediment extractions show that a large part of the nickel, which originally has been released by pyrite oxidation, is retained in the sediments. In addition, preliminary results from laboratory experiments have shown a considerable binding of nickel by the sediments. Thus, at the aqueous concentrations observed at Tune, approximately 95 % of the nickel in a sediment/water batch is present in the solid phase. The binding agents in the sediment are presumably glauconite, calcite and/or iron oxides.

The mean pyrite content of the sediments in the investigated wells is at present between 2 and 20 mg pyrite/kg sediment (15 and 160 µmol pyrite/kg sediment), and as a consequence of more frequent gas exchange occurrences close to the abstraction well, the pyrite content increases with increasing distance from the abstraction well. The average nickel content of pyrite grains from Tune was measured to be between 0.02 and 0.05 % (w/w), with maximum concentrations of up to 0.45 % (w/w). In comparison, Knudsen (1999) observed average nickel contents in pyrite in the range of 0.04-0.3 % (w/w) in a study of pyrites from the area around Copenhagen.

The chemical composition of the pore-/groundwater, the pyrite distribution of the sediments, and the observed oxygen consumption in the vadose zone indicate that considerable pyrite oxidation takes place in the vicinity of the abstraction well at Tune. Furthermore, this oxidation causes a considerable release of nickel, resulting in high concentrations of nickel in sediment and pore water. The pyrite source present in the affected part of the vadose zone will be used up over time, because the pyrite oxidation apparently only takes place locally around the air-entry well.

At Tune, it has been shown that the sediment associated nickel and sulphate is released in large amounts to the groundwater when the level of the groundwater table increases. Sulphate is released as a consequence of the dissolution of gypsum. The process releasing nickel in this case is not known yet, but is probably the result of either dissolution of carbonate minerals or desorption from carbonate minerals, clay minerals or oxides. However, more detailed investigations are required in order to obtain a good description of the nickel releasing process in the case of an increasing groundwater table.

Regional perspectives

On the basis of data from the councils, previously published reports, and database information, thematic maps have been constructed with the purpose of evaluating the regional importance of barometric pumping in relation to the release of nickel to groundwater. In line with the conclusions of other studies in the area around Copenhagen, the thematic maps show close correlation between areas with unconfined water table and areas with both high sulphate and nickel concentrations. Often, the sulphate concentration exceeds 100-200 mg/l in these areas. In many of the high sulphate areas, infiltration of nitrate to the groundwater is considered negligible, hence indicating that pyrite oxidation takes place as a consequence of supply of oxygen to the vadose zone by gas transport. The transport mechanism can be either diffusion or advective flow caused by barometric pumping.

Generally, a good correlation between high sulphate and high nickel concentrations exists. However, deviations may occur locally because nickel is retarded in the sediments while sulphate is transported conservatively at the same velocity as the groundwater. At some places, high nickel concentrations may occur as a consequence of a rising groundwater table, and if gypsum is present in the vadose zone, high sulphate concentrations will also be present.

Previous investigations have documented the presence of certain zones (stratigraphical horizons) with sulphides especially high in nickel content (Knudsen & Nygård, 1996; Knudsen, 1997; 1999). Locally, this can result in extraordinarily high nickel concentrations per amount of oxygen supplied, when sulphides in these horizons of the saturated zone are oxidized. However, this is only possible in the case where dissolved oxygen in the saturated zone reaches these horizons as the first sulphide containing zone. Additional stratigraphic information for the area than is currently available is necessary in order to provide a more quantitative description of the relative importance of sulphide oxidation in the high nickel content horizons.

Under certain circumstances, nickel may locally be released from peat deposits. However, nickel released in these settings is probably adsorbed by organic matter in the peat or clay minerals in underlying clay deposits and therefore does not reach abstraction wells.

Conclusions

In summary, the important new findings and conclusions regarding the problem of high nickel concentrations in the groundwater of eastern Zealand are:

- Barometric pumping and the accompanying release of nickel by pyrite oxidation are well documented. This has not been previously documented.
- The release of nickel due to gas transport to pyritic layers is restricted to the vicinity of the abstraction well through which barometric pumping takes place.
- As a positive consequence of the above finding, pyrite oxidation only occurs within the part of the vadose zone affected by barometric pumping. Previously, it has been assumed that all pyrite present in the vadose zone was available for pyrite oxidation.
- Mass balance calculations show that the release of nickel will occur for approximately another 100 years. This is also contrary to what has previously been anticipated.
- Problems with high nickel concentrations in the limestone aquifers in the project area are mainly due to lowering of the water table in response to

pumping. Another positive consequence of the findings in this project are the relatively simple technical solutions which can be applied in order to solve the problems. The suggested solution is to physically prevent barometric pumping in wells. Thus, water abstraction in areas with unconfined aquifers does not have to be problematic as long as adequate precautions are taken.

Recommendations

Barometric pumping through wells is a consequence of traditions regarding the construction of water abstraction wells in areas where water abstraction takes place from limestone aquifers. Typically, the casing is completed about 1-2 meters down into the limestone formations. Below this level, the borehole comprises an open hole in the limestone. If the limestone aquifer is unconfined and at the same time the casing is finalised above the groundwater table, an exchange of gas between the atmosphere and the vadose zone can take place due to barometric pumping resulting in the release of nickel and other water quality problems.

In areas where high nickel concentrations occur due to barometric pumping, the following precautions are recommended:

1. *Old wells*

The casing is extended to below the working groundwater table. As an additional precaution the top of the casing should be sealed in a manner that prevents gas flow into the well. Finally, the pumping should be managed in order to minimize fluctuations in the groundwater table.

2. *New wells*

New wells should be constructed with casing below the working groundwater table and with a proper seal.

Several additional details regarding the construction and management of abstraction wells in areas where nickel problems occur or might occur are provided in the report.

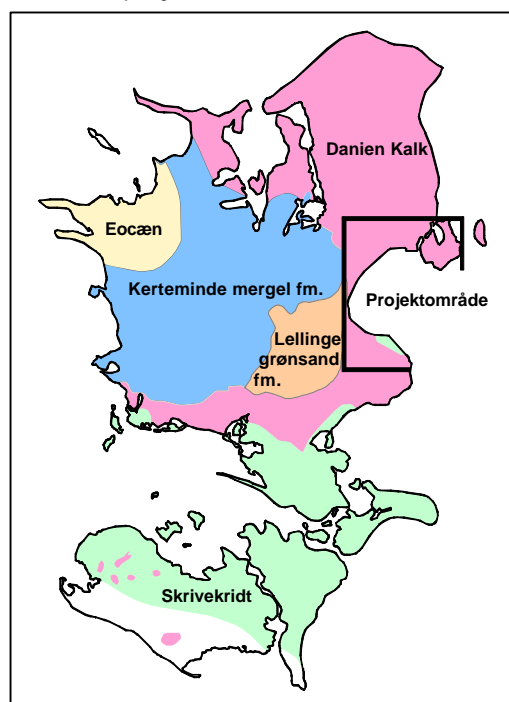
1 Indledning

1.1 Problemstilling

I Køge Bugt området er der påvist forhøjede koncentrationer af nikkel og sulfat i grundvandet, og det er samtidig konstateret, at disse forekomster er sammenfaldende med store sænkninger i grundvandsstanden (Knudsen, 1999; GEUS, 2000). I nogle områder er der således påvist koncentrationer af nikkel på op mod 100-200 $\mu\text{g/l}$, og koncentrationer af sulfat på op mod 200-500 mg/l (Brøndby Kommune, 1998). Det forhold, at der samtidigt forekommer forhøjede koncentrationer af sulfat og nikkel, indikerer, at den primære kilde til nikkel i grundvandet er sulfider, herunder pyrit, som oxideres i magasinerne.

Det er i ovennævnte undersøgelser desuden vist, at der kan være en geologisk kontrol på forekomsten af særligt nikkelholdige sulfider i kalkmagasinerne. Dette indebærer, at den mængde nikkel som frigives fra sulfidminerale pr. tilført mængde ilt, vil kunne variere afhængigt af hvilke horisonter i kalkmagasinerne, der er eksponeret for ilt (Knudsen, 1999). Dette kunne være en af de faktorer, der betinger de forskelle, der forekommer i nikkelbelastningen i Køge Bugt området, trods de ellers tilsyneladende identiske vilkår for nikkelfrigivelse, som der er i dette område.

Figur 1. Oversigtskort med afgrænsning af projektområdet.



Det er dokumenteret ved undersøgelse af oxidation af pyrit i Beder magasinet syd for Århus, at den væsentligste årsag til forhøjede koncentrationer af nikkel og sulfat i dette grundvandsmagasin, er en advektiv transport af atmosfærisk ilt (O_2) via højpermeable, sandede huller i et dæklag, som ellers består af vandmættet moræneler (Larsen, 1996; Larsen & Postma, 1996; Elberling et al. 1998a; 1998b; Larsen & Postma, 1998). Kun denne mekanisme er i stand til at tilføre ilt i en mængde, som kan resultere i de målte koncentrationer af sulfat og nikkel i grundvandet (jvf. senere i afsnit 2.2.1). Undersøgelserne af Beder magasinet viste også, at oxidationen af pyrit her foregår i den umættede zone, som er blevet

dannet som følge af store sænkninger af grundvandsstanden (Larsen & Postma, 1998). Denne observation tyder på, at den afgørende mekanisme for den primære frigivelse af nikkel ikke er mængden af nikkel, der findes i pyrit, men hvordan oxiderende midler, og her primært ilt, transporteres ned i magasinet.

I kalkmagasinerne foregår grundvandets strømning overvejende i sprækker. Matrix i Skrivekridt og de fleste Danien kalksedimenter er meget finkornede med små porehalse. Eksempelvis er Skrivekridt vandmættet i matrix på grund af de større retentionskræfter heri - næsten - uanset afstanden til det frie vandspejl. Det er således kun sprækker som drænes og bliver luftfyldte ved grundvandssænkninger. Den kapillære stighøjde og opsprækketheden af kalksedimenterne vil have afgørende betydning for en eventuel advektiv transport af gas i en "umættet" zone i de aktuelle østsjællandske kalkbjergarter. Sædvanligvis vil vandtransporten forekomme i matrix, mens en transport af gas vil forekomme i de åbne sprækker.

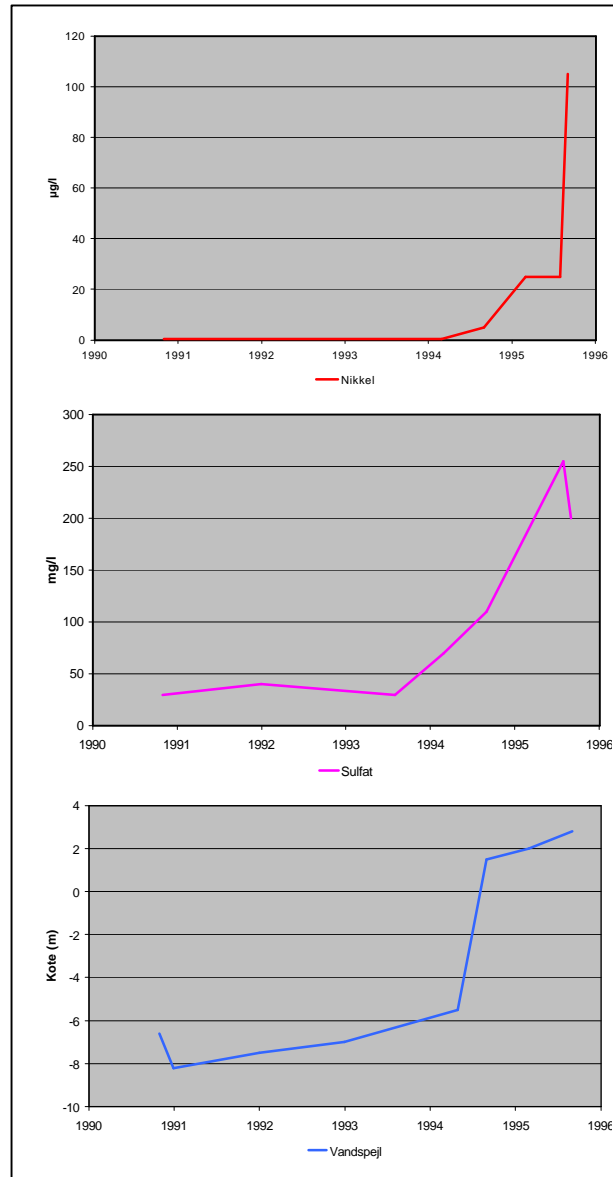
Forekomsten af nikkel i grundvandsmagasinerne er imidlertid også afgørende påvirket af sekundær binding (sorption) til sedimenterne i grundvandsmagasinerne. På baggrund af undersøgelserne ved Beder, suppleret med undersøgelser ved Københavns Vands kildeplads ved Ejby vest for Køge, har det kunnet konstateres, at i et grundvandsmagasin, hvor der i længere tid har forekommet oxidation af pyrit i den umættede zone, kan et stigende vandspejl medføre en frigivelse af nikkel, der tidligere har været bundet i denne umættede zone. Dette skyldes, at de oxiderede forbindelser (fortrinsvist manganoxider), som nikkel binder til, kan reduceres i den nyligt dannede del af den mættede zone. I Beder magasinet blev der således påvist forhøjede koncentrationer af sulfat og nikkel i de øverste meter af den mættede zone efter grundvandspejlet var blevet hævet på grund af en reduktion i vandindvindingen fra magasinet (Larsen & Postma, 1997; Larsen & Postma, 1998).

Undersøgelserne ved Beder blev foretaget i et område, hvor indvindingen af grundvand foregår i kvartære, sandede aflejringer. Der var her tale om reduceret grundvand med opløst jern og mangan, og den opstillede model for frigivelse af nikkel i dette grundvandsmagasin foregår kun under disse betingelser. Det vides ikke, i hvor høj grad disse erfaringer umiddelbart kan overføres til kalkmagasinerne på Sjælland, idet de hydrogeologiske og grundvandskemiske forhold på en række punkter er anderledes.

Med ovennævnte forbehold for Beder-modellens generelle karakter i erindring er det imidlertid et faktum, at der i Køge Bugt området er set en række eksempler på, at bestræbelser på at reducere iltningprocesserne i umættet zone ved at hæve vandspejlet har resulteret i markant stigende indhold af nikkel. Et forhold som netop kendetegner den sekundære frigivelse af nikkel. Et eksempel herpå er vist i figur 2.

For at imødegå stigninger i nikkelindholdet ved stigende vandspejl har en række af vandforsyninger i området iværksat niveaustyring af oppumpningen fra vandforsyningsboringerne (eksempelvis Tårnby, Hvidovre, Rødovre og Brøndby vandforsyninger). Metoden indebærer en meget præcis styring af indvindingen efter et fastholdt vandspejl. Strategien har været en succes, idet nikkelbelastningen af grundvandet er faldet og bragt under kontrol. Grunden, til at strategien med at fastholde grundvandsstanden virker i området, er dog ikke med den nuværende viden kendt.

Figur 2. Udviklingen i indhold af nikkel, sulfat og vandspejl i boring 207.2754 – Brøndby Vf.



Ovenstående hydrogeologiske og geokemiske forhold giver anledning til følgende dilemma:

- Fastholdelse af et afsænket grundvandspejl i et givet niveau kan være nødvendigt for ikke at risikere en sekundær remobilisering af nikkel fra reaktionsprodukter bundet i den umættede zone.
- Fastholdelse af et frit vandspejl for at undgå remobilisering af nikkel kan under visse forhold have den negative konsekvens, at iltning af pyrit i den umættede zone med atmosfærisk ilt kan fortsætte, og dermed den primære frigivelse af sulfat og nikkel.

Den mest effektive måde at nedsætte oxidation af pyrit i en umættet zone er at hindre atmosfærisk ilt adgang til sedimenterne. En sådan transport af ilt kan foregå igennem høj-

permeable dæklag, eller via boringer hvor atmosfæren er i direkte kontakt med jordgassen i den umættede zone.

1.2 Projektmålsætninger

Formålet med projektet er at beskrive, undersøge og vurdere følgende:

1. Om iltransporten via ikke gastætte boringer samlet set har betydning for oxidation af pyrit i kalkmagasinerne i det østlige Sjælland - samt hvis dette er tilfældet, beskrive hvorledes problemet kan afhjælpes.
2. Hvilke faktorer der har betydning for nikkelfrigivelsen til grundvandet i kalkmagasinerne i typeområdet ved Køge Bugt.

Mere specifikt er det formålet at undersøge:

- 2.1. Den primære frigivelse af nikkel til grundvandet ved transport af atmosfærisk luft til den umættede zone via utætte forerør, som følge af atmosfæriske trykvariationer eller fluktuationer i vandspejlet.

- 2.2. Hvilke faktorer som styrer en eventuel sekundær frigivelse af nikkel til grundvandet ved fluktuationer i grundvandsstanden.
- 2.3. De to mekanismers indbyrdes kvantitative betydning for grundvandskvaliteten.

På baggrund af undersøgelsens resultater ønskes yderligere en vurdering af:

3. Om gastransport ind i de umættede zoner via utætte borer eller via vinduer i dæklaget, og den heraf resulterende frigivelse af nikkel er i stand til at forringe vandkvaliteten regionalt, eller om problemet har en lokal karakter knyttet til den enkelte boring, eller tilsvarende er lokalt knyttet til det enkelte vindue i dæklaget.

Endelig ønskes der på baggrund af undersøgelserne udarbejdet:

4. Retningslinjer for konstruktion, gastætning, drift og vedligeholdelse af vandforsyningsboringer i områder, hvor der er risiko for frigivelse af nikkel ved en atmosfærisk gastransport.

2 Det teoretiske udgangspunkt

2.1 Nikkel i kalk

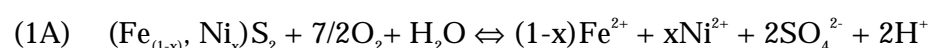
Sporelementet nikkel optræder geokemisk stort set identisk med reduceret jern (jern(II)). Nikkels ionradius er 0,69 Å, mens jern(II) har en ionradius på 0,74 Å. Dette betyder, at de to elementer kan substituere hinanden i mineraler, hvilket også især sker i sulfider.

Mineralogiske undersøgelser af sulfidmineraler fra kalkmagasinerne på Sjælland har vist, at der her forekommer pyrit (FeS_2), hvori nikkel og andre divalente sporelementer såsom cobolt og zink har substitueret jern (Knudsen, 1999). Der forekommer også horisonter i kalken med rene sulfidmineraler, som kun indeholder nikkel og reduceret svovl (Knudsen, 1999). I denne undersøgelse dækker betegnelsen pyrit over sulfider med et varierende indhold af nikkel fra få procent (på vægtbasis) til rene nikkelsulfidmineraler med op mod 56 vægtprocent (% (w/w)) nikkel. Pyrit i kalk er dannet som sekundære udfældninger. Hovedparten sandsynligvis tidligt efter kalken blev aflejret.

2.2 De grundlæggende kemiske reaktioner

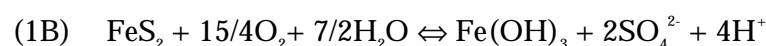
Når nikkelholdig pyrit oxideres i grundvandsmagasiner sker dette ved reduktion af ilt eller ved reduktion af nitrat. Ved oxidation af pyrit kan dette forekomme som en delvis oxidation, hvor kun reduceret svovl oxideres fra valens -1 til +6 (reaktionsligning 1A), eller det kan forekomme ved en fuldstændig oxidation, hvor både jern og svovl oxideres (ligning 1B) (Apello & Postma, 1996). Ved den fuldstændige oxidation, oxideres jern fra valens +2 til +3.

Ufuldstændig oxidation af pyrit:



(1-x) angiver den støkiometriske andel, som jern udgør af de divalente ioners plads i pyritgitteret, hvor den resterende del (x) udgøres af nikkel.

Fuldstændig oxidation af pyrit – her for overskuelighedens skyld opstillet uden nikkel, da denne ikke oxideres:



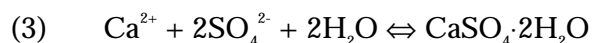
Syreproduktionen (H^+) ved oxidation af pyrit vil i kalkmagasiner reagere med calcit, hvilket vil give følgende følgereaktion:



Dette medfører, at processen som medfører opløsningen af pyrit og karbonatmineraler i den umættede zone kan dokumenteres og kvantificeres ved at måle CO_2 partialtrykket (vol.%) i jordgassen i den umættede zone. Det resulterende CO_2 partialtryk vil være afhængigt af gas/vand forholdet i systemet

(Andersen et al., 2001). I dette tilfælde, vil man derfor forvente et forhold mellem produceret kuldioxid og forbrugt ilt på $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 8/15 = 0,53$ (jf. reaktionsligning 1B og 2). Da kuldioxid imidlertid ved 8°C er ca. 24 gange mere opløseligt i vand end ilt, vil forholdet mellem forbrug af ilt og produktion af kuldioxid være afhængig af gas/vand forholdet. Således vil der ved et faldende gas/vand forhold være en større mængde kulstof på opløst form, hvorfor forholdet mellem produceret kuldioxid og forbrugt ilt i gasfasen også vil falde.

Hvis der dannes høje koncentrationer af sulfat i grundvandet, og opløsningen af calcit forekommer som en følgereaktion, kan mineralet gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) udfælde efter reaktion 3:



I Beder magasinet medførte udfældningen af gips, at der ikke forekom koncentrationer af sulfat over 1.500-2.000 mg/l (15-20 mmol/l), (Larsen, 1996).

2.2.1 Oxidation af pyrit med ilt

Ved en begrænset tilførsel af ilt, vil oxidationen af nikkelfoldigt pyrit normalt foregå efter reaktion 1A, og reaktionsprodukterne i vandfasen vil være: Sulfat (SO_4^{2-}), opløst, reduceret jern (Fe^{2+}), nikkel (Ni^{2+}) samt syre (H^+).

Ved en større tilførsel af ilt vil reaktionen ske efter reaktionsligning 1B, og den reducerede jern vil blive oxideret til ferrijern (Fe^{3+}), som vil udfælde som faste jernoxidminerale ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ eller $\text{FeO}(\text{OH})$), (Apello & Postma, 1996).

Ilt kan transporteres til pyrit i sedimenter på to principielt forskellige måder. Enten kan ilt transporteres opløst i grundvand under eller over grundvandspejlet, eller ilt kan transporteres som gasmolekyler (O_2) i en jordgas over grundvandsspejlet.

Hvis transporten af ilt foregår opløst i det strømmende grundvand under vandspejlet, kan der kun transporteres den mængde ilt til pyrit, som ved mættede forhold kan opløses i grundvandet. Ved 8°C er dette omkring 10 mg/l, hvilket svarer til 0,3 mmol O_2 /l. Ved en sådan begrænset tilførsel af ilt, vil oxidationen af pyrit ske efter reaktionsligning 1A, og det fremgår af støkiometrien i ligningen, at der derved kun kan dannes 0,17 mmol SO_4^{2-} /l, hvilket svarer til 16 mg SO_4^{2-} /l. Der kan ikke dannes mere sulfat end denne mængde, idet ilt da er opbrugt i vandfasen, og der kan ikke tilføres nyt ilt under vandspejlet.

Hvis oxidationen af pyrit sker over vandspejlet, vil tilførslen af ilt kunne foregå mere effektivt ved diffusion i gasfasen, eller endnu mere effektivt ved en advektiv transport (Larsen, 1996; Elberling et al., 1998a; 1998b). Der kan forekomme advektiv transport i en gasfase i en umættet zone, hvis der er en trykgradient i gasfasen. I denne situation vil der være mulighed for gastransport mod det lavere gastryk. Hvis der således er et højere tryk i atmosfæren end i gasfasen i den umættede zone, vil der under disse forhold være en relativt stor tilførsel af ilt, og oxidation af pyrit vil foregå efter reaktion 1B. Med denne transportmekanisme kan der dannes mere sulfat end ved reaktion efter ligning 1A, idet der nu ikke er samme begrænsning i tilførslen af ilt. I Beder magasinet blev der således påvist koncentrationer af sulfat i den umættede zone på op til 2.000 mg/l som følge af denne proces (Larsen & Postma, 1998).

Den primære frigivelse af nikkel ved oxidation af pyrit, vil i første omgang være betinget af indholdet af nikkel i mineralerne. Som tidligere nævnt viser Knudsen (1999), at der i Køge Bugt området forekommer pyrit med nikkel både i dæklag over magasinerne og i selve kalkformationerne. I studiet af Knudsen (1999) angives det gennemsnitlige indhold af nikkel i pyritminerale til at være 0,04-0,3 vægtprocent. Ved oxidation af pyrit i den mættede zone med disse gennemsnitlige koncentrationer af nikkel vil der, som tidligere anført, kunne dannes 16 mg SO_4^{2-} /l. Den tilsvarende primære frigivelse af nikkel til grundvandet vil være på mellem 4 og 30 $\mu\text{g Ni/l}$. Hertil skal tilføjes, at frigjort nikkel kan adsorbere på oxider af jern og mangan, på lerminerale som glaukonit og calcit, hvilket vil reducere den opløste mængde nikkel i grundvandet betydeligt (Dzombak & Morel, 1990; Zachara et al. 1991; Smith et al., 1996. Larsen & Postma, 1998).

Det fremgår af ovenstående, at ved oxidation af nikkelholdige sulfider med ilt, kan den primære frigivelse af nikkel blive stor under følgende hydrogeologiske og geokemiske forhold:

- Hvis oxidation foregår under grundvandsspejlet (ligning 1A) skal der være meget høje koncentrationer af nikkel i sulfiderne, for at den primære frigivelse fra sulfider skal blive signifikant. Eksempelvis kræver en primær frigivelse svarende til 15 μg nikkel pr. liter et indhold af nikkel på 1,5 ‰ i sulfiderne. Knudsen (1999) har imidlertid observeret horisonter med rene nikkelsulfider, hvor der er op mod 23 vægt% nikkel i sulfiderne.
- Hvis oxidation af sulfiderne foregår over grundvandsspejlet (reaktion 1B), og hvis der er moderate eller høje koncentrationer af nikkel i sulfiderne, men hvor tilførslen af ilt er praktisk taget uendelig stor.

Ved oxidation af pyrit i den umættede zone efter reaktion 1B, og en følgende reaktion med opløsning af kalk - reaktion 2 - vil der forekomme en ændring i jordgassens sammensætning. Der vil således forekomme lavere absolutte koncentrationer af ilt end i atmosfærisk luft, mens der vil forekomme højere koncentrationer af kuldioxid. Derimod vil der, som følge af disse reaktioner, ikke forekomme ændringer i jordgassens absolutte indhold af argon og kvælstof, og disse vil optræde i samme forhold i jordgassen.

Atmosfærisk luft har følgende sammensætning:

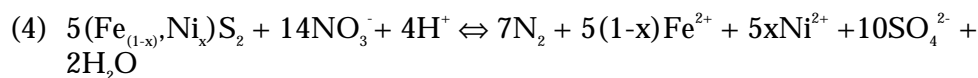
Ilt (O_2)	20,9 vol. %
Kvælstof (N_2)	78,1 vol. %
Argon (Ar).....	0,9 vol. %
Kuldioxid (CO_2)	0,036 vol. %

I den umættede zone i Beder magasinet blev der i jordgassen i en 10 m tyk sandet, umættet zone målt fra 20,9 vol. % ilt tæt på et geologisk vindue, og faldende væk fra vinduet, så der ikke forekom ilt i en afstand af 100 m fra den atmosfæriske kilde. Jordgassen var helt iltfri i denne afstand, idet ilt blev forbrugt til oxidation af pyrit (Larsen, 1996). Koncentrationen af kuldioxid steg i samme område fra et atmosfærisk indhold til omkring 10 vol. %.

2.2.2 Oxidation af pyrit ved reduktion af nitrat

Oxidation af pyrit ved reduktion af nitrat er undersøgt af Postma et al. (1989) og Postma et. al. (1991).

Oxidation af pyrit med nitrat foregår efter følgende reaktion:



Det fremgår af reaktionsligningen for oxidation af pyrit ved nitratreduktion (4), at ved reduktion af 1 mmol nitrat pr. liter (62 mg/l), oxideres 0,35 mmol pyrit og der dannes derved 0,7 mmol sulfat pr. liter (67 mg/l). Dette betyder, at der ved denne proces kan frigives en mængde nikkel svarende til koncentrationer i grundvandet på mellem 16 og 120 µg Ni/l (ved nikkelindhold i pyrit på mellem 0,04 og 0,3 vægtprocent). Hertil skal, som beskrevet ovenfor i afsnit 2.2.1, tilføjes, at en stor del af det frigivne nikkel vil adsorbere til sedimentet. For eksempel vil der ved reduktion af 1 mmol NO_3^- /l og en adsorption af nikkel på omkring 90 % forekomme en resulterende nikkelkoncentration, som er lig med eller mindre end 20 µg Ni/l. Ved oxidation af pyrit ved nitratreduktion vil der således kun kunne dannes høje koncentrationer af nikkel i grundvandet, hvis der udvaskes meget høje koncentrationer af nitrat, eller hvis indholdet af nikkel er meget højt i sulfiderne (pyrit), som oxideres. Endelig skal oxidationen i den mættede zone sandsynligvis foregå tæt på pumpeboringerne, da nikkel formentlig ikke kan transporteres over større afstande i kalkmagasiner.

2.3 Sekundær binding og frigivelse af nikkel

Det er ikke inden for rammerne af dette projekt at give en komplet gennemgang af den eksisterende viden om binding og indarbejdning af nikkel i mineraler, som forekommer i grundvandsmagasiner. En sådan gennemgang af den nyere litteratur findes fx i Kjølner (2001), hvorfor der henvises til denne. Nedenstående gives der en kort oversigt over de mest betydende processer vedrørende sekundær binding og frigivelse i forholdet til de diskuterede resultater i denne rapport.

2.3.1 Binding til oxider

Blandt andre steder er det ved Københavns Energis kildeplads ved Ejby vest for Køge påvist, at frigivet nikkel fra sulfider bindes sekundært til oxider af jern og mangan (Larsen & Postma, 1996; 1997; 1998). Ved en fuldstændig oxidation af pyrit over grundvandsspejlet vil der blive udfældet jernoxider, og såfremt der er mangan i grundvandet, vil mangan udfælde som manganoxider.

Det er velkendt, at især manganoxider har en stor kapacitet for at binde spor-elementer såsom nikkel (Jenne, 1968; McKenzie, 1980). Hvis vandspejlet atter hæves, hvilket kan ske som følge af en reduceret oppumpning, vil tilførslen af ilt til sedimenterne i den druknede zone blive formindsket, og oxidation af pyrit vil derfor kun blive delvis (reaktionsligning 1A). Ved denne proces vil der blive produceret opløst, reduceret jern (Fe^{2+}). Dette jern kan reducere og opløse manganoxider i en redoxproces, hvorved nikkel atter frigives til grundvandet (Larsen & Postma, 1996; 1997; 1998).

Det kan være denne proces, som er årsagen til de observerede hurtige stigninger i grundvandets indhold af nikkel ved en række vandværker i Køge Bugt området (se figur 2). Det kan imidlertid ikke udelukkes, at der findes andre hydrogeologiske processer, som kan skabe samme situation med stigende indhold af nikkel, som følge af et stigende vandspejl.

2.3.2 Binding til calcit

Zachara et al. (1991) opstiller en model for sorption af divalente sporelementer som nikkel, kobolt, zink, mangan, cadmium, barium og strontium til calcit, og Rimstidt et al. (1998) opstiller en model for medudfældning af divalente sporelementer i calcit.

I modellen for sorption af divalente sporelementer til calcit påvises det, at de styrende mekanismer for bindingen er sporelementets ionradius i forhold til ionradius af calcium, samt den energi det kræver at dehydrere sporelementet, så det fri af bindende vandmolekyler kan bindes til gitterets anion, CO_3^{2-} i calcit. Bindingen af nikkel til calcit foregår i konkurrence med calciumioner, hvilket betyder, at en forøgelse af calciumkoncentrationen i grundvandet kan medføre en frigivelse af nikkel. For nikkel gælder, at forsøg har vist, at ved en tilsætning af 6 $\mu\text{g/l}$ nikkel til en opslemning af calcit og vand (pH 8,5) under et atmosfærisk CO_2 partialtryk adsorberes 50 % af det tilsatte nikkel. Ved pH 7,5 i vandet bindes kun omkring 5-10 % af den tilsatte nikkel (Zachara et al., 1991).

Bindingen af nikkel til calcit synes at være reversibel, med mindre der sker en rekrytallisering af calcit, så nikkel ikke længere kun sidder på overfladen (Zachara et al., 1991).

2.3.3 Binding til lermineraller

Sorption af sporelementer til lermineraller kan beskrives med en model for binding af cadmium, bly og zink til lermineralet glaukonit opstillet af Smith et al. (1996). Disse sporelementer har geokemisk stor lighed med nikkel, og resultaterne kan derfor indledningsvist anvendes til en forståelse af nikkels optræden i systemer, hvor lermineraller fungerer som det sorberende mineral. Glaukonit er et lermineral i en blandingsrække mellem illit og smectit, og mineralet er udbredt i Grønsandskalken, hvorfra der indvindes grundvand på Midsjælland.

Smith et al. (1996) angiver en K_d værdi for zink på glaukonit på mellem 0,3 og $0,8 \cdot 10^3 \text{ l/kg}$, hvilket giver en retardation af zink på omkring 2.000, det vil sige, at en zinkfront bevæger sig med en hastighed i forhold til vand på 1/2000.

Parallelt med nærværende projekt er der ved M&R DTU gennemført undersøgelser af sorption af nikkel på ren glaukonit. Resultaterne af disse undersøgelser giver K_d værdier for sorption af nikkel på glaukonit, som er i overensstemmelse med de resultater som Smith et al. (1996) giver for andre nævnte sporelementer.

2.4 Gastransport mellem atmosfæren og umættet zone

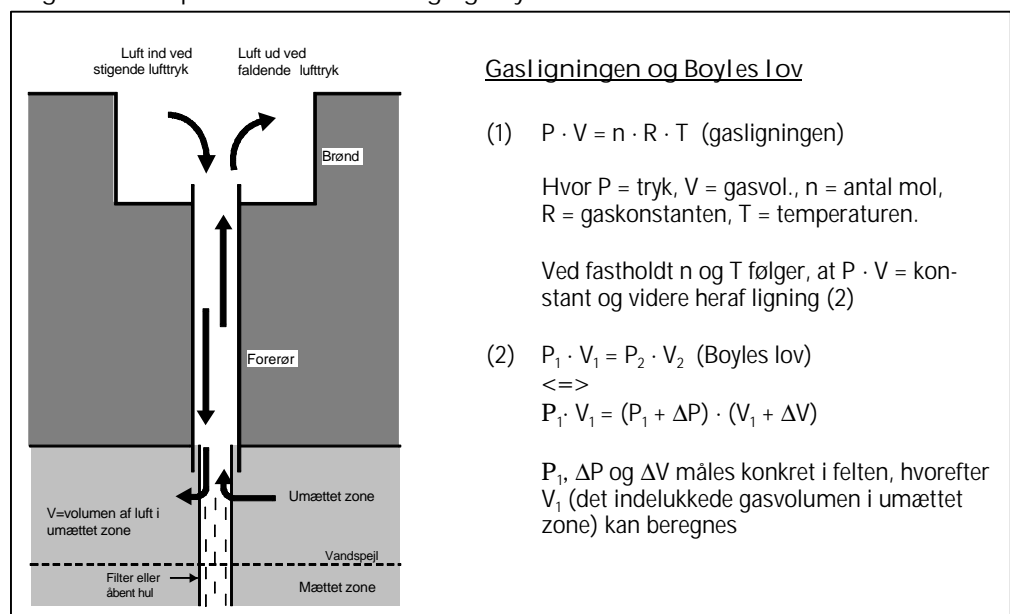
Advektiv transport af luft ind i den umættede zone forårsaget af atmosfæriske lufttrykvariationer har ind til omkring 1990 påkaldt sig beskeden opmærksomhed. Der foreligger ganske vist beskrivelser af fænomenet af ældre dato, hvor man i boreriger i kalkmagasinerne omkring London har påvist, at der under særlige atmosfæriske trykforhold forekommer gasser uden ilt og med for-

højede indhold af kuldioxid (MacLean, 1963), men betydningen af den advektive gastransport for redoxprocesser i den umættede zone i frie grundvandsmagasiner med dæklag er først på det sidste dokumenteret (Larsen, 1996; Larsen et al. 1998; Elberling et al., 1998b). Der er ikke førhen gennemført undersøgelser i Danmark eller internationalt, der kvantificerer betydningen af barometerændingen via borer for omsætningen af reducerede stoffer i umættet zone og den videre betydning heraf for vandkvaliteten.

Processens betydning for gastransport gennem borer blev først dokumenteret af Massmann & Farrier (1992). Efterfølgende er betydningen af barometrisk pumpning for transport af forurenede gasser i den umættede zone beskrevet af Auer et al. (1996) blandt flere.

Der findes i Danmark mange indvindingsboringer, hvor der oppumpes grundvand fra kalkmagasiner med frit vandspejl, og med lavpermeable dæklag. Dette forekommer eksempelvis i Køge Bugt området, hvor mange borer er udbygget som åbne borer med boreskoen placeret i toppen af kalken (figur 3). Fra boreskoen og ned til vandspejlet findes i disse tilfælde blottede, umættede zoner. Såfremt forerørsafslutningen ikke er udført gastæt - hvad de som hovedregel ikke er! - er der mulighed for udveksling af gas mellem atmosfæren og umættet zone. Ved stigende atmosfærisk tryk vil der, som tidligere beskrevet, forekomme indblæsning af iltholdig atmosfærisk luft til umættet zone i grundvandsmagasinet. Ved faldende atmosfærisk tryk blæses poreluften tæt på boringen atter ud, idet poreluften i porerne i umættet zone ekspanderer som følge af det faldende tryk. Hvis der er iltforbrugende forbindelser - såsom sulfider (pyrit) eller reaktivt organisk stof - tilstede i umættet zone, forbruges ilt, og der kan dannes kuldioxid jf. ovenstående reaktionsligninger. Poreluften, som transporteres ud, vil være beriget i kuldioxid og forarmet i ilt i forhold til den atmosfæriske luft.

Figur 3. Princip for barometerænding og Boyles Lov



Gaspermeabiliteten af sedimentet i den umættede zone er styrende for trykdifferencen mellem atmosfære og poreluft i umættet zone, og for hastigheden hvormed magasinet reagerer på lufttryksændringer. Størrelsen af det indesluttede gasvolumen i den umættede zone er styrende for den totale gasstrømning i forbindelse med en given lufttryksændring. Hvis modstanden mod gas-

strømning er ubetydelig, hvilket vil være tilfælde i en åben, tør sprække i et kalkmagasin, kan volumen af gassen som strømmer ind, som en første tilnærmelse beskrives med Boyle's lov (figur 3). Da der ikke forekommer en volumenændring i den umættede zone, skal ΔV i ligning 2 i figur 3 forstås som det volumen gas som blæses ind i den umættede zone, og før indblæsningen befandt sig i atmosfæren.

Det følger implicit af ovenstående, at følgende skal være opfyldt for at barometerændring finder sted og vil kunne føre til vandkvalitetsforringelser:

- Der skal forefindes et tæt dæklag henover umættet zone.
- Der skal være etableret et "hul" i dæklaget. Hullet i dæklaget kan være en boring eller et geologisk vindue - naturligt eller gravet.
- Såfremt det geologiske vindue er naturligt, må den umættede zone være betinget af en nyere grundvandssænkning, da sulfiderne ellers for længst ville være bortoxideret i postglacial tid.

Gastransport i en delvist mættet geologisk formation, som sand og kalk i en umættet zone, er blandt andre styret af sedimentets vandmætning. Diffusionskoefficientens afhængighed af sedimentets vandmætning er beskrevet af Collin & Rasmuson (1988), som viser, at hvis porerummenes vandmætning er over 80 %, falder diffusionskoefficienten en faktor 10^6 i forhold til diffusionskoefficienten i den tørre formation. For gaspermeabiliteten gælder ligeledes at denne aftager med stigende vandindhold (Botset, 1940).

I kalkmagasinerne foregår vandets strømning i den mættede zone overvejende i sprækker, mens strømningen i den umættede zone normalt foregår i en lavpermeabel matrix. I Skrivekridt og de fleste Danien kalksedimenter er bjergarternes matrix meget finkornede med små porehalse, og fordi de kapillære kræfter her er store, og afstanden til mættet zone er beskedent (sjældent over 10 meter), er det kun de større porerum og sprækker som drænes og bliver luftfyldte i den umættede zone. Vandets kapillære stighøjde og sprækkedannelse i kalken vil have afgørende betydning for mulighederne for advektiv transport af gas i en "umættet" zone i de aktuelle formationer på Østsjælland.

Fænomenet barometerændring er inden for de sidste ca. 10 år taget i anvendelse som en form for afværgeforanstaltning i forbindelse med bortventilering af flygtige miljøfremmede stoffer i umættet zone i jorden. Denne "naturlige" oprensningsteknik er, som tidligere nævnt, bl.a. beskrevet af Auer et al. (1996). I engelsk litteratur omtales processen som "barometric pumping", "barometric breathing" eller "natural ventilation". Vandforsyningsboringer, der udviser barometerændring, kaldes i Canada "suckers and blowers".

3 Undersøgelelsesprogram

3.1 Arbejdshypoteserne

Det har gennem en længere årrække været evident ud fra grundvandskemiske data og geologiske/hydrogeologiske oplysninger, at der i Køge Bugt området er en sammenhæng mellem forhøjede indhold af nikkel i grundvandet og forekomsten af frie vandspejlsforhold i kalkgrundvandsmagasinet (Roskilde Amt, 1993; Københavns Amt, 1996). Sammenhængen har tidligere betinget, at myndighederne har ønsket iværksat foranstaltninger for at få hævet grundvandsspejlet. Eksempelvis ved en spredning eller reduktion af oppumpningen.

Etablering af et frit grundvandsmagasin er imidlertid ikke i sig selv en tilstrækkelig forudsætning for, at der finder oxidation af pyrit sted i den umættede zone. Såfremt der findes et dæklag af moræneler over det frie grundvandsmagasin, vil dette i langt de fleste tilfælde være vandmættet, og herved udgøre et gastæt dække over den umættede zone i det primære grundvandsmagasin.

Afsenkning af grundvandsspejlet og etablering af et frit vandspejl, samt forekomst af en umættet zone indeholdende pyrit med nikkel, er nogle af forudsætningerne, for at der kan foregå en betydelig primær frigivelse af nikkel til grundvandet. Andre forudsætninger er yderligere, at der forekommer kombinationen af højpermeable og lavpermeable lag over den umættede zone, og at den højpermeable del har en relativt høj gaspermeabilitet hvorigennem der kan forekomme gasudveksling mellem atmosfæren og poreluften i umættet zone. Den "højpermeable zone" kan være et sandvindue i et lavpermeabelt dæklag, eller alternativt en boring som er filtersat i den umættede zone, og som ikke er gastæt i afslutningen.

Forekommer disse forhold, er betingelserne til stede for en primær frigivelse af nikkel til grundvandet. Den primære frigivelse af nikkel til grundvandet medfører imidlertid ikke nødvendigvis, at koncentrationen af nikkel bliver høj i grundvandet. Koncentrationen af nikkel i grundvandet vil kun blive høj under betingelser, hvor en betydelig del af det frigivne nikkel ikke bindes til fx. oxider af jern- og mangan, lermineraller eller organisk stof.

Flere steder i det Østsjællandske område ses der høje koncentrationer af sulfat på 100-200 mg/l, og som det fremgår af afsnit 2.2.1 viser dette, at oxidationen af sulfider, i hvert fald nogle steder, må foregå i den umættede zone. Denne proces bliver accelereret ved sænkninger af grundvandsstanden, idet nye lag med pyrit bliver eksponeret for ilt. Transporten af ilt ned i jordlagene kan teoretisk set enten foregå ved diffusion eller ved en advektiv gasstrømning igennem højpermeable zoner i dæklagene eller igennem åbne boringer. Det er sidstnævnte mulighed, der, som nævnt, er undersøgt i dette projekt.

3.2 Eksterne Datakil der

Som grundlag for nærværende rapport er der indhentet oplysninger fra de berørte amter og GEUS om:

- potentialeforholdene i det primære grundvandsmagasin
- grundvandskemiske data
- boredata
- undersøgelsesrapporter

Hos de berørte vandforsyninger, hvor der er udført konkrete målinger, er der udleveret supplerende oplysninger om driften af de undersøgte boringer og eventuelt udleveret supplerende grundvandskemiske data.

Fra DMI er der udleveret data vedrørende det atmosfæriske tryk målt ved Roskilde Lufthavn (beliggende 3 km vest for Tune) dækkende perioden fra 1. januar 2001 til 3. maj. 2002.

