

Binding af nikkel til og frigivelse fra naturlige kalksedimenter

Claus Kjøller^{1,2}, Søren Jessen¹, Flemming Larsen¹, Dieke Postma¹ og Rasmus Jakobsen¹

¹Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet

²Rambøll

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	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	9
SUMMARY AND CONCLUSIONS	15
1 INDLEDNING	23
1.1 BAGGRUND	23
1.2 PROJEKTMÅLSÆTNINGER	25
2 KALKMAGASINER PÅ SJÆLLAND	27
2.1 GENERELT OM KALKBJERGARTER	27
2.2 SKRIVEKRIDT	28
2.3 DANIEKALK	28
2.3.1 <i>Bryozokalk</i>	29
2.3.2 <i>Kalksandskalk</i>	29
2.4 LELLINGE GRØNSAND FORMATIONEN	30
3 BINDING OG MOBILITET AF NIKKEL I KALKMAGASINER - TEORETISK UDGANGSPUNKT	31
3.1 SORPTION AF NIKKEL OG ANDRE SPORMETALLER PÅ KALCIT	31
3.2 BINDING TIL ANDRE MINERALER	33
3.2.1 <i>Binding til oxider</i>	33
3.2.2 <i>Binding til lerminerale</i>	34
3.3 K_d – VÆRDIER OG RETARDATIONSKONCEPTET	36
3.4 STRØMNING OG RETARDATION I ET DOBBELTPORØST MEDIE	37
4 FELTLOKALITETEN VED BRØNDBY VANDFORSYNING	41
5 METODER	45
5.1 SORPTIONSFORSØG	45
5.1.1 <i>Anvendte sedimenter</i>	46
5.1.2 <i>Sedimentkarakterisering</i>	47
5.1.3 <i>Materialer og reagenser</i>	47
5.1.4 <i>Kinetikforsøg</i>	49
5.1.5 <i>Sorptionsisotermer</i>	49
5.1.6 <i>Varierende calcium koncentration</i>	50
5.2 UNDERSØGELSER I TILKNYTNING TIL FELTLOKALITETEN VED BRØNDBY	51
5.2.1 <i>Borearbejde og sedimentprøvetagning</i>	51
5.2.2 <i>Prøvepumpning og flowlog</i>	53
5.2.3 <i>Vandprøvetagning og kemiske analyser</i>	53
5.2.4 <i>Kerneanalyser</i>	54
5.3 FORSØG MED NIKKELFRIGIVELSE FRA KARBONATBJERGARTER	55
5.3.1 <i>Desorptionsforsøg med variabel Ca-koncentration</i>	55
5.3.2 <i>Nikkelfrigivelse ved mild opløsning af karbonatminerale</i>	57
5.3.3 <i>Øvrige forsøg i relation til nikkelfrigivelse</i>	58

6	RESULTATER	61
6.1	RESULTATER FRA SORPTIONSFORSØG	61
6.1.1	<i>Sedimentkarakterisering</i>	61
6.1.2	<i>Sorptionskinetik</i>	62
6.1.3	<i>Sorptionsisotermer</i>	63
6.1.4	<i>Varierende calcium koncentration</i>	69
6.2	BETYDENDE FAKTORER FOR SORPTION I MATRIX OG OPSTILLING AF OPERATIONEL MODEL	72
6.3	RESULTATER FRA VÆRKSTEDSOMRÅDET VED BRØNDBY	74
6.3.1	<i>Kernebeskrivelse og sedimentkarakteristika</i>	74
6.3.2	<i>Hydrogeologiske undersøgelser</i>	78
6.3.3	<i>Vandkemi</i>	80
6.4	NIKKELFRIGIVELSE FRA KARBONATBJERGARTER	93
6.4.1	<i>Kinetikforsøg</i>	94
6.4.2	<i>Frigivelse og varierende calciumkoncentration</i>	97
6.4.3	<i>Andre ekstraktioner</i>	100
6.5	BETYDENDE FAKTORER FOR NIKKELFRIGIVELSE I KALKMAGASINER	103
6.6	SYNTESE FOR NIKKELPROBLEMERNE VED BRØNDBY	104
7	OVERORDNET OM MOBILITET AF NIKKEL I KALKMAGASINER	109
7.1	OPSKALERING AF LABORATORIEFORSØG	109
7.2	TUNE MODELLEN – GENERELT MODELLERINGSKONCEPT	109
7.3	DARCY STRØMNING	111
7.4	BETYDNING AF SPRÆKKETRANSPORT OG -APERTUR	113
7.5	BETYDNING AF SORPTION	114
7.6	OVERORDNET VURDERING AF MOBILITETEN AF NIKKEL I KALKMAGASINER	115
8	KONKLUSIONER	121
9	REFERENCER	123
	BILAG A: BORERAPPORT FOR BORING 207.3877	129
	BILAG B: BORERAPPORT OG FLOWLOG FOR BORING 207.1335	131
	BILAG C: KERNEBESKRIVELSE AF KERNE FRA BORING 207.3877	135
	BILAG D: RESULTATER FRA PRØVEPUMPNING AF BORING 207.1335	143

Forord

Forhøjede koncentrationer af nikkel i grundvand udgør et af de alvorlige kvalitetsproblemer for vandforsyningerne i en stor del af det østlige Sjælland - især i Køge Bugt området - hvor der foretages vandindvinding fra Skrivekridt, Danienkalk og Lellinge Grønsand Formationen. Problemerne forekommer især i områder, hvor kalken er højtliggende under tynde, glaciale dæklag, og hvor der er sket store sænkninger af grundvandsstanden i de glaciale 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.

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.

Miljøstyrelsen udsendte i januar 2003 en arbejdsrapport med titlen: "Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning", som omhandlede frigivelsen af nikkel til grundvandet i kalkmagasinerne som følge af den såkaldte "barometerånding". Barometerånding er det fænomen, at atmosfærens naturlige trykvariationer forårsager transport af ilt gennem borerer eller andre huller i gastætte dæklag, således at der er fri passage fra atmosfæren til poreluften i den umættede zone under dæklagene. Forekommer der barometerånding gennem borerer, skyldes dette i de fleste tilfælde, at borererne står uden forerør i den umættede zone, hvilket er tilfældet mange steder på Sjælland. Ilt, som hermed pumpes ind i den umættede zone, forårsager, at der sker oxidation af nikkelrige sulfider (som f.eks. pyrit), hvilket fører til forhøjede koncentrationer af nikkel og sulfat i grundvandet. Den overordnede konklusion på Miljøstyrelsens arbejdsrapport fra 2003 er således, at såfremt der forekommer eller har forekommet barometerånding gennem borerer, er problemerne med forhøjede koncentrationer af nikkel i mange tilfælde forbundet med indretningen af borererne, og løsningen af problemerne derfor forbundet med en mere hensigtsmæssig indretning af borererne.

I ovennævnte rapport blev det konkluderet, at oxidation af sulfider ved barometerånding gennem borerer, og den deraf følgende frigivelse af nikkel, forekommer i en afstand på op til ca. 100 m fra borererne. Dette medfører, at nikkel kun transporteres korte afstande i sprækker - fra stedet, hvor oxidationen foregår og til pumpeboringen. På baggrund af disse resultater kan det således ikke vurderes, om nikkel kan transporteres over længere afstande i kalkmagasinerne. En forbedret viden om disse forhold vil være nyttig, især ved vurdering af betydningen af udvaskning af nitrat til kalkmagasinerne. Hvis

nitrat reduceres ved oxidation af nikkelholdig pyrit i kalkmagasinerne, kan denne proces være styrende for en mere generel frigivelse af nikkel til kalkmagasinerne. I denne hydrogeologiske og hydrokemiske situation, vil processen foregå i en større del af oplandet. En sådan proces kan imidlertid kun have en betydning, såfremt nikkel kan transporteres over længere afstande i kalkmagasinerne. I forbindelse med en vurdering af risikoen for spredning af nikkel i kalkmagasinerne, er der således et behov for at forbedre vores viden om binding af nikkel til kalkbjergarterne på Sjælland.

Bindes nikkel til en vis grad til kalkbjergarterne, vil der i områder, hvor nikkel bliver frigivet på grund af oxidation af nikkelholdige sulfider, ske en ophobning af nikkel i den faste fase. Denne sekundært bundne nikkel vil, ved ændring af de hydrogeologiske eller hydrokemiske forhold, senere kunne frigives til grundvandet og forårsage yderligere problemer for vandforsyningerne. Der er således ved flere vandforsyninger i Østsjælland – f.eks. ved Brøndby og Tårnby – konstateret en generel stigning i koncentrationen af nikkel og sulfat inden for de sidste 10 år, hvor der også er sket en generel hævnning af vandspejlet. Hvorvidt denne stigning skyldes en sekundær frigivelse eller udelukkende skyldes hydrogeologiske forhold vides endnu ikke. Der er derfor også et behov for at forbedre vores viden om, hvorvidt nikkel, der er bundet til kalkbjergarterne, kan frigives sekundært, og i givet fald hvilke faktorer, der har betydning for denne sekundære frigivelse.

I denne rapport præsenteres resultaterne fra Fase 2 af Miljøstyrelsens udredningsarbejde i forbindelse med nikkelproblematikken i Østsjælland. Rapporten er således en fortsættelse af ovennævnte projekt om barometerånding og nikkel i kalkmagasinerne på Sjælland. Det praktiske arbejde, der ligger til grund for rapporten, har været organiseret i en Fase 2A, der er gennemført i perioden september-december 2003, og en Fase 2B, der er gennemført i perioden august-december 2004. Rapportens opbygning bærer til en vis grad præg af denne organisering af det praktiske arbejde.

I Fase 2A af projektet er der udført laboratorieeksperimenter med henblik på at bestemme bindingen af nikkel til både naturlige og syntetiske kalksedimenter. Ud fra resultaterne af laboratorieforsøgene er der opstillet konceptuelle numeriske modeller til belysning af hvilke faktorer, der har betydning for transporten af nikkel i kalkmagasinerne.

I Fase 2B af projektet er der med udgangspunkt i en feltlokalitet ved Brøndby udført felt- og laboratorieforsøg til belysning af den sekundære frigivelse af nikkel i kalkmagasinerne.

I rapporten gives indledningsvist (kapitel 2) en introduktion til bjergarterne i kalkmagasinerne på Sjælland. Der gives efterfølgende (kapitel 3) en præsentation af det teoretiske grundlag for at kunne vurdere mobilitet og binding af sporelementer til kalksedimenter, herunder også de hydrogeologiske forhold i opsprækkede bjergarter.

Den anvendte feltlokalitet ved Brøndby Vandforsyning beskrives kort i kapitel 4.

Bestemmelser af binding af nikkel til og frigivelse fra mineralerne i kalkmagasinerne er hovedsageligt baseret på resultater fra batch-forsøg. For forsøgene relateret til sekundær frigivelse af nikkel er der anvendt sediment fra feltlokaliteten ved Brøndby. De anvendte metoder beskrives i kapitel 5.

Resultaterne af felt- og laboratorieforsøg er sammenstillet og vurderes i kapitel 6, hvor der også gives en sammenfattende beskrivelse af de faktorer, der har betydning for henholdsvis binding af nikkel til og frigivelse fra kalkbjergarterne.

Resultaterne perspektiveres i kapitel 7, hvor der foretages en overordnet kvantificering af de opstillede processer. Til dette arbejde benyttes den numeriske kode FRAC3DVS, hvormed der kan foretages simple beregninger af binding af nikkel i en opsprækket bjergart.

I kapitel 8 præsenteres en syntese og varighedsanalyse for nikkelproblemerne i værkstedsområdet ved Brøndby. Syntesen er baseret på resultaterne opnået i dette projekt.

Projektet er gennemført af Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet, og finansieret af midler fra Miljøstyrelsen samt bidrag fra Brøndby Kommune og Rambøll. Til projektet har været tilknyttet en styregruppe med følgende medlemmer:

- Martin Skriver, Miljøstyrelsen, formand
- Merete Olsen, Roskilde Amt
- Kristoffer Amlani Ulbak, Københavns Amt
- Elisabeth Hartelius, Københavns Energi

Der skal rettes særlig tak til civilingeniørstuderende Signe Nielsen og Kristian West Barnes, der har ydet en stor indsats i forbindelse med den praktiske del af Fase 2B af projektet samt til Annette Raben fra Brøndby Kommune for velvillig bistand under Fase 2B af projektet.

Sammenfatning og konklusioner

I dette afsnit beskrives de overordnede resultater af projektet. Afsnittet er udarbejdet som en artikel til Miljøstyrelsens tidsskrift ”Ny Viden”.

Binding og sekundær frigivelse – et nyt aspekt af nikkelproblematikken i grundvandsmagasiner af kalk.

Forhøjede indhold af nikkel i grundvandsmagasiner af kalk som følge af primær frigivelse ved oxidation af nikkelholdige sulfider – herunder pyrit (FeS_2) – er velkendt og veldokumenteret. Nye undersøgelser viser, at en betydende del af det frigivne nikkel bindes sekundært til kalksedimenterne, så der ved oxidationen af sulfider dannes en sekundær pulje af nikkel i grundvandsmagasiner af kalk. Denne sekundære pulje af nikkel kan ved ændringer i de hydrogeologiske og/eller grundvandsgeokemiske forhold også udgøre en kilde til forhøjede indhold af nikkel i grundvandet. Sekundær frigivelse kan derfor være af betydning for nikkelindholdet i råvandet ved kildepladser, når vandspejlet hæves efter en periode, hvor der er sket barometerånding gennem kildepladsens borer. En konceptuel model baseret på resultater af undersøgelserne indikerer, at transport af nikkel over længere afstande i grundvandsmagasiner af kalk formentlig kun i særlige tilfælde kan give anledning til overskridelse af grænseværdien i drikkevand på 20 µg/l.

Baggrund og formål

Forhøjede koncentrationer af nikkel i grundvand udgør et af de alvorlige kvalitetsproblemer for vandforsyningerne i en stor del af det østlige Sjælland, hvor der foretages vandindvinding fra grundvandsmagasiner af kalk. Problemerne forekommer især i områder, hvor kalken er højtliggende under tynde, glacielle dæklag, og hvor der er sket store sænkninger af grundvandsstanden.

Miljøstyrelsen udsendte i januar 2003 arbejdsrapporten: ”Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning”, som omhandlede frigivelsen af nikkel til grundvandet i kalken som følge af den såkaldte ”barometerånding” gennem borer. Den overordnede konklusion på rapporten fra 2003 er, at oxidation af sulfider ved barometerånding, og den deraf følgende frigivelse af nikkel, er et lokalt problem, der forekommer i en afstand på op til ca. 100 m fra borerne. En mere generel vurdering af risikoen for spredning af nikkel over større afstande i kalken, f.eks. som følge af pyritoxidation med nitrat, indgår ikke i undersøgelsen fra 2003.

Undersøgelsen fra 2003 viste endvidere, at nikkel frigivet ved pyritoxidation til en vis grad bindes sekundært til kalkbjergarterne, men ikke hvorvidt denne sekundært bundne nikkel senere vil kunne frigives til grundvandet og forårsage yderligere problemer for vandforsyningerne. Der er imidlertid ved flere vandforsyninger i Østsjælland – f.eks. ved Brøndby og Tårnby – konstateret en generel stigning i koncentrationen af nikkel og sulfat inden for de sidste 10 år, hvor der samtidig er sket en generel hævnning af vandspejlet. Hvorvidt denne stigning skyldes en sekundær frigivelse eller udelukkende skyldes hydrogeologiske forhold kan ikke konkluderes på grundlag af tidligere undersøgelser.

Det overordnede formål med undersøgelserne, der er udført i dette projekt, er derfor at forbedre vores viden om binding af nikkel til og den sekundære frigivelse fra de kalkbjergarter, der udgør de væsentligste

grundvandsmagasiner i Østsjælland. Herunder er det også formålet at vurdere mobiliteten af nikkel i denne type grundvandsmagasiner.

Undersøgelsen

Der er i undersøgelsen udført både laboratorie- og feltforsøg samt numeriske modelberegninger.

I laboratorieforsøgene er både binding af nikkel til og sekundær frigivelse fra naturlige kalkprøver undersøgt. De naturlige kalkprøver er udvalgt så de repræsenterer de typer af grundvandsmagasiner, der findes i Østsjælland. Endvidere er der i forsøgene anvendt rene mineralprøver af calcit og lermineralet glaukonit, der er en væsentlig bestanddel i grønsandskalk. Bindningen af nikkel er undersøgt ved varierende nikkel- og calciumkoncentration.

I forsøgene, hvor den sekundære frigivelse af nikkel fra kalkprøver er undersøgt, er der anvendt ”naturligt nikkelforurenet” kalk fra en kerneprøve udtaget ved Brøndby. Sekundær frigivelse af nikkel er ligeledes undersøgt ved varierende nikkel- og calciumkoncentration.

Feltundersøgelserne er udført ved Brøndby Vandforsyning, hvor der er konstateret forhøjede indhold af nikkel i råvandet. Feltundersøgelserne omfatter både sediment- og vandkemiske samt hydrogeologiske undersøgelser.

Til perspektivering af resultaterne fra laboratorieforsøgene er der opstillet simple, konceptuelle og numeriske modeller til vurdering af transporten af nikkel i en opsprækket bjergart.

Hovedkonklusioner

Kombinationen af laboratorie- og feltforsøg med simple konceptuelle og numeriske modeller har ført til følgende overordnede konklusioner:

- Kalkprøver fra Lellinge Grønsand Formationen, Danienkalken og Skrivekridtet er i stand til at binde nikkel – og i en sådan grad, at det har betydning for transporten af nikkel i kalkgrundvandsmagasiner.
- Binding (sorption) af nikkel til og frigivelse fra naturlige kalksedimenter er afhængig af calciumkoncentrationen i grundvandet. Til operationelle formål kan nikkelsorption og –frigivelse beskrives ved en simpel nikkel-calcium ionbytningsmodel.
- Størstedelen af den mængde nikkel, der i forbindelse med pyritoxidation efterfølgende bindes sekundært til kalksedimenter, kan på sigt udvaskes af grundvandsmagasinet igen ved ophør af den primære frigivelse fra pyritoxidation. Det kan dog ikke udelukkes, at en mindre del af den sedimentbundne nikkel bindes mere irreversibelt i sedimentet.
- Kobling mellem ændret indstrømningsfordeling og desorption af nikkel er formentlig årsagen til, at der ofte kan konstateres en stigning i indholdet af nikkel i det indvundne grundvand ved hævnning af vandspejlet i områder, der er eller har været påvirket af barometerånding. Lokale hydrogeologiske variationer, såsom forekomster og mægtigheder af indstrømningszoner og hydrauliske

”barrierer” som flintlag er af stor betydning for effekten af den sekundære frigivelse i et kildepladsområde.

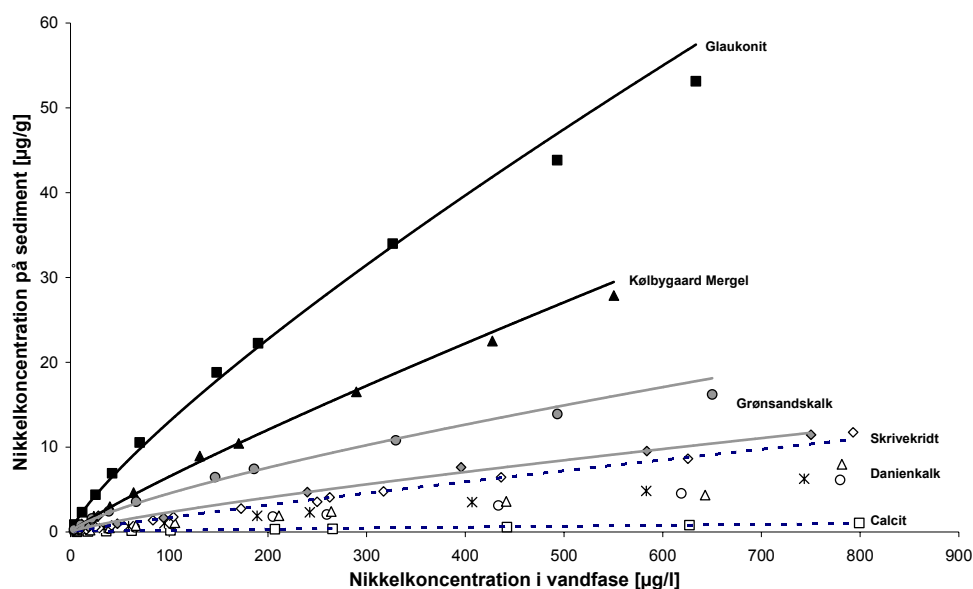
- Baseret på simple konceptuelle modeller vurderes det, at nikkelmobilisering over større afstande (>500 m) i kalkgrundvandsmagasinerne kun i meget særlige tilfælde (høj sprækkeapertur og –strømningshastighed samt høj kildestyrke) kan resultere i overskridelser af den gældende grænseværdi på $20 \mu\text{g/l}$ inden for en kortere årrække (< 50 år). Omvendt er mobilisering over kortere afstande sandsynlig.

Projektræsultater

Alle kalkprøver binder nikkel – men i forskellig grad

Bindingen af nikkel til de naturlige kalkprøver er undersøgt for nikkelkoncentrationer mellem 4 og $800 \mu\text{g/l}$ og ved en calciumkoncentration på ca. 190 mg/l samt $\text{pH} \sim 6,7$. Resultaterne af forsøgene viser, at alle de anvendte prøver er i stand til at binde nikkel.

Af de undersøgte sedimentprøver bindes nikkel pr. masseenhed stærkest til den rene glaukonitprøve, mens den rene calcitprøve binder mindst nikkel pr. masseenhed (figur A1). I overensstemmelse hermed viser laboratorieforsøgene, at jo højere andel af ler, der er i sedimentprøven, des stærkere binding af nikkel sker der til sedimentprøven pr. masseenhed. Af de naturlige sedimentprøver bindes nikkel således stærkest til prøverne af grønsandskalk, mens der sker mindre binding til prøverne af danienkalk og skrivekridt. Resultaterne indikerer derfor, at det ved et vist lerindhold er mængden af ler i kalkprøven, der kan være styrende for sorptionen af nikkel. For sedimentprøverne af danienkalk og skrivekridt med lave lerindhold vurderes det at binding af nikkel til både ler og karbonat er af betydning.



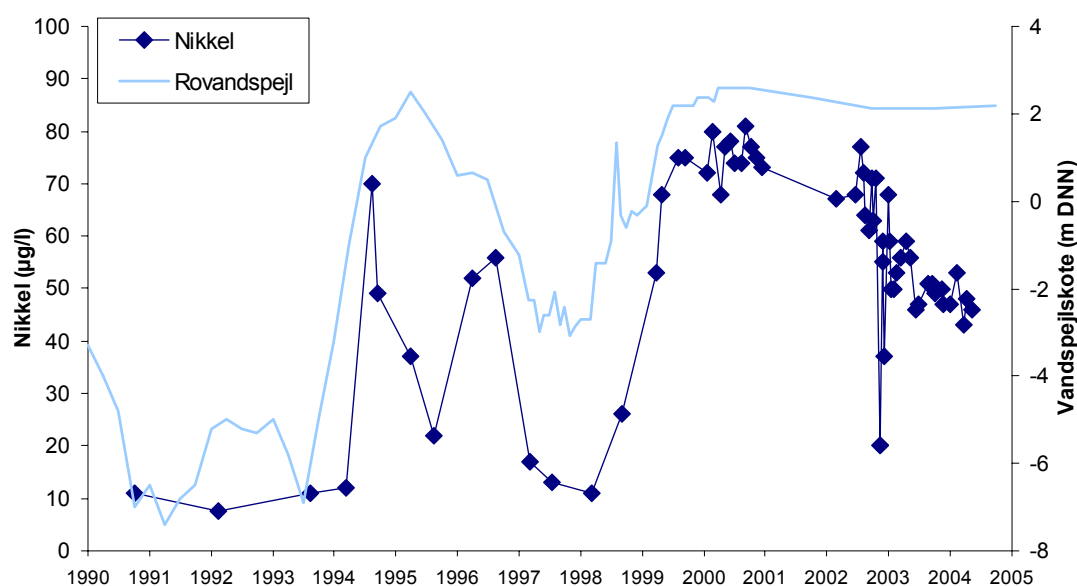
Figur A1: Sorptionsisoterm for nikkelbinding til de anvendte sedimentprøver.

Sekundær frigivelse – betydning for driftsstrategier ved kildepladser

Betydningen af, at nikkel bindes til kalkbjergarterne, er blandt andet, at der på steder, hvor der er sket barometerånding, er en væsentlig pulje af nikkel bundet sekundært i sedimentet. Denne binding forekommer i den zone, hvor der ved barometeråndingen er sket primær frigivelse af nikkel ved pyritoxidation. Denne sekundært bundne pulje af nikkel kan ved ændringer i

de hydrogeologiske og/eller grundvandskemiske forhold frigives til grundvandet og udgøre et problem for vandforsyninger. Dette er påvist på feltlokaliteten ved Brøndby, hvor der i en tidligere umættet zone, der har været påvirket af barometerånding, er konstateret nikkelindhold i sedimentet på op til 4 µg/g sediment og tilsvarende nikkelkoncentrationer i porevandet på op til 400 µg/l.

Ved Brøndby sker der sekundær udvaskning af nikkel, fordi vandspejlet generelt er blevet hævet siden 1990'erne. Denne sekundære frigivelse er reelt årsagen til, at nikkelindholdet i det oppumpede råvand overstiger den gældende grænseværdi på 20 µg/l. Dette er selvom problemet i første omgang er skabt, fordi der har været mulighed for barometerånding gennem indvindingsboringerne ved Brøndby. Der ses således ved Brøndby forhøjede nikkelindhold i det indvundne grundvand, hver gang vandspejlet hæves (figur A2).

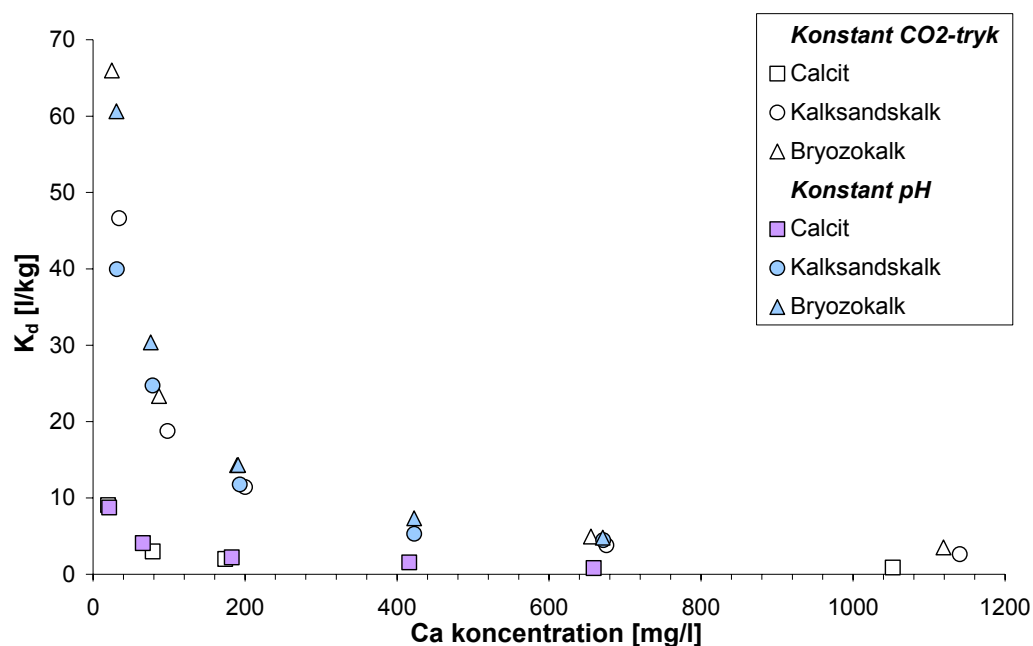


Figur A2: Vandspejlskote og nikkelkoncentration i råvandet fra boring 207.1335 ved Brøndby Vandforsyning.

Ved Brøndby findes der flere opsprækkede zoner i kalken, fra hvilke der sker tilstrømning af grundvand til indvindingsboringerne. De vandførende zoner er hydraulisk adskilt af flintbånd i grundvandsmagasinet. Derfor indeholder de dybere vandførende zoner, som ikke har været påvirket af barometerånding i samme grad som de øvre vandførende zoner, lavere koncentrationer af nikkel. Løsningen på nikkelproblemerne ved Brøndby er derfor, at minimere indstrømningen af grundvand fra de øvre vandførende zoner til indvindingsboringerne. Dette gøres ved en ændret udbygning og filtersætning af indvindingsboringerne.

Nikkelbinding og –frigivelse er reversibel og afhængig af calcium koncentrationen

For udvalgte prøver er bindingen af nikkel undersøgt for fastholdt nikkelkoncentration og varierende calciumkoncentration mellem 20 og 1400 mg/l. Resultaterne af disse forsøg viser, at bindingen af nikkel til kalkbjergarterne er afhængig af calciumkoncentrationen, således at der bindes mere nikkel jo lavere calciumkoncentrationen er (figur A3).



Figur A3: Distributionskoefficient for nikkel (massenormeret) på karbonatrige sedimenter (uopløselig rest < 1,5 % (w/w)) som funktion af calciumkoncentrationen i vandfasen.

Åbne/hvide symboler viser resultater fra sorptionsforsøg med variabel pH og fastholdt CO₂-partialtryk. Blå symboler angiver resultater fra forsøg med fastholdt pH (6,74 ± 0,02) og variabelt CO₂-partialtryk.

Tilsvarende er det ved frigivelsesforsøg i laboratoriet vist, at der for ”naturligt nikkelforurene” kalkprøver sker en større frigivelse af nikkel, jo højere calciumkoncentrationen er. For de karbonatdominerede prøver af danienkalk og skrivekridt kan denne sammenhæng til operationelle formål beskrives ved en simpel ionbytning mellem nikkel og calcium.

Frigivelsesforsøgene viser endvidere, at langt den overvejende del af den sedimentbundne nikkel kan udvaskes af sedimentet igen. Den vandforsyningsmæssige konsekvens af dette er, at såfremt den primære frigivelse af nikkel ved pyritoxidation standses, vil der efter en årrække kunne opnås acceptable nikkelkoncentrationer ved nikkelpålagte kildepladser. Der kan ikke siges noget generelt om varigheden af perioden, hvor der vil ske sekundær udvaskning af nikkel, da den vil afhænge af lokale forhold, såsom, hvor stor den primære frigivelse af nikkel har været, calciumkoncentrationen i grundvandet og den lokale hydrogeologi.

Hvad betyder bindingen for transporten af nikkel i kalkmagasinerne ?

En anden betydning af, at nikkel bindes til kalkbjergarterne, er, at transporten af nikkel i grundvandsmagasinerne af kalk forsinkes i forhold til grundvandets strømningshastighed. Mobiliteten af nikkel i grundvandsmagasiner af kalk er således lavere end for konservative ioner såsom klorid. På grund af bindingens afhængighed af calciumkoncentrationen kan K_d-værdien for nikkel i grundvandsmagasiner af kalk variere en faktor 2-4. Typiske K_d-værdier i grundvandsmagasiner af danienkalk og skrivekridt vil være mellem 8 og 30 l/kg, mens der for grundvandsmagasiner af grønsandskalk kan være en tilsvarende variation i K_d-værdien på mellem 50 og 100 l/kg.

Et kalkgrundvandsmagasin er et såkaldt dobbelt permeabelt medie, hvor vandstrømning og stoftransport foregår dels i selve bjergarten (matrix) og dels i sprækker i bjergarten. I et dobbelt permeabelt medie foregår stofudveksling

mellem sprækker og matrix ved diffusion og opmagasinering af vand og stof forekommer hovedsageligt i matrix af bjergarten.

De laboratoriebestemte K_d -værdiers betydning for transporten af nikkel i de dobbelt permeable kalkmagasiner er i undersøgelsen vurderet ved at opstille en række simple, konceptuelle numeriske modeller. De konceptuelle modeller er i første omgang opstillet på grundlag af tidligere feltobservationer fra en boring ved Tune. Feltobservationerne inkluderer oplysninger om sprækkernes apertur, dvs. gennemsnitlige åbning, og deres indbyrdes afstand – også kaldet sprækketætheden.

Beregninger med de opstillede konceptuelle modeller viser, at specielt sprækkeaperturen, og dermed grundvandets strømningshastighed i sprækkerne, er af stor betydning for transporten af nikkel i kalkmagasinerne. Det er således den kombinerede effekt af bindingen til kalkbjergarterne og kalkmagasinernes fysiske opbygning, der har betydning for transporten af nikkel i kalkmagasinerne.

For middel- til lavtydende zoner ($2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} < K_{\text{bulk}} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$) i kalkgrundvandsmagasinerne vurderes det imidlertid, på baggrund af de opstillede modeller, at det kun er transport af nikkel inden for kortere afstande ($< 500 \text{ m}$) af indvindingsboringerne, der kan have betydning for de nuværende nikkelproblemer i Køge Bugt området.

Der findes i den øvre del af kalkmagasinerne stærkt opsprækkede zoner, der er kraftigt vandførende og med hydrauliske ledningsevner, der er omkring 10 gange større end de observerede hydrauliske ledningsevner for boringen ved Tune. Der eksisterer imidlertid ikke viden om sprækkernes apertur og tæthed i disse zoner, hvilket besværliggør vurderingen af nikkeltransporten i sådanne zoner.

I undersøgelsen er der opstillet hypotetiske modeller til beskrivelse af nikkeltransporten i de stærkt vandførende zoner i kalken. Ud fra de hypotetiske modeller vurderes det, at det kun er i meget særlige tilfælde, at nikkeltransport over længere afstande kan give anledning til overskridelser af den gældende grænseværdi på $20 \text{ } \mu\text{g/l}$.

Det vurderes således, at nikkelproblemerne i Østsjælland i overvejende grad er lokalt knyttet til de nikkelplagede indvindingsboringer. Derfor kan alternative indvindingsmuligheder formentlig i mange tilfælde findes inden for kort afstand (400-500 m) af nikkelplagede indvindinger.

Summary and conclusions

In this chapter the major results of the project are described. The chapter is written as an article to the Danish EPA journal “Ny Viden”.

New aspects of nickel related water quality problems in limestone aquifers: Sorption and secondary release from limestone aquifer sediments.

Elevated nickel concentrations in the groundwater of limestone aquifers as a result of primary nickel release due to oxidation of nickel containing sulfides, such as pyrite (FeS_2), are well known and well documented. New investigations show that a significant part of the nickel released by the oxidation process secondarily sorbs to the limestone sediments. Consequently, a secondary pool of nickel accumulates in the limestone aquifer sediments. When changes in the hydrogeological and/or hydrogeochemical conditions occur, release of the secondary pool of nickel may lead to elevated nickel concentrations in the groundwater. At well fields, secondary release of nickel can lead to elevated well water nickel concentrations when the groundwater level rises after a period where barometric pumping through the well field borings has occurred. A conceptual model based on results from the investigation indicate that nickel transport over long distances in limestone aquifers apparently only in rare cases can cause nickel drinking water concentrations exceeding the 20 $\mu\text{g/L}$ drinking water limit.

Background and aim of project

Elevated nickel concentrations in groundwater are a serious water quality problem to many water supplies located in the eastern part of Zealand. In this part of Denmark, groundwater is extracted from limestone aquifers for drinking water purposes. Most often, nickel problem areas are located where the limestone formation is vertically elevated and capped only by thin clayey till deposits, and in the same time where extensive pumping has caused a change from confined to unconfined aquifer conditions.

The release of nickel in limestone aquifers due to barometric pumping through water supply wells has been reported in the Danish Environmental Protection Agency (EPA) Environmental Project: “Release of nickel by pyrite oxidation due to barometric pumping/breathing”, published in January 2003. The main conclusion of this report is that oxidation of sulfide minerals due to barometric pumping, as well as the concomitant release of nickel to the groundwater, is a local problem occurring at a distance of up to 100 m from the breathing well. Assessment of the potential of nickel transport over long distances in limestone aquifers, e.g., as relevant to nickel mobilization by nitrate oxidation of pyrite, is not presented in the 2003 Danish EPA report.

In addition, the results of the 2003 Danish EPA report indicate that nickel released by pyrite oxidation is subsequently sorbed, at least to some extent, to the limestone aquifer sediments. However, it has not been assessed whether this pool of secondarily bound nickel can be remobilized and cause further water quality problems to the water supplies, though this might be a problem. Thus, during the last ten years, several of the water supplies in the eastern part of Zealand, e.g. the water supplies of the cities Brøndby and Tårnby, have observed a general increase in nickel and sulfate concentrations concurrently with a general increase in the groundwater level. Based on the previous investigations of 2003, it is not possible to evaluate whether this increase is caused by a secondary release of nickel from the limestone sediments or whether it is due to hydrogeological processes only.

Therefore, the overall objective of the present investigation is to gain knowledge about the sorption of nickel to the various types of limestone sediments that constitute the aquifers of Eastern Zealand. As part of this, the objective is to assess the mobility of nickel in these types of aquifers.

Methodology

The present investigation comprises laboratory and field work as well as numerical model calculations.

Laboratory experiments have tested nickel sorption to and desorption from natural limestone sediments. The limestone sediments used for the laboratory experiments represent the main limestone lithologies present in the Eastern Zealand limestone aquifers. In addition, the sorption and desorption experiments were carried out using the pure minerals calcite and glauconite, in order to represent experimental end member lithologies. The sorption and desorption of nickel was investigated at varying aqueous nickel and calcium concentrations.

To investigate specifically the secondary release of nickel, a limestone sediment sample, naturally enriched with nickel, was selected from a sediment core collected near the city Brøndby, as part of the investigation. As for the other experiments, the secondary release was tested at varying nickel and calcium concentrations.

The field investigations were conducted at Brøndby Water Supply, at which increased nickel concentrations are present in the groundwater. The field experiments comprise studies of the chemistry of sediment and water as well as hydrogeological studies.

Finally, a number of simple conceptual numerical models have been set up, serving a basis for an evaluation of the mobility of nickel in fractured limestone aquifers.

Main conclusions

Based on the laboratory and field investigations, in combination with the simple conceptual models, the following conclusion can be made:

- Limestone sediment samples of the Lellinge Greensand Formation, the Danien Limestone and the Maastrichtian Chalk are capable of binding nickel to such an extent that it significantly affects the mobility of nickel in limestone aquifers.
- The sorption and desorption properties of nickel to the limestone sediment is controlled by the aqueous calcium concentration. For operational purposes, nickel sorption and desorption can be modelled by a simple ion exchange model, including ion exchange of nickel for calcium on the sediment surface.
- The predominant part of the nickel which is released by pyrite oxidation and subsequently sorbed to limestone sediments may later be flushed from the aquifer, if the primary release due to pyrite oxidation stops/is blocked. However possibly, a very small part of the nickel remains irreversibly bound to the sediment.

- Desorption of nickel can in most cases explain the often observed pattern of increasing nickel concentrations in response to reestablishment of the water table to confined conditions after a period of unconfined conditions where barometric breathing has taken place. Local hydrogeological variations such as the number and magnitude of in-flow zones to the well and hydraulic barriers such as flint layers can influence the significance of the secondary release of nickel in a well field.
- Based on simple conceptual model calculations it is not likely except in rare cases (high fracture aperture and flow velocity, and high nickel concentrations at the source) that nickel mobilization over large distances (>500 m) in limestone aquifers cause elevated nickel concentrations above 20 µg/L within a short period of time (<50 years). In contrast, nickel mobilization over short distances (<500 m) is a likely reason for elevated nickel contents in pumped groundwater.

Project results

Limestone sediments are capable of binding nickel

The sorption of nickel to the natural limestone sediments was investigated at varying aqueous nickel concentrations between 4 and 800 µg/L. In the sorption experiments, the calcium concentration was kept constant at approximately 190 mg/L, and the pH was approximately 6.7. The results from these experiments show that all sediment samples used are capable of binding nickel.

Pure glauconite is the strongest sorbent per mass unit and pure calcite is the least efficient sorbent per mass unit among the investigated sediments (figure A1). In correspondence with this finding, the laboratory experiments show that the higher the percentage of clay minerals in the sediment, the stronger a sorbent per mass unit. Thus, per mass unit, the sorption of nickel to sediment from the Lellinge Greensand Formation is stronger than sorption to the sediment samples comprising Danien Limestone or Maastrichtian Chalk. Hence, the results indicate that the clay content of the limestone sediment samples may partly control the nickel sorption. However, for Danien Limestone and Maastrichtian Chalk it is assessed that sorption takes place to both clay and carbonate in the sediments.

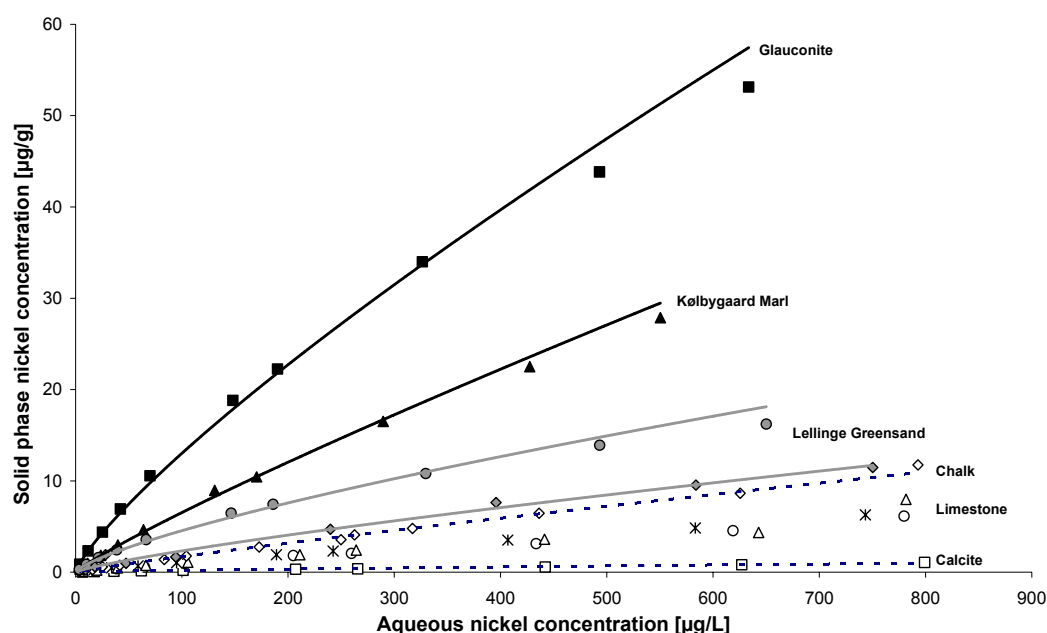


Figure A1: Sorption isotherms showing the sorption of nickel to the various sediments studied in the project.

Secondary release of nickel – implications for management of well fields

As a consequence of the sorption of nickel to the limestone sediments, it can be established that in areas where barometric breathing has caused primary release of nickel by pyrite oxidation, a significant pool of secondarily sorbed nickel is present in the zone, where pyrite oxidation has taken place previously. When changes in the hydrogeological or hydrogeochemical conditions take place, the secondary pool of nickel can be released to the groundwater by desorption. Thereby, the secondary pool of nickel may cause elevated nickel concentrations in the abstracted groundwater at water supplies where barometric breathing has taken place. This is the case at the field locality at Brøndby, where a previously unsaturated zone of the aquifer recently has been submerged due to a general increase of the groundwater level. In this zone of the aquifer, where pyrite oxidation previously took place, the present nickel content of the sediment is up to 4 µg/g and the corresponding aqueous nickel concentration is up to 400 µg/L.

As mentioned, the secondary release of nickel at Brøndby takes place due to the general increase of the groundwater level which has taken place since the early 1990's. Thus, the actual reason to the nickel concentrations in the pumped groundwater exceeding the drinking water limit of 20 µg/L is the secondary release of nickel. This is the case even though the nickel problem was primarily created because of barometric breathing at the abstraction wells. Thus, the nickel concentration of the abstracted groundwater increases each time the groundwater level increases (figure A2).

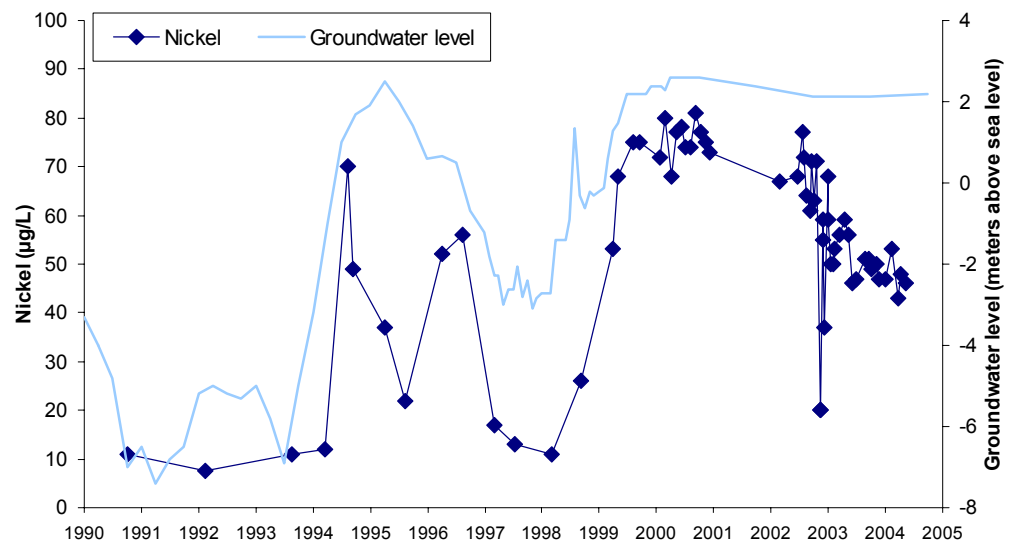


Figure A2: Groundwater level and nickel concentration in the groundwater at well no. 207.1335 of the Brøndby Water Supply.

At Brøndby, several fractured zones are present in the limestone aquifer. In-flow to the abstraction wells takes place from all of these zones, which hydraulically are separated due to the presence of flint layers in the aquifer. The deep water-bearing zones of the aquifer contain acceptable concentrations of nickel, which is because the deep zones has not been affected by pyrite oxidation to the same extend as the more shallow water bearing zones. Hence, the solution to the nickel problem at Brøndby is to minimize the in-flow to the abstraction wells from the shallow water-bearing zones. At Brøndby, this is done by changing the construction – e.g. the filter interval – of the abstraction wells.

Nickel sorption is reversible and depend on the aqueous calcium concentration

Selected sediment samples where used to study the sorption of nickel at varying calcium concentration between 20 and 1400 mg/L. The results from these experiments show that the sorption of nickel to the limestone sediments depends on the aqueous calcium concentration. Thus, the sorption is stronger, the lower the aqueous calcium concentration (Figure A3).

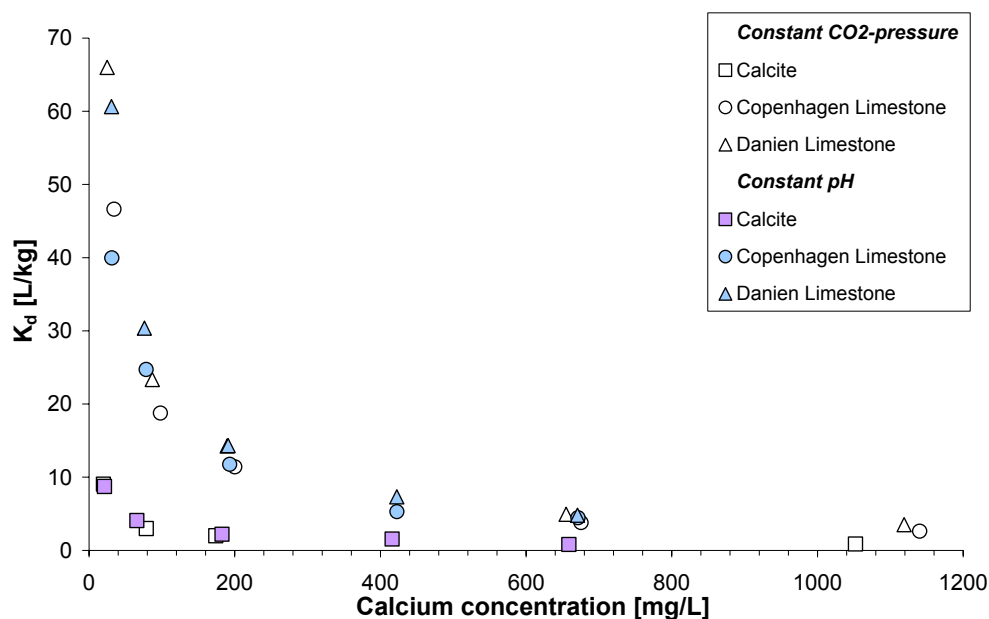


Figure A3: Nickel distribution coefficient at carbonate rich sediment samples (insoluble residue < 1.5 % (w/w)) as a function of the aqueous calcium concentration. Open/white symbols show results from sorption experiments carried out at variable pH and constant CO₂ partial pressure. Blue symbols show results from sorption experiments carried out at constant pH (6.74 ± 0.02) and variable CO₂ partial pressure.

In correspondence with the results from the sorption experiments carried out at variable calcium concentration, the nickel release experiments show that the release of nickel from nickel enriched sediments increase with increasing calcium concentration. Regarding sediments with a high carbonate content (Danien Limestone and Maastrichtian Chalk samples), the relation between nickel sorption/desorption and aqueous calcium concentration can, for practical purposes, be described by a simple ion exchange model

Furthermore, the nickel release experiments show that the major pool of the secondary sorbed nickel is readily desorbable. Consequently, within a relatively short period of time, it is possible to achieve acceptable nickel concentrations in the groundwater at abstraction wells where pyrite oxidation has previously been causing primary release of nickel. However, the prerequisite is that the primary release of nickel by pyrite oxidation is stopped. The duration of the period where secondary mobilization of nickel takes place depends among others on the local hydrogeological setting, the aqueous calcium concentration, and the quantity of nickel previously released by pyrite oxidation.

Implications for transport of nickel in limestone aquifers

As a result of the nickel sorption to the limestone sediments, the transport of nickel in limestone aquifers is retarded compared to conservative solute transport. Thus, the mobility of nickel in limestone aquifers is lower than e.g. of chloride. Due to the sorption dependency on the aqueous calcium concentration, the K_d for nickel in the limestone aquifers may vary with a factor of 2-4. According to the laboratory experiments, the typical K_d for nickel in aquifers of Danien Limestone or Maastrichtian Chalk is between 8 L/kg and 30 L/kg, while for Lellinges Greensand, the typical K_d is between 50 L/kg and 100 L/kg.

The limestone aquifer is a double permeable medium, where groundwater flow and solute transport takes place in both the matrix and in fractures. Exchange of solutes between fractures and matrix takes place by diffusion, and the storage of solutes mainly occurs in the matrix.

