

DANMARKS OG GRØNLANDS
GEOLOGISKE UNDERSØGELSE
Rapport 1996/7

De danske kalktyper og deres anvendelse



GEUS

De danske kalktyper og deres anvendelse

Af Christian Knudsen

Indhold

1	Indledning	2
2	Kalkbjergarterne i Danmark	3
2.1	Kridt	6
2.3	Bryozokalk	8
2.4	Koralkalk	9
2.5	Kalksiltskalk	10
2.6	Østersskaller	11
2.7	Hjertemuslinger	11
3	Kalkprodukter	12
3.1	Cement	12
3.2	Jordbrugskalk	14
3.3	Fyldstoffer	14
3.3.1	Papirfyldstof	14
3.3.2	Plast, maling og gummi	18
3.4	Industrikalk	18
3.4.1	Røggasrensning	18
3.4.2	Glaskalk	19
3.4.3	Foderkalk	19
3.5	Brændt kalk	20
3.5.1	Røggasrensning	20
3.5.2	Stål	20
3.5.3	PCC	20
3.5.4	Hydratkalk	22
3.5.5	Gasbeton og andre formål	22
4	Efterforskningsmetoder	24
5	Markedsforhold	25
5.1	Cement	25
5.2	Jordbrugskalk	25
5.3	Papirfyldstof og coatingpigment	25
5.4	Industrikalk	27
5.5	Brændt kalk	27
6	Sammenfatning	28
7	Referencer	29

1 Indledning

Denne rapport er udarbejdet af DGU for Skov- og Naturstyrelsen.

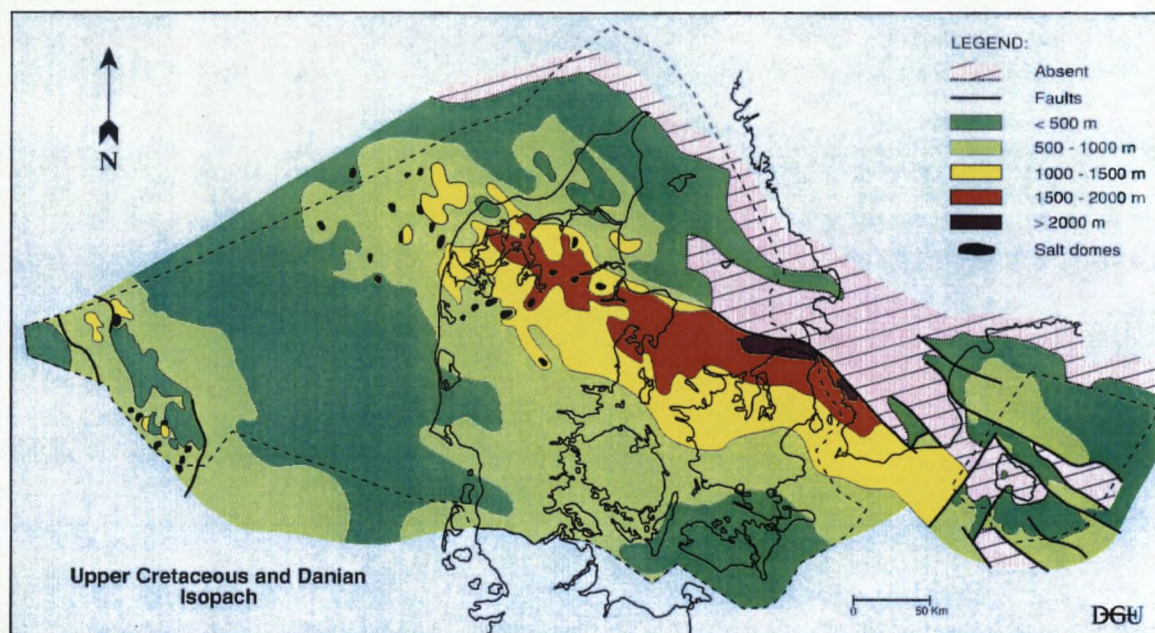
De danske kalkbjergarter er det mest synlige element af den danske undergrund, blottet i klinger fra bulbjerg i Thy, Karlby og Sangstrup klinger ved Grenå til Stevns og Møns Klinger. Herudover ses kalken blottet i en række aktive og nedlagte kalkgrave og miner.

Der indvindes i 1994 3.5 millioner m³ kalk i Danmark, og denne danner udgangspunkt for produktion af kalk og cementprodukter til en værdi på ca 1.8 milliard kr. Kalkbjergarterne har været genstand for indvinding, siden man i middelalderen begyndte at anvende brændt kalk til mørtel og hvidtning. Flinten har været indvundet siden stenalderen, hvor minegange blev drevet til frostfri dybde for at hente flint til forarbejdning.