3.3 Undersøgelse af gastransport i felten i eksisterende boringer

Med det formål at fremskaffe et overblik over omfanget af gastransporten igennem boringer, blev der som det første feltarbejde gennemført målinger i fem udvalgte boringer. Resultaterne af disse undersøgelser præsenteres i kapitel 4, hvor det fremgår, at der blev målt tydelig gasstrømning i tre af de fem udvalgte boringer.

3.3.1 Kriterier for udvælgelse af boringer

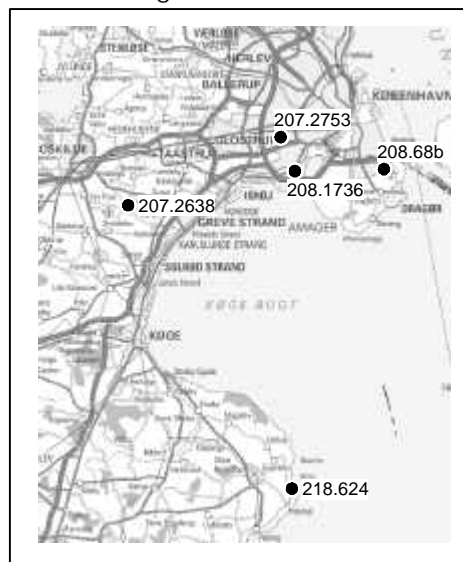
Med udgangspunkt i arbejdshypoteserne var målsætningen at undersøge transporten af gas via boringer ved kontinuerlig måling af gasstrømning og ved måling af gassens indhold af ilt og kuldioxid. Der ønskedes som udgangspunkt foretaget målinger under følgende vilkår:

1. Indvindingsboring/-er med frit vandspejl og med fastholdt grundvandspejl i form af niveaustyret oppumpning. I denne situation kan alene effekten af atmosfæriske trykniveauer bestemmes. *Repræsenteret af boringer fra Tårnby, Hvidovre og Brøndby.*
2. Indvindingsboring med frit vandspejl i normal drift med vekslende drifts- og rovandspejl - altså fluktuerende vandspejl. Målingerne gentages efterfølgende med dykpumpe ude af drift med henblik på at få kvantificeret betydningen af pumpestart og -stop på gasflowet. *Repræsenteret af en boring fra Tommestrup på Stevns.*
3. Indvindingsboring med boreskoen under grundvandsspejlet uden oppumpning, men under ved oppumpning. Ved dette scenario vil den pludselige effekt af trykudligning mellem et indespærret luftlegeme og atmosfæren kunne dokumenteres, når vandspejlet i boringen ved start af dykpumpe afsænkes til under boreskoen. *Ikke repræsenteret.*
4. Overvågningsboring med frit vandspejl uden oppumpning. *Repræsenteret af en boring fra Tune ved Roskilde.*

Der er således foretaget overvågning af barometerænding i fem eksisterende vandforsyningsboringer, hvor der er påvist frit vandspejl i det primære grundvandsmagasin, og hvor boreskoen i henhold til borejournalen for den pågældende boring er placeret i umættet zone.

Vandkvaliteten i alle borerer med undtagelse af Tårnby boringen var ved projektstart nikkelbelastet ($>10 \mu\text{g/l}$). Ved seneste vandanalyse fra Tårnby boringen (208.68b) fra oktober 2001 var nikkelindholdet imidlertid steget til $16 \mu\text{g/l}$. Placeringen af de undersøgte borerer er vist på figur 4. Nærmere beskrivelse af anlæggene er givet i afsnit 4.2.

Figur 4. Lokalisering af undersøgte borerer



3.3.2 Borehulslogging

I forbindelse med projektet er der foretaget geofysisk borehulslogging af boring 208.2638 i Tune samt 208.2753 i Brøndby omfattende flowlog, resistivitetlog og temperatur- og ledningsevnelogs. Borehulsloggingen er udført af GEUS. De resterende tre borerer var forudgående borehulslogget.

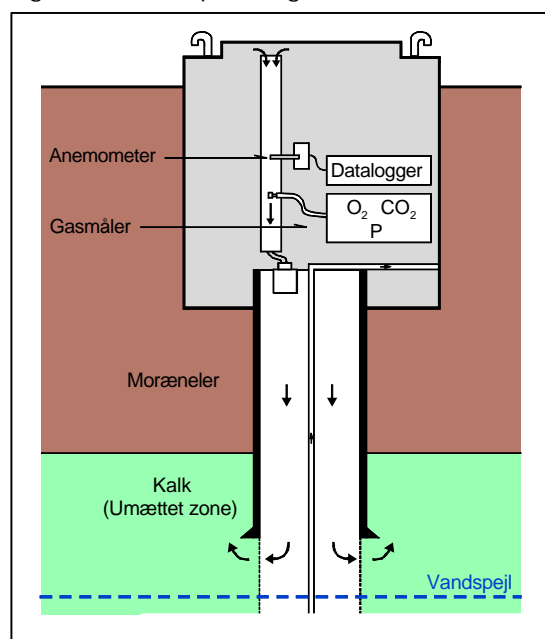
Borehulslogging er gennemført med henblik på verifikation af borejournalens oplysninger om lagfølgen og placering af boresko i forhold til vandspejlet samt med henblik på fastlæggelse af indstrømningsfordelingen i de

pågældende borerer. Loggingresultater er ikke medtaget i rapporten, da de primært tjener kontrolformål.

Alle loggingresultater er indberettet til GERDA, GEUS's geofysiske relationsdatabase, hvor de er tilgængelige.

3.3.3 Måleopstilling og -udstyr til overvågning af barometerånding

Figur 5. Måleopstilling



I figur 5 er vist en principskitse af den benyttede måleopstilling. Det anvendte udstyr omfatter:

Flowmålerør

Et 1,6 m langt $\text{Ø } 45,2 \text{ mm}$ (indvendig diameter) PVC målerør med slangestuds til udtagning af luftprøve til gasanalyse samt studs for isætning af sonde til måling af flowhastighed og gastemperatur. Studs for måling af flowhastighed er placeret midtvejs på røret svarende til en afstand på 80 cm fra rørets ender. Målerøret er designet med henblik på at opnå laminart flow i røret, hvor flowmåling foretages.

GA 2000 Gasmåler

GA 2000 Gas Analyser fra Geotechnical Instruments med dataopsamlingsfunktion. Instrumentet er nyindkøbt til det aktuelle projekt og umiddelbart forudgående fabrikskalibreret og kontrolleret (se afsnit 3.3.4).

Med apparatet er der målt følgende parametre:

- O₂ med fabriksoplyst måleusikkerhed på ± 1 vol. %
- CO₂ med fabriksoplyst måleusikkerhed på ± 0,5 vol. % ved et CO₂ indhold i intervallet 0-5 vol. % og en måleusikkerhed på ± 1 vol. % ved et CO₂ indhold i intervallet 5-15 vol. %.
- Atmosfæriske lufttryk samt differenstræk. Målenøjagtighed er ikke oplyst af fabrikken.

Instrumentet måler indholdet af CO₂ og O₂ ved hjælp af henholdsvis et infrarødt og galvanisk celle måleprincip. Lufttryk måles med tryktransducere.

Testo 400 temperatur- og flowhastighedsmåler

Testo 400 er et multifunktionsinstrument til måling af lufthastighed, -fugtighed, -temperatur og -tryk med stor præcision afhængig af valg af sonde. Apparatet har indbygget dataopsamlingsfunktion.

Aktuelt er der anvendt et varmetrådsanemometer ("eng. hot bulb") til måling af følgende parametre:

- Flowhastighed centralt i målerøret med et måleområde på 0 til 10 m/sek. og en måleusikkerhed på ±(0,03 m/sek. eller ± 5 % af måleværdien).
- Temperatur. Målenøjagtighed er ikke oplyst, men skønnes at ligge på ± 1°C (værdien benyttes alene relativt jf. efterfølgende afsnit 3.3.5).

Testo 400 multiinstrumentet og anemometeret er kalibreret i vindtunnel hos Buhl & Bønsøe umiddelbart før start af projektet.

3.3.4 Besigtigelse af boringer og måleprocedurer

I forbindelse med besigtigelse er der foretaget pejling af rolandspejl i de aktuelle boringer.

Besigtigelse og montage af flowmålerør

Forud for opstilling af målegrej er der foretaget en besigtigelse af de pågældende boringer med henblik på at sikre, at boringskonstruktionen er udformet således, at denne forudgående - i den normale driftstilstand - har tilladt en eventuel barometerånding via boringsafslutningen. I alle boringer, der er udvalgt til undersøgelse, er dette tilfældet. Denne kontrol er gennemført med henblik på at sikre, at aktuelle målinger af barometeråndingen kan beskrives og vurderes i relation til den aktuelle vandkvalitet.

Typisk er der påvist utætheder og mulighed for gasudveksling via lysninger, hvor der er ført stigrør og/eller kabel til dykpumpe gennem blindflange. Et eksempel herpå er vist i figur 6. Andre muligheder - blandt flere - for gasudveksling er via ikke lukket pejlestuds, via utæt samling mellem

Figur 6. Lysning ved kabelgennemføring



forerør eller via udluftningsrør monteret på blindflange. I en ældre DIF Norm for boringskonstruktioner anbefales således montage af udluftningsrør på forerørsafslutningens blindflange.

Efterfølgende er målerøret monteret direkte i forlængelse af pejlestuds ved hjælp af relevante overgangsstykker - som vist i principskitsen af måleopstillingen i figur 5 - eller fleksibel slange er monteret på pejlestuds og ført hen til bund af flowmålerøret. Samtlige eventuelle øvrige utætheder er blevet tætnet med tape eller silikonefugemasse med henblik på sikring af, at al luftudveksling sker kontrollerbart gennem flowmålerøret. Nogle kvalitative skøn over målerørets og de tekniske modifikationers indflydelse på ændringer af den normale uforstyrrede barometerånding via den pågældende boring er givet i afsnit 2.2.2.

Måleprocedure

Målingerne af barometertryk, gassammensætning, temperatur og gasflow i de valgte boringer er foretaget i perioder varierende i længde fra 7 dage til 22 dage.

GA 2000 gasmåleren blev programmeret til at sample og analysere gasprøver for indhold af CO₂ og O₂ hvert 15. min. Gasmåleren var programmeret til forudgående at evakuere forbindelsesslanger i 20 sek. før gasanalyse blev udført. Ved hver gasanalyse blev det atmosfæriske barometertryk målt.

Målesonden til måling af flowhastighed og gastemperatur blev indført vinkelret på målerøret og målepunktet for sonden placeret midt i målerøret. Sonden måler således den maksimale flowhastighed centralt i et formodet laminart strømningsfelt.

Testo 400 multiinstrumentet blev programmeret til at sample temperatur og lufthastighed hvert 10. min.

Begge instrumenter blev tømt for data en eller flere gange i måleperioden.

Kontrolprocedurer

I forbindelse med tilsyn er der foretaget kontrol på GA 2000 instrumentets visninger ved måling af atmosfærisk lufts indhold af kuldioxid og ilt. Enkelte gange i forløbet er der tillige foretaget målinger på standardgasser. Resultaterne er vist i tabel 1.

Tabel 1. Kontrol på indhold af ilt og kuldioxid målt med GA 2000 gasmåler.

Dato	O ₂ atmosfære 20,9 vol. %	CO ₂ atmosfære 0,036 vol. %	CO ₂ standard 5 vol. %	O ₂ standard 6 vol. %
29-08-2001	20,7	0,2	5,1	6,1
06-09-2001	20,7	0	i.m.	i.m.
05-10-2001	20,4	0,1	i.m.	i.m.
20-11-2001	20,0	0,2	5,0	6,0
11-02-2002	21,2	0,1	5,6	5,5
21-01-2002	20,6	0,1	5,0	5,7

i.m. =ikke målt

Målingerne dokumenterer en fejlvisning på iltindholdet på typisk omkring -0,2 til -0,5 vol. % og en fejlvisning på kuldioxidindholdet på typisk +0,1 vol. % i forhold til atmosfærisk luft. Idet fejlvisningerne er beskedne, og da målingerne anvendes relativt, er der ved præsentation af data i de efterfølgende kapitler ikke foretaget korrektion af de målte værdier for indhold af CO₂ og O₂.

Til kontrol af GA 2000 gasmålerens målinger af barometertrykket (lufttrykket) er der fra DMI for det sidste år udleveret en tidsserie over lufttrykket målt ved Roskilde Lufthavn. Kontrollen viser en fuldstændig lineær sammenhæng mellem tryk målt af DMI og tryk målt med GA 2000. Målingerne med GA 2000 instrumentet er blot forskudt 4-5 mbar nedad (måler lavere tryk).

Til kontrol af varmetrådsanemometeret er der foretaget målinger af variationen i flowhastigheden i 5 målepunkter på tværs af strømningsfeltet i målerøret. Resultaterne er vist i tabel 2. I hvert målepunkt er måleresultatet fremkommet som et gennemsnit af 20 målinger udført med 1 sek. mellemrum. Centrum af målerøret er det normale målepunkt i målerøret.

Tabel 2. Kontrolmålinger af flowhastigheder i målerør

	Afstand fra centrum af målerør; mm				
	-15	-7,5	0	7,5	15
Flow; m/sek	1,72	1,74	1,73	1,71	1,71

Det ses, at der tilnærmelsesvist er et laminart, ensartet hastighedsprofil i målerøret. Der må imidlertid forventes nogen reduktion af strømningshastigheden tæt ved den indvendige overflade af røret, og beregning af volumenflowet på baggrund af hastighedsmåling midt i røret resulterer givetvis i en lille overestimering af volumenflowet, - måske op til 10 %.

Samtlige målinger af flowhastigheder ligger inden for anemometerets fabriks-garanterede måleområde på op til 10 m/sek. svarende til maksimale flowhastigheder på knap 60 m³/time.

3.3.5 Databehandling

Alle overvågningsdata er udlæst fra måleinstrumenterne og konverteret til Excel regnearksfiler. I regneark er der foretaget:

- *Fastlæggelse af fortegn (\pm) på flowet i målerøret - udblæsning (+) eller indblæsning (-).* Fortegnet er fastlagt ved en manuel analyse af flowdata sammenholdt med lufttemperaturdata, målinger af gassammensætning og barometertrykket. I varme perioder bestemmes flowretningen let alene på grundlag af temperaturmålinger, idet skift i flowretning fra indblæsning til udblæsning giver sig til kende ved tydelige temperaturfald. Vice versa i meget kolde perioder om vinteren.

Ændring i flowretningen fra udblæsning til indblæsning giver sig tilsvarende tydeligt til kende ved en momentan stigning i iltindholdet og fald i kuldioxidindholdet, hvorimod fald i iltindholdet og stigning i kuldioxidindholdet er mere beskedne ved skift til udblæsning.

Samlet er det muligt at opnå en præcision i fastlæggelse af skift i flowretningen på typisk ± 10 min.

- *Beregning af volumenflow (m³/time).* Volumenflowet er beregnet som flowhastighed (med fortegn \pm) multipliceret med tiden x tværsnitsarealet af målerøret (3600 sek./time $\cdot 1,6 \cdot 10^{-3}$ m²).
- *Beregning af det summerede volumenflow mellem skift i flowretning - én flowhændelse/-periode.* Beregnet i regneark ved simpel integration af volumen-

flow.

- *Beregning af manglende O_2 og overskud af CO_2 i udblæsningsluften for hver udblæsningsperiode.* Beregnet i regneark som summen af "hvad der mangler af ilt" (i m^3) i den udblæste luft i forhold til atmosfærisk luft. Tilsvarende for kuldioxid beregnes hvad udblæsningsluften er beriget med af CO_2 i forhold til i atmosfærisk luft.

3.4 Detailundersøgelser af gastransport i værkstedsområde

Ud fra målinger af gas ud- og indblæsning i de fem undersøgelsesboringer blev der udvalgt et område, hvor der blev foretaget detaljerede undersøgelser. Undersøgelserne planlagdes med henblik på at dokumentere og kvantificere gasstrømningen i boringerne. Samtidig skulle det valgte område have en passende mægtighed af den umættede zone, så der kunne udtages et passende antal jordprøver, og samtidig måtte den umættede zone af hensyn til omkostninger ved borearbejdet ikke have en for stor mægtighed.

3.4.1 Udvalgelse af værkstedsområde

De detaljerede undersøgelser blev gennemført ved Tune.

Med det formål at fremskaffe data om effekten af den påviste gasstrømning via boring 208.2638 ved Tune Vandværk, blev der etableret tre undersøgelsesboringer inden for en afstand af 10, 40 og 100 meter fra 208.2638. Disse er blevet anvendt til en undersøgelse af effekten af gasstrømningen i den umættede zone, og til indsamling af data om de grundvandskemiske forhold til brug ved tolkning af de relevante geokemiske processer, der er styrende for nikkels mobilitet i den mættede zone.

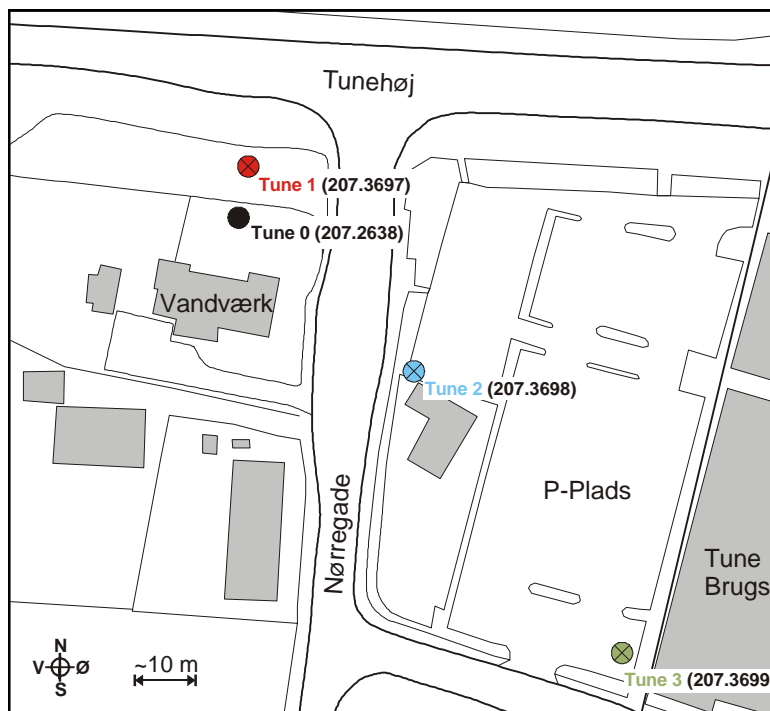
Resultaterne af undersøgelserne ved Tune Vandværk præsenteres i kapitel 4, afsnit 4.3.

3.4.2 Borearbejde og prøvetagning

Undersøgelsesboringerne blev boret som kerneboringer med kernediametre på 56 mm, hvor der blev benyttet skyllevand. Til skyllevandet blev tilsat store mængder NaCl, med henblik på at kunne vurdere om der forekom en opblanding af det tilsatte skyllevand og porevandet i den umættede zone. Dette var ikke tilfældet.

Figur 7 Placering af borerne i Tune

I forbindelse med undersøgelserne ved Tune Vandværk, blev der boret tre kerneboringer (figur 7). Boringerne Tune 1 (DGU nr. 207.3697) og Tune 2 (DGU nr. 207.3698) er afsluttet omkring 5 m under grundvandspejlet, hvilket svarer til



ca. kote +20 meter. På grund af tekniske problemer under borearbejdet blev boring Tune 3 (DGU nr. 207.3699) afsluttet ca. 1 m over grundvandspejlet i kote +26. Borearbejdet blev udført af Faxe Kalk A/S i perioden fra 21. november til 20. december 2001.

Boringerne er placeret henholdsvis 10 m, 40 m og 100 m fra indvindingsboringen Tune 0 (207.2638) ved Tune Vandværk. Koten for terræn er i området omkring +60 m. Grundvandspejlet ved Tune, målt i Tune 0, har i perioden 1990-2002 varieret mellem ca. kote +22 m og +25 m.

Med henblik på en identifikation af det forventede boreprofil, blev den første boring (Tune 2) udtaget kerner fra terræn og til bunden af boringen. Længden af de individuelle kerner er 90 cm, og diameteren er 56 mm. Da de geologiske forhold viste sig at svare til det forventede, blev kerneboring kun udført i prækvartæret i de to efterfølgende borer. Fra boring Tune 3 blev der dog udtaget prøver af de gennemborede glaciale sedimenter med boresnegl.

De tre borer ved Tune er udbygget med PVC rør med en ydre diameter på 32 mm, og indre diameter på 24 mm. Boringerne Tune 1 og Tune 2 har hver et 1 m langt filter, med en halv meter blindrør under filteret.

Udvendig på blindrøret er der i hver af de tre undersøgelsesboringer ved Tune placeret fire gasfiltre af kobber i den umættede zone. Kobberrørene er uden samlinger, og er således monteret som hele længder for at sikre, at de er gastætte. Rørens indre diameter er 4 mm, og den ydre er 6 mm. Indstrømning fra en given dybde foregår igennem tre borede, 2 mm huller i kobberrørene. Omkring gasfiltrene er grus-kastet med mellemkornet sand, og imellem disse zoner er der "afproppet" med en blanding af mellemkornet sand og silt, som har en lavere gaspermeabilitet end sandet. Dette er gjort for at sikre, at der ikke kan foregå en større gastransport langs PVC røret. I hele det glaciale dæklag er der afproppet med bentonit, som blev pumpet ned langs borerøret som en suspension.

Boreprofiler og udbygning af borerne fremgår af bilag A.

3.4.3 Måleudstyr og -procedure for overvågning af poreluft og porelufttryk i gasmålefiltere

Poreluftens indhold af ilt og kuldioxid ved undersøgelserne ved Tune er målt efter samme procedure, som beskrevet i afsnit 3.3.3, idet der dog kun er foretaget målinger for hver hele time i borerne Tune 0, Tune 2 og Tune 3. I boring Tune 1 er målingerne foretaget med 15 min. intervaller. Gasmålingerne på de fire borer blev foretaget med IR gasmålere type GA2000 og GA-94 fra Geotechnical Instruments.

Nogle af de ældre GA 94 gasmålere målte op til 4 vol.% forkert ved måling af iltindholdet i atmosfærisk luft. Derfor er der ca. ugentligt foretaget kontrolmålinger på standardgasser indeholdende en kendt mængde CO₂ og O₂. Sammensætningen af standarderne fremgår af tabel 1. På baggrund af måleresultaterne er der foretaget en lineær korrektion af gasmåledata.

I de tre overvågningsboringer er poreluftens indhold overvåget i målefilter 2 (det næst dybeste). Dette filter blev valgt, idet målefilter 2 i alle tre borer er placeret nær samme stratigrafiske horisont - toppen af Danienskalken (jf. afsnit 4.3).

Porelufttrykket i den umættede zone blev målt i det samme gasfilter, som benyttedes til målingerne af gassammensætningen. Måleintervallerne var for hver 30 min. for boring Tune 3, mens porelufttrykket i borerne Tune 1 og Tune 2 blev målt med 15 min. intervaller.

- Lufttrykket er målt med Testo 400 med absolut trykføler med målenøjagtighed på ± 5 mbar.
- I *Tune 1* er differenstryk mellem poreluft og lufttryk målt med GA2000. Nøjagtighed ca. $\pm 0,2$ mbar. Porelufttrykket er beregnet ved at addere målt differenstryk og lufttrykket målt med Testo 400.
- I *Tune 2* er differenstryk mellem poreluft og lufttryk målt med Testo 400 med differenstrykmåler med målenøjagtighed på 0,1 mbar. Porelufttrykket er beregnet ved at addere målt differenstryk og lufttrykket målt med Testo 400.
- I *Tune 3* er porelufttryk målt med trykmåler monteret Aquatronic Micrologger. Nøjagtighed anslået $\pm 5-10$ mbar.

3.5 Analysearbejder

3.5.1 Kernebeskrivelser

Sedimentet er beskrevet geologisk med henblik på fastlæggelse af lithologiske grænser, farve etc. En beskrivelse af en kerne er vedlagt i bilag A. Kernerne blev efterfølgende fotograferet. Der er udtaget prøver til:

- fremstilling af tyndslib
- bestemmelse af indhold af sulfider
- fremstilling af polerprøver
- kemiske ekstraktioner

Det fremgår af bilag A, hvorfra prøver er udtaget af kernerne.

3.5.2 Kerneanalyser

Som grundlag for kerneanalyserne er der vinkelret på kernerne fra hver af de tre borer for ca. hver meter udboret små kernestykker (cirkulære kernestykker med en diameter på 25 mm og en længde på 4 til 7 cm)

Bestemmelse af porøsitet og vandmætning.

Sedimenternes vandindhold og porøsitet er bestemt ved vejning efter følgende procedure:

1. sedimenterne er vejnet ved naturligt vandindhold
2. sedimenterne er vejnet efter vandmætning
3. sedimenterne er vejnet efter tørring

Sedimenternes naturlige vandmætning er herefter beregnet ud fra vejningerne ved 100 % vandmætning og det naturlige vandindhold, mens porøsiteten er bestemt ud fra vejningerne og målte korndensiteter (se nedenstående). På grund af problemer med at få luft ud af kernestykkerne i forbindelse med vandmætningen af kernestykkerne, kan porøsiteten være underbestemt og den naturlige vandmætning bestemt til at være for høj. Usikkerheden skønnes til 5-10 % på vandmætningen.

Disse indirekte bestemte porøsiteter er kontrolleret ved måling af porøsitet på mindre delkerner ved anvendelse af Boyle's lov. Målemetodens teoretiske grundlag er i realiteten illustreret i figur 3. Princippet i denne metode er, at sedimentets volumen bestemmes i en prøve med et kendt total volumen af bjergarten. Dette gøres ved at måle trykstigningen i et målekammer med kendt volumen efter prøven er placeret i dette. Metoden er en standardmetode der benyttes i forbindelse med undersøgelse af bjergarters porøsitet ved kommercielle kerneanalyaselaboratorier. Bestemmelserne er udført på M&R DTU på et HGP 100 porøsimeter fra Edinburgh Petroleum Services Ltd.

Bestemmelse af permeabilitet.

Sedimenternes permeabilitet på tørrede kerneprøver er målt som gaspermeabiliteter med N_2 ved tre forskellige gasflow. Ud fra måling af det etablerede flow ved en given trykgradient kan permeabiliteten bestemmes ved anvendelse af Darcy's lov. Da der er foretaget tre målinger på hver kerneprøve, kan der foretages Klíngenberg korrektion (Klíngenberg, 1941). Målingerne blev udført på M&R DTU på et DGP 200 gaspermeameter fra Edinburgh Petroleum Services Ltd.

Bestemmelse af kapillærtrykskurver

Der er udvalgt to kerneprøver fra 207.3697 (Tune 1) til beskrivelse af kapillærtrykskurver. Den ene prøve er fra Selandien Grønsandskalk, mens den anden er fra Danienkalken.

Analyserne er udført af ResLab, Stavanger, Norge ved kviksølvinjektion og tilbagetrækning. Analysedata er vedlagt i bilag B. Disse data er benyttet til at bestemme en dræneringskurve for et luft-/vandsystem, der formodes med rimelig tilnærmelse at beskrive forholdene i den umættede zone ved fluktuerende vandspejl. Beregning af dræneringskurven er foretaget med konventionel

konvertering ved hjælp af standardværdierne for grænsefladespænding og kontaktvinkel for de to luft/væske-systemer (Archer & Wall 1986).

3.5.3 Vådkemiske analyser

Som følge af de kapillære kræfter i den finkornede kalk, kan porevandet ikke udtages fra sedimentet ved centrifugering. Porevandet kan enten udpresses ved anvendelse af en ikke vandblandbar væske, eller ved at bringe porevandet i kemisk ligevægt ved diffusion med en kendt mængde MilliQ vand. Den sidste metode er anvendt i denne undersøgelse.

Beregninger med det geokemiske program PHREEQC - og efterfølgende målinger af vandets elektriske ledningsevne - viste, at porevandet i kernerne praktisk taget kommer i ligevægt med en tilsat vandmængde i løbet af 2-3 uger.

Stykker af kerner med længder mellem 5 og 15 cm blev efter vejning anbragt i gastætte poser, hvortil der blev tilsat en kendt mængde, iltfrit MilliQ vand. Poserne blev herefter forseglede, så de var vand- og gastætte. Prøverne blev herefter anbragt i et kølerum ved 8 °C i 21 dage.

Efter de 21 dage blev der udtaget en prøvemængde af vandet i poserne til kemisk analyse. Prøvemængden blev bestemt ved vejning af pose med resterende vand. Vandet blev analyseret for calcium og magnesium ved AAS på en GBC 932AA, mens sulfat- og kloridkoncentrationer blev bestemt ved ionkromatografi på Jasco HPLC udstyr. Nikkel blev analyseret ved AAS med grafitovn på en Perkin-Elmer Zeeman 5000. Prøvevandets indhold af klorid blev anvendt til at vurdere risikoen for påvirkning af porevæsken af tilsat borevand under borearbejdet, idet der blev tilsat store mængder klorid til borevandet (se afsnit 3.4.2).

Sedimentprøverne med vand blev herefter tørret ved 50°C i tre dage, så det resterende vand fordampede. Det tørre sediment blev herefter vejnet. Ud fra vejningerne kan mængden af det oprindelige porevand samt den tilsatte vandmængde bestemmes.

3.5.4 Kemiske ekstraktioner

Sedimenternes indhold af sulfider, herunder pyrit, er bestemt med en standard Cr-reduktionsmetode (Zhabina & Volkov, 1978). Sulfidernes indhold af nikkel, cobolt og arsen er bestemt med en mikrosonde på Københavns Universitet.

Med henblik på bestemmelse af mængden af adsorberet nikkel i den umættede zone er ca. 10 gram af sedimentet ekstraheret med Na-dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Metoden er beskrevet af Mehra & Jackson (1960). Ekstraktionen foregår i et basisk miljø, hvorved opløsningen af kalk minimeres. Under ekstraktionen foregår der en oxidation af den reducerede svovl i dithioniten, hvorved der foregår en reduktion af bl.a. jern, som i sedimentet hovedsageligt findes i mineraler af oxider og hydroxider.

I forbindelse med ekstraktionerne er der analyseret for calcium, magnesium, jern, mangan, nikkel, aluminium og silicium. Calcium-, magnesium- og nikkelkoncentrationer blev bestemt som beskrevet ovenfor i afsnit 3.5.3. Jern, mangan og aluminium blev bestemt ved AAS på en GBC 932AA, mens silici-

um blev bestemt spektrofotometrisk ved molybdosilicat metoden (Clesceri et al., 1989).

3.6 Kvalitetssikring og opbevaring af data og prøver

Samtlige originale fotos, data, kontrolskemaer, kvalitetssikringsdokumenter er samlet i en mappe hos Miljø & Ressourcer DTU. Projektkorrespondance, bore- og gravetilladelser og øvrige dokumenter er i arkiv hos Rambøll, Virum.

Resterne af kerneprovemateriale og prøver fra borerne i Tune og Brøndby er fordelt som følger:

- Århus Universitet har modtaget og opbevarer kernemateriale fra boring 207.3697.
- GEUS har modtaget og opbevarer kernemateriale fra boring 207.3698.
- Miljø & Ressourcer DTU opbevarer kernemateriale fra boring 207.3699 og 207.3700.

4 Beskrivelse og diskussion af resultater

4.1 Introduktion

Med det formål at skabe et overblik med hensyn til betydningen af barometerændingen i forskellige dele af projektområdet, og i forskellige bjergartstyper, blev der, som tidligere nævnt, foretaget undersøgelser i fem udvalgte boringer på Sjælland. På baggrund af disse resultater blev der udvalgt et værkstedsområde, hvor mere detaljerede undersøgelser blev gennemført. De detaljerede undersøgelser blev gennemført ved Tune Vandværk, sydøst for Roskilde, hvor den største effekt af barometerændingen blev observeret, og hvor der er en betydelig mægtighed af den umættede zone.

I dette kapitel præsenteres først resultaterne af undersøgelserne af de fysiske strømningforhold i de fem undersøgte boringer (afsnit 4.2). Herefter vil en mere detaljeret gennemgang af de gaskemiske forhold blive præsenteret, hovedsageligt med udgangspunkt i resultaterne fra undersøgelserne ved Tune og Brøndby (afsnit 4.3).

Endelig vil resultaterne af undersøgelserne blive sammenstillet i en konceptuel model for nikkels geokemiske forhold i den umættede zone (afsnit 4.4). I dette afsnit vil resultaterne også blive vurderet ud fra den eksisterende viden om nikkel fra litteraturen.

4.2 Måling af barometerænding i eksisterende boringer

4.2.1 Beskrivelse af de undersøgte boringer

Placeringen af de undersøgte boringer inden for projektområdet er vist i figur 4. Boringerne er overvejende fra Storkøbenhavnområdet, hvor nikkelproblemerne er størst.

I tabel 3 er vist nøgleoplysninger om de undersøgte boringer. Informationerne er indsamlet ved besigtigelsen, ved borehulslogging, fra borejournalerne for de pågældende boringer, samt fra de vandforsyninger der ejer boringerne.

Tabel 3. Nøgleoplysninger om de undersøgte boringer

DGU-nr.	Boringsejer	Lithologi ¹⁾ i umættet zone	Umættet zone, m	Umættet zone under forerør, m	Luftudveksling via	Driftstilstand
208.68b	Tårnby Vf.	KK	12 ²⁾	10,5 ²⁾	Udluftet forerør	Niveaustyret
208.1736	Hvidovre Vf.	DS (1m) +KK	10 ³⁾	5 ³⁾	Pejleprop mangler	Niveaustyret
207.2753	Brøndby Vf.	MS (1 m) + KK	4,5 ⁴⁾	2,5 ⁴⁾	Kabelgennemføring	Niveaustyret
207.2638	Tune Vf.	PK (9m) + KK	12,5	5,5	Udluftet forerør	Ude af drift
218.624	Tommestrup Vf.	BK	9,5	3,5	Kabelgennemføring	on - off

¹⁾ KK: Kalksandskalk; DS: Sand; MS: Morænesand; PK: Grønsandskalk; BK: Bryozokalk

²⁾ Baseret på driftvandspejl: rovandsspejl er beliggende ca. 2 m højere.

³⁾ Baseret på driftvandspejl: rovandsspejl er beliggende ca. 10 m højere.

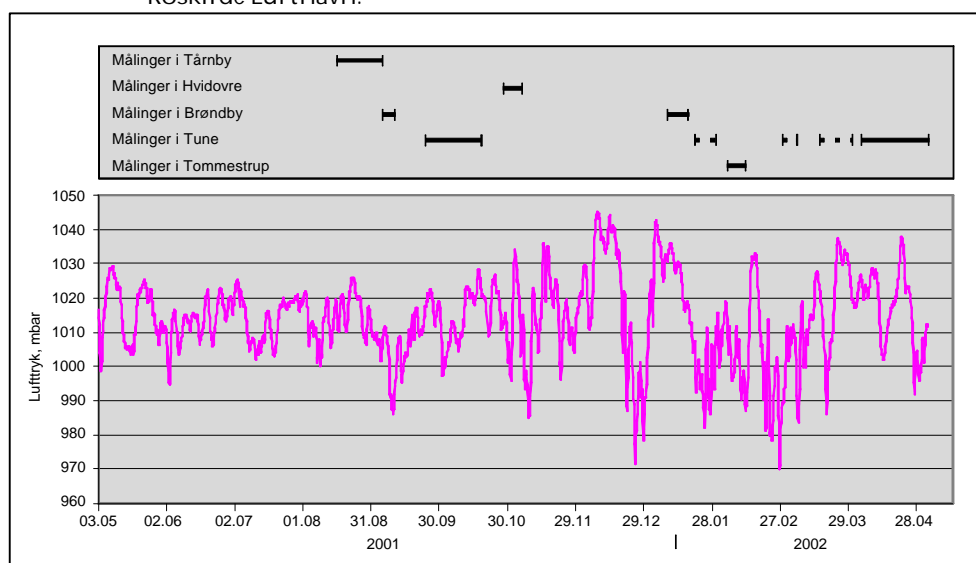
⁴⁾ Baseret på driftvandspejl: rovandsspejl er beliggende ca. 0,5 m højere.

Jf. oplysningerne i tabel 3 er der repræsenteret vekslende lithologier og vekslende mægtigheder af den umættede zone. Det er ikke lykkedes at opfylde målsætningen om at undersøge en boring, hvor pumpedriften er on-off, og hvor vandspejlet er over forerøret, når der ikke pumpes, men under når pumpen er i drift (se afsnit 3.3.1).

4.2.2 Barometeråndingens størrelse

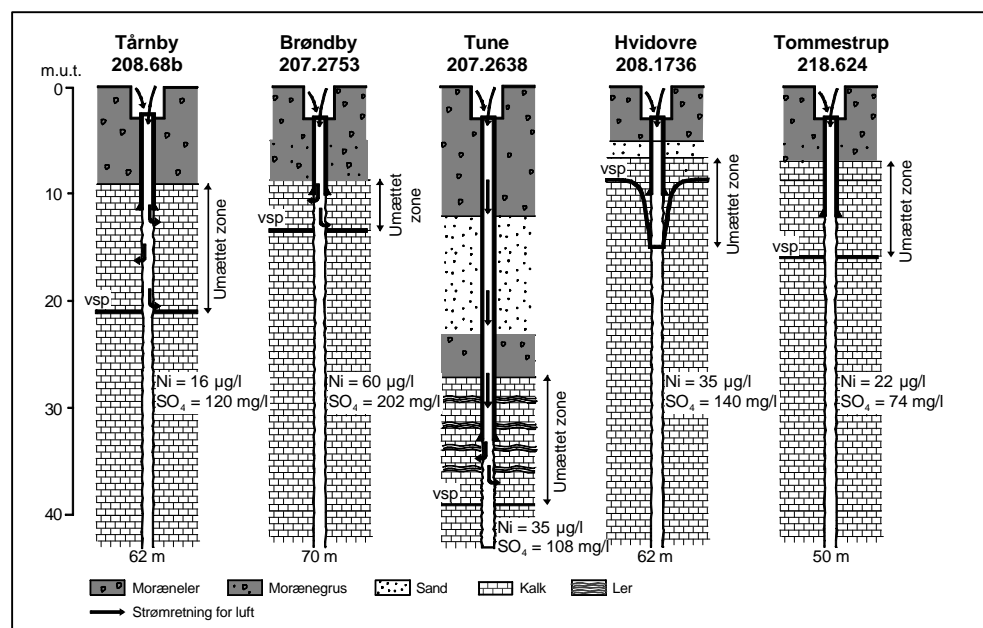
Målingerne af barometeråndingen i de fem borer er foretaget i perioden fra medio august 2001 til primo maj 2002. Måleperioderne er indtegnet i figur 8 sammen med DMI's målinger af de atmosfæriske trykvariationer ved Roskilde Lufthavn.

Figur 8. Tidsserie over Lufttrykket i perioden 3. maj 2001 til 2. maj 2002 målt ved Roskilde Lufthavn.



I figur 9 er vist den gennemborede lagsøjle samt udbygningen af de fem undersøgte borer. I figuren er også vist det sidst målte indhold af sulfat og nikkel i råvandet fra disse borer.

Figur 9. Lagfølge og udbygning af de undersøgte borer



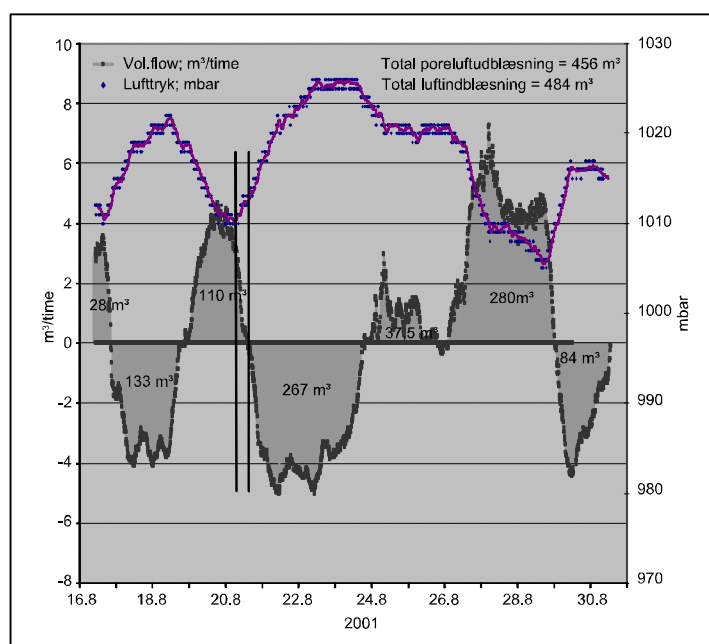
4.2.2.1 Tårnby Vf.; DGUnr. 208.68b (foto i bilag F)

Fra boringen indvindes grundvand fra Danién kalksandskalk (København-kalk) og bryozokalk. Det kvartære dække udgøres af et ca. 9 m tykt lag af moræneler. Boringen blev etableret i 1933.

Boringen er middeldyende med en specifik kapacitet på 3,5 m³/m. Den middeldyde kapacitet vidner om nogen sprækkepermeabilitet. Boringen udnyttes kontinuert med en ydelse på omkring 6-8 m³/time svarende til en årlig indvinding på 60.000 m³. Forerørsafslutningen er bevidst udluftet med henblik på en præcis niveaustyring af oppumpningen. Alle foreliggende oplysninger indikerer, at der er foregået barometerænding via boringen.

Barometerænding via denne boring er overvåget i 15 dage. Måleopstillingen forventes ikke at have influeret væsentligt på barometerændingens størrelse. Resultaterne af målingerne er vist i figur 10.

Figur 10. Tårnby Vf., DGUnr. 208.68B; Tidsserie over Lufttryk og volumenflow.



Måleperioden repræsenterer en varm, tør periode med ret højt lufttryk og små trykændringer. I perioden er der tre trykfald med en dybde på op til 21 mbar. Der er målt en samlet udblæsning af poreluft på 456 m³, mens indblæsningen af atmosfærisk luft er på 484 m³.

Den summerede trykstigning har været 40 mbar,

mens det summerede trykfald i måleperioden har været 35 mbar. Lufttrykket er altså højere ved slut end ved start af perioden, hvilket forklarer forskellen i ud- og indblæsningen. Middelflowet i perioden er på (±) 2,7 m³/time.

Barometerændingen har i denne boring en sådan størrelse, at den tydeligt kan føles når boringen besøges.

4.2.2.2 Hvidovre Vf.: DGUnr. 208.1736 (foto i bilag F)

Boringen indvinder fra Danién kalksandskalk og Maastrichtien Skrivekridt. Boringen blev etableret i 1962. Daniénkalken overlejres af 1 m umættet smeltevandssand, der igen overlejres af ca. 5 m moræneler. Boringen er lavtydende med en specifik kapacitet på p.t. kun ca. 0,5 - 0,7 m³/m. Ved boringens etablering lå kapaciteten på ca. 1 m³/m. Boringen udnyttes kontinuert med en kapacitet på 5-7 m³/time. Uden oppumpning er vandspejlet beliggende over boreskoen, og barometerænding således p.t. ikke mulig.

Boringen er nyrenoveret med gastæt forerørsafslutning, og såfremt pejleprop var monteret ville barometerænding ikke være mulig.

Barometerånding via denne boring er overvåget i 8 dage (figur 8). Der er imidlertid ikke konstateret målbare luftflow i det installerede målerør trods en markant trykstigning over to dage på næsten 40 mbar efterfulgt af et tilsvarende trykfald over tre dage. Den manglende barometerånding kan skyldes, at kalkens matrixblokke under boreskoen er vandmættede som følge af retentionskræfter (kapillær- eller hårrøsvirkning), og at der ikke er åbne, luftfyldte sprækker under boreskoen, der har kontakt til den umættede zone over boreskoen.

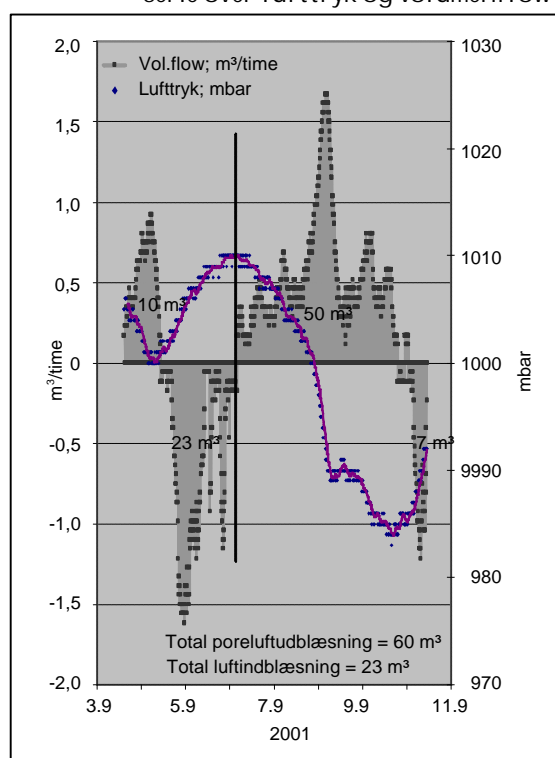
Rovandspejlet i kildepladsområdet har før primo-medio 1990'erne været beliggende 3-5 meter lavere end det aktuelle. Alle historiske oplysninger tilsiger, at der på dette tidspunkt har været mulighed for barometerånding via boringen.