In order to assess, in general, the mobility of nickel in limestone aquifers, the K_d values observed in the laboratory were used in simple conceptual and numerical model set ups. Generally, the numerical models were set up based on knowledge about aperture of fractures, distance between fractures, etc., from a previous field study at Tune.

Calculations with the numerical models show that the transport of nickel in limestone aquifers depends highly on the fracture aperture, and thereby the fracture flow velocity. Thus, it is the combination of nickel sorption and the occurrence of fractures that control the transport of nickel in limestone aquifers.

Based on the numerical models, it can be assessed that in zones of the limestone aquifers with medium-to-low flow velocities ($2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} < K_{\text{bulk}} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$), the present nickel problems in Eastern Zealand are most likely due to transport of nickel within a short distance ($< 500 \text{ m}$) from the abstraction wells.

Often, in the upper part of the Danish limestone aquifers, a highly fractured zone is present. In this zone, the hydraulic conductivity is typically up to 10 times greater than the hydraulic conductivity used in the numerical models. However currently, knowledge about fracture apertures and fracture distances in this zone is not well established. Thus, the transport of nickel in such highly fractured zones is difficult to assess and estimate.

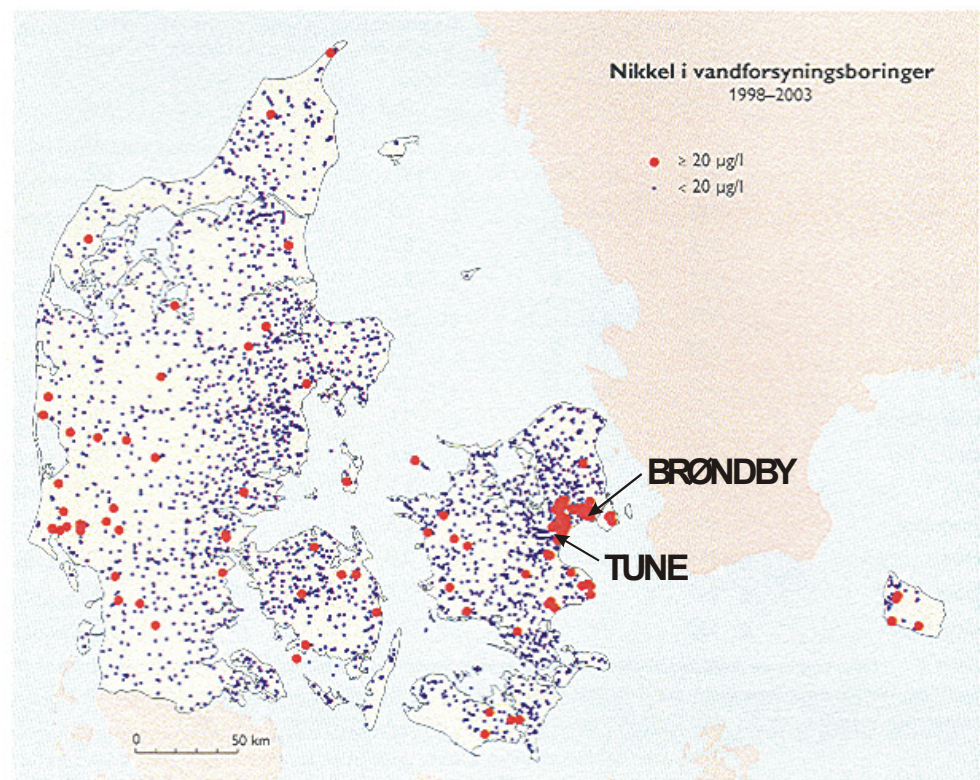
Thus, in the present investigation, hypothetical models simulating the transport of nickel in highly fractured zones were set up. Based on these hypothetical models, it is assessed that it is possible only in rare cases to exceed the drinking water limit for nickel of $20 \text{ } \mu\text{g/L}$, because of regional transport of nickel.

Hence, it is assessed that the present nickel problems in Eastern Zealand are mainly due to hydrogeochemical reactions taking place locally at affected abstraction wells. Therefore, new abstraction wells, which are unaffected by nickel, can presumably be established within a short distance (400-500 m) from existing abstraction wells with nickel problems.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Siden man i begyndelsen af 1990'erne indførte nikkelanalyser med den nationale grundvandsovervågning, har det været erkendt, at en række indvindingsboringer i det østlige Sjælland er påvirket af forhøjede koncentrationer af nikkel i råvandet. Således var 25 % af de analyserede drikkevandsboringer i Københavns Amt i perioden 1998-2003 påvirket af nikkelindhold over den fastsatte grænseværdi for drikkevand på 20 µg/l (GEUS, 2004). Af de påvirkede boringer er størstedelen placeret i området langs Køge Bugt (figur 1).



Figur 1. Geografisk fordeling af indvindingsboringer med nikkelindhold over 20 µg/l. Figuren viser endvidere placeringen af feltlokaliteterne ved Tune og Brøndby, der er omtalt i teksten. (Modificeret efter GEUS (2004)).

Hovedparten af grundvandsindvindingen i Østsjælland foregår fra kalkgrundvandsmagasiner, og flere tidligere undersøgelser har påvist en sammenhæng mellem forekomsten af frit vandspejl i disse grundvandsmagasiner og forhøjede indhold af nikkel i indvindingsvandet (Boesen, 1991; Pratt, 1992; Roskilde Amt, 1993; Koscianski og Brandt, 1996; Jensen et al., 2003).

De forhøjede nikkelkoncentrationer forekommer ofte sammen med forhøjede indhold af sulfat. I nogle områder er der således påvist nikkelkoncentrationer på 100-200 µg/l sammen med sulfatkoncentrationer på 200-500 mg/l (Brøndby Kommune, 1998). Dette forhold indikerer, at den primære frigivelse af nikkel sker ved oxidation af nikkelholdige sulfider, herunder pyrit (FeS_2), som findes i kalkgrundvandsmagasinerne (Knudsen, 1999; Jensen et al., 2003).

Høje sulfat koncentrationer forårsaget af pyritoxidation, kan forekomme som resultatet af tilførsel af oxidationsmiddel på to principielt forskellige måder.

Således er det dokumenteret, at der gennem flere boringer i Østsjælland forekommer transport af atmosfærisk ilt til den umættede zone, som følge af atmosfæriske trykvariationer (Jensen et al., 2003). Dette fænomen, som også benævnes barometerånding, optræder i indvindingsboringer, der er udbygget således, at de enten er filtersatte eller står åbne i den umættede del af kalken. En yderligere forudsætning, for at der kan forekomme barometerånding, er, at der forefindes et gastæt dæklag (af eksempelvis vandmættet moræneler) over kalkmagasinet. Herved kan der opstå en trykgradient mellem det atmosfæriske lufttryk og porelufttrykket i den umættede zone, hvorfor der ved atmosfæriske højtrykspassager vil forekomme advektiv gastransport af iltrig atmosfærisk luft gennem boringen til den umættede zone. Omvendt vil man gennem boringen ved atmosfæriske lavtrykspassager kunne konstatere en advektiv transport af iltforarmet og CO_2 -beriget luft ud af den umættede zone (Jensen et al., 2003). Barometerånding kan også forekomme, hvor der på anden måde er skabt hul i gastætte dæklag, f.eks. ved råstofgrave eller geologiske vinduer (Larsen, 1996; Elberling et al., 1998).

I et detaljeret feltstudie ved Tune (figur 1) blev det påvist, at barometerånding på dette sted forårsager at iltrig atmosfærisk luft transporteres ind i den umættede zone i en afstand af 50 - 100 m fra en boring, hvorigennem der foregår barometerånding, og at der i denne zone oxideres pyrit med frigivelse af nikkel til følge (Jensen et al., 2003). I tilfældet, hvor barometerånding er årsag til et forhøjet nikkelindhold, indikerer resultaterne fra Tune således, at frigivelsen foregår relativt tæt på indvindingsboringen, og at transportvejen fra kilde til boring derfor er relativt kort.

Den anden mulighed for oxidation af pyrit i grundvandsmagasiner er ved oxidation af pyrit med nitrat i den mættede zone (Appelo og Postma, 2005). Denne mekanisme har også været foreslået som årsag til de forhøjede indhold af sulfat og nikkel i indvindingsboringerne i Østsjælland (Roskilde Amt, 2002). Er denne proces af betydning for de forhøjede indhold af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne, må nikkelfrigivelsen foregå mere regionalt som følge af nedsivning af nitrat fra landbrugsarealer. I dette tilfælde vil transportvejen fra kilde til boring derfor ofte være relativt lang sammenlignet med tilfældet, hvor barometerånding er den styrende proces.

Transporten af kemiske stoffer i grundvandsmagasiner vil ofte være forsinket relativt til den konservative grundvandsstrømning. Dette kan skyldes, at de kemiske stoffer ved sorption bindes til mineralerne i bjergarten, der udgør grundvandsmagasinet. Sorption kan også forekomme til organisk materiale i grundvandsmagasinet. For nikkel vides det, at sorption forekommer på både lerminerale (Baeyens og Bradbury, 1997; Bradbury og Baeyens, 1999), glaukonit (Jessen, 2003), jern- og manganoxider (McKenzie, 1980; Dzombak

og Morel, 1990), organisk materiale (Christensen og Christensen, 1999) og kalcit (Zachara et al., 1991).

Kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland udgøres overordnet af Skrivekridt, Danienkalk og Lellinge Grønsand Formationen, der som hovedbestanddel består af karbonatminerale som kalcit (CaCO_3). Lellinge Grønsand Formationen har endvidere et relativt højt indhold af lerminerale, herunder glaukonit.

Den nuværende viden om bindingen af nikkel til kalklithologierne er ikke tilstrækkelig til at kunne vurdere, hvorvidt transport af nikkel kan forekomme over længere afstande i kalkmagasinerne. Herunder er kendskabet til de faktorer, der måtte have betydning for lithologiernes forskellige sorptionsegenskaber ringe.

Bindes nikkel til en vis grad til kalkbjergarterne, vil en ændring i de hydrogeologiske og/eller hydrokemiske forhold kunne forårsage en sekundær frigivelse af den nikkel, der i første omgang er blevet bundet til sedimenterne i kalkgrundvandsmagasinerne. Sekundær frigivelse af nikkel som følge af hævnning af vandspejlet og deraf følgende ændrede hydrokemiske forhold kendes fra et detaljeret studie udført ved Beder i Jylland, hvor grundvandsmagasinet udgøres af miocænt og kvartært sand (Larsen og Postma, 1997). I kalkgrundvandsmagasiner, som f.eks. ved Brøndby, har der også kunnet konstateres en stigning i koncentrationen af nikkel og sulfat efter hævnning af vandspejlet (f.eks. Jensen et al., 2003). Hvorvidt dette skyldes frigivelse af sekundært bundet nikkel, som ved Beder, en ændret indstrømningsfordeling i kalkboringerne eller en kombination heraf vides endnu ikke med sikkerhed. Dette er imidlertid af betydning for den fremtidige vurdering af årsag og varighed af nikkelproblemerne i de Østsjællandske kalkmagasiner.

1.2 Projektmålsætninger

Det overordnede formål med nærværende projekt er, med udgangspunkt i felt- og laboratorieforsøg, at vurdere binding, mobilitet og sekundær frigivelse af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland.

Mere specifikt er det formålet:

- ved laboratoriestudier at undersøge bindingen af nikkel til de typer af kalklithologier, der udgør kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland.
- med udgangspunkt i en feltlokalitet at vurdere, hvorvidt der kan ske sekundær frigivelse af nikkel i områder, hvor der tidligere er sket primær nikkelfrigivelse ved pyritoxidation.
- med udgangspunkt i felt- og laboratorieforsøgene at vurdere betydningen af nikkelbinding til kalklithologierne for mobiliteten af nikkel i de Østsjællandske kalkgrundvandsmagasiner.

2 Kalkmagasiner på Sjælland

2.1 Generelt om kalkbjergarter

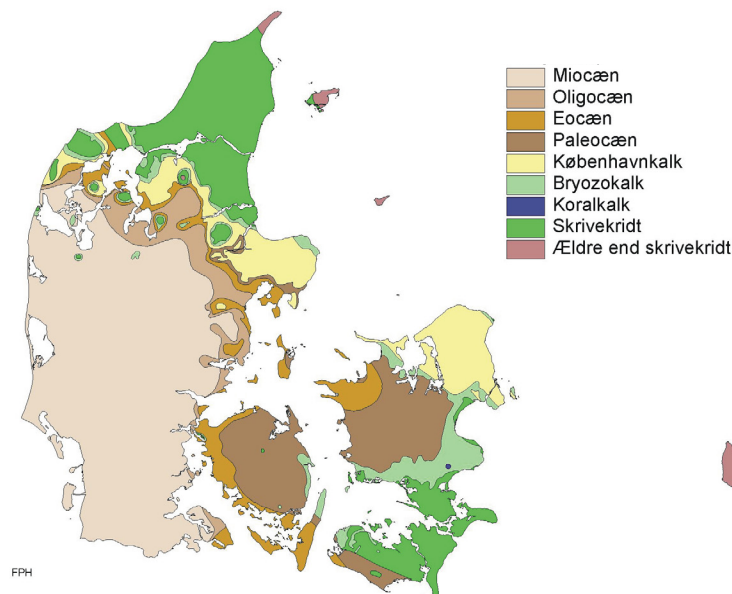
Kalkbjergarter er biogene dannelser, afsat ved akkumulation af dyr eller planter, som har levet i havet (pelagiske organismer) eller på bunden (bentoniske former). Et af fællestrækkene for disse organismer er dannelsen af skeletter, eller beskyttende skaller, opbygget af kalcit (CaCO_3), hvor magnesium kan substituere en del af det calcium, der er bundet i mineralet. Foruden kalcit kan kalkbjergarterne indeholde mindre mængder af det ustabile mineral aragonit (CaCO_3), som har samme kemiske formel som kalcit, men en anden krystalstruktur. Med hensyn til kemisk sammensætning, er kalkbjergarterne relativt homogene, idet de sjældent indeholder mere end 2 – 10 % af andre mineraler. Disse andre mineraler benævnes ofte bjergartens uopløselige rest.

Kalkbjergarter inddeles normalt efter Dunham's (1962) eller Folk's (1959) klassifikationssystemer, men i nærværende fremstilling er det valgt at benytte de uformelle navne for kalktyperne, som er brugt i den danske litteratur. Ifølge Thomsen (1995) kan der i det danske område skelnes mellem følgende fem kalktyper:

- skrivekridt
- slamkalk
- kalksandskalk
- bryozokalk
- koralkalk

Flere af de gamle danske navne er ikke blot brugt til beskrivelse af bjergarterne, men også om bestemte formationsnavne. Som eksempel kan nævnes skrivekridt. I det følgende skelnes der mellem bjergartsnavne og formationsnavne, således at førstnævnte skrives med lille begyndelsesbogstav, mens sidstnævnte angives med stort begyndelsesbogstav.

I den nordøstlige del af Sjælland forekommer der grundvandsmagasiner i kalkformationerne Skrivekridt og Danienkalk, samt i den overlejrende Lellinge Grønsand Formationen. I det følgende gives der en kort beskrivelse af disse formationer, hovedsageligt baseret på Thomsen (1995). For yderligere informationer kan derfor henvises til denne reference. De tre hovedbjergarters udbredelse i projektområdet på Sjælland fremgår overordnet af figur 2.



Figur 2. Prækvarter overfladen i Danmark. Paleocæn svarer til tidspunktet for aflejring af Lellinge Grønsand Formationen. Områder med bryozo- og københavnkalk svarer til udbredelsen af Danienkalkformationen.

2.2 Skrivekridt

Skrivekridtet forekommer på Sjælland i mægtigheder på op mod 2000 m (Stenestad, 1976). I Østsjælland udgør Skrivekridtet den prækvarter overflade i et område langs Køge Bugt (figur 2).

Skrivekridt er en finkornet, hvid kalkbjergart, der overvejende består af hele eller fragmenterede kokkolitter og andre pelagiske kalk nanofossiler. Kokkolitter er alger, som lever i vandmasserne i havene. Mere end 80 % af skrivekridt består af korn, der er mindre end 5 μm . Det dominerende karbonatmineral er lav-magnesium kalcit ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$), det vil sige kalcit, hvor op til nogle få molprocent af calcium er erstattet af magnesium. Derudover findes små mængder aragonit.

Andre mineraler end kalcit udgør normalt mellem 0,5 og 10 % af skrivekridt (Håkonsson et al., 1974). Lermineraler dominerer helt, men derudover findes flint, kvarts og sulfider. Lermineralerne består typisk af en blanding af smectit (montmorillonit) og illit. Flint forekommer i varierende mængder, typisk som udfyldninger af gravegange. Da lav-magnesium kalcit er relativt stabilt i forhold til kalcit med et andet indhold af magnesium, er der kun foregået mindre omdannelser i skrivekridt. Denne bjergart er således kun svagt til let hærnet.

2.3 Danienkalk

I den sydlige del af Østsjælland, det vil sige Roskilde Amt og den sydlige del af Københavns Amt, er Danienkalken udviklet som bryozokalk, mens den i den nordlige del af projektområdet består af bryozokalk overlejret af kalksandskalk (Stenestad, 1976; Thomsen, 1995).

2.3.1 Bryozokalk

Bryozokalk består af bryozoer (mosdyr) i en finkornet slam af fragmenter fra nedbrydningen af fossiler fra andre dyregrupper, især kokkolitter, foraminiferer, thoracosfærer, etc. Bryozoer er dyr, som lever på bunden af havet, og denne dyregruppe danner ofte store revlignende banker, hvor disse dyr udgør 20-45 % af bjergarten (Thomsen, 1976; Thomsen, 1995). Fra Sjælland er denne bjergart kendt fra blotninger ved Stevns Klint eller fra Karlstrupgraven (figur 3). Bryozokalken er en hærddet bjergart.



Figur 3. Banker af bryozokalk i Karlstrup Kalkgrav (Foto: K. A. Ulbak).

Bryozokalk formationer består af vekslende lag af kalk og flint. Lagene af kalk har typisk en mægtighed på mellem 0,5 og 1 m, mens flintlagenes mægtighed er mellem 0,2 og 0,5 m. Bryozokalken er petrografisk undersøgt af Larsen (1961), men geokemisk er formationen mindre velundersøgt. Som i skrivekridt, forekommer ler i matrix af bryozokalken. Derudover vil der forekomme sulfider, især pyrit, som indeholder nikkel og andre sporelementer (Knudsen, 1997).

2.3.2 Kalksandskalk

Kalksandskalken består af omkring 70 % korn i sandfraktionen (0,063 – 2,0 mm), heraf dog halvdelen i fraktionen finsand (Larsen, 1961). Hovedbestanddelene er kokkolitter, foraminiferer og skeletdele af forskellige echinodermgrupper (Thomsen, 1995). Kornstørrelsen i bjergarten er især bestemt af sammensætningen af disse biogene komponenter. Kalksandskalken er rig på flint. Hærddningsgraden er svag til moderat, men hårde bænke forekommer.

2.4 Lellinge Grønsand Formationen

De paleocæne formationer Lellinge Grønsand Formationen og Kerteminde Mergel Formationen overlejrer Danienkalk i de centrale dele af Sjælland. Lellinge Grønsand Formationen er dannet på lavt vand, knyttet til kystnære områder ved den Fennoskandiske Randzone og omkring Ringkøbing-Fyn Højderyggen. Kerteminde Mergel Formationen er aflejret på dybere vand i de centrale dele af bassinet (Thomsen, 1995).

Lellinge Grønsand Formationen er grøn som følge af et stort indhold af lermineralet glaukonit relativt til de øvrige karbonatbjergarter. Glaukonit dannes ved kemisk omdannelse af lerminerale i havet. Lellinge Grønsand Formationen indeholder desuden en stor del biogene kalkpartikler, som er erosionsprodukter fra kalksandskalk og bryozokalk. Formationen består af vekslende lag af velhærdnede cementerede kalkbænke og blødere lerlag. Ud over kalцит og glaukonit indeholder grønsandet kvartssand, lerminerale og sulfider (pyrit).

Kerteminde Mergel Formationen består af omtrent lige store dele kalk og lerminerale. Denne formation indgår ikke i undersøgelsen, og den vil derfor ikke blive omtalt yderligere.

3 Binding og mobilitet af nikkel i kalkmagasiner - teoretisk udgangspunkt

Som nævnt indledningsvist, vides det, at nikkel kan bindes til en række af de mineraler, der findes i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland. Sedimenterne i kalkgrundvandsmagasinerne er hovedsageligt opbygget af mineralet kalcit, hvorfor bindingen til kalcit er specielt interessant ved vurdering af mobiliteten af nikkel i disse magasiner.

3.1 Sorption af nikkel og andre spormetaller på kalcit

Sorption af nikkel og andre divalente metalkationer til kalcit (CaCO_3) er tidligere dokumenteret ved laboratorieforsøg (Davis et al., 1987; Zachara et al., 1991; Hoffmann og Stipp, 2001). Med sorption menes her processen, der forårsager fjernelse af metalkationer fra en vandfase ved kemisk binding til kalcit. Hvorvidt denne binding udelukkende sker ved adsorption på overfladen af kalcitkrystallerne eller også ved optagelse i selve krystalgitteret (absorption eller medudfældning) vides ikke med sikkerhed. Den generelle antagelse er dog, at bindingen af divalente metalkationer i første omgang sker ved adsorption på overfladen af kalcit (Franklin og Morse, 1983; Davis et al., 1987; Zachara et al., 1991). Herefter vil der med tiden kunne ske indbygning i selve mineralet ved absorption eller medudfældning, alt afhængigt af den enkelte metalkation og udviklingen i vandkemien i øvrigt. Der vil således ofte være en glidende overgang mellem adsorption og absorption af metalkationer på kalcit.

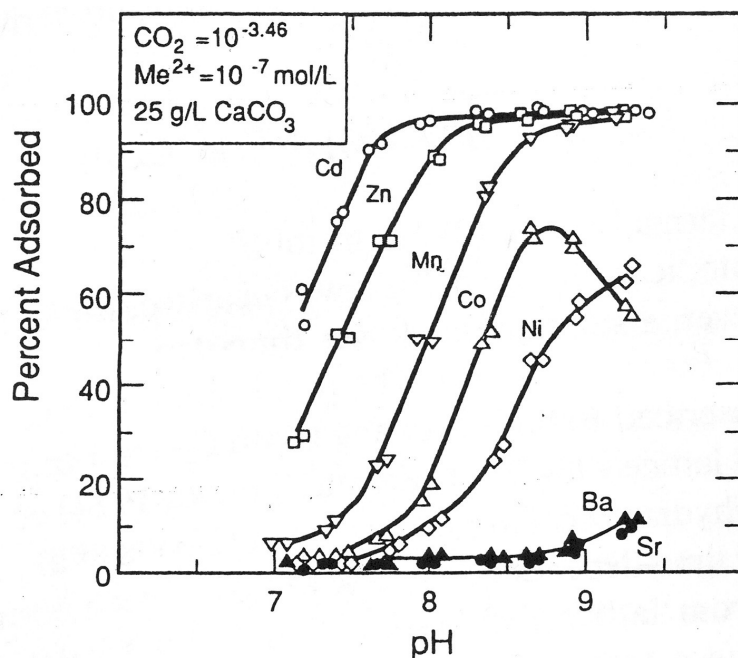
Den hydrogeologiske og vandforsyningsmæssige betydning af forskellen mellem adsorption og absorption er, at nikkel adsorberet på overfladen af kalcit i teorien hurtigt kan frigives igen ved ændrede grundvandskemiske forhold. Omvendt vil nikkel indbygget i kalcitkrystallerne forventes at være mere permanent bundet til sedimentet, og frigivelse af absorberet nikkel kræver derfor, at der enten sker en hel eller delvis opløsning af kalcit eller at nikkel kan diffundere gennem krystalstrukturen til overfladen af kalcitmineralet. Endvidere vil der, i tilfældet hvor der sker absorption, frigives pladser på overfladen af kalcitkrystallerne, således at der kan adsorberes yderligere nikkel.

Specifikt for nikkel har Hoffmann og Stipp (2001) ved brug af overfladekemiske analysemetoder vist, at kun en lille del af en oprindeligt adsorberet mængde nikkel blev indbygget i selve krystalgitteret af kalcit over en 2-årig periode. Dette var dog i forsøg uden vand tilstede i systemet.

Zachara et al. (1991) har i traditionelle sorptions/desorptionsforsøg vist, at det var muligt i løbet af 48 timer at desorbere op til 80 % af en oprindelig mængde sorberet nikkel. Undersøgelsen af Zachara et al. (1991) inkluderede sorptions-/desorptionsforsøg med flere divalente metalkationer (Ba, Sr, Cd, Mn, Zn, Co og Ni) på kalcit. For cadmium, som vides at blive indbygget i kalcitkrystaller

relativt hurtigt (Reeder, 1983), kunne kun ca. 20 % af den oprindeligt sorberede mængde desorberes efter 48 timer (Zachara et al., 1991). Meget tyder således på, at nikkel hovedsageligt er bundet overfladenært på kalcit og derfor kan remobiliseres relativt let ved ændrede kemiske forhold i et grundvandsmagasin.

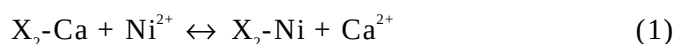
Adsorptionen af divalente metalkationer til kalcit er afhængig af vandets pH-værdi, således at adsorptionen stiger med stigende pH-værdi (figur 4).



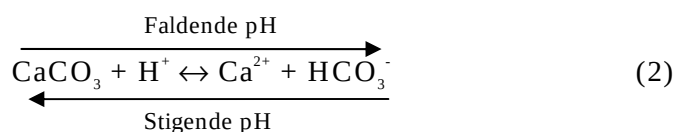
Figur 4. Sorberet andel af metalkationer på kalcit som funktion af pH i forsøg i ligevægt med kalcit (Fra Zachara et al. (1991)).

Antages der ligevægt med kalcit, kan sorptionens afhængighed af pH tolkes som et resultat af, at adsorption af nikkel hovedsageligt sker via ionbytning med calcium ioner på overfladen af kalcit (Zachara et al., 1991). Det er således calciumkoncentrationen, der er bestemmende for, hvor meget nikkel, der kan bindes ved en given pH-værdi.

Ionbytning mellem nikkel og calcium kan skrives som:



Her angiver X_2^{2-} en divalent bindingsplads på overfladen af kalcitmineralet. At der kan adsorberes mere nikkel ved høj pH skyldes således, at koncentrationen af calcium ioner i vandfasen falder ved stigende pH på grund af udfældning af kalcit:



I reaktionsligning (2) er det angivet med pile i hvilken retning reaktionen vil forløbe i tilfælde af en stigning eller et fald i grundvandets pH-værdi.

Ud over adsorption af nikkel på kalcit vil udfældning af deciderede nikkelminerale, som eksempelvis $\text{Ni}(\text{OH})_2$, kunne forekomme ved nikkelkoncentrationer over ca. 400-900 $\mu\text{g/l}$, afhængigt af grundvandets pH og kemiske sammensætning i øvrigt.

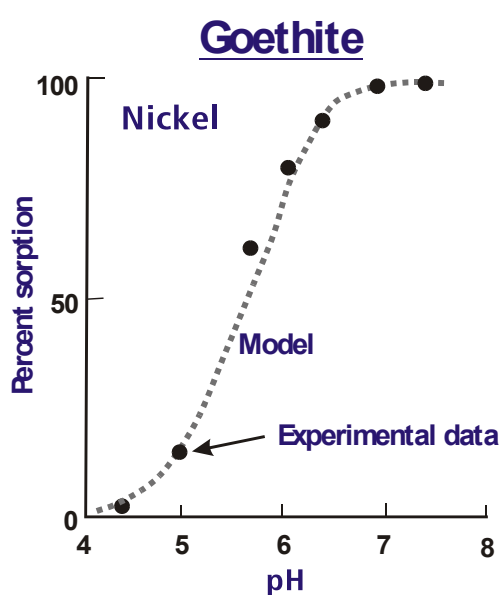
3.2 Binding til andre mineraler

Det kan ikke udelukkes, at binding til andre mineraler end kalcit kan have betydning for mobiliteten af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland. Nedenfor gives en kort beskrivelse af bindingen af nikkel til de mest betydende af disse mineraler, mens der henvises til eksempelvis Kjølner (2001) for en mere detaljeret beskrivelse.

3.2.1 Binding til oxider

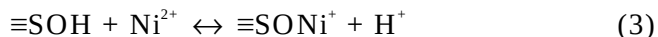
En række tidligere studier (f.eks. Jenne, 1968; McKenzie, 1980; Dzombak og Morel, 1990) har påvist at nikkel og andre lignende spormetaller kan bindes til jern- og manganoxider. Bindingen til oxider antages at være af betydning for mobiliteten af nikkel i oxiderede grundvandsmagasiner, idet oxiderne pr. masseenhed er i stand til at binde en meget større mængde nikkel end andre mineraler, der forekommer i et oxideret grundvandsmagasin. Loft og Tipping (1998) har således foreslået den følgende rangorden for metalionbindingsstyrker pr. masseenhed for forskellige typer af adsorbenter i et sandet grundvandsmagasin: Strukturelle ionbytningspladser < kisel (silica) < Al-oxid ~ Fe-oxid < organisk materiale < Mn-dioxid. Her angiver strukturelle ionbytningspladser den del af bindingskapaciteten, der kan knyttes til isomorf substitution i f.eks. lerminerale – ofte benævnt CEC eller kationbytningskapaciteten. Præferentiel binding af nikkel til Mn-oxider har tidligere været påvist for danske grundvandsmagasiner (Larsen og Postma, 1997).

Analogt til sorption til kalcit er sorption af nikkel til oxider afhængig af vandets pH-værdi, således at sorptionen stiger med stigende pH-værdi (figur 5).



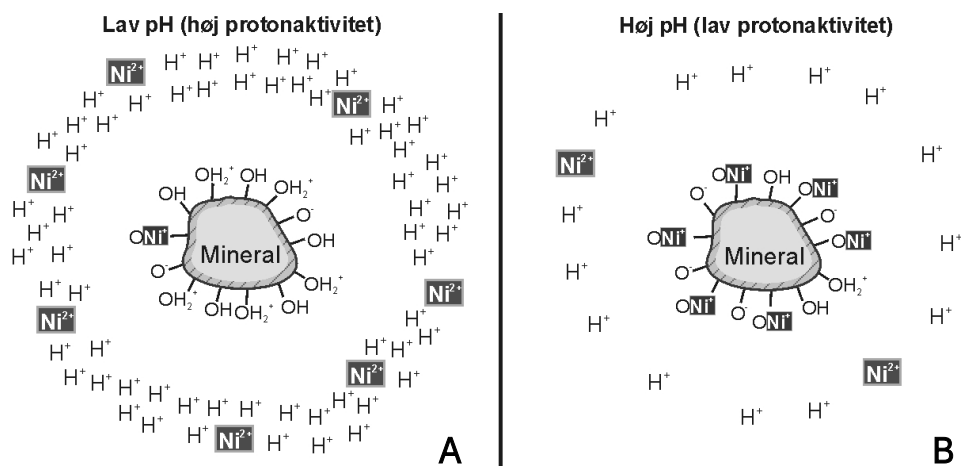
Figur 5. Sorberet andel af metalkationer på goethit (FeOOH) som funktion af pH (Modificeret fra Barrow et al., 1993).

Den generelle antagelse er, at bindingen af nikkel til oxiderne sker ved kemisk binding til de hydroxylerede overflader (overflader med OH-grupper), der dannes på oxiderne, når de kommer i kontakt med vand. Afhængigheden af pH illustreret i figur 5 skyldes således, at nikkel konkurrerer med protoner om bindingspladserne på oxidoverfladen. Dette kan opskrives som en kemisk reaktion:



hvor $\equiv\text{SOH}$ angiver en hydroxyleret bindingsplads på overfladen af et oxidmineral.

Ved lav pH-værdi vil der være flere protoner til at konkurrere med nikkel om bindingspladserne på oxiderne (figur 6A), mens der ved høj pH vil være relativt færre protoner til at konkurrere om bindingspladserne, således at der kan adsorberes mere nikkel (figur 6B).



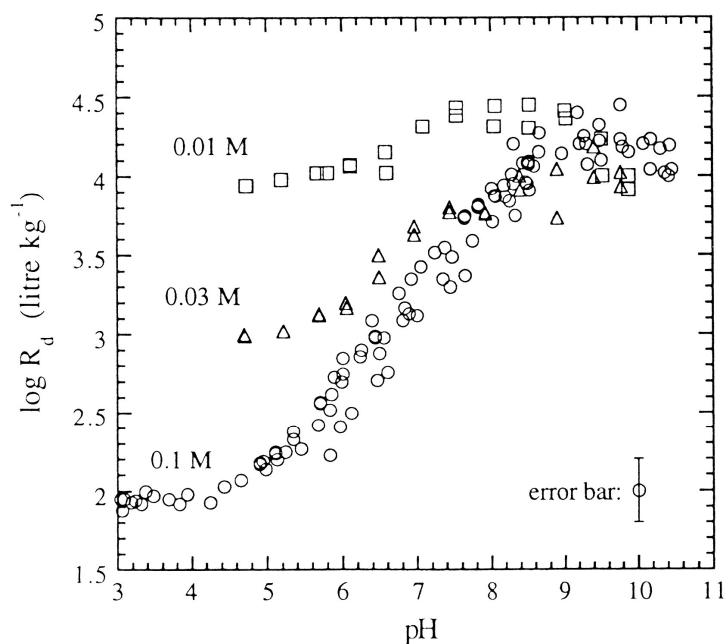
Figur 6. Konceptuel skitse visende mekanismen for pH-afhængig adsorption af nikkel på oxider. A) Ved lav pH-værdi. B) Ved høj pH-værdi. I begge tilfælde er den totale nikkelkoncentration den samme (fra Kjøller et al. (2003)).

Sammenlignet med den foreslåede bindingsmekanisme til kalcit, er der tale om to principielt forskellige bindingsmekanismer. Bindingen til oxider foregår således i direkte konkurrence med protoner (ligning (3)), mens den pH-afhængige sorption til kalcit kun indirekte er koblet til protonaktiviteten via kalcitopløsning (se ligning (1) og (2)).

3.2.2 Binding til lermineraller

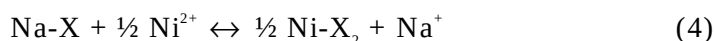
Bindingen af divalente spormetaller til lermineraller kan beskrives generelt ud fra et studie af adsorption af nikkel og zink til Na-montmorillonit (Baeyens og Bradbury, 1997).

Analogt til sorptionen af nikkel til oxider og kalcit fandt Baeyens og Bradbury (1997), at sorptionen af nikkel til Na-montmorillonit stiger med stigende pH, og således er afhængig af vandets pH-værdi (figur 7).



Figur 7. Sorption af nikkel til Na-montmorillonit som funktion af pH. Den sorberede mængde er angivet som $\log R_d$ -værdier. Dette er det samme som $\log K_d$, hvor K_d angiver forholdet mellem ligevægtskoncentrationen på den faste fase og ligevægtskoncentrationen i vandfasen. De forskellige kurveforløb illustrerer resultater fra forsøg udført med varierende koncentration af $\text{Na}(\text{ClO}_4)$ (0,01 M; 0,03 M og 0,1 M) som baggrundselektrolyt (Fra Baeyens og Bradbury, 1997).

Endvidere ses det af figur 7, at sorptionen af nikkel ved lave pH-værdier stiger med faldende koncentration af ”baggrundsioner” i opløsningen, der blev anvendt til sorptionsforsøgene. Denne afhængighed af koncentrationen af baggrundselektrolyt tolkes af Baeyens og Bradbury (1997), som værende et resultat af kationbytning. I forsøgene illustreret i figur 7 blev der anvendt $\text{Na}(\text{ClO}_4)$ som baggrundselektrolyt, og ionbytningen kan beskrives overordnet med følgende reaktion:



Da ionbytningen i reaktion (4) foregår med natriumioner, og da sorptionsforsøgene i figur 7 er udført uden tilstedeværelsen af kalcit, kan den pH-afhængige del af sorptionen i disse forsøg ikke forklares ud fra en kobling til opløsning/udfældning af kalcit. Den pH-afhængige del af sorptionen af nikkel til lerminerale tolkes derfor som en sorption på hydroxylede overflader af lerminerale (Baeyens og Bradbury, 1997). Dette er analogt til den pH-afhængige sorption til oxider (reaktion (3)).

I et grundvandsmagasin, hvor der er calcium i grundvandet vil Ni/Ca ionbytning på lerminerale også kunne foregå.

Mineralet glaukonit, som er et lermineral i en blandingsrække mellem illit og smectit, er et udbredt mineral i Grønsandet. En sorptionsmodel svarende til den ovenfor beskrevne er tidligere opstillet for sorption af cadmium, bly og zink til glaukonit (Smith et al., 1996) og kan generelt også antages at gælde for sorptionen af nikkel til glaukonit (Tsikata, 2002).

3.3 K_d – værdier og retardationskonceptet

Transporten af ikke-konservative kemiske stoffer i et grundvandsmagasin beskrives simplest ved anvendelse af retardationsligningen:

$$\frac{v_s}{v} = \frac{x_s}{x} = \frac{1}{R} \quad (5)$$

hvor v_s (m/s) er transporthastigheden af det kemiske stof, v (m/s) er porevandshastigheden, x_s (m) er den tilbagelagte afstand langs en strømlinie for det kemiske stof, x (m) er den tilbagelagte afstand for en vandpartikel og R benævnes retardationskoefficienten. Retardationskoefficienten kan for et grundvandsmagasin med en enkelt homogent fordelt porøsitet – eksempelvis et sandmagasin - beregnes ud fra distributionskoefficienten, K_d (l/kg):

$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\epsilon} \quad (6)$$

Hvor ρ_b er bulk densiteten af sedimentet (kg/l) – det vil sige det tørre sediments massefylde når voluminet af luftfyldte porerum medregnes; ϵ er porøsiteten.

I den klassiske beskrivelse, som bygger på beskrivelsen af forsinket stoftransport som følge af sorption, angiver distributionskoefficienten forholdet mellem koncentrationen af et kemisk stof på den faste fase og koncentrationen i vandfasen ved ligevægt:

$$K_d = \frac{C_s (\text{mg/kg})}{C_v (\text{mg/l})} \quad (7)$$

hvor C_s er koncentrationen af stoffet på sedimentfasen (mg/kg) og C_v er koncentrationen af stoffet i vandfasen (mg/l). K_d -værdier kan således relativt nemt fastlægges ud fra sorptionsforsøg i laboratoriet.

Alternativt angives K_d -værdier i visse tilfælde i forhold til overfladearealet på sedimentet. Da sorption i første instans er en overfladeprocess, er det mængden af tilgængelige sorptionspladser på overfladen af sedimentet, der har betydning for andelen af sorberet stof, rettere end det er massen af sedimentet. Mineraler med stor overflade kan således som hovedregel adsorbere relativt mere stof pr. enhedsmasse end mineraler med en lille overflade.

Anvendelsen af retardationskonceptet forudsætter, at sorptionen af det betragtede kemiske stof er lineær, hvilket vil sige, at man antager, at K_d -værdien er konstant ved varierende koncentration af stoffet. Endvidere antages det, at variationer i grundvandskemien i øvrigt ikke har indflydelse på K_d -værdien. Endelig er det en forudsætning, som angivet ovenfor, at grundvandsstrømningen foregår i et enkeltporøst homogent medie.

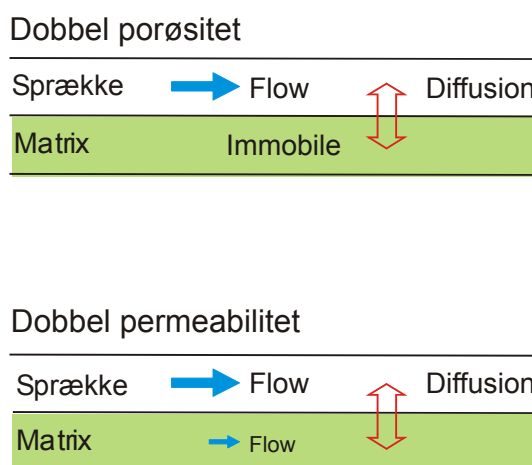
I tilfældet, hvor man ønsker at beskrive mobiliteten af nikkel i kalkgrundvandsmagasiner, kompliceres anvendelsen af retardationskonceptet af flere faktorer. Dels har det vist sig, at adsorptionen af nikkel varierer med bl.a. varierende pH og calciumkoncentration i vandet. Dels er et kalkmagasin et dobbeltporøst medie, hvori der foregår en relativt hurtig strømning i

sprækkerne, mens der i kalkmatrix er mere eller mindre immobilt grundvand tilstede.

3.4 Strømning og retardation i et dobbeltporøst medie

Da den hydrauliske ledningsevne er lille i matrix af kalkbjergarterne (typisk mellem 10^{-8} og 10^{-6} m/s), kan disse formationer kun anvendes som grundvandsmagasiner, hvor der forekommer sprækker i bjergarterne. Dannelse af sprækker i skrivekridt og kalk kan ske som følge af glacial erosion og knusning samt opløsning, hvilket typisk forekommer i de øverste 5-10 m af kalkformationerne. Der kan også forekomme opsprækning af formationerne som følge af forkastninger. Sidstnævnte type sprækkedannelse kan forekomme på alle dybder. Resultater af borehulslogging på Sjælland har dog vist, at sprækker som hovedregel kun står åbne til omkring 120 m under terræn (Klitten, in prep.).

I opsprækkede bjergarter strømmer grundvandet hovedsageligt i sprækker, mens opmagasinerings af vand og stoffer hovedsageligt forekommer i selve bjergarten (matrix) mellem sprækkerne. Det er foreslået (Barker, 1993), at der med hensyn til beskrivelsen af grundvandets strømning i denne type bjergarter skelnes mellem dobbeltporøse og dobbeltpermeable bjergarter (figur 8).



Figur 8. Konceptuel skitse af henholdsvis et dobbelt porøst og et dobbelt permeabelt strømningsmedie (Efter Barker, 1993).

I en dobbelt porøs bjergart strømmer grundvandet praktisk taget udelukkende i sprækker, idet den hydrauliske ledningsevne i matrix er så lille, at grundvandets strømning, som følge af den hydrauliske gradient er ubetydelig. I beregninger kan det derfor antages, at grundvandet står stille i matrix. Dog forekommer der udveksling af stof mellem sprækkerne og matrix. Dette foregår ved diffusion, hvor den drivende kraft er forskellene i koncentrationer i porevandet mellem sprækker og matrix (figur 8).

Hvis den hydrauliske ledningsevne i matrix er lille, men stadig er stor nok, så der ikke kan ses bort fra Darcy-strømning i matrix, kaldes bjergarten for en dobbelt permeabel bjergart (figur 8). Det vil sige, at der både forekommer grundvandsstrømning i matrix og sprækker, som er styret af den hydrauliske gradient i formationen. I denne hydrauliske situation forekommer der, som for

det dobbelt porøse medie, også udveksling af stof mellem sprækker og matrix ved diffusion.

Grundvandets strømning i matrix af en bjergart kan beskrives med Darcy's lov (f.eks. Schwartz og Zhang, 2003):

$$v_D = -K_m \cdot \frac{dh}{dx} \quad (8)$$

hvor v_D er Darcy-hastigheden (m/s), K_m er den hydrauliske ledningsevne (m/s) og dh/dx er den hydrauliske gradient.

For strømning i en opsprækket formation, kan den del af den hydrauliske ledningsevne, som er forårsaget af sprækkerne, tilnærmes med følgende udtryk (f.eks. Schwartz og Zhang, 2003):

$$K_s = \frac{\rho \cdot g}{\mu} \cdot \frac{N \cdot b^3}{d \cdot 12} \quad (9)$$

hvor ρ er vandets densitet (kg/m^3), g er tyngdeaccelerationen (m/s^2), μ er vandets dynamiske viskositet ($\text{kg/(m}\cdot\text{s)}$), b er sprækkernes apertur (bredde i m), N er antallet af sprækker og d er tykkelsen af den opsprækkede del af formationen (m). N/d angiver således det gennemsnitlige antal af sprækker pr. meter af den opsprækkede del af formationen (m^{-1}).

I kalkmagsiner vil det være størrelsen af K_s , der er styrende for grundvandsstrømningen da $K_s \gg K_m$.

Diffusion af stof mellem sprækker og matrix i en stationær tilstand, det vil sige ved en konstant gradient, kan beskrives med Fick's første lov (f.eks. Appelo og Postma, 2005):

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

hvor J er fluxen af stof ($\text{g/(m}^2\cdot\text{s)}$), D er diffusionskoefficienten (m^2/s) og $\partial c/\partial x$ er koncentrationsgradienten (g/m^4).

Diffusion af stof mellem sprækker og matrix i en ikke-stationær tilstand, det vil sige, hvor koncentrationsgradienten ændres over tid, kan beskrives med Fick's anden lov (f.eks. Appelo og Postma, 2005):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11)$$

hvor $\partial c/\partial t$ er den afledte koncentrationsgradient over tid.

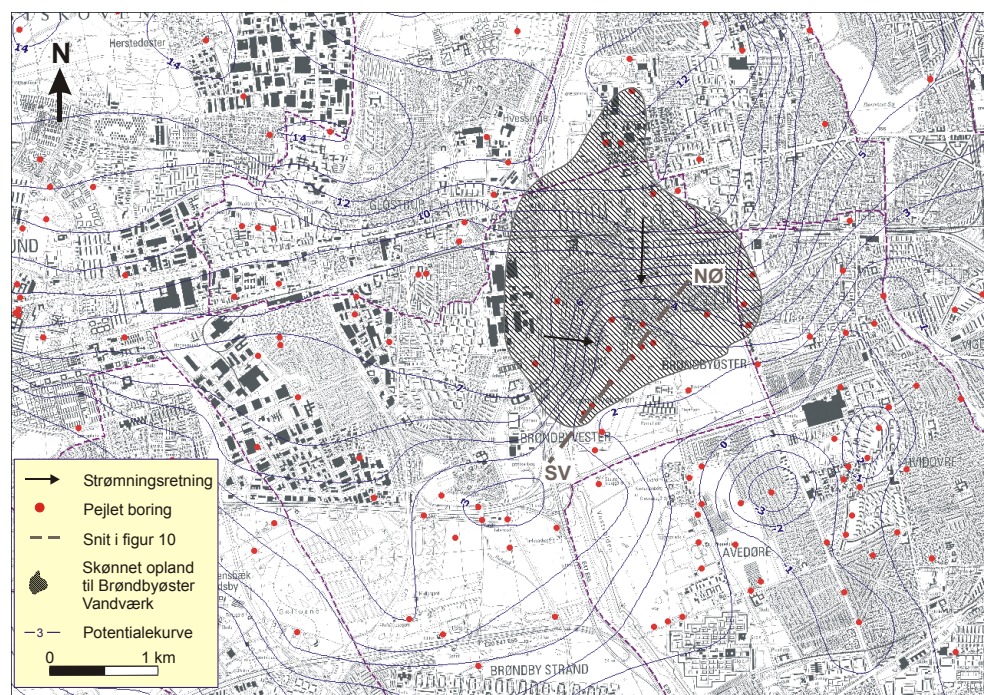
Hvor nikkel transporteres i et dobbelt porøst eller dobbelt permeabelt kalkmagasin, kan nikkel diffundere ind i matrix, hvilket vil reducere koncentrationen i den vandførende sprække. En sådan diffusion vil forekomme, hvor koncentrationen af nikkel i sprækken er højere end koncentrationen af nikkel i grundvandet i matrix. Omvendt, hvis koncentrationen er højere i matrix, vil nikkel diffundere ud til sprækken.

Foruden diffusion, kan koncentrationen af nikkel ændres som følge af sorption/desorption eller udfældning/opløsning (jf. afsnit 3.1). Disse processer kan dels foregå på sprækkernes vægge, hvor der ofte vil være udfældet reaktionsprodukter, såsom oxider af jern- og mangan, og dels i matrix på overfladen af bjergarternes oprindelige mineraler.

4 Feltlokaliteten ved Brøndby Vandforsyning

Brøndby Kommune indvinder vand fra to vandværker i den nordøstlige del af kommunen: Brøndbyøster og Brøndbyvester Vandværk. Indvindingen fra de to vandværker udgjorde 802.000 m³ i 2004, hvoraf 312.000 m³ blev indvundet til Brøndbyøster Vandværk mens 490.000 m³ blev indvundet til Brøndbyvester Vandværk. Egenindvindingen til de to vandværker var tidligere væsentligt større og udgjorde således i begyndelsen af 1990'erne ca. 2,0 mio. m³ om året. Årsagen til, at indvindingen af grundvand ved Brøndby er blevet reduceret, er, at der i flere af indvindingsboringerne til begge vandværker har været konstateret klorerede opløsningsmidler eller forhøjede indhold af nikkel (Brøndby Kommune, 1998).

Feltlokaliteten i dette projekt er placeret ved boring 207.1335 (internt kaldet B6ø), der er beliggende centralt på den kildeplads, som indvinder vand til Brøndbyøster Vandværk (jf. figur 9). Oplandet til denne kildeplads strækker sig fra området, hvor indvindingsboringerne er placeret mod nord og nordøst og er omkring 4 km². Den generelle hydrauliske gradient i oplandet er mellem 5 og 7 promille (jf. figur 9).

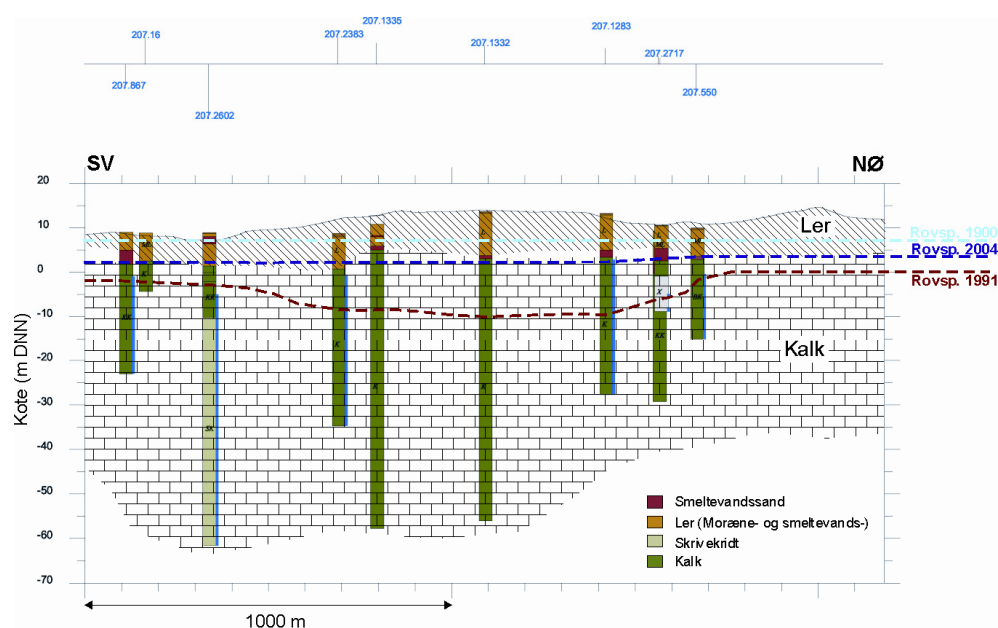


Figur 9. Grundvandspotentiale i det primære magasin ved Brøndby i oktober 2004. Figuren er baseret på det årlige potentialkort, der udarbejdes for Vestegnens Vandsamarbejde I/S.