Udover at være genstand for indvinding, er kalken i Danmark af betydning fordi:

- Den olie og naturgas, der indvindes, findes i kalkbjergarter.
- En meget stor del af det vand, der indvindes i Danmark pumpes op af kalken.
- Store anlægsarbejder som f.eks. Øresundsforbindelsen og Københavns bybane anlægges i og på kalk.

Målet med denne rapport er at give en oversigtlig beskrivelse af de danske kalktyper, deres udbredelse og anvendelse. Herudover beskrives udviklingen i specielt eksporten af kalkprodukter samt udviklingen i de væsentligste vækstmarkeder for kalkprodukter.



Figur 1

Tykkelsen af de danske kalkbjergarter. Efter Andersen (pers. comm. 1994) og Nygaard (1993).

2 Kalkbjergarterne i Danmark

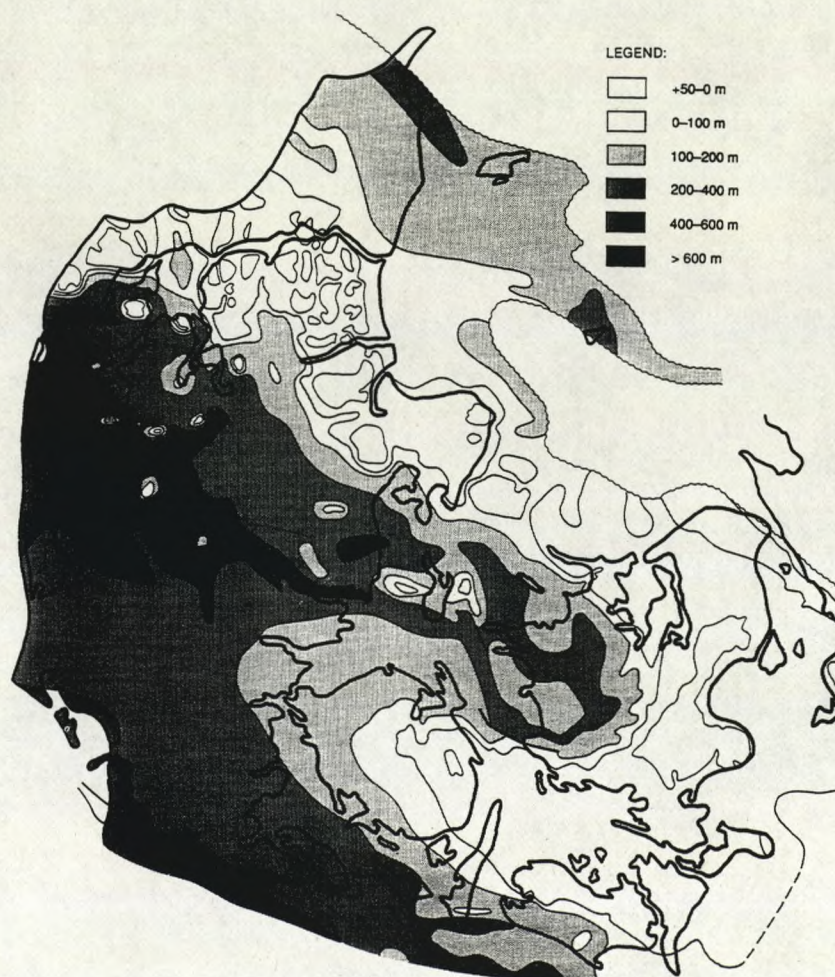
Kalkbjergarter fra Kridt- og Tertiærtiden findes i undergrunden i størstedelen af det danske område. Kalkbjergarterne kan groft inddeles i skrivekridt, bryozokalk, koralkalk og kalksiltskalk. Østersskaller og hjertemuslinger danner ikke bjergarter, men er kort omtalt, da de er genstand for indvinding.

Tykkelsen af kalkbjergarterne varierer som vist på Figur 1. Her ses det, at de største mægtigheder findes op mod de forkastninger, der skiller de sedimentære bjergarter i det Danske Bassin fra grundfjeldet i Sverige. De mindste mægtigheder findes over saltdomerne i Jylland. På Bornholm findes kun små forekomster af kalk, der ikke indvindes og derfor ikke beskrives nærmere i denne rapport.