4.2.2.3 Brøndby Vf., DGUnr. 207.2753 (foto i bilag F)

Fra boringen indvindes grundvand fra Danién kalksandkalk og Maastrichtien Skrivekridt. Boringen blev etableret i 1984. Den er højtydende med en specifik kapacitet på $21 \text{ m}^3/\text{m}$, der indikerer en stor sprækkepermeabilitet. Boringen udnyttes p.t. med en ydelse på ca. $20 \text{ m}^3/\text{time}$ svarende til en årlig indvinding på omkring 175.000 m^3 . Oppumpningen har tidligere været på omkring $30 \text{ m}^3/\text{time}$.

Overlejrende Daniénkalken findes i umættet zone i henhold til brøndborerjournalen en 1 m tyk morænesandsbænk.

Figur 11. Brøndby Vf., DGUnr. 207.2753: Tids-serie over lufttryk og volumenflow



Der er mulighed for barometerånding via en relativ stor lysning hvor elkabel til dykpumpen føres gennem forerørsafslutningen. Selve måleopstillingen kan have forbedret muligheden for barometerånding, men næppe til et niveau markant forskelligt fra "den normale daglige barometerånding". Barometerånding via denne boring er overvåget i 7 dage.

Resultaterne af flowmålingerne er vist i figur 11. Som det fremgår, er der trods ringe mægtighed af den umættede zone påvist barometerånding. I måleperioden indtræffer et markant trykfald på 27 mbar, der resulterer i en udblæsning på ca. 50 m^3 . Der er samlet målt en udblæsning på 60 m^3 , mens indblæsningen er på 30 m^3 .

Forskellen skyldes, at lufttrykket ved måleperiodens slut er 15 mbar lavere end ved start. Den gennemsnitlige strømning af gas er i perioden (\pm) $0,5 \text{ m}^3/\text{time}$. Barometeråndingen er således beskeden i denne boring, og det er da heller ikke muligt ved besigtigelse at mærke/føle, at barometerånding finder sted.

Grundvandsstanden har i perioden fra starten af 80'erne til starten af 90'erne været afsænket fra 6 til 12 meter i forhold til i måleperioden. Mægtigheden af den umættede zone har altså tidligere været større end nu med en formentlig væsentligt kraftigere barometerænding som konsekvens.

4.2.2.4 Tune Vf., DGUnr. 207.2638 (foto i bilag F)

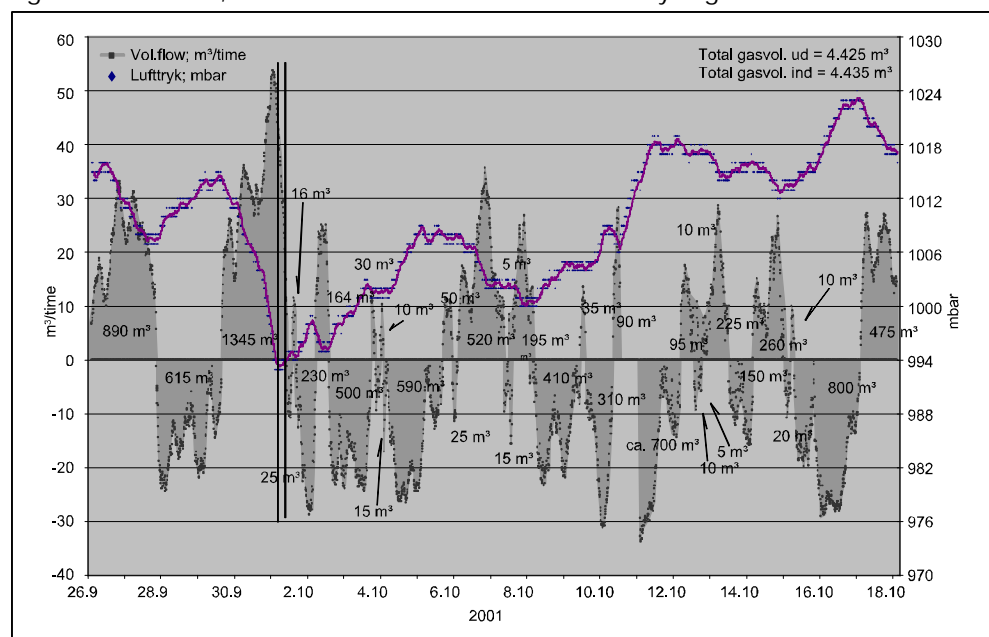
Boringen er midlertidigt taget ud af drift med henblik på de aktuelle undersøgelser. Målingerne er derfor ikke påvirket af vandindvinding. I drift pumpes der grundvand fra Danien kalksandskalk. Boringen blev etableret i 1976. Den er højtydende med en specifik kapacitet på 26 m³/m. I en normal driftstilstand, hvor boringen udnyttes med en kapacitet på 18 m³/time, er afsænkningen ubetydelig. Den årlige oppumpning har typisk ligget på 30.000 m³.

Over Danienkalken findes i umættet zone en 10-15 m tyk lagserie bestående af glaukonitholdig grønsandskalk, med fede lerlag som er 10-20 cm tykke. Lagserien formodes at tilhøre Lellinge Grønsand Formationen. Der er udført videologs af boringen, der dokumenterer sprækker i umættet zone både i Danienkalken og i Lellinge Grønsand Formationens kalkholdige enheder. Over grønsandskalken findes en nedre, vandmættet morænelersbænk med en mægtighed på mellem 1 og 5 m. Herover findes umættet sand i mægtigheder på op til 10-12 m, som tilhører Hedeland Formationen. Over sandlaget findes igen en fed moræneler, som er omkring 10-12 m tyk. Den glaciale sekvens danner således et gastæt dæklag over grønsandet og Danienkalken.

Forerørsafslutningen er bevidst udluftet, og ifølge de foreliggende oplysninger har der været barometerænding via boringen i hele boringens 26 års levetid, og der har formentlig altid (~ meste af postglacial tid) været en tyk umættet zone i området ved Tune. Barometerænding via denne boring er overvåget i 22 dage i perioden fra den 26. september 2001 til den 18. oktober 2001 samt yderligere i 29 dage i perioden fra den 4. april 2002 til den 3. maj 2002, se figur 8.

Resultaterne af flowmålingerne foretaget i 2001 er vist i figur 12. Måleopstillingen formodes ikke at have influeret på barometerændingens størrelse.

Figur 12. Tune Vf., DGUnr. 207.2638: Tidsserie over lufttryk og volumenflow



Måleperioden er lufttryksmæssig ret stabil (sammenlign med figur 8) og kendetegnet ved mange skift i flowretningen. I alt forekommer der i måleperioden ca. 15 ind- og udblæsningsepisoder af vidt forskellig størrelse. I måleperioden indtræffer et fald i lufttrykket over 2 døgn (fra ca. 30.09) på 22 mbar, der betinger en udblæsning af poreluft på 1.350 m³. Der er ikke i måleperioden en tilsvarende markant stigning i lufttrykket. Den største trykstigning er på 12 mbar over 2 døgn, hvilket forårsager en indblæsning af atmosfærisk luft på 800 m³.

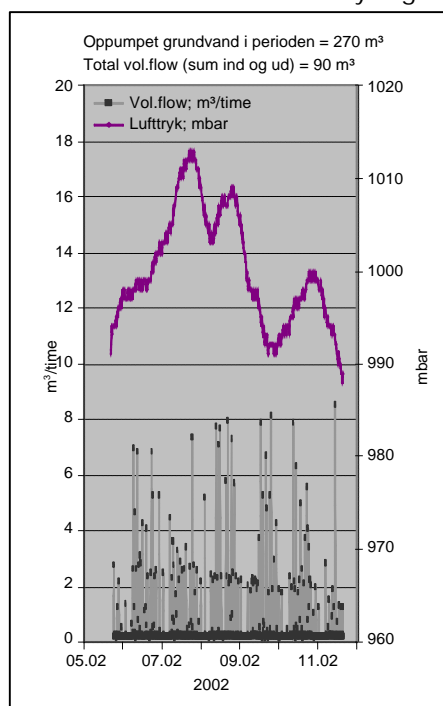
Barometerændingen er kraftig i denne boring. Det maksimale flow er målt til ca. 55 m³/time, mens middelflowet ligger på 17 m³/time i måleperioden. Der er målt en samlet indblæsning af atmosfærisk luft på 4.435 m³, mens udblæsningen af poreluft er på 4.425 m³ i måleperioden. Lufttrykket ved start og slut er da også næsten identisk.

Barometerændingen i denne boring kan tydeligt føles og til tider endda høres.

4.2.2.5 Tommestrup Vf., DGUnr. 218.624 (se foto i figur 6)

Boringen indvinder fra Danien bryozokalk. Den er lavtydende med en specifik kapacitet på kun 1 m³/m. Pumpekapaciteten er ca. 10 m³/time, og den årlige oppumpning ca. 14.000 m³ (middel 1,6 m³/time).

Figur 13. Tommestrup Vf., DGUnr. 218.624:
Tidsserie over lufttryk og volumenflow



Der er mulighed for barometerænding via en stor lysning, hvor elkabel føres gennem forerørsafslutningen samt flere andre steder (figur 6). Måleopstillingen vurderes ikke at have haft indflydelse på målingerne.

Luftudvekslingen mellem boring og atmosfæren er overvåget i 6 dage i begyndelsen af februar 2002 (se figur 8). I figur 13 er plottet lufttryk samt flow som funktion af tiden. Der er målt flow i målerøret på op til 8 m³/time, der imidlertid alene er betinget af pumpe-driften. Det fremgår umiddelbart, at der ikke er sammenhæng mellem lufttrykkets udvikling og det målte flow. De tilhørende målinger af luftens sammensætning i målerøret støtter denne tolkning, idet der er målt ilt- og kuldioxidindhold identisk med i

atmosfærisk luft (data ikke vedlagt).

I tabel 4 er de væsentligste resultater af målingerne af barometerændingen i de fem boringer resumeret.

Tabel 4. Nøgletal for konkrete udførte målinger af barometerænding i boringer

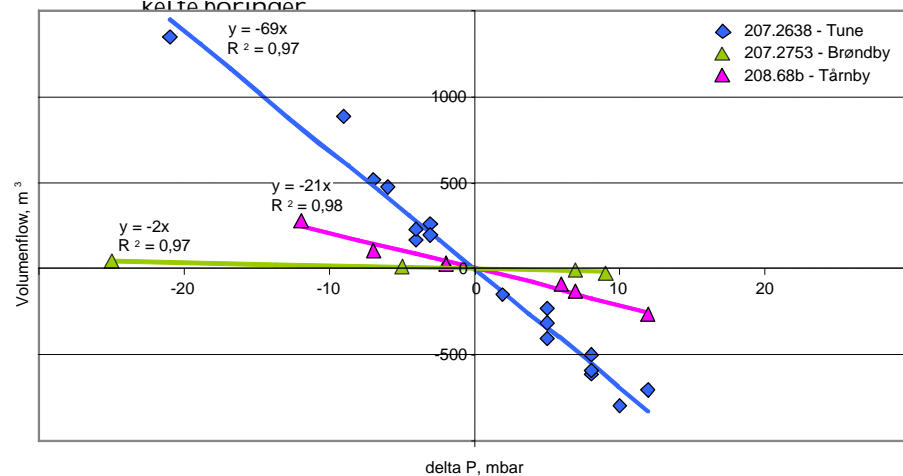
DGUNr.	Boringsejer	Middel vol.- flow m ³ /time	Max. målt vol.flow m ³ /time	Max. målt ind- /udblæsning m ³	Sum ud- /indblæsning m ³	Sum tryk- stigning/-fald mbar
208.68b	Tårnby Vf.	2,7	7	320	456/-484	40/-35
208.1736	Hvidovre Vf.			<i>Ingen barometerånding</i>		
207.2753	Brøndby Vf.	0,5	1,7	50	60/-30	18/-33
207.2638	Tune Vf.	17	55	1.350	4.425/-4.435	62/-60
218.624	Tommestrup Vf.			<i>Ingen barometerånding</i>		

Af figurerne 10, 11 og 12 fremgår, at størrelsen af trykændringerne og fortegnet på trykændringerne, som forventet, er afgørende for barometeråndingens volumenstrøm. Der er imidlertid en tidsmæssig forsinkelse af varierende størrelse mellem et skifte fra faldende til stigende lufttryk (eller vice versa) er indtrådt, til der sker et skifte i strømningsretningen. Eksempler herpå er markeret med to lodrette streger på figur 10 og 12. Systemets træghed skyldes, at tempoet i udligningen af trykdifferencen, mellem poreluften i umættet zone og atmosfæren, bl.a. styres af gaspermeabiliteten i umættet zone. Lav gaspermeabilitet betinger en langsom trykudligning (Tårnby, 208.68b). For både Brøndby og Tune borerne gælder, at formationernes gaspermeabilitet er høj - jf. boringernes høje specifikke kapacitet - hvorfor barometeråndingen reagerer med ringe forsinkelse på ændringer i fortegnet på trykgradienten. I Tune boringen 207.2638 (figur 12) ses tydeligt, at selv ganske kortvarige ændringer i trykgradienten forårsager skifte i flowretningen, hvilket ikke er tilfældet for Tårnby boringens vedkommende (figur 10). I Brøndby boringen (figur 11) kan der stort set ikke iagttages nogen forsinkelse, hvilket i dette tilfælde tillige hænger sammen med, at det indesluttede gasvolumen er lille (herom senere i nedenstående afsnit 4.2.3).

4.2.3 Overslagsberegning af volumen af poreluft i umættet zone

Barometeråndingen kan som en første approksimation beskrives med Boyles lov, såfremt trykudligningen foregår uden stor modstand. Loven forudsætter en lineær sammenhæng mellem trykændring (ΔP) og volumenændring (ΔV), af det gasvolumen i umættet zone der påvirkes af lufttrykændringen. I figur 14 er denne relation testet ved at afbilde ændringer i lufttrykket (ΔP) mod volumenændringen (ΔV), for de tre borer der udviser barometerånding.

Figur 14. Sammenhæng mellem målt trykændring og målt volumenflow for de enkelte borer



Luftryksændringerne (\pm) er aflæst fra figur 10, 11 og 12, som forskellen mellem luftrykket ved start og slut af en indblæsnings- eller udblæsningsperiode. De tilhørende målte volumenændringer (\pm) er beregnet som beskrevet i afsnit 3.3.5 og ligeledes vist på figurerne.

Figuren illustrerer for de tre borer en god lineær relation mellem trykændring i mbar (\pm) og det af trykændringen resulterende summerede flow (volumenflow). Relationerne kan omskrives som følger:

- Tårnby: $\Delta V, \text{ m}^3 = - 21 \cdot \Delta P$ ($\sim V = 21.000 \text{ m}^3$)
- Brøndby: $\Delta V, \text{ m}^3 = - 2 \cdot \Delta P$ ($\sim V = 2.000 \text{ m}^3$)
- Tune: $\Delta V, \text{ m}^3 = - 69 \cdot \Delta P$ ($\sim V = 70.000 \text{ m}^3$)

På baggrund af Boyles lov kan volumen af det indelukkede gaslegeme i umættet zone, der reagerer på luftryksændringerne, beregnes til værdierne angivet i parentes ovenfor. Det bemærkes, at volumen af indelukket luft i umættet zone meget vel kan være langt større, men dette større volumen deltager blot ikke i barometerændringen via den pågældende boring, eller sagt på en anden måde, er ikke en del af den pågældende borings poreluft-reservoir ved de givne trykændringer.

Beregningseksempel for Brøndby:

$$P_1 \cdot V_1 = (P_1 + \Delta P) \cdot (V_1 + \Delta V) \quad <=>$$

$$V_1 = ((P_1 + \Delta P) \cdot (V_1 + \Delta V)) / P_1 \quad <=>$$

P_1 sættes overslagsmæssigt til 1.013 mbar
 $\Delta P = 1$ mbar
 $\Delta V = -2 \text{ m}^3$ (jf. den lineære relation)

Heraf fås:

$$V_1 = ((1013 + 1) \cdot (V_1 - 2)) / 1013 \quad <=>$$

$$V_1 = 2.028 \text{ m}^3$$

Det fremgår af gasligningen i figur 3, at Boyles lov forudsætter fastholdt temperatur. Denne forudsætning holder imidlertid ikke, idet temperaturen af den atmosfæriske luft sjældent vil være identisk med temperaturen i jorden (ca. 9° C). En varm sommerdag under indblæsning med en lufttemperatur på 25 °C vil der ske en volumenreduktion af den indblæste luft når den afkøles i jorden. Volumenreduktionen er ved fastholdt tryk jf. gasligningen på kun 6 vol. % og derfor uden betydning i forhold til gastransporten skabt ved luftryksvariationerne.

Målt over hele året mister temperaturen fuldstændig sin betydning, idet den gennemsnitlige lufttemperatur i Danmark i normalperioden 1961 til 1990 er 7,7 °C (<http://www.dmi.dk/>) hvilket næsten er identisk med temperaturen i grundvandet som typisk er 8-9 °C.

4.2.4 Kvantificering af barometerændringen på årsbasis

Jf. afsnit 2.4 og 4.2.3, er barometerændringen proportional med luftryksændringerne. Med henblik på beregning af størrelsen af barometerændringen på årsbasis er der rettet henvendelse til DMI for at få oplysninger om den summerede årlige luftryksstigning/-fald for normalperioden 1961 til 1990. Sådanne data er imidlertid ikke beregnet af DMI. Af denne grund er der i stedet taget udgangspunkt i en tidsserie over luftryksvariationen målt af DMI ved Roskilde Lufthavn. Den summerede luftryksstigning og -fald i 2001 er ud fra disse data beregnet til henholdsvis 1.393 mbar og -1.382 mbar. På baggrund heraf samt måleresultaterne jf. tabel 4 er der foretaget beregning af "årsværdier" for barometerændringens størrelse. Resultaterne er vist i tabel 5.

Tabel 5. Beregnede årsværdier for barometerændingen

DGUNr.	Boringsejer	Vol.flow ¹⁾ m ³ /mbar	Sum trykændrin g	Årlig vol.flow	Middel årlig vol.flow	"Typisk" ind- /udblæsning ⁴⁾	Max. ud-/ind- blæsning ⁵⁾ m ³
Målte værdier				Beregnete værdier			
208.68b	Tårnby Vf.	12,5	2.775	34.688	4	250	875
207.2753	Brøndby Vf.	1,8	2.775	4.995	1	36	126
207.2638	Tune Vf.	73	2.775	201.465	23	1.452	5.082

¹⁾ Den numeriske sum af volumen af ind-/udblæsning i måleperioden divideret med den numeriske sum af trykfald/-stigning. Fra tabel 4

²⁾ Numeriske sum af trykfald/-stigning målt ved DMI's målestation ved Københavns Lufthavn i Roskilde i 2001.

³⁾ Den numeriske sum af årlig udblæsning og indblæsning

⁴⁾ Baseret på en "typisk" trykstigning/-fald på 20 mbar

⁵⁾ Baseret på en årligt forekommende sandsynlig trykændring på max. 70 mbar

Ved sammenligning af middel volumenflow i tabel 4 og 5 fremgår det, at i boring 208.68b i Tårnby er det målte middelflow (2,5 m³/time) væsentligt lavere end det beregnede årsmiddelflow (4 m³/time), hvilket skyldes, at lufttrykket i måleperioden var forholdsvis roligt. De konkrete målte værdier i Tune og Brøndby er lidt lavere end beregnede årsmiddelværdierne for volumenflow. Resultatet afspejler, at målingerne i felten ikke på nogen måde repræsenterer ekstreme perioder, hvad angår ændringer i lufttrykket (figur 8).

"Årsværdierne" er behæftet med den usikkerhed, der knytter sig til selve måleresultaterne (jf. afsnit 3.4.3) samt den usikkerhed der knytter sig til fastlæggelse af "normal årlig lufttrykstigning/-fald" ud fra en tidsserie for kun ét år. Såfremt årsværdierne eksempelvis i stedet blev beregnet på baggrund af data fra den 3. maj 2001 til 2. maj 2002 jf. figur 8, ville tallene i tabel 5 eksempelvis blive 10 % større, idet trykstigning/-fald i denne periode er på henholdsvis 1.542 mbar og -1.548 mbar.

4.3 Undersøgelser i værkstedsområde i Tune

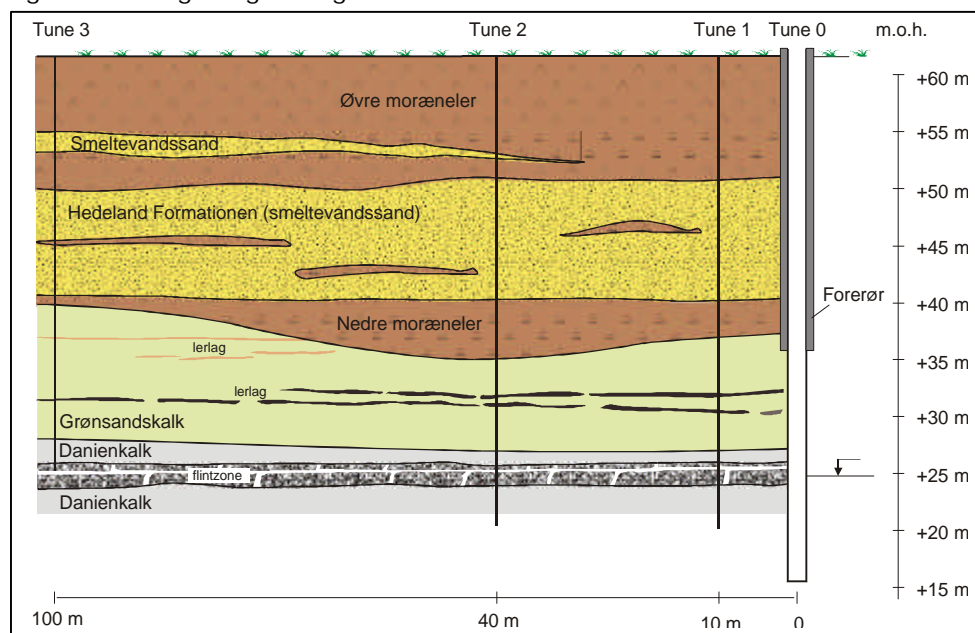
4.3.1 Områdebeskrivelse

Tune Vandværk ligger i kote +62 m, i et svagt kuperet terræn, 7 km sydøst for Roskilde. Områdets geologiske opbygning kan overordnet beskrives som bestående af et 22-27 m tykt dæklag bestående af glaciale sedimenter aflejret under isfremstød over Østsjælland i forbindelse med den sidste istid (Weichsel; Houmark-Nielsen, 1987). Umiddelbart under de glaciale lag findes en sekvens af Grønsandskalk som er 10-15 m tykt, og herunder findes Danienskalken. I området foregår vandindvindingen fra Grønsands- og Danienskalken.

Grundvandsspejlet står i kote +25 m, svarende til omkring 37 m under terræn, hvilket betyder, at der er en umættet zone i Grønsands- og Danienskalken, som er omkring 12 m tyk.

De lokale geologiske og hydrogeologiske forhold i området ved Tune Vandværk kan beskrives ud fra de tre nye borer (Tune 1, Tune 2 og Tune 3) i området, og fra boreprofilen fra Tune Vandværks pumpeboring (207.2638 alias Tune 0; se figur 15).

Figur 15. Den geologiske lagserie ved værkstedsområdet i Tune.



4.3.1.1 Glaciale dæklag

Ved Tune Vandværk er mægtigheden af de glaciale sedimenter mellem 22 og 27 m (figur 15). Mest terrænnært findes en op til 15 m tyk enhed som er domineret af moræneler, men hvor der indlejret findes op til 1,5 m tykke lag af smeltevandssand.

Moræneleret er meget kalkholdig og stenrig. Morænen er forvitret og brunlig til omkring 3 m under terræn, som følge af oxidation af jern. Herunder er moræneleret uforvitret og gråt. Denne øvre enhed af moræneler med tynde lag af sand, er sandsynligvis en sekvens af bundmoræner. Sandlagene indlejret i moræneleret er afsat af smeltevandsstrømme under eller foran isen.

Under den øvre sekvens af moræneler med sand findes et op til 10 m tykt, umættet sandlag med indslag af grus og større sten. Dette sandlag findes regionalt i området, og sedimenterne tolkes som værende afsat på en smeltevandslette, hvor smeltevandet drænedes mod vest. Denne formation kaldes Hedeland Formationen. Formationen er ikke vandførende i området ved Tune Vandværk.

Under Hedeland Formationen findes endnu et lag af moræneler, som ved vandværket er omkring 5 m tykt, mens det ved boring Tune 3, som er boret 100 m fra boring Tune 0, kun er 0,7 m tykt.

4.3.1.2 Kalkformationerne

Grønsandskalken (eller Grønsandet) er en bjergart som hovedsageligt består af korn af lav-magnesium-calcit ($\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) i sandfraktionen, og det grønne lermineral glaukonit. I Grønsandet findes lerlag, som er op til 0,5 m tykke. Ved Tune er grønsandet mellem 10 og 15 m tykt, og der findes lerlag som er op til 0,5 m tykke i to horisonter (figur 15). Ved Tune er Grønsandet løst til svagt cementeret af kalk i den øverste del af formationen, mens den nederste del er let til stærkt cementeret af kalk.

Danienkalken findes i området i omkring kote + 27 m. De øverste meter af Danienkalken indeholder meget flint, især findes der i intervallet kote +24 til +26 m meget flint. Over den flintridge zone findes en 1 til 2 m tyk enhed af

Danien kalk, som er umættet. Grundvandsspejlet står p.t. i den nederste del af flintlaget (figur 15).

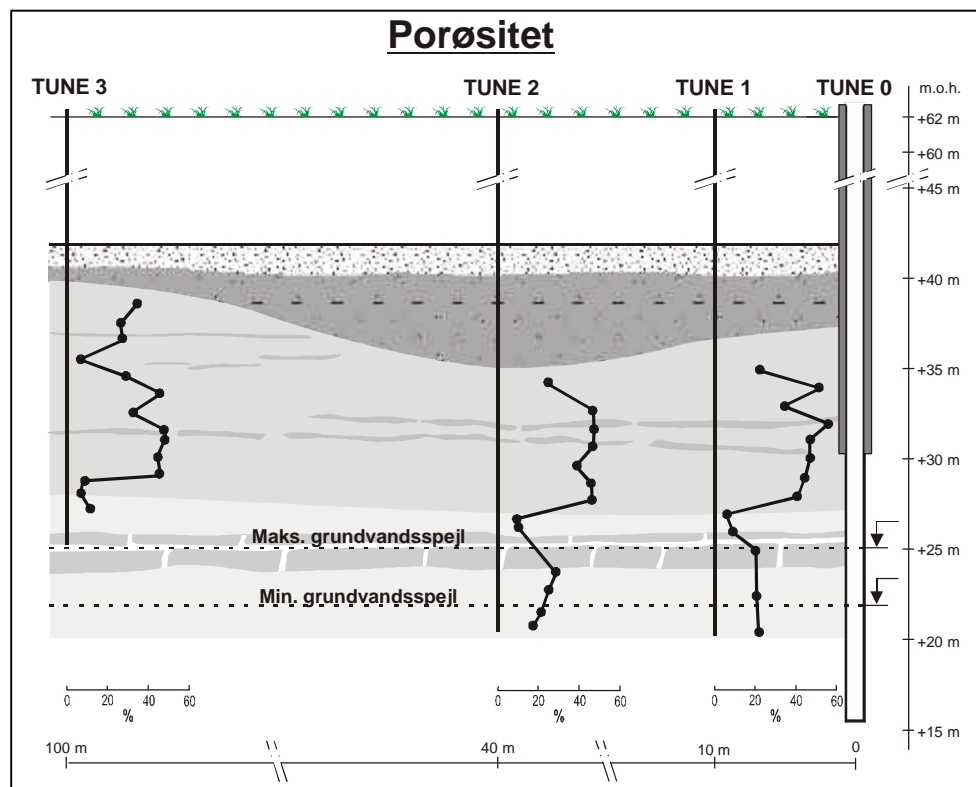
4.3.2 Kalksedimenternes fysiske egenskaber

4.3.2.1 Porøsitet

Porøsiteter i Grønsandet og Danienkalken målt på delkerner og porøsiteter på hele kernestykker beregnet ud fra vandindhold fremgår af bilag B. Generelt er der god overensstemmelse mellem de målte og de beregnede porøsiteter, idet der i de fleste tilfælde kun er afvigelser på få vol. %. Store afvigelser må forklares med heterogeniteter i sedimentet, hvor delkernerne repræsenterer ekstreme værdier, som ikke ses i de større kernestykker, hvor der forekommer en summering af bjergarternes egenskaber over et større volumen. De beregnede porøsiteter er vist på figur 16.

I den øverste del af Grønsandskalken er porøsiteten mellem 6 og 52 %, med en gennemsnitlig porøsitet på 28 %. Variationen i porøsitet i denne zone må forklares med forskellige indhold af ler og cementeringsforhold i bjergarten. I den nederste del af Grønsandskalken, under det lokalt udbredte lag af ler (figur 16), er de målte porøsiteter mellem 32 og 56 %, med en gennemsnitlig værdi på 42 %.

Figur 16. Beregnet porøsitet af kerneprovenerne

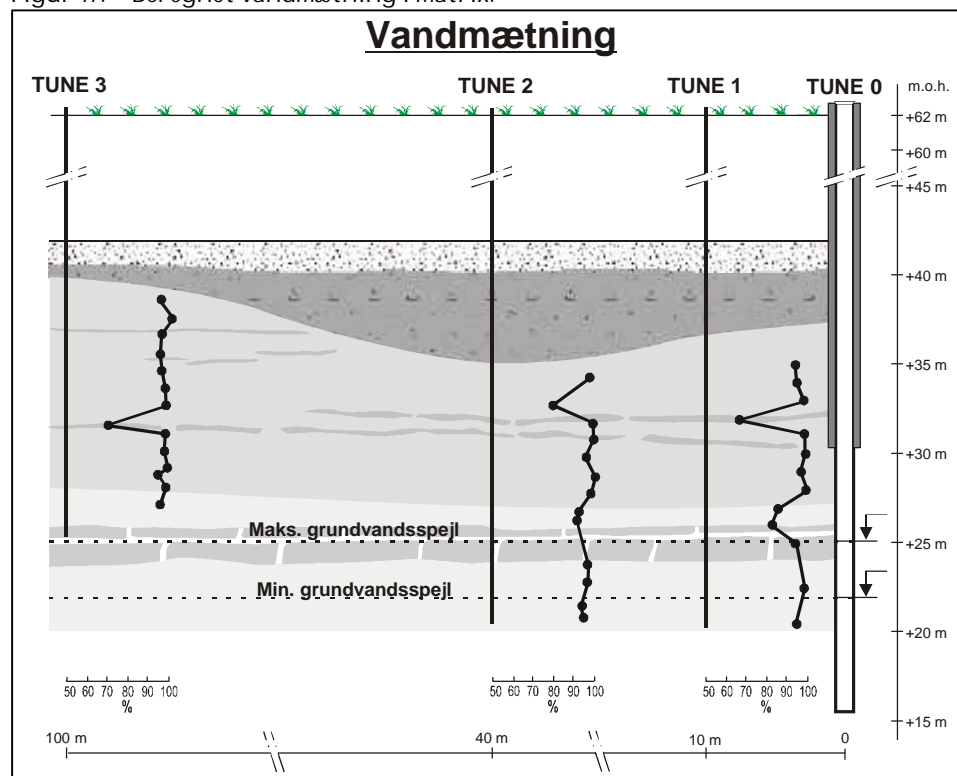


I Danienkalken er de beregnede porøsiteter mellem 6 og 28 %, med en gennemsnitlig værdi på 17 %. Porøsiteten er lav i forhold til normalt.

4.3.2.2 Sedimenternes vandmætning

Det bestemte vandindhold i matrix af Grønsandskalken og Danienskalken fremgår af figur 17. Det ses, at sedimenterne er tæt på vandmætning, idet der typisk er bestemt mætninger på mellem 90 og 100 %.

Figur 17. Beregnet vandmætning i matrix.



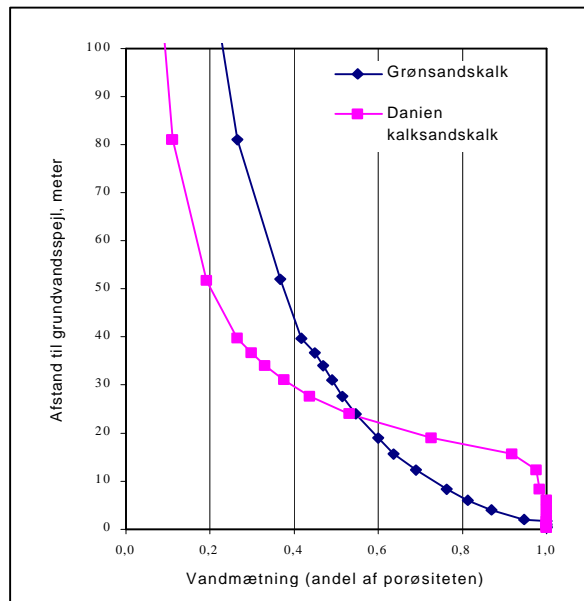
I enkelte horisonter er der påvist vandindhold ned til 60-70 %. Den generelt større vandmætning i den finkornede matrix i både Grønsandet og Danienskalken skyldes de kapillære kræfter i bjergarterne.

I figur 18 er vist kapillærtrykskurver (også kaldet retentionskurver) for dræning for to matrixprøver fra Grønsandskalken og Danienskalken (prøver fra TUNE 1; prøverne er fra kote på 20,4 og 28,9 meter; se figur 20). Prøverne er udvalgt som pæne sammenhængende prøver. I prøven fra grønsandskalken er der målt en porøsitet på 45 % og i Danienskalken en porøsitet på 20 %. Sprækker indgår ikke i den målte porøsitet.

Retentionskurverne illustrerer, hvordan vandmætningen i de aktuelt målte matrixprøver ændres ved et faldende grundvandsspejl (dræning).

Prøven af grønsandskalk er udtaget ca. 4 meter over grundvandsspejlet, hvor vandmætningen i henhold til figur 18 teoretisk skulle være 88 % svarende til at 5 % af porøsiteten på 45 % er luftfyldt. Den jf. afsnit 4.3.2 beregnede vandmætning er samme sted 97 %. Baseret på den målte dræningskurve skulle der øverst i Grønsandskalken, 12 meter over grundvandsspejlet, kunne opnås dræning (luftfyldning) af ca. 14 vol. % af matrixporøsiteten på 45 % (svarende til 69 % vandmætning). I forhold til de målte vandmætninger (figur 17) synes kapillærtrykskurven

Figur 18. Kapillærtrykskurver



for grønsandskalken at underestimere vandmætningen, hvilket kan skyldes usikkerhed i vandmætningsmålingerne, og/eller at der er lithologiske variationer, der kan have indflydelse på kapillærtrykskurven og dermed den estimerede vandmætning.

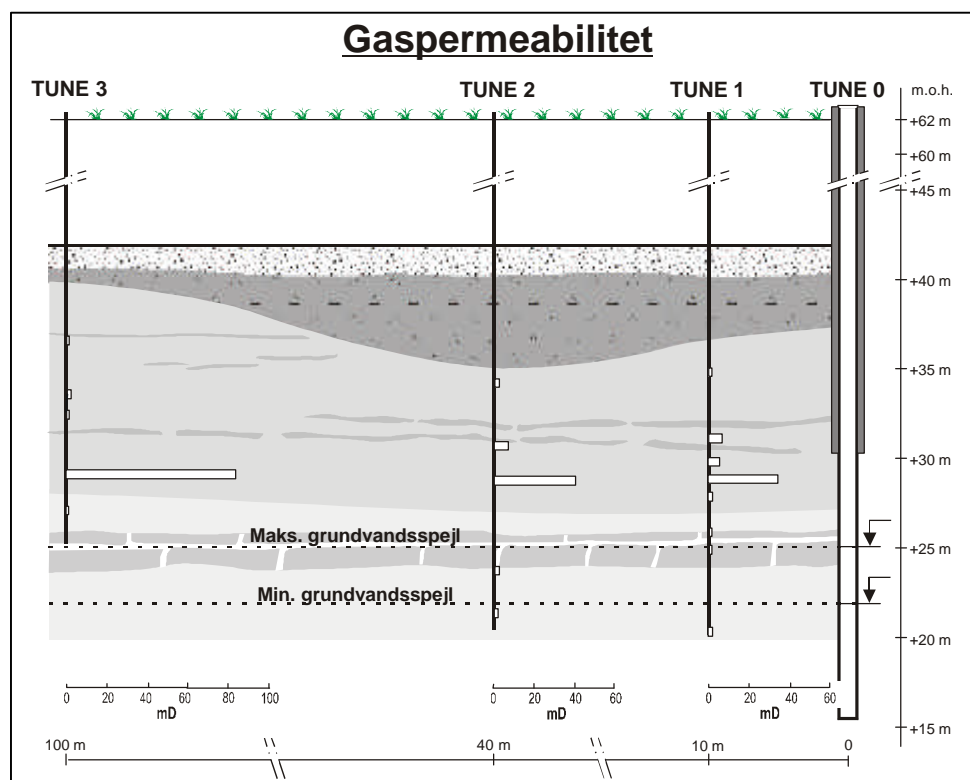
Prøven af Daniencalk er fra under grundvandsspejl, hvor alle porer naturligvis er vandmættede. Anbragt 4 eller 12 meter over grundvandsspejl ville vandmætningen af matrix fortsat være 95-100 %.

4.3.2.3 Gaspermeabiliteter

De målte gaspermeabiliteter på tørre prøver fremgår af figur 19. I den øverste del af Grønsandet er gaspermeabiliteten i matrix op til 1,4 mD, mens der i de lerede horisonter måles værdier ned til 0,06 mD. Dette svarer til mættede hydrauliske ledningsevner på henholdsvis $1,4 \cdot 10^{-8}$ m/sek og $6 \cdot 10^{-10}$ m/sek.

I den nederste del af Grønsandskalken er der bestemt gaspermeabiliteter på mellem 40 og 80 mD, hvilket svarer til en mættet hydraulisk ledningsevne i matrix på henholdsvis $4 \cdot 10^{-7}$ m/sek. og $8 \cdot 10^{-7}$ m/sek. I Daniencalken er gaspermeabiliteten typisk mellem 0,1 og 1,0 mD, hvilket svarer til en mættet hydraulisk ledningsevne på mellem 10^{-9} m/sek. og 10^{-8} m/sek.

Figur 19. Målt gaspermeabilitet på tørre kerneprov



Da matrix i både Grønsandet og Danienkalken er tæt på vandmætning jf. figur 17 og 18, vil der ikke kunne forekomme gasstrømning i bjergartens matrix, og gasstrømningen må således forklares med strømning i sprækker i bjergarterne. I sprækkerne er der mindre kapillære kræfter, og trykket er tæt på det atmosfæriske tryk.

4.3.3 Undersøgelingsboringeres udbygning og prøvetagning

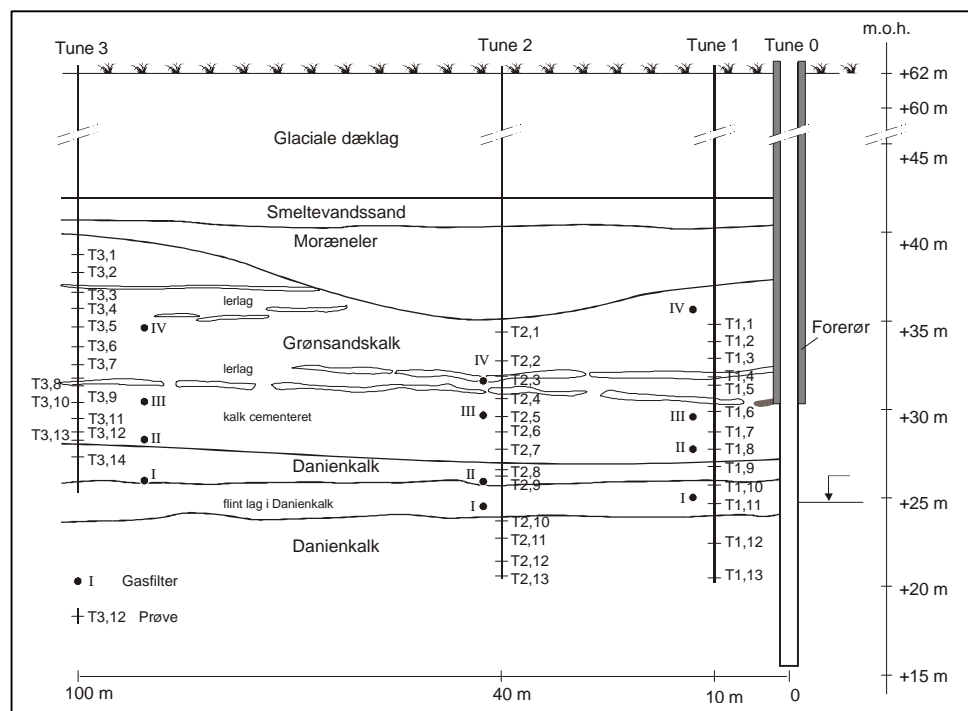
4.3.3.1 Udbygninger

I indvindingsboringen 207.2638 (Tune 0) er der sat et stålforerør, som er ført 7 m ned i Grønsandet, således at boreskoen findes under to lerlag i formationen (jf. figur 20). Boringen står som et 8" åbent hul herunder, og det er ført ned til 46,5 m under terræn, hvilket er ca. 12 m ned i Danienkalken. Boringens afslutning ved terræn har ikke været gastæt, siden den blev etableret i 1976, og der har således været direkte kontakt mellem den atmosfæriske luft og den umættede del af Grønsandet og Danienkalken.

I Tune 1 er der etableret et pejlefilter ca. 4 meter under grundvandsspejlet, og der er monteret fire gasfiltre udvendigt (jf. figur 20). Gasfilter I sidder i Danienkalken, og filtrene II og III sidder i bunden af grønsandskalken. Zonen, hvori filtrene II og III er placeret, er opadtil begrænset af de to lerlag i grønsandet. Det er denne zone, som står frit under forerøret. Zonen er 3-4 m tyk, og bjergarten er her mere cementeret med kalk end i andre dele af grønsandet. Gasfilter IV sidder over de to lerlag i formationen.

I Tune 2 er der etableret et pejlefilter ca. 4 meter under grundvandsspejlet, og der er her ligeledes monteret fire gasfiltre udvendigt. Gasfiltrene I og II er placeret i Danienkalken. Filter III og gasfilter IV er placeret i Grønsandet.

Figur 20. Oversigt over prøvetagningssteder og placering af gasfiltre ved Tune.



I Tune 3 er der ikke monteret et pejlefilter, men et 25 mm PVC rør, hvorpå der udvendigt er sat fire gasfiltre. Gasfilter I sidder i Danienkalken, og filtrene II og III sidder i den nedre del af Grønsandet. Gasfilter IV sidder i den øvre del af Grønsandet.

4.3.3.2 Prøvetagning

I boring Tune 2 blev der som tidligere nævnt udtaget kerner fra hele den gennemborede sekvens, hvilket også er tilfældet for de gennemborede del af kalksedimenterne i boringerne Tune 1 og Tune 3. I Tune 3 er der udtaget poseprøver fra de glaciale sedimenter. Fra Tune 1 er der ikke udtaget sedimenter i de glaciale lag. Fra kernerne er der udtaget mellem 13 og 14 prøver i hver af de tre undersøgelsesboringer. Prøvetagningsdybder og prøveidentifikation fremgår af figur 20.

4.3.4 Undersøgelse af advektiv gasstrømning ved Tune Vandværk

Ved Tune Vandværk blev der i perioden fra den 4. april til den 3. maj 2002 igen målt gasstrømning og gaskemisk sammensætning i alle fire boringer (se figur 21).

Det atmosfæriske tryk blev registreret og porelufttrykkene blev målt i de tre undersøgelsesboringer (figur 21A). Volumen af gasstrømningen ud og ind af pumpeboringen samt gassens temperatur blev ligeledes registreret (figur 21B). Temperaturen er ikke vist på figuren, men denne er sammen med trykudviklingen og gassammensætningen, som tidligere nævnt, brugt til at verificere strømningsretninger, det vil sige om luften blæser ud eller ind af den umættede zone.

Der blev derudover foretaget målinger af poreluftens indhold af ilt (figur 21C) og kuldioxid (figur 21D).

Måleperioden fra den 4. april til den 3. maj 2002 var en periode med et generelt højt atmosfærisk tryk. I perioden fra den 4. til den 10. april forekom et højtryk med et atmosfæretryk på 1.020-1.030 mbar (jf. figur 21A). I denne periode forekom endvidere tre korte episoder, hvor atmosfæretrykket faldt 3-5 mbar.