Grundvandsmagasinet, hvorfra der indvindes grundvand ved Brøndby, udgøres af Danienkalk, som er overlejret af et 5-10 m tykt lag af moræneler (jf. figur 10). Som det ses af figur 10 er indvindingsboringerne flere steder boret til den underliggende formation af Skrivekridt. Vurderet ud fra

eksisterende flow-logs fra indvindingsboringerne foregår indstrømningen til boringerne dog stort set udelukkende fra sprækker i Danienkalken.

Grundvandsmagasinet ved Brøndby er naturligt artesisk, men på grund af indvinding, er vandspejlet afsænket, således at der er frit vandspejl i området, hvor der sker indvinding. I begyndelsen af 1990'erne, hvor det historisk laveste vandspejl er observeret, var afsænkningen på grund af oppumpning således på mere end 10 meter (jf. figur 10 og 11). Fra midten af 1990'erne er vandspejlet generelt igen blevet hævet i området, som følge af reduktionen af oppumpningen i området. Der er imidlertid flere steder stadigvæk frit vandspejl (jf. figur 10).



Figur 10. Geologisk snit gennem Brøndbyskoven og indvindingsboringer til Brøndby Vandforsyning (jf. figur 9 for lokalisering af snit). I figuren er endvidere vist vandspejl i henholdsvis år 1900, 1991 og 2004. Det viste vandspejl i år 1900 er anslået ud fra Københavns Amts gamle potentialekort for området.

Indvindingsboringerne har, indtil for nyligt, været udbygget som åbne kalkboringer, hvorfor der har været mulighed for barometerånding gennem disse, da magasinet har frit vandspejl under morænelersdæklag. Dette er også dokumenteret i tidligere undersøgelser (Jensen et al., 2003).

Før vandspejlet blev hævet i midten af 1990'erne havde de fleste af indvindingsboringerne til Brøndbyøster Vandværk nikkelinhold under grænseværdien på 20 µg/l, mens der efter hævningsen generelt er set en stigning i nikkelinholdet, således at indvindingsboringerne til Brøndbyøster Vandværk i slutningen af 1990'erne havde nikkelinhold på 70-80 µg/l (se figur 11) og i nogle tilfælde helt op til 300 µg/l (Brøndby Kommune, 1998).

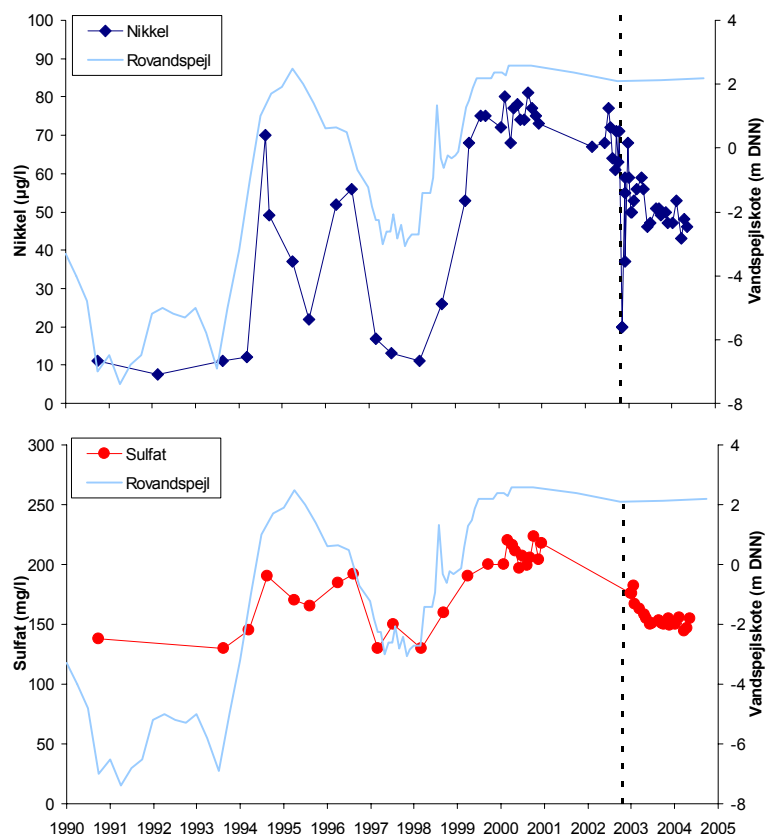
For at imødegå nikkelproblemerne, har Brøndby Kommune bl.a. iværksat følgende tiltag:

- a. Indvinding efter fast vandspejl.
- b. Implementering af SRO-anlæg med nikkelinhold som styringsparameter.

- c. Ombygning af boringer så barometerånding undgås i eksisterende indvindingsboringer. Ombygningen af boringerne blev påbegyndt i 2002.

I figur 11 er vist den tidlige udvikling i indholdet af nikkel og sulfat i boring 207.1335. Boringen blev ombygget i november 2002, og det ses, at nikkelkoncentrationen umiddelbart herefter faldt til ca. 20 $\mu\text{g/l}$ i en meget kort periode. Frem til april 2003 steg nikkelkoncentrationen dog igen til 60 $\mu\text{g/l}$, men siden april 2003 har der kunnet konstateres en generelt faldende nikkelkoncentration i boringen til 45 $\mu\text{g/l}$ i maj 2004. Tilsvarende ses det, at sulfatkoncentrationen er faldet fra over 200 mg/l før ombygning af boringen til 150 mg/l i maj 2004.

Figur 11 illustrerer endvidere det forhold, at der ved Brøndby tilsyneladende er ophobet en mængde nikkel i den del af grundvandsmagasinet, der har været udsat for barometerånding. Således ses det f.eks. for perioderne 1994-1997 og 1998-2000, hvor vandspejlet hæves, at nikkelkoncentrationen ligeledes stiger. Selvom nikkel ved Brøndby Vandforsyning primært er blevet frigivet til grundvandet ved oxidation af pyrit som følge af barometerånding, er det således tilsyneladende udvaskning af nikkel fra den tidligere umættede zone, der ved hævnning af vandspejlet forårsager at grænseværdien på 20 $\mu\text{g/l}$ overskrides i råvandet, der indvindes. En mere detaljeret syntese for nikkelproblemerne ved Brøndby gives i kapitel 6.



Figur 11. Tidlig udvikling i grundvandspotentiale og nikkel- og sulfatkoncentrationen i boring 207.1335. Den stiplede linie angiver tidspunktet for ombygning af boring 207.1335 med filterrør.

5 Metoder

Det praktiske arbejde, der ligger til grund for nærværende rapport, har været organiseret i en Fase 2A, der er gennemført i perioden september-december 2003 og en Fase 2B, der er gennemført i perioden august-december 2004.

I Fase 2A af projektet er der udført laboratorieeksperimenter med henblik på at bestemme bindingen af nikkel til både naturlige kalksedimenter og syntetisk kalk. Ud fra resultaterne af laboratorieforsøgene er der opstillet konceptuelle numeriske modeller til belysning af, hvilke faktorer der har betydning for transporten af nikkel i kalkmagasinerne.

I Fase 2B af projektet er der, med udgangspunkt i feltlokaliteten ved Brøndby, udført felt- og laboratorieforsøg til belysning af den sekundære frigivelse af nikkel og sulfat i kalkmagasinerne.

Metoder anvendt under henholdsvis Fase 2A og 2B er beskrevet i dette kapitel.

5.1 Sorptionsforsøg

Bindingen af nikkel til naturlige sedimentprøver er undersøgt i laboratoriet ved en række sorptionsforsøg, der overordnet kan opdeles i tre typer af forsøg:

- 1) Forsøg til bestemmelse af kinetikken for sorption af nikkel på de undersøgte kalklithologier.
- 2) Bestemmelse af sorptionsisotermer til beskrivelse af sorptionen af nikkel på kalklithologierne ved varierende nikkelkoncentration i vandfasen.
- 3) Forsøg til vurdering af effekten af varierende calciumkoncentration på sorptionen af nikkel. Disse forsøg er udført dels ved fastholdt CO_2 -partialtryk og varierende pH og calciumkoncentration samt ved fastholdt pH og varierende CO_2 -partialtryk og calciumkoncentration. Disse to typer af forsøg er udført for at kunne vurdere effekten af henholdsvis varierende pH og varierende calciumkoncentration på sorptionen af nikkel til de naturlige sedimentprøver.

For at opnå høj følsomhed ved lave nikkelkoncentrationer samt for at reducere analyseusikkerheden er der i alle sorptionsforsøg anvendt radioaktivt mærket nikkel (^{63}Ni). Ved anvendelse af radiotracer teknologi tilsættes der til en opløsning med den naturlige isotop – i dette tilfælde ^{58}Ni – en lille mængde af den radioaktive isotop – i dette tilfælde ^{63}Ni . Koncentrationer bliver herefter målt på den radioaktive isotop og omregnet til totale nikkelkoncentrationer under antagelse af, at den radioaktive isotop fordeler sig mellem sediment og vandfase i samme forhold som den naturlige ^{58}Ni isotop. Denne teknik er almindeligt anvendt ved sorptionsstudier (f.eks. Zachara et al., 1991). Aktiviteter i alle prøver er målt ved at blande 2 ml prøve med 3 ml Optiphase

“Hisafe” 3 (Wallac) scintillationsvæske og tælle i 10 min i en Wallac WinSpectral Liquid Scintillation Counter.

Nedenfor gives først en beskrivelse af de materialer, der generelt er anvendt til sorptionsforsøgene, hvorefter de enkelte sorptionsforsøg beskrives detaljeret.

5.1.1 Anvendte sedimenter

De anvendte sedimentprøver repræsenterer de kalklithologier, der indvindes grundvand fra i Østsjælland samt de ”rene mineraler”, bjergarterne hovedsageligt er opbygget af. Der blev i alt udført sorptionseksperimenter med ni adsorbenter:

”Rene mineraler”

Syntetisk kalcit (CC):

Analyseren kalcit (CaCO_3) (MERCK).

Glaukonit (GL):

Glaukonit ekstraheret fra Arnager Grønsand Formationen ved magnetseparation (CARPCO). Som et led i separeringsprocessen vaskes glaukonitten med ethanol.

Kølbygård Mergel (KM):

Mergel udtaget fra Kølbygård Mergel Formationen i boring 205.3579 ved Lyksager. KM prøven antages at repræsentere den lerede fraktion i kalklithologierne.

Kalkprøver

Grønsandskalk – lavt glaukonitindhold (GSK1):

Prøve af den øverste del af Grønsandskalken fra boring 207.3699 ved Tune Vandværk. Prøven er udtaget 23,5 m.u.t.. Visuelt bedømt har denne prøve et lavt glaukonitindhold.

Grønsandskalk – højt glaukonitindhold (GSK2):

Prøve af den nedre del af Grønsandskalken fra boring 207.3697 ved Tune Vandværk. Prøven er udtaget 27,5 m.u.t.. Visuelt bedømt har denne prøve et højt glaukonitindhold relativt til GSK1.

Kalksandskalk (KK):

Kalksandskalk udtaget 36 m.u.t. i boring 207.3841 på Tinggårdsvej i Tune.

Danienkalk – oxideret (DK1):

Danienkalk udtaget fra den øvre oxiderede del af Danienkalken ved Tune Vandværk. Prøven er udtaget 39,4 m.u.t. i boring 207.3697 ved Tune.

Danienkalk – ej oxideret (DK2):

Bryozokalk udtaget 78,3 m.u.t. i boring 207.3841 på Tinggårdsvej i Tune.

Skrivekridt (SK):

Skrivekridt fra boring 207.3841 på Tinggårdsvej i Tune. Prøven er udtaget 89 m.u.t..

5.1.2 Sedimentkarakterisering

Sedimentprøverne, der er anvendt til sorptionsforsøgene, er i første omgang karakteriseret med hensyn til kalktype. Sedimentprøverne er endvidere karakteriseret med anvendelse af røntgendiffraktion (XRD), bestemmelse af overfaldearealer (N_2 -BET) samt ved bestemmelse af den uopløselige rest ved opløsning af prøven i 2N eddikesyre justeret til en pH-værdi på 4,5 med NaOH (Weir og Catt, 1965).

Røntgendiffraktion (XRD) af sedimenter, uopløselig rest og rene mineraler er foretaget med et Philips 1730/10 goniometer med Cu røntgenrør med stråling dannet ved en spænding på 40 kV og en strømstyrke på 25 mA. Af hver prøve er der fremstillet en serie præparater ved følgende procedure: Ét vandmættet præparat ved stuetemperatur, ét præparat mættet over to døgn med ethylen glykol ved 60° C, ét ethylen glykol mættet præparat, som herefter er opvarmet i to timer til henholdsvis 350° C og 550° C.

5.1.3 Materialer og reagenser

Sorptionsforsøgene er generelt udført som såkaldte ”batch”forsøg i 20 ml polyethylen (PE) scintillationsbægre.

De anvendte adsorbenter er håndknust i en morter med undtagelse af CC og GL, som er anvendt uden videre forarbejdning. I alle forsøg er adsorbent og opløsninger afvejet med en usikkerhed på $\pm 0,0001$ g.

Til filtrering af vandprøver er anvendt 0,20 μ m sterile cellulose-acetat (CA) filtre, mens sprøjter anvendt til udtagning af prøve er sterile PE sprøjter.

5.1.3.1 Kalkmættede stamopløsninger

Til alle typer af sorptionsforsøg er anvendt en kalkmættet stamopløsning, fremstillet ved at opløse syntetisk kalcit (CC) i MilliQ vand (ionbyttet/filtreret (0,22 μ m)) ved stuetemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) og konstant CO_2 -partialtryk på 0,18 atm. For at sikre at opløsningen er i ligevægt med kalcit er denne tilsat et overskud af syntetisk kalcit og omrørt og gennemboblet i 2 dage før anvendelse. Det antages, at en konstant elektrisk ledningsevne (EC inden for $\pm 2\%$) i opløsningen efter 2 dage er udtryk for, at der er opnået ligevægt med kalcit. Denne opløsning benævnes efterfølgende StamCa3.

Til sorptionsforsøg med konstant CO_2 -partialtryk på 0,18 atm og varierende calciumkoncentration og pH er der yderligere fremstillet fire kalkmættede opløsninger med varierende calciumkoncentration. Disse stamopløsninger er fremstillet analogt til StamCa3, men for at sikre at alle forsøg er udført ved samme CO_2 -partialtryk, og at der i opløsningerne er opretholdt ligevægt med kalcit, er der til disse stamopløsninger tilsat enten NaHCO_3 (StamCa1 og StamCa2) eller CaCl_2 (StamCa4 og StamCa5) for at variere calciumkoncentrationen. Sammensætningen af de enkelte kalkmættede stamopløsninger fremgår af tabel 1.

Tabel 1. Kemisk sammensætning af kalkmættede stamopløsninger anvendt til sorptionsforsøg med konstant CO₂-partialtryk.

Opløsning	pH	EC	CO ₂	Ca	Na	Cl
navn	[-]	[mS/cm]	partialtryk	[mM]/[mg/l]	[mM]	[mM]
StamCa1	7,01	2,83	0,18	0,5 / 20	30	0
StamCa2	6,75	1,41	0,18	1,9 / 76	10	0
StamCa3	6,49	0,89	0,18	4,4 / 176	0	0
StamCa4	6,36	3,73	0,18	15,6 / 625	0	26
StamCa5	6,25	6,27	0,18	26,6 / 1.100	0	50

Yderligere fem kalkmættede stamopløsninger er fremstillet til sorptionsforsøg med konstant pH og varierende calciumkoncentration og CO₂-partialtryk. Disse opløsninger er ligeledes fremstillet ved at opløse syntetisk kalcit (CC) i MilliQ-vand ved stuetemperatur (22 ± 1°C). Hver af de fem stamopløsninger er gennemboblet med separate N₂(g)/CO₂(g) gasblandinger, indtil der opnås stabil EC indenfor ±2% i 24 timer. Til hver af opløsningerne er der endvidere tilsat enten NaOH eller HCl for at justere pH-værdien til 6,73 ± 0,03. Sammensætningen af de enkelte kalkmættede stamopløsninger fremgår af tabel 2.

Tabel 2. Kemisk sammensætning af kalkmættede stamopløsninger anvendt til sorptionsforsøg med konstant pH-værdi.

Opløsning	pH	EC	CO ₂	Ca	Na	Cl
navn	[-]	[mS/cm]	partialtryk	[mM]/[mg/l]	[mM]	[mM]
StamCO ₂ 1	6,76	4,15	0,47	18,5/742	48	0
StamCO ₂ 2	6,75	1,09	0,12	11,5/462	7	0
StamCO ₂ 3	6,72	1,11	0,05	4,9/195	0	4
StamCO ₂ 4	6,74	2,63	0,025	2,1/85	0	20
StamCO ₂ 5	6,72	4,16	0,0175	0,9/34	0	35

5.1.3.2 Radioaktivt mærket nikkel-stamopløsning

Ud fra en ⁶³NiCl₂ opløsning, med en koncentration på 50,93 mCi/ml (1Ci = 3,7 · 10¹⁰ Bq) og en specifik aktivitet på 9,87 mCi/mg Ni, er der fremstillet en radioaktiv ⁶³Ni-mærket stamopløsning med en koncentration af Ni på 1 mg/l (Stam⁶³Ni). For at undgå udfældning af rene nikkelminerale i stamopløsningen er der tilsat 0,2 % (v/v) 14 M suprapur HNO₃. Stam⁶³Ni opløsningen har en aktivitet på 0,36 MBq/ml. Halveringstiden for ⁶³Ni er på 100,1 år.

5.1.3.3 Stamopløsninger med den naturlige nikkelisotop

Stamopløsninger med ⁵⁸Ni er fremstillet ud fra en 1000 ppm ⁵⁸NiCl₂ standard og filtrerede prøver fra henholdsvis StamCa1-StamCa5 og StamCO₂1-StamCO₂5. Grundet en lav pH værdi (pH~2) i ⁵⁸NiCl₂ standarden er pH

efterfølgende justeret med 2M NaOH for at undgå en ændring i kalcit mætningsgraden.

Til sorptionskinetikforsøgene er der efter ovenstående procedure fremstillet en 1 mg/l ^{58}Ni stamopløsning (Kin^{58}Ni) ud fra den kalkmættede StamCa3.

Til sorptionsisotermerne er der anvendt en 3 mg/l ^{58}Ni stamopløsning ($\text{Sorp}^{58}\text{Ni3}$), fremstillet ud fra StamCa3. Denne ^{58}Ni stamopløsning er ligeledes anvendt til forsøgene med varierende calciumkoncentration sammen med 3 mg/l ^{58}Ni stamopløsninger fremstillet ud fra de øvrige kalkmættede stamopløsninger (StamCa1-StamCa5 og StamCO₂1-StamCO₂5).

^{58}Ni stamopløsningerne benævnes $\text{Sorp}^{58}\text{Ni1}$ - $\text{Sorp}^{58}\text{Ni5}$ (svarende til stamopløsningerne i tabel 1) samt $\text{Sorp}^{58}\text{Ni6}$ - $\text{Sorp}^{58}\text{Ni10}$ (svarende til stamopløsningerne i tabel 2).

5.1.4 Kinetikforsøg

Sorptionskinetikforsøg er udført til syntetisk kalcit (CC) og den oxiderede Danienkalk (DK1). For hver adsorbent er der i ti PE bægre afvejet 0,5 g adsorbent og efterfølgende tilsat 13,20 ml StamCa3 opløsning. Herefter er PE bægrene skvalpet i 48 timer. Under skvalpning er batchene opbevaret i en 18 % CO₂(g)/82 % Ar(g) atmosfære, svarende til et CO₂ partialtryk på 0,18 atm ved et totaltryk på 1 atm. Denne atmosfære er opretholdt i diffusionstøtte aluminiumfolieposer (Andersen et al., 2001). Efter skvalpning i 48 timer er der tilsat 1,80 ml Kin^{58}Ni stamopløsning og 20 µl Stam ^{63}Ni opløsning, således at den initiale nikkelkoncentration i batchene er 120 µg/l (2,04 µmol/l). Der er ikke målt pH i disse forsøg.

Efter tilsætning af nikkel-”spikes” er bægrene igen skvalpet ved et CO₂-partialtryk på 0,18 atm i en periode på mellem 2 og 5800 min. Efter skvalpning er der fra bægrene udtaget filtreret prøve til calciumanalyse med AAS og nikkelanalyse på scintillationstæller. De første 2 ml filtreret prøve er kasseret.

5.1.5 Sorptionsisotermer

For hver af de ni adsorbenter er der til bestemmelse af sorptionsisotermerne afvejet en passende mængde adsorbent i ti 20 ml PE bægre. Den afvejede mængde adsorbent afhænger af BET-overfladearealet, således at der for adsorbenter med stort BET-overfladeareal er afvejet en relativt mindre mængde af adsorbent. Afvejede adsorbent mængder og heraf følgende total BET-overflade i batchene fremgår af tabel 3.

Tabel 3. Afvejede adsorbentmængder og anvendte sediment/væske og overfladeareal/væske forhold.

Adsorbent	Adsorbent vægt [g]	BET overfladeareal [m ² /g]	Sediment/væske forhold [g/l]	Overflade/væske forhold [m ² /l]
CC	1,88	0,24	94	22,3
GL	0,10	40,29	5	202
KM	0,25	26,02	13	325
GSK1	0,26	19,91	13	254
GSK2	0,30	16,28	15	248
KK	0,38	1,16	19	22,1
DK1	0,50	0,89	25	22,3
DK2	0,29	1,54	15	22,1
SK	0,18	2,42	9	22,2

Efter afvejning af adsorbent er der tilsat mellem 14,00 og 19,95 ml af stamopløsning StamCa3 og herefter skvalpet i 48 timer i diffusionstætte poser ved en atmosfære af 18 % CO₂(g)/82 % Ar(g) i lighed med kinetikforsøgene. Efter endt skvalpning er PE beholderne tilført mellem 0,05 og 6,00 ml Sorp⁵⁸Ni3 stamopløsning og 20 µl Stam⁶³Ni opløsning, således at sorptionsforsøgene er udført ved et totalt væskevolumen på 20 ml og initielle totale nikkelkoncentrationer varierende mellem 8,5 µg/l (0,14 µmol/l) og 900 µg/l (15,3 µmol/l). Efterfølgende er PE beholderne igen pakket i diffusionstætte poser ved en atmosfære af 18 % CO₂(g)/82 % Ar(g) og skvalpet i 24 timer for at skabe sorptionsligevægt. Efter ligevægtsperioden på 24 timer er der udtaget filtrerede prøver til calciumanalyse (AAS), pH måling (kombinationselektrode) og ⁶³Ni analyse (scintillationstæller). De første 2 ml filtreret prøve er kasseret.

Calciumkoncentrationen og pH i batchene før tilsætning af Ni opløsninger er bestemt ud fra tre blindprøver med adsorbent tilsat 17,5 ml StamCa3 opløsning. Filtrerede prøver fra disse batch er udtaget umiddelbart efter de første 48 timers skvalpning.

Endvidere er der til tre blindbatch tilsat 20 ml StamCa3 og 20 µl Stam⁶³Ni. Disse blindbatch er behandlet tilsvarende sorptionsbatchene og anvendt til at beregne ⁶³Ni aktiviteten i tilfælde af ingen sorption.

5.1.6 Varierende calcium koncentration

Der er udført to parallelle serier af sorptionsforsøg med varierende calciumkoncentration. I den ene serie af forsøg er calciumkoncentrationen varieret ved at variere pH og ionstyrke og samtidig fastholde et konstant CO₂-partialtryk. Denne forsøgsrække benævnes i det efterfølgende "konstant-CO₂ serien". I den anden serie af forsøg er calciumkoncentrationen varieret ved at variere CO₂-partialtryk og ionstyrke og samtidig fastholde en konstant pH-værdi. Denne forsøgsrække benævnes i det efterfølgende "konstant-pH serien".

Konstant CO₂-serien er udført med følgende adsorbenter: CC, KM, GL, GSK2 og DK1, mens konstant-pH serien er udført med adsorbenterne: CC, KK, DK2 og KM.

I alle forsøg er der for hver adsorbent i fem PE bægre afvejet en adsorbentmængde svarende til adsorbentmængden anvendt ved isothermforsøgene (jf. tabel 3). Efterfølgende er der til hver batch tilsat 20 ml af en af de kalkmættede stamopløsninger afhængigt af den ønskede calciumkoncentration (jf. tabel 1 og 2) og skvalpet i 48 timer i diffusionstøtte poser. For konstant CO₂-serien er der opretholdt en atmosfære af 18 % CO₂(g)/82 % Ar(g) i de gastætte poser, mens der for konstant pH-serien er opretholdt en atmosfære svarende til CO₂-partialtrykket i de kalkmættede stamopløsninger (jf. tabel 2).

Efter endt skvalpning og centrifugering ved 2000 rpm i 20 min, er der fra hver af batchene udtaget 0,8 ml supernatant til calciumanalyse (AAS). Supernatanten er umiddelbart herefter erstattet af 0,8 ml af en af stamopløsningerne Sorp⁵⁸Ni1-Sorp⁵⁸Ni10, svarende til den anvendte StamCa/StamCO₂ opløsning samt 20 µl Stam⁶³Ni. Forsøgene med varierende calciumkoncentration er således udført ved en total initial nikkelkoncentration på 120 µg/l (2,04 µmol/l). For adsorbent DK1 er der endvidere udført forsøg med en total initial nikkelkoncentration på 500 µg/l (8,52 µmol/l) ved på tilsvarende vis at erstatte 3,3 ml af supernatanten.

Herefter er batchene skvalpet i 24 timer i diffusionstøtte poser ved konstant CO₂-partialtryk (jf. tabel 1 og 2), og der er efterfølgende udtaget filtrerede prøver til calciumanalyse (AAS), pH måling (kombinationselektrode) og ⁶³Ni analyse (scintillationstæller). De første 2 ml filtreret prøve er kasseret.

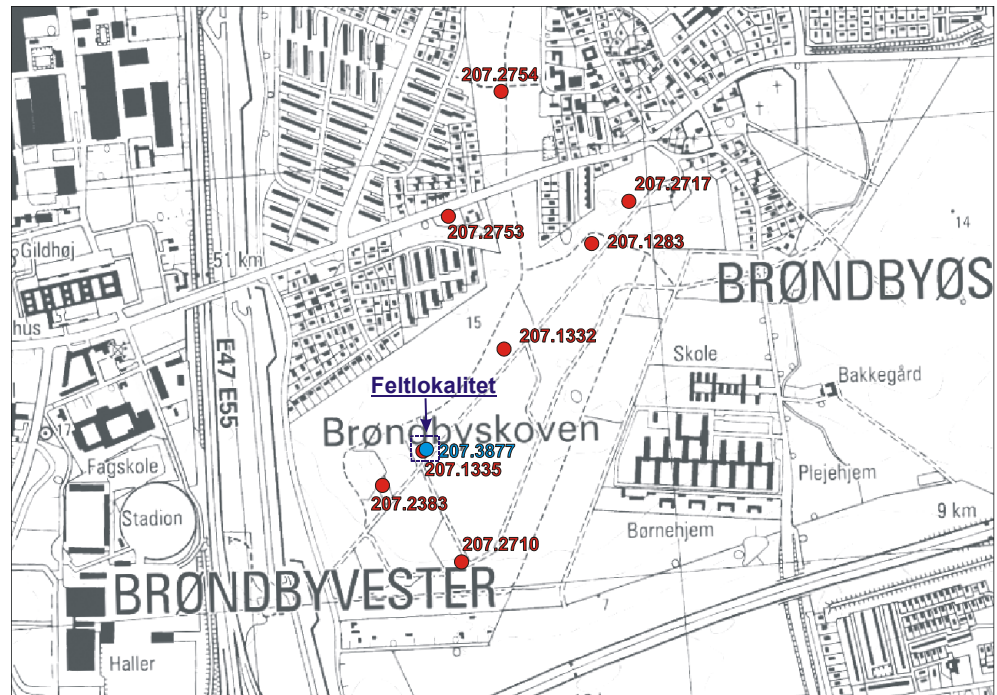
Endvidere er der til ti blindbatch tilsat 20 ml af en af opløsningerne StamCa1-StamCa5 eller StamCO₂1-StamCO₂2 samt 20 µl Stam⁶³Ni. Disse blindbatch er behandlet tilsvarende sorptionsbatchene og anvendt til at beregne ⁶³Ni aktiviteten ved ingen sorption.

5.2 Undersøgelser i tilknytning til feltlokaliteten ved Brøndby

Som nævnt i kapitel 4 er feltundersøgelserne udført ved Brøndby, idet der ved Brøndby Vandforsyning dels er veldokumenterede nikkelproblemer, og dels tidligere er dokumenteret, at der før ombygning af borerne har forekommet barometerånding gennem indvindingsboringerne (Jensen et al., 2003).

5.2.1 Borearbejde og sedimentprøvetagning

Med henblik på at undersøge nikkelkoncentrationen i porevandet i den tidligere umættede zone ved Brøndby samt at udtage sedimentprøver til desorptionsforsøg i laboratoriet er der etableret en undersøgelsesboring i en afstand af 7,5 m fra Brøndby Vandforsynings indvindingsboring 207.1335 (figur 12). Undersøgelsesboringen er tildelt DGU Nr. 207.3877.



Figur 12. Placering af vandforsyningsboringer til Brøndbyøster Vandværk (røde symboler) samt den etablerede feltlokalitet med undersøgelsesboring 207.3877 (lilla symbol).

Undersøgelsesboringen er boret som en 8" kerneboring med "triple-liner" system, således at kernestykker af op til 150 cm's længde er udtaget direkte i PVC-linere. Fra toppen af prækvartæret i kote ca. + 6 m (DNN) (ca. 8 m.u.t.) til kote ca. 1,5 m (DNN) (ca. 12,5 m.u.t.) er kalkformationen dog grundet forvitring af en sådan beskaffenhed, at der ikke kan udtages kerner, og boringen er derfor i den kvartære formation samt i prækvartæret til kote ca. +1,5 m (DNN) (ca. 12,5 m.u.t.) udført som 8" snegleboring. De udtagne kerner repræsenterer derfor intervallet fra kote +1,53 m (DNN) til kote -5,57 m (DNN). Borearbejdet er udført af GEO i perioden 31.08.04-03.09.04.

Umiddelbart efter udtagning af kernerne er disse pakket i diffusionstætte aluminiumsposer (jf. Andersen et al., 2001) i en atmosfære af 2,5 % $\text{CO}_2(\text{g})/97,5\% \text{N}_2(\text{g})$ og inden for 6 timer anbragt i et kølerum ved 10°C indtil de blev pakket ud i laboratoriet. Et CO_2 -partialtryk på 2,5% svarer til CO_2 -partialtrykket i vandet, der indvindes fra boring 207.1335, hvorfor det før prøvetagning blev skønnet, at dette CO_2 -partialtryk sikrede mindst mulig opløsning og/eller udfældning af kalcit under opbevaring af kernerne i de diffusionstætte poser. Efterfølgende analyse af grundvand udtaget fra de etablerede filtre i boring 207.3877 har dog vist, at sprækkevandets CO_2 -partialtryk i den kernede zone er 5-7 %, hvorfor der er mulighed for, at der er udfældet kalcit under opbevaring af kernerne.

Under borearbejdet er det, ud fra en visuel bedømmelse af tabet af borevand, vurderet i hvilke zoner, den største vandføring forekommer, og filtersætningen af boringen er herefter foretaget ud fra denne vurdering. Boringen er således udbygget med et centralt Ø63 mm PEH rør med filter i intervallerne kote - 4,72 m (DNN) til -5,57 m (DNN) (18,5-19,35 m.u.t.), kote -1,72 m (DNN) til -3,72 m (DNN) (15,5-17,5 m.u.t.) og kote +0,28 m (DNN) til -0,72 m (DNN) (13,5-14,5 m.u.t.) (jf. iøvrigt borerapport i bilag A samt bilag C). På ydersiden af det centrale PEH-rør er der placeret tre Ø25 mm PVC rør, hver

med filter i et af niveauerne tilsvarende de øverste 75 cm af de tre filterintervaller i det centrale Ø63 mm rør. Endvidere er der udvendigt på Ø63 mm blindrøret placeret et Ø6 mm kobberrør til gasprøvetagning i den umættede zone i kote +2,78 m (DNN) (11,0 m.u.t.).

Boringens udbygning er vist i bilag C.

5.2.2 Prøvepumpning og flowlog

Brøndby Vandforsynings indvindingsboring 207.1335 er den 03.11.2004 prøvepumpet i en periode på 4,5 times varighed. Ved prøvepumpningen er anvendt indvindingsboringens pumpe, og der er pumpet med en konstant ydelse på 16,3 m³/t. Under prøvepumpningen er der pejlet med håndpejl i selve pumpeboringen, mens ændringer i det hydrauliske potentiale i undersøgelsesboringen 207.3877 er registreret med tryktransducer (af mærket "Diver" fra Van Essen Instruments).

Boring 207.1335 er endvidere flowlogget den 30.09.2004 med flowmåler, der foretager diskrete målinger. Flowloggen er udført med en Grundfos SQE7 pumpe placeret i kote -2 m DNN (svarende til 16 m.u.t.), hvilket er lige over filteret i boring 207.1335 (jf. bilag B). Der er ved flowloggen pumpet med en konstant ydelse på 9 m³/t.

5.2.3 Vandprøvetagning og kemiske analyser

5.2.3.1 Feltarbejde

I felten er der udtaget vandprøver, dels i forbindelse med den udførte prøvepumpning den 03.11.2004 og dels som henholdsvis fluxintegrerede vandprøver i Brøndby Vandforsynings indvindingsboring 207.1335 og niveauspecifikke vandprøver i de nyetablerede filtre i boring 207.3877.

Vandprøver udtaget under prøvepumpningen er udtaget fra prøvetagningshanen i boring 207.1335. Vandprøverne er udtaget til samme tidspunkter, som der er håndpejlet i boringen.

Fluxintegrerede vandprøver i boring 207.1335 er udtaget med en Grundfos MP1 pumpe monteret med Teflon slange. Prøverne er udtaget for hver meter i intervallet fra kote -16 m DNN (ca. 30 m.u.t.) til kote -3 m DNN (ca. 17 m.u.t.). Under prøvetagningen er der for at skabe tilstrømning til boringen endvidere pumpet med en konstant ydelse på 9 m³/t med en Grundfos SQE7 placeret over filtertoppen i kote -2 m DNN (ca. 16 m.u.t.). De udtagne vandprøver er således dybdeintegrerede vandprøver, der repræsenterer vand, der strømmer til boringen i intervallet fra filterets bund i kote -36 m DNN (ca. 50 m.u.t.) til dybden, hvor prøven er udtaget. Vandprøverne er udtaget, efter der er konstateret konstant elektrisk ledningsevne (EC) i det oppumpede vand i 5 min.

Niveauspecifikke vandprøver fra boring 207.3877 er udtaget fra de tre etablerede Ø25 mm filtre samt fra det centrale Ø63 mm filter (jf. bilag C for filterintervaller). Prøverne er udtaget med inertipumpe monteret med Teflonslange. For at skabe tilstrømning til boringen under prøvetagningen er der pumpet med en konstant ydelse på 2 m³/t fra det centrale Ø63 mm filter

med en Grundfos MP1 pumpe. Vandprøverne er udtaget efter voluminet af vand i filtret er udskiftet minimum 10 gange, og der samtidig er konstateret konstant EC i to på hinanden følgende voluminer.

I alle tilfælde er prøvetagningsslangerne tilsluttet en flowcelle med elektroder eller sonder til måling af iltindhold, EC, pH og temperatur. Feltanalyser inkluderer endvidere bestemmelse af alkalinitet ved Gran-titrering (f.eks. Appelo og Postma, 2005) samt spektrofotometrisk analyse af Fe(II)-indholdet efter Ferrozin-metoden (Stookey, 1970).

Vandprøver til analyse i laboratoriet er filtreret i felten (0,2 µm CA filter), og prøver til kationanalyse er konserveret med 0,5% (v/v) 14 M HNO₃ (suprapur). Prøver til kationanalyse er efterfølgende opbevaret ved 7°C indtil analyse i laboratoriet, mens anionprøver er konserveret ved frysning.

5.2.3.2 Laboratoriearbejde

Umiddelbart efter udpakning af kernestykkerne fra boring 207.3877 i laboratoriet er der udtaget delprøver til centrifugering for at udslynge porevandet. Delprøverne er udtaget for hver 0,3-0,5 m af kernen (jf. bilag C). Delprøverne er nedknust til stykker af en størrelse på under 1 cm³ før centrifugering ved 4500 rpm ved 20°C i 25 min. Ved centrifugeringen er der udslynget mellem 7 og 15 ml porevand pr. 160 g sedimentprøve. Der er både før og efter centrifugering bestemt vandindhold i sedimentprøverne (jf. afsnit 5.2.4).

Umiddelbart efter centrifugering er der bestemt alkalinitet i porevandet ved Gran-titrering, målt pH med pH-kombinationselektrode samt analyseret for indhold af Fe(II) ved spektrofotometrisk analyse efter Ferrozin-metoden (Stookey, 1970). Efterfølgende er der udtaget filtrerede prøver (0,2 µm CA filter) til kation- og anionanalyse. Prøver til kationanalyse er konserveret med 0,5% (v/v) 14 M HNO₃ (suprapur), mens prøver til anionanalyse er konserveret ved nedfrysning indtil analyse.

Nikkelindhold er analyseret ved AAS med grafitovn på en Perkin-Elmer Analyst 600, mens indholdet af øvrige kationer er bestemt ved AAS på en Perkin-Elmer Analyst 200. Sulfat-, nitrat- og kloridkoncentrationer er bestemt ved ionkromatografi på Jasco HPLC udstyr.

Generelt resulterer de kemiske analyser i en fejl på ionbalancen på under 5 %. For enkelte af vandprøverne er fejlen på ionbalancen dog op til 7 %.

5.2.4 Kerneanalyser

De udtagne kerner er umiddelbart efter udpakning i laboratoriet beskrevet med hensyn til kalktype samt overordnet sprækkefordeling og visuelt synlige udfældninger af oxider på sprækker. Kernerne er endvidere fotograferet (jf. bilag C). Herefter er der udtaget delprøver for hver 0,3-0,5 m af kernerne til bestemmelse af naturligt vandindhold, uopløselig rest, overfladeareal (N₂-BET), porøsitet, permeabilitet og densitet samt de i afsnit 5.2.3 beskrevne delprøver til centrifugering af porevand. Endvidere er der udtaget delprøver til forsøg med nikkelfrigivelse (jf. afsnit 5.3). Disse delprøver er, umiddelbart efter udpakning af kernerne i laboratoriet, pakket i diffusionstætte

aluminiumsposer i en atmosfære af 2,5 % CO₂(g)/97,5 % N₂(g) og opbevaret ved 10°C indtil forsøgene med nikkelfrigivelse er udført.

Bestemmelse af vandindhold er foretaget ud fra vejning af kernestykker og sedimentprøver henholdsvis før og efter tørring ved 55°C i 2-4 døgn.

Den uopløselige rest i delprøverne er bestemt ved opløsning af nedknuste prøver i 2 N eddikesyre justeret til en pH-værdi på 4,5 med NaOH (Weir og Catt, 1965).

Som grundlag for bestemmelse af delprøvernes porøsitet, permeabilitet og densitet er der vinkelret på delprøverne udboret mindre cylindriske kernestykker med Ø25 mm og en længde på mellem 3 og 7 cm. Efter tørring af disse udborede kernestykker ved 55°C i 2 døgn er der udført porøsitetsbestemmelser på et HGP 100 porøsimeter. Prøverne er endvidere vejret, og densiteten er derefter beregnet.

Permeabilitet på de udborede og tørrede kernestykker er bestemt som gaspermeabiliteter med N₂ 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 Klingenberg korrektion (Klingenberg, 1941). Målingerne er udført på et DGP 200 gaspermeameter.

5.3 Forsøg med nikkelfrigivelse fra karbonatbjergarter

En række forsøg er udført i laboratoriet med det formål at undersøge bindingen af nikkel i kalksedimentet fra feltlokaliteten ved Brøndby. Forsøgene er udført med henblik på, dels at vurdere hvorledes nikkel er associeret med den faste fase i et naturligt nikkelforurenet kalksediment, og dels at vurdere om den mængde nikkel, der er bundet til den faste fase, kan remobiliseres ved ændringer i det grundvandskemiske miljø. Dette afsnit beskriver de udførte forsøg med nikkelfrigivelse fra de udtagne kerneprøver.

Alle forsøg beskrevet i dette afsnit er udført som "batch" forsøg i 20 ml polyethylen (PE) scintillationsbægre.

Til alle forsøgene er de naturlige kalkprøver umiddelbart inden forsøgets opstart taget ud af de diffusionstætte aluminiumsposer, centrifugeret ved 4500 rpm og 20°C i 25 min og efterfølgende håndknust i en mortar. Herefter er der udtaget en mindre delprøve til bestemmelse af vandindholdet i det sediment, der er anvendt til de efterfølgende forsøg. I alle forsøg er kalkprøver og opløsninger afvejet med en usikkerhed på $\pm 0,0001$ g.

Til filtrering af vandprøver er anvendt 0,2 µm sterile cellulose-acetat (CA) filtre, mens sprøjter anvendt til udtagning af prøve er sterile PE sprøjter.

5.3.1 Desorptionsforsøg med variabel Ca-koncentration

Til desorptionsforsøgene med varierende calciumkoncentration er der anvendt sediment fra den udtagne kerne i boring 207.3877. Det anvendte sediment er udtaget omkring kote -0,93 m (DNN) (14,71 m.u.t.) i boringen (svarende til prøve IICb, bilag C).

Til forsøgene er der fremstillet seks kalkmættede stamopløsninger med varierende pH, calciumkoncentration og CO₂-partialtryk. Disse opløsninger er fremstillet ved at opløse syntetisk kalcit (CC) i MilliQ-vand ved stuetemperatur (22 ± 1°C). Fem af stamopløsningerne er gennemboblet med en separat N₂(g)/CO₂(g) gasblanding indtil der opnås en stabil EC indenfor ±2% i 24 timer, mens den sjette stamopløsning er omrørt uden gennembobling, og således antages at være i ligevægt med CO₂-partialtrykket i laboratorieluften. Nøgleparametre for de enkelte kalkmættede stamopløsninger fremgår af tabel 4.

Tabel 4. Kemisk sammensætning af kalkmættede stamopløsninger anvendt til desorptionsforsøg med variabel calciumkoncentration.

Opløsning	EC	CO ₂	Ca
navn	[μS/cm]	partialtryk	[mM]/[mg/l]
StamBBCa1	126	0,0003*	0,95/38
StamBBCa2	396	0,0175	2,7/108
StamBBCa3	447	0,025	3,0/118
StamBBCa4	563	0,05	3,4/134
StamBBCa5	758	0,12	4,6/182
StamBBCa6	1140	0,47	7,0/279

* Stamopløsningen har været i ligevægt med laboratorieluftens CO₂-partialtryk. Det antages, at dette tilnærmelsesvist har svaret til det atmosfæriske CO₂-partialtryk på 0,03 % (v/v).

Selve forsøgene er udført ved i seks PE bægre at afveje ca. 5 g sediment og efterfølgende tilsætte mellem 15 ml og 20 ml af en af de kalkmættede stamopløsninger afhængigt af den ønskede calciumkoncentration (jf. tabel 4). Efter tilsætning af stamopløsning er hvert bæger gennemboblet minimum 1 min. med den relevante gasblanding og efterfølgende skvalpet i 4 døgn i diffusionstætte aluminiumsposer ved en N₂(g)/CO₂(g) atmosfære, således, at der er opretholdt en atmosfære svarende til CO₂-partialtrykket i den anvendte kalkmættede stamopløsning (jf. tabel 4).

På tilsvarende vis er der udført kinetikforsøg til belysning af desorptionskinetikken ved desorption af nikkel som følge af en varierende calciumkoncentration. Kinetikforsøgene er udført i ti 20 ml PE bægre ved et CO₂ partialtryk på 2,5 % (v/v) og ved anvendelse af stamopløsning StamBBCa3 (jf. tabel 4). Efter tilsætning af stamopløsning er hvert af de ti PE bægre skvalpet i en periode på mellem 5 og 6040 minutter før prøveudtagning.

Umiddelbart efter endt skvalpning er der for hver batch foretaget alkalinitetsbestemmelse på filtrerede prøver (0,2 μm CA filtre) ved Gran-titrering (jf. f.eks. Appelo og Postma (2005)). Efterfølgende er der udtaget filtrerede prøver til calcium- og mangananalyse (AAS), nikkelanalyse (grafit-AAS) samt sulfat- og kloridanalyse (HPLC). De første 2 ml filtreret prøve er kasseret. Prøver til analyse for kationer er konserveret ved tilsætning af 0,5 % (v/v) 14 M HNO₃ (suprapur), mens prøver til anionanalyse er konserveret ved frysning.

Endvidere er der til en blindbatch tilsat 20 ml af stamopløsning StamBBCa3 for at vurdere evt. afsmitning af nikkel fra PE beholderne. Det vurderes ud fra analyserne for denne blindbatch, at der ikke sker nogen afsmitning.

5.3.2 Nikkelfrigivelse ved mild opløsning af karbonatmineraller

Tilsvarende desorptionsforsøgene, udført med kalkmættede stamopløsninger med varierende CO_2 -partialtryk, er der udført en forsøgsrække med stamopløsninger med varierende CO_2 -partialtryk, der ikke er kalkmættede. I disse forsøg opløses der derfor kalk, når stamopløsningen tilsættes det naturlige karbonatsediment i batchene.

Til forsøgene er der anvendt sediment fra den udtagne kerne i boring 207.3877. Det anvendte sediment er udtaget omkring kote -0,93 m (DNN) (14.71 m.u.t.) i boringen (svarende til prøve IICb, bilag C), og er således identisk med sedimentet anvendt til desorptionsforsøgene (jf. afsnit 5.3.1).

Til forsøgene er der fremstillet seks stamopløsninger med varierende pH og CO_2 -partialtryk. Fem af stamopløsningerne er fremstillet ved at gennemboble MilliQ-vand med en $\text{N}_2(\text{g})/\text{CO}_2(\text{g})$ gasblanding ved stuetemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$). Gennemboblingen af stamopløsningerne er foretaget parallelt med gennemboblingen af stamopløsningerne til desorptionsforsøgene. Den sjette stamopløsning (STAMBBCO₂1, tabel 5) er omrørt uden gennembobling, og antages således at være i ligevægt med CO_2 -partialtrykket i laboratorieluften. CO_2 -partialtryk og calciumkoncentration for de enkelte stamopløsninger fremgår af tabel 5.

Tabel 5. CO_2 -partialtryk og målt calciumkoncentration i stamopløsninger anvendt til forsøg med nikkelfrigivelse ved opløsning af kalk.

Opløsning navn	CO_2 - partialtryk	Ca [mM]/[mg/l]
StamBBCO ₂ 1	0,0003*	0,05/2,0
StamBBCO ₂ 2	0,0175	0,03/1,0
StamBBCO ₂ 3	0,025	0,03/1,0
StamBBCO ₂ 4	0,05	0,06/2,5
StamBCO ₂ 5	0,12	0,03/1,0
StamBBCO ₂ 6	0,47	0,03/1,0

* Stamopløsningen har været i ligevægt med laboratorieluftens CO_2 -partialtryk. Det antages, at dette tilnærmelsesvist har svaret til det atmosfæriske CO_2 -partialtryk på 0,03 % (v/v).

Selve forsøgene er udført ved i seks PE bægre at afveje ca. 5 g sediment og efterfølgende tilsætte mellem 15 ml og 20 ml af en af stamopløsningerne (jf. tabel 5). Efter tilsætning af stamopløsning er hvert bæger gennemboblet minimum 1 min. med den relevante gasblanding og efterfølgende er batchene skvalpet i fem døgn i diffusionstætte poser ved en $\text{N}_2(\text{g})/\text{CO}_2(\text{g})$ atmosfære, så der er opretholdt en atmosfære med et konstant CO_2 -partialtryk (jf. tabel 5). Da der i batchene under forsøget forbruges CO_2 til opløsning af karbonat er der boret tre Ø0,5 mm huller i låget af hvert PE bæger og påsat Teflon-tape indvendigt på dette, så låget er gasgennemtrængeligt, men ikke væskegennemtrængeligt. Endvidere er det ved brug af den geokemiske modelkode PHREEQC 2.0 (Parkhurst og Appelo, 1999) beregnet, at der ved anvendelse af aluminiumposer af en størrelse på 1,5 l maksimalt bliver forbrugt 5% af den tilsatte mængde CO_2 i gasfasen i poserne. Forsøgene kan således antages at være udført ved tilnærmelsesvist konstant CO_2 -partialtryk.

På tilsvarende vis er der udført kinetikforsøg til belysning af opløsnings- og frigivelseskinetikken ved den milde opløsning af naturlige karbonater med CO_2 . Kinetikforsøgene er udført i ti, 20 ml PE bægre ved et CO_2 partialtryk på 2,5 % (v/v) og ved anvendelse af stamopløsning StamBBCO₂3 (jf. tabel 5). Efter tilsætning af stamopløsning er hvert af de ti PE bægre skvalpet i en periode på mellem 5 og 6040 minutter før prøveudtagning.

Umiddelbart efter endt skvalpning er der for hver batch foretaget alkalinitetsbestemmelse på filtrerede prøver (0,2 µm CA filtre) ved Gran-titrering (jf. f.eks. Appelo og Postma (2005)). Efterfølgende er der udtaget filtrerede prøver til calcium- og mangananalyse (AAS), nikkelanalyse (grafit-AAS) samt sulfat- og kloridanalyse (HPLC). De første 2 ml filtreret prøve er kasseret. Prøver til analyse for kationer er konserveret ved tilsætning af 0,5 % (v/v) 14 M HNO_3 (suprapur), mens prøver til anionanalyse er konserveret ved frysning.

Endvidere er der til en blindbatch tilsat 20 ml af stamopløsning StamBBCO₂3 for at vurdere evt. afsmitning af nikkel fra PE beholderne. Det vurderes ud fra analyserne for denne blindbatch, at der ikke sker nogen afsmitning.