Højdeforholdene for toppen af kalken varierer ligeledes kraftigt (Figur 2), og kalken er i store dele af Danmark dækket af yngre tertiære bjergarter, således at dybden til kalken lokalt overstiger 600 m. Hvor kalken ligger højt, er den kun dækket af aflejringer dannet under og efter istiderne. Der er i forbindelse med dette projekt udarbejdet et kort over tykkelsen af disse aflejringer (Figur 3). Dette kort er fremstillet på baggrund af oplysningerne i DGU's borearkiv og boredatabase (ZEUS). Der er ligeledes udarbejdet et kort over fordelingen af de forskellige kalktyper i Danmark på baggrund af oplysningerne i DGU's boredatabase (Figur 4), sammenholdt med andre publicerede oplysninger.

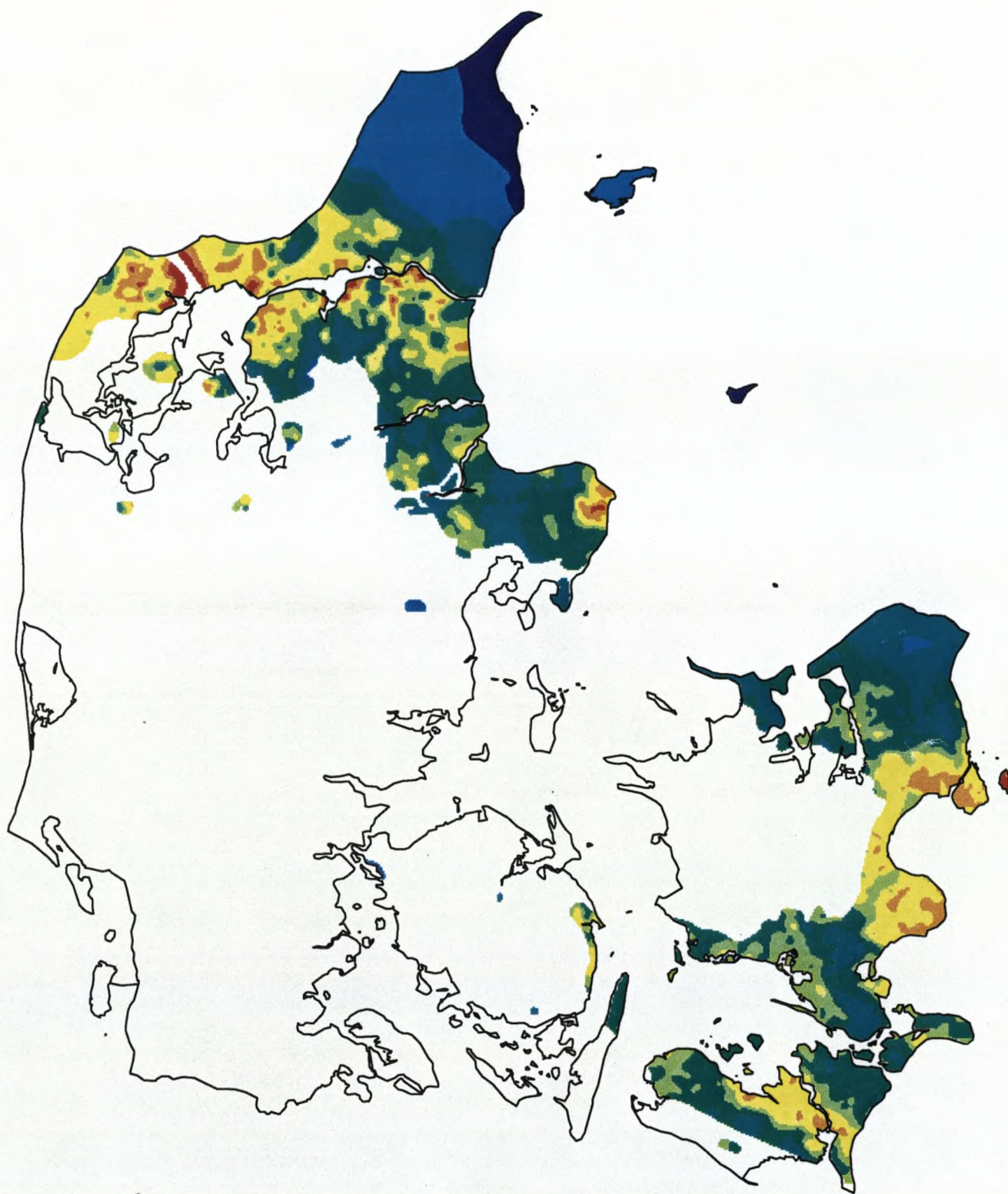
Figur 2

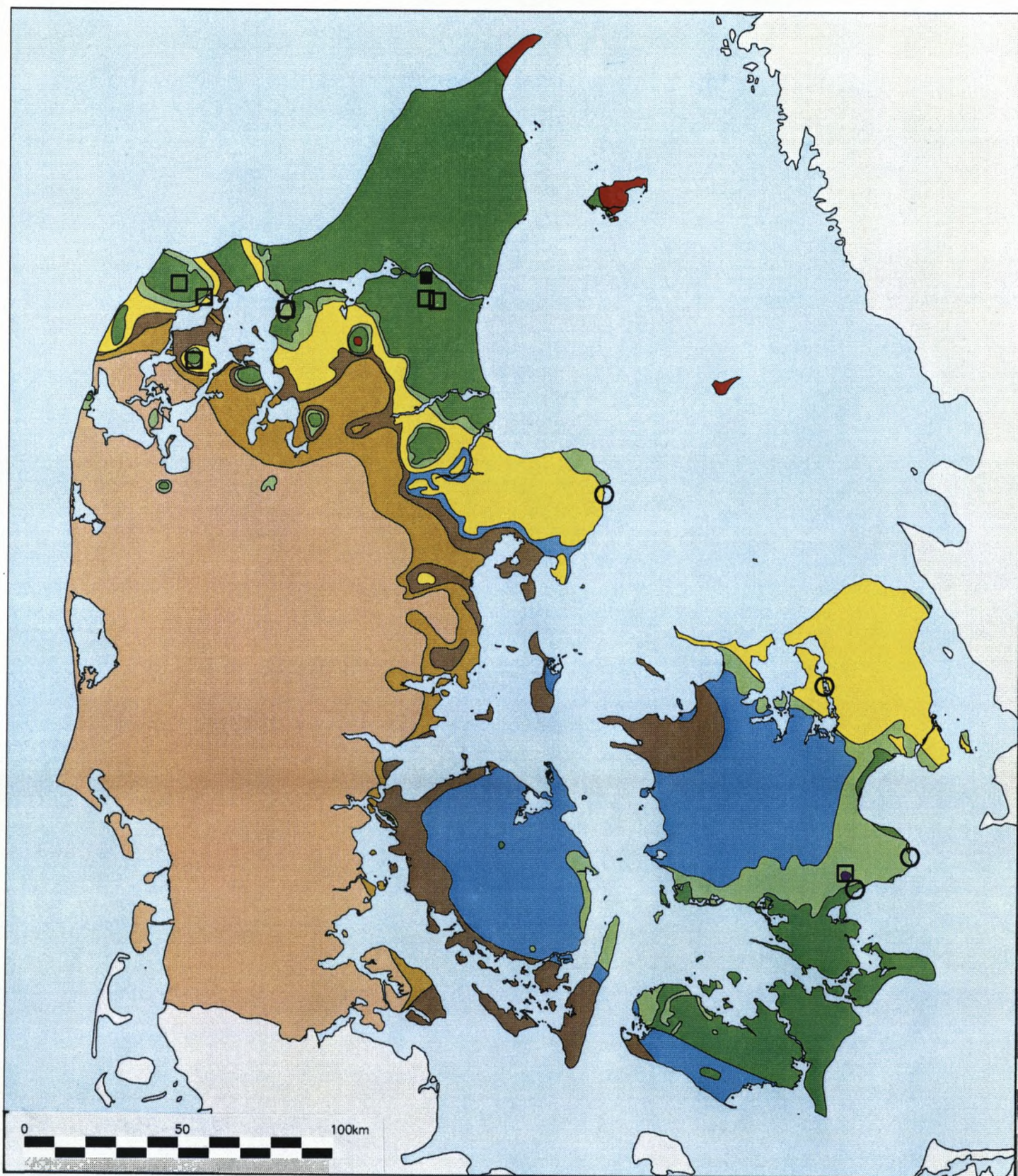
Kalkoverfladens
højdeforhold.
Fra Nygaard
(1993).



Figur 3

Tykkelse af overjord over kalken





Legend

- Miocene
- Oligocene
- Eocene
- Paleocene
- København Limestone

- Bryozoan limestone
- Coral limestone
- Chalk
- Lower Cretaceous and older

Operations

- Limestone, industrial purposes
- Limestone, agriculture
- Cement

Figur 4 Fordeling af kalktyper i prækvartærøverfladen i Danmark

2.1 Kridt

Kridt er både betegnelse for en tidsperiode (fra ca. 131 til 66 mill år siden) og for en bjergart, også kaldt skrivekridt.