Fra den 10. til den 14. april 2002 forekom et relativt stort trykfald, hvor det atmosfæriske lufttryk faldt fra omkring 1.028 mbar til 1.000 mbar. Herefter steg trykket igen jævnt fra 1.000 mbar til 1.035 mbar, og denne stigning skete over 9 dage frem til den 23. april. Perioden fra den 23. april til den 29. april var én lang periode, hvor lufttrykket faldt til 993 mbar, idet der dog omkring den 24. april forekom to korte episoder, hvor atmosfæretrykket steg nogle få mbar (figur 21A). Den sidste del af måleperioden fra den 29. april til den 2. maj er karakteriseret ved en generel stigning i lufttrykket, men med to episoder, hvor trykket var faldende.

De målte porelufttryk i de tre filtre er også vist på figur 21A. Det ses, at de målte tryk i poreluften i de tre observationsboringer med små tidsforsinkelser følger trykudviklingen i det atmosfæriske tryk. Denne nøje sammenhæng mellem det atmosfæriske tryk og porelufttrykkene indikerer, at den advective gastransport i det undersøgte område er kontrolleret af luftudvekslingen via pumpeboringen, eller sagt på en anden måde, at der ikke er transport af atmosfærisk luft igennem dæklaget. Dette var heller ikke at forvente, da porerne i

den overlejrende moræneler er vandmættede, hvorfor dette lag udgør et gastæt dæklag over de umættede dele af kalkformationerne.

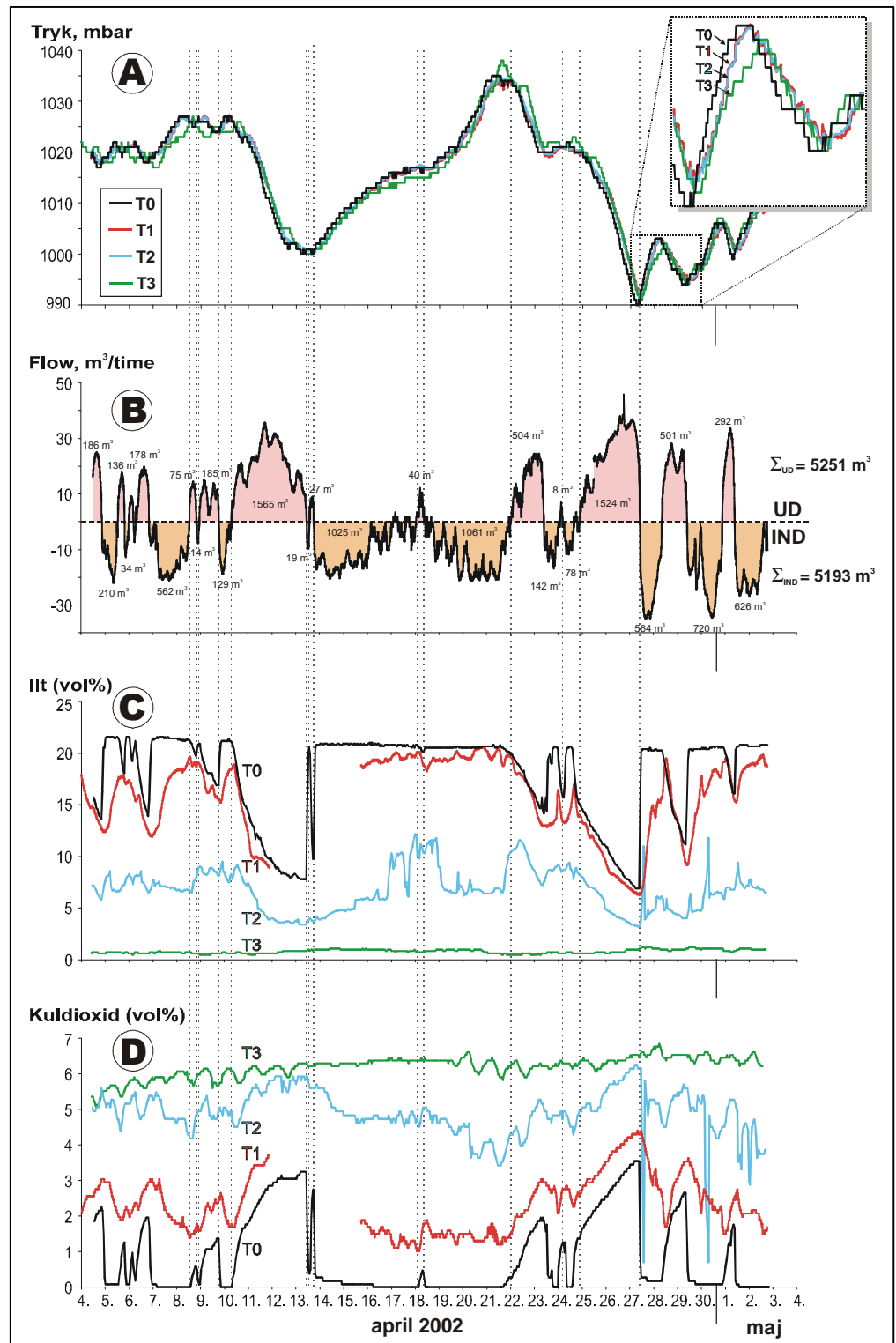
I det forstørrede tidsudsnit i figur 21A ses udviklingen i det atmosfæriske tryk og porelufttrykkene i perioden fra den 27. til den 30. april, hvor der forekom et lokalt maksimum i de målte gastryk. Tidsforsinkelsen mellem pumpeboringen Tune 0 (T0) og de tre andre borer ses her tydeligere, idet der i boring Tune 1 (T1) og Tune 2 (T2) til samme tid registreres et ens, mindre tryk, mens trykket til samme tid er endnu mindre ved Tune 3 (T3). Denne træghed i trykforplantningen skyldes en lille, men dog målbar modstand mod gasstrømningen i den umættede zone. Trykforplantningen er dog næsten momentan.

Volumenet af gasstrømningen ud og ind af pumpeboringen ses på figur 21B. Den samlede indblæsning i perioden er beregnet til at være 5.193 m^3 , mens udblæsningen er 5.251 m^3 , og ved de længerevarende høj- eller lavtrykspassager strømmer der op til 1.500 m^3 gas gennem boringen.

Poreluftens indhold af ilt i pumpeboringen og de tre observationsboringer fremgår af figur 21C. Det ses ikke uventet, at i perioder med indblæsning af atmosfærisk luft igennem boring T0, og ind i den umættede zone, har gassen en atmosfærisk sammensætning med hensyn til ilt svarende til 20,9 vol. %. Modsat ses det, at der i perioder med udblæsning forekommer et fald i gassens indhold af ilt, og at jo længere udblæsningsperioden er, jo større er faldet i iltindholdet. Eksempelvis ses det, at i de to perioder med store trykfald, der finder sted fra den 10. til den 14. april, og igen fra den 22. april til den 27. april falder iltindholdet i den udstrømmende poreluft helt ned til 7-8 vol. %.

Poreluftens indhold af ilt ved boring T1, 10 m fra pumpeboringen (T0), er generelt et par vol. % lavere end i pumpeboringen, men følger ellers med en lille tidsforsinkelse udviklingen i pumpeboringen (jf. figur 21C). I boring T2 varierer poreluftens indhold af ilt i perioden mellem 5 og 10 vol. %, og også i denne afstand på 40 m fra pumpeboringen kan det registreres, at poreluftens indhold af ilt overordnet følger samme mønster som i pumpeboringen. Ved T3, 100 m fra pumpeboringen, er poreluftens indhold af ilt omkring 1-2 vol. % i hele måleperioden. Der ses ikke i denne afstand en udvikling i iltindholdet i poreluften, som følger udviklingen i de andre borer tættere på pumpeboringen. Tværtimod ses der i perioden fra den 10. til den 14. april en svag tendens til en stigning i poreluftens indhold af ilt, mens det er faldende i de andre borer.

Figur 21. Målt gasstrømning og gaskemisk sammensætning ved Tune i perioden fra den 3. april til den 4. maj 2002. A) Målt lufttryk i indvindingsboringen (T0 - 207.2638), svarende til atmosfæretrykket, samt i de tre observationsboringer (T1 - 207.3697; T2 - 207.3698 og T3 - 207.3699). B) Gasvolumen-strømme i boring T0. Positive værdier angiver flow ud af boringen, mens negative værdier angiver flow ind i den umættede zone. C) Iltindholdet (vol. %) i de fire



boringer. D) Kuldioxidindholdet (vol. %) i de fire

Poreluftens indhold af kuldioxid i pumpeboringen og i de tre observationsboringer fremgår af figur 21D. I lighed med indholdet af ilt ses i pumpeboringen (T0), at gassens sammensætning skifter mellem en atmosfærisk sammensætning af kuldioxid (0,036 vol. %) ved indblæsningsperioder og en ændret

sammensætning i forhold til atmosfærens ved udblæsningsperioder. I udblæsningsperioder stiger koncentrationen af kuldioxid således i den udstrømmende gas op til koncentrationer på 3-4 vol. %.

Poreluftens indhold af kuldioxid i Tune 1 er mellem 0,5 og 2,0 vol. % højere end i pumpeboringen, og der er registreret koncentrationer på op til 5 vol. %. Variationen i poreluftens indhold af kuldioxid følger udviklingen i pumpeboringen. I Tune 2 er poreluftens indhold af kuldioxid mellem 4 og 6 vol. %. Også her følger udviklingen tendensen i pumpeboringen. Ved Tune 3, 100 m fra pumpeboringen, er poreluftens indhold af kuldioxid mere konstant med koncentrationer omkring 6 vol. %. Generelt ses der i denne afstand fra pumpeboringen en stigning i kuldioxidindholdet på omkring 1 vol. % igennem måleperioden.

Sammenfattende om måleresultaterne fra Tune gælder, at det er dokumenteret, at der i hvert fald i en zone på op til 100 m fra pumpeboringen forekommer ilt i poreluften i den umættede zone. Poreluftens indhold af ilt falder fra en sammensætning som atmosfærens ved pumpeboringen til 1-2 vol. % i en afstand af 100 m fra kilden. Modsat stiger indholdet af kuldioxid fra en atmosfærisk sammensætning på 0,036 vol. % ved pumpeboringen til 6-7 vol. % i en afstand på 100 m. Poreluftens sammensætning er betinget af variationer i det atmosfæriske tryk, idet de vekslende koncentrationer skyldes ind- og udblæsning af henholdsvis atmosfærisk luft og poreluft.

De konstante, lave koncentrationer af ilt på 1-2 vol. % i en afstand på 100 m kan tolkes som et resultat af diffusion af ilt fra en iltfyldt zone ind i en iltfri zone.

Grunden til, at der åbenbart ikke sker advektiv gastransport ud til en afstand af 100 m fra pumpeboringen må være, at det volumen gas, der blæses ind i magasinet ved typiske lufttrykstigninger, kun skaber en advektiv strømning til en afstand mellem 40 og 100 meter fra pumpeboringen.

Den nærmest momentane trykforplantning i den umættede zone viser, at modstanden mod gasstrømningen er meget lille, og hermed at den effektive gaspermeabilitet er stor.

4.3.5 Vandkemi i umættet zone

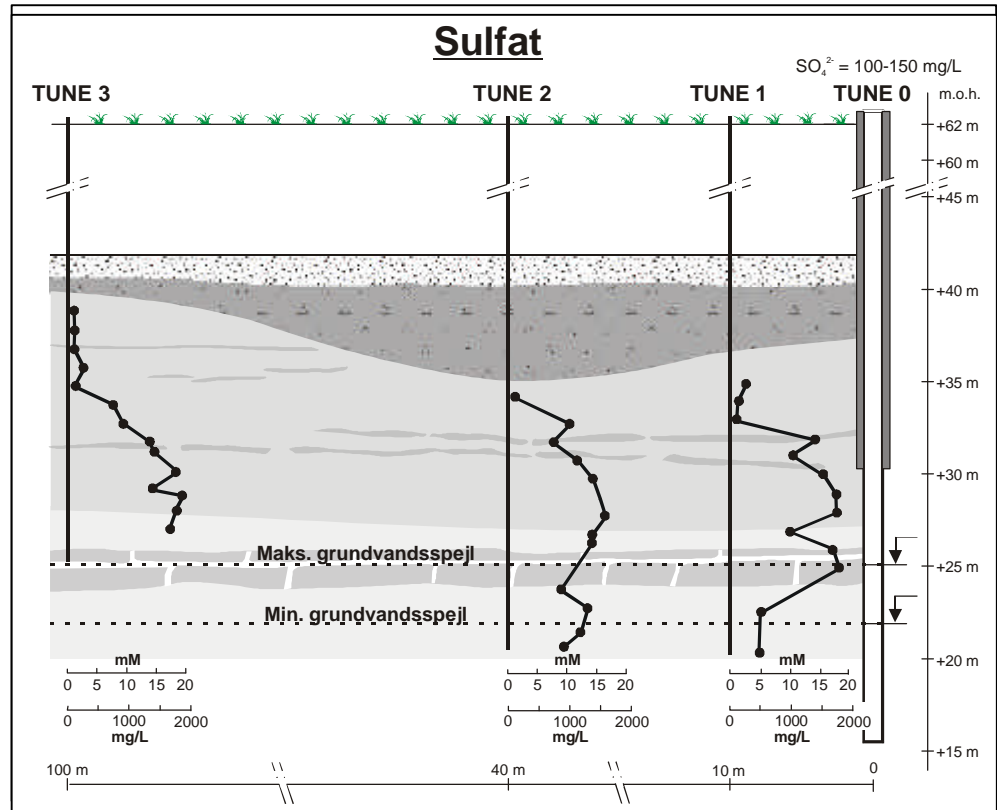
De i laboratoriet bestemte koncentrationer af calcium, magnesium, sulfat og nikkel i porevandet fra den umættede zone fremgår af bilag B.

4.3.5.1 Sulfat

Indholdet af sulfat i porevandet i den umættede zone fremgår af figur 22. Det ses, at porevandets indhold af sulfat typisk er mellem 50 og 100 mg/l (0,5-1 mmol/l) i de øverste meter af den umættede zone, som udgøres af den øvre del af Grønsandet. Porevandets indhold af sulfat stiger nedad i Grønsandet, og nederst i denne bjergart forekommer koncentrationer på omkring 1.500-2.000 mg/l (15-20 mmol/l).

I Danienkalken er koncentrationerne af sulfat generelt mindre, idet koncentrationerne typisk er 500-1.000 mg/l (5-10 mmol/l). I den mættede zone er der i de korte filtre i boring T1 og T2 påvist henholdsvis 275 og 117 mg/l (svarende til 2,86 og 1,22 mmol/l).

Figur 22. Sulfatkoncentrationen i matrixporevandet



Beregninger for gipsmætning i vandprøverne fra de gastætte diffusionsposer viser, at der for alle tre profiler er gipsmætning i poser, der repræsenterer den nedre del af Grønsandet. Dette betyder, at der i poserne ikke kan opbygges koncentrationer af sulfat på over 1.500-2.000 mg/l (15-20 mmol/l), idet koncentrationer af sulfat herover, i et system, hvor der er ligevægt med calcit (som det må formodes ved Tune), betinger en udfældning af gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bestemmelser af gips i sedimenterne fra den umættede zone bekræfter, at der findes gips i sedimenterne i denne dybde i magasinet (se senere i afsnit 4.3.6). I de tilfælde, hvor der ikke er mætning med gips i poserne, er sulfatkoncentrationen i magasinet beregnet ved at multiplicere den målte sulfatkoncentration i poserne med en beregnet fortyndingsfaktor, svarende til den tilsatte mængde MilliQ vand (se bilag E). Hvor der er mætning med gips i de gastætte poser, er der ikke foretaget korrektioner af de bestemte koncentrationer af sulfat, da det formodes, at der også i disse tilfælde forefindes gipsmætning i porevandet.

I overensstemmelse med det observerede iltforbrug i den umættede zone (jf. afsnit 4.3.4) må de høje sulfatkoncentrationer tolkes som et resultat af pyritoxidation. Da de resulterende sulfatkoncentrationer på mellem 1.500 og 2.000 mg/l er langt højere end hvad man kunne forvente ved pyritoxidation under mættede forhold (jf. kapitel 2), bekræfter disse endvidere, at pyritoxidationen må foregå som følge af en advektiv gastransport af ilt til sulfiderne i den umættede zone. Variationen i de observerede sulfatkoncentrationer med dybden må dels forklares med forskellige strømningsforhold i Grønsandet og Darnienkalken, dels med en udfældning af gips i bjergarten.

Med hensyn til strømningsforholdene er det gældende, at der i den umættede Grønsandskalk foregår en vertikal vandtransport nedad i matrix. I denne formation strømmer porevandet som i et granulært, porøst medie, det vil sige

som ved Darcy strømning. Lerlagene kan formentlig lokalt danne "hængende" vandspejl. Der er ingen vandbevægelse i sprækkerne i den umættede zone, idet der her er et tryk svarende til atmosfærisk lufttryk, mens der er et tryk lavere end atmosfæretrykket i matrix, der er betinget af retentionskræfterne. I sprækkerne forekommer således gastransporten, og dermed iltransporten til porevandet i matrix.

I den umættede zone i Danienskalken er der ligeledes en vertikal vandtransport nedad i matrix, men over de vandtætte flintlag forekommer der "hængende" vandspejl, hvor der er mættede forhold. Sprækker i Danienskalken forekommer ofte i kontakten mellem kalk og flintlag (f.eks. Jakobsen, 1991), og der forekommer her lokalt en horisontal transport af vand. Porevandet strømmer horisontalt til der forekommer en vertikal sprække i flintlaget.

I mættet zone i grundvandsmagasinet vil vandet med sulfatkoncentrationer på 500-1.000 mg/l bliver opblandet med grundvand med et indhold af sulfat på 50-100 mg/l fra det øvrige opland, og resultatet er de blandingskoncentrationer på 100-150 mg/l, som oppumpes fra pumpeboringen DGU. Nr. 207.2638.

Udfældning af gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fra porevandet betyder, at der er en øvre grænse for koncentrationer af sulfat, der kan opbygges i porevandet i den umættede zone. Når der er opnået en ligevægt med hensyn til koncentrationerne af calcium og sulfat, kan der ikke opløses mere sulfat i vandet, med mindre der udfældes calcium. Reaktionsligningerne for udfældning af gips som følge af oxidation af sulfider og opløsning af kalk er beskrevet i afsnit 2.2.

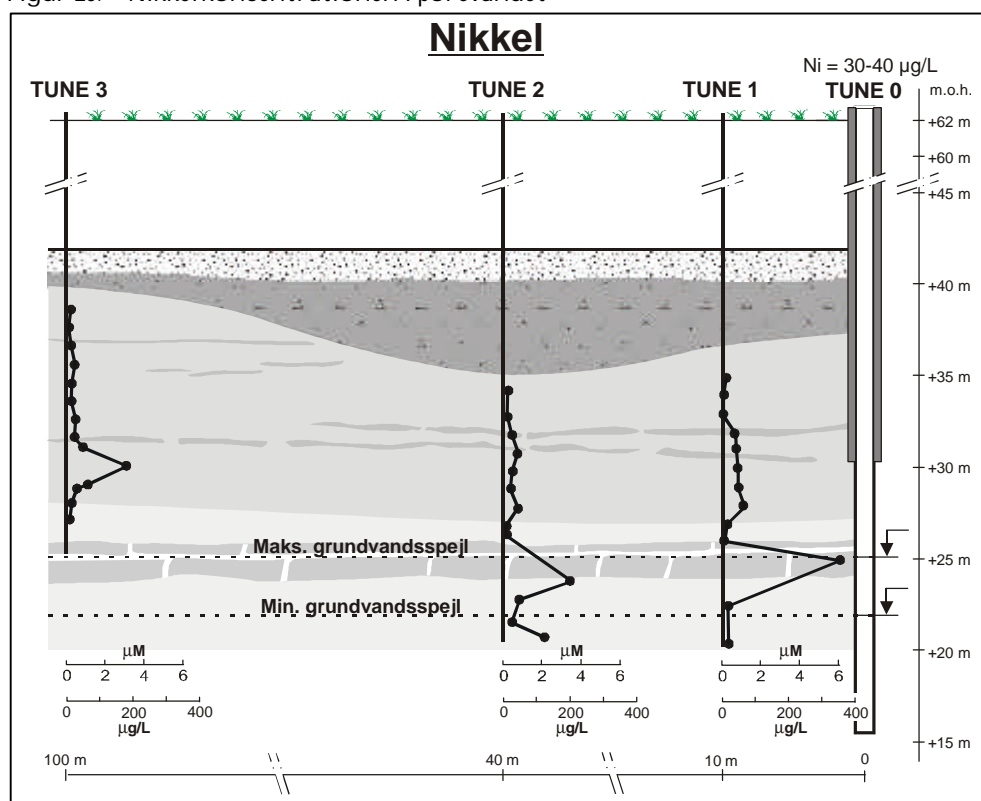
I afsnit 4.3.6.4 påvises det ved udvaskninger af letopløseligt sulfat, at der er udfældet gips i sedimenterne i den umættede zone. Denne udfældning betyder, at der dannes en sekundær kilde af sulfat, som senere kan opløses og tilføre porevandet sulfat. Dette kan enten ske, når den primære produktion af sulfat ophører, når al pyrit er oxideret, eller hvis grundvandsspejlet hæves og gipsen opløses.

4.3.5.2 Nikkel

Porevandets indhold af nikkel i den umættede zone i de tre boreriger fremgår af bilag C og figur 23. Figur 23 viser koncentrationen målt i de gastætte diffusionsposer efter 21 dage. Dvs. efter diffusionsligevægten har indstillet sig i poserne. I diffusionsposerne er den vandige nikkelkoncentration i ligevægt med en koncentration af nikkel bundet til sedimentet. Ved tilsætning af MilliQ vand til diffusionsposerne vil en del af den sedimentbundne nikkel frigives til vandfasen, indtil en ny ligevægt mellem vandig koncentration og koncentration af nikkel på den faste fase har indstillet sig. Typisk vil den nikkel, der er bundet til sedimenterne, være meget større, end den mængde nikkel der findes i vandfasen (Morse, 1986; Zachara et al., 1986; Smith et al., 1996; Rimstidt et al., 1998; dette studie), hvorfor ændringen i henholdsvis den vandige og den sedimentbundne koncentration af nikkel, som følge af tilsætningen af MilliQ vand til diffusionsposerne, vil være ubetydelig. Ved et forhold mellem den sedimentbundne koncentration af nikkel (C_s) og den vandige koncentration af nikkel (C_v) på $C_s/C_v = 200$, vil en fordobling af volumen af væsken, som det typisk har været tilfældet ved tilsætningen af MilliQ vand til diffusionsposerne, resultere i en reduktion af den vandige nikkelkoncentration med 0,5 %. Det antages derfor, at koncentrationerne afbildet i figur 23 er identiske med koncentrationerne i matrixvandet i sedimenterne fra den umættede zone.

I lighed med sulfat stiger koncentrationen af nikkel med stigende dybde i Grønsandskalken. I de øverste meter er koncentrationen af nikkel typisk 5-10 $\mu\text{g/l}$, stigende i den nederste del af Grønsandet til 40-60 $\mu\text{g/l}$ i Tune 1 og 2 og til 180 $\mu\text{g/l}$ i Tune 3. De højeste påviste koncentrationer forekommer i Danienkalken omkring grundvandsspejlet, hvor der i Tune 1 og Tune 2 er påvist henholdsvis 360 $\mu\text{g/l}$ og 205 $\mu\text{g/l}$. Til sammenligning kan nævnes, at der i pumpeboringen ved Tune er påvist koncentrationer af nikkel på omkring 40 $\mu\text{g/l}$.

Figur 23. Nikkelkoncentrationen i porevandet



I Grønsandskalken forekommer de højeste nikkelkoncentrationer i den samme zone, hvor der er observeret sulfatkoncentrationer på mellem 1.500 og 2.000 mg/l , hvilket indikerer, at oxidation af sulfider er den primære kilde til nikkel i grundvandet. De største koncentrationer af nikkel forekommer dog i Danienkalken i zonen omkring grundvandsspejlet, hvor der er påvist nikkel i koncentrationer på 200-300 $\mu\text{g/l}$. Grundvandsspejlet varierer mellem kote ca. +22,5 m og +25,0 m i området, som følge af varierende infiltration og pumpestop og -start. Efter undersøgelsen blev igangsat er vandspejlet således steget. Processen, som er styrende for frigivelsen af nikkel fra sedimentet til porevandet i denne zone, antages at være en sekundær proces. Den vil blive diskuteret nærmere i kapitel 5.

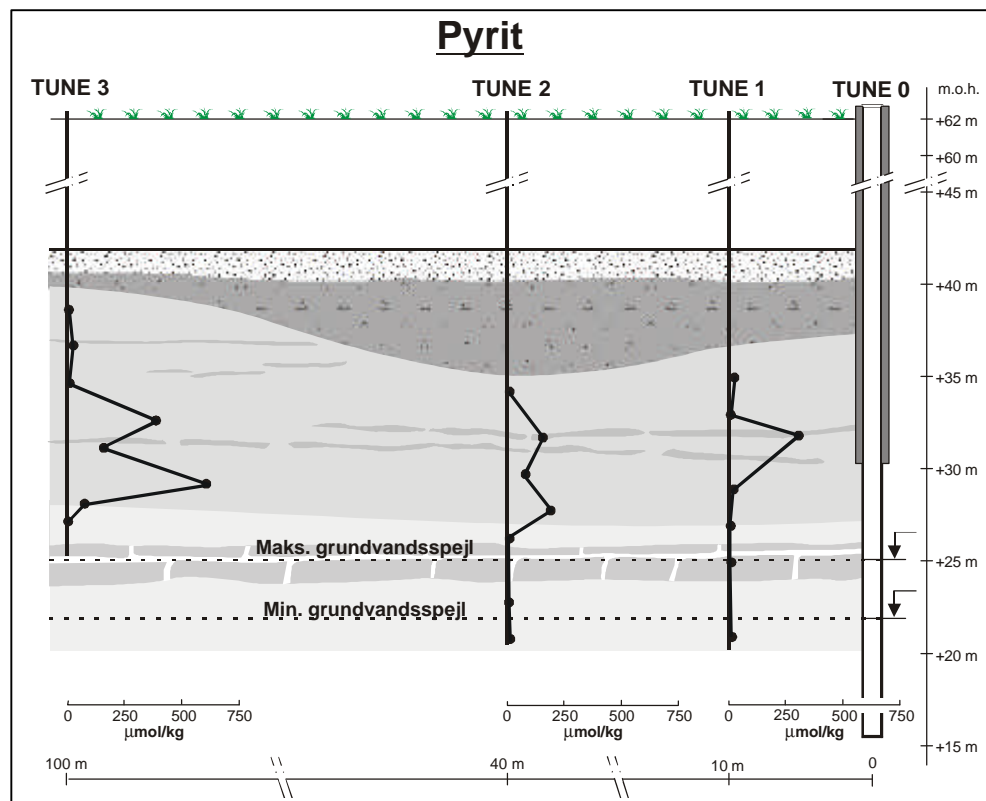
4.3.6 Sedimenternes geokemi

4.3.6.1 Indholdet af sulfider i sedimenterne

Sedimenternes indhold af sulfider, herunder pyrit, fremgår af bilag C og figur 24.

I sedimenterne fra boring Tune 1 er der generelt påvist lave koncentrationer af sulfider, med typiske koncentrationer mellem 15 og 60 $\mu\text{mol/kg}$. I en enkelt leret horisont er der påvist sulfider i koncentrationer på 310 $\mu\text{mol/kg}$. Hvis man ser bort fra denne ene prøve, er den gennemsnitlige koncentration i sedimenterne fra denne boring 15 $\mu\text{mol/kg}$ svarende til 2 mg pyrit/kg.

Figur 24. Beregnede pyritindhold i sedimentet baseret på ekstraktioner ved Cr-reduktionsmetoden (Zhabina & Volkov, 1978).



I prøverne fra Tune 2 er der også i de mere rene kalksedimenter (Danienkalken) fundet relativt lave koncentrationer af sulfider på 5-15 $\mu\text{mol/kg}$, mens der i de mere lerede dele findes mellem 75-200 $\mu\text{mol/kg}$. Den gennemsnitlige koncentration i sedimenterne fra denne boring er på 65 $\mu\text{mol/kg}$ svarende til 8 mg pyrit/kg.

I prøverne fra Tune 3, er der påvist de højeste koncentrationer af sulfider på mellem 3 og 620 $\mu\text{mol/kg}$ (0,5 - 75 mg pyrit/kg). Den gennemsnitlige koncentration er 160 $\mu\text{mol/kg}$ i Tune 3 svarende til 20 mg pyrit/kg.

Sammenfattende kan det siges, at der er påvist relativt lave koncentrationer af sulfider tæt på pumpeboringen, og at indholdet stiger med øget afstand fra boringen. Denne fordeling må forklare med det forhold, at der relativt ofte sker indtrængning af ilt tæt på pumpeboringen, idet dette forekommer selv ved mindre variationer i atmosfæretrykket. I hele den undersøgte periode er der således påvist ilt i poreluften ved borerne Tune 1 og Tune 2, det vil sige i en afstand på op til 40 m fra pumpeboringen. Ved Tune 3 er der konstant lave koncentrationer af ilt i poreluften, som enten kan skyldes, at iltfyldt poreluft kun bliver transporteret 100 meter fra kilden ved relativt store trykstigninger i det atmosfæriske tryk, eller mere plausibelt at transporten af ilt herud er betinget af diffusion fra den iltfyldte del af den umættede zone ind i den iltfrie zone.

4.3.6.2 Sulfidernes indhold af sporelementer

Sulfidernes indhold af jern, svovl, nikkel, kobolt og arsen i seks sedimentprøver fremgår af tabel 6. Årsagen til at summen ikke giver 100 % er, at der er andre sporelementer i sulfiderne, der ikke er målt for (eks. bly og zink).

Tabel 6. Indhold af hovedkomponenter og nikkel, kobolt og arsen i sulfidmineraller fra Tune

Prøve Nr.	Antal korn	Gennemsnitlige vægt % af grundstof i sulfidkorn i sedimentprøve					Molforhold [Fe] : [S ²⁻]	
		Jern	Svovl	Nikkel	Kobolt	Arsen	Fe	S ²⁻
T 1,3	2	46,1	53,47	0,02	0,06	0,10	0,988	2,00
T 1,5	11	40,00	47,32	0,04	0,05	0,05	0,971	2,00
T 2,3	22	43,42	51,03	0,03	0,05	0,06	0,977	2,00
T 2,7	21	40,33	46,80	0,04	0,05	0,02	0,989	2,00
T 3,7	16	44,07	51,43	0,03	0,05	0,08	0,984	2,00
T 3,11	7	45,04	50,4	0,06	0,06	0,02	1,026	2,00

De analyserede sulfider har en molær sammensætning af jern og svovl tæt på 1:2, hvilket tilnærmelsesvist er det samme som i pyrit (FeS₂). Sulfiderne vil derfor efterfølgende blive betegnet som pyrit.

Pyritkornene indeholder nikkel med gennemsnitlige indhold mellem 0,02 og 0,06 vægtprocent. Variationerne i pyritkornenes indhold af nikkel er ret store, som det fremgår af nedenstående tabel 7.

Tabel 7. Variation i pyritkorns nikkel indhold.

Prøve	Minimum vægt %	Maksimum vægt %
T 1,3	0	0.04
1,5	0	0.20
T 2,3	0	0.10
T 2,7	0	0.45
T 3,7	0	0.14
T 3,11	0	0.13

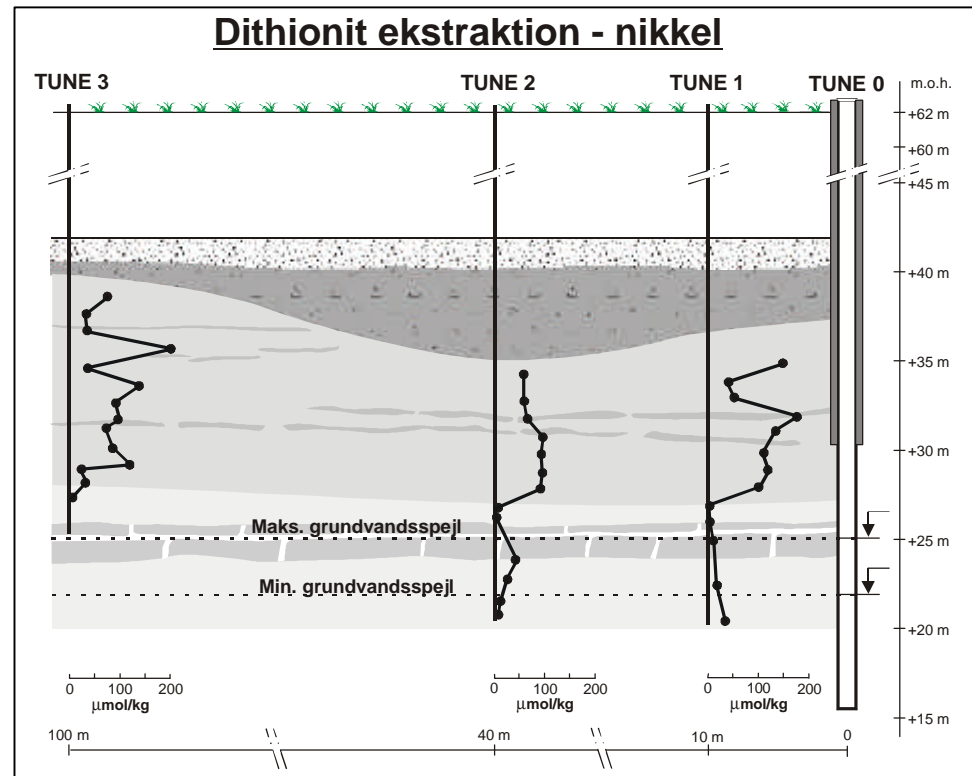
Pyritkornene indeholder kobolt og arsen i koncentrationer af samme størrelse som nikkel. I enkelte korn forekommer der meget høje koncentrationer af arsen (et korn i prøve T3,7 har op til 0,25 vægtprocent arsen), sammen med et generelt højere indhold af kobolt, hvilket er i overensstemmelse med tidligere undersøgelser af sulfider i kalksedimenterne på Sjælland (Knudsen, 1999).

4.3.6.3 Jern og nikkel i sedimentet bestemt med dithionitekstraktioner

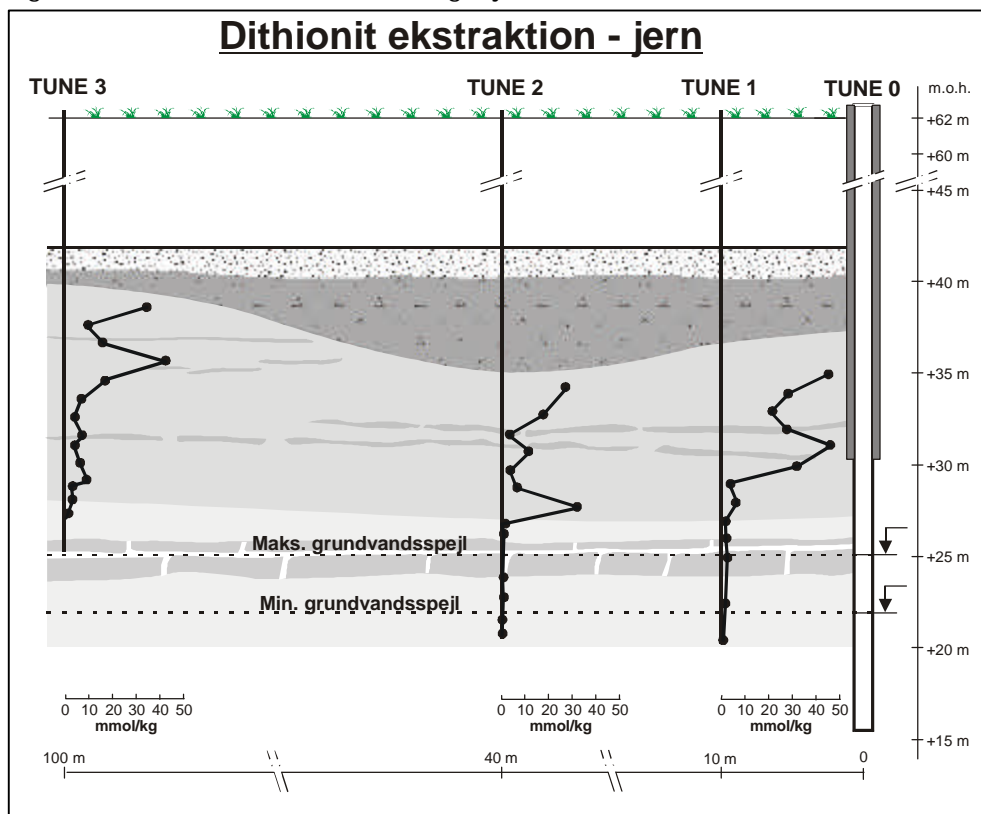
Ved ekstraktionen af sedimenterne fra de tre borerer med dithionit blev der påvist koncentrationer af nikkel i den ekstraherbare del af sedimentet på op til 200 µmol/kg (figur 25). Derudover blev der påvist relativt store mængder jern, op til 50 mmol/kg sediment (figur 26) og aluminium i koncentrationer på op til 2 mmol/kg (figur 27). Ved ekstraktionerne blev der også frigjort små koncentrationer af mangan og silicium (se bilag D).

Sedimenternes indhold af hvad man kan kalde letopløselig nikkel er bestemt med en dithionitekstraktion, som er en vådkemisk analysemetode (Mehra & Jacobson, 1960). Denne type ekstraktion er udviklet til at ekstrahere især oxider af jern og eventuelt mangan, som især kan binde store mængder nikkel. Denne ekstraktion kan måske også opløse lerminerale, og der er derfor analyseret for aluminium og silicium i ekstraktionsvæsken. Denne analysemetode giver således ikke hele indholdet af nikkel i bjergarten, ligesom den heller ikke giver indholdet af nikkel i pyrit. Indholdet af nikkel i pyrit er bestemt ved mikrosondeanalyse (afsnit 4.3.6.2). Dithionitekstraktionen påvirker formentlig ikke kalksedimenternes mineraler, som hovedsagelig er lavmagnesiumcalcit.

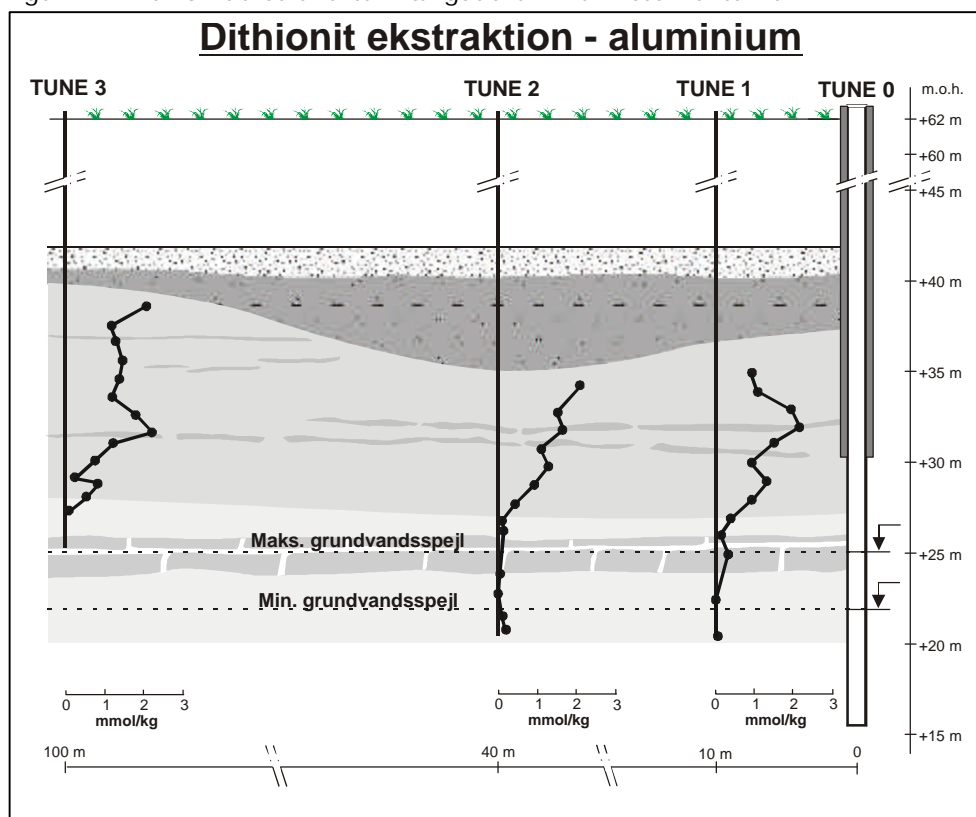
Figur 25. Dithionit ekstraherbar mængde nikkel i sedimenterne



Figur 26. Dithionit ekstraherbar mængde jern i sedimenterne.



Figur 27. Dithionit ekstraherbar mængde aluminium i sedimenterne

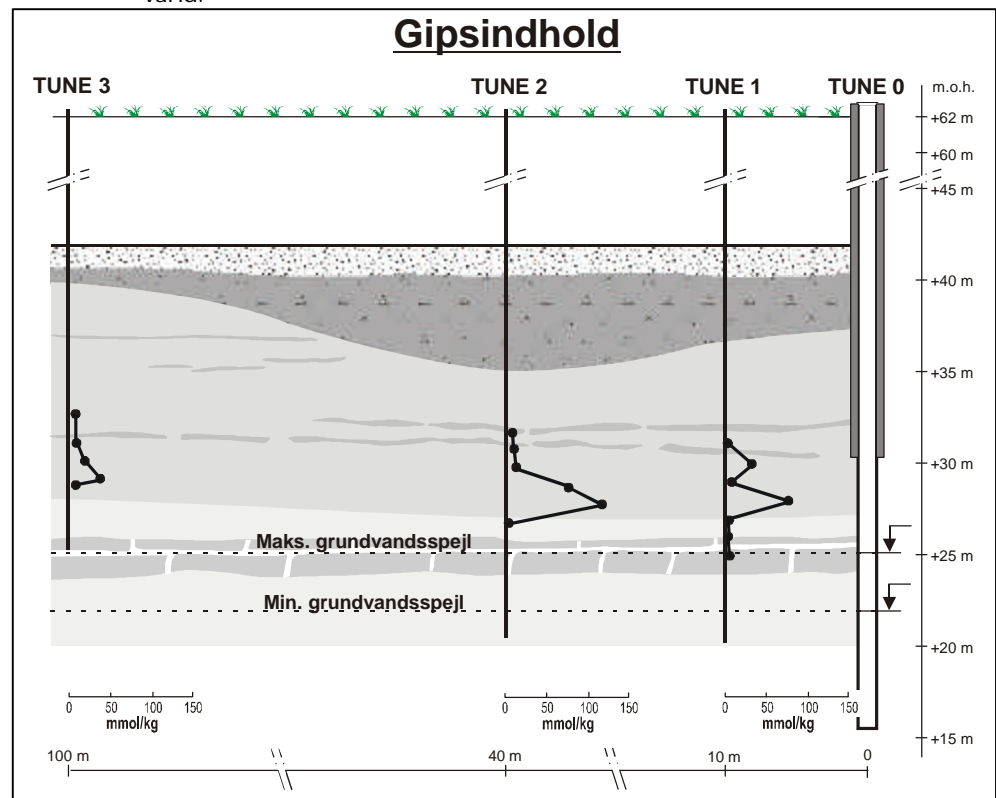


4.3.6.4 Gips i sedimentet

Sedimenternes indhold af gips er bestemt i de dybdeniveauer, hvor beregninger viste, at der var nær mætning med hensyn gips i porevandet (jf. bilag E). Resultaterne af gipsbestemmelserne fremgår af figur 28. Det ses, at der er påvist gips i den nedre del af Grønsandskalken, hvor der forekommer de højeste koncentrationer af sulfat i porevandet. Mængden af gips i denne relativt begrænsede zone kan opgøres til at være 50-100 mmol/kg.

Det skal bemærkes, at de påviste koncentrationer af gips er langt større end de påviste koncentrationer af pyrit. Dette kan forklares med to forhold. For det første kan dette skyldes, at hovedparten af den oprindelige mængde pyrit er bortoxideret i den undersøgte zone, tæt på boringen. En anden forklaring kan være, at bestemmelsen af pyrit i disse sedimenter kvantitativt ikke er repræsentativ, på grund af en stor variation i koncentrationerne af pyrit. Det afgørende i denne sammenhæng er, at der er påvist gips i sedimentet, hvilket støtter ligevægtsberegningerne, som viser, at vandet er i ligevægt med gips.

Figur 28. Beregnede gipsindhold i sedimentet baseret på udvaskning med destilleret vand.