5.3.3 Øvrige forsøg i relation til nikkelfrigivelse

Udover de ovenfor beskrevne desorptionsforsøg og karbonatopløsningsforsøg med CO_2 er der udført to parallelle forsøgsrækker med sedimentprøver repræsenterende hele den udtagne kerne fra boring 207.3877. Der er til disse forsøg anvendt 18 sedimentprøver dækkende intervallet fra kote +1,22 m (DNN) (12,56 m.u.t.) til kote -5,20 m (DNN) (18,98 m.u.t.) (jf. bilag C).

De to forsøgsrækker, som vil blive beskrevet nedenfor, omfatter overordnet følgende typer af forsøg:

- 1) Forsøg, hvor Fe- og Mn-oxider og associeret nikkel estraheres fra sedimentet. Til disse forsøg er anvendt en opløsning bestående af kalkmættet og CO_2 -fri 10 mM ascorbinsyre. Ved den anvendte koncentration reducerer ascorbinsyre både Mn-oxider (Shuman, 1982) og de mest opløselige Fe-oxider (Postma, 1993). Anvendelsen af en kalkmættet stamopløsning i disse forsøg sikrer mindst mulig opløsning af karbonat under forsøget.
- 2) Forsøg, hvor der foretages en kraftig opløsning (i forhold til opløsningen med CO_2) af karbonat for at kunne vurdere, hvor stor en mængde nikkel, der totalt er bundet i den overfladenære del af karbonatminerallerne i bjergarten. Karbonatopløsningen er foretaget med 0,5 M HNO_3 og det antages på baggrund af erfaringer fra tidligere studier (Jessen, 2003), at der udelukkende opløses karbonat i forsøgene.

Den kalkmættede stamopløsning med ascorbinsyre er fremstillet ved at tilsætte syntetisk kalcit til MilliQ-vand. Efter tilsætning af kalcit er opløsningen omrørt ved stuetemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) og laboratorieluftens CO_2 -partialtryk (antages at være 0,03 % (v/v)) i en uge, og ved gentagne målinger inden for de sidste 24 timer af perioden er der konstateret en stabil EC indenfor $\pm 2\%$. Umiddelbart inden anvendelse er der tilsat frisk ascorbinsyre til stamopløsningen, og denne er afgasset ved påtrykning af vakuum i 2 timer.

Stamopløsningen til forsøgene, hvor der foretages kraftig opløsning af de naturlige karbonatprøver, er fremstillet fra 14 M HNO_3 (suprapur) og MilliQ-vand.

Begge forsøgsrækker er udført ved at tilsætte ca. 5 g sediment til et PE bæger og efterfølgende ca. 20 ml af en af stamopløsningerne. Herefter er batchene skvalpet i to døgn, og der er efterfølgende udtaget filtrerede vandprøver (0,2 μm CA filtre) til analyse for indhold af nikkel (GF-AAS), calcium (AAS), jern (AAS) og mangan (AAS). De første 2 ml prøve er i alle tilfælde kasseret. Prøver til analyse for kationer er konserveret ved tilsætning af 0,5 % (v/v) 14 M HNO_3 (suprapur), mens prøver til anionanalyse er konserveret ved frysning.

6 Resultater

6.1 Resultater fra sorptionsforsøg

6.1.1 Sedimentkarakterisering

Karakteriseringen af sedimenterne og de ”rene mineraler” er sammenstillet i tabel 6.

Tabel 6. Sedimentkarakterisering af de anvendte adsorbenter. BET overfladearealet angiver det målte areal på en nedknust prøve.

Adsorbent	% karbonat	% rest (ler, kvarts, feldspat)	BET [m ² /g]
CC	> 99,9	< 0,1	0,24
GL	-	100	40,3
KM	66,8	33,2	26,0
GSK1	74,7	25,3	19,9
GSK2	83,7	16,3	16,3
KK	99,0	1,0	1,2
DK1	99,7	0,3	0,8-0,9*
DK2	98,9	1,1	1,5
SK	98,3	1,7	2,4

* variation i tre forskellige størrelsesfraktioner

De naturlige karbonatbjergarter (KK, DK1, DK2 og SK) indeholder mellem 98,3 og 99,7 % karbonat. Tilsvarende udgør den uopløselige rest mellem 0,3 og 1,7 %, og BET-overfladearealerne er bestemt til at være mellem 0,8 og 2,4 m²/g. Røntgenanalyser viser, at den uopløselige rest består af lermineraler, kvarts og feldspatter. Lermineralerne er domineret af illit og et ekspanderende lermineral, sandsynligvis montmorillonit (smectit).

Prøverne fra Lellinge Grønsand Formationen (GSK1 og GSK2) indeholder mellem 74,7 og 83,7 % karbonat og en uopløselig rest, som tilsvarende udgør mellem 25,3 og 16,3 %. Disse sedimenters BET-overfladeareal er bestemt til at være mellem 16,3 og 19,9 m²/g. Røntgenanalyser viser, at den uopløselige rest består af lermineraler, som muligvis er sammenvokset med jernoxider. Hovedparten af den uopløselige rest er glaukonit, som er et lermineral bestående af en blanding af lermineralerne illit og smectit.

Kølbygård Merglen (KM) indeholder 66,8 % karbonat og 33,2 % uopløselig rest. Overfladearealet af sedimentet er 26,0 m²/g. Hovedparten af den uopløselige rest er illit og montmorillonit.

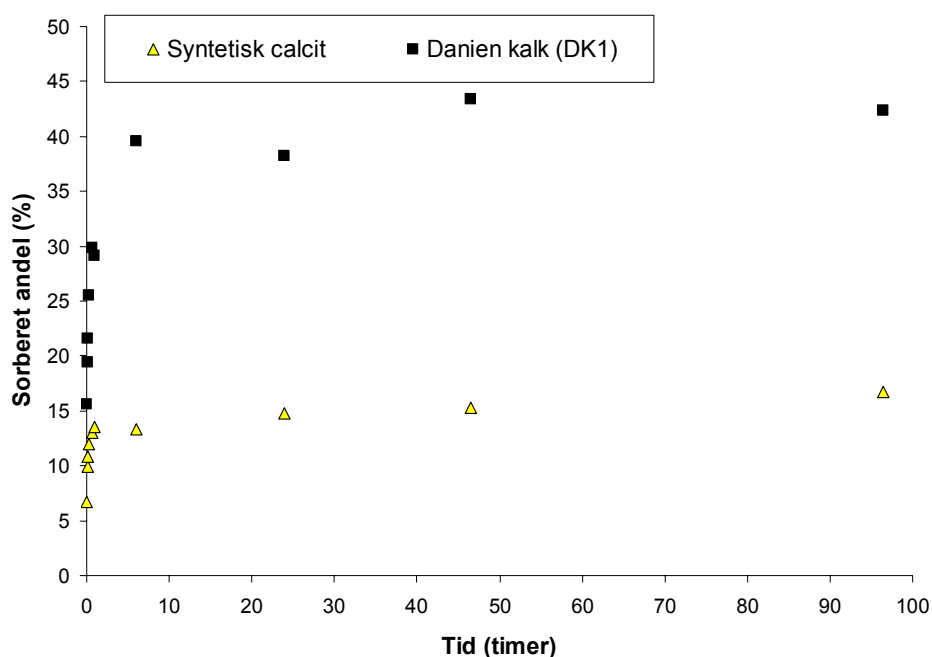
Overfladearealerne af den rene kalcit (CC) og glaukonit (GL) er henholdsvis, 0,24 og 40,3 m²/g.

Sammenlignes andelen af uopløselig rest med det målte N₂-BET overfladeareal, ses der en generel tendens til, at overfladearealet stiger med

stigende andel af uopløselig rest. Dette indikerer, at andelen af uopløselig rest er betydende for overfladearealet i sedimentprøverne. Specielt for de to prøver fra Lellinge Grønsand Formationen (GSK1 og GSK2) samt for prøven af Kølbygårdmergel (KM) synes dette at være tilfældet. For de karbonatdominerede prøver (KK, DK1, DK2 og SK) er en anden mulig forklaring, at variationen i overfladearealet er betinget af de lithologiske forskelle. For kalkprøver fra Nordsøen er det imidlertid vist, at variationer i det specifikke overfladeareal (N_2 -BET overfladearealet) for calcitten i disse prøver ikke kan forklares ud fra stratigrafiske variationer i fossilstørrelser, men snarere skal henføres til kalkprøvernes indhold af ler og kvarts (Røgen og Fabricius, 2002). Det er således mest sandsynligt, at variationerne i N_2 -BET overfladearealet for de karbonatdominerede prøver også skyldes den varierende andel af uopløselig rest (svarende til indholdet af ler og kvarts).

6.1.2 Sorptionskinetik

Sorptionskinetikforsøgene blev udført med syntetisk calcit (CC) og oxideret Danienkalk (DK1) i en periode på op til 96,5 timer (ca. 4 døgn). I figur 13 er vist den adsorberede procentdel af den initielt tilsatte mængde total nikkel ($^{63}\text{Ni} + ^{58}\text{Ni}$) som funktion af tiden i disse forsøg.



Figur 13. Sorberet andel af den initielt tilsatte mængde total nikkel som funktion af tiden. CC: syntetisk calcit; DK1: Oxideret Danienkalk. Forsøgene er udført ved calciumkoncentrationer = 135 mg/L (CC) og 155 mg/L (DK1); initial nikkel koncentration = 120 $\mu\text{g/L}$ og et CO_2 -partialtryk på 0,18 atm. Det anvendte sediment/væske forhold er 33,3 g/l. Der blev ikke målt pH i disse forsøg.

Resultaterne fra kinetikforsøgene deler sig generelt i to grupper. Inden for de første 1-2 timer stiger andelen af sorberet nikkel til mellem 15 og 40 % afhængigt af den anvendte adsorbent. Herefter er den sorberede mængde nikkel relativt konstant. Dog ses der for den syntetiske calcit (CC, figur 13) en svag stigning i den resterende del af forsøget – fra 13,4 % sorberet efter 6 timer til 16,8 % sorberet efter 96,5 timer. En lignende svag stigning kan ikke umiddelbart erkendes for Danienkalken (DK1, figur 13). For glaukonit er det i tilsvarende laboratorieforsøg tidligere vist, at hovedparten af en initielt tilsat

mængde nikkel bliver bundet til mineralet inden for de første to timer (Tsikata, 2002).

Kinetikforsøgene indikerer, at der optræder sorptionsligevægt inden for en relativt kort periode på op til to timer. I de efterfølgende sorptionsforsøg, hvor sorptionen foregår i 24 timer, antages det derfor, at der også er opnået ligevægt mellem den sorberede mængde nikkel og nikkelkoncentrationen i vandfasen.

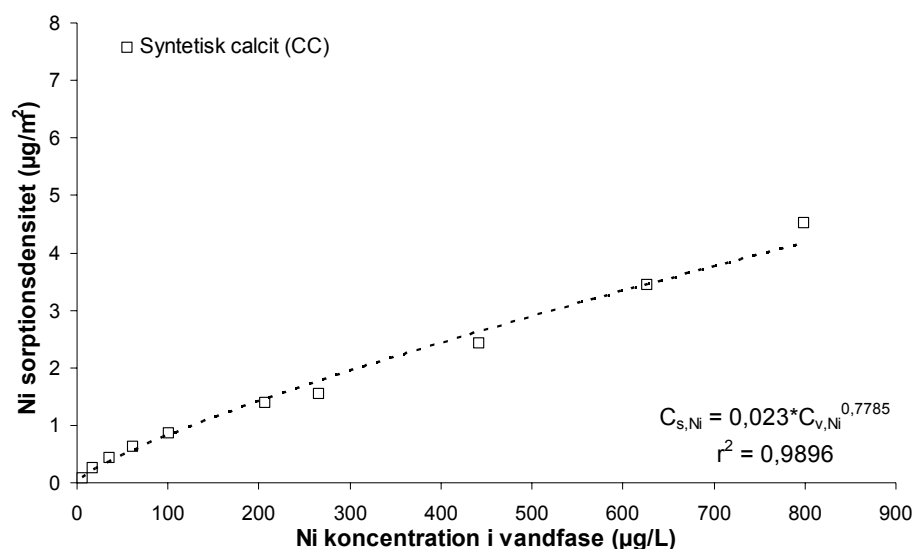
Den svage stigning i den sorberede mængde nikkel i op til 100 timer efter forsøgets start for den syntetiske kalcit kan ikke udelukke, at der efter den relativt hurtige adsorption på to timer sker en langsommere indbygning i mineralerne. Dette kan dog ikke påvises entydigt ud fra det eksisterende datagrundlag, men kræver kinetikforsøg af en længere varighed.

Da der blev anvendt samme masse (0,5 g) af syntetisk kalcit (CC) og Danienkalk (DK1) i kinetikforsøgene ses det endvidere af figur 13, at Danienkalken pr. masseenhed er i stand til at sorbere op til omtrent 3 gange så meget nikkel som den syntetiske kalcit. Dette kan forklares ved at Danienkalken har et større overfladeareal - og dermed en større sorptionskapacitet eller kationbytningsevne (CEC) - end den syntetiske kalcit (jf. tabel 6). Det større overfladeareal i den oxiderede Danienkalkprøve er formentlig forårsaget af, at der i denne prøve findes ler og evt. også små mængder af jern- og manganoxider (se også nedenfor i afsnit 6.1.3).

6.1.3 Sorptionsisotermer

Sorption af nikkel antages initielt at foregå til specifikke sorptionspladser på overfladen af de enkelte mineraler/adsorbenter. Det antages ofte, at mængden af sorptionspladser på en adsorbent er ligefrem proportionalt med det målte N_2 -BET overfladeareal. Af denne grund normeres sorptionsdata ofte i forhold til det målte N_2 -BET overfladeareal, idet man herved vil kunne erkende forskelle imellem forskellige adsorbenters sorptionsegenskaber. I dette afsnit vil den adsorberede mængde nikkel i sorptionsforsøgene derfor generelt blive afbildet normeret i forhold til overfladearealet på den enkelte adsorbent.

Sorptionsisotermernes overordnede form for de enkelte adsorbenter kan generelt beskrives ud fra sorptionsisotermen for syntetisk kalcit (figur 14).



Figur 14. Sorptionsisoterm for nikkelsorption på syntetisk calcit (CC). Forsøgene er udført ved calcium koncentration = 175 ± 3 mg/L; pH = $6,68 \pm 0,04$ og et CO₂-partialtryk på 0,18 atm. Det anvendte sediment/væske forhold er 94 g/L.

Af figur 14 ses det, at sorptionen af nikkelsorption stiger med stigende nikkelsorption i vandfasen. Procentdelen af sorberet nikkelsorption er størst ved lave vandige nikkelsorption koncentrationer og falder med stigende koncentration af nikkelsorption i vandfasen. Således er den andel af den initielt tilsatte mængde total nikkelsorption, der er sorberet til den syntetiske calcit efter 24 timer, 21 % ved en initiel total nikkelsorption koncentration på 8,5 µg/l, mens der kun er sorberet 11 % af den tilsatte mængde nikkelsorption i batchen med en initiel nikkelsorption koncentration på 900 µg/l (figur 14). Dette skyldes, at det ved lave koncentrationer af nikkelsorption på overfladen af adsorbenten kræver relativt mindre energi at adsorbere endnu et nikkelsorption atom end ved højere koncentrationer af nikkelsorption på overfladen af adsorbenten. Jo højere koncentrationen af nikkelsorption er på overfladen, des mindre bliver således den procentvise andel, der er sorberet.

Sorptionsisotermene kan generelt beskrives med et udtryk af formen:

$$C_s = a \cdot C_v^b \quad (13)$$

hvor C_s (µg/m²) angiver koncentrationen af nikkelsorption på adsorbenten, C_v (µg/l) angiver koncentrationen af nikkelsorption i vandfasen og a og b er konstanter.

Udtrykket i ligning (13) benævnes en Freundlich isoterm og værdier af parametrene a og b for fit med sådanne isotermudtryk for de enkelte adsorbenter er angivet i tabel 7, mens isotermene er vist i figur 15 og 16.

Tabel 7. Freundlich parametre for sorption af nikkel for de anvendte adsorbenter. Parametrene gælder for vandige koncentrationer angivet i [$\mu\text{g/l}$] og sediment associerede koncentrationer angivet i [$\mu\text{g/m}^2$].

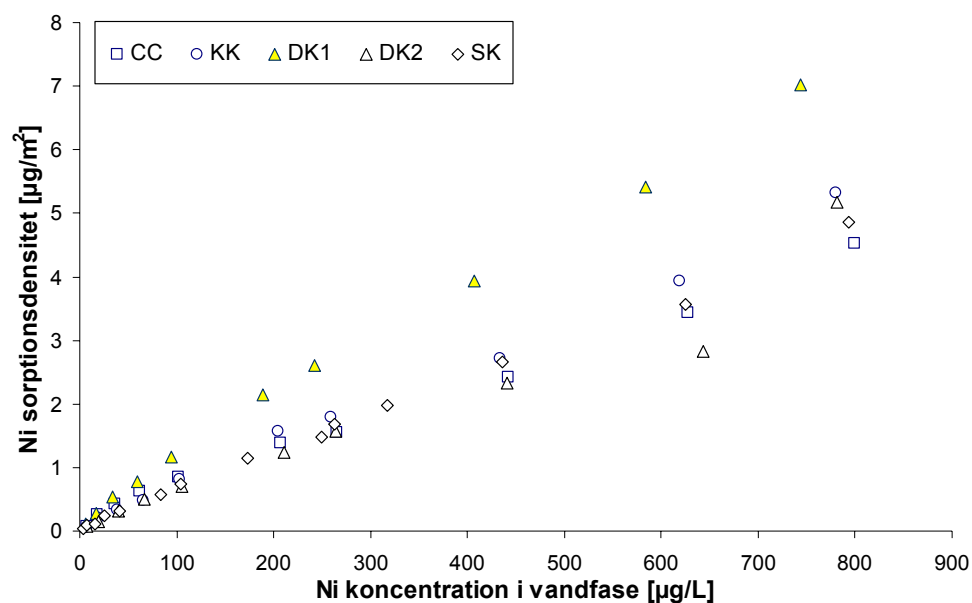
Adsorbent	a	b	R ² (for kurvefit)
CC	0,0230	0,7785	0,990
GL	0,0080	0,8042	0,998
KM	0,0043	0,8837	0,999
GSK1	0,0029	0,7998	0,954
GSK2	0,0093	0,7386	0,996
KK	0,0117	0,9091	0,991
DK1	0,0254	0,8441	0,999
DK2	0,0123	0,8703	0,993
SK	0,0116	0,8931	0,996

Som det ses af tabel 7 giver fit af Freundlich typen generelt en god overensstemmelse med de observerede data ($0,954 > R^2 > 0,999$).

De eksperimentelle isotermer for de karbonatdominerede lithologier (CC, KK, DK2 og SK – jf. tabel 6) er umiddelbart sammenfaldende med isotermerne for den syntetiske kalcit (figur 15). Eneste undtagelse er den oxiderede Danienkalk (DK1), der tilsyneladende pr. overfladeareal sorberer ca. 1,5-2 gange så meget nikkel, som de øvrige karbonatholdige lithologier. Det er muligt, at det i denne oxiderede prøve er et forhøjet indhold af jern- og mangan-oxider, som bidrager til den større sorption af nikkel pr. overfladearealenhed (f.eks. Gray og Malati, 1979). Ud fra det givne datagrundlag kan det dog ikke konkluderes med sikkerhed.

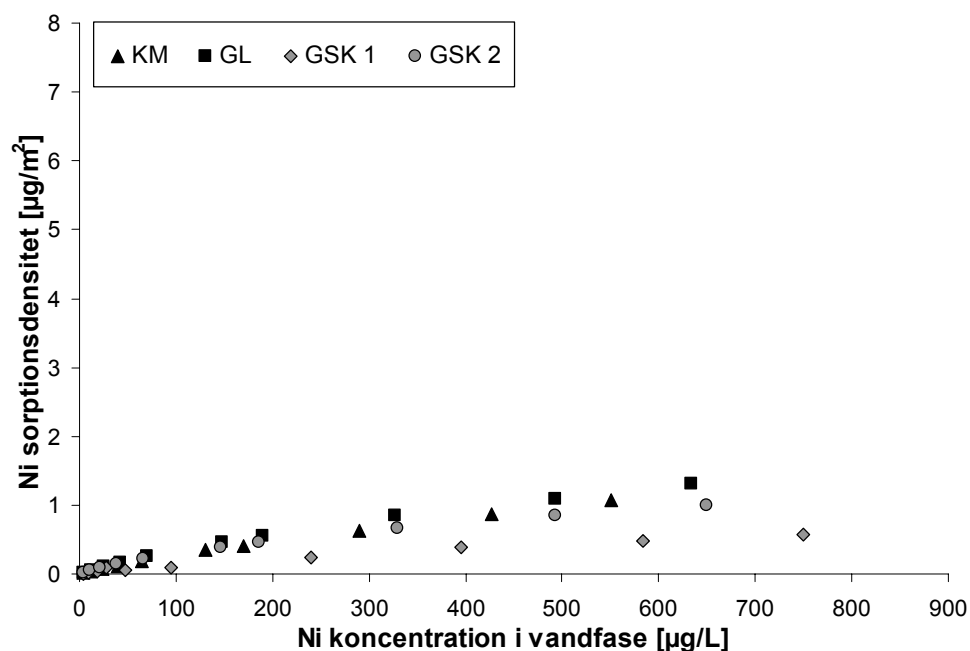
Det umiddelbare sammenfald mellem isotermerne for de øvrige kalklithologier og isotermerne for den syntetiske kalcit (figur 15) indikerer imidlertid, at de naturlige karbonatsedimenter har samme evne til at sorbere nikkel pr. overfladearealenhed som den syntetiske kalcit. Dette kan skyldes, at den samme sorptionsmekanisme er dominerende for alle disse adsorbenter.

Antages det endvidere, at sorptionen af nikkel i de naturlige karbonatprøver sker både på karbonat og ler, indikerer resultaterne endvidere, at der ikke er væsentlig forskel i henholdsvis lerets og karbonatens affinitet for sorption af nikkel. Dette er i god overensstemmelse med tidligere undersøgelser af nikkelbinding til henholdsvis syntetisk kalcit (Zachara et al., 1991) og syntetisk Ca-montmorillonit (Bradbury og Baeyens, 1999), der begge viser en nikkelsorption på $3\text{-}5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$ ved pH-værdier på ca. 8 og en vandig nikkelkoncentration på omkring $1 \mu\text{mol/l}$.



Figur 15. Sorptionsisotermer for de fem karbonatrige adsorbenter. CC: Syntetisk kalcit; KK: Kalksandskalk; DK1: Danienkalk - oxideret; DK2: Danienkalk – ej oxideret; SK: Skrivekridt. Calciumkoncentration = 188 ± 12 mg/l; pH = $6,65 \pm 0,1$; $P_{CO_2} = 0,18$. Det anvendte sediment/væske forhold for hver enkelt adsorbent kan ses i tabel 3.

Lithologierne med et lavere karbonatindhold (højere uopløselig rest) ses ligeledes at have stort set sammenfaldende eksperimentelle isotermer, når disse afbildes normeret i forhold til N_2 -BET overfladearealet (figur 16).



Figur 16. Sorptionsisotermer for de fire adsorbenter med lavt karbonatindhold. GL: Glaukonit; GSK1: Grønsandskalk – lavt glaukonitindhold; GSK2: Grønsandskalk – højt glaukonitindhold; KM: Kølbygårdmergel. Calciumkoncentration = 188 ± 12 mg/l; pH = $6,65 \pm 0,1$; $P_{CO_2} = 0,18$. Det anvendte sediment/væske forhold for hver enkelt adsorbent kan ses i tabel 3.

Sammenlignes isotermerne for de karbonatrige lithologier (figur 15) med isotermerne med lavere karbonatindhold (figur 16), ses det, at de karbonatrige lithologier pr. overfladeareal er i stand til mere effektivt at binde nikkel end lithologierne med et lavere karbonatindhold.

Forskellen i adsorptionskapacitet pr. overfladearealenhed indikerer, at en større del af overfladen på de karbonatrige adsorbenter deltager aktivt i bindingen af nikkel end tilfældet er for adsorbenterne med et relativt højt indhold af uopløselig rest. For de glaukonitholdige prøver fra Lellinge Grønsand Formationen er en mulig forklaring på dette forhold, at affiniteten i forhold til binding af nikkel er ringere for glaukonit end tilfældet er for den montmorillonit, der er det dominerende lermineral i sedimentprøverne fra Danienkalk og Skrivekridt. For prøven af Kølbygårdmergel kan forklaringen være, at indholdet af kvarts i den uopløselige rest er relativt højt, og at affiniteten for binding af nikkel til kvarts ligeledes er lavere end for montmorillonit.

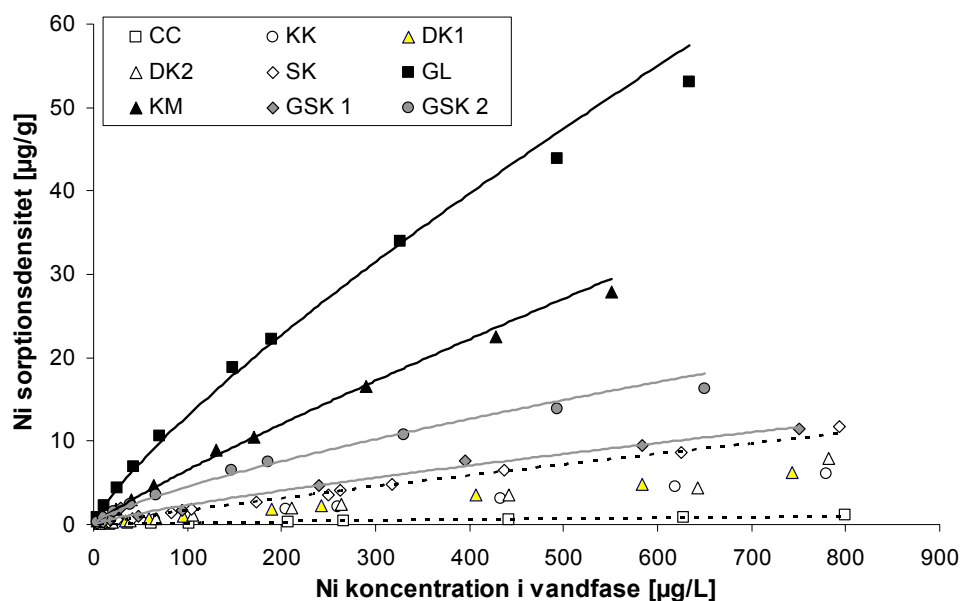
Det bør bemærkes, at overensstemmelse mellem et matematisk udtryk som ligning (13) og et eksperimentelt datasæt ikke giver nogen information om mekanismen, der forårsager associationen mellem det opløste kemiske stof og den faste fase (Davis og Kent, 1990). Eksempelvis er det således ikke muligt, at skelne mellem adsorption og absorption af kemiske stoffer ud fra isotermer. Endvidere bør det bemærkes, at isotermer kun gælder for de fysisk/kemiske betingelser, hvorunder de er bestemt, og således kan ændre sig afhængigt af ændringer i vand- og sedimentkemi. Den ovenfor givne tolkning er således kun **indikativ** og baseret på, at de to forskellige grupper af adsorbenter udviser markant forskellige isotermer for sorption af nikkel. En alternativ fortolkning kunne således være, at den mere effektive binding af nikkel pr. overfladeareal for de karbonatrige lithologier (figur 15) skyldes at nikkel bliver hurtigt indbygget i karbonatminerallerne (absorberes) mens dette i mindre grad er tilfældet for lithologierne med et lavere karbonatindhold (figur 16). Hvorvidt den ene fortolkning frem for den anden er mest korrekt, kan ikke vurderes på det foreliggende grundlag, men kræver mere detaljerede studier, specifikt orienteret mod at bestemme sorptionsmekanismen på de enkelte lithologier.

I stedet for at afbilde den sorberede mængde stof normeret i forhold til overfladearealet på adsorbenten, kan man afbilde den sorberede mængde stof normeret i forhold til massen af adsorbent. Denne afbildningsform kan under visse antagelser direkte anvendes til at vurdere den relative mobilitet af et stof – i dette tilfælde nikkel – i grundvandsmagasiner opbygget af forskellige typer af lithologier. Den mest usikre af disse antagelser er, at det overfladeareal, der er tilgængeligt for sorption af nikkel i de håndknuste laboratorieprøver, er af samme størrelse som det overfladeareal, der er tilgængeligt for sorption i en naturlig matrixprøve i et grundvandsmagasin. Indledende forsøg med at måle N_2 -BET overfladearealet på forskellige størrelsesfraktioner af Danienkalkprøve DK1 viste en variation på maksimalt 20 % i det målte overfladeareal afhængigt af størrelsesfraktionen. Dette indikerer, at ovenstående antagelse kan gøres med rimelig sikkerhed. Usikkerhedsanalysen er dog kun indikativ, idet udformningen af apparaturet til bestemmelse af N_2 -BET overfladearealet kræver at prøverne under alle omstændigheder til en vis grad nedknuses.

Antages de sammenlignede bjergarter at have omtrent samme bulk densitet og porøsitet, følger det umiddelbart af retardationsligningen (ligning 6, afsnit 3.3), at sorptionsisotermer for forskellige adsorbenter kan afbildes og

anvendes til en vurdering af mobiliteten af nikkel i forskellige typer af kalkgrundvandsmagasiner, som beskrevet ovenfor.

I figur 17 er afbildet sorptionsisotermerne for de ni adsorbenter normeret i forhold til massen af adsorbent.



Figur 17. Sorptionsisotermer for nikkel på de ni adsorbenter. Isotermerne svarer til resultaterne præsenteret i figur 15 og 16, men den sorberede mængde nikkel er afbildet som en massenormeret mængde. Kurverne angiver kurvefit af Freundlich typen (ligning (13)).

Af figur 17 ses det, at adsorbenterne med størst overfladeareal (GL, KM og GSK2) pr. masseenhed kan binde den største mængde nikkel ved en given vandig koncentration af nikkel. Dette er på trods af, at disse adsorbenter pr. overfladearealenhed har en ringere evne til at binde nikkel (jf. figur 15 og 16). Overfladearealet på disse adsorbenter er imidlertid relativt set så stort, at det kompenserer for den ringere evne til at binde nikkel pr. overfladearealenhed. Dette betyder også, at man må forvente en lavere mobilitet af nikkel i grundvandsmagasiner, der findes i Lellinge Grønsand Formationen end for de øvrige undersøgte lithologier. For de karbonatrige lithologier (KK, DK1, DK2 og SK) ses det, at man kan forvente en mobilitet af nogenlunde samme størrelsesorden.

Figur 17 viser endvidere at de anvendte ”rene mineraler” (GL, KM og CC) repræsenterer ekstremerne i de afbildede sorptionsisotermer. Således er glaukonitprøven (GL) og Kølbygårdmerglen (KM) de mest effektive adsorbenter pr. masseenhed, mens den syntetiske kalcit (CC) er den mindst effektive adsorbent pr. masseenhed. Isotermerne for de ”naturlige” kalkprøver afbildes mellem isotermerne for de anvendte ”rene mineraler” og kan tolkes som en blandingsrække af disse. Således er den mest glaukonitholdige ”naturlige” adsorbent – GSK2 – også den mest effektive adsorbent pr. masseenhed. Ligeledes for de karbonatrige lithologier (KK, DK1, DK2 og SK) er prøven af Skrivekridt (SK) med det mindste karbonatindhold og det højeste lerindhold den mest effektive adsorbent.

Sorptionsforsøgene, der ligger til grund for resultaterne vist i figur 15, 16 og 17 er udført ved en calciumkoncentration på ca. 4,75 mM (190 mg/l) og en pH-værdi på 6,65. På grundlag af et tidligere studie af nikkelsorption på

lermineralet Ca-montmorillonit (Bradbury og Baeyens, 1999), kan det antages, at K_d -værdien for nikkelsorption på montmorillonit under disse forhold er ca. 1000 l/kg. Benyttes denne K_d -værdi derfor, og antages det samtidig, at montmorillonit udgør mellem 30 og 50% af den uopløselige rest (Weir og Catts, 1965; Pitman, 1978; Jensen et al., 2005), kan den del af den sorberede nikkel, der er associeret med montmorillonit i de naturlige karbonatprøver skønnes. For de to naturlige kalkprøver med et uopløseligt restindhold på ca. 1 % (KK og DK2) fås ved anvendelse af disse værdier, at der ved en vandig nikkelkoncentration på 450 µg/l (7,7 µmol/l) er bundet mellem 1,4 og 2,3 µg Ni pr. gram sedimentprøve til montmorillonit (0,02-0,04 µmol/g). I sorptionsforsøgene er der ved samme vandige nikkelkoncentration målt en sorption af nikkel på 3,1 og 3,6 µg/g (0,05-0,06 µmol/g) for henholdsvis Kalksandskalk- (KK) og Danienkalkprøven (DK2) (jf. figur 17).

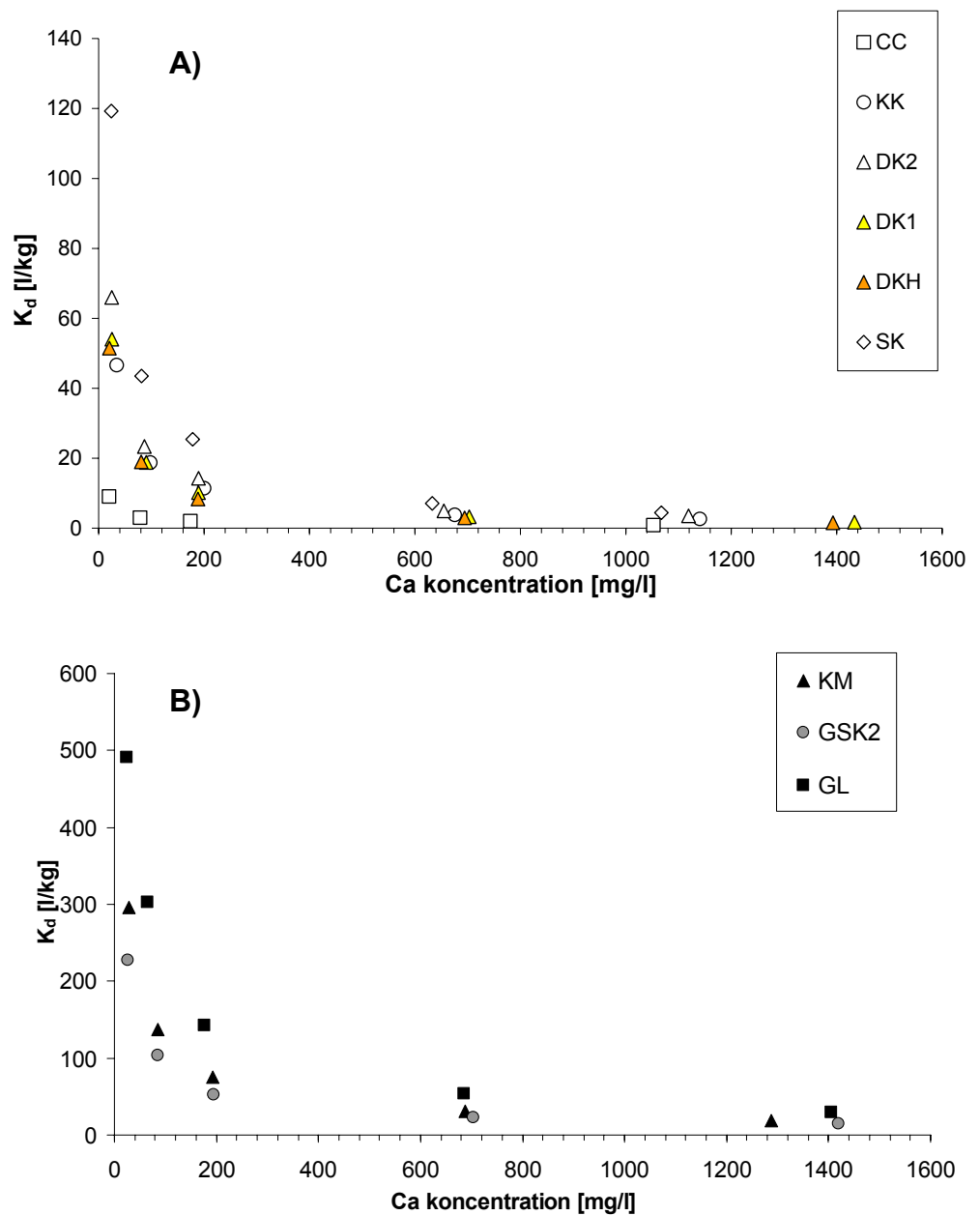
Tilsvarende beregninger kan udføres for Skrivekridtprøven (SK), og det vurderes således, at der i sorptionsforsøgene med naturlige karbonatprøver sker binding af nikkel til både karbonat- og lerminerale i prøverne samt at ca. halvdelen af den bundne nikkel formentlig findes associeret med lerminerale i sedimentet. Sammenholdes dette med diskussionen af resultaterne i figur 15 og 16, vurderes det endvidere, at karbonat og ler pr. overfladerarealenhed tilsyneladende binder nikkel omtrent lige godt, så længe indholdet af uopløselig rest i sedimentprøven er lavt (under ca. 2%).

6.1.4 Varierende calcium koncentration

Sorptionsforsøgene med varierende calciumkoncentration er udført for at kunne vurdere variabiliteten i K_d -værdier som funktion af typiske calciumkoncentrationer i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland.

Effekten af en varierende calciumkoncentration på sorptionen af nikkel blev undersøgt for adsorbenterne CC, DK1, DK2, KK, SK, KM, GL og GSK2. Forsøgene blev generelt udført ved en initial nikkelkoncentration på 120 µg/l (2 µmol/l). Dog blev der for den ene prøve fra Danienkalken (DK1) også udført et eksperiment med en initial nikkelkoncentration på 500 µg/l (8,5 µmol/l) (DKH i figur 18).

I figur 18 er vist variationen i den massenormerede K_d -værdi som funktion af variationen i calciumkoncentrationen for de otte undersøgte adsorbenter. Figuren er opdelt, så de karbonatrige adsorbenter er repræsenteret i figur 18A, mens de mindre karbonatholdige adsorbenter er afbildet i figur 18B. Dette skyldes, at de mindre karbonatrige adsorbenter pr. masseenhed adsorberer væsentligt mere nikkel grundet deres store overfladeareal og derfor har en noget større K_d -værdi for nikkelbinding.

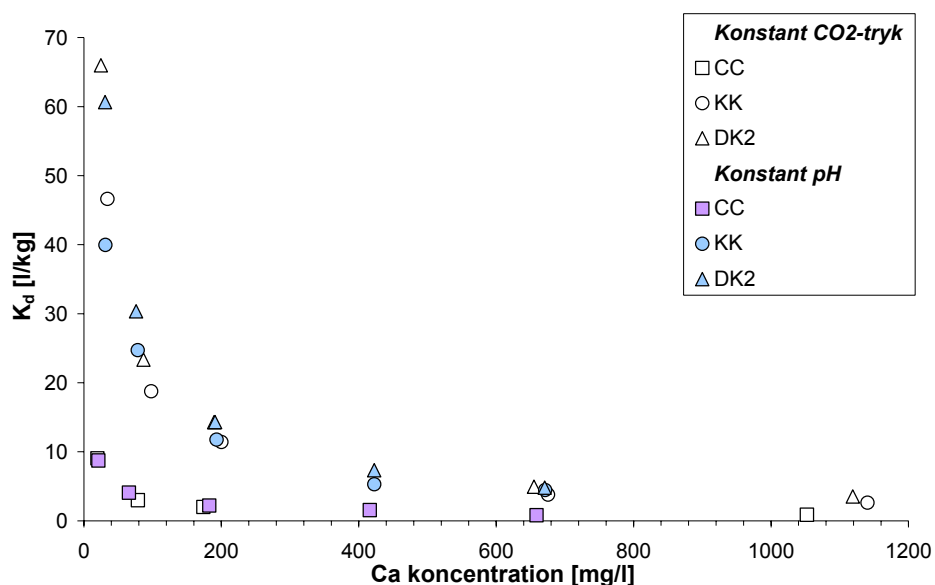


Figur 18. Distributionskoefficient for nikkel (massenormeret) som funktion af calciumkoncentrationen i vandfasen. A) Karbonatrige adsorbenter. B) Adsorbenter med højt indhold af uopløselig rest. Forsøgene blev udført ved en initial nikkelkoncentration på 120 µg/l (2 µmol/l) med undtagelse af DKH, der benævner sorption til DK1 ved en initial nikkelkoncentration på 500 µg/l (8,5 µmol/l). CO₂-partialtrykket var 0,18 atm.

Af figur 18 ses det, at der for alle de undersøgte adsorbenter gælder, at adsorptionen (K_d -værdien) stiger med faldende calciumkoncentration. Således er K_d -værdien for nikkeladsorption på glaukonit ca. 500 l/kg ved en calciumkoncentration på 20 mg/l, faldende til 30 l/kg ved en calciumkoncentration på 1400 mg/l (GL, figur 18B). Tilsvarende falder K_d -værdien for sorption af nikkel på prøverne fra Danienkalken fra ca. 55-65 l/kg ved en calciumkoncentration på 20 mg/l til ca. 2 l/kg ved en calciumkoncentration på 1400 mg/l (DK1 og DKH, figur 18A). Dette uafhængigt af den initiale nikkelkoncentration i forsøgene, idet punkterne for

K_d -værdierne for initielle nikkelkoncentrationer på henholdsvis 120 µg/l (2 µmol/l) og 500 µg/l (8,5 µmol/l) er stort set sammenfaldende.

Foruden calciumkoncentrationen varierede både pH-værdien og ionstyrken i forsøgene. Der blev således konstateret en variation i pH værdien for hver adsorbent fra pH ~ 6 ved en calciumkoncentration på 1400 mg/l til pH ~ 7 ved en calciumkoncentration på 20 mg/l. Det kan på grundlag af resultaterne vist i figur 18 derfor ikke entydigt siges, om det er variationen i calciumkoncentrationen, der alene er årsag til de observerede forskelle. Derfor er der udført en række supplerende sorptionsforsøg med Danienkalk og syntetisk kalcit, hvor pH-værdien er fastholdt, mens calciumkoncentrationen er varieret ved at variere CO₂-partialtrykket i batchene. I figur 19 er resultaterne fra disse forsøg sammenholdt med resultaterne fra sorptionsforsøgene udført med variabel pH-værdi.



Figur 19. Distributionskoefficient for nikkel (massenormeret) på karbonatrige sedimenter (uopløselig rest < 1,5 % (w/w)) som funktion af calciumkoncentrationen i vandfasen. Åbne/hvide symboler viser resultater fra sorptionsforsøg med variabel pH og fastholdt CO₂-partialtryk (svarende til figur 18). Blå symboler angiver resultater fra forsøg med fastholdt pH (6,74 ± 0,02) og variabelt CO₂-partialtryk.

Af figur 19 ses det, at resultaterne fra forsøgene udført ved konstant pH-værdi (blå symboler, figur 19) er stort set sammenfaldende med resultaterne fra forsøgene, hvor pH-værdien varierer (åbne/hvide symboler, figur 19). Dette indikerer, at den stærkere binding af nikkel til sedimentet ved lave calciumkoncentrationer end ved høje calciumkoncentrationer udelukkende skyldes variationen i calciumkoncentrationen. Sorption af nikkel til de naturlige karbonatrige sedimenter (uopløselig rest < 2%) ved pH-værdier på mellem 6 og 7 afhænger således ikke af pH-værdien, men udelukkende af calciumkoncentrationen. Dette er i overensstemmelse med resultater fra lignende tidligere studier på syntetisk kalcit (Zachara, 1991).

Tilsvarende forsøg med sedimenterne med et højere indhold af uopløselig rest viste ikke samme entydige tendens (data ikke vist), og det er for disse sedimenter (KM, GSK1, GSK2, GL) ikke muligt at vurdere med sikkerhed, hvorvidt variationen i den adsorberede mængde nikkel ved varierende

calciumkoncentration (figur 18B) udelukkende skyldes ionbytning på grund af variationen i calciumkoncentrationen eller også inkluderer konkurrence med protoner på grund af variationen i pH-værdien.

Koncentrationen af calcium i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland er typisk på mellem 100 mg/l og 300 mg/l (Larsen og Berger, in prep.). At dømme fra resultaterne i figur 18 og 19, vil K_d -værdien for nikkel i grundvandsmagasiner af Danienkalk og Skrivekridt således typisk variere mellem 8 og 30 l/kg, mens der for grønsandskalkmagasiner kan være en tilsvarende variation i K_d -værdien på mellem 50 og 100 l/kg.

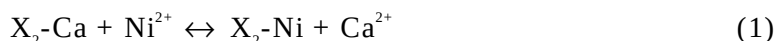
6.2 Betydende faktorer for sorption i matrix og opstilling af operationel model

Af de ovenfor præsenterede resultater fra laboratorieforsøg kan der overordnet set drages følgende delkonklusioner vedrørende de betydende faktorer for sorption af nikkel i kalkgrundvandsmagasiners matrix:

- Sorption af nikkel på de karbonatrige lithologier (uopløselig rest <2%) foregår mere homogent fordelt på overfladen af sedimentet end tilfældet er for prøver med et lavere karbonatindhold. Målt pr. overfladearealenhed bindes nikkel således stærkest til sedimenterne med et lavt indhold af uopløselig rest – dvs. sedimenter af Danienkalk og Skrivekridt. Vurderet på grundlag af litteraturredata og de i dette projekt opnåede resultater er sorption af nikkel til både ler og karbonat af betydning i disse sedimenter.
- Lithologier med en højere andel af uopløselig rest, såsom de benyttede sedimentprøver af grønsandskalk, er, grundet deres store overfladeareal (adsorptionskapacitet), i stand til pr. masseenhed at sorbere væsentligt mere nikkel end de karbonatrige lithologier fra Danienkalk og Skrivekridt formationerne. Dette på trods af den ringere evne til at adsorbere nikkel pr. overfladearealenhed.
- Ud fra resultaterne fra sorptionsforsøgene vurderes mobiliteten af nikkel at være lavest i grundvandsmagasiner, som udgøres af sedimenter fra Lellinge Grønsand Formationen og højest i grundvandsmagasiner af Danienkalk.
- Sorption af nikkel til kalksedimenter er afhængig af calciumkoncentrationen i grundvandet, idet der ved høje calciumkoncentrationer bindes relativt mindre nikkel til sedimentprøverne end ved lave calciumkoncentrationer. For typiske calciumkoncentrationer i danske kalkgrundvandsmagasiner på mellem 100 og 300 mg/l kan K_d -værdien for nikkel således variere en faktor 2-4.
- K_d -værdien for nikkel i grundvandsmagasiner af Danienkalk og Skrivekridt vil typisk variere mellem 8 og 30 l/kg, mens der for grønsandskalkmagasiner kan være en tilsvarende variation i K_d -værdien på mellem 50 og 100 l/kg.

For sedimenterne med lav andel af uopløselig rest (Danienkalk og Skrivekridt) er ovenstående resultater sammenkoblet i en operationel

grundvandsgeokemisk model. I modellen beskrives sorptionen af nikkel til sedimenterne ved en simpel ionbytningsproces, som tidligere gjort af Zachara et al. (1991) for sorption af nikkel til syntetisk kalcit:

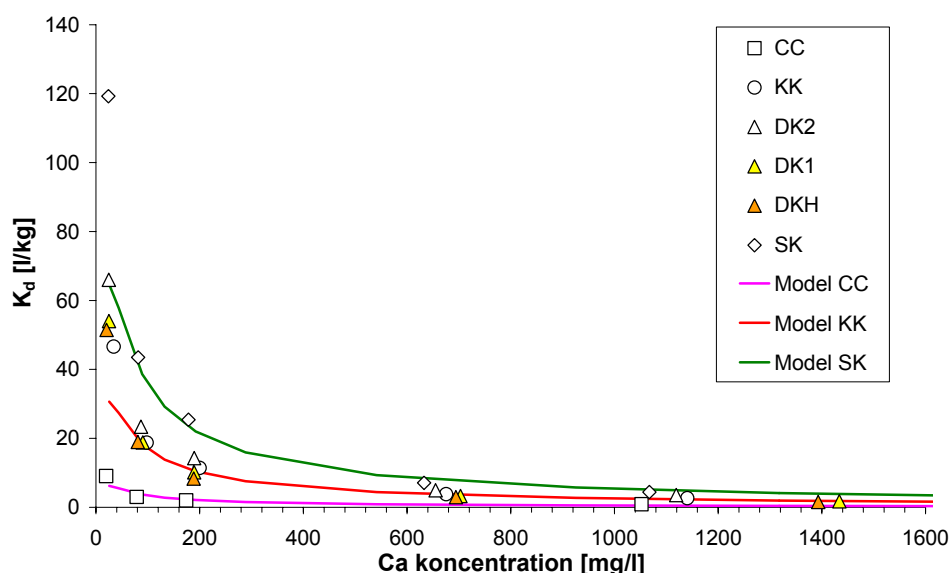


Massevirkningsudtrykket for reaktionsligning (1) er givet ved:

$$K_{\text{Ni}\backslash\text{Ca}} = \frac{[X_2 - \text{Ni}][\text{Ca}^{2+}]}{[X_2 - \text{Ca}][\text{Ni}^{2+}]} \quad (14)$$

Ved opstilling af modellen er det antaget, at den totale ionbytningskapacitet (CEC) for den syntetiske kalcit kan beregnes ud fra det målte N_2 -BET overfladeareal og en site-densitet på $8,25 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Møller og Sastri, 1973; Madsen, 2001). Herefter er selektivitetskoefficienten ($K_{\text{Ni}\backslash\text{Ca}}$) for reaktion (1) justeret således, at modelresultaterne stemmer overens med de målte K_d -værdier for sorption til syntetisk kalcit (blå kurve i figur 20).

Det er ikke muligt direkte at måle CEC på prøverne af Danienkalk og Skrivekridt. Til modelberegningerne er det derfor antaget, at CEC i sorptionsforsøgene med Danienkalk og Skrivekridt er identisk med CEC i sorptionsforsøgene med syntetisk kalcit. Antagelsen bygger på, at der i alle sorptionsforsøg har været det samme forhold mellem overfladeareal og væske (jf. tabel 3). Da der endvidere er anvendt den samme selektivitetskoefficient ($\log K_{\text{Ni}\backslash\text{Ca}} = 0,95$) som for sorption til syntetisk kalcit, bygger modelresultaterne for Danienkalk og Skrivekridt (henholdsvis rød og grøn kurve i figur 20) således på den samme grundlæggende model. Årsagen til, at modellen beregner en højere K_d -værdi for de naturlige sedimentprøver er derfor, at der i forsøgene med disse sedimenter er anvendt en mindre masse af adsorbent, idet overfladearealet af Danienkalk og Skrivekridt er væsentligt højere end for den syntetiske kalcit (jf. tabel 6).