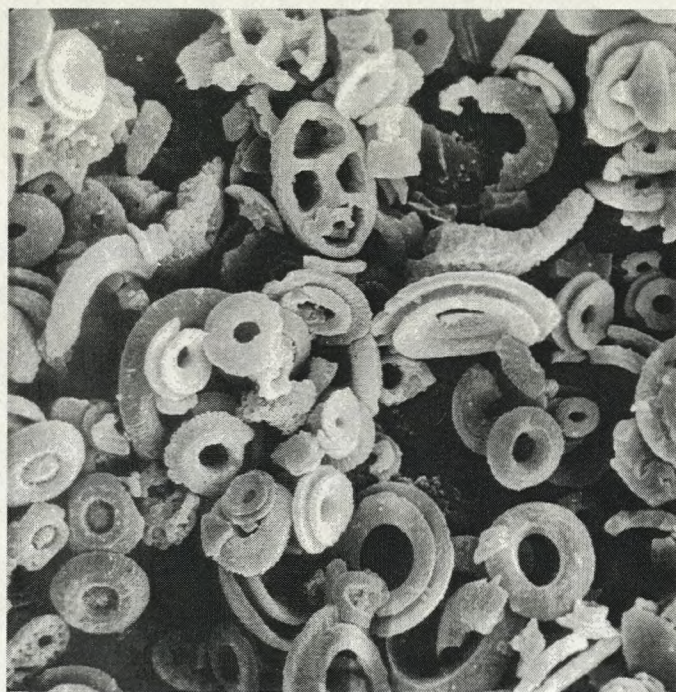
Alder og forekomst.

Skrivekridt er i Danmark aflejret i perioden Øvre Kridt (96 til 66 mill år), først aflejret som en relativt mørk kalkbjergart, som opad bliver renere og lysere. I Danmark er det kun de allerøverste dele af Øvre Kridt (tidsperioden Maastrichtien, 74 til 66 mill år), der ses blottet faststående f.eks. i Stevns Klint. Lidt ældre dele af periodens aflejringer kan ses blottet i Møns Klint, hvor flager af skrivekridt er skubbet op af isen. De områder, hvor skrivekridtet udgør prækvartæroverfladen, er vist på Figur 4, dvs hvor skrivekridtet ligger lige under kvartærtidens aflejringer (dvs. fra istiden og frem). Det kan her ses, at skrivekridtet findes i større sammenhængende områder i Vensyssel, Thy, Himmerland, Sydsjælland, langs Køge Bugt, Lolland-Falster og Møn. Herudover ses isolerede forekomster af højtliggende skrivekridt i Jylland, hvor saltdiapirer har løftet de overliggende bjergarter op.

Afslutningen af Kridttiden og aflejring af skrivekridt markeres i Danmark af en svag gråfarvning af kridtet og lokalt bankeformede strukturer med et forhøjet indhold af bryozoaer.

Udseende og opbygning

Skrivekridtet er en finkornet, porøs bjergart, der hovedsageligt består af kokkolither. Kokkolit-herne er ca. 10µm store skaldele af små planktoniske alger, der efter organismens død er aflejret på bunden af havet. Kokkolither, eller fragmenter heraf, udgør ca. 90 % af calciumcarbonaten. Herudover indeholder skrivekridtet ca. 50 til 200µm store foraminiferer samt skelletrester fra større dyr som bryozoaer, søpindsvin, brachiopoder, muslinger, ostrakoder, belemnitter (de såkaldte vættelys) og ammonitter.



Figur 5

Kokkolither, Scanning Elektron Mikroskop billede, 75 µmm på tværs.

Flint

Udover kalkskallede organismer er der på skrivekridthavets bund aflejret rester af kiselskallede organismer, dels planktoniske (radiolarer og diatomeer) og dels bentoniske dvs. bundlevende (kiselsvampe). Disse skelletrester er kemisk ustabile og opløses hurtigt (geologisk set) efter aflejring, og materialet genudfældes i form af flint. Flinten findes ofte som diskontinuerte lag af uregelmæssigt formede flintnoder. Denne lagparallel forekomst tyder på, at flintdannelsen er sket i givne tidsintervaller. Flinten ses ofte som grenede noder, der har taget form efter gravende organismers gange (Thalasinoides). Herudover findes flinten udfældet inden i f.eks. søpindsvin, således at der opstår de såkaldte forstenede søpindsvin.

Flinten udgør ca. 5 til 10 % af skrivekridtet. Flinten i skrivekridtet er karakteriseret ved generelt at være mørkegrå til sort samt ved at have en veldefineret kontakt mellem flint og kalk (< 1 mm tyk).