4.4 Tolkning og model for frigivelse af nikkel ved Tune

I bearbejdning af data vil der i første omgang blive taget udgangspunkt i undersøgelsen ved Tune, idet disse data giver bedre mulighed for forståelse af de mekanismer, som kontrollerer nikkelfrigivelsen, og samtidig kan der opstilles en mere kvantitativ model, hvormed det er muligt at vurdere betydningen af de enkelte delprocesser.

4.4.1 Det af barometerånding påvirkede område ved boring 207.2638 i Tune

De beregnede volumener af den indblæste atmosfæriske luft gennem boring 207.2638 i Tune, kan benyttes til at beregne indtrængningsdybden, og dermed det område i den umættede zone, som påvirkes af gasstrømningen.

Det fremgår af figur 21B, at i hændelserne, hvor der forekommer en trykstigning af kort varighed, indblæses typisk 100-200 m³ atmosfærisk luft gennem pumpeboringen. Ved de længerevarende trykstigninger indblæses op mod 1.500 m³ atmosfærisk luft i den umættede zone. Det ved indblæsning påvirkede område i den umættede zone kan beregnes ud fra en antagelse om den effektive porøsitet i den umættede zone. Da det er vist, at matrix i bjergarten er tæt på mætning, vil gasstrømningen kun kunne foregå i åbne sprækker, og dette vil typisk udgøre få procent af det samlede bjergartsvolumen (Jakobsen, 1991).

Det fremgår af tabel 8, at ved effektive porøsiteter på 2-3 % vil det påvirkede område under korterevarende indblæsningshændelser være omkring 10-20 meter fra boringen, mens det ved længerevarende indblæsningshændelser kan være op til 50 m fra boringen. Kun ved effektive porøsiteter i den umættede zone på ned mod 0,5 vol. % kan de observerede indblæsningshændelser påvirke områder på op mod 100 meter fra pumpeboringen. Såfremt umættet zone kun er 5 meter tyk vil påvirkingsradius i ovenstående tabel skulle multipliceres med en faktor 1,4.

Tabel 8. Påvirkingsradier ved barometerånding

0.5	25 meter	35 meter	97 meter
1.0	18 meter	25 meter	69 meter
2.0	13 meter	18 meter	49 meter
3.0	10 meter	15 meter	40 meter

Der er forudsat en mægtighed af umættet zone på 10 meter

Det skal pointeres, at ovenstående beregninger gælder den fysiske transport af molekyler (ilt) ind i den umættede zone. Trykforplantningerne bevæger sig længere væk fra boringen, som vist på figur 21b.

Vurderingerne vedrørende det påvirkede område i den umættede zone kan yderligere udbygges ved at betragte de observerede variationer i den kemiske sammensætning af den udstrømmende poreluft (jf. figur 21B og 21C).

Ved de mindre trykfald den 5. og 6. april 2002 udblæses der henholdsvis 136 og 178 m³ poreluft gennem Tune 0 (207.2638). Det ses, at indholdet af ilt i den udblæste poreluft falder til et niveau på 15-18 vol.%, hvilket svarer til niveauet i boring T1, 10 meter fra pumpeboringen, inden de atmosfæriske trykfald fandt sted. Tilsvarende ses, at ved de længerevarende udblæsninger reduceres iltindholdet i den udstrømmende poreluft til niveauer, som svarer til niveauer ved boring T2, som er placeret i en afstand af 40 meter fra pumpeboringen. Årsagen til, at tilsvarende vurderinger er vanskeligere at gennemføre med kuldioxid skyldes den større opløselighed af kuldioxid i vand end ilt, hvilket medfører en langsommere reaktion på ændringer i gassens sammensætning.

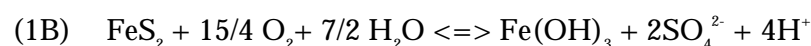
På baggrund af de længerevarende udblæsningshændelser kan det beregnes, at den effektive porøsitet i den umættede zone omkring boringen ved Tune må være omkring 3 vol. %.

Observationerne fra undersøgelsen ved Tune og ovenstående beregning viser, at det påvirkede område i den umættede zone omkring pumpeboringen her maksimalt må være op mod 100 meter fra boringen. Den zone, hvor der fysisk sker en udskiftning af gasmolekyler ved de atmosfæriske trykændringer er imidlertid mindre, og den er sandsynligvis næppe meget større end i gennemsnit 50-60 meter fra boringen. Ilten kan imidlertid transporteres længere ud fra pumpeboringen, og dette skyldes en kombination af dispersion under den advektive transport, samt diffusion på grund af en stor koncentrationsgradient i poreluftens iltindhold. Det forhold, at iltindholdet ved Tune 3 ikke er påvirket af de atmosfæriske trykvariationer, og strømmingen ind i den umættede zone, kan kun forklares med en sådan transportmekanisme. Endelig kan det nævnes, at det forhold, at der er påvist forhøjede koncentrationer af sulfat i porevandet i den umættede zone helt ud ved Tune 3 også viser, at der rent faktisk foregår en iltransport helt ud i denne afstand, selvom den ikke er advektivt betinget. Hvor meget længere ud iltransporten foregår er vanskeligt at afgøre, men næppe mere end 10-20 meter, idet ilten konstant bliver brugt ved oxidationen af pyrit, og da iltkoncentrationen ved Tune 3 kun er omkring 1-2 vol.%.

4.4.2 Produktionen af sulfat omkring boringen ved Tune

I den undersøgte periode i april 2002 var den samlede udstrømning fra pumpeboringen 5.251 m³, mens indstrømningen i samme periode var 5.195 m³. På baggrund af sammenhængen mellem trykændring og volumenflow jf. afsnit 4.2.2 og 4.2.4 kan der med udgangspunkt i data fra april 2002 beregnes et årligt volumenflow på 145.000 m³ (til sammenligning er tallet beregnet på data fra Tune boringen fra september-oktober 2001 = 201.000 m³/år; se tabel 5).

Ved en summation af de observerede udblæsningshændelser (figur 21B), med de observerede iltindhold (figur 21C), kan det årlige iltforbrug i den umættede zone beregnes til at være omkring 3.600 m³, hvilket svarer til 150.000 mol ilt. Ved anvendelse af reaktionsligning 1B kan det beregnes, at dette svarer til en produktion af 80.000 mol sulfat (foretages samme beregning i stedet på grundlag af tidsserien fra september – oktober 2001 = 100.000 mol/år).



Det fremgår af figur 22, at der i en afstand på op til 100 meter fra pumpeboringen dannes porevand i den umættede zone, som er i ligevægt med gips. Det vil sige, at det udvaskede porevand til grundvandet har en koncentration af sulfat på omkring 20 mmol/l (2.000 mg/l). Infiltrationen i denne del af landet er overslagsmæssigt 100 mm/år. Grundvandsdannelsen i en zone på 100 meter ved boringen er derfor omkring 3.150 m³/år. Den samlede udvaskning af sulfat i en zone på 100 meter omkring boringen er derfor 63.000 mol.

Da der i dag årligt oppumpes omkring 32.000 mol sulfat fra boringen (30.000 m³/år med sulfatkoncentration på 108 mg/l), hvoraf i hvert fald halvdelen (50 mg sulfat/l) skyldes baggrundskoncentration af sulfat, må der udfældes omkring 50.000 mol sulfat som gips i den umættede zone. Hvis udfældningen havde været konstant i boringens 26 års levetid, skulle der være udfældet omkring 1,3 mio. mol gips i den umættede zone. Det fremgår af figur 28, at der i de nederste ca. 4 meter af Grønsandet er udfældet omkring 20-30 mmol gips pr. kg sediment i en afstand på op til 40 meter fra pumpeboringen, mens der er mindre mængder gips længere væk fra boringen. Den samlede mængde gips kan overslagsmæssigt beregnes til at være omkring 2 mio. mol i en zone

på op til 40 m fra boringen. Det forhold, at der er større mængder gips i sedimentet end beregnet ud fra den nuværende produktion, indikerer, at der som forventet førhen er udfældet mere gips pr. år (se også afsnit 4.5).

Sammenfattende viser den opstillede massebalance for sulfat, at der årligt produceres mere sulfat ved det givne forbrug af ilt end der fjernes ved op-pumpning. Den overskydende sulfat udfældes som gips, og der er da også påvist gips i den umættede zone omkring boringen. Den påviste mængde gips i den umættede zone viser, at udfældningen i dag er mindre end tidligere. Gips sætter en øvre grænse for porevandet indhold af sulfat, så der i det udvaskede porevand er omkring 20 mmol/l (2.000 mg/l). Denne sulfatophobning i form af gips er letopløselig i vand, så hvis grundvandspejlet hæves vil gipsen opløses, hvorved der tilføres grundvandet sulfat.

4.4.3 Fjernelse af pyrit i den umættede zone omkring boringen

En følge af det påviste forbrug af ilt i den umættede zone må være, at pyrit og andre sulfider over tid vil forsvinde fra sedimenterne. Fordelingen af pyrit i sedimenterne omkring boring 207.2638 ved Tune tyder på, at pyrit først bliver opbrugt tæt på boringen, og at det efterfølgende vil forsvinde i større afstande, hvor iltens sjældnere kommer ud, eller hvor iltens tilstedeværelse er betinget af diffusion. Tæt på boringen er oxidationen af pyrit formentlig styret af reaktionskinetik, mens den længere fra boringen er styret af transporten ved diffusion af ilt til de pyritholdige lag.

Med det nuværende årlige forbrug af ilt ved Tune på omkring 150.000 mol, som estimeret ud fra den detaljerede måleserie fra april 2002, bliver der som et gennemsnit i dag (2002) årligt fjernet omkring 40.000 mol pyrit i den umættede zone (reaktionsligning 1B). Hvis der regnes med et påvirket område på 100 m fra boringen, svarer dette i gennemsnit til en årlig fjernelse af 80 μmol pyrit/kg (bulkdensitet 2,65 kg/l; porøsitet på 50 %; umættet zone på 10 meter). Dette skal sammenlignes med den påviste nuværende mængde pyrit i sedimenterne på 100 μmol /kg. Ud fra denne gennemsnitbetragtning skulle pyritkornene således være totalt bortoxideret om ganske få år. Det ses da også, at nogle steder er al pyrit praktisk taget oxideret væk, hvilket er mest udtalt tæt på boringen. I enkelte horisonter er der imidlertid stadig mellem 250 og 650 μmol /kg pyrit tilbage. Variationen i sedimenternes indhold af pyrit er derfor meget stor, og det er således vanskeligt sikkert at bestemme den resterende tid, før al pyrit vil være totalt oxideret bort.

Den nuværende oxidation af pyrit må imidlertid være beskeden sammenlignet med tidligere i boringens historie. Denne konklusion støttes af den observation, at der i sedimenterne er udfældet en betydelig større mængde svovl som gips end det nuværende indhold af svovl i den tilbageværende pyrit (se også afsnit 4.5).

4.4.4 Frigivelse og binding af nikkel omkring boringen ved Tune

I området op til 100 meter fra pumpeboringen 207.2638 (Tune 0) er der påvist forhøjede koncentrationer af nikkel i porevandet (figur 23). Over vandspejlet er der påvist op mod 40 $\mu\text{g/l}$ i porevandet, og omkring vandspejlet er der påvist koncentrationer på op mod 200-400 $\mu\text{g/l}$. I en undersøgelsesboring 207.3707 som er lokaliseret 800 m ca. nedstrøms for 207.2638, er der påvist sulfat i koncentrationer på 69 mg/l, nitrat på 17 mg/l, og nikkel i en koncentra-

tion på 4 µg/l (Roskilde Amt, 2002). Magasinet er dette sted artesisk. Resultaterne viser, at nikkelbelastning ikke generelt er et vandkvalitetsproblem i Tune.

De forhøjede koncentrationer af nikkel omkring grundvandsspejlet i Tune 1 til 3 skal sandsynligvis forklares med det stigende vandspejl, der skyldes stop af oppumpningen og årstidsbetinget stigning i grundvandspejlet. Det er netop i denne just vandmættede zone, at de meget høje koncentrationer af nikkel optræder.

Som nævnt i kapitel 2 vil nikkel - frigjort som følge af oxidation af pyrit - efterfølgende blive adsorberet til sedimenterne, herunder især lerminerale, oxider af jern og mangan, samt calcit.

I Grønsandet findes det grønne lermineralet glaukonit, som kan adsorbere sporelementer såsom nikkel (Smith et al., 1996). Glaukonit er et tre-lags lermineral (et såkaldt 2:1 lermineral), der per enhedscelle indeholder to lag af tetraedre, som hovedsageligt består af silicium (Si^{4+}) og i mindre omfang aluminium (Al^{3+}), og ét mellemiggende oktaederlag, hovedsageligt med jern (Fe^{2+} og Fe^{3+}), aluminium (Al^{3+}) og magnesium (Mg^{2+}). Kalium (K^+), natrium (Na^+) og calcium (Ca^{2+}), optræder oftest imellem lagene i mineralet på grund af ukompenserede ladninger i tetraeder- og oktaederlagene. Det er også imellem tetraeder- og oktaederlagene samt på den hydroxylerede overflade af mineralet, man forestiller sig, at nikkel kan blive bundet (Sposito, 1984).

Glaukonits kemiske formel er meget varierende, men kan beskrives med den generelle formel:



Ved ekstraktionerne med dithionit (figur 25) er der påvist nikkel i sedimentet, og det ses, at der ved denne ekstraktion frigøres mere nikkel fra Grønsandet end fra Danien kalken. Ved denne ekstraktion reduceres Fe^{3+} , og der frigøres, foruden Fe i koncentrationer på omkring 50 mmol/kg, også nikkel i koncentrationer på op til 200 µmol/kg, aluminium i koncentrationer på op til 2 mmol/kg samt meget små mængder af mangan og silicium (ikke vist). Dette tyder på, at den frigjorte nikkel ved ekstraktionen er bundet til jern i oktaederlagene i glaukonit og/eller til jernoxider, som er sammenvokset med leret.

Hvis man sammenligner den mængde nikkel, som findes i porevandet (figur 23), med den mængde som kan ekstraheres med dithionit fra sedimentet i Grønsandet (figur 25), ses det, at langt den største mængde nikkel i den umættede zone er bundet i sedimentet. At dette er tilfældet, kan anskueliggøres ved at betragte et vilkårligt delvolumen på 1 m³ af den stort set vandmættede matrix. Da porøsiteten af sedimenterne er omkring 40 %, vil der i et sådant system under mættede forhold være 0,4 m³ porevand og 0,6 m³ sediment. I porevandet er der typisk omkring 40 µg nikkel/l, hvilket samlet for systemet på 1 m³ er 16.000 µg nikkel, eller omkring 275 µmol nikkel pr. m³. I sedimentet er der i Grønsandskalken typisk påvist nikkel i koncentrationer mellem 50 og 100 µmol/kg. Med en gennemsnitskoncentration på 75 µmol/kg, vil der i 0,6 m³ sediment (1.600 kg ved en korndensitet på 2,65 kg/l), være bundet 120.000 µmol nikkel/m³, eller betydelig større mængder end i vandfasen. Det kan ikke udelukkes, at noget af denne nikkel ikke oprindeligt kommer fra pyrit, men fra andre mineraler i sedimentet.

På M&R DTU er der gennemført laboratoriearbejde med sorption af nikkel på rene glaukonitminerale. Resultater fra disse forsøg viser, at ved en lige-

vægtkoncentration af nikkel i vandfasen på henholdsvis 18 µg/l, 26 µg/l og 64 µg/l, påvises der sorptioner på henholdsvis 88 %, 91 % og 89 % af den samlede mængde nikkel. Usikkerheden på disse bestemmelser vurderes at være omkring 3-4 %. Det kan derfor konkluderes, at adsorption af nikkel på glaukonit ved grundvandsrelevante koncentrationer er omkring 90 %.

Hvis man betragter fordelingen af nikkel i porevandet (figur 23), ses der som nævnt ovenfor relativt store koncentrationer i porevandet - i kalken fra Danien - omkring vandspejlet, mens den mængde nikkel, der kan ekstraheres med dithionit fra denne zone er ubetydelig (figur 25). Vandets kemiske sammensætning tyder på, at der kan være indarbejdet betydelige mængde nikkel i calcitminerale i kalken, men det har ikke været inden for dette projekts tidsramme at undersøge dette yderligere.

De høje koncentrationer af nikkel i toppen af grundvandsspejlet kan næppe forklares med en transport ind til boringen fra en mere fjern kilde, da oxidationen af pyrit er påvist at foregå lokalt omkring boringen. Det er også vist, at de i større afstande fra boringen forekommer lave koncentrationer af nikkel (Roskilde Amt, 2001). De høje koncentrationer af nikkel skal derfor snarere forklares med en frigivelse fra sedimentet ved det stigende vandspejl.

Grundvandet fra filtrene sat i den mættede zone ved Tune 1 og Tune 2 indeholder nitrat, hvilket viser, at magasinet indeholder en oxideret vandtype. Der kan således ikke være opløst Fe^{2+} i vandet. Den redoxproces mellem jern og mangan, som var årsagen til den sekundære frigivelse af nikkel i Beder magasinet ved Århus (beskrevet i kapitel 2), er derfor ikke en sandsynlig forklaring på de høje koncentrationer af nikkel ved boringen i Tune.

Frigivelse af nikkel omkring grundvandsspejlet kan i stedet for skyldes frigivelse fra calcit, hvori nikkel er indbygget. Denne proces er tidligere beskrevet i laboratorieforsøg (Zachara et al., 1996), men den er imidlertid endnu ikke påvist i naturlige grundvandssystemer. Om denne proces er grunden til frigivelsen af nikkel ved Tune kan eftervises ved kontrollerede laboratorieforsøg, hvor der foretages en let opløsning af calcitminerale med en syre.

4.5 Varigheden af pyritoxidation fra boringer med barometerånding

4.5.1 Forbrug af O_2 og produktion af CO_2 i umættet zone

Som gennemgået i afsnit 4.2 er der påvist barometerånding i tre af de fem undersøgte boringer. Resultaterne af overvågningen af gassammensætningen af den indblæste og udblæste luft, som funktion af strømningsretningen og tiden, er vist i bilag G.

På figurerne er for hver udblæsningsperiode summeret den manglende O_2 i m^3 i den udblæste poreluft i forhold til i atmosfærisk luft, og tilsvarende øgningen af CO_2 i forhold til i atmosfærisk luft.

Under en udblæsningshændelse stiger koncentrationen af CO_2 gradvist, mens O_2 -indholdet gradvist falder. Korte og svage udblæsningsperioder resulterer i små fald i O_2 -indhold og små stigninger i CO_2 -indhold, mens langvarige og kraftige udblæsninger forårsager væsentligt højere CO_2 -indhold og lavere O_2 -indhold (eks. udblæsningen den 30. sep. - 1. okt. 2001 i 207.2638).

Ved ændring til indblæsning stiger indholdet af O₂ stort set momentant, mens CO₂-indholdet falder. Den forsinkelse der kan iagttages i stigningen og faldet i indholdet af henholdsvis ilt og kuldioxid, ved tilbagevenden til indblæsning af atmosfærisk luft, skyldes, at der i boringernes overbygninger (tørbrøndene) er et reservoir af iltforarmet og kuldioxidberiget luft, der først skal udskiftes.

I tabel 9 er vist hovedtal for iltforbruget og kuldioxidproduktionen i måleperioderne. Det fremgår af tabel 9, at forholdet mellem produceret kuldioxid og forbrugt ilt varierer. Jf. reaktionsligning 1B og 2 i afsnit 2,2 er det teoretiske forhold mellem produceret CO₂ og forbrugt O₂ ved fuldstændig oxidation af pyrit 8:15 (0,53:1). Især i boringerne i Tårnby og Brøndby ”mangler” altså kuldioxid i den udblæste luft i forhold til det teoretisk forventede. I modsætning her til er kuldioxid:iltforholdet i den udblæste luft i 207.2638 fra Tune næsten lig det forventede.

Tabel 9. Målte koncentrationer, forbrug og produktion af O₂ og CO₂ i måleperioderne

DGUnr.	Boringens alder år	Min. målt O ₂ vol.%	Max. målt CO ₂ vol.%	O ₂ -forbrug i måleperioden m ³	O ₂ -forbrug pr. m ³ udblæst luft ¹⁾	CO ₂ pr. m ³ udblæst luft ¹⁾	CO ₂ :O ₂ forhold
208.68b	68	14,3	2,1	12,4	27 l	10 l	0,37:1
207.2753	17	4,3	4,0	5,5	92 l	25 l	0,27:1
207.2638	26	10,0	4,2	190	43 l	21 l	0,48:1

¹⁾ Forbruget eller produktionen af henholdsvis ilt og kuldioxid i måleperioden divideret med sum af udblæsningen i måleperioden (fra tabel 4)

Den kuldioxid, der mangler i den udblæste poreluft, er sandsynligvis fjernet, opløst i det grundvand der nedsiver inden for påvirkningsradius af barometerændingen. Fjernelse af CO₂ ved opløsning vil især få betydning for forholdet mellem produceret CO₂ og forbrugt O₂ pr. m³, hvor forholdet mellem produceret kuldioxid, og den vandmængde der infiltrerer gennem umættet zone inden for påvirkningsradius af barometerændingen, er lille, eller med andre ord hvor den effektive luftfyldte porøsitet er lille.

4.5.2 Kvantificering af pyritoxidationen og nikkelfrigivelsen

Ud fra den opnåede forståelse af processerne forbundet med barometerænding, kan data fra undersøgelserne ved Tårnby og Brøndby inddrages i en generel model for varigheden af oxidationen af pyrit og dermed nikkelfrigivelsen omkring boringer med barometerænding.

På baggrund af tallene i tabel 9 og tabel 5 er det muligt at kvantificere pyritoxidationens størrelse og den tilhørende nikkelfrigivelse på årsbasis. Beregningsresultaterne og forudsætningerne er vist i tabel 10.

Tabel 10. Pyritoxidationens hovedtal på årsbasis

DGUnr.	Boringsejer	O ₂ -forbrug m ³ /år ¹⁾	O ₂ -forbrug mol/år ²⁾	Oxideret mængde pyrit kg/år ³⁾	Sulfatproduktion kg/år ³⁾	Nikkelfrigivelse kg/år ⁴⁾
208.68b	Tårnby Vf.	468	20.000	640	1.000	0,13 - 1,9
207.2753	Brøndby Vf.	230	10.000	320	500	0,06 - 0,9
207.2638	Tune Vf.	4.330	190.000 ⁵⁾	6.030	9.730	1,2 - 17,8

¹⁾ Beregnet på årsbasis ved at ekstrapolere O₂-forbruget i den udblæste luft i måleperioden (tabel 9) til et helt år ud fra tal for udblæsningens størrelse på årsbasis (-1/2-delen af det årlige fra tabel 5)

²⁾ Der er forudsat et rumfang på 23 l pr. mol O₂ ved en middel gastemperatur på 9 grad. C.

³⁾ Der er forudsat fuldstændig oxidation af pyrit jf. reaktionsligning 1B i afsnit 2.2.

⁴⁾ Der er forudsat et indhold af nikkel i pyrit på mellem 0,4 og 6 mmol Ni/mol FeS₂ (denne undersøgelse og Knudsen, 1999)

⁵⁾ Beregnet på baggrund af måleserien fra september-oktober 2001

Det årlige forbrug af ilt er ved Tune, baseret på den første måleserie i september-oktober 2001, beregnet til at være omkring 190.000 mol/år. Tilsvarende kan der for Tårnby og Brøndby beregnes årlige O_2 -forbrug på henholdsvis 20.000 mol/år og 10.000 mol/år. Det årlige forbrug af ilt i boringen ved Tårnby er således en faktor to større end i boringen ved Brøndby, og dette er på trods af, at barometerændingen i Tårnby er cirka en faktor syv større (tabel 5). Forskellen i barometerændingens størrelse opvejes imidlertid delvist af et væsentligt større iltforbrug pr. m^3 udblæst poreluft (en faktor tre) i boringen fra Brøndby (jf. tabel 9).

Ved anvendelse af reaktionsligning 1B kan oxidationen af pyrit ved Tårnby og Brøndby ud fra de opgjorte iltforbrug opgøres til henholdsvis 640 kg/år og 320 kg/år. Til sammenligning kan den årlige oxidation af pyrit ved Tune opgøres til at være 5.000 og 6.000 kg/år ved de to måleperioder i henholdsvis september-oktober 2001 og april 2002 (tabel 10).

Den frigjorte mængde nikkel ved oxidationen af pyrit i de tre boringer kan beregnes ud fra antagelser om indholdet af nikkel i pyrit i kalkaflejringerne. Knudsen (1999) har i sin undersøgelse af nikkel i sulfider i Køge Bugt området undersøgt sedimentter fra en række boringer fra forskellige kalktyper, og resultaterne fra disse undersøgelser kan sammen med de fundne nikkellindhold i pyritten fra Tune, benyttes til at overslagsberegne den mulige nikkelfrigivelse.

Knudsen (1999) opgiver, at der i framboidal pyrit i gennemsnit er 6 mmol Ni/mol FeS_2 , hvilket svarer til en vægtprocent på 0,3. I euhedral pyrit finder Knudsen (1999) et betydeligt lavere nikkellindhold på i gennemsnit 0,04 vægtprocent. Til sammenligning er der ved undersøgelsen i Tune fundet gennemsnitlige nikkellindhold på mellem 0,02 og 0,06 vægtprocent i sulfidminerallerne (jf. tabel 6). I gennemsnit er der fundet omkring 0,04 vægtprocent nikkel i sulfidminerallerne. Samlet må man således forvente et nikkellindhold i sulfiderne i Køge Bugt området på 0,02-0,3 vægtprocent. Dette er en variation på en faktor 15, som sandsynligvis illustrerer den naturlige heterogenitet i sedimentterne i Køge Bugt området.

På baggrund af disse nikkellindhold i pyritten, samt de mængder pyrit der oxideres som følge af barometerændingen, kan det som angivet i tabel 10 beregnes, at der årligt sker frigivelse af nikkel på mellem 0,06 kg/år og 18 kg/år pr. boring. Dette er den totale mængde frigjort nikkel på årsbasis. Som det er påvist i afsnit 4.4.4, er det kun en mindre del, som vil forekomme i grundvandet. Den resterende vil blive bundet til sedimentet.

Det kan som et forsigtigt skøn antages, at omkring 5 % af den frigjorte nikkel i første omgang tilføres grundvandet, jf. afsnit 4.4.4. De beregnede mængder frigjort nikkel svarer derfor til en forhøjelse af nikkellindholdet med 20 μg Ni/l i en vandmængde på mellem ca. 150 og 45.000 m^3 /år. Det er således potentielt en meget stor vandmængde, der er truet af nikkelforurening, ved den pyritoxidation der finder sted ved barometerænding i de tre boringer.

4.5.3 Påvirkningsradius ved barometerændingen og det tidslige aspekt ved pyritoxidationen

I bilag H er vist tabeller, hvori der er udført overslagsmæssige beregninger af betydningen af barometerændingen i de tre boringer for det tidslige aspekt ved

pyritoxidationen. Der er tale om en illustration af "worst-case", hvorfor der er taget udgangspunkt i Knudsens (1997;1999) værdier for indhold af pyrit i kalken og af nikkel i pyritten.

Forudsætningerne fremgår af bilagene. Helt afgørende for beregningsresultaterne er skønnet over den effektive luftporøsitet, indholdet af pyrit i det påvirkede bjergartsvolumen samt indholdet af nikkel i pyritten.

Den effektive luftporøsitet er den del af den totale porøsitet, der aktivt deltager i den advektive gastransport i den umættede zone. På baggrund af skøn over luftfyldt effektiv porøsitet; volumen af en "typisk" ind-/udblæsning (jf. tabel 5) og tykkelsen af umættet zone, kan en "typisk" påvirkningsradius beregnes. I tabel 11 er vist de væsentligste beregningsresultater.

Tabel 11. Tidshorisonter for pyritoxidationen

DGUnr.	Anslået luftfyldt porøsitet %	"Typisk" påvirkningsradius ¹⁾ m	"Ekstrem" påvirkningsradius ¹⁾ m	Pyritmasse inden for "typisk" påvirkningsradius ton	Tidshorisont for nikkelfrigivelsen ²⁾ år
208.68b	0,5-1	26-36	70	25-100	40-160
207.2753	0,5-1	16-23	42	4-16	12-50
207.2638	1-3	35-61	110	50-300	8-50

¹⁾ Beregnet på basis af tabel 5
²⁾ Ved oxidation af al pyrit i umættet zone inden for "typisk" påvirkningsradius

For borerne i Tårnby og Brøndby er der skønnet en ret lille luftfyldt porøsitet på 0,5 til 1 %, idet umættet zone består af Daniens kalksandskalk, der i realiteten er en finkornet slamkalk med et stort indhold af skalfragmenter i silt-sandfraktionen. Bjergartens store indhold af slam betinger, at den kapillære stighøjde må forventes at være så stor, at matrixblokkene imellem sprækkerne er 100 % vandmættede. Al effektiv luftporøsitet må derfor være knyttet til sprækker i kalken.

For boringen i Tune er der skønnet en noget større luftfyldt porøsitet på 1-3 % begrundet i konkrete målinger, som er omtalt i afsnit 4.4.1. Den højere luftfyldte porøsitet hænger sammen med, at en del af umættet zone udgøres af grovkornet Selandien grønsandskalk, og at umættet zone er stærkt opsprækket.

I figur 18 i afsnit 4.3.2 er vist kapillærtrykskurver for kalksandskalken og Grønsandskalken i boring 207.3697 i Tune, der støtter disse vurderinger.

Jf. tabel 11 er der beregnet påvirkningsradier for en typisk indblæsning på fra 16 til 61 meter. Med udgangspunkt heri og litteraturværdier for indholdet af pyrit i kalk (Knudsen, 1999) er der foretaget beregning, dels af mængden af pyrit der initielt er til stede (før barometerænding) inden for typisk påvirkningsradius, dels af hvor mange år det vil tage, at bortilte denne pyritmasse, såfremt al den forbrugte ilt (jf. tabel 10) blev anvendt inden for typisk påvirkningsradius.

Det fremgår, at tidshorizonten for fuldstændig pyritoxidation overslagsmæssigt er fra 8 til 160 år.

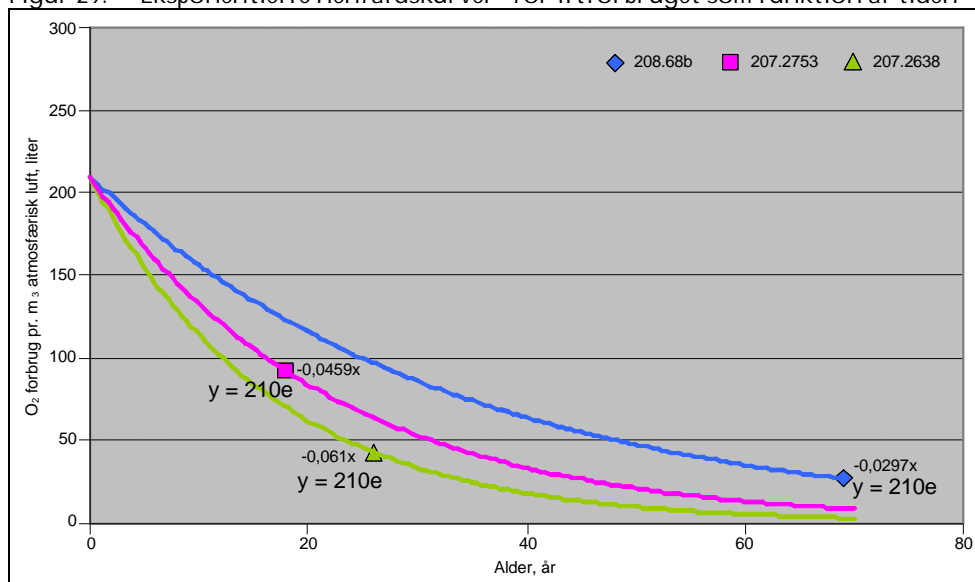
Tallene skal tages med forbehold af følgende årsager:

- Det iltforbrug der er anvendt til beregning af den årlige omsætning af pyrit er det målte nuværende iltforbrug, og det må antages, at iltforbruget tid-

ligere har været større (jf. figur 29). Det ses, at udviklingen i iltforbruget over tid, kan tilnærmes en eksponentiel henfaldskurve. Denne udvikling er resultatet af en række, indbyrdes afhængige faktorer, hvor de enkelte processers kvantitative betydning endnu ikke er helt klarlagt. Ved at anvende de nuværende iltforbrug bliver estimeret på pyritoxidationens levetid forlænget i forhold til de aktuelle forhold. Der introduceres en betydelig fejlkilde, når iltforbruget - målt et tilfældigt sted på henfaldskurven - benyttes til en lineær ekstrapolation af omsætningen af pyrit som funktion af tiden. Denne "fejl" er en af forklaringerne på, at tidshorizonten for pyritoxidationen bliver så lang for Tårnby boringens vedkommende (208.68b). Denne boring er gammel, og iltforbruget p.t. pr. m³ udblæst poreluft er derfor lille.

- Pyrit iltes ikke kun inden for typisk påvirkningsradius. Volumen af indblæsningsepisoderne varierer som funktion af lufttryksændringernes størrelse. Størrelsen af den tilgængelige pyritmasse er derfor op til fire gange større, idet ekstrem påvirkningsradius er næsten to gange større end typisk (jf. tabel 11).

Figur 29. "Eksponentielle henfaldskurver" for iltforbruget som funktion af tiden



Uanset alle forbeholdene giver overslagene en indikation af, at det trods alt er et overskueligt åremål hvori pyritoxidationen vil finde sted inden for det område, som eksponeres ved barometerændingen.

5 Vurderinger og perspektiveringer

Betydningen af barometerændingen for nikkelbelastningen af grundvandet i en regional sammenhæng, må vurderes i relation til de forhold, der skal være opfyldt, for at barometerænding og en primær nikkelfrigivelse vil finde sted. Disse forhold er:

- Der skal forefindes et gastæt dæklag over en umættet zone, som indeholder nikkelholdige sulfider.
- Der skal være et "hul" i dæklaget. Dette kan være en boring eller et naturligt geologisk vindue, hvor højpermeable lag findes ved siden af lavpermeable lag. Hullet kan også være skabt af gravearbejde.
- Såfremt det geologiske vindue er naturligt, skal der for relativt nyligt være etableret en umættet zone betinget af grundvandssænkning, da sulfiderne ellers for længst ville være bortoxideret ved en naturlig proces i postglacial tid.

Parallelt med ovennævnte primære frigivelse af nikkel, kan der forekomme en sekundær frigivelse af nikkel, der finder sted under følgende omstændigheder (jf. afsnit 2.3):

- Frigivelse af nikkel ved desorption fra mineraler som følge af ændringer i det grundvandskemiske miljø såsom: ændringer i pH, ændringer i redoxforhold eller ændringer i koncentrationen af andre ioner.
- Frigivelse af nikkel som følge af opløsning af mineraler som nikkel er udfældet med eller adsorberet til, for eksempel oxider af jern- og mangan eller måske calcit. Sådanne opløsninger vil også kunne ske som følge af ændringer i det grundvandskemiske miljø, såsom ændring i pH og redoxforhold.

Den sekundære nikkelfrigivelse er grundlæggende en konsekvens af en forudgående advektiv gastransport (barometerænding), hvor nikkel imidlertid i et vist omfang er tilbageholdt i umættet zone, og først frigives når de grundvandskemiske forhold tillader det.

Andre processer som kan medføre oxidation af sulfider, og frigivelse af nikkel er:

- Oxidation af pyrit under grundvandsspejlet ved reduktion af opløst ilt i grundvandet (reaktionsligningerne 1A eller 1B), eller som følge af reduktion af nitrat (reaktionsligning 4). Dette kan forekomme, hvor ilt og nitrat ikke reduceres i jordbunden, eller i den umættede zone af organisk stof, opløst reduceret jern eller pyrit.
- Oxidation af pyrit i pyritholdige, drænedede moseaflejringer, hvor der er advektiv eller diffusiv adgang for luftens ilt, og hvor der ikke findes et dæklag over grundvandsmagasinet.

I det følgende sammenlignes kvantitativt betydningen af de forskellige potentielle nikkelfrigivende processer, og dernæst gennemgås beregningernes grundlæggende forudsætninger i relation til projektområdets geologi, hydrogeologi og grundvandskvalitet. På dette grundlag beskrives, hvor det ud fra de i dette projekt opnåede data overordnet må antages, at den ene eller anden proces for nikkelfrigivelse er betydende.

Det skal pointeres, at en tilbundsgående regional analyse og beskrivelse af nikkelproblemerne årsag vil kræve en væsentligt grundigere gennemgang af (1)pejletidsserier, (2)analysetidsserier, (3)besigtigelse og tilstandsbeskrivelse af boringer, (4)kortlægning regionalt af placering af boresko/filtertop i forhold til både ro- og driftvandspejl, (5)kortlægning af gamle nedlagte boringer og brønde som mulige forbindelsesveje mellem umættet zone og atmosfæren, (6)kortlægning af vinduer i dæklag mv.

En sådan gennemgang af hele projektområdet er uden for målsætningen med denne undersøgelse, men de nævnte elementer bør indgå i undersøgelser af årsager til forhøjede nikkelinhold i grundvand fra konkrete boringer og/eller kildepladser.

5.1 Undersøgelser af nikkel i kalkmagasinerne

5.1.1 Tidligere undersøgelser

Med bekendtgørelse nr. 515 af 1988 om tilsyn med vandkvaliteten, indeholdende krav om analyse af grundvandet for indhold af nikkel, kom nikkelproblemerne i grundvandet i Køge Bugt området for alvor for dagen. I 1990'erne er der foretaget flere undersøgelser og vurderinger af årsager til forhøjede indhold af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne. Fælles for dem alle er fokus på en ret tydelig sammenhæng mellem sårbare grundvandsmagasiner, frit vandspejl i kalken og forhøjede indhold af nikkel, men uden konkret undersøgelse og dokumentation af en transportmekanisme for ilt til den umættede zone over det frie vandspejl (Boesen, 1991; Pratt, 1992; Roskilde Amt, 1993; Brøndby Kommune et. al., 1995; Koscianski & Brandt, 1996).

Også muligheden for nikkeltilførsel til grundvandsmagasinet ved oxidation af nikkelfoldig pyrit i tørlagte - ved dræning eller vandindvinding - tørveaflejringer er nævnt som en mulig forklaring – fx. Københavns Vands kildepladser "Damhussøen", "Vardegård", "Spanager" og "Ejby" samt kildepladser langs Nybølle Å-Hove Å. Nikkel bindes imidlertid kraftigt til organisk materiale, og der mangler således forklaringer på transporten af nikkel fra tørveaflejringerne til grundvandsmagasinet (Boesen, 1991; Pratt, 1992; Københavns Amt, 1995). Ved Spanager kildeplads findes der høje koncentrationer af sulfat uden for moseområderne, og transporten af ilt til pyritholdige lag foregår her advektivt gennem de højpermeable sandlag i Ejby og Køge Ås, som ligger umiddelbart nord og syd for kildepladsen (Larsen & Postma, 1996).

I Københavns Amt (1995) konkluderes, at problemerne med nikkel overvejende findes i områder med frit vandspejl, samt hvor pyritholdige moseaflejringer udsættes for dræning, og hvor det primære grundvandsmagasin samtidigt er sårbart (tynde eller ingen morænelerslag). Derimod ses ingen afgørende sammenhæng mellem nitrat og forhøjede nikkelinhold. Roskilde Amt (2002) har nyligt udarbejdet en rapport, hvori en af konklusionerne er, at nikkel også optræder i forhøjede koncentrationer i områder, hvor grundvandspejlet ikke er afsænket ned i det primære grundvandsmagasin. Forhøjede nik-

kelindhold i disse områder tilskrives nikkelfrigivelse fra pyrit med nitrat som oxidationsmiddel.

5.1.2 Nikkel og pyrit i kalkmagasinerne

Med henblik på undersøgelse af om der er en sammenhæng mellem forekomst af nikkel i grundvandet og særligt nikkel- og pyritindholdige geologiske lag i kalken, har Roskilde Amt, Københavns Amt, Storstrøms Amt og Københavns Vand (Københavns Energi) udført en række undersøgelser af nikkel og pyritindholdet i kalken (Koscianski & Brandt, 1996; Knudsen & Nygård, 1996; Knudsen, 1997; 1999). Undersøgelserne omfatter bestemmelse af nikkelinholdet i bryozokalk og Skrivekridt samt identifikation af flere særligt nikkelholdige sulfider knyttet til bestemte horisonter i Danienkalken. Det påpeges, at såfremt de særligt nikkelholdige sulfider oxideres, vil nikkelfrigivelsen være en faktor 10 større end ved oxidation af pyrit med et normalt nikkelinhold. Således er ca. 30 % af al nikkel i den undersøgte Danien lagserie knyttet til 5 % af lagserien (Knudsen, 1999).

Tabel 12. Karakterisering af de forskellige enheders nikkel- og pyritindhold

Enhed	Pyritindhold mg/kg sediment	Nikkel i pyrit mmol Ni/mol FeS ₂	Nikkel mg/kg sediment
Selandien Grønsand (denne undersøgelse)	0,0007 - 70	c. 0-9	2-13 ⁴⁾
Danien kalk (denne undersøgelse)	0,0004 - 9	-	0,1-4 ⁴⁾
Lag ca. ved top af bryozokalk			65 ¹⁾
Danien bryozokalk	500 - 1000 ¹⁾	5-6 ³⁾	6,5 ¹⁾
Lag ca. 10 m over top af Skrivekridt			65 ¹⁾
Maastrichtien Skrivekridt			2-4 ²⁾

¹⁾Knudsen (1997) side 9

²⁾Aflæst fra figur 3 i Knudsen (1999) og figur 4 i Knudsen (1997)

³⁾Framboidal pyrit: tabel 3 i Knudsen (1999); side 10 i Knudsen (1997)

⁴⁾Dithionitekstraherbar nikkel; se afsnit 4.3.6.2.

På baggrund af disse undersøgelser samt nærværende undersøgelse er indholdet af pyrit og nikkel fastlagt i de forskellige kalklithologier. Resultaterne er generaliseret som vist i tabel 12. Det skal understreges, at resultaterne er dækkende for de prøver og lag, der konkret er foretaget undersøgelser af. Der foreligger ikke dokumentation for, at der ikke inden for samme enhed kan forekomme horisontale variationer i både pyritindhold og nikkelinholdet i pyrit.

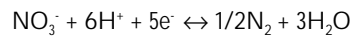
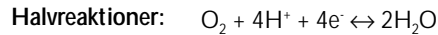
Med udgangspunkt i resultaterne af analyserne af indholdet af nikkel i forskellige kalkenheder er det muligt at kvantificere betydningen af forskellige oxidationsprocesser for nikkelbelastningen af grundvandet.

5.2 Kvantificering af oxidationsprocessernes indbyrdes betydning

Betydningen af den advektive iltransport ved barometerænding kan bedst illustreres ved at sammenligne den med kendte processer i form af oxidation af sulfider med ilt opløst i grundvandet og opløst nitrat.

I figur 30 er vist halvreaktionerne for oxidation af sulfid med O₂ (opløst eller som gas er underordnet for halvreaktionen) og NO₃⁻. Med udgangspunkt heri er elektronfluxen (balancen) beregnet for en "Tårnby situation", hvor det vides, at der indvindes 60.000 m³ grundvand fra den boring, via hvilken barometerænding foregår.

Figur 30. Oxidationsprocessernes relative betydning – "Tårnby scenario"



Vandfase:

O_2 (8 mg/l): $60.000 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot 1/4 \text{ mmol/l} = 15.000 \text{ mol/år}$

NO_3^- (10 mg/l): $60.000 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot 1/6 \text{ mmol} = 10.000 \text{ mol/år}$

e⁻-flux:

O_2 : $15.000 \cdot 4e^- \text{ mol/år} = 110.000 e^- \text{ mol/år}$

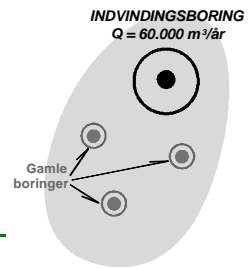
NO_3^- : $10.000 \cdot 5e^- \text{ mol/år}$

Gasfase:

O_2 pr. boring (se tabel 10) = 20.000 mol/år

e⁻-flux:

O_2 : $20.000 \cdot 4e^- \text{ mol/år} = 80.000 e^- \text{ mol/år}$



Iltmættet vand kan ved grundvandstemperaturer indeholde omkring 8 mg ilt pr. liter. I 60.000 m³ grundvand kan der derfor maksimalt indeholde 15.000 mol ilt. Da der ved reduktion af ilt overføres 4 elektroner, jf. halvreaktionerne, svarer dette til 60.000 mol elektroner. Tilsvarende kan elektronfluxen ved reduktion af 10 mg nitrat til fri kvælstof i 60.000 m³ grundvand beregnes til at være ca. 50.000 mol elektroner, og den samlede elektronflux i den mættede zone bliver derfor maksimalt 110.000 mol elektroner. Hvis grundvandet indeholder nitrat i koncentrationer over 10 mg/l, bliver elektronfluxen selvfølgelig tilsvarende større, og modsat mindre, hvis der ikke udvaskes ilt og/eller nitrat til grundvandet.