Figur 20. Distributionskoefficient for nikkel (massenormeret) på karbonatrige sedimenter (uopløselig rest < 2 % (w/w)) som funktion af calciumkoncentrationen i vandfasen. Fuldt optrukne linier angiver simulerede værdier med en Ca/Ni ionbytningsmodel med $\log K_{\text{Ni}\backslash\text{Ca}} = 0,95$. Symboler angiver eksperimentelle data. Nikkelkoncentrationen i vandfasen var ved forsøgenes afslutning mellem 50 og $115 \mu\text{g}/\text{l}$.

Af figur 20 ses der en god overensstemmelse mellem simulerede og eksperimentelle data, og det antages derfor, at modellen kan anvendes til at estimere K_d -værdier for sorption af nikkel til matrix i de fleste Danienkalk- og Skrivekridtgrundvandsmagasiner.

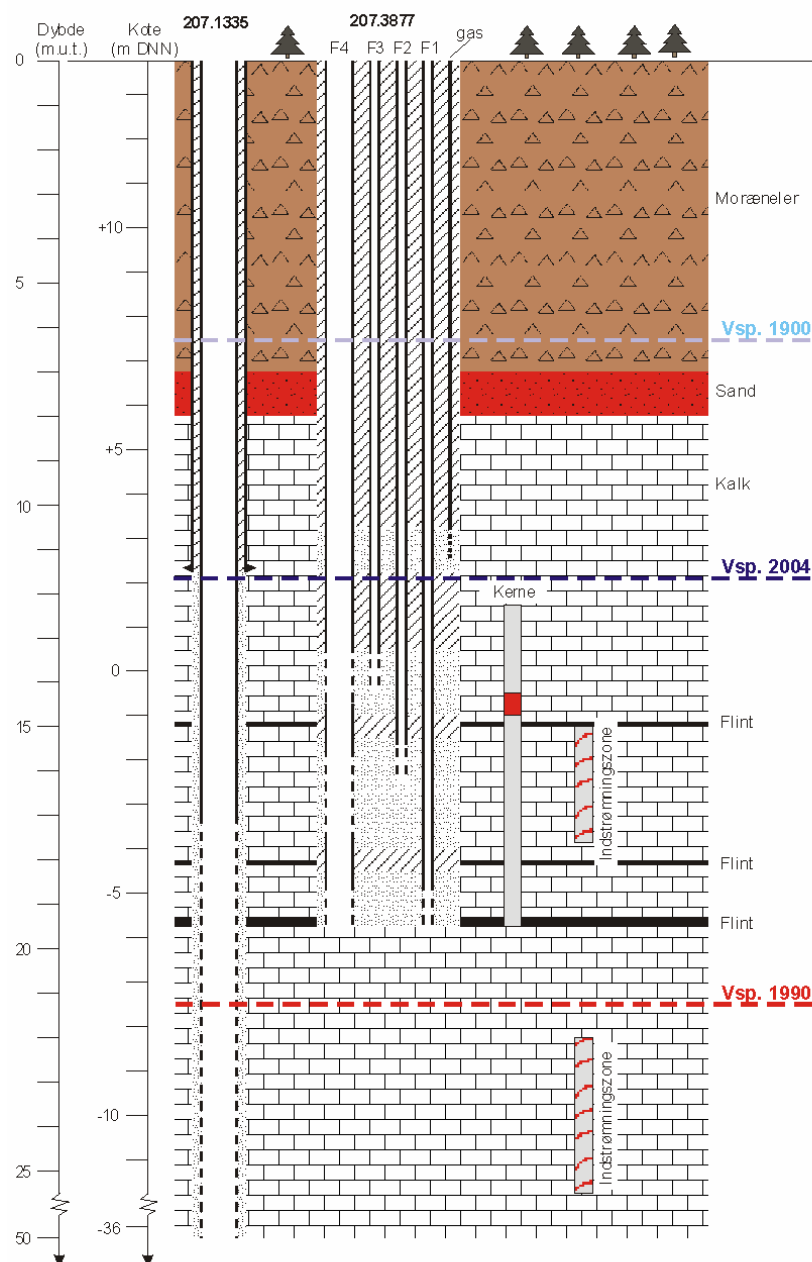
Det skal bemærkes, at modellen ved meget lave calciumkoncentrationer (<25 mg/l) tilsyneladende undervurderer den sorberede mængde nikkel (jf. figur 20). Dette skyldes, at modellen ved disse calciumkoncentrationer beregner, at en stor del af den vandige nikkel findes kompleksret som forskellige karbonatkomplekser, hvorfor nikkel ikke i modellen bindes til sedimentet, da der ifølge den simple opstillede model kun sker sorption af den divalente Ni^{2+} ion. Dette har dog ingen praktisk betydning for anvendelse af modellen, idet calciumkoncentrationen i kalkgrundvandsmagasinerne sjældent er under 80-90 mg/l.

6.3 Resultater fra værkstedsområdet ved Brøndby

I dette afsnit beskrives de resultater fra Fase 2B af projektet, der er relateret til feltlokaliteten ved Brøndby Vandforsyning.

6.3.1 Kernebeskrivelse og sedimentkarakteristika

Fra boring 207.3877 er der udtaget kernemateriale i intervallet fra kote +1,53 m (DNN) (12,25 m.u.t.) til kote -5,57 m (DNN) (19,35 m.u.t.). Kernematerialet repræsenterer sediment fra den del af kalkformationen, hvor der tidligere er sket pyritoxidation med atmosfærisk ilt, men som nu er vandmættet grundet den generelle hævnning af vandspejlet, der er sket ved Brøndby siden begyndelsen af 1990'erne (jf. figur 21).



Figur 21. Skitse af boringsudbygning og geologi ved feltlokaliteten ved boring 207.1335 og 207.3877 ved Brøndby. Der er 7,5 m mellem de to boringer. Den viste geologi er baseret på prøvebeskrivelser fra boring 207.3877. Det er således ikke sikkert, at de viste flintbånd er gennemgående. Det røde område markeret på kernen svarer til koten, hvor der er udtaget sediment til laboratorieforsøg. Den nederste indstrømningszone er baseret på flowlog (jf. afsnit 6.3.2), mens udstrækningen af den øverste indstrømningszone er vurderet ud fra vandtabet under etablering af boring 207.3877.

Den opborede kerne består overordnet af kalksandskalk med vekslende indhold af flint og visse steder deciderede flintbånd i mægtigheder på op til 20-25 cm (jf. figur 21). Flere steder i kernen ses endvidere synlige jernoxidudfældninger. En detaljeret beskrivelse af kernen er givet i bilag C, mens overordnede karakteristika er skitseret i figur 21.

Det opborede kernemateriale optræder stærkt opknust i intervallet fra kote +1,53 m (DNN) (12,25 m.u.t.) til kote -1,50 m (DNN) (15,28 m.u.t.) samt i intervallet fra kote -4,47 m (DNN) (18,25 m.u.t.) til kote -5,57 m (DNN) (19,35 m.u.t.). I det mellemliggende interval fra kote -1,50 m (DNN) (15,28 m.u.t.) til kote -4,47 m (DNN) (18,25 m.u.t.) ses større matrixblokke adskilt af diskrete sprækker (jf. bilag C).

De stærkt opknuste dele af kernen indeholder væsentlige mængder flint, mens det mellemliggende interval fra kote -1,50 m (DNN) (15,28 m.u.t.) til kote -4,47 m (DNN) (18,25 m.u.t.) ikke indeholder flint. Det er derfor muligt, at en vis del af opknusningen kan være sket under borearbejdet.

Fysiske karakteristika for de udtagne sedimentprøver er sammenstillet i tabel 8. Det har på grund af den store grad af opknusning ikke været muligt at udføre en række af de fysiske analyser for den øverste del af kernen.

Tabel 8. Fysiske karakteristika for sedimentprøver fra den udtagne kerne fra boring 207.3877 ved Brøndby.

Prøve ID	Dybde (m.u.t.)	Kote (m DNN)	Porøsitet	Hydraulisk ledningsevne (m/s)*	Tør bulk densitet (kg/l)	N ₂ -BET (m ² /g)	Uopløselig rest (% (w/w))
IC	13,14	+0,64	0,23	$1,6 \cdot 10^{-8}$	2,71	1,28	11,2
IIA	14,05	-0,27	0,26	$1,3 \cdot 10^{-8}$	2,71	2,09	0,72
IIIA	15,55	-1,77	0,28	$<1,6 \cdot 10^{-9}$	2,60	3,73	34,3
IIIB	15,83	-2,05	0,30	$<1,4 \cdot 10^{-10}$	2,70	8,91	16,7
IIIC	16,35	-2,57	0,31	$<4,2 \cdot 10^{-9}$	2,59	7,21	23,8
IIID	16,66	-2,88	0,30	$1,8 \cdot 10^{-8}$	2,72	1,60	1,19
IVA	17,05	-3,27	0,30	$1,7 \cdot 10^{-8}$	2,71	1,82	1,46
IVB	17,33	-3,55	0,24	ikke målt	2,72	1,69	1,05
IVD	17,99	-4,21	0,29	$1,8 \cdot 10^{-8}$	2,71	1,51	1,22
VB	18,98	-5,20	0,26	$1,2 \cdot 10^{-8}$	2,71	1,94	1,37

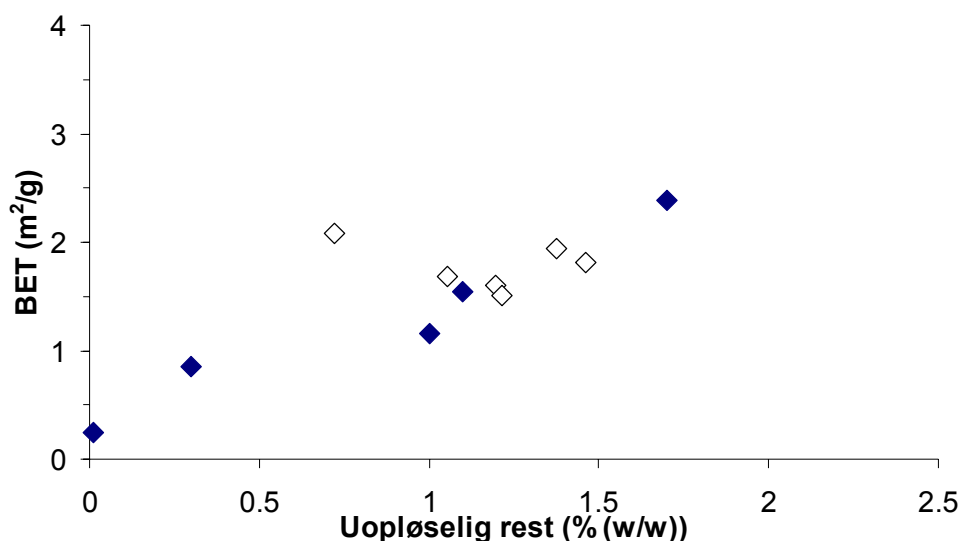
* Den hydrauliske ledningsevne er beregnet ud fra måling af gaspermeabiliteten og Freeze og Cherry (1979)

Af tabel 8 ses det, at kalkmatrix i det udtagne kerneinterval er relativt homogen med hensyn til de fysiske karakteristika. Således varierer porøsiteten generelt mellem 0,23 og 0,31, den hydrauliske ledningsevne mellem $1,2 \cdot 10^{-8}$ m/s og $1,8 \cdot 10^{-8}$ m/s, overfladearealet mellem 1,28 m²/g og 2,09 m²/g samt den uopløselige rest mellem 0,72 % (w/w) og 1,46 % (w/w). Endelig er densiteten af kalkprøverne generelt mellem 2,71 og 2,72 g/cm³. I intervallet fra kote -1,77 m (DNN) til -2,57 m (DNN) ses der dog en afvigelse fra det homogene indtryk, idet densiteten og den hydrauliske ledningsevne af matrix er lavere, mens overfladearealet og den uopløselige rest er større. Dette indikerer, at der i denne del af kernen forekommer en større grad af "cementering" med lerminerale. Det høje indhold af uopløselig rest i prøve IC (11,2 % (w/w)) kan ikke umiddelbart forklares på tilsvarende vis.

Både de målte hydrauliske ledningsevner af matrix samt de målte porøsiteter er lavere, end hvad der ved tidligere studier er bestemt for Danienkalk (f.eks. Frykman, 2001; Madsen, 2003). Årsagen hertil er formentlig, at de tidligere studier har været foretaget på bryozokalk, mens kalken ved Brøndby er kalksandskalk.

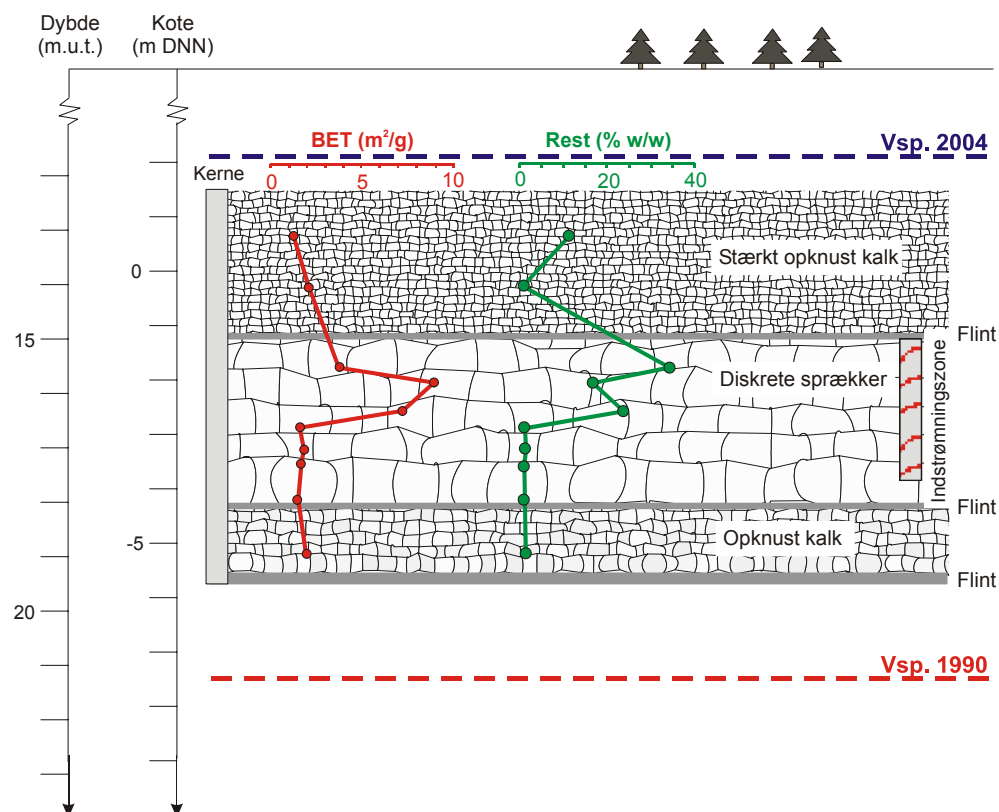
Sammenlignes andelen af uopløselig rest med de anvendte prøver fra Fase 2A af projektet (jf. tabel 6, afsnit 6.1.1) ses der for sedimentet ved Brøndby ikke umiddelbart de samme høje N_2 -BET overfladerarealer for prøver med højt indhold af uopløselig rest, som for sedimentprøverne fra Kølbygårdmerglen og Lellinge Grønsand Formationen. For prøve IIIA med en uopløselig rest på 34,3 % (w/w) måles der således et N_2 -BET overfladeareal på $3,73 \text{ m}^2/\text{g}$ sammenlignet med et N_2 -BET overfladeareal på $26,0 \text{ m}^2/\text{g}$ for prøven fra Kølbygårdmerglen, som har en uopløselig rest på 33,2 % (w/w). Årsagen til denne forskel er formentlig, at den uopløselige rest i prøverne fra Brøndby domineres af kvarts, mens der er en betydende andel af ler i den uopløselige rest i den undersøgte prøve fra Kølbygårdmerglen. Dette er dog ikke i dette projekt undersøgt nærmere.

I figur 22 er afbildet det målte N_2 -BET overfladeareal som funktion af indholdet af uopløselig rest. I figuren er vist resultater for alle sedimentprøver (fra både Fase 2A og Fase 2B af projektet), der har et indhold af uopløselig rest på under 2 % (w/w). Af figuren ses det, at der, med undtagelse af en enkelt sedimentprøve fra Brøndby, gælder, at der er en nærværende lineær sammenhæng mellem det målte N_2 -BET overfladeareal og indholdet af uopløselig rest for disse sedimentprøver. Baseret på dette antages det derfor, at der for sedimentprøver med et lille indhold af uopløselig rest (under ca. 2% (w/w)) gælder, at jo højere indhold af ler, des større overfladeareal, og dermed større total ionbytningskapacitet (CEC). Som diskuteret tidligere er dette i overensstemmelse med tidligere undersøgelser af Nordsø-kalk (Røgen og Fabricius, 2002).



Figur 22. N_2 -BET overfladearealet som funktion af den uopløselige rest i samtlige sedimentprøver med indhold af uopløselig rest på under 2 % (w/w). Lukkede symboler er data fra Fase 2A af projektet (Tune-sediment). Åbne symboler er data fra Fase 2B af projektet (Brøndby-sediment).

I figur 23 er udvalgte sedimentkarakteristika afbildet som funktion af dybden i boring 207.3877 og endvidere sammenstillet med den overordnede visuelle bedømmelse af kernen.



Figur 23. N₂-BET overfladeareal og uopløselig rest som funktion af dybden i det kernede stykke af boring 207.3877. Endvidere er graden af opknusning af den udtagne kerne indikeret (jf. også bilag C).

Som det ses findes den mere cementerende del af kernen med større andel af uopløselig rest i den øverste halvdel af den diskret opsprækkede zone i kernen. Det er også denne del, der har lav matrix hydraulisk ledningsevne (jf. tabel 8). Denne zone svarer til den øverste del af en zone, der under borearbejdet viste sig at være stærkt vandførende. I denne zone må der således foregå strømning med relativt større sprækkestrømningshastighed i relativt større sprækker end i den øvrige del af det kernede grundvandsmagasin.

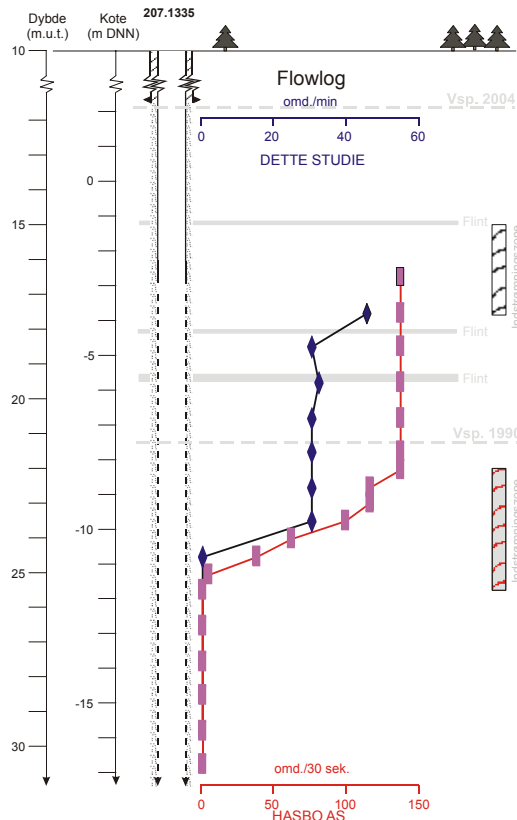
6.3.2 Hydrogeologiske undersøgelser

Som beskrevet i kapitel 5 er der ved feltlokaliteten i boring 207.1335 udført prøvepumpning og flowlog for at give en generel hydrogeologisk karakterisering af nærområdet til denne boring. Endvidere er der i den umættede zone ved boring 207.3877 udført gasmålinger i to omgange, for at vurdere om der sker væsentlige tidlige variationer i gassammensætningen ved feltlokaliteten.

Resultatet af prøvepumpningen er vist i bilag D. Tolkning af prøvepumpningen med Jacobs retlinie metode (Kruseman og de Ridder, 1990) giver en transmissivitet på 0,0033 m²/s, hvilket svarer til middelhøj ydelse. Til sammenligning hermed viste tolkning af en prøvepumpning udført af Hasbo AS i 2002 en transmissivitet på 0,0025 m²/s. Under prøvepumpningen udført i tilknytning til nærværende projekt er der også pejlet i boring 207.3877. Anvendelse af denne pejleserie (jf. bilag D) giver et magasintal for det frie magasin ved feltlokaliteten på ca. 0,05-0,06. Det antages på baggrund heraf, at den gennemsnitlige sprækkeporøsitet i den øvre

del af magasinet, hvor boring 207.3877 er filtersat, er omkring 5-6 %. Dette svarer til et kalkmagasin med relativt mange sprækker, hvilket kan ses af, at sprækkeporøsiteten ved Karlstrup Kalkgrav er vurderet til at være 1,6 % på grundlag af en tilsvarende prøvepumpning (Jakobsen, 1991; Brettmann et al., 1993).

Resultatet af flowloggen i boring 207.1335 er i figur 24 afbildet sammen med resultater fra en tidligere flowlog udført af Hasbo AS.



Figur 24. Resultater fra flowlog af boring 207.1335. Figuren viser resultater fra flowlog udført i dette projekt (mørkeblå symboler) samt fra tidligere flowlog (2002) udført af Hasbo AS (grå symboler).

Af figur 24 ses det at de to udførte flowlog i boringen viser god overensstemmelse. Indstrømning til boring 207.1335 sker således hovedsageligt i intervallet mellem kote -8 m (DNN) og kote -12 m (DNN). Flowloggen udført i dette projekt viser endvidere en vis indstrømning i området ved filtertoppen. Dette er i overensstemmelse med, at det ved etablering af boring 207.3877 er vurderet, at der i denne del af magasinet findes en kraftigt vandførende zone (jf. afsnit 6.3.1).

Kontinuerte gasmålinger, i op til 8 timer blev foretaget i gasfiltret installeret i boring 207.3877 henholdsvis den 30.09.2004 og den 03.11.2004. Gasmålingerne er således foretaget under henholdsvis en periode med stigende atmosfærisk tryk (30.09.2004; ca. 3 mbar undertryk i poreluften i prøvetagningsperioden) og faldende atmosfærisk tryk (03.11.2004; ca. 2 mbar overtryk i poreluften i prøvetagningsperioden). For begge prøvetagningsperioder blev der målt et konstant CO_2 -partialtryk på 0,05 atm og ikke konstateret ilt i poreluften. Det vurderes på grundlag heraf, at det ikke er sandsynligt, at der pt. forekommer barometerånding gennem boring

207.1335, der påvirker gassammensætningen i den umættede zone ved boring 207.3877.

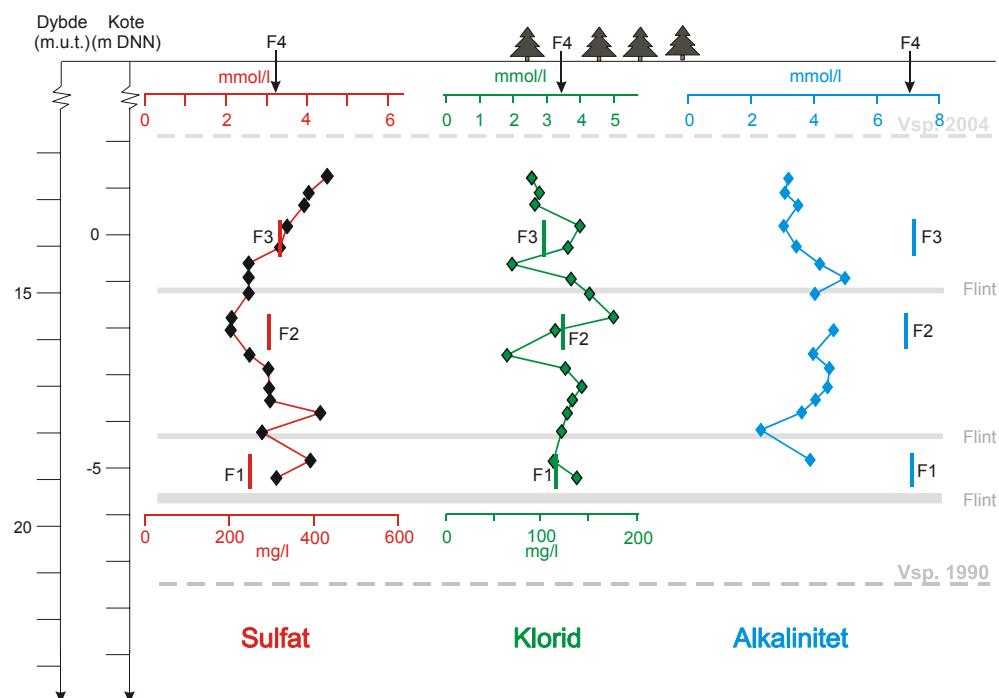
6.3.3 Vandkemi

I relation til feltlokaliteten ved Brøndby Vandforsynings indvindingsboring 207.1335 er der foretaget vandkemiske analyser af i) porevand udslynget fra de udtagne kernestykker; ii) vandprøver udtaget under den udførte prøvepumpning i boring 207.1335; iii) fluxintegrerede vandprøver udtaget i boring 207.1335, og iv) niveauspecifikke vandprøver fra de nyetablerede filtre i boring 207.3877. Nedenfor præsenteres resultatet af de udførte analyser.

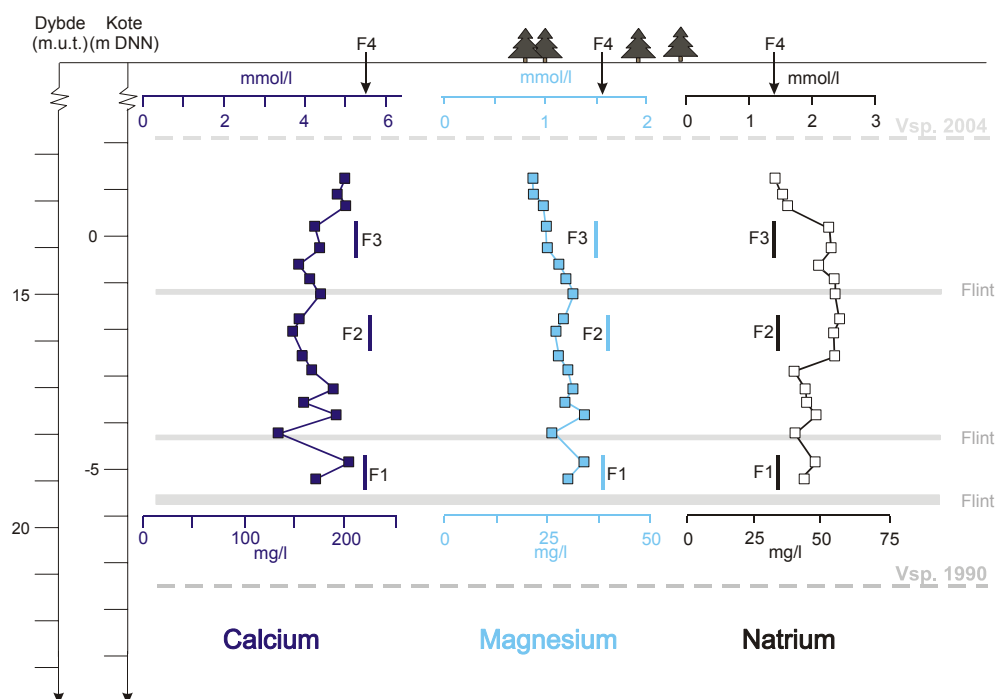
6.3.3.1 Vandkemi i den kernede zone

Indholdet af hovedioner i det udslynkede porevand er i figur 25 og 26 afbildet som funktion af dybden i det kernede profil fra boring 207.3877. Endvidere er koncentrationen af hovedioner i vandet fra de fire etablerede filtre i boring 207.3877 afbildet i figur 25 og 26. Vandprøverne fra filtrene antages at repræsentere det vand, der strømmer i sprækkerne i den kernede zone, mens vandprøverne, der er udslynget i laboratoriet, antages at repræsentere vand i matrix af kalkgrundvandsmagasinet.

Vurderet ud fra det tilgængelige datagrundlag, har det laveste vandspejl i boring 207.1335 været omkring kote $-7,5$ m (DNN), og den del af kalkgrundvandsmagasinet, der er repræsenteret i figur 25 og 26 udgør derfor en zone, der tidligere har været umættet i perioden, hvor barometerånding gennem boring 207.1335 har været mulig. Det antages således, at der før hævnings af vandspejlet og ombygning af boring 207.1335 er sket pyritoxidation og følgende primær frigivelse af nikkel i den kernede zone. Det nuværende driftvandspejl fastholdes omkring kote $+2$ m (DNN), og den kernede zone udgør derfor på prøvetagningstidspunktet en del af den mættede zone, der er genskabt ved den generelle hævnings af vandspejlet siden midten af 1990'erne.



Figur 25. Koncentration af dominerende anioner som funktion af dybden i boring 207.3877. Kurver viser vandkemien i det centrifugerede porevand fra kernen. F1,F2 og F3 angiver vandkemien i de tre $\varnothing 25$ mm filtre, mens F4 angiver vandkemien i det centrale $\varnothing 63$ mm filter.



Figur 26. Koncentration af dominerende kationer som funktion af dybden i boring 207.3877. Kurver viser vandkemien i det centrifugerede porevand fra kernen. F1,F2 og F3 angiver vandkemien i de tre $\varnothing 25$ mm filtre, mens F4 angiver vandkemien i det centrale $\varnothing 63$ mm filter.

Generelt ses det af figur 25 og 26, at vandtypen i det kernede profil er en for kalkgrundvandsmagasiner typisk calcium-bikarbonat vandtype. Der ses dog

også et relativt højt indhold af både klorid og sulfat. Variationer i koncentrationen af de enkelte ioner i profilet diskuteres mere detaljeret nedenfor, mens der gives en kort sammenfatning af betydende faktorer i relation til nikkelproblematikken sidst i afsnittet.

Klorid

Kloridkoncentrationen ses generelt at være omkring 3,6 mmol/l (125 mg/l) i det kernede profil (figur 25). Der ses dog lavere kloridkoncentrationer mellem 1,7 og 2,9 mmol/l (60 og 100 mg/l) i den øverste meter af det kernede profil samt i kote -0,62 m (DNN) og -2,88 m (DNN). De observerede variationer i kloridkoncentrationen som funktion af dybden kan skyldes årstidsvariationer i infiltration og tøraftsætning i skoven, hvor feltlokaliteten findes.

Sammenlignes de målte kloridkoncentrationer i det udslyngede porevand med kloridkoncentrationen i filtrene i boring 207.3877 (figur 25), ses der ingen væsentlige forskelle i koncentrationen i sprækker og matrix.

Sulfat

Porevandets indhold af sulfat i det kernede profil ses generelt at være højt (over grænseværdien på 250 mg/l) og forskelligt fra fordelingen af klorid. Således ses der et faldende sulfatindhold i porevandet i de øverste to meter af den mættede zone fra ca. 4,4 mmol/l (425 mg/l) lige under det nuværende driftsvandspejl til ca. 2,6 mmol/l (250 mg/l) i kote ca. -1 m (DNN). Fra kote ca. -1 m (DNN) til ca. -3 m (DNN) ses et mere konstant sulfatindhold i porevandet på mellem 2,1 og 3,1 mmol/l (200 og 300 mg/l). Herunder ses igen et generelt højere men mere varierende sulfatindhold på mellem ca. 3,1 og 4,5 mmol/l (300 og 430 mg/l).

Ud fra ligevægtsberegninger med den geokemiske modelkode PHREEQC vurderes de udtagne vandprøver alle at være undermættede med hensyn til gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{SI} < -0,8$). Dette indikerer, at der ikke findes gips i den kernede zone, og at gipsopløsning i den kernede zone således ikke kontrollerer sulfatkoncentrationen. De høje koncentrationer i toppen af profilet indikerer imidlertid, at der sker udvaskning af sulfat til den mættede zone fra den umættede zone. På grundlag af gasmålinger foretaget i den umættede zone (jf. afsnit 6.3.2) vurderes det ikke sandsynligt, at der sker aktiv pyritoxidation i den umættede zone. De tilsyneladende højere sulfatkoncentrationer i den umættede zone må derfor skyldes, at udvaskning af reaktionsprodukter fra tidligere tiders pyritoxidation ikke er lige så fremskreden i den umættede zone, som i den kernede zone. Det kan på det foreliggende datagrundlag ikke vurderes, hvorvidt udvaskningen af sulfat fra den umættede zone sker, fordi der opløses gips i den umættede zone eller fordi der generelt er højere koncentrationer af sulfat i matrix i den umættede zone.

De relativt lavere koncentrationer af sulfat i porevandet i zonen mellem kote -1 m (DNN) og -3 m (DNN) kan skyldes, at der i denne zone findes relativt større matrixblokke (jf. bilag C), og at sulfat i denne zone således ikke er jævnt fordelt i matrix. Dette bygger på en antagelse om, at den sulfat, der oprindeligt er produceret ved pyritoxidation i denne zone, ikke er diffunderet helt ind i matrix. En anden mulig forklaring på de lavere sulfatkoncentrationer i denne zone kan være, at der grundet større vandflux (zonen udgør den øverste del af den zone, der under etablering af boring 207.3877 blev

identificeret som højtydende) er udvasket en større mængde af den oprindeligt producerede mængde sulfat.

Sammenlignes sulfatkoncentrationerne i porevandet med sulfatkoncentrationen i filtrene i boring 207.3877 (figur 25), ses det, at koncentrationen af sulfat i sprækker og matrix er på nogenlunde samme niveau. Endvidere ses det, at sulfatkoncentrationen i sprækkevandet generelt falder med dybden, hvilket indikerer, at den største mængde sulfat udvaskes i nærområdet til borerne 207.1335 og 207.3877. Dette er i overensstemmelse med den generelle antagelse, at den største pyritoxidation er foregået tæt på boringen, hvorigennem, der er sket barometerånding (Jensen et al., 2003).

Alkalinitet

Alkaliniteten i porevandet er generelt omkring 4,0-4,5 mmol/l, svarende til en bikarbonatkoncentration (HCO_3^-) på mellem ca. 250 og 275 mg/l. I de øverste ca. 1,5 m af det kernede profil ses dog en generelt lavere alkalinitet på omkring 3,3 mmol/l (ca. 200 mg/l bikarbonat; jf. figur 25). Den aftagende alkalinitet mod toppen af det prøvetagede profil afspejler formentlig at den nuværende opløsning af karbonat (magnesiumholdig kalcit) i den umættede zone er mindre end i perioden, hvor der er sket barometerånding i boring 207.1335. Ved barometeråndingen og den deraf følgende pyritoxidation er der tidligere sket forøget opløsning af karbonat i den umættede zone.

Sammenlignes den målte alkalinitet i sprækkevandet med den målte alkalinitet i vandet fra matrix, ses det, at der generelt er en væsentligt højere alkalinitet på op til ca. 6,5 mmol/l (400 mg/l bikarbonat) i vandet udtaget fra sprækkerne. En forklaring på dette kan være, at den væsentlige del af karbonatopløsningen i magasinet foregår i sprækkerne, og at der derved opnås en højere alkalinitet i sprækkerne end i matrix af kalkbjergarten. Det kan dog ikke udelukkes at en del af forklaringen på de lavere målte alkaliniteter i porevandet, kan være, at der er afgasset CO_2 og efterfølgende udfældet lav-magnesium kalcit under håndtering af matrixprøverne i laboratoriet (jf. diskussion nedenfor under "mulige fejlkilder").

Natrium

Koncentrationen af natrium ses at være relativt konstant i porevandet i størstedelen af det kernede profil. Således er natriumkoncentrationen generelt omkring 2-2,4 mmol/l (45-55 mg/l). Dog ses der lavere koncentrationer i den øverste meter af profilet, hvor natriumkoncentrationen er ca. 1,5 mmol/l (35 mg/l). En årsag til de lavere koncentrationer øverst i profilet kan være ionbytning med calcium, der infiltrerer til den mættede zone (jf. nedenfor under "calcium").

Sammenlignes koncentrationen af natrium i det udslyngede porevand med koncentrationen i de etablerede filtre, ses der en generel tendens til at koncentrationen er lavere i sprækkevandet end i porevandet udslynget fra matrix af kalkbjergarten. Forskellen udgør omkring 0,5-1 mmol/l. Den højere koncentration af natrium i matrix er formentlig relateret til, at der p.g.a. andre tørafsætningsforhold end de nuværende, tidligere har infiltreret mere natrium til grundvandsmagasinet. De let forhøjede koncentrationer af natrium i matrix kan i denne sammenhæng forklares ved, at der stadig findes en vis mængde natrium bundet til sedimentet i matrix af kalkbjergarten. Fjernelse af natrium

fra matrix foregår i den nuværende situation formentlig hovedsageligt ved diffusion ud af matrix.

Magnesium

Koncentrationen af magnesium i porevandet i det kernede profil stiger jævnt fra 0,9 mmol/l (ca. 20 mg/l) i toppen af den mættede zone til 1,3 mmol/l (ca. 30 mg/l) i kote -1,25 m (DNN) (jf. figur 26). Fra kote -1,25 m (DNN) til bunden af det kernede profil ses en relativt konstant koncentration af magnesium omkring 1,3 mmol/l (30 mg/l). Den samme tendens ses i magnesiumkoncentrationen i sprækkevandet, og skyldes formentlig en kombination af opløsning af lav-magnesium-kalcit og ionbytning med calcium (jf. nedenfor under "calcium").

Sammenlignes koncentrationen af magnesium i sprækkevandet med koncentrationen af magnesium i det udslyngede porevand ses en generelt højere koncentration af magnesium i sprækkevandet end i matrix. Dette kan skyldes, at der opløses eller tidligere er foregået opløsning af lav-magnesium-kalcit i den umættede zone og/eller i sprækker og at magnesium efterfølgende transporteres ved sprækkestrømning i den mættede zone. En del af den observerede forskel kan dog også skyldes, at der kan have afgasset CO₂ og dermed udfældet lav-magnesium kalcit under håndtering af prøverne ved centrifugeringen (jf. nedenfor under "mulige fejlkilder").

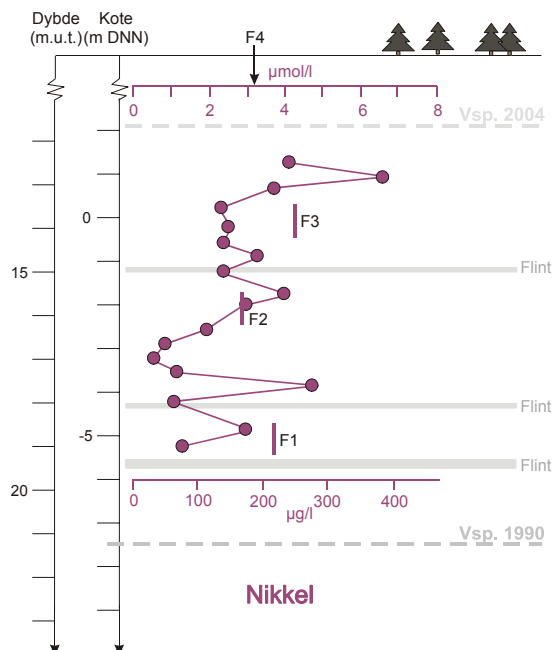
Calcium

Fordelingen af calcium i porevandet i det kernede profil ses at være spejlvendt af fordelingen af natrium og magnesium i profilet (jf. figur 26). Således ses den målte calciumkoncentration at falde fra ca. 5 mmol/l (200 mg/l) i toppen af den mættede zone til under 4 mmol/l (160 mg/l) i kote -2 m (DNN). Dybere i profilet ses et mere varieret indhold af calcium i det udslyngede porevand. De højere calciumkoncentrationer øverst i det viste profil skyldes formentlig, som for sulfat, at der stadig udvaskes reaktionsprodukter fra tidligere tiders pyritoxidation i den umættede zone. Hvorvidt udvaskningen skyldes opløsning af gips i den umættede zone eller blot langsom udvaskning fra matrix, kan ikke vurderes ud fra det foreliggende datagrundlag. Udvasningen af calcium medfører tilsyneladende, at der øverst i det kernede profil sker ionbytning af magnesium og natrium for det udvaskede calcium.

Som for magnesium ses en generelt højere koncentration af calcium i sprækkevandet end i det udslyngede porevand. Ligeledes kan det for calciumfordelingen ikke entydigt fastlægges, i hvor stor en grad de observerede forskelle i koncentrationen mellem sprække og matrix skyldes afgasning af CO₂ under centrifugering af sedimentprøverne i laboratoriet. Som for magnesium er det dog ikke usandsynligt, at der kan være højere koncentrationer af calcium i sprækkevandet på grund af sprækketransport fra zonen, hvor der sker eller er sket den største opløsning af karbonat.

Nikkel

Fordelingen af nikkel i det kernede profil samt i vandet udtaget fra filtrene i boring 207.3877 er vist i figur 27.



Figur 27. Koncentration af nikkel som funktion af dybden i boring 207.3877. Kurver viser vandkemien i det centrifugerede porevand fra kernen. F1, F2 og F3 angiver vandkemien i de tre $\varnothing 25$ mm filtre, mens F4 angiver vandkemien i det centrale $\varnothing 63$ mm filter.

Generelt varierer nikkelkoncentrationen i det kernede profil mere end tilfældet er for hovedionerne diskuteret ovenfor. Således varierer nikkelkoncentrationen mellem $0,5 \mu\text{mol/l}$ ($30 \mu\text{g/l}$) og $6,8 \mu\text{mol/l}$ ($400 \mu\text{g/l}$) (jf. figur 27).

Overordnet ses det, at nikkelkoncentrationen i den kernede zone generelt er væsentligt højere end nikkelkoncentrationen i det oppumpede blandingsvand fra boring 207.1335, der på tidspunktet for udtagning af kernen var omkring $0,75 \mu\text{mol/l}$ ($40\text{--}50 \mu\text{g/l}$). De højeste nikkelkoncentrationer på op til $6,8 \mu\text{mol/l}$ ($400 \mu\text{g/l}$) forekommer øverst i profilet. Herunder ses en zone med relativt konstant nikkelkoncentration omkring $2,5 \mu\text{mol/l}$ (ca. $150 \mu\text{g/l}$) fra kote $+0,2$ m (DNN) til kote -2 m (DNN). Under denne zone falder nikkelkoncentrationen til $0,5 \mu\text{mol/l}$ ($30 \mu\text{g/l}$) i kote $-3,2$ m (DNN), og stiger igen dybere i profilet til mellem $1,7$ og $3,4 \mu\text{mol/l}$ (100 og $200 \mu\text{g/l}$).

Hvorvidt de højere nikkelkoncentrationer i toppen af profilet skyldes udvaskning fra den umættede zone, som det vurderes at være tilfældet for sulfat og calcium, kan ikke siges med sikkerhed.

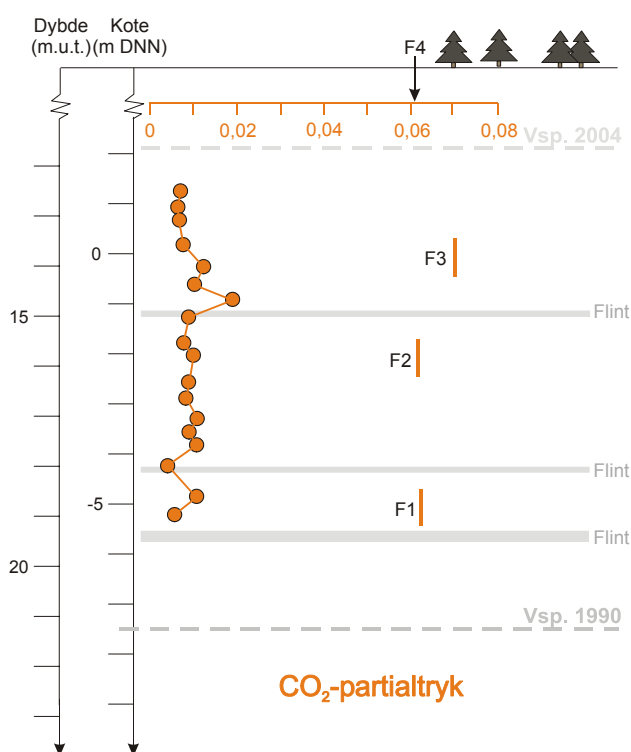
Årsagen til de lave nikkelkoncentrationer omkring kote -3 m (DNN) kan være, at der i denne del af det kernede profil findes relativt større matrixstykker (jf. bilag C), og at frigivet nikkel fra tidligere tiders pyritoxidation ikke i samme grad har kunnet diffundere helt ind i matrix, som tilfældet er i den øvrige del af profilet (jf. også ovenfor under "sulfat"). Zonen med lave nikkelkoncentrationer er dog ikke umiddelbart sammenfaldende med zonen med lave sulfatkoncentrationer, og en anden mulig forklaring kan være, at indholdet af nikkel i den oprindelige pyrit i denne zone har været lavere end

i den øvrige del af profilet. I perioden fra 1997-1998 var vandspejlet ved boring 207.1335 kortvarigt afsænket til kote ca. -2,5 m (DNN) for igen i slutningen af 1990'erne at blive hævet gradvist til det nuværende niveau (jf. figur 11). Forskellen i nikkelkoncentrationen kan derfor også skyldes, at der er sket større udvaskning i zonen under kote -2,5 m (DNN) end over denne kote, hvor der i slutningen af 1990'erne har været risiko for fornyet primær frigivelse ved pyritoxidation. En mere præcis fastlæggelse af den egentlige årsag til de lavere nikkelkoncentrationer i denne zone vil dog kræve mere detaljerede studier.

Sammenlignes koncentrationerne af nikkel i porevandet med koncentrationerne i sprækkevandet (jf. figur 27) ses der nogenlunde overensstemmende koncentrationer. I det øverste filter (F3) ses der dog en noget højere koncentration af nikkel i sprækkevandet end i det uslyngede porevand. Dette skyldes formentlig sprækketransport fra den ovenliggende zone med meget høje nikkelkoncentrationer.

Mulige fejlkilder

CO₂ partialtrykket i vand udtaget henholdsvis fra de nyetablerede filtre i boring 207.3877 (sprækkevand) og i vand udslynget ved centrifugering i CO₂ partialtryk er beregnet med den geokemiske modelkode PHREEQC på grundlag af den øvrige vandkemi i det prøvetagede vand. Som beskrevet i afsnit 5.2.3 er sprækkevandprøver udtaget og analyseret i felten, mens porevandsprøver er udslynget og analyseret i laboratoriet.



Figur 28. Beregnet CO₂-partialtryk som funktion af dybden i boring 207.3877. Kurver viser data for det centrifugerede porevand fra kernen. F1, F2 og F3 angiver vandkemi i de tre ø25 mm filtre, mens F4 angiver vandkemi i det centrale ø63 mm filter. CO₂-partialtrykket er beregnet med PHREEQC ud fra den målte alkalinitet og pH i vandprøverne.

Af figur 28 ses det, at det beregnede CO₂ partialtryk i sprækkevandet varierer mellem 7% i det øverste filter og 6 % i det nederste filter. Dette svarer nogenlunde til det nuværende målte CO₂ partialtryk i den umættede zone på 5% (jf. afsnit 6.3.2).

I modsætning til sprækkevandet ses CO₂ partialtrykket i matrixvandet generelt at være mellem 1 og 2 %. Dette kan meget vel være tilfældet i feltsituationen, hvis CO₂ partialtrykket i matrix er begrænset af diffusion og/eller opløsning af lav-magnesium kalcit på grænsefladen mellem sprække og matrix. Trods dette er der dog, som nævnt tidligere, en vis sandsynlighed for, at der i laboratoriet under centrifugering af prøverne, er afgasset en mængde CO₂ og som følge heraf udfældet lav-magnesium kalcit før analyse for indholdet af kationer i porevandet. Hvor stor en mængde kalcit, der kan have udfældet under centrifugeringen, kan ikke siges med sikkerhed, men antages det som et groft skøn, at CO₂ partialtrykket i matrix i virkeligheden er 5%, kan det beregnes med PHREEQC, at udfældning af kalcit maksimalt kan have forårsaget en fejl på bestemmelsen af calciumkoncentrationen på 10-15 %.

Da det vurderes sandsynligt, at der kan udfælde nikkel sammen med kalcitten, vurderes det tilsvarende, at nikkelkoncentrationen i matrixvandet (figur 27) kan være undervurderet med mellem 10 og 15 %.

Sammenfattende om vandkemi i relation til nikkelfrigivelse

Sammenfattende ses det ud fra de vandkemiske resultater fra den nyetablerede boring 207.3877, at der i den kernede zone, som tidligere har været umættet og påvirket af pyritoxidation, stadig findes forhøjede koncentrationer af reaktionsprodukter fra pyritoxidationen.

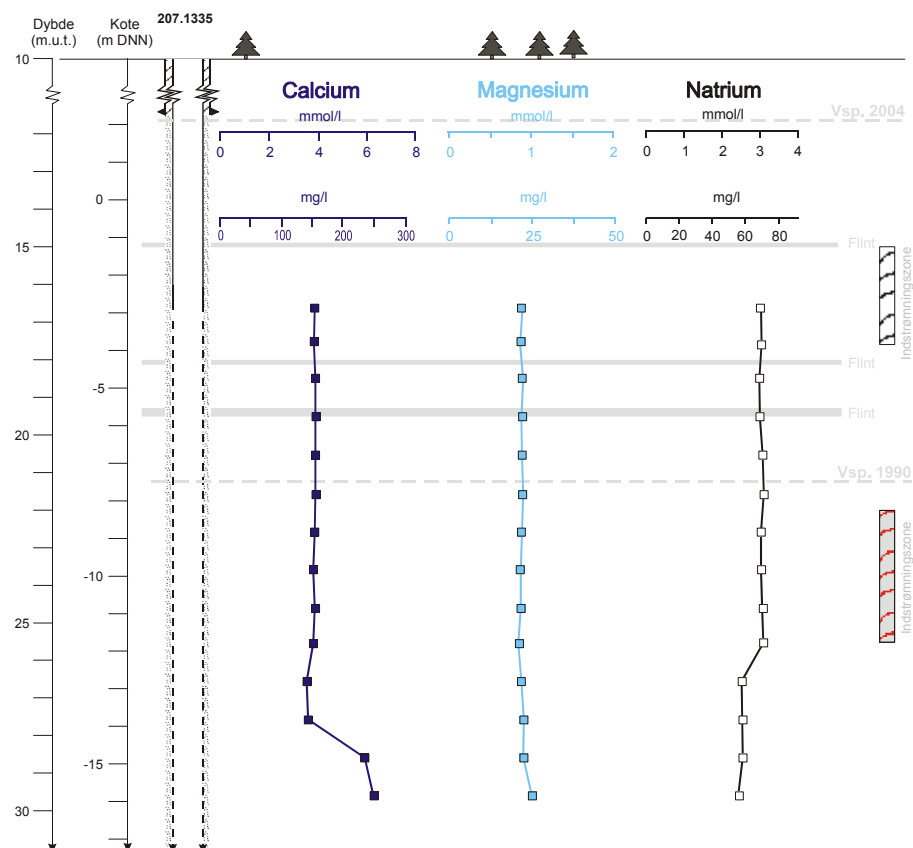
Således er nikkelkoncentrationen i den nu druknede zone generelt omkring 2,5 µmol/l (ca. 150 µg/l) og i toppen af den mættede zone op til 6,8 µmol/l (400 µg/l). I den kernede zone ses ligeledes forhøjede sulfatkoncentrationer på op til over 4 mmol/l (ca. 400 mg/l) og calciumkoncentrationer på op til 5 mmol/l (200 mg/l).