Andre komponenter

Udover kalk og flint er der varierende indhold af ler i skrivekridtet (Tabel 1). Pyrit udgør kun en underordnet bestanddel, der ses dels i form af cm store noder f.eks. inde i søpindsvin og dels i form af fintfordelt pyrit. Lokalt er dette omdannet til limonit (Håkansson, 1974). Udover disse mineraler indeholder kridtet små mængder af organisk materiale som f.eks. dinoflagellat-cyster, humus (ca. 0.01 %, Pacey, 1989) samt organiske membraner på kokkolitherne (Bürki et al., 1982). Endelig er der fra den øverste del af skrivekridtet beskrevet meget små mængder af kulstof/sod (Hansen, 1987).

Tabel 1 Lerindhold i skrivekridtet (Håkansson et al., 1974)

	Non-carbonat	Montmorillonit	Illit
Stevns	0.5 %	75 %	25 %
Dania	8.8 %	65 %	35 %
Erslev	1.4 %	40 %	60 %
Rørdal	5.4 %	80 %	20 %
Rügen	1.5 %	50 %	50 %

Hærdning

De overfladenære forekomster af skrivekridt er kendetegnet ved at være uhærdnet til svagt hærdnet, høj porøsitet og meget små mængder cement, dvs. calcit udfældet i porerne og som binder partiklerne sammen. Porøsiteten i kridtet afhænger bl.a. af, hvor stort et tryk kridtet har været udsat for. Således er porøsiteten ca. 45 volumen % i det skrivekridt vi finder blottet i Danmark, men falder til ca. 10 til 15 % i 3 km dybde (Scholle, 1977).

2.2 Danientidens aflejringer

Indledningen til Danientiden (fra 66 til 60 mill år) er afspejlet ved et stop i sedimentationen i størstedelen af det danske område.

Danienkalken kan på baggrund af indholdet af mikrofossiler så som kokkolither inddeles i 9 zoner, der antages at afspejle aflejringstidspunktet for kalken (Thomsen, 1986). Herudover kan kalbjergarterne på baggrund af deres sammensætning og struktur groft opdeles i tre grupper: Bryozokalk, koralkalk og kalksiltskalk, som beskrives nedenfor.

De tidligste sedimentter fra perioden er kun udbredt i et smalt område fra Stevns til Thy. På Stevns er de tidligste aflejringer, et tyndt mergellag, kendt som Fiskeleret. Over dette basale mergellag er de tidligste aflejringer (zone 1) repræsenteret ved et tyndt lag af kalksiltskalk, på Stevns kendt som "Ceritium kalken". Dette er overlejret af bryozokalk og kalksiltskalk i et mønster, der afspejler aflejningsforholdene op gennem Danientiden (Thomsen, 1989).

2.3 Bryozokalk

Alder og forekomst.

Bryozokalken udgør den nedre del af Danientidens aflejringer i store dele af Danmark, samt den øvre del af periodens aflejringer i den sydlige del af Danmark, i dele af Thy og på Salling (Thomsen, 1989). Dette ses afspejlet i udbredelsen af bryozokalken i prækvartæroverfladen (Figur 4), hvor det f.eks. kan konstateres, at bryozokalken i Sydsjælland udgør hele intervallet mellem skrivekridt og de yngre tertiære aflejringer. Dette i modsætning til f.eks. Nordsjælland og størstedelen af Jylland, hvor der ses et lag af kalksiltskalk overlejrende bryozokalken.

Udseende og opbygning

Bryozokalken er kendetegnet ved forekomsten af skeletfragmenter af bryozoaer, som typisk udgør 20 til 45% af bjergartens kalkkomponent (Thomsen, 1976). Disse ligger i en matrix hovedsageligt bestående af skeletrester fra kokkolither samt en mindre andel foraminiferer. Herudover optræder makrofossiler såsom søpindsvin, søliljer, brachiopoder og østers.

Bryozokalken er generelt karakteriseret ved at være aflejret i bankeformede strukturer. Disse er svagt asymmetriske, idet de afspejler retningen i de havstrømme, der har været på aflejringstidspunktet - den stejle side vender mod strømmen. Internt i de enkelte bryozobanker ses der forskelle i kornstørrelse og mængde af bryozoaer, således at kalken generelt har det største bryozoinhold og er mest grovkornet på forsiden og toppen af banken og mest finkornet mellem bankerne (Thomsen, 1976).