I Tårnby er det beregnet, at der årligt forbruges 20.000 mol ilt, og dette svarer til 80.000 mol elektroner. I det tænkte Tårnby scenario er det derfor gældende, at elektronfluxen ved barometerænding udgør omkring 40 % af den samlede maksimale elektronflux til grundvandet, mens elektronfluxen fra opløst ilt og nitrat udgør omkring 60 %. Såfremt der i et opland forbruges væsentlige mængder af den opløste ilt/nitrat ved oxidation af organisk materiale, - fx. under nedsivning gennem jordbunden, vil forholdet mellem de to transportmekanismer stadig være det samme, men elektronoverførelsen til sulfiderne vil absolut være mindre. De relativt hurtige hastigheder hvormed ilten bruges i den umættede zone tyder ikke på oxidation af organisk materiale i mættet eller umættet zone i selve grundvandsmagasinet, hvilket heller ikke er forventeligt, idet organisk stof med en alder på 60-70 millioner år, som disse formationer, vil være meget lidt reaktivt.

Er indvindingen mindre, stiger den relative betydning af barometerændingen. Ligeledes gælder, at såfremt der inden for indvindingsoplandet eksempelvis står en eller flere ikke lufttætte boringer (antydnet på figur 30) vil hver af disse kunne foranledige en nikkelfrigivelse af samme størrelse som indvindingsboringen. Den relative betydning af den advektive gastransport - barometerændingen - vil altså blive øget betragteligt inden for oplandet.

I tabel 13 er vist tilsvarende beregninger for boring 207.2638 og 207.2753 i henholdsvis Tune og Brøndby.

Tabel 13. Sammenligning af elektronfluxe

Boring	Oppumpning m ³ /år	e ⁻ -flux; vandfase ¹⁾ mol/år	e ⁻ -flux; gasfase ¹⁾ mol/år
208.68b	60.000	110.000 (7 til 34 µg/l)	80.000 (5 til 25 µg/l)

207.2753	175.000	320.000 (7 til 34 µg/l)	40.000 (0,9 til 4,5 µg/l)
207.2638	30.000	55.000 (7 til 34 µg/l)	760.000 (98 til 490 µg/l)

¹⁾ Tallene i parentes illustrerer den resulterende Ni-belastning i den oppumpede vandmængde - µg/l - ved et Ni-indhold i pyrit på fra 1 til 5 mmol/mol pyrit.

For boring 207.2753 er den målte - advektivt betingede - elektronflux i gasfasen væsentligt mindre end elektronfluxen i vandfasen, hvorimod det omvendte er tilfældet for boring 207.2638's vedkommende. I tabellen er også medtaget den mængde nikkell pr. liter oppumpet grundvand, der frigives ved oxidation af pyrit ved de forskellige processer. Værdierne for nikkelfrigivelse pr. liter i tabel 13 repræsenterer den potentielle nikkellbelastning af pumpevandet, hvis ikke der skete en binding af nikkell ved forskellige processer.

Såfremt de særligt nikkellholdige enheder, hvor der jf. Knudsen 1999 kan være op til 65 mg Ni/kg sediment bliver udsat for oxidation, vil der kunne blive frigivet op til en faktor 10 mere nikkell end angivet i tabel 13.

Overslagsberegningerne for elektronfluxen med opløst ilt og nitrat sammenlignet med elektronfluxen i gasfasen (konkret målt) illustrerer, at der helt sikkert vil kunne optræde situationer, hvor iltningprocesserne som følge af tilførsel af opløst ilt og nitrat - *kvantificeret for hele oplandet til en boring* - vil være større end iltningprocesserne betinget af barometerænding.

Imidlertid sker nikkelfrigivelsen ved oxidation af pyrit med opløst nitrat og ilt, eksempelvis i Tårnby scenariet, i et område, der har et areal på 60 ha (forudsat 100 mm grundvandsdannelse inden for indvindingsoplandet), mens oxidationsprocesserne, der skyldes den advektive gastransport, sker i et område med et areal på max. 1 ha (max. radius for barometerændingen på 50 m). Som redegjort for i afsnit 4.4 forudsætter høje indhold af nikkell i grundvandet formentlig en lokal kilde, idet nikkell - trods et af de mere mobile metaller - sorberes i væsentligt omfang til oxider af jern og især mangan, samt til lermaterialer og formentlig karbonater. Videre er det ikke realistisk, at det vand der nedsiver til det primære grundvandsmagasin inden for indvindingsoplandene til boringerne i Tårnby, Brøndby og Tune indeholder så meget opløst ilt og nitrat som forudsat jf. tabel 13 begrundet i oplandets karakter og mægtighed af dæklag over magasinerne.

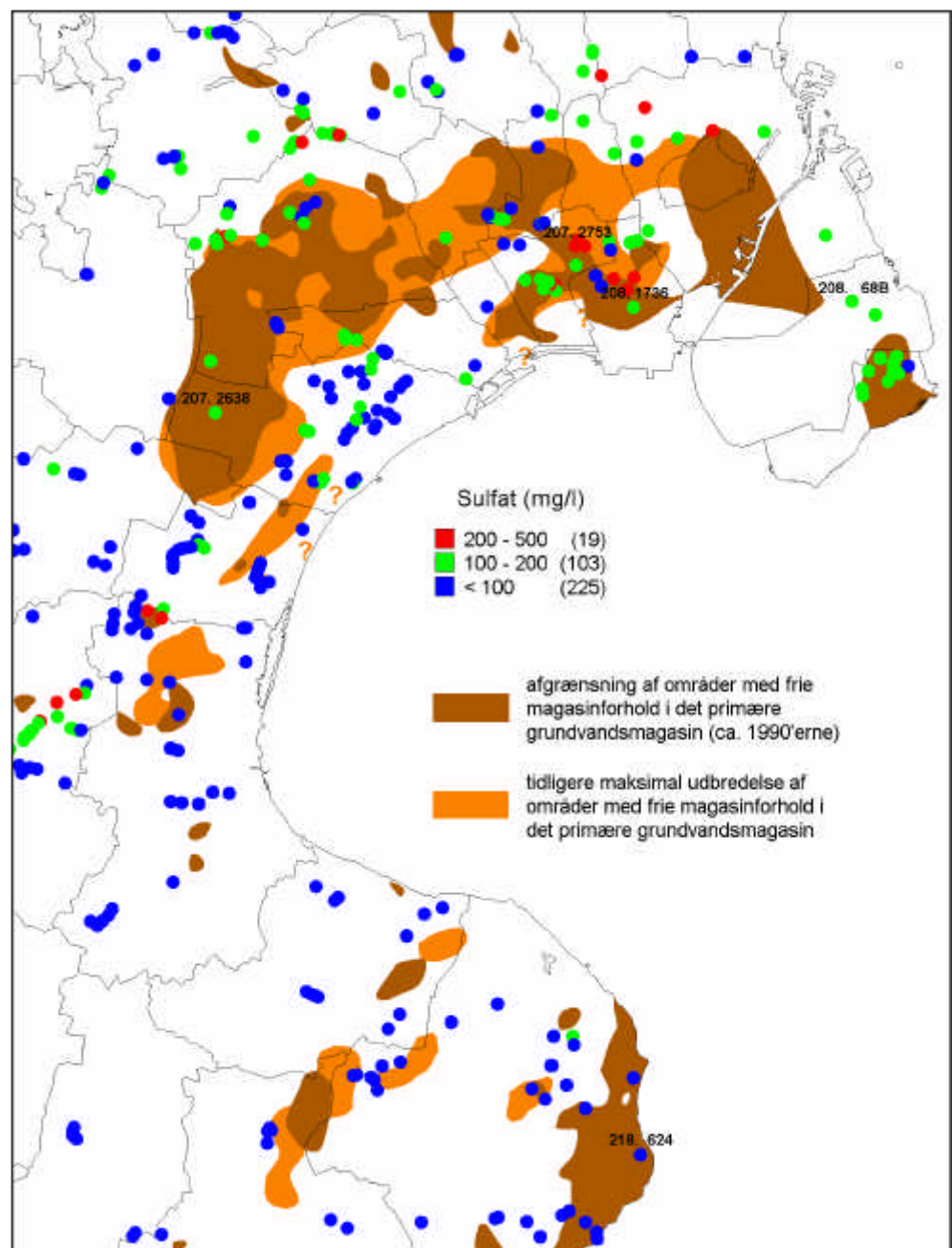
Med den foreliggende viden om nikkells mobilitet, synes det derfor sikkert at konkludere, at i mange tilfælde hvor der er et betydeligt forhøjet indhold af nikkell i grundvandet (over ca. 5 til 10 µg/l) må dette forklares med en oxidation af sulfider tæt på boringen, hvor der tilføres ilt ved barometerænding eller i tilfældet med moser, ved diffusion. Konklusionen, at frigivelsen sker tæt på boringen, er dels underbygget af at advektiv gastransport ved barometerænding via en boring kan påvirke den umættede zone i afstande på 50-100 meter fra boringen, og dels på det forhold, at mobiliteten af nikkell i et kalkmagasin med neutral pH synes at være meget begrænset. Retardation er beregnet til at være omkring 2.000 (se afsnit 2.3.3). Om dette hydrogeologiske scenario optræder, kan kontrolleres ved dels at undersøge boringens udbygning, og dels ved at se på koncentrationen af sulfat i pumpevandet. Fri adgang af atmosfærisk luft kræver enten en grundvandssænkning ned i filteret i boringen, eller en ikke filtersat umættet zone. Oxidation af pyrit i den umættede kan resultere i koncentrationer af sulfat som er 100-200 mg/l, men det skal pointeres, at der kan forekomme en gastransport i oplande selvom koncentrationerne af sulfat er lavere, idet der kan forekomme en stor opblanding i pumpeboringer.

I efterfølgende afsnit beskrives, om der i eksisterende geologiske, hydrauliske og grundvandskemiske data er vidnesbyrd, der støtter eller modbeviser denne foreløbige konklusion.

5.3 Sulfat og nikkel frigivelse betinget af barometerånding via utætte boringer og vinduer i dæklag

Analysen af pumpeboringeres indhold af sulfat og nikkel i projektområdet er illustreret i henholdsvis figur 31 og 32. Analysedata er fra GEUS grundvandskemiske database.

Figur 31. Sulfat i det primære grundvandsmagasin

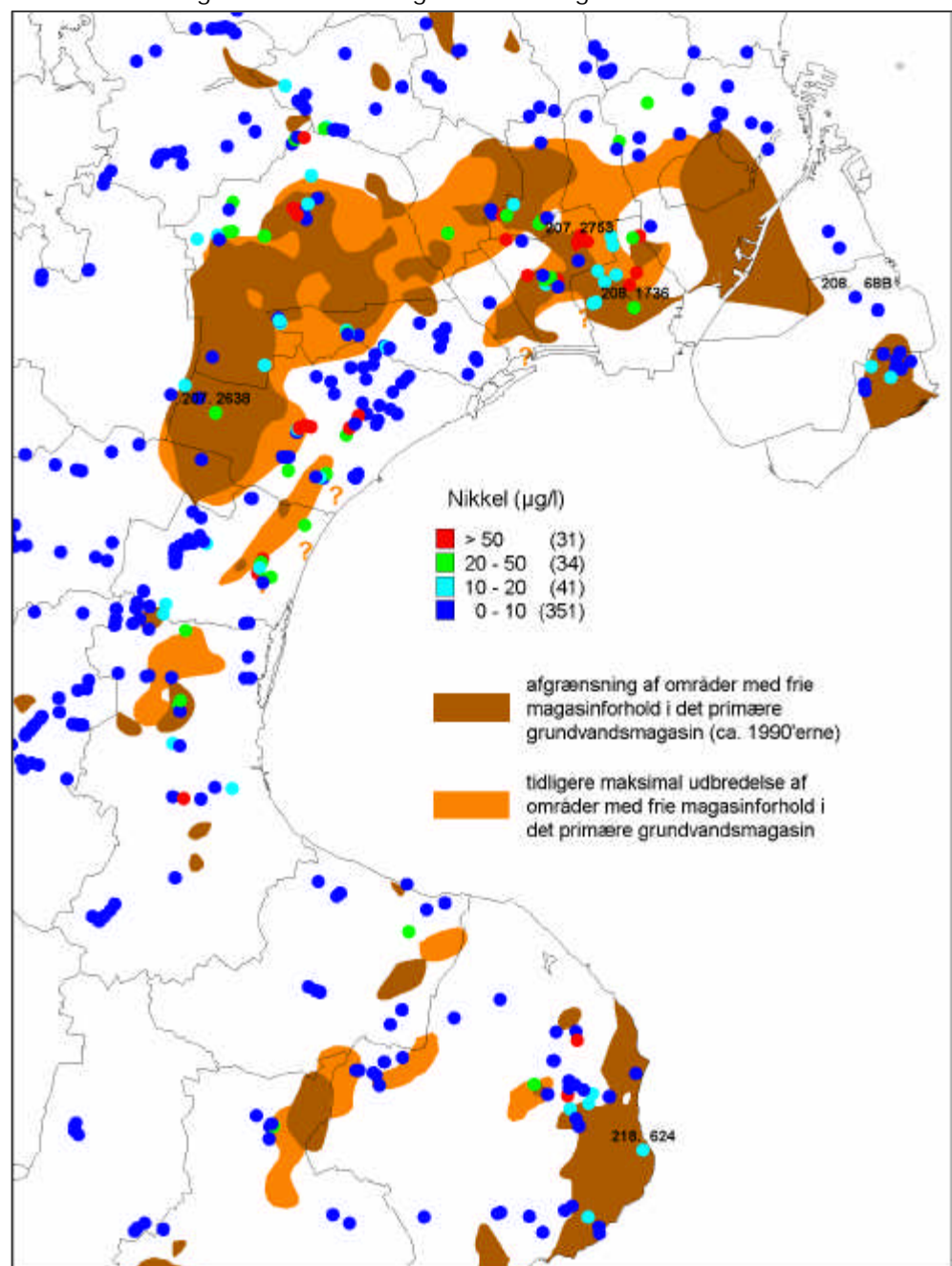


I figur 31 og 32 er også angivet områder, hvor der nu er frit grundvandspejl i magasinerne, og områder hvor der tidligere har været frit grundvandspejl. Figur 33 viser en sammenstilling af tykkelsen af de lavpermeable glacielle dæklag i området.

Kortene over frit vandspejl er sammenstillet på grundlag af:

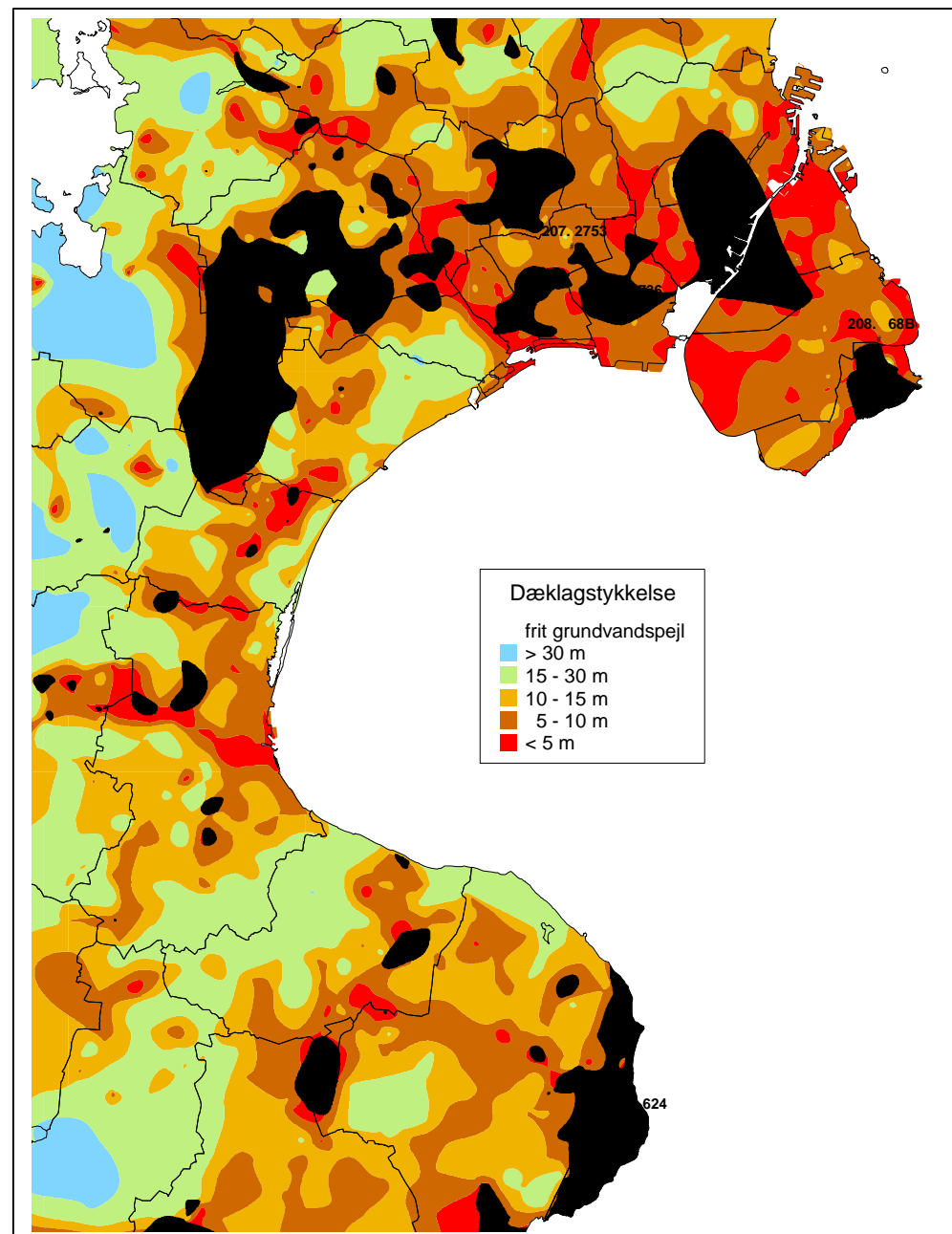
- Data fra Københavns Amt fra omkring 1990-1995.
- Et aktuelt af Roskilde Amt sammenstillet kort (2002) over hvor der er frie magasinforhold i det primære grundvandsmagasin i dette amt.
- Data fra en nyligt gennemført zoneringskortlægning på Stevn (Storstrøms Amt, 2001).
- Data fra Tårnby og Dragør Vandforsyninger vedr. frie magasinforhold på Amager.

Figur 32. Nikkel i det primære grundvandsmagasin samt afgrænsning af områder med frie magasinforhold i kalkgrundvandsmagasinet.



Mægtigheden af dæklag er kontureret på grundlag af boringsdata i Jupiter; GEUS. Udbredelsen af tidligere frie magasinforhold er udarbejdet af Københavns Energi ved at konturere et kort over det laveste vandspejlsniveau i Københavns Energis pejleboringer, og fratække den herved definerede potentialeflade fra overfladen af prækvartæret (Knudsen, 1999). Det inkluderer altså ikke områder, hvor frie magasinforhold er etableret i smeltevandsaflejringer overlejrende kalken. Med den summerede udbredelse af "aktuelle frie magasinforhold" og "områder med tidligere frie magasinforhold" er alle boringer med forhøjede indhold af nikkel ($>10 \mu\text{g/l}$) stort set beliggende inden for disse områder. I de områder, hvor der tidligere har været frie magasinforhold, men hvor der i dag er spændte magasinforhold, kan forhøjede nikkelindhold skyldes den sekundære nikkelfrigivelse jf. beskrivelse i afsnit 4.4.

Figur 33. Mægtighed af dæklag



Ved analysen af data skal det huskes, at data i de fleste tilfælde repræsenterer blandingsvand fra boringer, det vil sige, et højt indhold af sulfat eller nikkel

kan blive fortyndet i boringen. Endelig er det også gældende, at mobiliteten af sulfat og nikkel er meget forskellige, dette betyder, at der under transporten kan ske en adskillelse af områder med høje koncentrationer.

Der er "aktuelt" frie magasinforhold på dele af Amager og i et stort område i Københavns og Frederiksberg kommuner. Videre i store områder af vestegnskommunerne Hvidovre, Brøndby, Vallensbæk, Glostrup, Albertslund og Høje Taastrup. Sidstnævnte område strækker sig videre sydpå og dækker den vestlige del af Greve Kommune (bl.a. 207.2648 i Tune) og østlige del af Roskilde Kommune. Videre syd på i Roskilde Amt er der mindre delområder i Solrød og Køge Kommuner. På Stevns er der et stort område med frit grundvandsmagasin mod øst langs havet og mindre delområder inde i landet.

Især i Høje Taastrup kommune er der store områder, hvor der er frie magasinforhold i smeltevandssand - Hedeland Formationen - overlejrende Danien kalk. I dette område findes også områder, hvor dæklag af moræneler helt mangler, og et stort antal råstofgrave hvor en eventuel dæklag af moræneler er bortgravet, og der herved kunstigt er skabt mulighed for barometerånding (Københavns Amt, 1999 & 1996). Langs Køge Bugt ses tilsvarende i Karlstrup kalkgrav, hvor der da også i vandet, der løber ud af gravefronterne, er målt indhold af nikkel på op til 280 µg/l (Roskilde Amt, 1993). Samme forhold gør sig gældende langs med Køge Å, hvor der ved gravning i Køge Ås og sand overlejrende kalken findes flere vinduer i dæklaget, der muliggør advektiv tilførsel af ilt til den umættede zone ved barometerånding (Larsen & Postma, 1997).

5.3.1 Den primære frigivelse af sulfat ved advektiv gastransport

Som det fremgår af kapitel 2 er sulfat i koncentrationer på over 200 mg/l i de fleste tilfælde en sikker indikation på, at der foregår gastransport af ilt i oplandet. De fleste steder vil der ved en koncentration på mellem 100-200 mg/l sandsynligvis også foregå en sådan gastransport.

Det fremgår af figur 31, at de høje koncentrationer af sulfat de fleste steder forekommer, hvor der er eller har været frie vandspejl i grundvandsmagasinerne. Dette gælder områderne på Amager, de centrale og vestlige dele af Københavns Amt, de viste østlige dele af Roskilde Amt og den østlige del af Stevns. I flere af disse områder, er tykkelsen af de glaciale dæklag under 5 eller 10 meter (figur 33), så gastransporten kan teoretisk set forekomme gennem naturlige geologiske vinduer og/eller gennem åbne borer.

At der er en sammenhæng mellem områder, hvor der er frie vandspejl i kalken, og områder med høje koncentrationer af sulfat, er som nævnt ikke en ny observation, idet dette allerede tidligere er dokumenteret, se afsnit 5.1.1.

Det der i denne sammenhæng er bemærkelsesværdigt er de påviste koncentrationsniveauer for indhold af sulfat i grundvandet, som viser, at det er gastransporten af ilt som er af afgørende betydning for oxidation af sulfider i kalken. Hvis det for eksempel regionalt var udvaskning af nitrat, som var den afgørende proces, ville dette være uafhængigt af om magasinerne er frie eller arte-siske.

5.3.2 Den primære frigivelse af nikkel ved advektiv gastransport

Sammenholdes udbredelsen af umættede forhold i det primære grundvandsmagasin med forekomsten af forhøjede indhold af nikkel (figur 32) ses, at forhøjede indhold ($>10 \mu\text{g/l}$) overordnet er lokaliseret i områder med frit vand-spejl.

Der er et rimeligt sammenfald mellem områder med høje koncentrationer af sulfat og nikkel. Dette sammenfald tolkes derhen, at produktionen sker tæt på boringen, idet nikkel ellers ville være tilbageholdt i forhold til sulfat. Dette er i overensstemmelse med en model, hvor lokal gastransport er af betydning for oxidationen af sulfiderne. Det er også projektdeltagernes erfaring ud fra praktisk arbejde, at kilden er tæt på borerne. Således er det i flere tilfælde ved f. fx. Hvidovre og Brøndby lykkedes at etablere borer med lave koncentrationer af nikkel, selvom der ellers er påvist nikkel i andre borer tæt herpå. Borerne bliver typisk "ikke født" med forhøjede koncentrationer af nikkel i grundvandet. Nikkelproblemet opstår med tiden, når nikkelholdigt vand omkring boringen er dannet ved advektiv gastransport i umættet zone og siden infiltreret, jf. undersøgelsen ved Tune.

Der findes dog også, områder, hvor høje koncentrationer ikke følger de høje koncentrationer af nikkel, fx. Spanager kildeplads, vest for Køge, hvilket i dette tilfælde kan forklares med en oxidation af sulfider i oplandet, langt fra boringen.

Frie magasinforhold resulterer imidlertid ikke nødvendigvis i barometerånding og nikkelfrigivelse til grundvandet idet:

- Der findes ingen geologiske eller kunstigt skabte vinduer i dæklag eller vandforsyningsboringerne er lokaliseret langt fra disse (Beder scenario).
- Måske betinger retentionskræfter samt manglende opsprækning, at hele matrix er vandmættet og advektiv gastransport ikke mulig ved de små lufttryksvariationer der er tale om.
- Boringskonstruktionen tillader ikke advektiv gastransport

Der er af denne grund intet modstridende i, at der optræder borer uden forhøjede indhold af nikkel, i områder hvor der er frie magasinforhold.

5.3.3 Andre processer som kan medføre høje koncentrationer af nikkel

Der findes områder uden frie magasinforhold, hvor der er målt forhøjede indhold af nikkel, eksempelvis langs Hove Å mod nord i projektområdet (figur 32).

Det formodes imidlertid, at nogle af disse steder vil en detaljeret analyse af de lokale forhold afsløre, at der også her findes: frie magasinforhold, og/eller frie magasinforhold i sand overlejrende kalk, borer som ikke er gastætte og/eller vinduer i dæklagene, markant afsænkning under pumpning med mulighed for advektiv gastransport etc.

I Knudsen & Nygård (1996) og Knudsen (1997 & 1999) er det dokumenteret, at der i Danienskalken findes zoner (særlige stratigrafiske horisonter) med specielt nikkelholdige sulfider. I det foregående er der ikke taget hensyn til

denne opdagelse i forbindelse med tolkning af data. Overordnet er det forudsat, at det er kalkbjergarter med normale indhold af nikkel, der eksponeres for oxidation i umættet zone (se tabel 13). Dette er også en logisk første antagelse, idet lagserien med normale nikkellindhold udgør 95 % af lagserien. Imidlertid skal det tages i betragtning, at det faktisk er muligt med realistiske mængder opløst ilt og nitrat at få frigivet store mængder nikkel, såfremt ilt- og nitratreduktion finder sted i lag indeholdende særligt nikkellholdige sulfider. Tilsvarende vil en advektiv gastransport i disse lag naturligvis også resultere i ekstraordinær stor frigivelse af nikkel pr tilført iltmængde (ca. en faktor 10 i forhold til normalt).

Der forestår imidlertid et arbejde med at få opstillet en logstratigrafi i kalken før end det er muligt, at vurdere betydning af denne faktor.

Som vist i undersøgelsen ved Tune er der en sammenhæng mellem en stigning i grundvandsstanden og frigivelse af nikkel, jf. afsnit 4.4. Dette forhold er også konstateret på en række kildepladser i regionen (se figur 2), og ligeledes er det påvist i Beder magasinet (Larsen og Postma, 1997). Data fra Tune viser, at effekten af vandspejlsændringerne her er den samme som i Beder magasinet, men mekanismen synes at være en anden. Observationerne fra Tune samt data fra litteraturen indikerer, at opløsning/udfældning af calcit, som er styret af frigivelse og opløsning af kuldioxid ved grundvandsspejlet, kan være årsagen til dette forhold. Om der andre steder i området ved Køge Bugt forekommer redoxprocesser, som styrer en sekundær frigivelse af nikkel som ved Beder, kan der ikke drages en sikker konklusion på endnu, om end de geokemiske forhold er påvist at være til stede ved Spanager kildeplads, hvis grundvandsspejlet hæves her (Larsen og Postma, 1997).

Videre kan det ikke udelukkes, at der under særlige omstændigheder kan ske nikkelfrigivelse fra tørlagte tørveaflejringer såfremt karbonatbufferkapaciteten er opbrugt og pH derved lavt. Imidlertid må det formodes, at nikkel mobiliseret på denne vis vil blive sorberet til lerminerale i den underliggende moræne.

Såfremt der nogle steder skulle forekomme transport af nikkel over større afstande i kalkmagasinerne, må det konkluderes, at vores forståelse af disse forhold p.t. er begrænset. Laboratorieforsøg og beregninger med geokemiske koder som PHREEQC viser, at retardationen af nikkel, i hvert fald i grønsandet, vil være betydelig, jf. afsnit 4.4.4. Hvis nikkel transporteres over længere afstande, kunne det tænkes at foregå ved en binding til suspenderede kolloider af for eksempel jernoxider.

På det foreliggende grundlag er den overordnede konklusion dog, at pyritoxidation og den tilhørende nikkelfrigivelse langt de fleste steder må skyldes en aktuel eller tidligere advektiv gastransport ved barometerånding/-pumpning. Målte forhøjede indhold af nikkel i grundvandet er af denne grund af lokal oprindelse frigivet i et nær område omkring boringen eller det geologiske vindue.

6 Udbygning og drift af vandforsyningsboringer i nikkeltruede områder

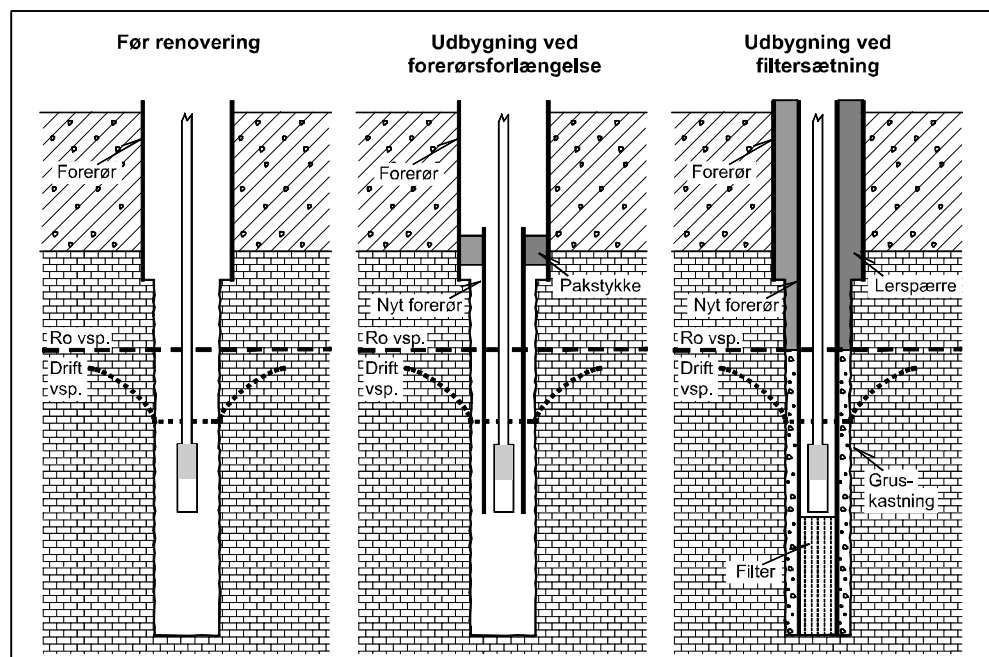
På baggrund af undersøgelsesresultaterne er der i det følgende præsenteret anlægs- og driftstekniske forslag til indretning og drift af boringer i områder, hvor der er risiko for nikkelproblemer.

6.1 Eksisterende (gamle) vandforsyningsboringer

Foranstaltningerne er rettet mod:

- Fysisk at forhindre ilttilførsel til den umættede zone via boringskonstruktionen og dermed forhindre den primære nikkelfrigivelse ved oxidation af pyrit.
- Driftsteknisk at forhindre eller reducerer en eventuel sekundære nikkelfrigivelse betinget af vandspejlshævning.

Figur 34. Forslag til renovering af boringer



6.1.1 Udbygning

Boringens udbygning renoveres, så risikoen for barometerænding via boringskonstruktionen elimineres. I figur 34 er vist forslag til hvorledes boringsudbygningen kan ændres. I figuren er forudsat, at der som udgangspunkt er tale om en åben kalkboring med bund af forerør placeret i den umættede zone. Principielt identiske anlægstekniske løsninger kan udformes i de ret sjældne til-

fælde, hvor der er tale om filtersatte boringer i kalken, hvor top af filter ikke er dykket under vandspejl.

Den foretrukne løsning indebærer filtersætning indvendigt i det eksisterende forerør. En forudsætning for valg af denne løsning er, at forerøret er i en tilstrækkelig dimension, til at det er muligt at nedsætte en dykpumpe med den ønskede pumpekapacitet, samtidigt med at der er plads til en forsegling udvendigt mellem det gamle og nye forerør. Den ikke strømningsaktive del af magasinet - den umættede zone når boringen ikke er i drift - foreslås afpropet med bentonit. I den del af grundvandsmagasinet, hvor der uden pumpning er mættede forhold, foreslås der gruskastet, - altså i intervallet mellem ro-vandsspejl og driftvandsspejl. Gruskastningen udføres for ikke at afskære horisontal tilstrømning til boringen. Især i åbne kalkboringer er det almindeligt, at der sker en betydelig horisontal tilstrømning i øverste vandførende del af kalken, - vandet plasker ind i det åbne hul. Såfremt dette forerørsinterval gruskastes, vil der kunne ske lodret tilstrømning til filterintervallet nedad udvendigt i gruskastningen, hvorved tab af boringsvirkningsgrad minimeres.

Den anden løsning indebærer forlængelse af forerøret med et indvendigt forlængerrør i en mindre dimension. Samlingen mellem det nye indre og det gamle ydre forerør tætnes ved hjælp af en lufttæt pakning. Større sikkerhed mod utætheder fås, ved at føre forerøret helt op til overfladen. Der etableres i så fald en forerørstætning mellem de to rør.

Den mest sikre løsning mod luftindtrængning i boringer vurderes at være filtersætning med tilhørende gruskastning. Derimod vil det formentlig være problematisk at sikre, at pakningen mellem forerør og forerørsforlængelse bliver lufttæt, hvis forerøret ikke føres helt til overfladen.

Brøndborerne kan formentlig udtænke andre løsningsmodeller. Vigtigt er alle, at løsningen kan dokumenteres lufttæt, og at levetiden af renoveringen er acceptabel.

Bunden af forerøret/toppen af filteret placeres på en sådan dybde, at denne stadigvæk er dykket under driftvandsspejlet, når der indvindes fra boringen med den ønskede pumpeydelse. Dykpumpen bør jf. figur 34 placeres oppe i forerøret, dels for at beskytte pumpen, dels for at sikre, at der ikke sker afsenkning til under boreskoen/filtertop ved faldende virkningsgrad af boringen med tiden.

Følggevirkninger af lufttætning af boringer:

- Hvor der før lufttætning ikke var en barometereffekt på vandspejlet, vil der når forerør/top filter dykkes under vandspejl kunne optræde en barometereffekt på op til 100%.
- Der er ikke foretaget en komplet analyse af hvilke driftstekniske problemer der kan være forbundet med at boringer udføres gastætte. Problemerne kan være:
 - At det bliver mere kompliceret at niveaustyre boringerne ved hjælp af tryksendere.
 - Større risiko for kollaps af forerør som følge af større udvendigt tryk.
 - Større differenstræk over forerøret med risiko for forøget vandindtrængning via utætheder i forerøret fra evt. forurenede sekundære grundvandsmagasiner (Miljøstyrelsen, 2002).

Forerøret afsluttes i råvandsstationen med en lufttæt forerørsafslutning. Der henvises til DS442 (1988) og undervisningsmaterialet til Brøndboreruddannelsen (Miljøstyrelsen, 2001). Forerørsafslutningen udføres lufttæt for at eliminere risikoen for barometerænding via eventuelle utætte forerørssamlinger

placeret i den umættede zone, - altså *ingen forerørsudluftning* som DS442 ellers levner mulighed for. Yderligere sikkerhed mod utætheder i systemet kan opnås ved at tilstræbe, at rørsamlinger ikke placeres i den umættede zone. I områder, hvor der er en tyk umættet zone, kan dette naturligvis ikke lade sig gøre.

6.1.2 Drift

Driften bør indrettes med henblik på at forhindre den sekundære nikkelfrigivelse, der finder sted ved stigende vandspejl. Driftserfaringer, blandt en række vandforsyninger i Køge Bugt området, der har haft problemer med nikkel i grundvandet ved stigende vandspejl (se figur 2), tilsiger, at nikkelproblemer kan holdes i ave ved at undgå fluktuationer i driftvandspejlet ved en SRO-overvåget niveaustyring af oppumpningen (Bartelt, 2002; Petersen, 2001).

Det kontrolleres med 2-4 års interval, at boringskonstruktionen er lufttæt.

Forslag til metode til nem trykprøvning af tæthed af forerør og forerørsafslutninger:

- Pumpedrift indstilles og fx. via pejlestuds påtrykkes et overtryk i forerøret på 0,1 til 0,2 bar. Der foreslås anvendt almindeligt atmosfærisk luft - benyt fodpumpe, evt. oliefri kompressor eller kompressor med oliefilter.
- Efter 8 til 16 timer kontrolleres trykket med et manometer. Såfremt der fortsat er et overtryk på mere end 20% af begyndelsestrykket er tætheden acceptabel.
- Det verificeres ved pejling af vandspejl før og efter trykprøvning, at eventuel ændring af vandspejlets beliggenhed ikke har afgørende indflydelse på målte trykændringer.

Note:

Metoden forudsætter, at der er mulighed for at "trykke" vandspejlet 1 til 2 meter ned, uden at vandspejlet kommer under boresko/top af filter.

6.2 Nyetablering af boringer

Baseret på de udførte undersøgelser samt de erfaringer der er nævnt i afsnit 5.3.2 vurderes problemerne med nikkelfrigivelse knyttet til et nærområde om den af barometerånding påvirkede boring/vindue i dæklaget. En konsekvens heraf er, at nye ikke nikkelbelastede boringer blot skal etableres i en passende afstand fra vinduer i dæklag, eller boringer der har udvist barometerånding. Da der ikke er udført konkrete undersøgelser af retardationen af nikkel i grundvand i kalkmagasiner, kan der ikke anvises konkrete afstandskrav. Skønsmæssigt foreslås nye boringer etableret min. 200-300 m fra nikkelbelastede boringer.

De anlægs- og driftstekniske forslag til indretning og drift af nye boringer i områder, hvor der er risiko for nikkelproblemer er rettet mod:

- Fysisk at forhindre ilttilførsel til den umættede zone via boringskonstruktionen og dermed forhindre den primære nikkelfrigivelse ved oxidation af pyrit.

6.2.1 Etablering og udbygning

Boringerne etableres efter valgfri boremetode jf. beskrivelser i anbefalinger i undervisningsmaterialet til Brøndboreruddannelsen (Miljøstyrelsen, 2001) samt DS 442 (1988).

Boringerne udbygges som åbne boringer med boresko med sikkerhed under driftvandsspejl, eller udbygget med gruskastet filter, hvor filtertop tilsvarende er placeret under driftvandsspejlet. Forerørsafslutningen udføres lufttæt, og der iagttages de samme supplerende sikkerhedsforanstaltninger mod barometerånding ved valg af gruskastning, afspærring og placering af pumpe som beskrevet for de gamle boringers vedkommende jf. afsnit 6.1 umiddelbart ovenfor.

6.2.2 Drift

Der er ingen anbefaling om niveaustyret oppumpning af hensyn til nikkel, idet der jo ikke er risiko for sekundær frigivelse af nikkel. En forudsætning er naturligtvis, at der ikke er tale om en boring placeret nær en sløjfet boring eller efterladt boring, der har udvist barometerånding. Ligeledes må der i området i nærheden (skønnet < 100 meter) ikke findes brønde eller råstofgrave, der tilsvarende kan have ført til nikkelfrigivelse og sekundær binding heraf i umættet zone.

Sidegevinster ved lufttætning af boringer:

Sidegevinsten vil for vandforsyningerne være en betydelig reduktion af driftsomkostningerne til regenerering af boringer og vedligeholdelse af pumper og rensning af råvandsledninger. Begrundelsen er, at udføres forerørsafslutninger lufttætte, vil:

- Der ikke ske iltning og udfældning af opløst jern og mangan i den boringsnære formation, i gruskastning, slidser, dykpumpe og råvandsledning med tab af virkningsgrad, og stigende eludgifter og pumpeforbrug til følge.
- Afgasning af kuldioxid kunne forhindres, hvorved udfældning af kalk undgås, de samme steder som just beskrevet.

Samlet vurderes på baggrund af flere års driftserfaringer med lufttætte boringer udført af et velrenommeret brøndborerfirma, at renoveringsbehovet/-omkostningerne vil kunne reduceres til mellem 25 og 33 % af tidligere.

Det kontrolleres med 2-4 års interval, at boringskonstruktionen er lufttæt.

Såfremt nye boringer etableres og idriftsættes under iagttagelse af disse foranstaltninger, er der intet til hinder for at etablere grundvandsindvinding i områder med frit vandspejl i kalken.

6.3 Arbejdsmiljørisici ved arbejde med boringer med barometerånding

Forekomsten af "brøndgas", der før boreriggenes tid var frygtet af brøndgravere, må formentlig skyldes jordens barometerånding og de associerede redoxprocesser. Brøndgas må således antages at bestå af iltforarmet og kuldioxidberiget poreluft, der ved faldende atmosfæretryk trænger ud i brønden til brøndgraveren fra de omgivende, gennemgravede umættede jordlag. Såfremt en boring udviser barometerånding dokumenterer gasmålingerne, at i udblæsningsperioder vil nedgravede råvandsstationer (tørbrønde) på tilsvarende vis

som gravede brønde blive fyldt med en kuldioxidberiget og iltforarmet poreluft.

Tabel 14. Sikkerhedsaspekter ved barometerånding /

	Målte ekstremer; vol. %	Arbejdsmiljøgrænseværdi; vol. %	Helbredsrisiko
Ilt; O ₂	min. 4,3	Ingen grænseværdi, men bør være > 19,5 vol.%	Risiko for kvælning ved < 17 vol. %
Kuldioxid; CO ₂	max. 4,2	max. 0,5	Ikke dødelig i de sandsynlige koncentrationer i udblæst luft, < 5 vol. %

Jf. tabel 14 er der målt iltindhold på ned til 4,3 vol. % og kuldioxidindhold på op til 4,2 vol. %. Ved sammenligning med arbejdsmiljøgrænseværdier og sundhedsrisici ses, at der er en betydelig risiko ved at gå ned i tørbrønde, når der sker udblæsning (faldende tryk). Der er således al mulig grund til stor agtpågivenhed i områder med frit vandspejl i indvindingsmagasinet og risiko for barometerånding.

Inden en nedgravet råvandsstation besøges, skal det sikres, at ilt- og kuldioxidindhold overholder kvalitetskravene. Der henvises i øvrigt til Arbejdstilsynets regler for arbejde i beholdere, samt til "Grænseværdier for stoffer og materialer" (Arbejdstilsynet, 2000).

Den samme "fyldning" med en livstruende gas vil naturligvis ske af overjordiske råvandsstationer, når der forekommer udblæsning af poreluft. Her vil åbning af overbygningen imidlertid bevirke, at luften umiddelbart udskiftes, hvorfor den samme forsigtighed ikke er påkrævet her. Overjordiske råvandsstationer er derfor meget at foretrække i områder med risiko for barometerånding.