Både nikkel-, sulfat- og calciumkoncentrationen er højest øverst i det kernede profil, hvilket indikerer at koncentrationen af disse stoffer er højere i porevandet i den umættede zone. Det vurderes, at den tilsyneladende forskel i koncentrationer i henholdsvis den umættede og nyligt mættede zone, skyldes, at der er sket en større udvaskning ved horisontal strømning i den mættede zone efter vandspejlet blev hævet ved kildepladsen i midten af 1990'erne.

6.3.3.2 Vandkemi i indvindingsboring 207.1335

Kationer

I figur 29 er vist indholdet af kationer som funktion af dybden i de fluxintegrerede vandprøver i boring 207.1335. Endvidere er vist niveauet for det lavest registrerede vandspejl i boringen (Vsp. 1990, figur 29).



Figur 29. Koncentration af kationer i fluxintegrerede vandprøver fra boring 207.1335. Pumpen, der genererede tilstrømning til boringen var under prøvetagningen placeret ca. 16 m.u.t. i kote ca. -2,2 m (DNN). De viste flintbånd er flintbånd identificeret i kernen udtaget fra boring 207.3877.

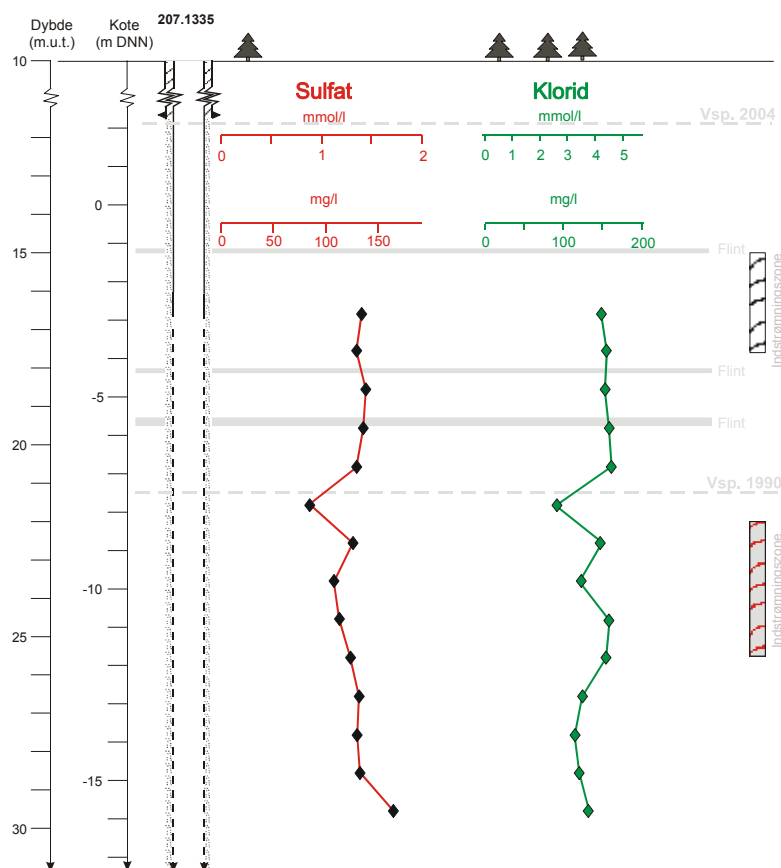
Af figur 29 ses det, at indholdet af kationer er relativt konstant i det prøvetagede interval, og det antages således, at der ikke forekommer væsentlige ændringer i koncentrationen af kationer i det indstrømmende vand til boringen.

Sammenlignes koncentrationen af kationer i boring 207.1335 med koncentrationen af kationer i boring 207.3877 (figur 29) ses det, at calcium- og magnesiumkoncentrationerne på henholdsvis ca. 3,9 mmol/l (155 mg/l) og 0,9 mmol/l (22 mg/l) er lavere end de tilsvarende gennemsnitlige calcium- og magnesiumkoncentrationer i sprækkevandet fra boring 207.3877, som er henholdsvis 5,4 mmol/l (215 mg/l) og 1,6 mmol/l (38 mg/l). Omvendt ses der i boring 207.1335 en højere natriumkoncentration på ca. 3 mmol/l (70 mg/l) sammenlignet med en gennemsnitlig natriumkoncentration i sprækkevandet i boring 207.3877 på 1,4 mmol/l (33 mg/l).

Forskellene skyldes formentlig, at vandet, der strømmer i den øverste del af den mættede zone (repræsenteret ved vandprøverne fra boring 207.3877), i højere grad er påvirket af den tidligere pyritoxidation (og dermed større karbonatopløsning), end tilfældet er for zonen, hvor der sker størst indstrømning til boring 207.1335 (kote -8 m (DNN) til kote -12 m (DNN)).

Anioner

Figur 30 viser koncentrationen af henholdsvis klorid og sulfat i de fluxintegrerede vandprøver fra boring 207.1335.



Figur 30. Koncentration af sulfat og klorid i fluxintegrerede vandprøver fra boring 207.1335. Pumpen, der genererede tilstrømning til boringen var under prøvetagningen placeret ca. 16 m.u.t. i kote ca. -2,2 m (DNN). De viste flintbånd er flintbånd identificeret i kernen udtaget fra boring 207.3877.

Af figur 30 ses det, at sulfat- og kloridkoncentrationen varierer mere med dybden i boring 207.1335, end tilfældet er for kationerne (jf. figur 29). På trods af lokale små variationer kan fordelingen af sulfat og klorid med dybden overordnet inddeles i tre zoner:

1. Fra bunden af det prøvetagede interval til kote ca. -12 m (DNN) er sulfatkoncentrationen gennemsnitligt ca. 1,35 mmol/l (130 mg/l) og kloridkoncentrationen omkring 3,4 mmol/l (125 mg/l).
2. Mellem kote -12 m (DNN) og kote -8 m (DNN) ses generelt lavere sulfatkoncentrationer og højere kloridkoncentrationer. Sulfatkoncentrationen er i denne zone i gennemsnit ca. 1,2 mmol/l (115 mg/l), mens kloridkoncentrationen varierer mellem ca. 4 mmol/l (140 mg/l) og 4,6 mmol/l (160 mg/l).
3. Fra kote -8 m (DNN) til toppen af det prøvetagede interval i kote -3 m (DNN) ses en zone, hvor sulfatkoncentrationen gennemsnitligt er ca. 1,4 mmol/l (135 mg/l) mens kloridkoncentrationen i gennemsnit er ca. 4,3 mmol/l (150 mg/l). Kloridkoncentrationen svarer således omtrent til kloridkoncentrationen i den underliggende zone 2.

Sammenlignes klorid- og sulfatkoncentrationerne i boring 207.1335 med de målte klorid- og sulfatkoncentrationer i sprækkevandet i boring 207.3877 (jf. figur 25), ses der et generelt højere indhold af sulfat i boring 207.3877, mens det højeste indhold af klorid ses i boring 207.1335. Den generelle stigning i sulfatkoncentrationen mod toppen af det prøvetagede interval i boring 207.1335 skyldes formentlig, at der ved pumpning trækkes vand til boringen fra den zone, der er repræsenteret i det kernede profil i boring 207.3877.

Som vist i figur 30 er det vurderet ud fra flowloggen af boring 207.1335, at den største tilstrømning til boringen sker i intervallet mellem kote -8 m (DNN) og -12 m (DNN). Endvidere er det ud fra flowloggen udført i dette studie vurderet, at der i dybden for blindrørets afslutning/filtertoppen i kote -3 m (DNN) tillige kan forekomme en vis tilstrømning til boringen. Dette svarer til zonen, hvor det under etablering af boring 207.3877 blev vurderet, at der sker en væsentlig vandføring. Indstrømningsfordelingen mellem disse to zoner kan ved en simpel massebalancebetragtning for de ”konservative” ioner sulfat og klorid vurderes ud fra den observerede kemi under antagelse af:

1. at tilstrømningsbidrag fra øvrige dele af magasinet til boring 207.1335 er minimale.
2. at vandkemien i vand, der tilstrømmer til boringen i toppen af filtret, svarer til den observerede vandkemi i den nederste del af den kernede zone i boring 207.3877.

Resultatet af en sådan simpel massebalanceberegning er vist i tabel 9.

Tabel 9. Vurdering af tilstrømningsbidrag til boring 207.1335, baseret på simple massebalancebetragtninger for sulfat og klorid.

Parameter	Koncentration i indstrømningszone (mg/l)		Bidrag fra indstrømningszone (%)		Koncentration i blandingsvand (mg/l)	
	Nederste ¹⁾	Øverste ²⁾	Nederste ¹⁾	Øverste ²⁾	Beregnet	Målt ³⁾
Sulfat	100	270	80	20	134	134
Klorid	150	120	80	20	144	147

¹⁾ Intervallet fra kote -8 til -12 m DNN i boring 207.1335. Koncentrationer for denne zone er skønnet fra figur 30

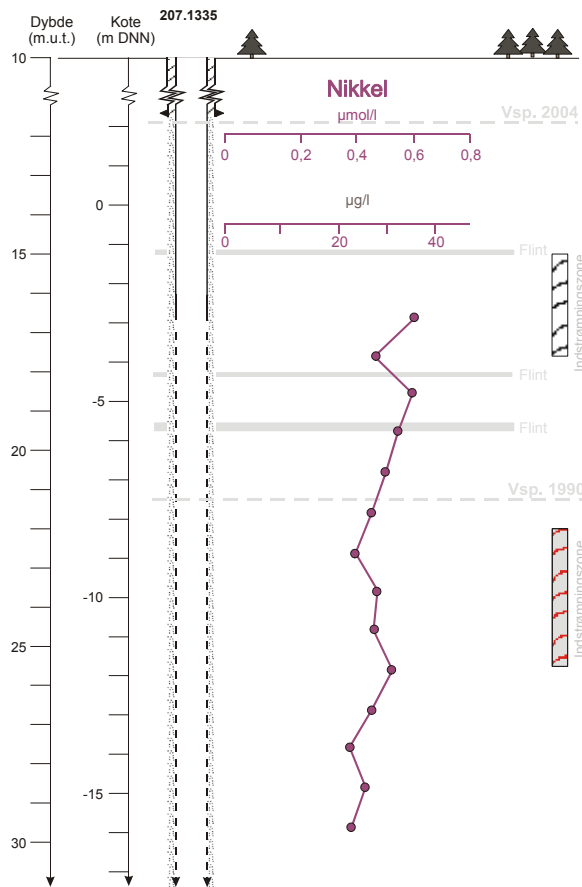
²⁾ Indstrømningszonen ved filtertoppen i kote ca. -3 m DNN. Koncentrationer for denne zone er skønnet ud fra de målte koncentrationer i filter 1 og 2 i boring 207.3877 (F1 og F2, figur 25)

³⁾ Koncentration i den øverste fluxintegrerede vandprøve i boring 207.1335.

Som det ses af tabellen, vurderes det på grundlag af disse massebalanceberegninger, at ca. 80% af det tilstrømmende vand tilføres boring 207.1335 i zonen mellem kote -8 m (DNN) og -12 m (DNN), mens der tilføres ca. 20% fra zonen over filtrets top. Det skal bemærkes at de udførte massebalanceberegninger udgør et konservativt skøn.

Nikkel

Nikkelkoncentrationen i de fluxintegrerede vandprøver fra boring 207.1335 er i figur 31 afbildet som funktion af dybden i boringen.



Figur 31. Koncentration af nikkel i fluxintegrerede vandprøver fra boring 207.1335. Pumpen, der genererede tilstrømning til boringen var under prøvetagningen placeret ca. 16 m.u.t. i kote ca. -2,2 m (DNN). De viste flintbånd er flintbånd identificeret i kernen udtaget fra boring 207.3877.

Af figur 31 ses det, at nikkelkoncentrationen generelt stiger fra 0,38 µmol/l (22 µg/l) i bunden af det prøvetagede interval til 0,61 µmol/l (36 µg/l) i blandingsvandprøven i toppen af filtret. I intervallet mellem kote -9 m (DNN) og -13 m (DNN) ses dog relativt konstante nikkelkoncentrationer omkring 0,45 µmol/l (27 µg/l).

De generelt forhøjede nikkelkoncentrationer i det prøvetagede interval indikerer, at vandet, der strømmer til boringen, selv i stor dybde er påvirket af udvaskning af nikkel fra perioden, hvor der forekom intensiv vandindvinding ved Brøndbyøster, og hvor vandspejlet var afsænket til kote -7,5 m (jf. kapitel 4). Endvidere indikerer stigningen i koncentrationen mod toppen af det prøvetagede interval, at den resulterende nikkelkoncentration i blandingsvandet i boringen er påvirket af de høje nikkelkoncentrationer, der findes i den zone, der svarer til den kernede zone i boring 207.3877.

Det er sandsynligt, at nikkelkoncentrationen i den tidligere umættede zone umiddelbart over kote -7,5 m (DNN) har været af samme størrelsesorden som de observerede nikkelkoncentrationer i boring 207.3877. Antages dette, indikerer resultaterne fra de fluxintegrerede vandprøver, at der er sket en udvaskning af den mængde nikkel, der har været frigivet ved pyritoxidation i

perioden, hvor vandspejlet var afsænket til kote -7,5 m (DNN). Dette ses af, at den nuværende nikkelkoncentration i den nederste indstrømningszone (mellem kote -8 m DNN og -12 m DNN) er omkring 0,45 $\mu\text{mol/l}$ (27 $\mu\text{g/l}$). Til sammenligning er nikkelkoncentrationen i den nyligt druknede zone, svarende til den kernede del af boring 207.3877, i gennemsnit ca. 3,4 $\mu\text{mol/l}$ (200 $\mu\text{g/l}$).

Såfremt det kan antages, at der i zonen lige over kote -7,5 m (DNN), på tidspunktet hvor vandspejlet blev hævet, var en nikkelkoncentration på ca. 3,4 $\mu\text{mol/l}$ (200 $\mu\text{g/l}$), har det taget ca. 15 år at nedbringe nikkelkoncentrationen til omkring 10 % af den oprindelige nikkelkoncentration.

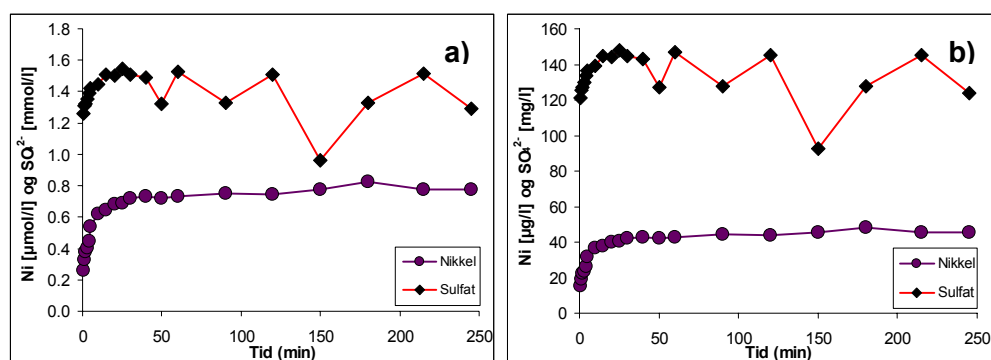
Vurderet ud fra koncentrationen af nikkel i de to nederste filtre (F1 og F2) i boring 207.3877, er nikkelkoncentrationen i det vand, der strømmer til boring 207.1335 ved filtertoppen ca. 3,4 $\mu\text{mol/l}$ (200 $\mu\text{g/l}$; jf. figur 27). Vurderet ud fra de fluxintegrerede vandprøver i boring 207.1335 (figur 31) er nikkelkoncentrationen i vandet i indstrømningszonen mellem kote -8 m (DNN) og -12 m (DNN) på ca. 0,43 $\mu\text{mol/l}$ (25 $\mu\text{g/l}$). Benyttes disse nikkelkoncentrationer sammen med de estimerede indstrømningsfordelinger fra tabel 9, kan den resulterende koncentration af nikkel i blandingsvandet i boring 207.1335 beregnes til 1,0 $\mu\text{mol/l}$ (60 $\mu\text{g/l}$). Sammenlignet hermed er nikkelkoncentrationen i den øverste fluxintegrerede vandprøve fra boring 207.1335 på 0,61 $\mu\text{mol/l}$ (36 $\mu\text{g/l}$). Det lavere målte nikkelindhold indikerer, at nikkelkoncentrationen i det vand, der strømmer til boring 207.1335 ved filtertoppen, er lavere end de i beregningerne anvendte 3,4 $\mu\text{mol/l}$ (200 $\mu\text{g/l}$). Benyttes i stedet en nikkelkoncentration for denne zone på 1,7 $\mu\text{mol/l}$ (100 $\mu\text{g/l}$) fås en beregnet nikkelkoncentration i blandingsvandet i boring 207.1335 på 0,68 $\mu\text{mol/l}$ (40 $\mu\text{g/l}$), hvilket svarer omtrent til det målte nikkelindhold. På grundlag af disse beregninger, må det antages, at nikkelkoncentrationen i det vand, der strømmer til boring 207.1335 ved filtertoppen er omkring 1,7 $\mu\text{mol/l}$ (100 $\mu\text{g/l}$). Betragtes nikkelkoncentrationen i matrixvandet fra boring 207.3877 for den tilsvarende zone (svarende til zonen mellem de to flintbånd i henholdsvis kote -1,25 m (DNN) og -4,25 m (DNN); figur 27), ses der da også en væsentligt større variation i nikkelindholdet, end hvad der umiddelbart kan vurderes ud fra vandprøverne fra filtret (F2) placeret i denne zone (jf. figur 27). Nikkelindholdet i matrixvandet i denne zone varierer således fra 0,34 $\mu\text{mol/l}$ (20 $\mu\text{g/l}$) til 3,7 $\mu\text{mol/l}$ (220 $\mu\text{g/l}$).

Sammenholdes resultaterne af nikkelanalyserne fra henholdsvis boring 207.1335 og boring 207.3877, kan det konstateres, at den lokale hydrogeologi omkring boring 207.1335 har stor betydning for den resulterende nikkelkoncentration i blandingsvandet, der indvindes fra boringen. Specielt af betydning for den resulterende nikkelkoncentration er indholdet af nikkel i det vand, der strømmer til boringen ved filtrets top, selv om bidraget til den totale indstrømning til boringen fra denne zone kun er 20%. Som følge af de ovenfor udførte beregninger vurderes det endvidere, at bidraget fra zonen med de højeste nikkelkoncentrationer over det øverste flintlag i kote -1,25 m (DNN) (jf. figur 27) er minimalt.

6.3.3.3 Resultater fra prøvepumpning

Målte nikkel- og sulfatkoncentrationer i blandingsvandprøver udtaget under prøvepumpningen af boring 207.1335 er i figur 32 afbildet som funktion af tiden siden pumpestart. Ved prøvepumpningen er der pumpet med en

konstant ydelse på ca. 16 m³/t. Da vandmængden i filtret udgør ca. 0,8 m³ er voluminet af vand i filtret således udskiftet efter ca. 3-4 min pumping.



Figur 32. Koncentration af nikkel og sulfat i blandingsvand fra boring 207.1335 under prøvepumpning. Koncentrationerne er afbildet som funktion af tiden i a) µmol/l (nikkel) og mmol/l (sulfat), og b) µg/l (nikkel) og mg/l (sulfat).

Af figur 32 ses det, at nikkelkoncentrationen ved prøvepumpningens start er under grænseværdien på 0,34 µmol/l (20 µg/l), men at der sker en hurtig stigning til koncentrationer væsentligt over denne. Således er nikkelkoncentrationen efter blot 10 min pumpning på 0,61 µmol/l (37 µg/l) og stabiliseres efter ca. 90 min pumpning omkring 0,77 µmol/l (45 µg/l). Denne udvikling af nikkelkoncentrationen underbygger den tidligere antagelse om, at der under pumpning i boring 207.1335 sker tilstrømning af vand til filtret i boringen fra zonen mellem flintlagene i henholdsvis kote -1,25 m (DNN) og -4,25 m (DNN). Det lave indhold af nikkel ved prøvepumpningens start indikerer, at der uden pumpning i boringen kan ske internt flow fra zonen med lave nikkelkoncentrationer til zonen med højere nikkelkoncentrationer.

De lave nikkelkoncentrationer der ses i blandingsvandet ved prøvepumpningens start indikerer endvidere, at der på sigt er potentiale for at opnå nikkelkoncentrationer under grænseværdien på 0,34 µmol/l (20 µg/l) i blandingsvandet fra boring 207.1335.

Det ses, at det stabile koncentrationsniveau for nikkel ved afslutning af prøvepumpningen er højere (ca. 0,17 µmol/l ~ 10 µg/l), end hvad der blev målt i boring 207.1335 ved den fluxintegrerede prøvetagning (jf. afsnit 6.3.3.2). Årsagen hertil er uklar, men hænger formentlig sammen med, at der ved prøvepumpningen er pumpet med en højere ydelse end ved den fluxintegrerede prøvetagning.

Udviklingen i sulfatkoncentrationen under prøvepumpningen ses at have omtrent samme forløb som beskrevet for nikkel (jf. figur 32). Initielt er sulfatkoncentrationen således 1,25 mmol/l (120 mg/l), men denne stiger som følge af oppumpningen til et relativt konstant niveau på 1,5 mmol/l (145 mg/l). Det mere svingende sulfatindhold ved højere pumpetider kan ikke umiddelbart forklares.

6.4 Nikkel frigivelse fra karbonatbjergarter

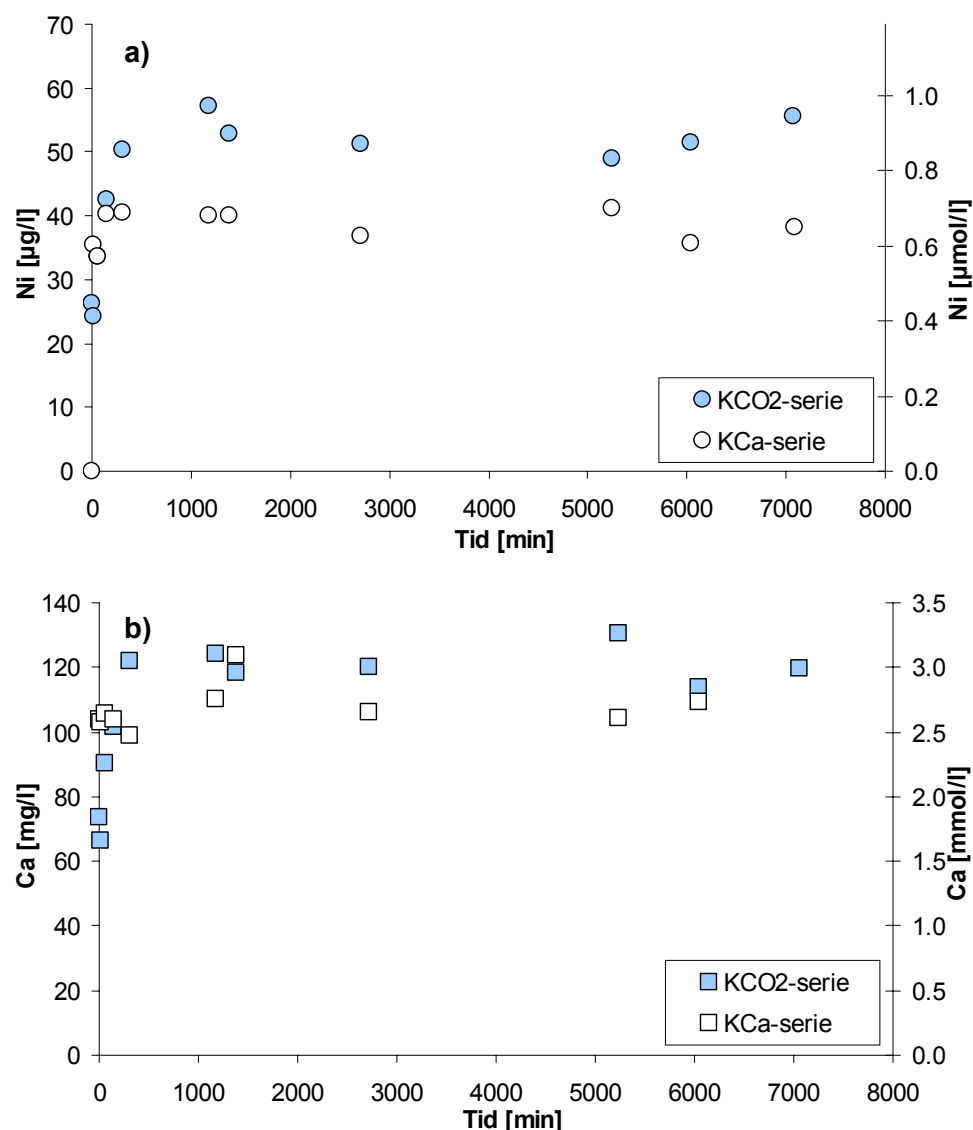
I dette afsnit beskrives resultaterne af de udførte laboratorieforsøg med sediment udtaget fra det kernede profil i boring 207.3877. Hvor der ikke er nævnt andet i teksten er forsøgene udført med sediment fra kote ca. -0,93 m

(DNN), hvor det udslyngede porevand har en nikkelkoncentration på ca. 3,4 $\mu\text{mol/l}$ (200 $\mu\text{g/l}$) (jf. figur 27).

6.4.1 Kinetikforsøg

Kinetikforsøgene er udført med henblik på at vurdere kinetikken forbundet med frigivelse af nikkel fra de naturligt nikkelforurenedede karbonatprøver. Kinetikforsøgene er udført i en periode på op til 118 timer ved et CO_2 partialtryk på 2,5 %. Der er, som beskrevet i afsnit 5.3.2, udført to typer af kinetikforsøg. Den ene type af forsøg er udført ved tilsætning af stamopløsning, der initielt er mættet med kalcit inden tilsætning til batchene (KCa – serie). I denne type af forsøg antages det, at der kun foregår frigivelse af nikkel ved desorption. Den anden type af forsøg er udført med stamopløsning, der, forud for tilsætning til batchene med naturlige sedimenter, er bragt i ligevægt med forskellige CO_2 -partialtryk, men ikke med kalcit (KCO_2 – serie). Frigivelse af nikkel antages i denne forsøgsrække at foregå både ved desorption og opløsning af karbonat.

I figur 33a er vist nikkelkoncentrationen i vandfasen i batchene som funktion af tiden i kinetikforsøgene. Figur 33b viser den tilsvarende vandige calciumkoncentration i batchene.



Figur 33. Koncentration af a) nikkel og b) calcium som funktion af tiden i batch-frigivelsesforsøg udført med sediment fra kote ca. -0,93 m (DNN) i boring 207.3877. KCO₂-serie angiver forsøg med tilsætning af MilliQ-vand i ligevægt med fem forskellige CO₂-partialtryk tilsat batchene. KCa-serie angiver forsøg med tilsætning af kalkmættet vand i ligevægt med fem forskellige CO₂-partialtryk tilsat batchene.

Resultaterne fra kinetikforsøgene viser, at der i batchene, hvor der tilsættes kalkmættet stamopløsning (KCa – serie) fastholdes en relativt konstant koncentration af calcium på omkring 2,62 mmol/l (105 mg/l) gennem hele forsøget (fig 33b). Dette tages som udtryk for, at opløsningen af karbonat i dette forsøg er minimal, og at den mængde nikkel, der frigives ved dette forsøg, hovedsageligt frigives ved desorption.

I modsætning til KCa-serien stiger calciumkoncentrationen i forsøget, hvor der tilsættes vand, der ikke er mættet med kalcit (KCO₂ –serie), fra under 0,05 mmol/l (det målte indhold i stamopløsningen) til omkring 3 mmol/l (120 mg/l) i løbet af de første 300 min. af forsøget. I den resterende forsøgsperiode er calciumkoncentrationen relativt konstant omkring denne værdi. Tilsætningen af CO₂-holdig stamopløsning medfører således, at der opløses karbonat i batchene, og det antages, at nikkel frigivet ved disse forsøg, frigives både ved desorption og opløsning af karbonat.

Af figur 33a ses det, at der både frigives nikkel i forsøgene, hvor det er tilstræbt, at der ikke opløses karbonat og i forsøgene, hvor der opløses karbonat. Dette indikerer, at en stor del af den sedimentbundne nikkel relativt nemt kan mobiliseres ved desorption fra sedimentet. I forsøgene er desorptionen formentlig forårsaget af ionbytning med calciumioner.

Sammenlignes den tidlige udvikling i nikkelkoncentrationen fra de to typer af forsøg, ses det, at frigivelse ved desorption af nikkel tilsyneladende foregår hurtigere end frigivelse forårsaget af opløsning af karbonatminerale i de naturlige sedimentprøver. Således ses det, at den vandige nikkelkoncentration i forsøgene, hvor der ikke opløses karbonat (KCa-serie, figur 33a) stabiliseres omkring $0,68 \mu\text{mol/l}$ ($40 \mu\text{g/l}$) allerede efter ca. 150 min reaktion med den tilsatte stamopløsning. Til sammenligning blev det ved sorptionsforsøgene vist at sorption til de anvendte sedimentprøver foregik inden for et tidsrum af to timer. Det må derfor antages, at kinetikken forbundet med henholdsvis sorption og desorption er sammenlignelig.

Betragtes udviklingen i den vandige nikkelkoncentration for forsøgene, hvor der opløses karbonat i batchene (KCO_2 -serie, figur 33a), ses det, at der først opnås en stabil vandig nikkelkoncentration på omkring $0,89 \mu\text{mol/l}$ ($52 \mu\text{g/l}$) efter ca. 300 min. reaktion med den tilsatte stamopløsning. En reaktionstid på 300 min. svarer til tidspunktet, hvor der, bedømt ud fra udviklingen i calciumkoncentrationen, opnås ligevægt med den naturlige karbonat i batchene. Dette indikerer, at nikkel i forsøget frigives som følge af, at der opløses karbonat i batchene. Det højere niveau for nikkelkoncentrationen, der nås i denne forsøgsrække, kan derfor umiddelbart tolkes som værende et udtryk for, at der findes nikkel bundet i krystalstrukturen i de naturligt nikkelforureneede karbonatminerale, og at en del af denne nikkel frigives ved den milde opløsning med CO_2 -holdigt ($2,5\% \text{CO}_2$) vand.

Den ligefremme tolkning foretaget ovenfor er behæftet med en vis usikkerhed. Det er således ved sorptionsforsøgene fundet, at sorptionsligevægt indtræder efter allerede to timer (jf. afsnit 6.1.2). Sammenlignet hermed er varigheden af frigivelsesforsøget på 118 timer, hvorfor det er sandsynligt, at der i batchene, hvor der i løbet af de første 300 min. opløses karbonat, efterfølgende optræder en sorptionsligevægt. Den ca. 20% højere stabile nikkelkoncentration, der opnås i KCO_2 -serien, kan i denne sammenhæng tolkes som et resultat af, at der i denne forsøgsrække opnås en calciumkoncentration, der er ca. 20% højere end tilfældet er for KCa-serien (jf. figur 33).

Den tidlige opløsning af det opnåede datasæt er ikke tilstrækkelig til at identificere, om der i KCO_2 -forsøgsrækken først frigives nikkel ved karbonatopløsning og efterfølgende sorberes en del af den frigivne nikkel. Det kan således ud fra kinetikforsøgene ikke entydigt bestemmes om det højere niveau for nikkelkoncentrationen, der opnås i forsøgene, hvor der opløses karbonat i batchene, er et reelt udtryk for, at der findes nikkel bundet i krystalstrukturen i de naturligt nikkelforureneede karbonatminerale eller om disse blot er betinget af den højere calciumkoncentration i forsøgene.

Overordnet viser kinetikforsøgene dog, at der, uanset om der opløses på karbonatfasen eller ej, er potentiale for at mobilisere en væsentlig del af den sedimentbundne mængde nikkel.

6.4.2 Frigivelse og varierende calciumkoncentration

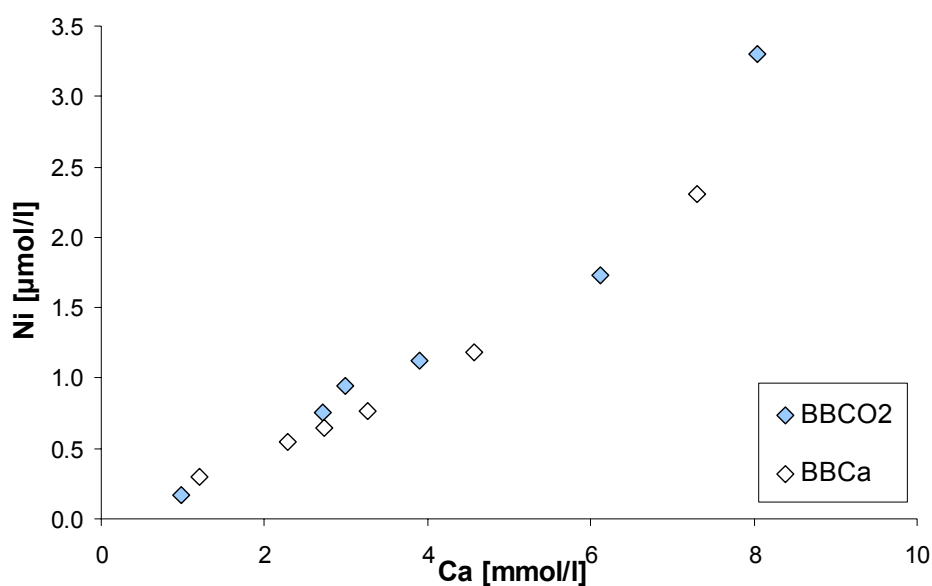
Som for kinetikforsøgene beskrevet i afsnit 6.4.1 er der til forsøgene med nikkelfrigivelse ved varierende calciumkoncentration udført to forsøgsrækker.

I den ene forsøgsrække (BBCa) er batchene tilsat kalkmættet stamopløsning ved et givent CO_2 -partialtryk, således at kalkopløsning så vidt muligt er undgået. Calciumanalyser af henholdsvis stamopløsning og vandet fra reaktionsbatchene ved afslutning af forsøgene viser en forskel, der generelt er mellem 0 og 7 %, hvilket er inden for analyseusikkerheden (ca. 5-10 %). Det vurderes på dette grundlag, at opløsning/udfældning af karbonat kan antages at være undgået i disse forsøg.

I den anden forsøgsrække er der til batchene tilsat MilliQ-vand med et givent CO_2 -partialtryk, således at der er sket opløsning af karbonat i selve batchene.

Forsøgene er designet på ovenstående måde for at vurdere, om der ved opløsning af den naturlige karbonat kan frigives mere nikkel end ved en simpel ionbytning med calcium. Herunder er formålet med forsøgene også at vurdere om binding af nikkel til de naturlige karbonatprøver er en reversibel proces.

Resultaterne fra de to forsøgsrækker er afbildet i figur 34, som nikkellkoncentrationen i vandfasen som funktion af calciumkoncentrationen i vandfasen ved forsøgets afslutning.



Figur 34. Koncentration af nikkel som funktion af calciumkoncentrationen efter fem døgn's reaktionstid. Forsøgene er udført med sediment fra kote ca. -0,93 m (DNN) i boring 207.3877. BBCO₂-serie angiver forsøg med MilliQ-vand tilsat batchene. BBCa-serie angiver forsøg med kalkmættet vand tilsat batchene.

Som det ses af figur 34 er der ikke nogen væsentlig forskel i den frigivne mængde nikkel ved de to typer af forsøg, og den nærværende lineære sammenhæng mellem calciumkoncentrationen og nikkellkoncentrationen tyder på, at det er den vandige calciumkoncentration, der overordnet er styrende for, hvor stor en mængde nikkel, der kan frigives fra det naturlige

kalksediment. Som diskuteret i afsnit 6.4.1 kan det ikke udelukkes, at der initielt i forsøgene med karbonatopløsning (BBCO_2 -serien) sker en større frigivelse af nikkel, men såfremt dette er tilfældet, opstår der tilsyneladende efterfølgende en hurtig sorptionslignevægt, der betinger den endelige nikkelkoncentration i vandfasen.

Den tydelige sammenhæng mellem nikkelfrigivelse og den vandige calciumkoncentration, som fremgår af figur 34, indikerer, at nikkelfrigivelse fra det naturlige kalksediment, i lighed med sorption af nikkel til naturligt kalksediment, kan beskrives kvalitativt med en simpel nikkel-calcium ionbytningsmodel (jf. afsnit 6.2). Dette er under antagelse af, at nikkelsorptionen er reversibel.

For at vurdere om ovenstående er tilfældet, er der med udgangspunkt i den i afsnit 6.2 opstillede operative model for nikkelsorption udført modelberegninger til beskrivelse af de udførte nikkelfrigivelsesforsøg. Modelberegningerne er udført i to trin:

- 1) Et trin, hvor den i feltsituationen sedimentbundne mængde nikkel og calcium beregnes ud fra de vandige nikkel- og calciumkoncentrationer.
- 2) Et trin, hvor selve laboratorieforsøget simuleres, og de resulterende vandige nikkel- og calciumkoncentrationer beregnes.

I begge trin er sedimentets kationbytningskapacitet (CEC) estimeret ud fra sedimentets N_2 -BET overfladeareal. Dette er gjort på grundlag af de tilsyneladende sammenhænge mellem disse to parametre, der blev observeret under opstilling af den operative model i afsnit 6.2. Der er en vis usikkerhed forbundet med dette estimat, idet der dels ikke findes nogen direkte målinger af det anvendte sediments N_2 -BET overfladeareal (jf. tabel 8) og dels ikke nødvendigvis er det samme forhold mellem CEC og N_2 -BET overfladeareal for sedimentet ved Brøndby, som for det anvendte sediment til sorptionsforsøgene.

Udover ovenstående usikkerheder forbundet med estimatet af sedimentets CEC og antagelsen om reversibilitet, er de væsentligste usikkerheder ved den opstillede model forbundet dels med den anvendte calcium- og nikkelkoncentration for feltsituationen og dels med, at ionbytning med andre kationer (eksempelvis magnesium) negligeres i modellen.

Calciumkoncentrationen varierer i den øverste del af den kernede zone mellem 4 og 5 mmol/l (160 og 200 mg/l), mens magnesiumkoncentrationen er op til 1 mmol/l (24 mg/l) i denne zone (jf. figur 26). Benyttes den høje calciumkoncentration til beregning af den sedimentbundne mængde nikkel i trin 1) af modelleringen, vil der være et mindre potentiale for nikkelfrigivelse i den efterfølgende simulering af laboratoriedata, end hvis den lave calciumkoncentration anvendes. Tilsvarende vil medtagning af magnesium-nikkel ionbytning i beregningerne (hvis denne er af betydning) kunne reducere potentialet for den simulerede nikkelfrigivelse i laboratorieforsøgene.

For at vurdere følsomheden af den opstillede model over for ovenstående usikkerheder er der udført to modelberegninger – én hvor det formodet laveste potentiale for nikkelfrigivelse simuleres (lav NiX_2 , tabel 10), og én hvor det formodet højeste potentiale for nikkelfrigivelse simuleres (høj NiX_2 , tabel 10). Der er dog ikke medtaget magnesium-nikkel ionbytning i beregningerne,

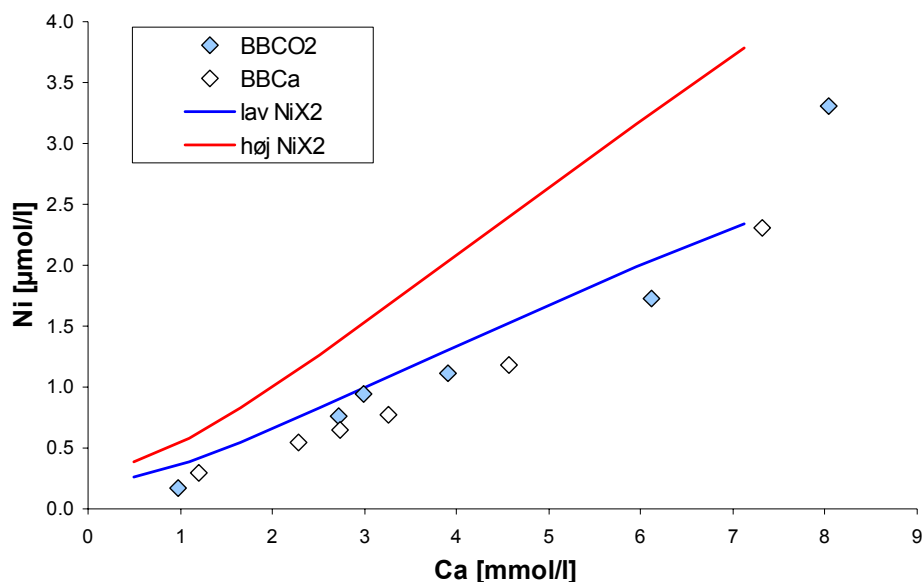
da dette heller ikke indgår i den oprindeligt opstillede operationelle model for nikkelsorption i afsnit 6.2. De anvendte forudsætninger for de opstillede modeller er angivet i tabel 10.

Tabel 10. Anvendte forudsætninger for numeriske modeller til beregning af nikkelfrigivelse i laboratorieforsøg). Se tekst for yderligere forklaring.

Model	Ca-koncentration i felten (mmol/l) ³⁾	Ni-koncentration i felten (μ mol/l) ³⁾	N ₂ -BET ⁴⁾ (m ² /g)	CEC i felten (mol/l) ⁵⁾	CEC i laboratoriet (mol/l) ⁶⁾
lav NiX ₂ ¹⁾	5	2	1,2	0,06	0,0028
høj NiX ₂ ²⁾	4	2	2,0	0,1	0,0046

1) Model, hvor det formodet laveste potentiale for nikkelfrigivelse simuleres
2) Model, hvor det formodet højeste potentiale for nikkelfrigivelse simuleres
3) Estimeret fra koncentrationer i udslynget porevand (jf. figur 26 og 27)
4) Estimeret fra tabel 8
5) Baseret på en site densitet på 8,25 μ mol/m² (jf. afsnit 6.2); tør bulk densitet $\rho_b = 1,9$ kg/l; porøsitet = 0,3
6) Baseret på en site-densitet på 8,25 μ mol/m² (jf. afsnit 6.2); 5 g sediment; 18 ml væske (jf. afsnit 5.3)

Resultatet af de udførte numeriske modelberegninger er vist i figur 35 sammen med resultaterne fra laboratorieforsøgene (svarende til figur 34).



Figur 35. Koncentration af nikkel som funktion af calciumkoncentrationen i nikkelfrigivelsesforsøg. Symboler angiver resultater fra laboratorieforsøg (svarende til figur 34). Fuldt optrukne linier angiver simulerede værdier (jf. også tabel 10). Forskellen på de to simulerede kurver angiver usikkerheden på den opstillede model.

Som det ses af figur 35 svarer den numerisk beregnede nikkelfrigivelse i laboratorieforsøgene rimeligt til de faktisk målte værdier, og det må således antages, at den simple operationelle calcium-nikkel ionbytningsmodel med god tilnærmelse kan anvendes til beskrivelse af nikkelsorption og/eller – frigivelse i kalkgrundvandsmagasiner. Det ses dog, at modellen, hvor der er antaget en høj initial binding af nikkel i selve kalkmagasinet (høj NiX₂, figur 35) overestimerer den frigivne mængde nikkel i laboratoriet med en faktor ca. 2. Årsagen hertil kan være, at der findes en mængde nikkel irreversibelt bundet i sedimentet. Tidligere studier af nikkelsorption på calcit har således vist, at kun ca. 80 % af en oprindeligt sorberet mængde nikkel på calcit kan desorberes (Zachara et al., 1991). En anden mulig forklaring på at modellen

med høj initiel nikkebinding overestimerer frigivelsen af nikkel i laboratorieforsøgene kan, som tidligere diskuteret, være, at nikkelbinding i kalkgrundvandsmagasinet også sker i konkurrence med andre kationer end calcium.

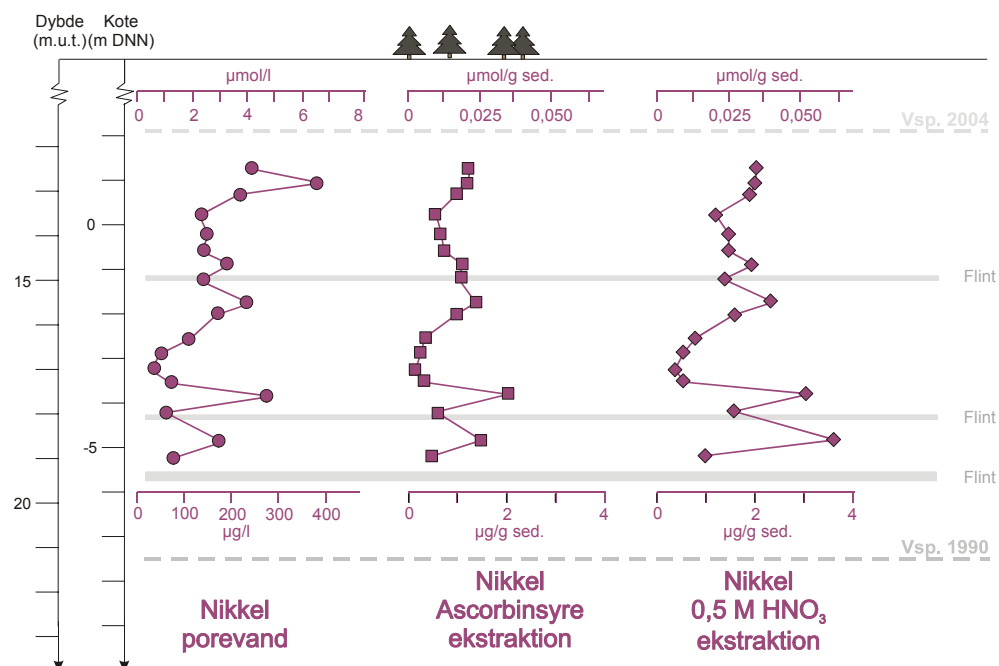
Endelig kan den for høje frigivelse, der simuleres med modellen, hvor der er antaget en høj initiel binding af nikkel i selve kalkmagasinet (høj NiX_2 , figur 35), blot skyldes, at denne model simulerer en for stor initielt bunden mængde nikkel, f.eks. på grund af en for stor estimeret ionbytningskapacitet. En fastlæggelse af den egentlige årsag til at ”høj NiX_2 ” simulerer en for høj nikkelfrigivelse ligger dog uden for rammerne af nærværende projekt, og det vurderes derfor, at den opstillede operationelle model kan anvendes med rimelig sikkerhed til beskrivelse af nikkelbinding- og frigivelse i naturlige kalkgrundvandsmagasiner.

6.4.3 Andre ekstraktioner

For at kunne give en overordnet vurdering af nikkelspecieringen i den faste fase af den udtagne kerne ved Brøndby er der udført yderligere to typer af ekstraktioner på sedimentprøver fra hele den udtagne kerne. Ekstraktionerne har til formål dels at belyse hvor stor en mængde nikkel, der findes associeret med jern- og manganoxider i sedimentet og dels at belyse hvor stor en mængde nikkel, der potentielt kan frigives fra karbonat/lerdelen af sedimentet. Ekstraktionerne omfatter derfor:

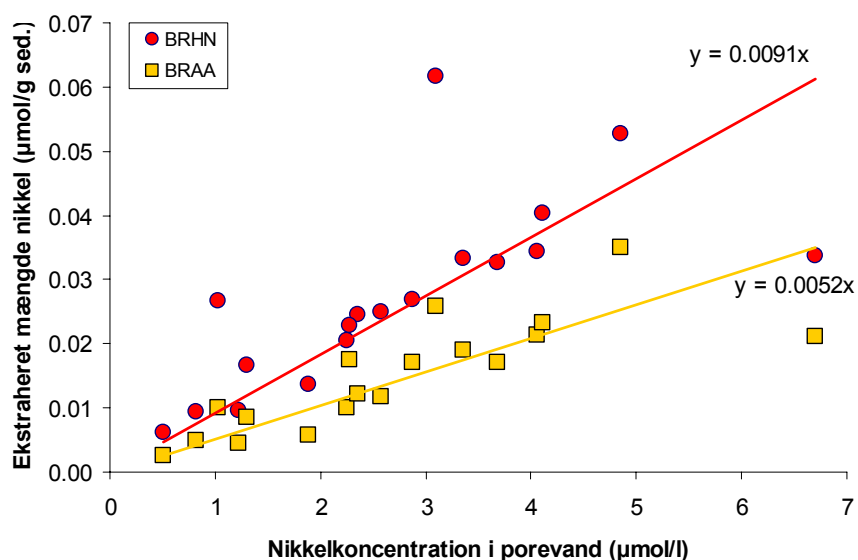
- 1) Ekstraktioner med ascorbinsyre, til vurdering af den oxidassocierede mængde nikkel.
- 2) Ekstraktioner med 0,5 M HNO_3 til vurdering af den totale mængde nikkel bundet til karbonater.

Resultaterne af de udførte ekstraktioner er vist i figur 36 sammen med koncentrationen af nikkel i det udslyngede porevand fra kernen.



Figur 36. Resultater af sedimentekstraktioner med henholdsvis 0,01 M ascorbinsyre og 0,5 M HNO_3 for sediment fra den kernede zone i boring 207.3877. Resultaterne er afbildet som sedimentspecifikke koncentrationer af nikkel. Endvidere er vist nikkelkoncentrationen i det udslyngede porevand fra kernen.