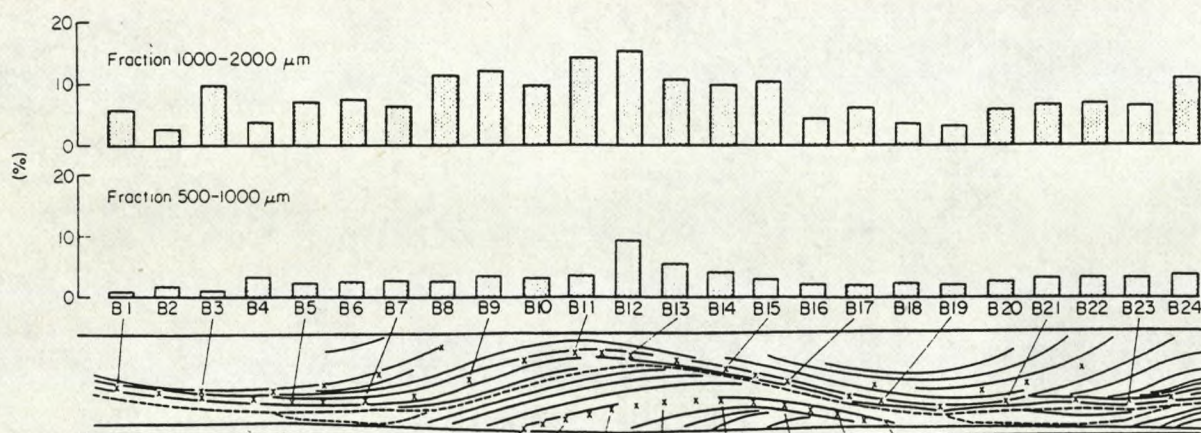
Flint

Bryozokalken indeholder flint ligesom skrivekridtet. Flinten optræder dog hyppigere og udgør generelt 20 til 30 % af den totale bjergart. Flinten i bryozokalken optræder hyppigst i flintrige bænke, der følger lagdelingen i kalken. Disse bænke optræder gerne med forholdsvis regelmæssige intervaller (Figur 6) med en afstand på 0.5 til 2 m mellem bænkerne.

Flinten i bryozokalken adskiller sig fra flinten i skrivekridtet og i kalksiltskalken ved, at den mørke flint i kernen af flintbænke og flintnoder ofte har en lys, porøs, kalkholdig, 1 til 10 cm tyk flintrand med lav densitet og karakteriseret ved at være særdeles reaktiv, når den udsættes for salt (alkali-kisel reaktioner). Lokalt optræder der større partier af uhærdnet bryozokalk uden flint, det såkaldte "skalgruskalk".

Hærdning

Bryozokalken er generelt mere hærdnet end skrivekridtet, og bryozokalken er yderligere kendetegnet ved at være cementeret i meget vekslende grad, således at bryozokalken varierer fra uhærdnet til stærkt hærdnet. På Stevns Klint hænger bryozokalken ud over det blødere skrivekridt, hvilket er et eksempel på, at bryozokalk er mere hærdnet og forvittringsbestandig end skrivekridtet.



Figur 6

Skitse af en bryozobanke, Karlby Klint. Fra Thomsen (1976). Variationen i indholdet af fraktionerne 1-2 mm og 0.5-1 mm indeholdende bryozoa er vist.

2.4 Koralkalk

Alder og forekomst.

Koralkalken optræder som linser af stærkt varierende størrelse i bryozokalken, og er hyppigst rapporteret fra den mellemste del af Danien (zone 3, 4 og 5).

Koralkalken kendes fortrinsvis fra kalkbruddet i Fakse, men mindre forekomster kendes fra Limhamn, Annetorp (ved Malmø, Ussing, 1913), Aggersborg i Thy (Ødum, 1926) samt i boringer i Sydsjælland f.eks. ved Herlufsholm (Ødum, 1937), Spjellerup (Milthers, 1907) og i Øresund (Knudsen et al. 1995).

Udseende og opbygning

I Fakse Kalkbrud findes den største kendte forekomst af koralkalk i Danmark. Koralkalken forekommer i banker, der er op til ca. 30 m tykke, og som kan følges op til 200 m vandret. Disse banker udgør tilsammen et kompleks, der har (haft) en lateral udbredelse på over 1 km. Det skal bemærkes, at en stor del af koralkalken i Fakse er fjernet som resultat af indvinding. Bankerne er fortrinsvis dannet af grene fra store koralkolonier, som lokalt er over 1 m store. Disse kolonier findes oftest som afbrækkede fragmenter, der er aflejret på bankens stejlt hældende sider. Udover koraller ("hexakoraller" som f.eks. *Dendrophyllia candelabrum*), der generelt udgør over 95% af makrofossilerne i kalken, ses fossiler af krabber, snegle, brachiopoder, muslinger og søpindsvin i koralkalken. I overgangszonerne mellem koralkalk

og bryozokalk ses ofte kalksiltskalk, der er rig på en anden gruppe af koraller ("oktokoraller" f.eks. *Moltkia isis*).

De øvrige forekomster af koralkalk optræder oftest som hærtnede til stærkt hærtnede ca. 1 til 3 m tykke linser.