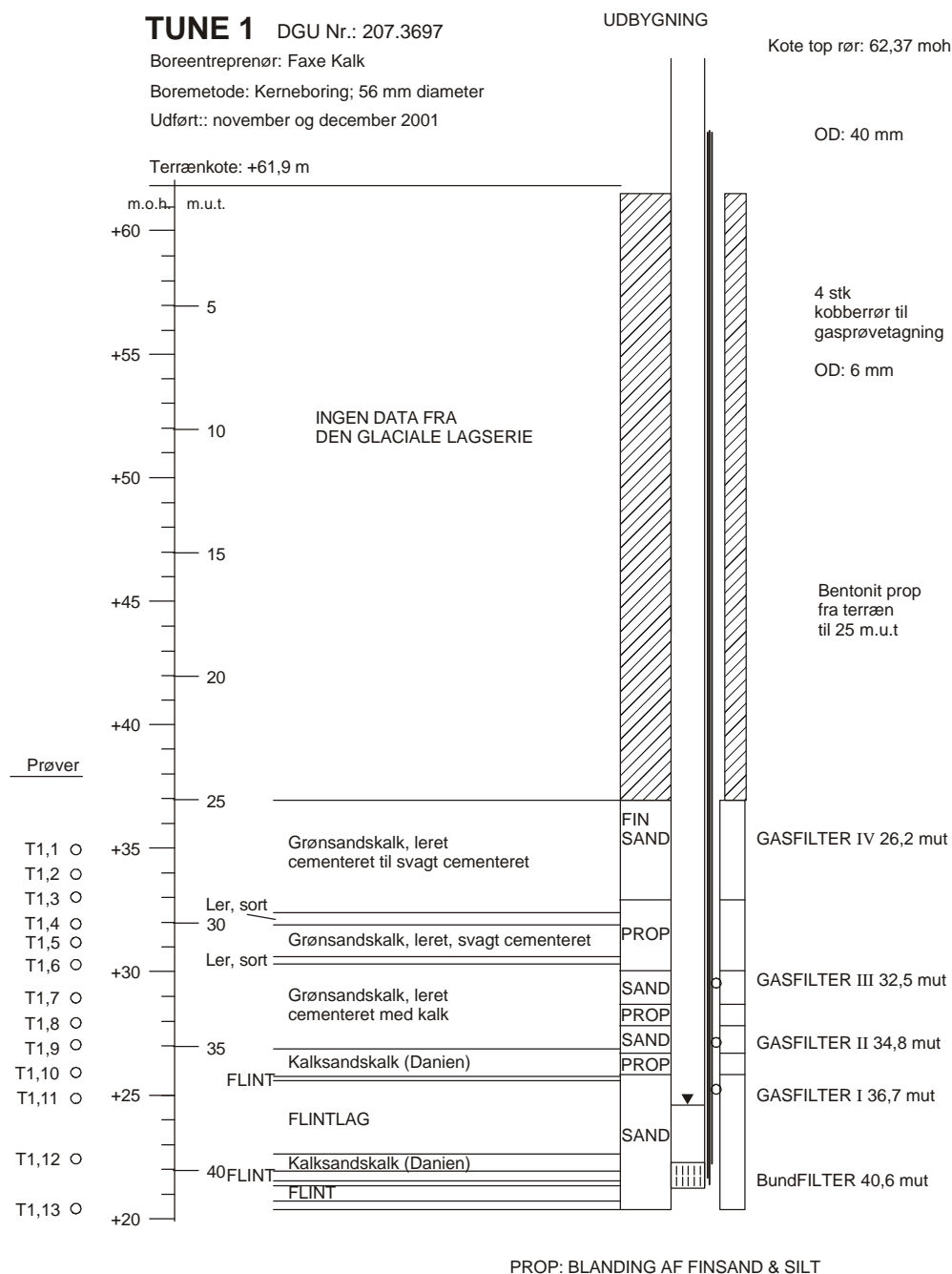
7 Referencer

- Andersen, M.S., Larsen, F. & Postma, D., 2001: Pyrite Oxidation in Unsaturated Aquifer Sediments. Reaction Stoichiometry and Rate of Oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, 4074-4079.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D., 1996: *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema Publishers, Rotterdam, 536 pp.
- Arbejdstilsynet, 2000: *Grænseværdier for stoffer og materialer*. AT Vejledning C.0.1.
- Archer, J.S. & Wall, C.G., 1986: *Petroleum Engineering: principles and practice*, London: Graham and Trotman, 362 pp.
- Auer, L.H., Rosenberg, N.D., Birdsell, K.H. & Whitney, E. M, 1996, The effects of barometric pumping on contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 24, 145-166.
- Bartelt, J.B., 2002: *Aktiv kildepladsstyring i nikkelbelastede områder*. ATV Vintermøde om Jord og Grundvandsforurening. Vingstedcentret den. 5-6. marts 2002.
- Boesen, C. T., 1991: *Risiko for vandindvindingsbetinget tungmetalfurening*. ATV Vintermøde om grundvandsforurening, Vingstedcentret; 5-6. marts 1991.
- Botset, H. G., 1940: *Flow of gas-liquid mixtures through consolidated sand*: AI-ME Trans., Vol. 136, p. 91-96.
- Brøndby Kommune m. fl., 1995: *Nikkelproblemer i grundvand i Københavns Amt*. Regional kortlægning. NNR, januar 1995.
- Brøndby Kommune, 1998: *Status og handlingsplan for vandindvinding*. HOH Vand & Miljø A/S, juli 1998.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., & Trussell, R.R. (eds), 1989, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., American Public Health Association, Port City Press, Baltimore.
- Collin, M. & Rasmuson, A., 1988: A Comparison of Gas Models for Unsaturated porous Media. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal.*, Vol. 52, 112-121.
- DS442, 1988: *Dansk Ingeniørforenings norm for almene vandforsyningsanlæg*. 2. Udgave december 1988. Dansk Standard DS442.
- Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M., 1990, *Surface Complexation Modeling*, Wiley, New York.
- Elberling, B., Larsen, F., Christensen, S. & Postma, D., 1998a: Gas transport in a confined unsaturated zone during atmospheric pressure cycles. *Water Res. Res.* Vol. 34, No. 11, 2855-2862.
- Elberling, B., Larsen, F., Christensen, S. & Postma, D., 1998b: Oxidation af pyrit i Beder magasinet. *Tidsskrift for miljø og natur. Vand & Miljø*, årgang 5, Nr. 2, 58-61.
- GEUS, 2000: *Grundvandsovervågning*.
- Houmark-Nielsen, M., 1987: Pleistocene stratigraphy and glacial history of the central part of Denmark. *Bull. Geol. Soc. Denm.* Vol. 36, 1-189.
- Jakobsen, R., 1991: *Hydraulik og stoftransport i en opsprækket kalkbjergart*. Lossepladsprojektet Rapport H9.
- Jenne, E.A., 1968, Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water: The Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides, *Trace Inorganics in Water*, Advances in Chemistry No. 73, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 337-387.

- Klingenberg, L.J., 1941: *The permeability of porous media to liquids and gases*. Am. Petrol. Inst. Drilling and Production Practice, 200 pp.
- Knudsen, C. & Nygård, E., 1996: *To kalkboringer i Karlstrup, nikkelanalyser. E13 og H13 geologisk profil og kemisk analyse*. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse. Rapport 1996/14.
- Knudsen, C., 1997: *Nikkel og fluor i grundvand. Kildeopsporing i Roskilde og Storstrøms Amter*. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse. Rapport 1997/115.
- Knudsen, C., 1999: *Nikkel i grundvand. København, Køge Bugt og Stevns området*. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse. Rapport 1999/57.
- Kjøller, C., 2001: *Nickel Mobilization in Response to Groundwater Acidification*. Ph.D. afhandling. Fra Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet.
- Københavns Amt, 1996: *Teknisk baggrundsrapport for udpegning af områder med særlige drikkevandsinteresser i regionplan 1997*. Københavns Amt, Miljøserie nr. 65.
- Københavns Amt, 1999: *Hydrogeologisk kortlægning. Hedehusene Høje Tåstrup*. HOH Vand & Miljø A/S, maj 1999.
- Koscianski, R. & Brandt, G., 1996: *Monitering/kildeopsporing af forekomste af nikkel i grundvand i Roskilde Amt*. ATV Møde. Overvågning og kontrol af drikkevand og grundvand. Schæffergården, 4. juni 1996.
- Larsen, F. & Postma, D., 1996: *Nikkel og sulfat i grundvand*. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser Årsberetning 1995.
- Larsen, F. & Postma, D., 1997: *Nickel Mobilization in a Groundwater Well Field; Release by Pyrite Oxidation and the Mn-Oxide delay Loop*. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, No. 9, 2589-95.
- Larsen, F. & Postma, D., 1998: *Oxidation af pyrit i Beder magasinet - Frigivelse og binding af nikkel*. *Tidsskrift for miljø og natur. Vand & Miljø*, årgang 5, Nr. 2, 62-64.
- Larsen, F., 1996: *Pyrite Oxidation in a Well Field*. Ph.D. afhandling fra IGG og GEUS.
- Larsen, F., Postma, D. & Sørensen, K., 1998: *Oxidation af pyrit i Beder magasinet - Hydrogeologisk kontrol af pyritoxidation*. *Tidsskrift for miljø og natur. Vand & Miljø*, årgang 5. Nr. 2, 53-57.
- MacLean, R.D. 1963, "Foul air" in wells and boreholes in the London area. Ukendt tidsskrift, muligvis internt notat fra London Metropolitan Water Board. Kopi af artikel kan bestilles hos fl@er.dtu.dk.
- Massmann, J. & Farrier, D.F., 1992, Effects of atmospheric pressures on gas transport in a vadose zone. *Water Resour. Res.*, Vol. 28, Nr. 3, 777-791.
- McKenzie, R.M., 1980, The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron, *Aust. J. Soil Res.*, Vol. 18, pp. 61-73.
- Mehra, O.P. & Jackson, M.L., 1960, Iron Oxide Removal from Soils and Clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Clay Mineral.*, Vol. 5, 317-327.
- Miljøstyrelsen, 2001: *Boringer*. Miljøstyrelsens undervisningsserie, 70 pp.
- Miljøstyrelsen, 2002: *Forureningstransport via utætte boringer*. Litteraturopsamling samt undersøgelseserfaringer. Pesticider og vandværker, delrapport 1. Udarbejdet af GEO.
- Morse, J.W., 1986: The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An Overview. *Marine Chem.*, Vol. 20, 91-112.
- Sposito, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 234 sider.

- Petersen, C. R. & Vesten, S., 2001: *Aktiv kildepladsstyring i praksis*. Rent drikkevand – kvalitet og mængder. ATV Jord og Grundvand. Radisson SAS 22. maj. 2001.
- Postma, D., Boesen, C., Engesgaard, P., Kristiansen, H., Larsen, F. & Gravesen, P., 1989: Grundvandskemi i Rabis Bæk trace: landbrugspåvirkning og nitratomsætning. *Vand & Miljø*, Nr. 2, 1989, 85-88.
- Postma, D., Boesen, C., Kristensen, H. & Larsen, F., 1991: Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. *Water Resour. Res.*, Vol. 27, No. 8, 2027-2045.
- Pratt, A. O., 1992: *Forhøjede nikkelkoncentrationer i grundvand*. ATV Vintermøde om grundvandsforurening, Vingstedcentret; 10.-11. marts 1992.
- Rimstidt, J.D., Balog, A. & Webb, J, 1998: Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 62, Nr. 11, 1851-1863.
- Roskilde Amt, 1993: *Nikkelproblemer ved Karlstrup Sø*. N&R Consult A/S, april 1993.
- Roskilde Amt, 2001: *Supplerende forureningsundersøgelse, Industrihegnet 14, Tune*. HOH Vand & Miljø A/S.
- Roskilde Amt, 2002: *Nikkelproblemer i Roskilde Amt*. Niras, februar 2002.
- Smith, E. H., Weiping, L., Vengris, T. & Binkiene, R., 1996, Sorption of heavy metals by Lithuanian Glauconite. *Water Res.* Vol. 30, Nr. 12, 2993-2892.
- Storstrøms Amt, 2001: *Indsatsområde Stevns. Videnindsamling fase 1*. Rambøll januar 2001.
- Tsikata, A.Y. *Sorption and desorption of nickel on glauconite and calcite*. Specialefhandling. Miljø & Ressourcer DTU. Danmarks tekniske Universitet. pp. 49.
- Zachara, J. M. Cowan, C.E. & Resch, C.T. 1991: Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 55, 1549-1562.
- Zhabina, N.N. & Volkov, I.I., 1978, A method of determination of various sulfur compounds in a sea sediments and rocks. Fra: W.E. Krumbein (Ed.), *Environmental Biochemistry and Geochemistry, Vol. 3. Methods. Metals, and Assessment*. Ann. Arbor. Science Publ .735-745.

Bilag A: Boreprofiler, geologiske beskrivelser og prøvetagning



TUNE 2 DGU Nr.: 207.3698

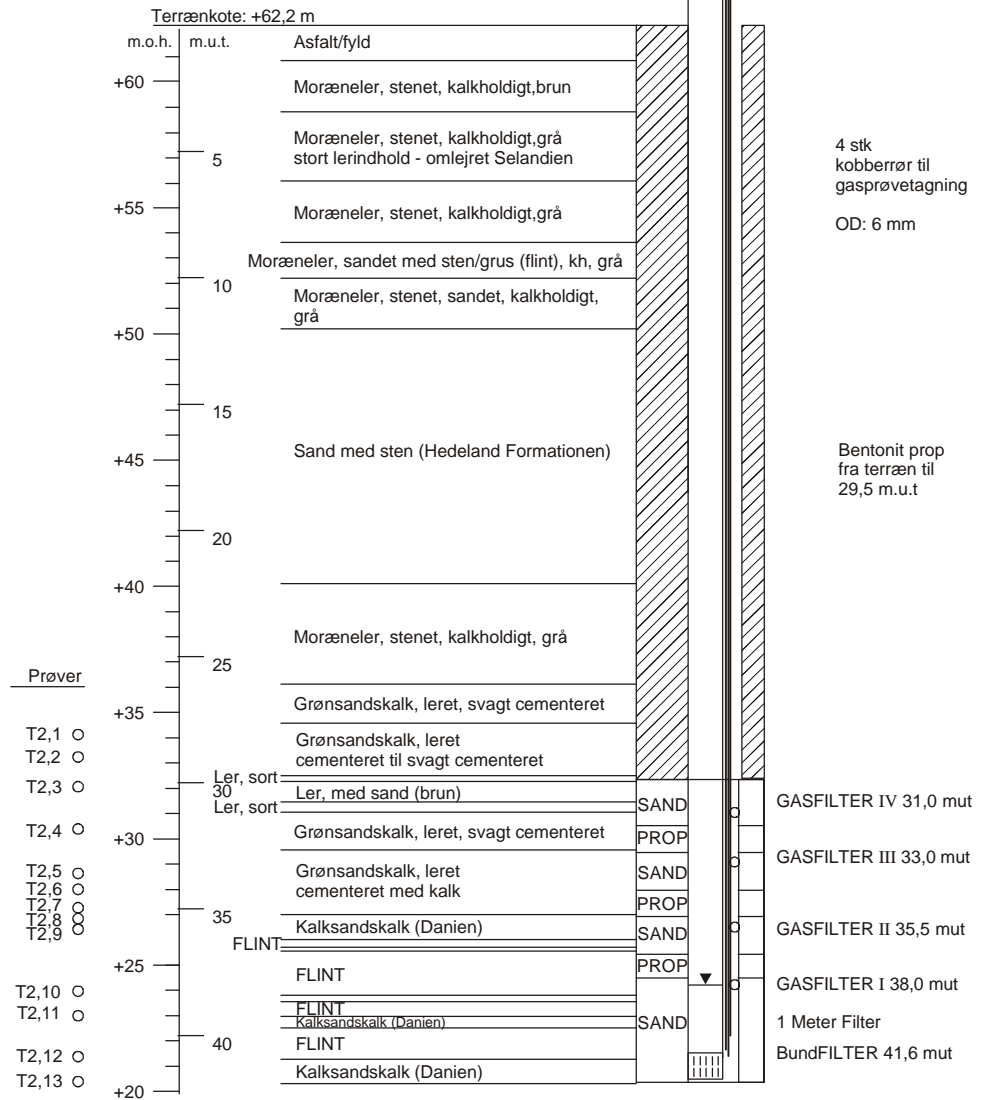
Boreentreprenør: Faxø Kalk

Boremethode: Kerneboring; 56 mm diameter

Udført: november og december 2001

Kote top rør: +62,52 moh

Kobberrør
ID 4 mm, OD: 6 mm



PROP: BLANDING AF FINSAND & SILT

TUNE 3

DGU Nr.: 207.3699

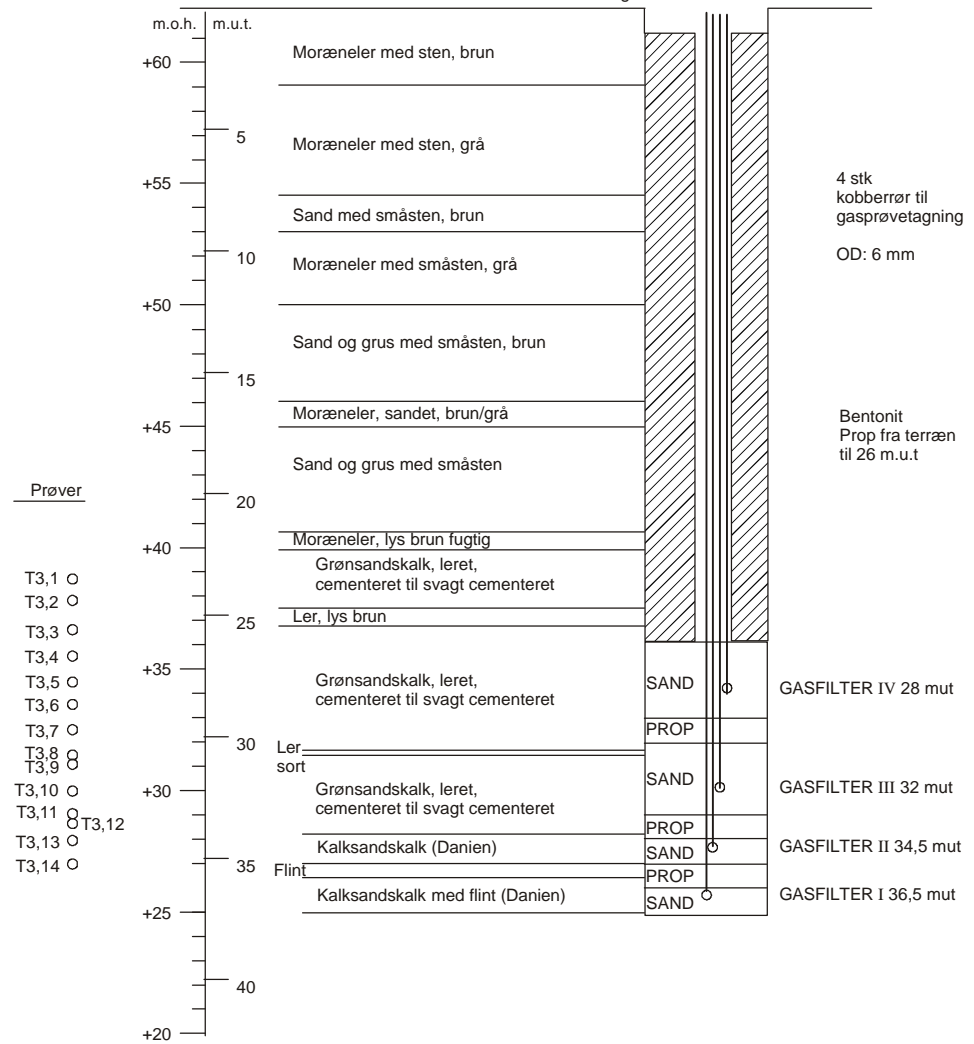
Terrænkote: +62,2 m

Borentreprenører: Kvantær: PerAarslef A/S; Prekvaltær: Faxe Kalk

Boremethode: Kvantær: Snegleboring; 6" diameter

Prekvaltær: Kerneboring; 56 mm diameter

Udført: november og december 2001



PROP: BLANDING AF FINSAND & SILT

Bilag B: Vandkemiske og petrofysiske rådata for borerne ved Tune

BORING TUNE 1

Boring Tune 1 - Afvejninger og beregninger for diffusionsposeforsøg

TUNE 1						
Vejninger						
Kerne	Kote	Pose	Pose+sed+	Pose+sed	Pose+sed+vand(n)	Sed(tør) + pose
1	M.o.h.	tom(g)	vand(n)	vand(n)+vand(t)	vand(t)-Vand(p)	gram
T1,1	34.9	10.4	1000.4	1054.0	1006.1	900.8
T1,2	33.9	8.6	586.0	690.0	594.7	418.3
T1,3	32.9	8.0	765.4	923.2	767.2	637.9
T1,4	31.9	7.6	611.0	712.0	684.4	459.5
T1,5	31.1	10.2	694.6	878.3	696.7	514.2
T1,6	29.9	12.0	939.3	1062.8	942.3	697.5
T1,7	28.9	12.6	971.1	1059.6	978.5	742.9
T1,8	27.9	11.3	912.0	979.0	911.9	709.7
T1,9	26.9	11.6	1683.0	1751.7	1688.4	1639.6
T1,10	25.9	10.0	1048.6	1153.2	1055.0	1008.9
T1,11	24.9	8.4	674.4	747.3	677.4	612.8
T1,12	22.4	8.0	614.6	778.1	615.2	554.2
T1,13	20.4	7.8	674.1	763.8	677.5	609.1

Kerne	Kote	Sediment,tør	Vand i sediment	Tilsat vandmængde	Fortyndingsfaktor	Vandindhold
1	M.o.h.	gram	ml	ml		Wt %
T1,1	34.9	890.4	99.6	53.6	1.54	0.11
T1,2	33.9	409.7	167.7	104.0	1.62	0.41
T1,3	32.9	629.9	127.5	157.8	2.24	0.20
T1,4	31.9	451.9	151.5	101.0	1.67	0.34
T1,5	31.1	504.0	180.4	183.7	2.02	0.36
T1,6	29.9	685.5	241.8	123.5	1.51	0.35
T1,7	28.9	730.3	228.2	88.5	1.39	0.31
T1,8	27.9	698.4	202.3	67.0	1.33	0.29
T1,9	26.9	1628.0	43.4	68.7	2.58	0.03
T1,10	25.9	998.9	39.7	104.6	3.63	0.04
T1,11	24.9	604.4	61.6	72.9	2.18	0.10
T1,12	22.4	546.2	60.4	163.5	3.71	0.11
T1,13	20.4	601.3	65.0	89.7	2.38	0.11

Boring Tune 1 – Vandkemiske data fra diffusionsposer

Kerne	Kote	Sulfat	Sulfat	Klorid	Klorid	Mg	Mg	Ca	Ca	Ni
1	M.o.h.	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	ppb
T1,1	34.9	154.5	1.6	109.3	3.1	15.0	0.6	126.0	3.1	12
T1,2	33.9	62.6	0.7	130.2	3.7	11.0	0.5	93.0	2.3	3
T1,3	32.9	38.0	0.4	131.8	3.7	7.0	0.3	70.0	1.7	3
T1,4	31.9	1377.0	14.3	207.6	5.8	46.0	1.9	642.0	16.0	40
T1,5	31.1	485.5	5.1	93.3	2.6	10.0	0.4	245.0	6.1	43
T1,6	29.9	1523.4	15.9	65.3	1.8	47.0	1.9	606.0	15.1	48
T1,7	28.9	1705.1	17.8	72.4	2.0	65.0	2.7	666.0	16.6	48
T1,8	27.9	1714.6	17.9	76.3	2.1	71.0	2.9	636.0	15.9	69
T1,9	26.9	959.2	10.0	57.5	1.6	40.0	1.6	356.0	8.9	16
T1,10	25.9	456.2	4.8	44.4	1.3	21.0	0.9	164.0	4.1	8
T1,11	24.9	809.2	8.4	62.3	1.8	50.0	2.1	272.0	6.8	360
T1,12	22.4	126.8	1.3	42.9	1.2	8.0	0.3	72.0	1.8	18
T1,13	20.4	189.1	2.0	42.1	1.2	12.0	0.5	93.0	2.3	20
Filter	42.0	275.4	2.9	113.5	3.2					

Kerne	Kote	EC	Alk. (ber)	Ion-	Aktivitetskoeff.	Sicc	Gipsmæt.	Korr	
1	M.o.h.	uS/cm	mmol/l	styrke	mono	dival	pH=8	Sulfat mmol/l	
T1,1	34.9	998.0	8.0	0.02	0.87	0.58	1.1	-1.2	2.5
T1,2	33.9	1263.0	13.9	0.02	0.87	0.56	1.2	-1.7	1.1
T1,3	32.9	755.0	5.6	0.01	0.89	0.64	0.7	-2.0	0.9
T1,4	31.9								23.9
T1,5	31.1	1471.0	10.2	0.03	0.84	0.51	1.4	-0.5	10.2
T1,6	29.9	2912.0	15.0	0.08	0.80	0.40	1.9	0.2	24.0
T1,7	28.9	3260.0	16.8	0.09	0.79	0.39	1.9	0.2	24.6
T1,8	27.9	3210.0	15.6	0.09	0.79	0.39	1.9	0.2	23.8
T1,9	26.9	2077.0	13.0	0.06	0.82	0.45	1.6	-0.2	25.8
T1,10	25.9	1204.0	6.4	0.03	0.86	0.54	1.1	-0.7	17.3
T1,11	24.9	1874.0	12.6	0.05	0.82	0.46	1.5	-0.3	18.4
T1,12	22.4	606.0	3.7	0.01	0.90	0.65	0.6	-1.4	4.9
T1,13	20.4	740.0	4.7	0.01	0.89	0.62	0.8	-1.2	4.7

Boring Tune 1 – Korrigerede sulfatkoncentrationer og gipsmætning i diffusionsposer

Kote	Kerne	Gipsmæt.	Korrigerede		Fortyndingsfaktor
M.o.h.	1	SI	Sulfat (mg/l)	Sulfat (mM)	
34.9	T1,1	-1.2	237.6	2.5	1.54
33.9	T1,2	-1.7	101.4	1.1	1.62
32.9	T1,3	-2.0	85.0	0.9	2.24
31.9	T1,4	0.0	1377.0	14.3	1.67
31.1	T1,5	-0.5	980.0	10.2	2.02
29.9	T1,6	0.2	1523.4	15.9	1.51
28.9	T1,7	0.2	1705.1	17.8	1.39
27.9	T1,8	0.2	1714.6	17.9	1.33
26.9	T1,9	-0.2	959.2	10.0	2.58
25.9	T1,10	-0.7	1658.2	17.3	3.63
24.9	T1,11	-0.3	1766.8	18.4	2.18
22.4	T1,12	-1.4	470.1	4.9	3.71
20.4	T1,13	-1.2	450.1	4.7	2.38

Boring Tune 1 – Sulfat og Klorid koncentrationer i borevandet

Vand som blev benyttet ved borearbejdet.				
Vand fra Tune vandværk tilsat NaCl				
Dybde	Sulfat	Sulfat	Klorid	Klorid
meter	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
33.8	99.1	1.0	747.8	21.1
35.3	160.2	1.7	710.8	20.1
37.8	53.4	0.6	846.0	23.9
39.0	88.4	0.9	618.9	17.5

Boring Tune 1 – Petrofysiske data fra kerner

Kerne	Kote	Porøsitet	Korn densitet	Kornvolumen	Vandmætning	Vandindhold	Vandmætning	Porøsitet	Gasperm.
1	M.o.h.	målt	gram/cm3	ml	ml	ml	(Beregnet)	beregnet	mD
T1,1	34.9	25	2.65	335	95	89	93.99	22	0.08
T1,2	33.9			155	168	159	94.84	52	
T1,3	32.9			238	121	120	98.52	34	
T1,4	31.9			171	217	144	66.23	56	
T1,5	31.1	48	2.59	195	172	170	98.78	47	7.07
T1,6	29.9	48	2.61	263	233	230	98.71	47	5.52
T1,7	28.9	45	2.63	278	223	216	96.68	45	34.12
T1,8	27.9	35	2.53	276	191	191	100.05	41	0.11
T1,9	26.9			614	37	32	85.48	6	
T1,10	25.9	9	2.71	369	36	30	82.27	9	0.02
T1,11	24.9	20	2.72	222	56	53	94.66	20	0.51
T1,12	22.4			206	53	52	98.87	20	
T1,13	20.4	20	2.72	221	61	57	94.39	21	0.99

BORING TUNE 2

Boring Tune 2 - Afvejninger og beregninger for diffusionsposeforsøg

TUNE 2						
Vejninger						
Kerne	Kote	Pose	Pose+sed+	Pose+sed	Pose+sed+vand(n)	Sediment(tør)
prøve	M.o.h	tom(g)	vand(n)	vand(n)+vand(t)	vand(t)-vand(p)	med pose
T2,1	34.2	6.3	603.6	667.0	605.4	533.81
T2,2	32.7	8.2	581.5	646.0	611.3	457.83
T2,3	31.7	8.1	685.7	739.3	686.6	507.49
T2,4	30.7	8.5	647.3	742.2	647.6	478.93
T2,5	29.7	10.5	1003.5	1160.3	1011.1	820.3
T2,6	28.7	8.8	718.6	852.4	717.1	543.46
T2,7	27.7	8.3	625.4	761.7	627.6	473.44
T2,8	26.7	7.9	852.0	937.9	854.0	818.8
T2,9	26.2	7.5	751.0	828.7	753.5	716.2
T2,10	23.7	10.1	828.0	898.3	830.6	717.3
T2,11	22.7	7.7	723.0	781.7	725.4	640.7
T2,12	21.4	6.0	345.4	401.9	347.3	311.77
T2,13	20.7	8.9	1004.0	1103.0	1007.6	929.8
Kerne	Kote	Sediment (tør)	Vand i sediment	Tilsat vandmængde	Fortyndingsfaktor	Vandindhold
prøve	M.o.h.	gram	ml	ml		wt %
T2,1	34.2	527.5	69.8	63.4	1.91	0.13
T2,2	32.7	449.6	123.7	64.5	1.52	0.28
T2,3	31.7	499.4	178.2	53.6	1.30	0.36
T2,4	30.7	470.5	168.3	95.0	1.56	0.36
T2,5	29.7	809.8	183.2	156.8	1.86	0.23
T2,6	28.7	534.7	175.1	133.8	1.76	0.33
T2,7	27.7	465.2	152.0	136.3	1.90	0.33
T2,8	26.7	810.9	33.2	85.9	3.59	0.04
T2,9	26.2	708.7	34.8	77.7	3.23	0.05
T2,10	23.7	707.3	110.7	70.3	1.63	0.16
T2,11	22.7	633.0	82.3	58.6	1.71	0.13
T2,12	21.4	305.8	33.7	56.4	2.68	0.11
T2,13	20.7	920.9	74.2	99.0	2.33	0.08

Boring Tune 2 - Vandkemiske data fra diffusionsposer

Kerne	Kote	Sulfat	Sulfat	Klorid	Klorid	Mg	Mg	Ca	Ca	Nikkel
prøve	M.o.h.	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	ppb
T2,1	34.2	44.9	0.5	181.8	5.1	19.0	0.8	75.0	1.9	9
T2,2	32.7	672.9	7.0	138.9	3.9	30.0	1.2	325.0	8.1	6
T2,3	31.7	562.0	5.9	79.0	2.2	22.0	0.9	258.0	6.4	20
T2,4	30.7	729.7	7.6	136.5	3.8	25.0	1.0	333.0	8.3	39
T2,5	29.7	1390.7	14.5	55.3	1.6	53.0	2.2	529.0	13.2	23
T2,6	28.7	1505.3	15.7	69.7	2.0	47.0	1.9	603.0	15.0	15
T2,7	27.7	1597.5	16.6	51.4	1.4	56.0	2.3	600.0	15.0	40
T2,8	26.7	381.5	4.0	56.0	1.6	15.0	0.6	152.0	3.8	2
T2,9	26.2	421.7	4.4	62.9	1.8	25.0	1.0	156.0	3.9	2
T2,10	23.7	527.9	5.5	98.0	2.8	31.0	1.3	203.0	5.1	205
T2,11	22.7	762.0	7.9	115.4	3.3	51.0	2.1	265.0	6.6	45
T2,12	21.4	445.9	4.6	70.3	2.0	25.0	1.0	171.0	4.3	19
T2,13	20.7	396.5	4.1	44.9	1.3	24.0	1.0	156.0	3.9	117
Filter	42	117.5	1.2	125.9	3.5					
Kerne	Kote	EC	Alk. (ber)	I	Aktivitetskoeff.		Sicc	Gipsmæt		Korr
prøve	M.o.h.	uS/cm	mmol/l		mono	dival	pH=8	SI	Sulfat, mol/l	
T2,1	34.2	979	7.5	0.02	0.88	0.60	0.9	-1.92	0.9	
T2,2	32.7								10.7	
T2,3	31.7	1553	10.7	0.04	0.84	0.49	1.5	-0.45	7.6	
T2,4	30.7	1956	13.6	0.05	0.82	0.46	1.6	-0.29	11.9	
T2,5	29.7	2719	14.8	0.08	0.80	0.41	1.8	0.08	26.9	
T2,6	28.7	2927	15.5	0.08	0.80	0.40	1.9	0.16	27.7	
T2,7	27.7	2959	14.6	0.08	0.79	0.40	1.8	0.17	31.6	
T2,8	26.7	1116	6.6	0.02	0.86	0.55	1.1	-0.76	14.3	
T2,9	26.2	1226	7.7	0.03	0.86	0.54	1.1	-0.73	14.2	
T2,10	23.7	1505	10.1	0.04	0.84	0.50	1.3	-0.57	9.0	
T2,11	22.7	1918	12.8	0.05	0.82	0.46	1.5	-0.37	13.6	
T2,12	21.4	1258	7.5	0.03	0.85	0.53	1.2	-0.67	12.4	
T2,13	20.7	1119	6.5	0.02	0.86	0.55	1.1	-0.73	9.6	

Boring Tune 2 – Korrigerede sulfatkoncentrationer og gipsmætning i diffusionsposer

Kote M.o.h.	Kerne prøve	Gipsmæt.		Korrigerede		Fortyndingsfaktor
		SI		Sulfat (mg/l)	Sulfat (mM)	
34.2	T2,1	-1.9		85.7	0.9	1.91
32.7	T2,2	0.0	mætning	672.9	10.7	1.52
31.7	T2,3	-0.5		730.9	7.6	1.30
30.7	T2,4	-0.3		1141.4	11.9	1.56
29.7	T2,5	0.1	mætning	1390.7	14.5	1.86
28.7	T2,6	0.2	mætning	1505.3	15.7	1.76
27.7	T2,7	0.2	mætning	1597.5	16.6	1.90
26.7	T2,8	-0.8		1370.3	14.3	3.59
26.2	T2,9	-0.7		1363.8	14.2	3.23
23.7	T2,10	-0.6		863.0	9.0	1.63
22.7	T2,11	-0.4		1304.5	13.6	1.71
21.4	T2,12	-0.7		1193.3	12.4	2.68
20.7	T2,13	-0.7		925.5	9.6	2.33

Boring Tune 2 – Sulfat og Klorid koncentrationer i borevandet

Vand som blev benyttet ved borearbejdet. Vand fra Tune vandværk tilsat NaCl				
Dybde, m	Sulfat mg/l	Sulfat mmol/l	Klorid mg/l	Klorid mmol/l
34	89.5	0.9	784.2	22.1
36.5	93.9	1.0	593.2	16.7
37	88.4	0.9	1488.2	42.0

Boring Tune 2 – Petrofysiske data fra kerner

Kerne prøve	Kote M.o.h	Porøsitet målt	Korn densitet gram/cm ³	Kornvolumen cm ³	Vandmætning cm ³	Vandindhold cm ³	Vandmætning (Beregnet)	Porøsitet	Gaspermeabilitet mD
T2,1	34.2	27	2.66	198	65	64	97.26	25	0.06
T2,2	32.7			168	145	116	79.51	46	
T2,3	31.7	46	2.58	194	171	170	99.47	47	
T2,4	30.7	31	2.55	185	160	160	99.79	46	7.43
T2,5	29.7	17	2.73	296	180	173	95.79	38	
T2,6	28.7	47	2.69	199	165	166	100.90	45	40.65
T2,7	27.7	47	2.70	172	146	144	98.49	46	
T2,8	26.7			303	27	25	92.54	8	
T2,9	26.2	10	2.71	261	30	27	91.52	10	
T2,10	23.7	25	2.71	261	103	101	97.47	28	1.80
T2,11	22.7	24	2.72	233	77	75	96.93	25	
T2,12	21.4	19	2.71	113	30	28	93.77	21	0.43
T2,13	20.7	19	2.71	340	69	65	94.77	17	

BORING TUNE 3

Boring Tune 3 - Afvejninger og beregninger for diffusionsposeforsøg

TUNE 3						
kerne	Kote	Pose	Pose+sed+	Pose+sed	Pose+sed+vand(n)+	Sediment(tør)
	M.o.h	tom(g)	vand(n)	vand(n)+vand(t)	vand(t)-Vand(p)	med pose
T3,1	38.6	8.1	559.0	669.5	562.2	461.8
T3,2	37.6	7.7	489.5	622.4	487.9	424.5
T3,3	36.6	7.4	409.8	502.9	411.3	354.1
T3,4	35.6	11.1	1140.3	1274.5	1141.4	1102.1
T3,5	34.6	10.5	766.3	935.4	769.0	657.8
T3,6	33.6	8.4	436.6	532.1	437.9	325.1
T3,7	32.6	8.8	653.4	804.0	654.3	548.9
T3,8	31.6	8.8	611.1	709.9	660.2	486.9
T3,9	31.1	8.3	452.7	554.0	453.9	333.1
T3,10	30.1	7.0	436.2	507.1	437.9	332.7
T3,11	29.1	9.1	558.4	693.4	558.4	420.3
T3,12	28.8	8.0	734.1	828.4	735.2	704.0
T3,13	28.1	10.2	1010.9	1154.9	1011.1	973.7
T3,14	27.1	12.0	1423.0	1697.5	1425.5	1346.6
kerne	Kote	Sediment	Vand i sediment	Tilsat vandmængde	Fortyndingsfaktor	Vandindhold
	M.o.h	tør	ml	ml		wt %
T3,1	38.6	453.7	97.2	110.5	2.14	0.21
T3,2	37.6	416.8	65.0	132.9	3.04	0.16
T3,3	36.6	346.8	55.6	93.1	2.67	0.16
T3,4	35.6	1091.0	38.2	134.2	4.51	0.04
T3,5	34.6	647.3	108.5	169.1	2.56	0.17
T3,6	33.6	316.7	111.5	95.6	1.86	0.35
T3,7	32.6	540.1	104.5	150.5	2.44	0.19
T3,8	31.6	478.1	124.2	98.8	1.80	0.26
T3,9	31.1	324.7	119.7	101.3	1.85	0.37
T3,10	30.1	325.7	103.5	70.9	1.68	0.32
T3,11	29.1	411.3	138.1	135.0	1.98	0.34
T3,12	28.8	696.1	30.1	94.3	4.13	0.04
T3,13	28.1	963.5	37.2	144.0	4.87	0.04
T3,14	27.1	1334.6	76.4	274.5	4.59	0.06

Boring Tune 3 – Vandkemiske data fra diffusionsposer

kerne	Kote	Sulfat	Sulfat	Klorid	Klorid	Mg	Mg	Ca	Ca	Nikkel
prøve	M.o.h	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	ppb
T3,1	38.6	43.1	0.4	172.9	4.9	15.0	0.6	71.0	1.8	4
T3,2	37.6	33.9	0.4	100.4	2.8	11.0	0.5	54.0	1.3	1
T3,3	36.6	33.9	0.4	78.2	2.2	10.0	0.4	50.0	1.2	6
T3,4	35.6	58.0	0.6	45.6	1.3	8.0	0.3	43.0	1.1	19
T3,5	34.6	34.8	0.4	60.4	1.7	8.0	0.3	46.0	1.1	10
T3,6	33.6	386.3	4.0	63.5	1.8	22.0	0.9	168.0	4.2	6
T3,7	32.6	366.0	3.8	38.4	1.1	19.0	0.8	165.0	4.1	21
T3,8	31.6	732.3	7.6	203.7	5.7	43.0	1.8	398.0	9.9	15
T3,9	31.1	747.2	7.8	102.8	2.9	30.0	1.2	308.0	7.7	46
T3,10	30.1	1770.0	18.4	95.1	2.7	62.0	2.6	683.0	17.0	180
T3,11	29.1	1330.0	13.9	53.9	1.5	43.0	1.8	525.0	13.1	59
T3,12	28.8	451.6	4.7	27.7	0.8	17.0	0.7	184.0	4.6	25
T3,13	28.1	360.2	3.8	45.8	1.3	14.0	0.6	151.0	3.8	9
T3,14	27.1	357.3	3.7	39.5	1.1	13.0	0.5	144.0	3.6	2
kerne	Kote	EC	Alk. (ber)	l	Aktivitetskoeff.		Sicc	Gipsmætning,	Korr sulfat	
prøve	M.o.h	uS/cm	mmol/l		mono	dival	pH=8	SI	mmol/l	
T3,1	38.6	898	6.5	0.02	0.89	0.61	0.8	-1.9	1.0	
T3,2	37.6	626	4.3	0.01	0.90	0.67	0.5	-2.1	1.1	
T3,3	36.6	568	4.2	0.01	0.91	0.68	0.5	-2.1	0.9	
T3,4	35.6	471	3.0	0.01	0.91	0.70	0.3	-1.9	2.7	
T3,5	34.6	491	3.4	0.01	0.91	0.70	0.4	-2.1	0.9	
T3,6	33.6	1196	8.0	0.03	0.86	0.54	1.2	-0.7	7.5	
T3,7	32.6	1105	7.3	0.02	0.86	0.55	1.2	-0.7	9.3	
T3,8	31.6	2301	17.4	0.06	0.81	0.44	1.8	-0.3	13.7	
T3,9	31.1	1885	13.0	0.05	0.83	0.46	1.6	-0.3	14.4	
T3,10	30.1	3340	16.1	0.09	0.79	0.38	1.9	0.2	31.1	
T3,11	29.1	2560	13.4	0.07	0.80	0.41	1.8	0.1	27.4	
T3,12	28.8	1147	6.2	0.03	0.86	0.54	1.1	-0.6	19.4	
T3,13	28.1	1045	6.1	0.02	0.87	0.56	1.0	-0.8	18.3	
T3,14	27.1	975	5.0	0.02	0.87	0.57	0.9	-0.8	17.1	

Boring Tune 3 – Korrigerede sulfatkoncentrationer og gipsmætning i diffusionsposer

Kote M.o.h.	Kerne prøve	Gipsmæt.		Korrigerede		Fortyndingsfaktor
		SI		Sulfat (mg/l)	Sulfat (mM)	
38.6	T3,1	-1.9		92.1	1.0	2.14
37.6	T3,2	-2.1		103.2	1.1	3.04
36.6	T3,3	-2.1		90.7	0.9	2.67
35.6	T3,4	-1.9		261.8	2.7	4.51
34.6	T3,5	-2.1		89.1	0.9	2.56
33.6	T3,6	-0.7		717.5	7.5	1.86
32.6	T3,7	-0.7		893.1	9.3	2.44
31.6	T3,8	-0.3		1315.0	13.7	1.80
31.1	T3,9	-0.3		1379.7	14.4	1.85
30.1	T3,10	0.2	mætning	1770.0	18.4	1.68
29.1	T3,11	0.1	mætning	1330.0	13.9	1.98
28.8	T3,12	-0.6		1867.0	19.4	4.13
28.1	T3,13	-0.8		1754.5	18.3	4.87
27.1	T3,14	-0.8		1641.1	17.1	4.59

Boring Tune 3 – Sulfat og Klorid koncentrationer i borevandet

Vand som blev benyttet ved borearbejdet. Vand fra Tune vandværk tilsat NaCl				
Dybde	Sulfat	Sulfat	Klorid	Klorid
meter	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
25	37.6	0.391666667	246	6.939351199
26.5	79.2	0.825	493.2	13.91255289
29.5	87.7	0.913541667	510.4	14.3977433
34	70.6	0.735416667	1147.2	32.36107193

Boring Tune 3 – Petrofysiske data fra kerner

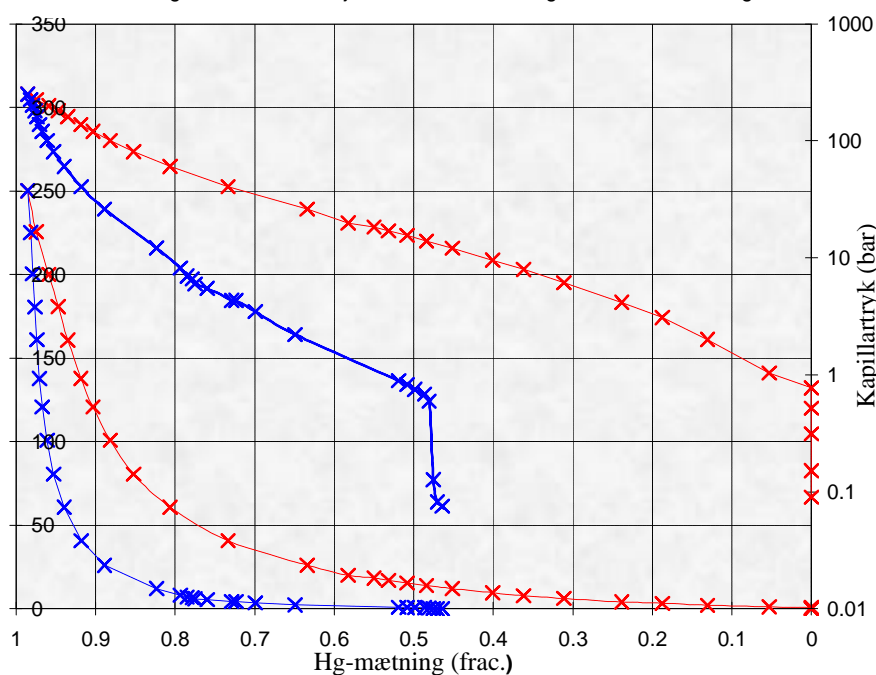
Kerne	Kote	Porøsitet	Korn densitet	Korn volument	Vandmætning	Vandindhold	Vandmætning	Porøsitet	Gaspermeabilitet
M.o.h	M.o.h		gram/cm3	cm3	cm3	cm3	(Beregnet)	beregnet	mD
T3,1	38.6	33	2.621	173	92	89	96.46	35	
T3,2	37.6			156	56	57	102.93	26	
T3,3	36.6	29	2.638	131	50	48	97.01	27	0.067
T3,4	35.6	7	2.666	409	28	27	96.10	6	
T3,5	34.6	30	2.651	244	101	98	97.29	29	
T3,6	33.6	47	2.625	121	104	103	98.73	46	1.425
T3,7	32.6	33	2.589	209	97	96	99.11	32	0.014
T3,8	31.6			178	164	115	70.13	48	
T3,9	31.1			121	113	111	98.92	48	
T3,10	30.1	46	2.655	123	98	97	98.31	44	
T3,11	29.1	49	2.725	151	129	129	100.01	46	84.133
T3,12	28.8	10	2.711	257	23	22	95.23	8	
T3,13	28.1			360	27	27	99.27	7	
T3,14	27.1	12	2.71	492	67	64	96.26	12	0.112

ANALYSEDATA FRA KVIKSØLVINJEKTION OG - TILBAGETRÆKNING

T1.7

Injektion			Tilbageatrækning		
Kapil. Tryk (bar)	Hg mætn. (frac.)	Pore radius (μm)	Kapil. Tryk (bar)	Hg mætn. (frac.)	Pore radius (μm)
1.04	0.053	7.08	0.750	0.499	9.80
2.01	0.130	3.66	0.828	0.509	8.88
3.09	0.187	2.38	0.893	0.519	8.23
4.18	0.238	1.76	2.21	0.649	3.33
6.16	0.311	1.19	3.46	0.699	2.13
7.94	0.362	0.926	4.34	0.724	1.69
9.54	0.401	0.771	4.34	0.729	1.69
12.1	0.451	0.610	5.50	0.760	1.34
13.9	0.484	0.528	6.00	0.775	1.23
15.5	0.508	0.474	6.60	0.778	1.11
17.0	0.532	0.432	7.00	0.785	1.05
18.3	0.550	0.401	8.20	0.793	0.897
19.9	0.582	0.369	12.1	0.823	0.606
26.0	0.634	0.283	26.0	0.889	0.283
40.7	0.733	0.181	40.7	0.918	0.181
60.7	0.806	0.121	60.7	0.940	0.121
80.6	0.852	0.091	80.6	0.953	0.091
101	0.881	0.073	101	0.961	0.073
121	0.903	0.061	121	0.967	0.061
138	0.918	0.053	138	0.970	0.053
161	0.935	0.046	161	0.974	0.046
181	0.947	0.041	181	0.976	0.041
200	0.959	0.037	200	0.979	0.037
226	0.974	0.033	225	0.982	0.033
250	0.985	0.029	250	0.985	0.029

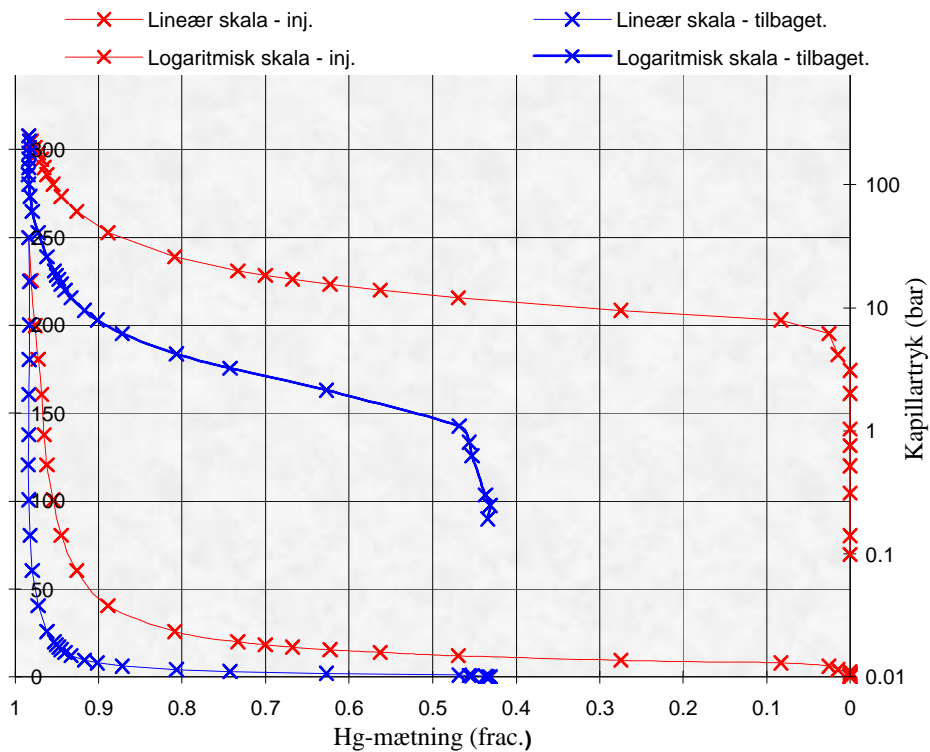
—x— Lineær skala - inj. —x— Lineær skala - tilbaget.
—x— Logaritmisk skala - inj. —x— Logaritmisk skala - tilbaget.