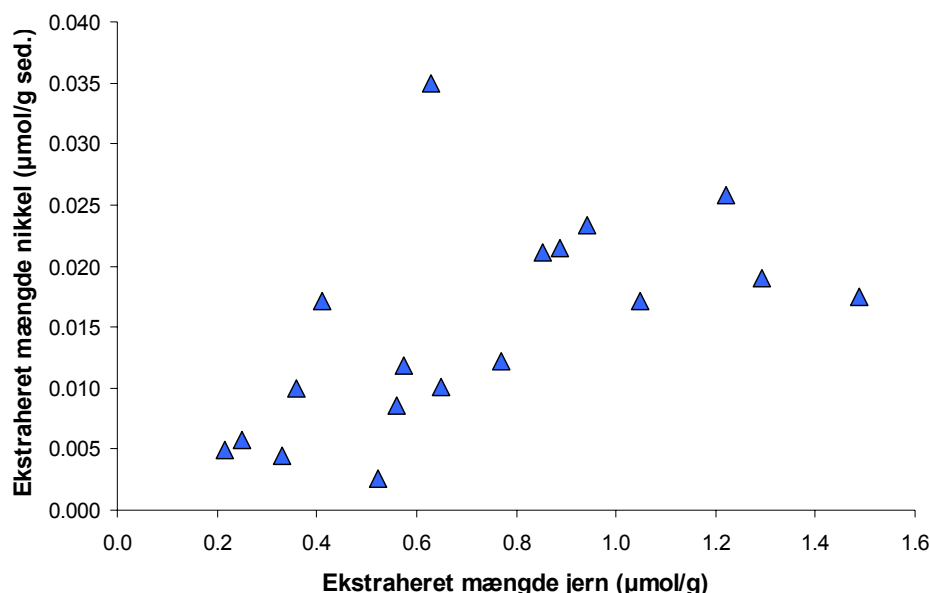
Som det ses af figur 36 svarer variationerne i dybden i den mængde nikkel, der kan ekstraheres fra sedimentet til variationerne i koncentrationen af nikkel i det udslyngede porevand. Dette gælder både for ekstraktionen med ascorbinsyre og for ekstraktionen med 0,5 M HNO_3 . Afbildes den ekstraherede mængde nikkel som funktion af nikkelkoncentrationen i det udslyngede porevand, ses da også en nærværd lineær sammenhæng (jf. figur 37).



Figur 37. Resultater af sedimentekstraktioner med henholdsvis 0,01 M ascorbinsyre (BRAA) og 0,5 M HNO_3 (BRHN) for sediment fra den kernede zone i boring 207.3877. Resultaterne er afbildet som sedimentspecifikke koncentrationer af nikkel som funktion af nikkelkoncentrationen i det udslyngede porevand fra kernen.

Den lineære sammenhæng i figur 37 indikerer, at der i den kernede zone ved Brøndby er opstået en sorptionsligevægt, så forholdet mellem koncentrationen af nikkel på sedimentet og koncentrationen af nikkel i vandfasen er konstant. Denne sorptionsligevægt kan beskrives ved en K_d -værdi, som ideelt set er givet ved hældningen på de retlinede kurvefit i figur 37. En sådan direkte fortolkning af resultaterne fra ekstraktionsforsøgene kræver dog, at man med rimelig sikkerhed kan fastslå, hvorfra den nikkel, der ekstraheres i forsøgene, oprindeligt stammer. Dette vil derfor blive diskuteret mere indgående i det følgende.

Ekstraktionerne med ascorbinsyre er udført med henblik på at vurdere, hvorvidt der findes nikkel associeret med jern- og manganoxider i den tidligere oxiderede zone ved Brøndby. Afbildes den frigivne mængde nikkel i disse forsøg som funktion af den frigivne mængde jern, ses der en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng (jf. figur 38). En tilsvarende sammenhæng ses ikke for nikkel og mangan ekstraheret ved forsøgene (ikke vist).



Figur 38. Ekstraheret mængde nikkel som funktion af den ekstraherede mængde jern i sedimentekstraktionsforsøg med 0,01 M ascorbinsyre tilsat sediment fra den udtagne kerne i boring 207.3877.

Den ekstraherede mængde jern i forsøgene med ascorbinsyre er omkring 100 gange større end den mængde jern, der frigives ved opløsning med 0,5 M HNO_3 , og det må således formodes, at der er sket en væsentlig reduktion af jernoxider i forsøgene. Den tilnærmelsesvist lineære sammenhæng mellem nikkel og jern i figur 38 indikerer, at der samtidig med reduktionen af jernoxider sker en frigivelse af nikkel i forsøgene med ascorbinsyre. Der er i reaktionsbatchene imidlertid målt en calciumkoncentration på omkring 7,5 mmol/l (300 mg/l), og det må derfor forventes, at der i forsøgene også er sket desorption af nikkel fra karbonat- og lerminerale.

En vurdering af, hvor stor en del af den mængde nikkel, der ekstraheres i ascorbinsyreforsøgene, der er associeret med jernoxid kan foretages ved at sammenligne resultaterne fra ascorbinsyreekstraktionerne med resultaterne fra

de udførte frigivelsesforsøg med calcium og CO_2 . Ved ekstraktionen med ascorbinsyre ekstraheres der således en nikkelmængde på $0,019 \mu\text{mol/g}$ sediment fra sedimentet i kote -0,93 m (DNN). Sammenlignet hermed frigives der ved en calciumkoncentration på $7,5 \text{ mmol/l}$ (300 mg/l) i forsøgene med variabel calciumkoncentration (jf. figur 34) en mængde nikkel på ca. $0,01 \mu\text{mol/g}$ sediment. Antages den samme mængde nikkel at blive desorberet/frigivet fra karbonat- og lerminerale i ascorbinsyreforsøget, svarer den reelle nikkelfrigivelse fra jernoxider i ascorbinsyreforsøget til $0,009 \mu\text{mol/g}$ sediment.

For ekstraktionerne med $0,5 \text{ M HNO}_3$ kan det beregnes at ca. 2 % (w/w) af den tilsatte karbonat opløses. På grundlag af tidligere resultater fra forsøg med nikkelestraktion fra karbonatbjergarter (Jessen, 2003), vurderes det, at dette er tilstrækkeligt til at ekstrahere det meste nikkel associeret med karbonat i sedimentet. Endvidere opnås der ved afslutning af disse forsøg en calciumkoncentration på omkring 58 mmol/l (2.300 mg/l) og det vurderes således, at det undgås, at nikkel i forsøgene sorberes igen. Endvidere vurderes det, at den mængde nikkel, der kan ionbyttes fra lerminerale ligeledes ekstraheres i forsøgene. Endelig viser de meget lave jernkoncentrationer i forsøgene (100 gange lavere end i ascorbinsyreekstraktionerne), at det så vidt muligt undgås, at der opløses jernoxider i disse forsøg. Det må således antages, at den mængde nikkel, der ekstraheres med $0,5 \text{ M HNO}_3$, er en god tilnærmelse for den mængde, der er associeret med karbonat- og lerminerale. Mængden af nikkel, der i disse forsøg ekstraheres fra sedimentet i kote -0,93 m (DNN), udgør $0,033 \mu\text{mol/g}$ sediment (jf. figur 36).

På grundlag af ovenstående antagelser, vurderes det derfor, at ca. 20 % af den sedimentbundne mængde nikkel er associeret med jernoxider, mens ca. 80% er associeret med karbonat- og lerminerale. Betragtes resultaterne i figur 37 endnu en gang, ses det, at der for grundvandsmagasinet ved Brøndby kan estimeres en K_d -værdi på ca. 9 l/kg for nikkelsorption på karbonat og ler, svarende til hældningen på den røde linie i figur 37. Medtages sorption til jernoxider bliver den beregnede K_d -værdi for nikkelsorption tilsvarende ca. 11 l/kg . Sammenlignes disse K_d -værdier med K_d -værdierne bestemt ved sorptionsforsøgene på sediment fra Tune (jf. afsnit 6.1.4), ses der en god overensstemmelse. Ved sorptionsforsøgene blev der således for en calciumkoncentration på ca. 5 mmol/l (200 mg/l), svarende til calciumkoncentrationen ved Brøndby, bestemt en K_d -værdi på mellem 8 l/kg og 14 l/kg for sedimentprøver af kalksandskalk og bryozokalk. Dette indikerer, at binding og frigivelse af nikkel i kalkgrundvandsmagasiner generelt kan beskrives ud fra sorptionsligningen, der er beskrevet i dette projekt.

6.5 Betydende faktorer for nikkelfrigivelse i kalkmagasiner

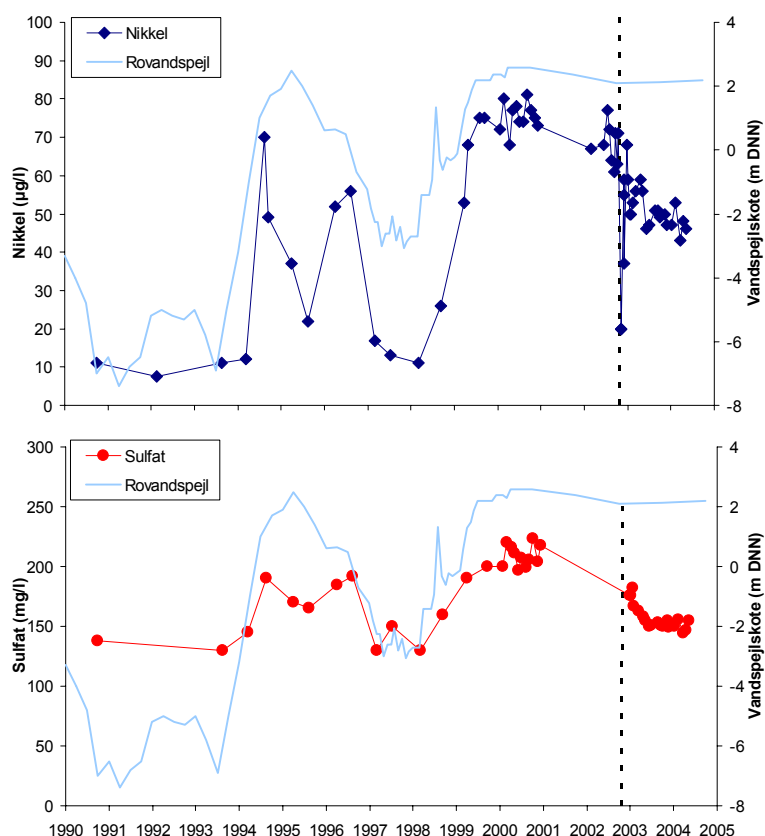
Af de ovenfor præsenterede resultater fra laboratorie- og feltforsøg kan der overordnet set drages følgende delkonklusioner vedrørende de betydende faktorer for sekundær frigivelse af nikkel i kalkgrundvandsmagasiner:

- Sekundær frigivelse af nikkel fra naturlige karbonatsedimenter er afhængig af calciumkoncentrationen, idet der ved høje calciumkoncentrationer kan frigives relativt mere nikkel end ved lave calciumkoncentrationer.

- Da grundvand i kalkgrundvandsmagsiner kan antages at være i ligevægt med kalcit, vil det på grund af frigivelsens afhængighed af calciumkoncentrationen, alt andet lige, være CO_2 -partialtrykket i infiltrationsvandet eller evt. anden syreproduktion (f.eks. ved pyritoxidation), der overordnet styrer mobiliteten af nikkel i et kalkgrundvandsmagasin.
- Størstedelen af den mængde nikkel, der initielt ved pyritoxidation bindes sekundært til kalksedimenter, kan på sigt udvaskes af grundvandsmagasinet igen ved ophør af den primære frigivelse fra pyritoxidation. Det kan dog ikke udelukkes, at en mindre del af den sedimentbundne nikkel bindes mere irreversibelt i sedimentet.
- Frigivelse af nikkel fra naturlige kalksedimenter kan overordnet og til operationelle formål beskrives ud fra den samme simple nikkel-calcium ionbytningsmodel, der kan anvendes til beskrivelse af nikkelsorption på kalksedimenter. Til operationelle formål kan sorption af nikkel med god tilnærmelse beskrives som en reversibel proces.
- Kobling mellem ændret indstrømningsfordeling og desorption er formentlig årsagen til, at der ofte kan konstateres en stigning i indholdet af nikkel i det indvundne grundvand ved hævnning af vandspejlet i områder, der er eller har været påvirket af barometerånding. Lokale hydrogeologiske variationer, såsom forekomster og mægtigheder af indstrømningszoner og hydrauliske "barrierer" som flintlag er således af stor betydning for effekten af den sekundære frigivelse i et kildepladsområde.
- Opstår der jernreducerende forhold efter hævnning af vandspejlet ved en kildeplads, der tidligere har været påvirket af pyritoxidation i den umættede zone, er der potentiale for en øget frigivelse af nikkel fra jernoxider. Ved Brøndby er mængden af nikkel, der er associeret med jernoxider estimeret til ca. 20 % af den totale sedimentbundne mængde nikkel.

6.6 Syntese for nikkelproblemerne ved Brøndby

I figur 39 er vist koncentrationen af nikkel og sulfat for perioden 1990-2005 i blandingsvandet, der indvindes fra boring 207.1335. Figuren er identisk med den tidligere viste figur 11. På baggrund af de i dette projekt opnåede resultater gives der i det efterfølgende en syntese for den tidlige udvikling i nikkelkoncentrationen vist i figur 39.



Figur 39. Tidslig udvikling i grundvandspotential og nikkel- og sulfatkoncentrationen i boring 207.1335. Den stiplede linie angiver tidspunktet for ombygning af boring 207.1335 med filterrør.

Som tidligere beskrevet i kapitel 4, er det karakteristisk for udviklingen i vandkemien i boring 207.1335, at der for perioderne 1994-1997 og 1998-2000, hvor vandspejlet hæves, ses en stigning i sulfat- og nikkelkoncentrationen. Tilsvarende ses det for perioden 1997-1998, hvor vandspejlet afsænkes kortvarigt til kote -2,5 m (DNN), at begge koncentrationer falder til et niveau, svarende til niveauet før hævnings af vandspejlet.

Som beskrevet tidligere sker indstrømningen til boring 207.1335 overvejende i to indstrømningszoner – mellem kote -8 m (DNN) og -12 m (DNN) samt i zonen ved filtertoppen mellem kote -3 m (DNN) og -4 m (DNN). Sammenlignet hermed er den største afsænkning i boringen sket til kote -7,5 m (DNN) (jf. figur 39), og det må derfor antages, at sedimentet i den nederste indstrømningszone mellem kote -8 m (DNN) og -12 m (DNN) ikke har været påvirket af barometerånding og omfattende pyritoxidation med ilt. I modsætning hertil må dette antages at være tilfældet for zonen fra kote -7,5 m (DNN) til kote +7 m (DNN), hvor bunden af morænelersdækket findes (jf. figur 21).

I perioder, hvor vandspejlet afsænkes, så størstedelen af den øverste indstrømningszone optræder som frit magasin (fra 1990-1993 og 1997-1998; jf. figur 39), foregår stort set al tilstrømning til boring 207.1335 i zonen mellem kote -8 m (DNN) og -12 m (DNN), mens kun en meget lille indstrømning sker i zonen over dette niveau. Nikkelkoncentrationen i blandingsvandet i boringen er i denne situation overvejende betinget af

nikkelkoncentrationen i den nedre indstrømningszone samt et meget lille bidrag fra den overliggende zone. Da den nedre indstrømningszone ikke har været påvirket af omfattende pyritoxidation, og da nikkelkoncentrationen som følge heraf er lav i grundvandet i denne zone, er resultatet, at der i perioder med lavt vandspejl kan konstateres nikkelkoncentrationer under grænseværdien på 20 µg/l i blandingsvandet i boring 207.1335.

I perioder, hvor vandspejlet hæves, så den øvre indstrømningszone vandmættes, sker der større udvaskning fra denne zone med høje nikkelkoncentrationer, og resultatet er, at nikkelkoncentrationen i blandingsvandet stiger. Selvom nikkel ved boring 207.1335 i første omgang er blevet frigivet til grundvandet ved oxidation af pyrit i perioder, der har muliggjort barometerånding, er det således tilsyneladende udvaskning af sekundært bundet nikkel fra den tidligere umættede zone, der ved hævnning af vandspejlet forårsager at grænseværdien på 20 µg/l overskrides i råvandet, der indvindes.

Efter boringen blev ombygget i november 2002, ses det, at nikkelkoncentrationen umiddelbart falder til ca. 20 µg/l i en meget kort periode. Frem til april 2003 stiger nikkelkoncentrationen dog igen til 60 µg/l, men siden april 2003 har der kunnet konstateres en generelt faldende nikkelkoncentration i boringen til 45 µg/l i maj 2004. Tilsvarende ses det, at sulfatkoncentrationen er faldet fra over 200 mg/l før ombygning af boringen til 150 mg/l i maj 2004. Årsagen til, at der efter ombygning af boringen ses en faldende tendens for nikkelindholdet i det indvundne blandingsvand fra boringen, er, at både de lokale hydrogeologiske forhold ved boringen samt de grundvandsgeokemiske forhold ændres som følge af ombygningen af boringen.

Ændringen i de grundvandskemiske forhold sker, fordi resultatet af boringsombygningen er, at barometerånding gennem boringen hindres, og den primære frigivelse af nikkel i den umættede zone ophører derfor. Som følge heraf falder CO₂-partialtrykket og calciumkoncentrationen i den umættede zone formentlig, idet syreproduktionen ved pyritoxidation ophører. Disse forhold giver mulighed for, at der i den umættede zone kan ske større sorption af nikkel til kalkbjergarten, og der infiltrerer således vand med lavere nikkelindhold fra den umættede zone til den mættede zone.

Ændringen af de hydrogeologiske forhold sker formentlig fordi den øverste del af den mættede zone, over flintlaget i kote ca. -1 m (DNN), på grund af flintlagets tilstedeværelse afskæres fra filterintervallet i boringen ved ombygningen. Selvom denne zone ikke er identificeret som en decideret indstrømningszone, må det antages, at et lille indstrømningsbidrag til boringen fra denne zone, på grund af de meget høje nikkelkoncentrationer (op til 400 µg/l; jf. figur 27), kan have bidraget væsentligt til det forhøjede nikkelindhold i boring 207.1335.

Vurderet på grundlag af ovenstående syntese for den tidlige udvikling i nikkelkoncentrationen ved boring 207.1335, vil man kunne nedbringe nikkelkoncentrationen i boringen til et lavere niveau end det nuværende såfremt udbygningen af boringen ændres, så indstrømning til boringen fra den øverste indstrømningszone ved det nuværende filters top undgås. En fornyet udbygning af boringen med filtersætning fra kote ca. -7 m (DNN) til boringens bund (jf. figur 21) vil således formentlig resultere i, at der i blandingsvandet fra boringen opnås koncentrationer af nikkel tæt på eller

under grænseværdien på 20 µg/l. Dette er under antagelse af, at der foretages bagstøbning mellem blindrør og formation med en cement-bentonit blanding fra filtrets top til terræn samt at der ikke foregår væsentlig vertikal stoftransport henover flintbåndene, der adskiller de to indstrømningszoner til boringen (jf. figur 21). Resultaterne fra både den fluxintegrerede prøvetagning samt prøvepumpningen i boringen indikerer, at sidstnævnte er tilfældet (jf. afsnit 6.3.3). I 2004 har Brøndby Vandforsyning udbygget en række andre boringer netop med filtersætning i dybere koter, end tilfældet er for boring 207.1335 samt bagstøbning med en cement-bentonit blanding langs hele blindrøret. Foreløbige kemiske analyseresultater fra disse boringer viser væsentligt lavere indhold af nikkel (under 20 µg/l i nogle tilfælde) end hvad der ses i boring 207.1335 (pers. komm. Annette Raben, Brøndby Kommune).

Erfaringerne fra Brøndby viser således, at såfremt kildepladser renoveres med henblik på at nedbringe nikkelindholdet i det indvundne grundvand, er det væsentligt at opnå en koblet forståelse for de lokale hydrogeologiske og grundvandsgeokemiske forhold, førend en optimal strategi for renoveringen kan tilrettelægges.

Erfaringerne fra Brøndby viser endvidere, at det ved kildepladser, hvor der har foregået pyritoxidation i den umættede zone på grund af barometerånding gennem boringer, i mange tilfælde vil være muligt at nedbringe nikkelindholdet i det indvundne grundvand til et acceptabelt niveau, såfremt de rette foranstaltninger træffes. Efter hindring af barometerånding ved en sådan kildeplads vil varigheden af perioden med forhøjede nikkelindhold afhænge af flere faktorer såsom størrelsen af det af barometerånding påvirkede område, muligheden for at direkte indstrømning til indvindingsboringer fra zoner med høje nikkelindhold undgås, etc. Der kan således ikke gives nogen generel vurdering af varigheden af en sådan periode, da den vil afhænge af lokale forhold ved den enkelte kildeplads.

For boring 207.1335 kan der gives et konservativt skøn for varigheden af perioden med forhøjede nikkelindhold ud fra en simpel massebalancebetragtning og en række antagelser. Antagelserne er som følger:

- 1) At det af barometerånding påvirkede område er cirkulært og findes i en radius af op til 50 m fra boring 207.1335. Denne antagelse bygger på erfaringer fra Miljøstyrelsens tidligere nikkelprojekt om barometerånding gennem boringer (Jensen et al., 2003).
- 2) At den sekundært bundne mængde mobil nikkel i ovenstående område i gennemsnit svarer til, hvad der er ekstraheret i laboratorieforsøgene i dette projekt (jf. afsnit 6.4.3). Der er i beregningerne benyttet et nikkelindhold på 0,04 µmol/g.
- 3) At det gennemsnitlige indhold af nikkel i grundvandet, der strømmer i den øvre indstrømningszone til boringen, er på 1,7 µmol/l-3,4 µmol/l (100-200 µg/l).
- 4) At bidraget til indstrømningen til boringen fra den øvre indstrømningszone udgør 20%.
- 5) At der opnås et acceptabelt nikkelindhold i blandingsvandet fra boringen, når al nikkel er udvasket fra den øvre indstrømningszone.

- 6) At der årligt indvindes 88.000 m^3 grundvand fra boringen, svarende til en ydelse på $10 \text{ m}^3/\text{h}$.

Under ovenstående forudsætninger vil en nedbringelse af nikkelkoncentrationen i boring 207.1335 til et niveau under grænseværdien således tage mellem 9 og 18 år.

7 Overordnet om mobilitet af nikkel i kalkmagasiner

7.1 Opskalering af laboratorieforsøg

Som beskrevet i afsnit 3.4, kan kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland betragtes som dobbelt permeable grundvandsmagasiner – dvs. grundvandsmagasiner hvori den overvejende del af vandføringen foregår i sprækker, men hvor der også kan foregå en betydende vandføring i bjergarternes matrix.

Kobling mellem diffusion, sorption og advektiv transport i de dobbelt permeable kalkgrundvandsmagasiner komplicerer en generel vurdering af nikkels mobilitet i disse. En sådan vurdering kan således ikke foretages på baggrund af de udførte laboratorieforsøg alene. I dette kapitel vil resultaterne fra laboratorieforsøgene sammen med numeriske modeller for en række simple konceptuelle scenarier blive anvendt til at vurdere betydningen af sorption til kalkbjergarterne for mobiliteten af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland.

Til den numeriske modellering anvendes koden FRAC3DVS, som er en numerisk kode, designet til at beskrive strømning og transport i variabelt vandmættede, opsprækkede medier (Therrien og Sudicky, 1996).

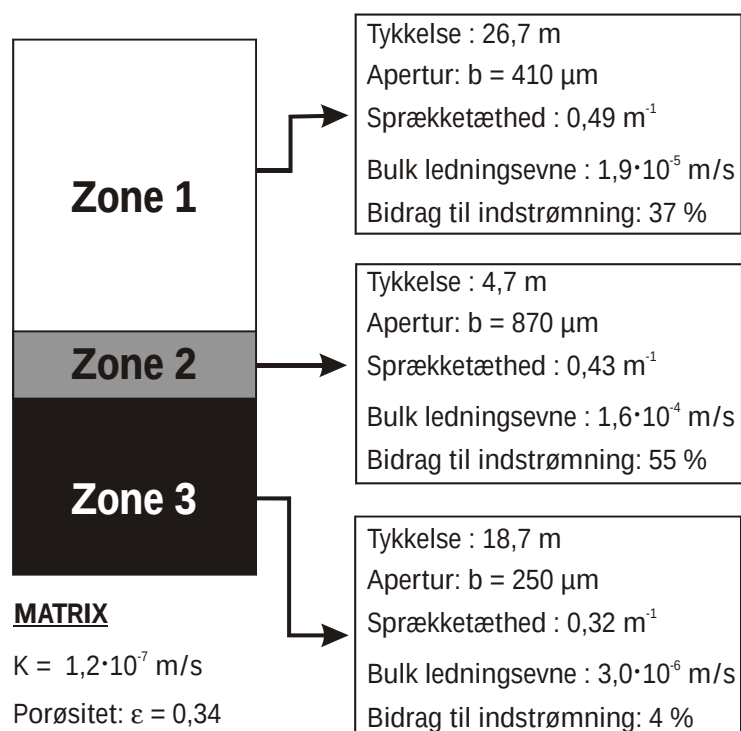
7.2 Tune Modellen – Generelt modelleringskoncept

Som udgangspunkt for de konceptuelle modeller anvendes data fra boringen på Tinggårdsvej i Tune, hvorfra der også er udtaget sediment til sorptionsforsøgene (DGU Nr. 207.3841). I denne boring, som anbror ca. 50 m Danienkalk, er der foretaget en række geofysiske borehulsundersøgelser i forbindelse med et eksamensprojekt på M&R DTU (Madsen, 2003). Blandt de udførte undersøgelser er der foretaget flowlogging med henblik på at bestemme indstrømningsfordelingen i boringen, og optaget en optisk televiwer log med henblik på at bestemme sprækkefordelingen i boringen. Endvidere er der foretaget prøvepumpning i boringen med henblik på at bestemme de gennemsnitlige hydrauliske parametre for Danienkalkformationen.

Ved at kombinere informationerne fra prøvepumpning og logs med de matematiske udtryk for strømning i et opsprækket medie (afsnit 3.4) kan man opstille en konceptuel model for Tune boringen, der beskriver sprækkefordeling og –apertur samt indstrømningsintervaller og –fordeling (Madsen, 2003).

Danienkalken i Tuneboringen kan således overordnet opdeles i tre zoner (figur 40). Øverst (zone 1, figur 40) findes en 26,7 m tyk zone, der bidrager med 37 % af den indstrømmende vandmængde til boringen. Zonen har en gennemsnitlig bulk hydraulisk ledningsevne på $1,9 \cdot 10^{-5}$ m/s og en

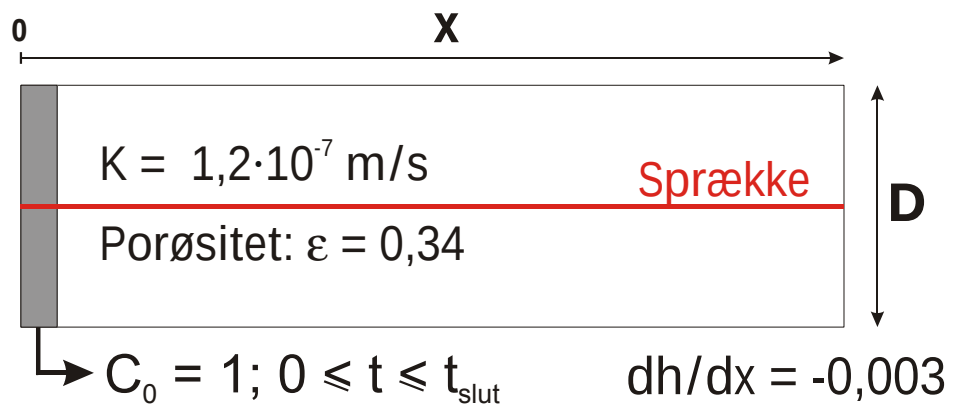
sprækkeæthed på $0,49 \text{ m}^{-1}$, svarende til omtrent 1 sprække pr. 2 m. Den gennemsnitlige sprækkeapertur i denne zone er beregnet til $410 \text{ }\mu\text{m}$. Under denne moderat vandførende zone findes en tynd, men kraftigt vandførende, zone (zone 2, figur 40). Zone 2, som er 4,7 m tyk, bidrager således med 55 % af den indstrømmende vandmængde til boringen. Den gennemsnitlige bulk hydraulisk ledningsevne for zone 2 er på $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, mens den gennemsnitlige sprækkeæthed er $0,43 \text{ m}^{-1}$ og den gennemsnitlige sprækkeapertur er $870 \text{ }\mu\text{m}$. Endelig findes der i bunden af boringen et 18,7 m tykt lag, der bidrager med 4 % af den indstrømmende vandmængde (zone 3, figur 40). Dette lag har en gennemsnitlig bulk hydraulisk ledningsevne på $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ og en sprækkeæthed på $0,32 \text{ m}^{-1}$. Den gennemsnitlige sprækkeapertur for zone 3 er bestemt til $250 \text{ }\mu\text{m}$. De sidste 4 % indstrømning til boringen sker i Skrivekridt Formationen under Danienkalken. Der er i modelopsætningen set bort fra indstrømningszonen i Skrivekridtet.



Figur 40. De tre hydraulisk forskellige zoner og associerede parametre for boringen på Tinggårdsvej i Tune – "Tuneboringen".

Som estimat for den hydrauliske ledningsevne og porøsitet i kalkmatrix er der ligeledes anvendt værdier baseret på estimater fra Madsen (2003). Matrix modelleres således som et homogent, isotropt, porøst medie med en hydraulisk ledningsevne på $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ i alle numeriske modeller. Den anvendte matrixporøsitet er 0,34, hvilket er i overensstemmelse med tidligere studier af Bryozokalken (Jensen et al., 2003; Madsen, 2003) og en anelse højere end de bestemte matrixporøsiteter ved Brøndby.

Som grundlag for de numeriske modeller er anvendt en simpel kassemodel svarende til modellen vist i figur 41.



Figur 41. Konceptuel kassemodel for de numeriske modelscenarier. Alle kasser er 1 m brede, svarende til, at der modelleres 2D transport.

Kassen er påtrykt en hydraulisk gradient på -0,003 svarende til den overordnede hydrauliske gradient i kalkmagasinerne omkring Tune (Madsen, 2003). Til sammenligning er den hydrauliske gradient i oplandet til indvindingen ved Brøndbyøster ca. -0,006. I den opstrøms ende af kassemodellen er der endvidere påtrykt en konstant imaginær koncentration af nikkel på $C_0 = 1$ i hele det modellerede tidsrum. Der er anvendt to typer af modeller: En type med en kasselængde på 10 m, svarende til en boringsnær frigivelse af nikkel, og en type med en kasselængde på 500 m svarende til frigivelse på oplandsniveau.

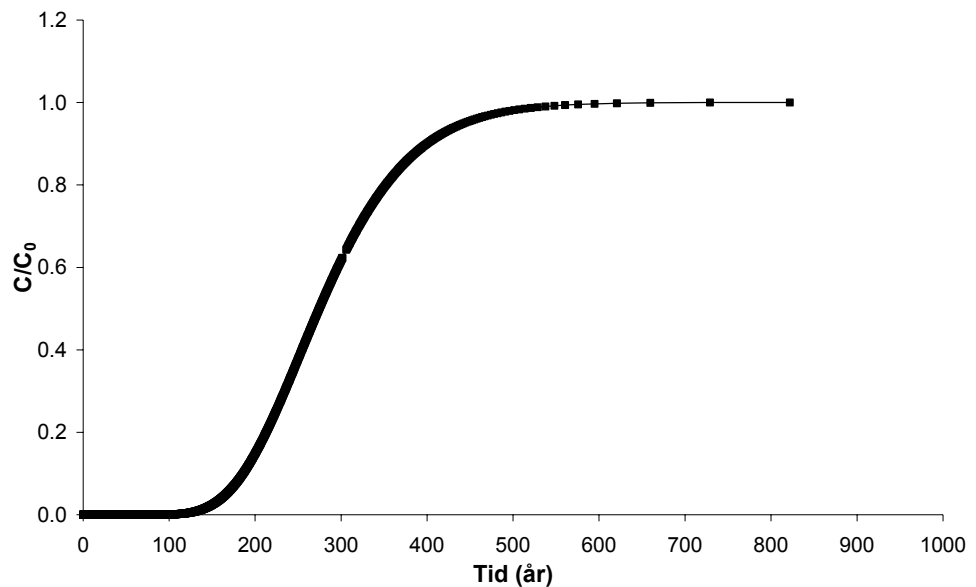
I modeller, der anvender sprækker, er sprækken placeret midt i kassemodellen (figur 41), og sprækketætheden er justeret ved at variere tykkelsen af kassemodellen (D i figur 41).

For modeller, der simulerer nikkelsorption, antages det, at sorptionen udelukkende foregår i matrix, og der er således ikke taget højde for eventuel retardation i selve sprækken. Dette skyldes, at de laboratoriebestemte K_d -værdier antages at gælde for sorption i matrix, mens K_d -værdier for sprækkerne med stor sandsynlighed er forskellige fra de laboratoriebestemte værdier. Ved at antage, at der ingen tilbageholdelse sker i sprækkerne opnås således et konservativt skøn for nikkelmobiliteten i kalkgrundvandsmagasinerne.

Med mindre andet er nævnt, er der i alle modeller endvidere anvendt en matrixdispersivitet på 10 % af transportlængden (Appelo og Postma, 2005), mens dispersiviteten i sprækkerne er antaget mindre og derfor sat til 5 % af transportlængden. Der er benyttet en diffusionskoefficient for nikkel i vand på $0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Appelo og Postma, 2005).

7.3 Darcy strømning

Som sammenligningsgrundlag for de følgende modeller, og for at vurdere betydningen af den advective stoftransport i matrix, er der initielt opstillet en model uden sprække, men i øvrigt svarende til figur 41 med en kasselængde på 10 m og en kassetykkelse på 2 m. I modellen er der ikke regnet med sorption, svarende til at der sker konservativ stoftransport. For at kunne vurdere diffusionen i matrix, er der i denne model ikke regnet med dispersion. Den relative koncentration af stof i den nedstrøms ende af modelkassen ($x = 10 \text{ m}$), som funktion af tiden, er vist i figur 42.



Figur 42. Relativ koncentration i den nedstrøms ende ($x = 10$ m), beregnet for en kassemodel (figur 41) med konservativ stoftransport i en matrix med hydraulisk ledningsevne på $1,2 \cdot 10^{-7}$ m/s og påtrykt hydraulisk gradient på -0,003.

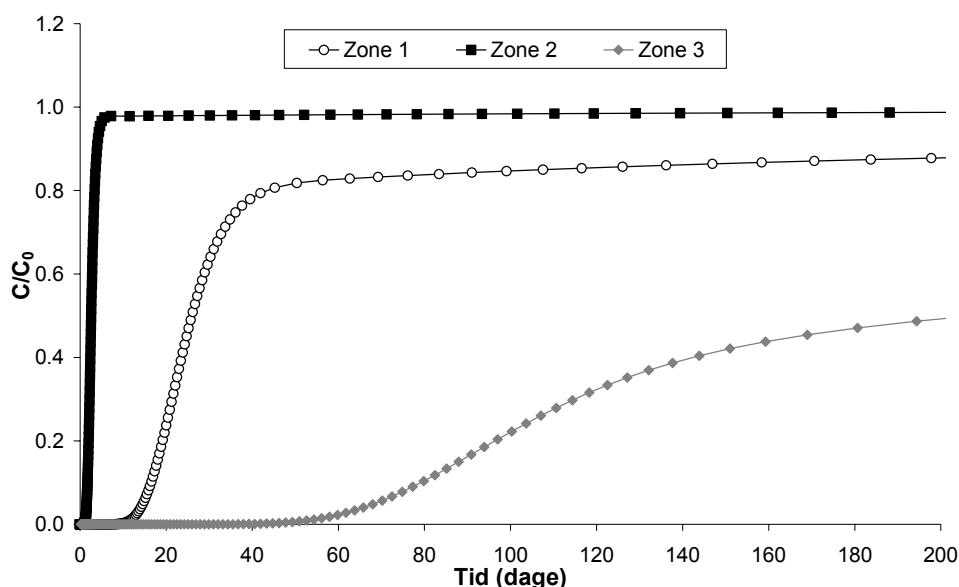
Modellen viser, at den advektive transport i kalkmatrix er langsom, hvilket også kunne forventes ud fra den lave hydrauliske ledningsevne på $1,2 \cdot 10^{-7}$ m/s. Ifølge den benyttede model tager det ved matrixstrømning således omkring 275 år at opnå 50 % gennembrud af et konservativt stof, 10 m nedstrøms en kilde. Figur 42 viser endvidere at diffusion er en betydende proces for stoftransport i matrix, idet der ses en spredning af gennembruddet over tid. Således er der 20 % gennembrud efter 212 år, mens der først opnås 100 % gennembrud efter ca. 800 år.

Gennembruddet af stof forårsaget af advektiv transport i matrix kan alternativt beregnes ved anvendelse af Darcy's lov (jf. afsnit 3.4). Benyttes denne fremgangsmåde kan det beregnes, at det vil tage ca. 300 år at opnå stofgennembrud uden diffusion i den betragtede kassemodel. Dette svarer til tidspunktet, hvor der er 62 % stofgennembrud i den numeriske model (figur 42).

Hidtil er der regnet med konservativ stoftransport i matrix. Resultaterne præsenteret i kapitel 6 viser imidlertid, at nikkel sorberes til alle de undersøgte kalklithologier. På grundlag af sorptionsforsøgene i Fase 2A af projektet, kan der for de karbonatrige lithologier (KK, DK1, DK2 og SK), som er de svageste naturlige adsorbenter pr. masseenhed, beregnes en gennemsnitlig K_d -værdi på 12,7 l/kg ud fra alle sorptionsforsøg udført med initial nikkelkoncentration på 120 µg/l (2 µmol/l) og calciumkoncentrationer mellem 80 og 200 mg/l (2 og 5 mmol/l). Benyttes denne K_d -værdi sammen med en porøsitet på 0,34 og en bulk densitet for matrix på 1,75 kg/l, kan man for forsinkelsen af gennembruddet for nikkel i kalkmatrix ved advektiv transport beregne en retardationskoefficient på 65, svarende til at transporten af nikkel i kalkmatrix er 65 gange langsommere end vist i figur 42. Det må således forventes at "nikkelfronten", i tilfældet hvor der kun sker strømning i kalkmatrix, bevæger sig med en hastighed på 10 m pr. 18.000 år, svarende til ca. 0,6 mm/år.

7.4 Betydning af sprækketransport og -apertur

For at vurdere betydningen af stoftransport i sprækker i kalkgrundvandsmagasinerne samt for at vurdere indflydelsen af disse sprækkes apertur på stoftransporthastigheden er der opstillet og simuleret konservativ stoftransport i tre kassemodeller svarende til de tre indstrømningszoner i Tuneboringen (figur 43).



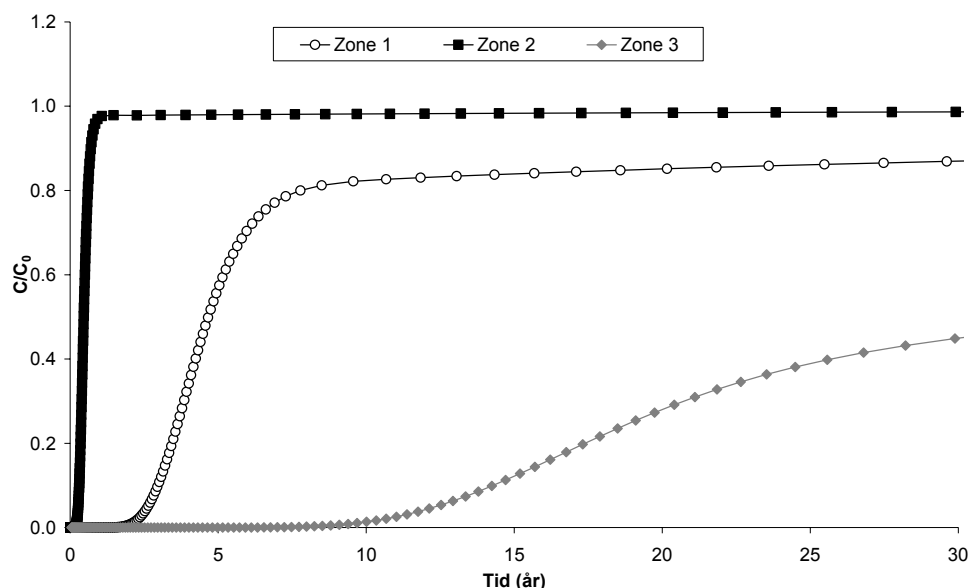
Figur 43. Relativ koncentration af et konservativt stof i den nedstrøms ende af en 10 m kassemodel (figur 41). "Zone 1", "Zone 2" og "Zone 3" refererer til de tre indstrømningszoner i Tuneboringen (figur 40).

Sammenlignet med modellen for konservativ stoftransport i matrix alene (figur 42), ses det, at tilstedeværelsen af en sprække øger mobiliteten af det konservative stof væsentligt. Således ses der for modellen svarende til zone 2, der giver det hurtigste stofgennembrud, 50 % stofgennembrud efter 2,6 dage, mens der for zone 1 og zone 3 simuleres 50 % stofgennembrud efter henholdsvis 26 dage og 210 dage.

Sammenlignes resultaterne fra de forskellige kassemodeller i figur 43 ses det endvidere, at sprækkeaperturen er af stor betydning for stoftransporten. For zone 2 med en sprækkeapertur på 870 μm sker der således 50 % gennembrud ca. 10 gange hurtigere end i modellen for zone 1 med tilsvarende sprækkeafstand og en sprækkeapertur på 410 μm . Sammenhængen mellem apertur og gennembrudstid er således ikke ligefrem proportional, hvilket skyldes, at der i modellen for zone 1 sker en større diffusion af stof ind i matrix grundet den lavere strømningshastighed i den smallere sprække. Endvidere er det af betydning at vandfluxen er afhængig af aperturen i tredje potens (jf. afsnit 3.4). Det er således af stor betydning, hvilken sprækkeapertur, der benyttes til at vurdere mobiliteten af stoffer i opsprækkede medier. Tilsvarende sammenhænge mellem sprækkestrømningshastigheder og nikkeltransport er påvist i laboratorieforsøg med søjler udtaget fra et kalkgrundvandsmagasin (Roskilde Amt, 2005).

7.5 Betydning af sorption

For at vurdere mobiliteten af nikkel over korte afstande i kalkgrundvandsmagasinerne er der simuleret yderligere tre scenarier for en kassemodel på 10 m svarende til scenarierne vist i figur 43, men med anvendelse af en K_d -værdi for nikkel sorption i matrix på 12,7 l/kg, svarende til den gennemsnitlige K_d -værdi for de karbonatrige lithologier benyttet til sorptionsforsøg (jf. afsnit 7.3). Resultaterne af modelberegninger for de tre indstrømningszoner i Tuneboringen er vist i figur 44.



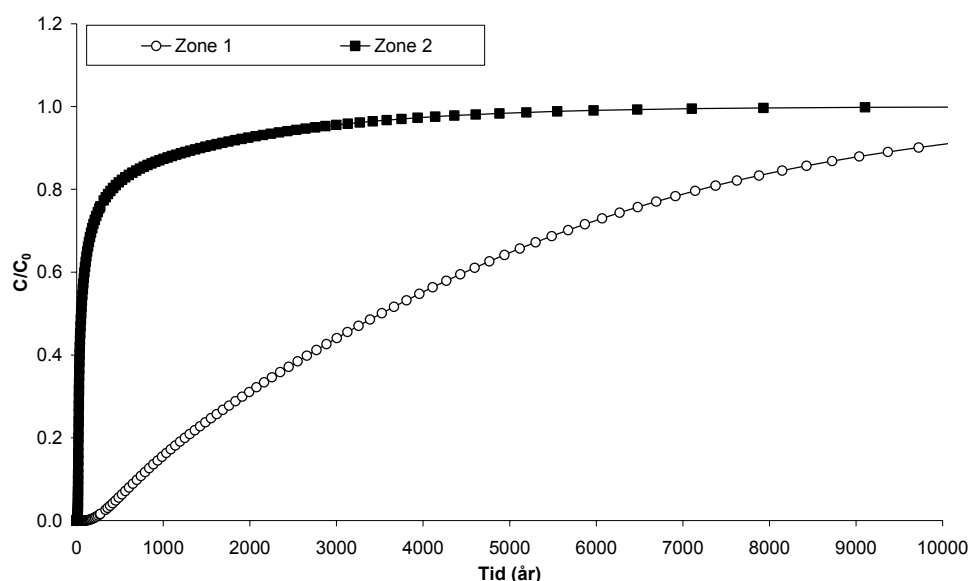
Figur 44. Relativ koncentration af nikkel i den nedstrøms ende af en 10 m kassemodel (figur 41). "Zone 1", "Zone 2" og "Zone 3" refererer til de tre indstrømningszoner i Tuneboringen (figur 40). I beregningerne er der anvendt en K_d -værdi for sorption af nikkel i matrix på 12,7 L/kg.

Som forventet giver anvendelsen af en K_d -værdi for nikkel i modellerne anledning til, at gennembruddet i den nedstrøms ende af modelkassen forsinkes. For zone 2, ses således 50 % gennembrud af nikkel efter ca. 0,5 år sammenlignet med 2,6 dage ved konservativ stoftransport. Tilsvarende forsinkes gennembruddet af nikkel i zone 1 og 3, således at 50 % gennembrud af nikkel opnås efter henholdsvis ca. 5 år og ca. 40 år.

Sammenlignes tidspunktet for 50 % gennembrud af nikkel i figur 44 med tidspunktet for 50 % stofgennembrud i modellerne med konservativ stoftransport (figur 43) kan man for modellerne med sprækketransport og sorption af nikkel beregne en effektiv retardationskoefficient på ca. 70, svarende til at transporten af nikkel er 70 gange langsommere end den konservative stoftransport. I afsnit 7.3 blev der ved anvendelse af de laboratoriebestemte K_d -værdier samt estimerede værdier for matrix porøsitet og bulk densitet beregnet en retardationskoefficient på 65 for transporten i matrix alene. Det ses således, at det tilsyneladende ikke har nogen væsentlig betydning for den simulerede transport af nikkel, at der ses bort fra sorption i selve sprækken.

Som grundlag for at vurdere mobiliteten af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne på oplandsniveau er der for Tune boringen opstillet tre konceptuelle 500 m kassemodeller, svarende til de ovenfor opstillede 10 m kassemodeller med sprækker og sorption i matrix.

Resultaterne af beregninger med to af de tre 500 m kassemodeller er vist i figur 45.



Figur 45. Relativ koncentration af nikkel i den nedstrøms ende af en 500 m kassemodel (figur 41). "Zone 1" og "Zone 2" refererer til to af de tre indstrømningszoner i Tuneboringen (figur 40). Resultater for zone 3 er ikke vist. I beregningerne er der anvendt en K_d -værdi for sorption af nikkel i matrix på 12,7 kg/L.

For de tre zoner i Tuneboringen fås ved den numeriske modellering 50 % gennembrud af nikkel efter henholdsvis 3.500 år (zone 1), 53 år (zone 2) og 26.500 år (zone 3, ikke vist i figur 45). Sammenlignes disse gennembrudstider med resultaterne fra 10 m kassemodellerne (figur 44) ses det, at gennembrudstiderne i 500 m kassemodellerne er op til 700 gange højere (zone 1) end i 10 m kassemodellerne, selvom den eneste forskel på de to typer af modeller er, at transportvejen er øget med en faktor 50. Det er således ikke muligt at foretage en simpel opskalering af resultaterne fra 10 m kassemodellerne, hvilket skyldes, at der for 500 m kassemodellerne gælder, at diffusionen ind i matrix har en relativt større betydning for transporten af nikkel på grund af den længere transportafstand.

7.6 Overordnet vurdering af mobiliteten af nikkel i kalkmagasiner

I fase 1 af projektet "Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation" blev det påvist, at der i nærområdet omkring borer, hvor der foregår barometerånding, kan frigives nikkel i vandige koncentrationer på op til 6,8 $\mu\text{mol/l}$ (400 $\mu\text{g/l}$) (Jensen et al., 2003). Tilsvarende er den højeste nikkelkoncentration i det udslyngede porevand fra kernen i boring 207.3877 ved Brøndby ligeledes 6,8 $\mu\text{mol/l}$ (400 $\mu\text{g/l}$). Benytter man således 6,8 $\mu\text{mol/l}$ (400 $\mu\text{g/l}$) som antagelse for den maksimale koncentration ved kilden, vil mellem 20 % og 50 % stofgennembrud i den nedstrøms ende af de ovenfor opstillede kassemodeller svare til maksimale koncentrationer af nikkel på mellem 80 og 200 $\mu\text{g/l}$. Nikkelkoncentrationer af denne størrelse har tidligere været påvist flere steder i området langs Køge Bugt.

Betragter man resultaterne af modelleringerne med 10 m kassemodellen (figur 44), vil man for den mest mobile zone (zone 2) opnå 20 % gennembrud af nikkel efter ca. 4 måneder, mens 50 % gennembrud opnås efter ca. 6 måneder. Hertil skal lægges, at der i nærområdet til en indvindingsboring vil være en større hydraulisk gradient end den i modellen anvendte på -0,003 og dermed en højere sprækkestrømningshastighed, der vil forøge mobiliteten af nikkel yderligere. Resultaterne fra den konceptuelle model indikerer således, at i tilfældet, hvor kalkgrundvandsmagasinet har en sprækketæthed og –apertur, der svarer til Tuneboringens zone 2, vil det inden for en relativt kort periode kunne lade sig gøre at transportere nikkel over korte afstande i magasinet. Omvendt er dette ikke sandsynligt, hvis sprækketæthed og apertur svarer til den modellerede zone 3, idet 20 % og 50 % stofgennembrud for denne zone modelleres til at ske efter henholdsvis 18 år og 40 år.

Specifikt for Tuneboringen kan man for at opnå et mere korrekt bud på transporttider i den del af kalkgrundvandsmagasinet, der udgør oplandet til denne boring, vægte de forskelligt modellerede opholdstider for nikkel i de tre zoner i forhold til den observerede indstrømningsfordeling ved prøvepumpningen (jf. afsnit 7.1). Resultaterne af en sådan beregning for både 10 m og 500 m modelkasserne er vist i tabel 11. I beregningerne er bidraget fra zone 3 udeladt, da denne zone kun bidrager med 4 % af den indstrømmende vandmængde, men på trods heraf vil kunne forårsage meget høje estimer for opholdstider for nikkel i kalkgrundvandsmagasinet.

Tabel 11. Vægtede transporttider for transport af nikkel i et kalkgrundvandsmagasin svarende til den opstillede model for Tuneboringen. Vægtningen er foretaget i forhold til indstrømningsfordelingen i boringen. Ved beregningerne er der set bort fra transporttiderne i zone 3 (jf. figur 40).

	Nikkelgennembrud 10 m kassemodel		Nikkelgennembrud 500 m kassemodel		Indstrømnings- andel
	20 %	50 %	20 %	50 %	
Zone 1	3,5 år	4,7 år	1.250 år	3.500 år	37 %
Zone 2	0,24 år	0,46 år	21 år	53 år	55 %
Zone 1+2	0,41 år	0,71 år	30 år	800 år	92 %

Betragter man de beregnede stofgennembrud i tabel 11, ses det, at det for kalkgrundvandsmagasinet ved Tuneboringen kun er sandsynligt, at transport af nikkel over større afstande (>500 m) kan forårsage overskridelse af grænseværdien på 20 µg/l i en indvindingsboring inden for en årrække på eksempelvis 50 år, hvis kildestyrken i hele oplandet til boringen er omkring 100 µg/l. Det vægtede 20 % gennembrud af nikkel er således beregnet til at ske efter 30 år for 500 m modelkassen. Hidtil er så høje nikkelkoncentrationer kun observeret i nærområdet til kildepladser, og ikke som en generel tendens i et helt opland. Det vurderes derfor på grundlag af Tunemodellen, at en generel diffus nikkelfrigivelse i et indvindingsopland kun i meget særlige tilfælde vil give problemer med overskridelse af grænseværdien på 20 µg/l. Dette er naturligvis under antagelse af at de opstillede konceptuelle modeller er repræsentative for stoftransporten i kalkmagasinet ved Tuneboringen.

I modsætning hertil er det sandsynligt, at nikkel relativt hurtigt transporteres over korte afstande i kalkmagasinerne, idet det vægtede 20 % gennembrud af nikkel for 10 m modelkassen er beregnet til at ske i løbet af 0,41 år, mens 50 % gennembrud er beregnet til 0,71 år. Tæt på indvindingsboringer vil transporten af nikkel, som nævnt tidligere, endog være endnu hurtigere end

beregnet for 10 m modelkasserne, idet den hydrauliske gradient i nærområdet til sådanne borer er væsentligt højere end den i modellerne anvendte hydrauliske gradient på -0,003.

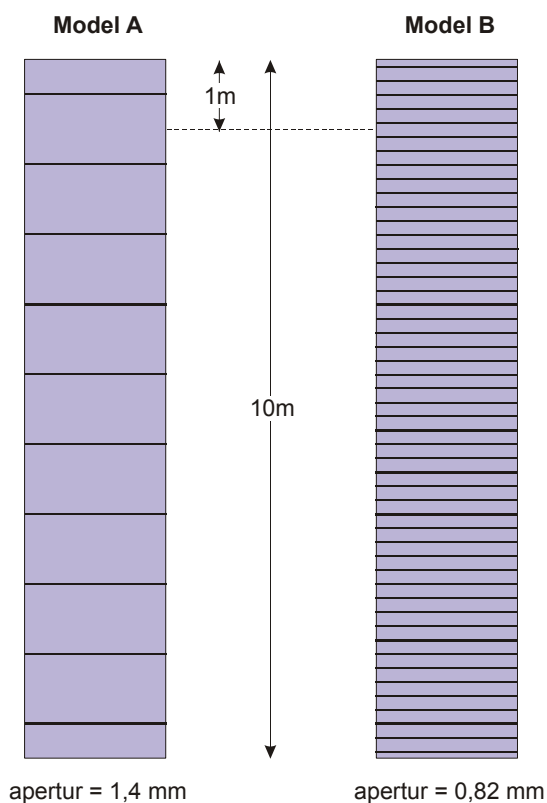
Selv om estimerne i tabel 11 umiddelbart er entydige er der dog en række usikkerheder forbundet med disse. En væsentlig usikkerhed er, at modelberegningerne, som ligger til grund for estimerne, er foretaget med simple konceptuelle modeller. Det er således ikke sandsynligt at man i kalkmagasinerne træffer sprækker, der er 500 m lange med en konstant apertur. I kalkmagasinerne vil sprækkerne danne et komplekst system af horisontale og vertikale sprækker, og der er således behov for i eventuelt fremtidigt arbejde, at de ovenfor opstillede konceptuelle modeller justeres/verificeres mod feltdata.

Modellerne er endvidere opstillet på grundlag af indsamlede hydrauliske og fysiske data fra en enkelt boring, og generalisering af resultaterne i tabel 11 bør derfor foretages med forsigtighed. Eksempelvis vil man for et mere opsprækket kalkgrundvandsmagasin, svarende til en gennemsnitlig fordeling af sprækketæthed og –apertur som for den modellerede zone 2, kunne opnå 20 % gennembrud af nikkel 500 m fra en kilde allerede efter ca. 20 år.

Der findes i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland og ofte i de øvre dele af Danienkalken stærkt opsprækkede zoner, der er kraftigt vandførende. Således er det ved Karlstrup Kalkgrav tidligere fundet, at de øvre 10 m af kalken har en transmissivitet på op til $0,02 \text{ m}^2/\text{s}$ (Jakobsen, 1991; Brettmann et al., 1993), svarende til en gennemsnitlig bulk hydraulisk ledningsevne af denne zone på ca. $2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. Til sammenligning har den højst ydende zone i Tune boringen (zone 2) en bulk hydraulisk ledningsevne på $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$. Transporten af nikkel vil i sådanne stærkt opsprækkede zoner derfor foregå hurtigere, end det kan vurderes ud fra de opstillede konceptuelle modeller for Tune boringen. Der findes imidlertid ikke oplysninger om sprækkeaperturer og –afstande for den stærkt opsprækkede zone, der, i stil med de her anvendte for Tune boringen, kan danne grundlag for en opstilling af simple konceptuelle modeller, og det er således principielt muligt at opstille uendeligt mange sprækkemodeller for en 10 m zone med en transmissivitet på $0,02 \text{ m}^2/\text{s}$.

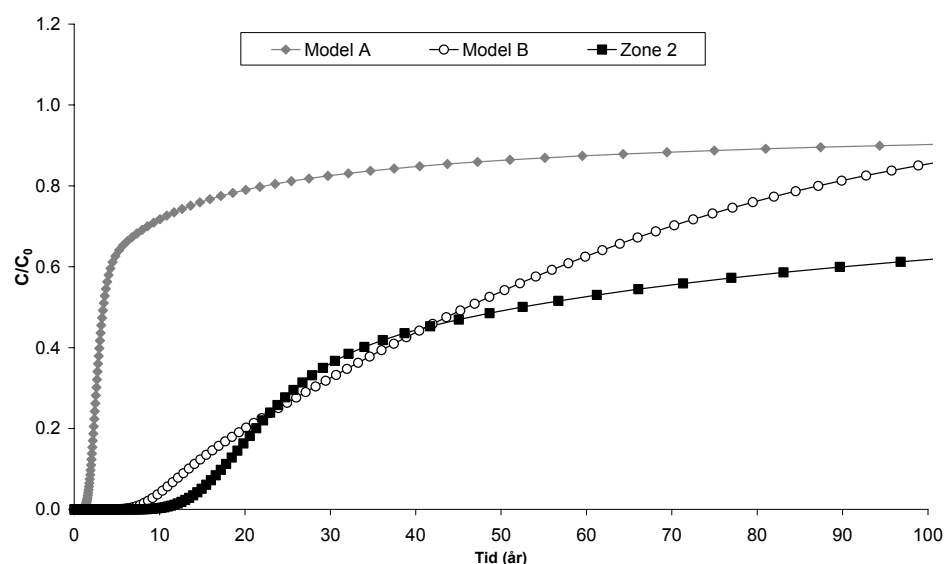
For at give en vurdering af mobiliteten af nikkel i den kraftigt vandførende del af kalkgrundvandsmagasinerne er der opstillet yderligere to konceptuelle kassemodeller som vist i figur 46. Begge modeller har en bulk hydraulisk ledningsevne på $2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$, svarende til en transmissivitet på $0,02 \text{ m}^2/\text{s}$ under antagelse af, at zonen med denne hydrauliske ledningsevne har en mægtighed på 10 m. Forskellen på de to modeller er, at Model A (figur 46) har en sprækketæthed på 1 m^{-1} og en apertur på $1400 \text{ }\mu\text{m}$, mens sprækketætheden for Model B er større (5 m^{-1}), hvilket giver anledning til en mindre apertur ($820 \text{ }\mu\text{m}$). Aperturen for Model B er således af samme størrelse som for den højtydende zone i Tune modellen (zone 2). Observationer af væggene i Karlstrup Kalkgrav indikerer at Model B er den mest realistiske gennemsnitsbeskrivelse, men der findes også sprækker med meget stor apertur (op til flere mm).

Bulk hydraulisk ledningsevne: $K = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$



Figur 46. Forskellige konceptuelle repræsentationer af den højtydende zone i kalken. I begge modeller haves samme bulk hydrauliske ledningsevne og transmissivitet men forskellig sprækkeapertur.

Resultaterne af de numeriske modelberegninger med 500 m kassemodeller for Model A og Model B er vist i figur 47 sammen med resultaterne fra 500 m kassemodellen for zone 2 fra Tune boringen.



Figur 47. Relativ koncentration af nikkel i den nedstrøms ende af 500 m kassemodeller. "Model A" og "Model B" refererer til de to konceptuelle modeller for den højtydende zone i kalken vist i figur 46. "Zone 2" refererer til den højest ydende indstrømningszone i Tuneboringen (figur 40). I beregningerne er der anvendt en K_d -værdi for sorption af nikkel i matrix på 12,7 kg/l.

Af figur 47 ses det, at de første ca. 40 % stofgennembrud for Model B svarer omtrent til stofgennembruddet for zone 2 i Tune boringen. Der opnås således 40 % stofgennembrud for begge disse modeller efter ca. 40 år. Herefter stiger koncentrationen i den nedstrøms ende af modelkassen hurtigere for Model B end for modellen opstillet for Tune boringens zone 2. Årsagen til det identiske forløb af gennembrudskurverne for de to modeller i de første ca. 40 år, er at det for denne periode er sprækkeaperturen, der er bestemmende for stoftransporten. I den efterfølgende periode er det den større sprækketæthed i Model B, der betinger det hurtigere stofgennembrud.

Modelresultaterne for Model A indikerer, at der, i tilfældet, hvor den højtydende zone i kalkgrundvandsmagasinet består af en zone med færre sprækker med større apertur, opnås et relativt hurtigt gennembrud af nikkel. Således opnås der for Model A 20 % stofgennembrud allerede efter 2 år og 50 % stofgennembrud efter ca. 3,5 år.

Sammenfattende viser de meget forskellige resultater for de konceptuelle modeller opstillet for den højtydende zone i Danienkalken, at specielt sprækkeaperturen af sprækkerne og dermed sprækkestrømningshastigheden i den højtydende zone i Danienkalken er af betydning for nikkeltransporten i denne zone. Der er således behov øget viden om den fysiske opbygning af denne zone, før det med større sikkerhed kan vurderes, hvor hurtigt transporten af nikkel foregår i denne stærkt opsprækkede zone.

Endvidere indikerer den store variation i resultaterne fra de opstillede konceptuelle modeller, at mobiliteten af nikkel i kalkgrundvandsmagasiner tilsyneladende kan have en stor lokal variation, og at det som følge heraf ikke generelt på det foreliggende vidensgrundlag kan siges om nikkel er mobilt over større afstande eller ej. En nødvendig forudsætning for, at der ved en kildeplads kan optræde nikkelkoncentrationer over grænseværdien på 20 µg/l på grund af transport over lange afstande inden for en årrække på f.eks. 100 år, synes dog at være, at der i hele oplandet til kildepladsen skal være en højtydende zone med høje sprækkestrømningshastigheder (ved en gradient på -0,003 svarende til gennemsnitlige aperturer større end ca. 1,5 mm), og/eller at kildestyrken i hele oplandet er meget høj (dvs. større end ca. 100 µg/l). Dette er, som tidligere nævnt, i overensstemmelse med resultatet af scenariemodelleringer udført i et parallelt projekt udarbejdet af Hedeselskabet og Københavns Universitet for Roskilde Amt (Roskilde Amt, 2005).

En anden faktor, der har betydning for de opstillede modelscenarier er, at disse er baseret på et gennemsnit af K_d -værdierne for de karbonatrige lithologier, og angiver således et konservativt skøn for tilbageholdelsen af nikkel i kalkgrundvandsmagasinerne. For kalkgrundvandsmagasiner med et relativt højt lerindhold samt for grundvandsmagasiner i Lellinge Grønsand Formationen vil der sandsynligvis ske en større sorption og dermed en langsommere transport end den her estimerede på grund af de større K_d -værdier (jf. afsnit 6.1.4). For Lellinge Grønsand Formationen vil retardationskoefficienten for matrix, ved en calciumkoncentration omkring 200 mg/l, således være ca. 280, sammenlignet med omkring 70 for de præsenterede modelscenarier. Ligeledes vil man for den anvendte prøve fra Skrivekridtformationen kunne beregne en retardationskoefficient på ca. 75.

8 Konklusioner

På baggrund af det præsenterede arbejde kan følgende overordnede konklusioner drages:

- Kalkprøver fra Lellinge Grønsand Formationen, Danienkalk og Skrivekridt kan fungere som adsorbenter for nikkel.
- Pr. masseenhed er lerdominerede prøver fra Lellinge Grønsand Formationen de stærkeste adsorbenter sammenlignet med karbonatdominerede adsorbenter fra Danienkalk og Skrivekridt.
- Ved typiske grundvandskemiske forhold i kalkgrundvandsmagasinerne i Østsjælland, og under antagelse af, at de her bestemte K_d -værdier er repræsentative, vil K_d -værdier for sorption af nikkel i bjergarternes matrix være som følger: Lellinge Grønsand ($K_d = 50 - 100$ l/kg); Danienkalk og Skrivekridt ($K_d = 8 - 20$ l/kg).
- Binding af nikkel til og frigivelse fra naturlige kalksedimenter er afhængig af calciumkoncentrationen i grundvandet. Til operationelle formål kan nikkelsorption og –frigivelse således beskrives ved en simpel nikkel-calcium ionbytningsmodel.
- Da grundvand i kalkgrundvandsmagsiner kan antages at være i ligevægt med kalцит, vil det på grund af frigivelsens afhængighed af calciumkoncentrationen, alt andet lige, være CO_2 -partialtrykket i infiltrationsvandet eller evt. anden syreproduktion (f.eks. ved pyritoxidation), der overordnet styrer mobiliteten af nikkel i et kalkgrundvandsmagasin.
- I sedimenter med indhold af jernoxider er det sandsynligt, at en mindre mængde nikkel bindes til jernoxider. Ved feltlokaliteten ved Brøndby er mængden af nikkel associeret med jernoxider således estimeret til at udgøre ca. 20 % af den totalt sedimentbundne mængde.
- Størstedelen af den mængde nikkel, der initielt ved pyritoxidation bindes sekundært til kalksedimenter kan på sigt udvaskes af grundvandsmagasinet igen ved ophør af den primære frigivelse fra pyritoxidation. Det kan dog ikke udelukkes, at en mindre del af den sedimentbundne nikkel bindes mere irreversibelt i sedimentet.
- Kobling mellem ændret indstrømningsfordeling og desorption er formentlig årsagen til, at der ofte kan konstateres en stigning i indholdet af nikkel i det indvundne grundvand ved hævnning af vandspejlet i områder, der er eller har været påvirket af barometerånding. Lokale hydrogeologiske variationer, såsom forekomster og mægtigheder af indstrømningszoner og hydrauliske ”barrierer” som flintlag er således af stor betydning for effekten af den sekundære frigivelse i et kildepladsområde.
- Baseret på simple konceptuelle modeller vurderes det, at nikkelmobilisering over større afstande (>500 m) i kalkgrundvandsmagasinerne kun i meget

særlige tilfælde (høj sprækkeapertur og –strømningshastighed samt høj kildestyrke) kan resultere i overskridelser af grænseværdien på 20 µg/l inden for en kortere årrække (< 50 år). Omvendt er mobilisering over kortere afstande sandsynligt.

9 Referencer

- Andersen, M.S., Larsen, F., og Postma, D., 2001, Pyrite oxidation in unsaturated aquifer sediments. Reaction stoichiometry and rate of oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4074-4079.
- Appelo, C.A.J. og Postma, D., 2005, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed., A.A.Balkema, Rotterdam.
- Baeyens, B. og Bradbury, M.H., 1997, A Mechanistic Description of Ni and Zn Sorption on Na-Montmorillonite Part I: Titration and Sorption Measurements. *J. Contam. Hydrol.*, 27, 199-222.
- Barker, J.A., 1993, Modelling groundwater flow and transport in the Chalk. In: Downing, R.A., Price, M. og Jones, G.P. (eds). *The hydrogeology of the Chalk of North-West Europe*. I, Oxford Science Publishers.
- Barrow, N.J., Brümmer, G.W. og Strauss, R., 1993, Effects of Surface Heterogeneity on Ion Adsorption by Metal Oxides and by Soils. *Langmuir*, 9, 2606-2611.
- Boesen, C. T., 1991, Risiko for vandindvindingsbetinget tungmetallforurening. ATV Vintermøde om grundvandsforurening, 5-6. marts 1991.
- Bradbury, M.H. og Baeyens, B., 1999, Modelling the Sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 325-336.
- Brøndby Kommune, 1998, Status og handlingsplan for vandindvinding. HOH Vand og Miljø A/S, juli 1998.
- Brettmann, K.L., Jensen, K.H. og Jakobsen, R., 1993, Tracer Test in Fractured Chalk 2. Numerical Analysis. *Nordic Hydrology*, 24, 275-296.
- Christensen, J.B. og Christensen, T.H., 1999, Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in Polluted Groundwater: A Comparison of Approaches Using Resin Exchange, Aquifer Material Sorption, and Computer Speciation Models (WHAM and MINTEQA2). *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3857-3863.
- Davis, J.A., og Kent, D.B., 1990, Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. In: Hochella, Jr., M.F. og White, A.F. (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy Vol. 23*, Mineral Soc. Am., Washington D.C., 177-260.
- Davis, J.A., Fuller, C.C. og Cook, A.D., 1987, A model for trace metal processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1477-1490.
- Dunham, R.J., 1962, Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham., W.E. (ed.). *Classification of carbonate rocks*. Am. Assoc. Petr. Geol. Mem., 1, 108-121.

- Dzombak, D.A. og Morel, F.M.M., 1990, Surface Complexation Modeling, Wiley, New York.
- Elberling, B., Larsen, F., Christensen, S. og Postma, D., 1998, Gas transport in a confined unsaturated zone during atmospheric pressure cycles. *Water Resour. Res.*, 34, 2855-2862.
- Folk, R.L., 1959, Practical petrographic classification of limestones. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 43, 1-38.
- Franklin, M.L. og Morse, J.W., 1983, The interaction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Mar. Chem.*, 12, 241-254.
- Frykman, P., 2001, Spatial variability in petrophysical properties in Upper Maastrichtian chalk outcrops at Stevns Klint, Denmark. *Marine and Petroleum Geology*, 18, 1041-1062.
- GEUS, 2004, Grundvandsovervågning. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.
- Gray, M.J. og Malati, M.A., 1979, Adsorption from aqueous solution by δ -Manganese dioxide II. Adsorption of some heavy metal cations. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29, 135-144.
- Hoffmann, U. og Stipp, S.L.S., 2001, The behavior of Ni^{2+} on calcite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 4131-4139.
- Håkonsson, E., Bromley, R.G. og Perch-Nielsen, K., 1974, Maastrichtian chalk of Northwest Europe – a pelagic shelf sediment. In: Hsü, J.J. og Jeykens, H.C. (eds). *Pelagic sediments: on land and under the sea. Spec. Publ. Int. No. 1 of the Int. Ass. of Sedimentologists*, 175-184.
- Jakobsen, R., 1991, Hydraulik og stoftransport i en opsprækket kalkbjergart. Rapport H9, Lossepladsprojektet, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.
- 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.
- Jensen, T.F., Hinsby, K. og Bidstrup, T., 2005, EU-Baseline projektet: Referencemagasiner i Danmark – Kalkgrundvandsmagasinerne omkring København. ATV vintermøde. 8.-9. marts. Tillæg.
- Jensen, T.F., Larsen, F., Kjøller, C. og Larsen, J.W., 2003, Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning. Arbejdsrapport Nr. 5 fra Miljøstyrelsen, 2003.
- Jessen, S., 2003, Sorption, desorption and co-precipitation of nickel on calcite. Eksamensprojekt, Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet.

- Kjøller, C., 2001, Nickel mobilization in response to groundwater acidification. Ph.D. afhandling, Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet.
- Kjøller, C., Larsen, F. og Postma, D., 2003, Skovrejsning og grundvandskvalitet i Vestjylland. Vand og Jord, nr. 2, 10. årgang, 44-47.
- Klingenberg, L.J., 1941, The permeability of porous media to liquids and gases. Am. Petrol. Inst. Drilling and Production Practice.
- Klitten, K., in prep., Saltvandgrænsen i grundvandsmagasinerne i Nordøst Sjælland - Delrapport Nr.2.
- Knudsen, C., 1997, Nikkel og Fluor i grundvand. Kildeopsporing i Roskilde og Storstrøms Amter. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, 1997/115.
- Knudsen, C., 1999, Nikkel i grundvand. København, Køge Bugt og Stevns området. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse. Rapport 1999/57.
- Koscianski, R. og 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.
- Kruseman, G.P. og de Ridder, N.A., 1990, Analysis and Evaluation of Pumping Test Data, 2nd ed., ILRI publication 47, Wageningen.
- Larsen, G., 1961, Kvantitativ petrografisk undersøgelse af nogle sjællandske Danienkalksten. Danmarks Geologiske Undersøgelse, 4, Nr. 7, 25 pp.
- Larsen, F., 1996, Pyrite Oxidation in a Well Field. Ph.D. afhandling. Institut for Geologi og Geoteknik, Danmarks Tekniske Universitet og Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.
- Larsen, F. og Postma, D., 1997, Nickel mobilization in a groundwater well field: Release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. Environ. Sci. Technol., 35, 2589-2595.
- Lofts, S. og Tipping, E., 1998, An Assemblage Model for Cation Binding by Natural Particulate Matter. Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 2609-2625.
- Madsen, L., 2001, Surface charge of calcite. In: P. Somasundaran (Ed.), Encyclopedia of surface and colloid science, Marcel Dekker Inc., 4982-4994.
- Madsen, P.R., 2003, Simulering af fersk-/saltvandsgrænsens stabilitet i opsprækkede kalkaflejringer – udvaskning af klorid fra opsprækket bryozokalk. Eksamensprojekt, Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet.
- McKenzie, R.M., 1980, The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron. Aust. J. Soil Res., 18, 61-73.
- Moller, P. og Sastri, C.S., 1973, Estimation of the number of surface layers of calcite involved in Ca-⁴⁵Ca isotopic exchange with solution. Z. Physic. Chem. Folge, 89, 80-87.

- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999, User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, 1D-Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geol. Surv., Water Resour. Inv. Rep., 99-4259.
- Pitman, J.I., 1978, Chemistry and mineralogy of some lower and middle chalks from Givendale, East Yorkshire. *Clay Minerals*, 13, 93-100.
- Postma, D., 1993, The Reactivity of Iron Oxides in Sediments: A Kinetic Approach, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, pp. 5027-5034.
- Pratt, A. O., 1992, Forhøjede nikkelkoncentrationer i grundvand. ATV Vintermøde om grundvandsforurening, Vingstedcentret; 10.-11. marts 1992.
- Reeder, R.J., 1983, Crystal chemistry of the rhombohedral Carbonates. In: R.J. Reeder (ed), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, *Reviews in Mineralogy* 11, 1-47.
- Roskilde Amt, 1993: Nikkelproblemer ved Karlstrup Sø. NogR Consult A/S, april 1993.
- Roskilde Amt, 2002, Nikkelproblemer i Roskilde Amt. Niras, februar 2002.
- Røgen, B. og Fabricius, I.L., 2002, Influence of clay and silica on permeability and capillary entry pressure of chalk reservoirs in the North Sea. *Petroleum eoscience*, 8, pp. 287-293.
- Schwartz, F.W. og Zhang, H., 2003, *Fundamentals of groundwater*. Wiley, New York.
- Shuman, L.M., 1982, Separating Soil Iron- and Manganese-Oxide Fractions for Microelement Analysis, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, pp. 1099-1102.
- Smith, E. H., Weiping, L., Vengris, T. og Binkiene, R., 1996, Sorption of heavy metals by Lithuanian Glauconite. *Water Res.*, 30, 12, 2993-2892.
- Stenestad, E., 1976, Københavnsområdets Geologi især baseret på citybaneundersøgelserne. *Danmarks Geologiske Undersøgelse*, III. Række. Nr. 45. 149 pp.
- Stookey, L.L., 1970, Ferrozine – A New Spectrophotometric Reagent for Iron. *Anal. Chem.*, 42, 779-781.
- Therrien, R. og Sudicky, E.A., 1996, Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. *J. Contam. Hydrol.*, 23, 1-44.
- Thomsen, E., 1976, Depositional environment and development of Danien bryozoan biomicrite mounds at Karleby Klint, Denmark. *Sedimentology*, 23, 485-509.
- Thomsen, E., 1995, Kalk og Kridt i den Danske Undergrund. In: Nielsen, O.B. (ed). *Danmarks Geologi fra Kridt til i dag*. Aarhus Geokompender Vol. 1, Geologisk Institut, Aarhus Universitet.

Tsikata, A.Y., 1998, Sorption and desorption of nickel on glauconite and calcite. Eksamensprojekt. Miljø & Ressourcer DTU. Danmarks Tekniske Universitet.

Weir, A.H. og Catt, J.A., 1965, The mineralogy of some Upper Chalk samples from the Arundel area, Sussex. *Clay Minerals*, 6, 97-110.

Zachara, J.M., Cowan, C.E. og Resch, C.T., 1991, Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1549-1562.

Bilag A: Borerapport for boring 207.3877

Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Udskrevet 6/4 2005 Side 1

BORERAPPORT

DGU arkivnr : 207. 3877

Borested : Hovedstien, Brøndbyskoven
2605 Brøndby

Kommune : Brøndby
Amt : København

Boringsdato : 3/9 2004

Boringsdybde : 19,35 meter

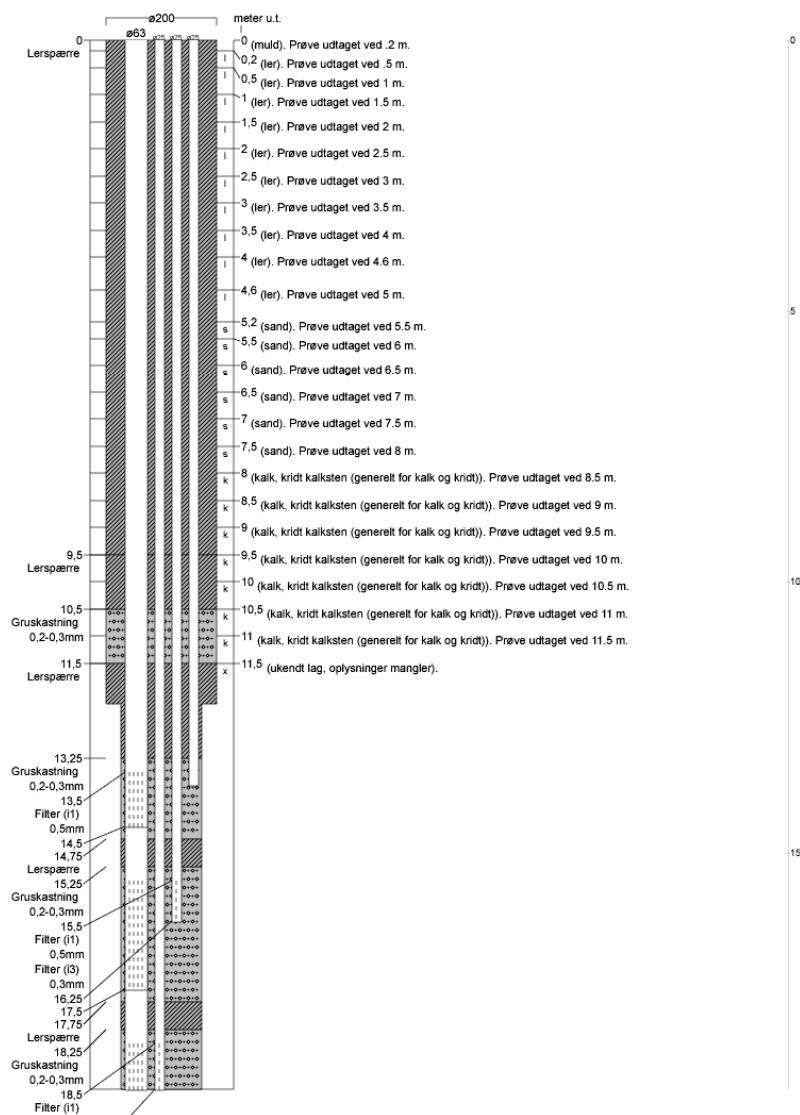
Terrænkote : 10,6 meter o. DNN

Brøndborer : GEO
MOB-nr :
BB-journr : 26354
BB-bornr : 1

Prøver
- modtaget :
- beskrevet :
- antal gemt : 0

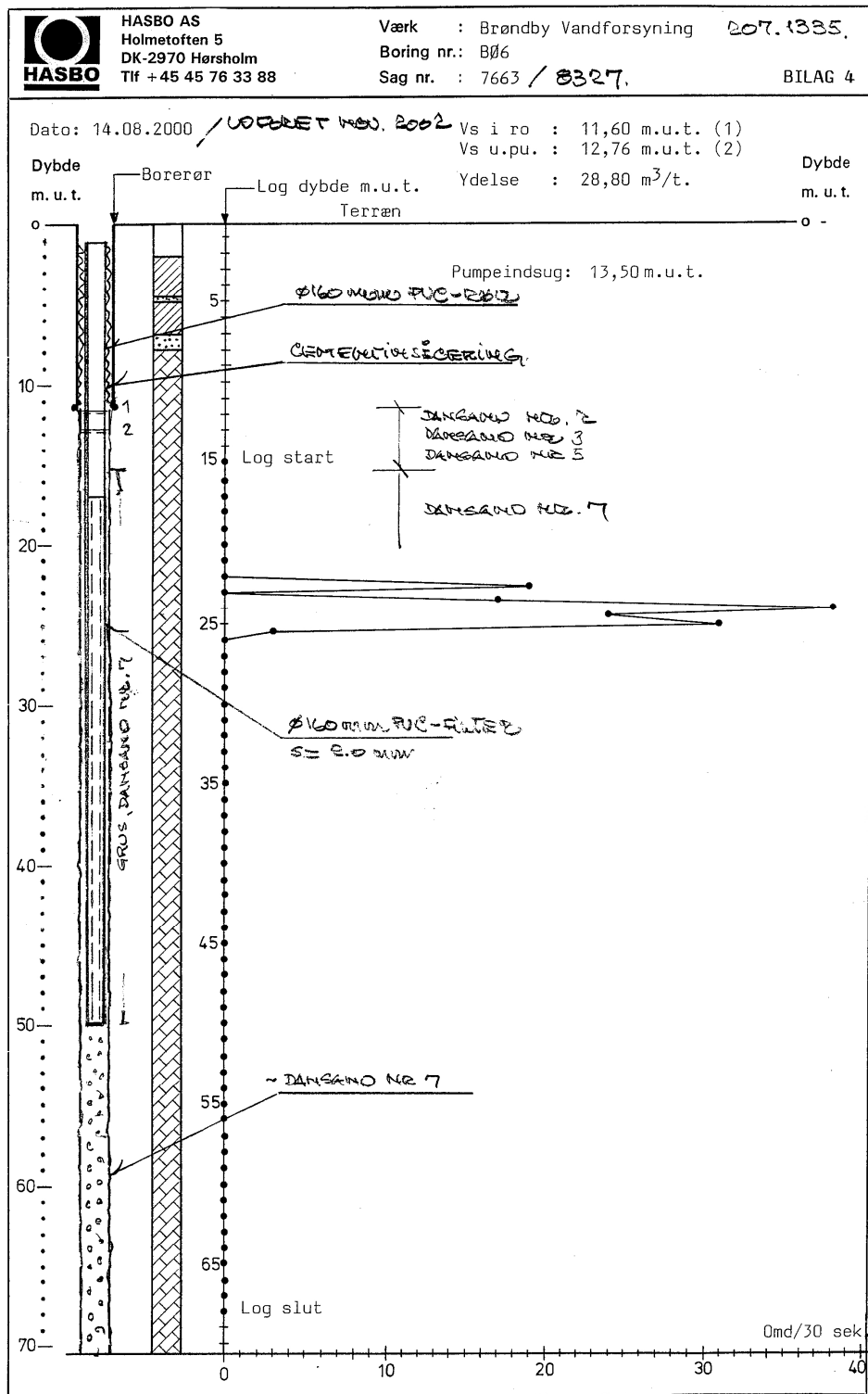
Formål : Undersøg./videnskab Kortblad : 1513 ISØ
Anvendelse : UTM-zone : 32
Boremetode : Tørboring/slagboring, Kerne UTM-koord. : 716444, 6173258
boring

Datum : ED50
Koordinatkilde : Brøndborer
Koordinatmetode : KMS digitale kort

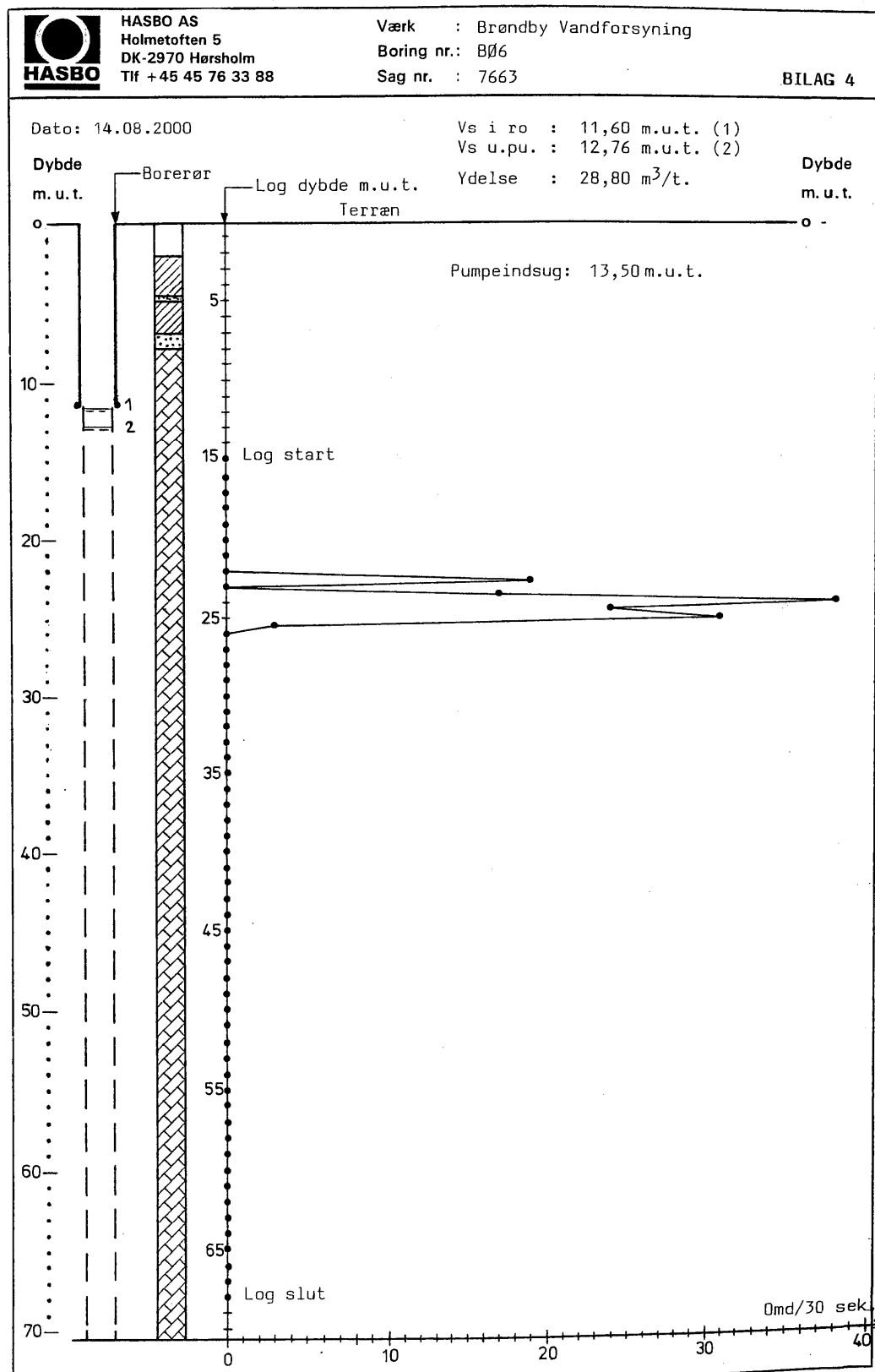


Bilag B: Borerapport og flowlog for boring 207.1335

Boringsudbygning efter ombygning i november 2002.



Boringsudbygning før ombygning i november 2002.



Prøvepumpningsanalyse.

HASBO AS		Prøvepumpningsanalyse.		Side 1																																																																																															
Projekt : Brøndby Vandforsyning		Borings nr.: B06	DGU nr. : 207.1335																																																																																																
Kildepl. : Brøndbyøster Vandværk		Dato : 31-10-2002	Sag nr. : 8327																																																																																																
Transmissivitetsberegning for prøvepumpning																																																																																																			
Inddata:																																																																																																			
Vandstand før start :		12,05	m.u.MP :																																																																																																
Pumpeydelse Q før stop :		0,01	m3/s = 36,0 m3/t																																																																																																
Vandstand før stigning :		13,29	m.u.MP																																																																																																
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>No</th> <th>Tid eft. stop min.</th> <th>Vandspejl m.u.MP</th> <th>Log Tid</th> <th>Rel. stign. meter</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1,00</td><td>12,65</td><td>0,00</td><td>0,64</td></tr> <tr><td>2</td><td>2,00</td><td>12,5</td><td>0,30</td><td>0,79</td></tr> <tr><td>3</td><td>3,00</td><td>12,42</td><td>0,48</td><td>0,87</td></tr> <tr><td>4</td><td>4,00</td><td>12,37</td><td>0,60</td><td>0,92</td></tr> <tr><td>5</td><td>5,00</td><td>12,36</td><td>0,70</td><td>0,93</td></tr> <tr><td>6</td><td>6,00</td><td>12,34</td><td>0,78</td><td>0,95</td></tr> <tr><td>7</td><td>7,00</td><td>12,33</td><td>0,85</td><td>0,96</td></tr> <tr><td>8</td><td>8,00</td><td>12,28</td><td>0,90</td><td>1,01</td></tr> <tr><td>9</td><td>10,00</td><td>12,28</td><td>1,00</td><td>1,01</td></tr> <tr><td>10</td><td>12,00</td><td>12,24</td><td>1,08</td><td>1,05</td></tr> <tr><td>11</td><td>14,00</td><td>12,23</td><td>1,15</td><td>1,06</td></tr> <tr><td>12</td><td>16,00</td><td>12,2</td><td>1,20</td><td>1,09</td></tr> <tr><td>13</td><td>20,00</td><td>12,18</td><td>1,30</td><td>1,11</td></tr> <tr><td>14</td><td>25,00</td><td>12,16</td><td>1,40</td><td>1,13</td></tr> <tr><td>15</td><td>30,00</td><td>12,12</td><td>1,48</td><td>1,17</td></tr> <tr><td>16</td><td>40,00</td><td>12,1</td><td>1,60</td><td>1,19</td></tr> <tr><td>17</td><td>50,00</td><td>12,09</td><td>1,70</td><td>1,2</td></tr> <tr><td>18</td><td>60,00</td><td>12,08</td><td>1,78</td><td>1,21</td></tr> </tbody> </table>					No	Tid eft. stop min.	Vandspejl m.u.MP	Log Tid	Rel. stign. meter	1	1,00	12,65	0,00	0,64	2	2,00	12,5	0,30	0,79	3	3,00	12,42	0,48	0,87	4	4,00	12,37	0,60	0,92	5	5,00	12,36	0,70	0,93	6	6,00	12,34	0,78	0,95	7	7,00	12,33	0,85	0,96	8	8,00	12,28	0,90	1,01	9	10,00	12,28	1,00	1,01	10	12,00	12,24	1,08	1,05	11	14,00	12,23	1,15	1,06	12	16,00	12,2	1,20	1,09	13	20,00	12,18	1,30	1,11	14	25,00	12,16	1,40	1,13	15	30,00	12,12	1,48	1,17	16	40,00	12,1	1,60	1,19	17	50,00	12,09	1,70	1,2	18	60,00	12,08	1,78	1,21
No	Tid eft. stop min.	Vandspejl m.u.MP	Log Tid	Rel. stign. meter																																																																																															
1	1,00	12,65	0,00	0,64																																																																																															
2	2,00	12,5	0,30	0,79																																																																																															
3	3,00	12,42	0,48	0,87																																																																																															
4	4,00	12,37	0,60	0,92																																																																																															
5	5,00	12,36	0,70	0,93																																																																																															
6	6,00	12,34	0,78	0,95																																																																																															
7	7,00	12,33	0,85	0,96																																																																																															
8	8,00	12,28	0,90	1,01																																																																																															
9	10,00	12,28	1,00	1,01																																																																																															
10	12,00	12,24	1,08	1,05																																																																																															
11	14,00	12,23	1,15	1,06																																																																																															
12	16,00	12,2	1,20	1,09																																																																																															
13	20,00	12,18	1,30	1,11																																																																																															
14	25,00	12,16	1,40	1,13																																																																																															
15	30,00	12,12	1,48	1,17																																																																																															
16	40,00	12,1	1,60	1,19																																																																																															
17	50,00	12,09	1,70	1,2																																																																																															
18	60,00	12,08	1,78	1,21																																																																																															
Data der skal analyseres Start række nr. : 1 Slut række nr. : 18		Beregningsgrundlag : Transmissiviteten findes ud fra Theis' formel, der udtrykker en lineær sammenhæng mellem den relative stigning S_{rel} og logaritmen til tiden $\log(t)$. Ud fra hældningen på stigningskurven kan transmissiviteten bestemmes af : $T = 2,3 \cdot Q / 4 \cdot \pi \cdot \text{hældning}$																																																																																																	
Lineær regr. analyse : Hældningen : 0,30649 Determinationskoef. : 0,97588 Transmissivitet. : 5,97E-03 m2/s																																																																																																			
Resultater :																																																																																																			
Transmissivitet : <u>5,97E-03</u> m2/s		Determinationskoef. : <u>0,9759</u>																																																																																																	

HASBO AS		Prøvepumpningsanalyse		Side 2
Projekt : Brøndby Vandforsyning	Borings nr. : BØ6	DGU nr. : 207.1335		
Kildepl. : Brøndbyøster Vandværk	Dato : 31.10.2002	Sag nr. : 8327		
Virkningsgradsberegning for prøvepumpning				
Inddata : Margasin tal S : 0,0003 - Radius af brønd : 0,08 meter		Overførte tal fra transm. beregninger Transmissivitet : 0,0060 m2/s Pumpeydelse Q : 0,01 m3/s S60 beregnet : 1,185 meter		
Beregningsgrundlag : Virkningsgrad $V(\%) = 100((Q/S60)/((4*PI*T)/2,3*log((2,25*T*3600)/(R^2*S))))$ Hvor S60 er Vandstand før stigning - Beregnet vandstand 60 min efter stop af pumpe Specifik Kapacitet Spec. kap. = Q/S60 m3/s/m				
Resultat :				
<i>Virkningsgraden V(%)</i> :		191,43 %		
<i>Specifik kapacitet</i> :		30,38 m3/h/m		

Bilag C: Kernebeskrivelse af kerne fra boring 207.3877

NB! Profilet er ikke målfast

Side 1/8

Kerneprofil af boring 207.3877

Fra kote 1,53-0,03 er kernen ikke fotograferet i stedet er en mere fyldig skriftlig beskrivelse foretaget

Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25	Ø25	Ø63	Ø63		
					F1	F2	F3	F4		
	1.53	Kalksandskalk opsprækket klumper af Ø60-80 mm flintholdigt		Bentonit					12.25	Blød
	1.33								12.45	Hård
	1.22		IAb						12.56	
	1.16	Kalksandskalk kraftigt opsprækket klumper < Ø20 mm flintholdigt stærkt forvitret							12.62	
	0.97	Kalksandskalk opsprækket klumper af Ø30-70 mm							12.81	Blød
	0.89		IBb						12.89	
	0.78	Kalksandskalk ej opsprækket							13.00	Blød
	0.64	Kalksandskalk ej opsprækket flintholdigt	ICb						13.14	
	0.59								13.19	

Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25		Ø63			
					F1	F2	F3	F4		
	0.53	Kalksandskalk kraftigt opsprækket klumper < Ø20 mm							13.25	Blød
		meget flintholdigt stærkt forvitret		Grus						
	0.41								13.37	
	0.28								13.50	
	0.22	Kalksandskalk opsprækket klumper af Ø60-100 mm							13.56	Hård
	0.18	jernudfældninger	IDb						13.60	
	0.03								13.75	Blød
		Kalksandskalk								
	-0.14								13.92	
	-0.27		IIAb						14.05	Blød
	-0.35								14.13	

Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25	Ø25	Ø63	Ø63		
					F1	F2	F3	F4		
	-0.47								14.25	
	-0.52								14.30	
	-0.62		II Bb						14.40	Blød
	-0.72								14.50	Hård
	-0.90		II Cb						14.68	
	-0.93								14.71	
	-0.97			Bentonit					14.75	
	-1.10								14.88	Hård
	-1.26								15.04	Hård
	-1.30		II Db						15.08	

Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25		Ø63			
					F1	F2	F3	F4		
	-1.47			Grus					15.25	
	-1.66								15.44	
	-1.72								15.50	
	-1.77		IIIAb						15.55	Taber meget vand
	-1.85								15.63	
	-2.05		IIIBb						15.83	
	-2.06								15.84	
	-2.22								16.00	Mindre vandtab
	-2.40								16.18	

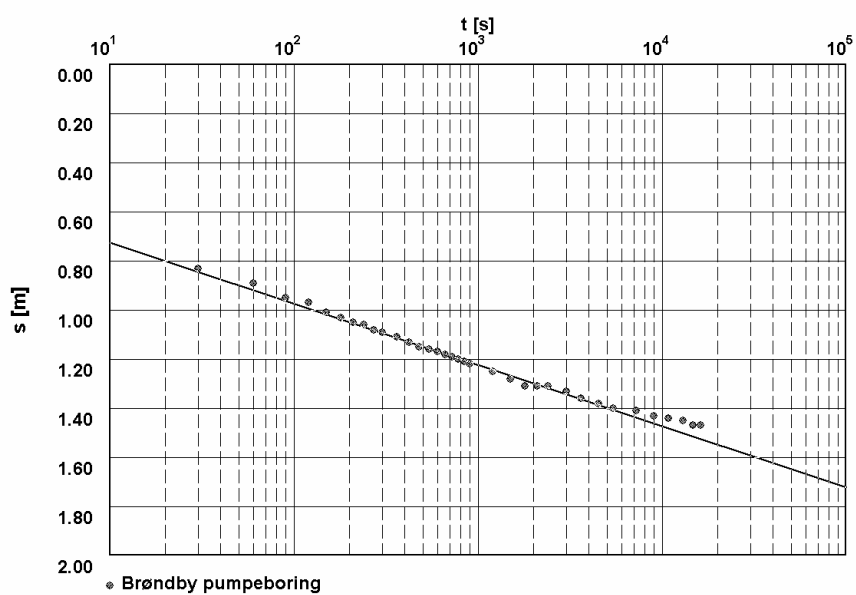
Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25		Ø63			
					F1	F2	F3	F4		
	-2.47								16.25	Mindre vandtab
	-2.57		IIICb						16.35	
	-2.59								16.37	
	-2.82								16.60	
	-2.88		IIIDb						16.66	Taber vand igen
	-2.97								16.75	
	-3.16								16.94	Taber vand

Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25	Ø25	Ø25	Ø63		
					F1	F2	F3	F4		
	-3.27		IVAb						17.05	
	-3.35								17.13	
	-3.55		IVBb						17.33	Taber vand
	-3.72								17.50	
	-3.82		IVCb						17.60	Taber vand
	-3.92			Bentonit					17.70	

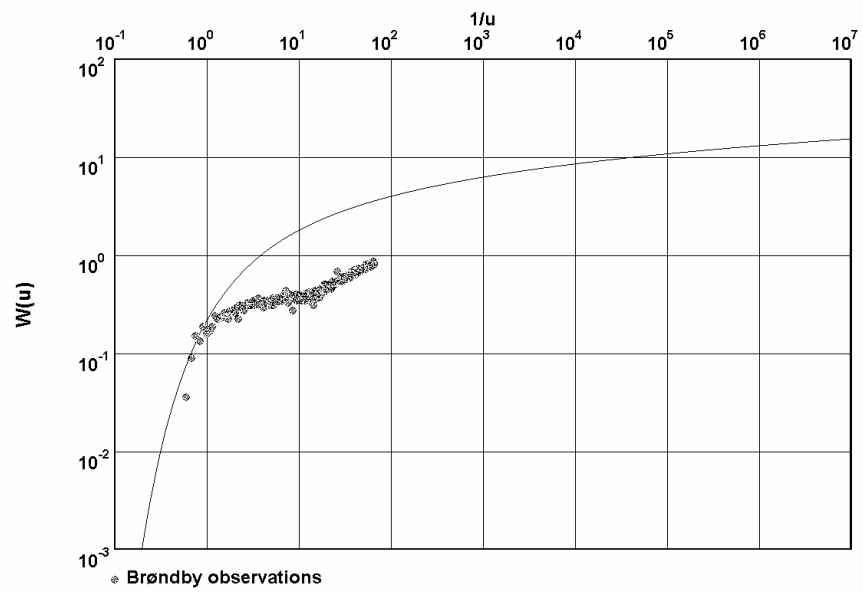
Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25		Ø63			
					F1	F2	F3	F4		
	-4.10								17.88	Intet særligt vandtab
	-4.21		IVDb						17.99	
	-4.24								18.02	
	-4.47			Grus					18.25	
	-4.63								18.41	
	-4.72								18.50	
	-4.84		VAb						18.62	
	-5.02								18.80	

Foto	Kote m DNN	Beskrivelse	Prøve ID	Bagstøb	Filter/blindrør				Dybde mut.	Feltnoter
					Ø25		Ø63			
					F1	F2	F3	F4		
	-5.20		VBb						18.98	Taber vand igen
	-5.22								19.00	
	-5.44								19.22	
	-5.57								19.35	

Bilag D: Resultater fra prøvepumpning af boring 207.1335



Sænkingsdata for pumpeboring 207.1335 ved pumpning med konstant ydelse på $16,3 \text{ m}^3/\text{time}$. Den beregnede transmissivitet er $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$



Sænkingsdata for observationsboring 207.3877. De tidlige sænkingsdata er anvendt til at bestemme magasintallet, idet det antages, at transmissiviteten bestemt ud fra sænkingsdata i boring 207.1335. Ved en transmissivitet på $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ bestemmes et magasintal på 0,057.