Kviksølv injektion og tilbageatrækning, prøve T1.7

T1.13

Injektion			Tilbagetrækning		
Kapil. Tryk (bar)	Hg mætn. (frac.)	Pore radius (μm)	Kapil. Tryk (bar)	Hg mætn. (frac.)	Pore radius (μm)
1.03	0.000	7.15	1.09	0.468	6.74
2.01	0.000	3.66	2.14	0.627	3.44
3.09	0.000	2.38	3.22	0.743	2.28
4.18	0.015	1.76	4.22	0.807	1.74
6.16	0.026	1.19	6.16	0.872	1.19
7.94	0.083	0.926	7.94	0.902	0.926
9.54	0.275	0.771	9.54	0.917	0.771
12.1	0.469	0.610	12.1	0.933	0.610
13.9	0.563	0.528	13.9	0.940	0.528
15.5	0.623	0.474	15.5	0.945	0.474
17.0	0.668	0.432	17.0	0.948	0.432
18.3	0.700	0.401	18.3	0.951	0.401
19.9	0.733	0.369	19.9	0.953	0.369
25.9	0.809	0.284	25.9	0.962	0.284
40.6	0.889	0.181	40.6	0.972	0.181
60.6	0.926	0.121	60.6	0.980	0.121
80.5	0.945	0.091	80.5	0.982	0.091
101	0.954	0.073	101	0.984	0.073
121	0.962	0.061	121	0.984	0.061
138	0.965	0.053	138	0.983	0.053
161	0.968	0.046	161	0.983	0.046
181	0.972	0.041	181	0.983	0.041
200	0.976	0.037	200	0.983	0.037
226	0.981	0.033	225	0.983	0.033
250	0.984	0.029	250	0.984	0.029



Kviksølv injektion og tilbagetrækning, prøve T1.13

Bilag C: Sulfidekstraktioner fra Tune sedimenter

Forklaring

AvS = FeS = 1. Trin

CrS = FeS₂ = 2. Trin

Abs. = absorptions målt ved en bølgelængde på 660 nm.

Konc. S²⁻ (ppm) = Abs * udregningsfaktor * fortyndingsfaktor = ppm

Konc. S²⁻ (mg) = Konc. S²⁻ (ppm) * 20 ml / 1000 ml/L

Vægt = massen af anvendt sediment

W/W % = konc. S²⁻ (mg) * 100 / vægt * 1000 mg/g

W/W % = summen af AvS og summen af CrS

mmol S²⁻ pr. 100 g sediment = Konc. S²⁻ (mg) * 100 g / Vægt * Mw S²⁻

mmol S²⁻ pr. 100 g sediment = summen af AvS og summen af CrS

mmol S²⁻ pr. 100 g sediment = summen af AvS og CrS

Tune 1

Prøve	Fælde	Abs.	Konc. S ²⁻ ppm	Masse S ²⁻ mg	Sediment g	mmol S ²⁻ µmol/kg	Sum µmol pyrit/kg
T 1,1	AvS 1	0.019	0.03	0.52	25.1	0.65	30
	AvS 2	0.006	0.01	0.16	25.1	0.20	
	CrS 1	0.425	2.3	46.37	25.1	57.72	
	CrS 2	0.021	0.03	0.57	25.1	0.71	
T 1,3	AvS 1	0.004	0.01	0.11	25.1	0.14	11
	AvS 2	0.000	0.00	0.00	25.1	0.00	
	CrS 1	0.580	0.79	15.82	25.1	19.70	
	CrS 2	0.067	0.09	1.83	25.1	2.28	
T 1,5	AvS 1	0.001	0.00	0.03	25.3	0.03	310
	AvS 2	0.000	0.00	0.00	25.3	0.00	
	CrS 1	0.459	25	500.82	25.3	618.43	
	CrS 2	0.043	0.06	1.17	25.3	1.45	
T 1,7	AvS 1	0.000	0.00	0.00	25.2	0.00	22
	AvS 2	0.000	0.00	0.00	25.2	0.00	
	CrS 1	0.620	1.7	33.82	25.2	41.92	
	CrS 2	0.071	0.10	1.94	25.2	2.40	
T 1,9	AvS 1	0.007	0.01	0.19	25.2	0.24	7
	CrS 1	0.363	0.50	9.90	25.2	12.28	
	CrS 2	0.030	0.04	0.82	25.2	1.01	
T 1,11	AvS 1	0.023	0.03	0.63	25.1	0.78	7
	CrS 1	0.359	0.49	9.79	25.1	12.19	
	CrS 2	0.036	0.05	0.98	25.1	1.22	
T 1,13	AvS 1	0.029	0.04	0.79	25.2	0.98	14
	CrS 1	0.760	1.0	20.73	25.2	25.70	
	CrS 2	0.049	0.07	1.34	25.2	1.66	
Gennemsnit							57

Tune 2

Prøve	Fælde	Abs.	Konc. S ²⁻ ppm	Masse S ²⁻ mg	Sediment g	mmol S ²⁻ /kg	Sum µmol pyrit/kg
T 2,1	AvS 1	0.041	0.06	1.12	25.6	1.36	
	CrS 1	0.455	0.62	12.41	25.6	15.13	7.6
	CrS 2	0.000	0.00	0.00	25.6	0.00	
T 2,3	AvS 1	0.100	0.14	2.73	25.1	3.39	
	CrS 1	0.231	12.60	252.05	25.1	313.22	156.6
	CrS 2	0.010	0.01	0.27	25.1	0.34	
T 2,5	AvS 1	0.113	0.15	3.08	25.1	3.83	
	CrS 1	0.438	5.97	119.48	25.1	148.47	74.2
	CrS 2	0.024	0.03	0.65	25.1	0.81	
T 2,7	AvS 1	0.051	0.07	1.39	25.2	1.72	
	CrS 1	0.288	15.71	314.24	25.2	389.57	194.8
	CrS 2	0.000	0.00	0.00	25.2	0.00	
T 2,9	AvS 1	0.019	0.03	0.52	25.2	0.64	
	CrS 1	0.326	0.44	8.89	25.2	11.00	5.5
	CrS 2	0.044	0.06	1.20	25.2	1.48	
T 2,11	AvS 1	0.000	0.00	0.00	25.1	0.00	
	CrS 1	0.427	0.58	11.65	25.1	14.50	7.3
	CrS 2	0.067	0.09	1.83	25.1	2.28	
T 2,13	AvS 1	0.027	0.04	0.74	25.2	0.91	
	CrS 1	0.634	0.86	17.29	25.2	21.40	10.7
	CrS 2	0.009	0.01	0.25	25.2	0.30	
Gennemsnit							65.2

Tune 3

Prøve	Fælde	Abs.	Konc. S ²⁻ ppm	Masse S ²⁻ mg	Sediment g	mmol S ²⁻ /kg	Sum µmol pyrit/kg
T 3,1	AvS 1	0.008	0.01	0.22	25.1	0.27075	
	CrS 1	0.461	0.63	12.58	25.1	15.60216	7.8
	CrS 2	0.000	0.00	0.00	25.1	0.00000	
T 3,3	AvS 1	0.007	0.01	0.19	25.1	0.23729	
	CrS 1	0.425	2.32	46.37	25.1	57.62676	28.8
	CrS 2	0.055	0.08	1.50	25.1	1.86440	
T 3,5	AvS 1	0.072	0.10	1.96	25.0	2.44847	
	CrS 1	0.364	0.50	9.93	25.0	12.37836	6.2
	CrS 2	0.021	0.03	0.57	25.0	0.71414	
T 3,7	AvS 1	0.074	0.10	2.02	25.0	2.51547	
	CrS 1	0.573	31.26	625.21	25.0	779.11716	389.6
	CrS 2	0.040	0.05	1.09	25.0	1.35972	
T 3,9	AvS 1	0.103	0.14	2.81	25.2	3.47903	
	CrS 1	0.220	12.00	240.05	25.2	297.23744	148.6
	CrS 2	0.041	0.06	1.12	25.2	1.38486	
T 3,11	AvS 1	0.085	0.12	2.32	25.2	2.86536	
	CrS 1	0.719	50.01	1000.26	25.2	1236.11456	618.1
	CrS 2	0.019	0.03	0.52	25.2	0.64049	
T 3,13	AvS 1	0.174	0.24	4.75	25.1	5.89357	
	CrS 1	0.217	5.92	118.39	25.1	147.00060	73.5
	CrS 2	0.000	0.00	0.00	25.1	0.00000	
T 3,14	AvS 1	0.000	0.00	0.00	25.0	0.00000	
	CrS 1	0.204	0.28	5.56	25.0	6.93732	3.5
	CrS 2	0.001	0.00	0.03	25.0	0.03401	
Gennemsnit							159.5

Bilag D: Dithionitekstraktioner af sedimenter fra Tune

Tune - Dithionit Ekstraktion

Til alle prøver er tilsat 20 ml Na-citrate + 2,5 ml NaHCO₃.
Prøverne er varmet op til 80 grader og tilsat 1 g Na-dithionit.
konservet med 0.5 % sup. HNO₃.

Metodekontrol

Prøvenr	Sed	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Al	Si
	gram	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm
Blind 1	0	1.1	0.7	1.4	0	16	0	0
Blind 2	0	1.1	0.7	0.5	0	23	0	0
Glaukonit	1.921	54	428	62	0.33	58	180	0.25
Glaukonit	2.166	69	500	72	0.41	31	97	0.04
Glaukonit	1.842	59	426	84	0.39	52	160	0

Forklaring
Standard 20 ppb
Standard 20 ppb
Ren glaukonit, opvarmet
Ren glaukonit, opvarmet
Ren glaukonit, H ₂ O ₂ behandlet, opvarmet

TUNE 1

Prøve Nr.	Kotre M.o.h	Sed	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Al	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	Ni
		gram	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	µmol/kg	mmol/kg	umol/kg
T 1,1	34.9	10.013	54	1602	1127	21	3865	11	0.9	5.0	89.8	45.3	858.94	0.9	147.9
T 1,2	33.9	10.103	33	755	721	5.2	1020	13	0.6	3.0	42.0	28.8	210.80	1.1	38.7
T 1,3	32.9	10.601	54	1877	555	5.7	1484	25	0.3	4.7	99.4	21.1	220.21	2.0	53.6
T 1,4	31.9	10.05	87	1173	687	2.1	4746	26	0.3	8.0	65.5	27.5	85.58	2.2	181.0
T 1,5	31.1	10.237	29	1904	1181	3.0	3647	19	0.4	2.6	104.4	46.5	120.02	1.5	136.5
T 1,6	29.9	10.155	28	791	802	1.7	2935	11	1.7	2.6	43.7	31.8	68.56	0.9	110.8
T 1,7	28.9	10.019	32	1639	85	2.6	3229	16	0.8	3.0	91.8	3.4	106.28	1.3	123.5
T 1,8	27.9	10.204	52	1048	172	0.74	2800	12	0.1	4.7	57.7	6.8	29.70	1.0	105.2
T 1,9	26.9	10.304	15	1987	47	0.6	47	5.3	0	1.3	108.3	1.8	23.85	0.4	1.7
T 1,10	25.9	10.214	9.8	901	48	0.26	98	1.6	0	0.9	49.5	1.9	10.43	0.1	3.7
T 1,11	24.9	10.232	15	1978	62	0.4	296	4.1	0	1.4	108.5	2.4	16.01	0.3	11.1
T 1,12	22.4	10.037	6.1	456	45	0.09	439	0.1	0	0.6	25.5	1.8	3.67	0.0	16.8
T 1,13	20.4	10.103	11	1895	21	0.3	922	0.1	0	1.0	105.3	0.8	12.16	0.0	35.0

TUNE 2

Prøve Nr.	Kotre M.o.h	Sed	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Al	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	Ni
		gram	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	µmol/kg	mmol/kg	umol/kg
T 2,1	34.2	10.388	79	1857	715	6.9	1586	26	0.1	7.0	100.4	27.7	272.0	2.1	58.5
T 2,2	32.7	10.246	77	1289	449	0.96	1585	18	0.2	7.0	70.6	17.7	38.4	1.5	59.3
T 2,3	31.7	10.235	42	2245	91	1.9	1721	20	0.1	3.8	123.1	3.6	76.0	1.6	64.4
T 2,4	30.7	10.24	34	932	320	0.82	2604	13	0.2	3.1	51.1	12.6	32.8	1.1	97.5
T 2,5	29.7	10.556	37	2038	103	2.0	2575	16	0.1	3.2	108.4	3.9	77.6	1.3	93.5
T 2,6	28.7	10.48	39	1041	184	0.7	2623	11	0.2	3.4	55.8	7.1	27.7	0.9	95.9
T 2,7	27.7	10.421	54	1669	865	0.7	2489	5.7	0.2	4.8	89.9	33.4	27.5	0.5	91.5
T 2,8	26.7	10.578	9	880	19	0.25	54	1.3	0	0.8	46.7	0.7	9.7	0.1	2.0
T 2,9	26.2	10.311	13	1723	40	0.4	76	1.7	0	1.2	93.8	1.6	15.9	0.1	2.8
T 2,10	23.7	10.252	10	950	22	0.21	1189	0.5	0	0.9	52.0	0.9	8.4	0.0	44.4
T 2,11	22.7	10.827	15	1561	34	0.3	686	0.1	0	1.3	80.9	1.3	11.3	0.0	24.3
T 2,12	21.4	10.364	9.4	898	26	0.12	287	1.3	0	0.8	48.6	1.0	4.7	0.1	10.6
T 2,13	20.7	10.425	13	1741	15	0.2	209	2.1	0	1.2	93.8	0.6	7.9	0.2	7.7

TUNE 3

Prøve Nr.	Kotre M.o.h	Sed	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Al	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	Ni
		gram	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	µmol/kg	mmol/kg	umol/kg
T 3,1	38.6	10.001	68	1424	852	5.5	2007	25	0.3	6.3	79.9	34.3	225.2	2.08	76.9
T 3,2	37.6	10.028	68	907	224	1.5	834	14	0.3	6.3	50.8	9.0	61.3	1.16	31.9
T 3,3	36.6	10.055	69	1451	409	4.3	938	16	0.4	6.4	81.0	16.4	175.1	1.33	35.8
T 3,4	35.6	10.173	51	705	1067	7.6	5533	18	0.5	4.6	38.9	42.3	306.0	1.48	208.4
T 3,5	34.6	10.279	53	1469	443	3.1	875	17	0.4	4.8	80.2	17.4	123.5	1.38	32.6
T 3,6	33.6	10.51	72	1197	174	0.97	3933	15	0.2	6.3	63.9	6.7	37.8	1.19	143.4
T 3,7	32.6	10.629	52	1812	96	1.2	2563	23	0.1	4.5	95.7	3.6	46.2	1.80	92.4
T 3,8	31.6	10.098	118	1327	190	0.51	2650	27	0.1	10.8	73.8	7.6	20.7	2.23	100.6
T 3,9	31.1	10.013	61	1893	91	1.5	1876	15	0.1	5.6	106.1	3.7	61.4	1.25	71.8
T 3,10	30.1	10.351	42	1097	166	0.92	2370	9.4	0.2	3.8	59.5	6.5	36.4	0.76	87.7
T 3,11	29.1	10.035	41	1848	240	1.3	3225	3.2	0.1	3.8	103.4	9.6	53.1	0.27	123.2
T 3,12	28.8	10.279	32	993	68	0.36	559	11	0.1	2.9	54.2	2.7	14.3	0.89	20.8
T 3,13	28.1	10.734	39	1767	90	0.7	951	7.5	0	3.4	92.4	3.4	26.7	0.58	34.0
T 3,14	27.1	10.533	10	1686	13	0.5	75	0.4	0	0.9	89.9	0.5	19.4	0.03	2.7

Bilag E: Rådata fra gipsudvaskninger

Se de følgende sider.

Gipsbestemmelse - Tune 1										Udvaskning i 20 timer						Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.		
T1,5,1	31.1	24.222	25.163	0.941	36.2	485.5	0.165	75.32	50.157	96	5.4	9.8	0.24	0.06	-3.28	1.10	1.17
T1,5,2	31.1	24.274	25.397	1.123	36.2	485.5	0.197	75.359	49.962	99	7.2	9.4	0.23	0.08	-3.17	1.69	1.51
T1,5,3	31.1	24.419	25.869	1.45	36.2	485.5	0.255	74.883	49.014	112	13	10.5	0.26	0.14	-2.87	3.98	2.75
										Udvaskning i 20 timer							
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
T1,6,1	29.9	19.997	21.565	1.568	35.7	1523.4	0.853	69.437	47.872	350	121	46	1.1477	1.26042	-1.2597	51.46	32.82
T1,6,2	29.9	24.327	25.418	1.091	35.7	1523.4	0.593	73.654	48.236	271	85.6	34	0.8483	0.89167	-1.5412	36.83	33.76
T1,6,3	29.9	19.669	20.936	1.267	35.7	1523.4	0.689	70.564	49.628	292	97.1	38	0.9481	1.01146	-1.4382	43.02	33.95
										Udvaskning i 20 timer							
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
T1,7,1	28.9	24.13	25.538	1.408	32.3	1705.1	0.775	74.969	49.431	149	33	17.2	0.42914	0.34375	-2.2512	8.91	6.33
T1,7,2	28.9	24	25.346	1.346	32.3	1705.1	0.741	71.989	46.643	155	32.5	15.9	0.39671	0.33854	-2.2919	8.07	5.99
T1,7,3	28.9	20.245	20.99	0.745	32.3	1705.1	0.410	71.35	50.36	102	19.75	10.3	0.25699	0.20573	-2.6968	6.09	8.17
										Udvaskning i 20 timer							
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
T1,8,1	27.9	20.766	21.841	1.075	29	1714.6	0.535	71.703	49.862	451	176	66	1.64671	1.83333	-0.9401	85.85	79.86
T1,8,2	27.9	24.121	24.955	0.834	29	1714.6	0.415	71.766	46.811	388	146	56	1.39721	1.52083	-1.0927	66.87	80.18
T1,8,3	27.9	20.467	21.565	1.098	29	1714.6	0.546	71.601	50.036	461	176	68	1.69661	1.83333	-0.9272	86.05	78.37
										Udvaskning i 20 timer							
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
T1,9,1	26.9	19.892	20.971	1.079	3	959.2	0.031	70.471	49.5	63	8.3	6.6	0.16467	0.08646	-3.2666	3.96	3.67
T1,9,2	26.9	19.841	20.852	1.011	3	959.2	0.029	68.829	47.977	62	8.7	6.4	0.15968	0.09063	-3.2595	4.04	4.00
T1,9,3	26.9	23.294	24.363	1.069	3	959.2	0.031	74.473	50.11	54	8	7.3	0.18214	0.08333	-3.2388	3.86	3.61
										Udvaskning i 20 timer							
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
T1,10,1	25.9	23.231	23.981	0.75	4.6	456.2	0.016	74.285	50.304	52	8	7.1	0.17715	0.08333	-3.2509	4.03	5.37
T1,10,2	25.9	19.194	20.303	1.109	4.6	456.2	0.023	67.977	47.674	48	7.8	6.1	0.1522	0.08125	-3.3278	3.63	3.27
T1,10,3	25.9	20.447	21.389	0.942	4.6	456.2	0.020	67.254	45.865	48	7	6.5	0.16218	0.07292	-3.3472	3.14	3.33
										Udvaskning i 20 timer							
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+ sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
T1,11,1	24.9	20.208	21.147	0.939	10.7	809.2	0.081	70.789	49.642	62	10.9	7.7	0.19212	0.11354	-3.0813	4.79	5.10
T1,11,2	24.9	20.377	21.373	0.996	10.7	809.2	0.086	71.669	50.296	62	12.7	7.2	0.17964	0.13229	-3.0441	5.76	5.78
T1,11,3	24.9	20.477	21.379	0.902	10.7	809.2	0.078	68.16	46.781	61	10.6	7.1	0.17715	0.11042	-3.1286	4.35	4.82

Gipsbestemmelse - Tune 2																	Udvaskning i 20 timer							Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.	Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg								
T2,3,1	31.7	20.531	21.229	0.698	35.9	562	0.141	71.342	50.113	87	15.9	9.7	0.24202	0.16563	-2.82	6.83	9.79								
T2,3,2	31.7	19.616	20.787	1.171	35.9	562	0.236	68.981	48.194	114	23.4	12.2	0.30439	0.24375	-2.55	9.29	7.93								
T2,3,3	31.7	19.73	21.034	1.304	35.9	562	0.263	72.137	51.103	121	25.4	14.5	0.36178	0.26458	-2.44	10.78	8.27								
Udvaskning i 20 timer																									
T2,4,1	30.7	20.432	21.576	1.144	35.9	729.7	0.300	72.003	50.427	129	28.4	13.8	0.34431	0.29583	-2.41	11.80	10.31								
T2,4,2	30.7	19.546	20.651	1.105	35.9	729.7	0.289	69.009	48.358	128	29.2	17.3	0.43164	0.30417	-2.30	11.69	10.58								
T2,4,3	30.7	19.556	20.621	1.065	35.9	729.7	0.279	68.717	48.096	128	28.4	13.6	0.33932	0.29583	-2.42	11.32	10.63								
Udvaskning i 20 timer																									
T2,5,1	29.7	21.805	23.092	1.287	23.6	1390.7	0.422	73.343	50.251	152	41.8	18	0.4491	0.43542	-2.13	17.48	13.58								
T2,5,2	29.7	18.906	20.324	1.418	23.6	1390.7	0.465	64.863	44.539	186	53.6	22	0.5489	0.55833	-1.93	20.02	14.12								
T2,5,3	29.7	19.567	20.775	1.208	23.6	1390.7	0.396	68.219	47.444	157	44.2	19.1	0.47655	0.46042	-2.08	17.71	14.66								
Udvaskning i 20 timer																									
T2,6,1	28.7	20.617	22.175	1.558	32.5	1505.3	0.762	72.042	49.867	608	256.8	103	2.56986	2.675	-0.58	125.45	80.52								
T2,6,2	28.7	18.288	19.392	1.104	32.5	1505.3	0.540	70.01	50.618	440	172.3	69	1.72156	1.79479	-0.93	85.22	77.19								
T2,6,3	28.7	20.535	21.504	0.969	32.5	1505.3	0.474	71.567	50.063	400	153.4	61	1.52196	1.59792	-1.03	75.06	77.46								
Udvaskning i 20 timer																									
T2,7,1	27.7	20.831	21.921	1.09	33.1	1597.5	0.576	66.977	45.056	680	295.1	114	2.84431	3.07396	-0.48	132.50	121.56								
T2,7,2	27.7	19.181	20.681	1.5	33.1	1597.5	0.793	70.195	49.514	826	370.8	147	3.66766	3.8625	-0.27	182.99	121.99								
T2,7,3	27.7	22.358	23.608	1.25	33.1	1597.5	0.661	73.831	50.223	682	294.3	115	2.86926	3.06563	-0.48	147.08	117.66								
Udvaskning i 20 timer																									
T2,8,1	26.7	20.445	22.016	1.571	4.3	381.5	0.026	69.678	47.662	58	7.9	6.8	0.16966	0.08229	-3.28	3.65	2.33								
T2,8,2	26.7	20.28	21.674	1.394	4.3	381.5	0.023	69.383	47.709	57	8.8	7	0.17465	0.09167	-3.22	4.14	2.97								
T2,8,3	26.7	20.113	21.64	1.527	4.3	381.5	0.025	71.255	49.615	58	9.5	7	0.17465	0.09896	-3.18	4.65	3.04								

Gipsbestemmelse - Tune 3																	
Prøve	Kote M.o.h.	Plast-flaske gram	Plast +sed gram	Sed. (tør) gram	Oprind. vand-indhold wt %	Oprindelig sulfat (posekonc.) mg/l	Sulfat inden udvaskning mg	Plast+sed+ MilliQ gram	MilliQ ml	Udvaskning i 20 timer						Sulfat udvasket mmol	Gips mængde udvasket mmol/kg
										EC us/cm	Sulfat mg/l	Ca mg/l	Ca mmol/l	Sulfat mmol/l	Gips mætn.		
T3,7,1	32.6	20.707	21.548	0.841	19.5	732.3	0.120	70.221	48.673	85	11.02	8.5	0.21208	0.11479	-3.03	4.34	5.16
T3,7,2	32.6	20.321	21.515	1.194	19.5	732.3	0.171	69.569	48.054	100	14.24	9.8	0.24451	0.14833	-2.86	5.35	4.48
T3,7,3	32.6	19.818	21.168	1.35	19.5	732.3	0.193	71.162	49.994	105	22.08	7.1	0.17715	0.23	-2.81	9.49	7.03
Udvaskning i 20 timer																	
T3,9,1	31.1	20.723	22.332	1.609	37.2	747.2	0.447	71.006	48.674	143	30.2	15.1	0.37675	0.31458	-2.35	10.65	6.62
T3,9,2	31.1	20.132	21.356	1.224	37.2	747.2	0.340	69.865	48.509	122	25.5	13	0.32435	0.26563	-2.48	9.34	7.63
T3,9,3	31.1	20.061	21.416	1.355	37.2	747.2	0.377	69.717	48.301	131	33.1	11.5	0.28693	0.34479	-2.42	12.73	9.40
Udvaskning i 20 timer																	
T3,10,1	30.1	18.505	19.811	1.306	32.3	1770	0.747	67.29	47.479	223	63.8	26.8	0.66866	0.66458	-1.77	23.78	18.21
T3,10,2	30.1	19.677	21.183	1.506	32.3	1770	0.861	71.355	50.172	238	70.2	28.5	0.71108	0.73125	-1.70	27.72	18.41
T3,10,3	30.1	24.431	25.532	1.101	32.3	1770	0.629	75.223	49.691	196	53.7	8.8	0.21956	0.55938	-2.33	21.24	19.29
Udvaskning i 20 timer																	
T3,11,1	29.1	20.407	21.844	1.437	33.6	1330	0.642	70.426	48.582	378	122.1	53	1.32236	1.27188	-1.19	55.10	38.34
T3,11,2	29.1	19.349	21.088	1.739	33.6	1330	0.777	71.028	49.94	430	139.3	61	1.52196	1.45104	-1.08	64.37	37.02
T3,11,3	29.1	20.549	21.869	1.32	33.6	1330	0.590	71.261	49.392	343	108.2	36	0.8982	1.12708	-1.41	49.52	37.52
Udvaskning i 20 timer																	
T3,12,1	28.8	21.562	22.975	1.413	4.5	451.6	0.029	71.548	48.573	121	24.3	13.1	0.32685	0.25313	-2.50	12.00	8.49
T3,12,2	28.8	19.796	21.606	1.81	4.5	451.6	0.037	71.596	49.99	138	27.2	14.5	0.36178	0.28333	-2.41	13.78	7.61
T3,12,3	28.8	18.79	20.021	1.231	4.5	451.6	0.025	68.022	48.001	105	20.5	13	0.32435	0.21354	-2.58	9.99	8.12

Bilag F: Fotos af undersøgte boringer

207.2753 - Brøndby Vandforsyning



208.68B - Tårnby Vandforsyning



208.1736 - Hvidovre Vandforsyning

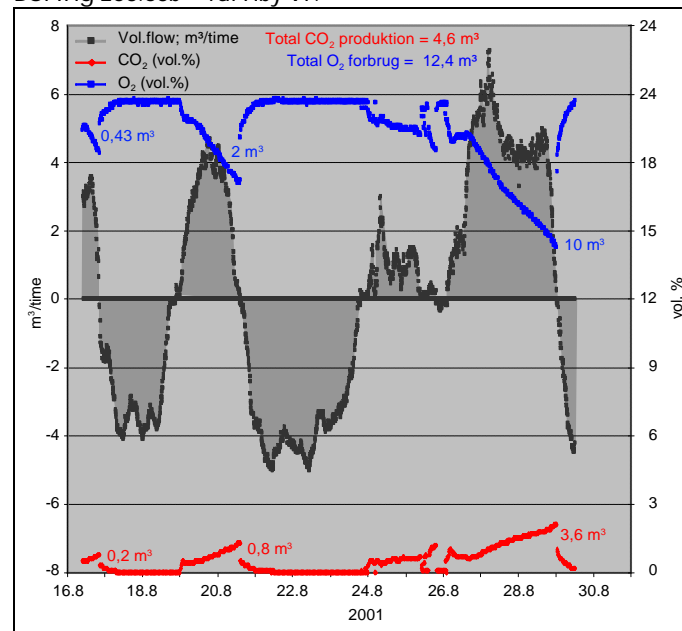


207.2638 - Tune Vandværk

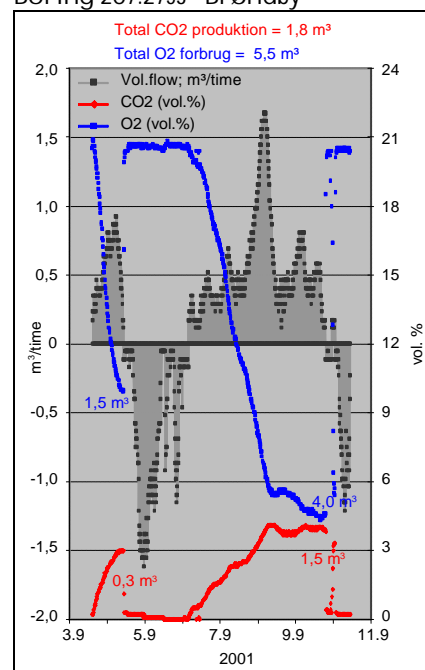


Bilag G: Plot over forbrug af O₂ og produktion af CO₂ i 208.68b, 207.2753 og 207.2638.

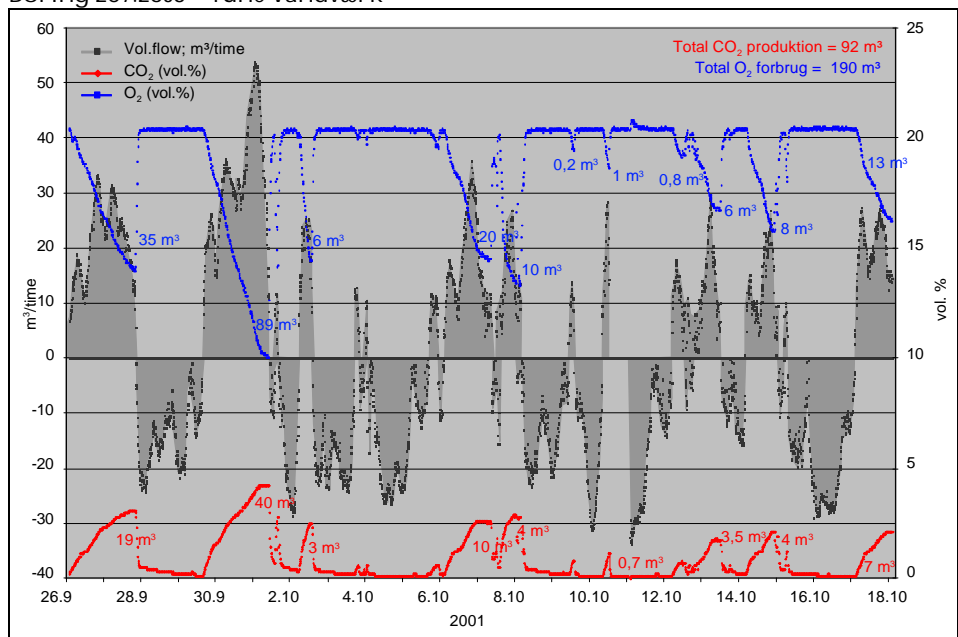
Boring 208.68b – Tårnby Vf.



Boring 207.2753 - Brøndby



Boring 207.2638 – Tune Vandværk



Bilag H: Overslagsberegninger over oxidation af pyrit og frigivelse af nikkel samt tidshorisont for nikkelfrigivelse

Boring 208.68b Tårnby Vf.

Luftfyldt porøsitet v/v	Infiltration (mm/år)	Normal påvirkningsradius (m) ¹⁾	Infiltrerende vandmængde (m ³ /år) ²⁾	Sulfatproduktion (kg/år) ³⁾	Sulfatkoncentration i umættet zone (mg/l) ⁴⁾	Sulfatkoncentration i oppumpet blandingsvand (mg/l) ⁵⁾	Initial pyritmasse (ton) ⁶⁾	Oxideret pyritmasse (ton/år) ⁷⁾	Tidshorisont for pyritoxidationen (år) ⁸⁾	Nikkelfrigivelse (kg/år) ⁹⁾	Potentiel nikkelkoncentration i umættet zone (µg/l) ¹⁰⁾	Nikkelkoncentration i oppumpet blandingsvand (µg/l) ¹¹⁾
0.005	200	36.43	833	1,042	1,250	67	50-100	0.65	80-160	1.9	2,280	32
	100		417		2,500						4,560	
0.01	200	25.76	417		2,500		25-50		40-80		4,560	
	100		208		5,001						9,120	

Typisk flowepisode; m ³	250
Årlig oppumpning	60,000
Mægtighed af umættet zone; m	12

Ilftforbrug pr. år; m ³	468
------------------------------------	-----

- 1) Baseret på en typisk flowepisode skabt af en trykændring på 20 mbar
- 2) Vandmængde der infiltrerer i området påvirket af en typisk flowepisode
- 3) Estimeret fra det observerede ilftforbrug pr. år
- 4) Konservativt skøn uden antagelse af mineraligevægte (Sulfat vil udfælde som gips ved koncentrationer der overstiger 1.500 til 2.000 mg SO₄/l)
- 5) Konservativt skøn baseret på opblanding i den oppumpede vandmængde af den årligt frigivne sulfat og en sulfatkoncentration på 50 mg/l i det upåvirkede vand (baggrundskoncentration).
- 6) Beregnet for det påvirkede magasinvolumen ved en typisk flowepisode. Endvidere er der forudsat en bulkdensitet = 2 g/cm³ og et pyritindhold på 0,05-0,1 wt.%.
- 7) Beregnet ud fra reaktionsligning 1B i afsnit 2.2.
- 8) Tiden det tager at oxidere al pyrit med den årligt forbrugte ilt i området inden for påvirkningsradius for en typisk flowepisode.
- 9) Ved et indhold af nikkel i pyrit på 6 mmol Ni/mol FeS₂ (Knudsen 1999)
- 10) Konservativt skøn uden antagelse af mineraligevægte.
- 11) Konservativt skøn baseret på opblanding i den oppumpede vandmængde af den årligt frigivne nikkel.

Boring 207.2753 Brøndby Vf.

Luftfyldt porøsitet v/v	Infiltration (mm/år)	Normal påvirkningsradius (m) ¹⁾	Infiltrerende vandmængde (m ³ /år) ²⁾	Sulfatproduktion (kg/år) ³⁾	Sulfatkoncentration i umættet zone (mg/l) ⁴⁾	Sulfatkoncentration i oppumpet blandingsvand (mg/l) ⁵⁾	Initial pyritmasse (ton) ⁶⁾	Oxideret pyritmasse (ton/år) ⁷⁾	Tidshorisont for pyritoxidationen (år) ⁸⁾	Nikkelfrigivelse (kg/år) ⁹⁾	Potentiel nikkelkoncentration i umættet zone (µg/l) ¹⁰⁾	Nikkelkoncentration i oppumpet blandingsvand (µg/l) ¹¹⁾
0.005	200	23	320	512	1,600	53	8-16	0.32	25-50	0.94	2,938	5
	100		160		3,200						5,875	
0.01	200	16	160		3,200		4-8		12-25		5,875	
	100		80		6,400						11,750	

Typisk flowepisode; m ³	36
Årlig oppumpning	175,000
Mægtighed af umættet zone; m	5

Ilftforbrug pr. år; m ³	230
------------------------------------	-----

- 1) Baseret på en typisk flowepisode skabt af en trykændring på 20 mbar
- 2) Vandmængde der infiltrerer i området påvirket af en typisk flowepisode
- 3) Estimeret fra det observerede ilftforbrug pr. år
- 4) Konservativt skøn uden antagelse af mineraligevægte (Sulfat vil udfælde som gips ved koncentrationer der overstiger 1.500 til 2.000 mg SO₄/l)
- 5) Konservativt skøn baseret på opblanding i den oppumpede vandmængde af den årligt frigivne sulfat og en sulfatkoncentration på 50 mg/l i det upåvirkede vand (baggrundskoncentration).
- 6) Beregnet for det påvirkede magasinvolumen ved en typisk flowepisode. Endvidere er der forudsat en bulkdensitet = 2 g/cm³ og et pyritindhold på 0,05-0,1 wt.%.
- 7) Beregnet ud fra reaktionsligning 1B i afsnit 2.2.
- 8) Tiden det tager at oxidere al pyrit med den årligt forbrugte ilt i området inden for påvirkningsradius for en typisk flowepisode.
- 9) Ved et indhold af nikkel i pyrit på 6 mmol Ni/mol FeS₂ (Knudsen 1999)
- 10) Konservativt skøn uden antagelse af mineraligevægte.
- 11) Konservativt skøn baseret på opblanding i den oppumpede vandmængde af den årligt frigivne nikkel.

Boring 207.2638 Tune Vf.

Luffyldt porøsitet v/v	Infiltration (mm/år)	Normal påvirkningsradius (m) ¹⁾	Infiltrerende vandmængde (m ³ /år) ²⁾	Sulfatproduktion (kg/år) ³⁾	Sulfatkoncentration i umættet zone (mg/l) ⁴⁾	Sulfatkoncentration i oppumpet blandingsvand (mg/l) ⁵⁾	Initiel pyritmasse (ton) ⁶⁾	Oxideret pyritmasse (ton/år) ⁷⁾	Tidshorisont for pyritoxidationen (år) ⁸⁾	Nikkelfrigivelse (kg/år) ⁹⁾	Potentiel nikkelkoncentration i umættet zone (µg/l) ¹⁰⁾	Nikkelkoncentration i oppumpet blandingsvand (µg/l) ¹¹⁾
0.01	200	61	2,323	9,641	4,150	371	75-300	6.0	12-50	17.6	7,576	587
	100		1,162		8,300						15,152	
0.05	200	27	465		20,750		30-60		5-10		37,879	
	100		232		41,500						75,758	

Typisk flowepisode; m ³	1,452	Iltforbrug pr. år; m ³	4,331
Årlig oppumpning	30,000		
Mægtighed af umættet zone; m	12.5		

- 1) Baseret på en typisk flowepisode skabt af en trykændring på 20 mbar og under forudsætning af radiær symmetrisk gasstrømning i umættet zone
- 2) Vandmængde der infiltrerer i området påvirket af en typisk flowepisode
- 3) Estimeret fra det observerede iltforbrug pr. år
- 4) Konservativt skøn uden antagelse af mineralligevægte (Sulfat vil udfælde som gips ved koncentrationer der overstiger 1.500 til 2.000 mg SO₄/l)
- 5) Konservativt skøn baseret på opblanding i den oppumpede vandmængde af den årligt frigivne sulfat og en sulfatkoncentration på 50 mg/l i det upåvirkede vand (baggrundskoncentration).
- 6) Beregnet for det påvirkede magasinets volumen ved en typisk flowepisode. Endvidere er der forudsat en bulkdensitet = 2 g/cm³ og et pyritindhold på 0,05-0,1 wt. %.
- 7) Beregnet ud fra reaktionsligning 1B i afsnit 2.2.
- 8) Tiden det tager at oxidere al pyrit med den årligt forbrugte ilt i området inden for påvirkningsradius for en typisk flowepisode.
- 9) Ved et indhold af nikkel i pyrit på 6 mmol Ni/mol FeS₂ (Knudsen 1999)
- 10) Konservativt skøn uden antagelse af mineralligevægte.
- 11) Konservativt skøn baseret på opblanding i den oppumpede vandmængde af den årligt frigivne nikkel.