Flint

Koralkalken er kendetegnet ved at indeholde meget lidt flint, generelt mindre end 1 %.

Hærtning

Korallerne bestod oprindeligt af kalkmineralet aragonit. Dette mineral har været ustabil, er opløst og genudfældet som kalkmineralet calcit. Koralkalkens hærtningsgrad veksler fra den velcementerede, stærkt hærtnede "Fakse marmor" til ukonsolideret til svagt hærtnet "koral grus", dette på grund af varierende grad af genudfældning af calcit. Generelt er koralkalken mere hærtnet end f.eks. bryozokalken.

Lokalt er der fundet dolomitiserede partier i Fakse Kalkbrud. Dolomitten optræder meget lokalt, ofte på overgangen mellem koralkalk og bryozokalk. Denne dolomit optræder for sparsomt til, at den kan danne udgangspunkt for indvinding.

2.5 Kalksiltskalk

I Danien ses også kalk, der overvejende består af de samme komponenter som skrivekridtet nemlig kokkolith og foraminiferer. Denne kalk har fået mange betegnelser som f.eks. slamkalk, kokkolithkalk, foraminiferkalk, kalksandskalk, kalksiltskalk, blegekridt, saltholmskalk og klangkalk. Her beskrives disse bjergarter alle under betegnelsen kalksiltskalk.

Alder og forekomst.

Kalksiltskalken indleder Danien aflejringerne som nævnt i afsnit 2.2, men optræder igennem stort set hele Danientiden. Den største udbredelse ses dog i den seneste del af perioden. I Øresundsregionen, i Nordsjælland, på Djursland og i Himmerland ses kalksiltskalken overlejrende bryozokalk (Figur 4).

I Københavnsområdet er der (Stenestad, 1976) opstillet en formation, København Kalken, på baggrund af borer i kalksiltskalken. Denne er op til ca. 40 m tyk i Øresundsområdet, og er her aflejret i Øvre Danien for ca. 63 til 60 millioner år siden. København Kalken kan i Øresundsregionen yderligere opdeles i en nedre, mellem og øvre enhed på baggrund af kalkens lithologi (Knudsen et al, in press, og Klitten et al, in press).

Kalksiltskalken har været genstand for indvinding på en lang række lokaliteter, bl.a. i Mønsted, hvor kridt-blegerne anvendtes til brænding og den mellemliggende kalk til jordbrugsformål. Den stærkt hærtnede saltholmskalk fra kalkbrud på Saltholm og Frederiksholm var ligeledes velegnet til brænding.

Udseende og opbygning

Kalksiltskalken adskiller sig fra bryozokalken ved et lavt indhold af bryozoer samt en plannar

bænkning (bryozokalken har oftest her en bankeformet struktur). Kalksiltskalken kan være vanskelig at skelne fra skrivekridtet, og der må ofte gennemføres mikrofossil-datering på boreprøver for at bestemme disses stratigrafiske placering. I større skala er kalksiltskalken kendetegnet ved indholdet af hærdnede bænke eller kalkknolde (bleger), ved at indeholde en større andel af flint (sml. med skrivekridt), på de mere irregulære flintknolde, samt ofte ved at være lidt grovere end skrivekridtet.

Kalksiltskalken er aflejret som kalkslam på bunden af havet i et miljø, der har lignet "skrivekridthavet". Dette kalkslam består overvejende af rester af døde, kalkskallede, små organismer som kokkolither og foraminiferer, men også større dyr som søpindsvin og gravende krebsdyr har været talrige.

Flint

Flintindholdet er typisk mellem 10 og 30 % af bjergarten. Flinten findes enten udfældet i gravegange, som knolde samlet i lag-parallele lag eller som massive, op til ca. 1 m tykke, flintlag.

Hærdning

Efter aflejring af det kalkslam, der har dannet udgangspunkt for kalksiltskalken, er porevandet blevet delvis drevet ud p.g.a. vægten af de overlejrende sediment. Bjergarten er i varierende grad blevet hærdet ved udfældning af kalk eller flint i porerne mellem kalkpartiklerne. Disse hærdnede partier optræder oftest som næsten horisontale lag eller kalkknolde (bleger).

Udfældning af såvel kalk som flint i kalksiltskalken er sket i en given ("cementerings") dybde under havbunden. Den varierende hærdningsgrad (hårde og bløde bænke) og optræden af flint skyldes sandsynligvis varierende hastighed for aflejring af sediment, således at et stærkt hærdnet lag er dannet i en periode, hvor der har været ringe sediment aflejring, således at dette lag har befundet sig i "cementerings dybden" længe.

2.6 Østersskaller

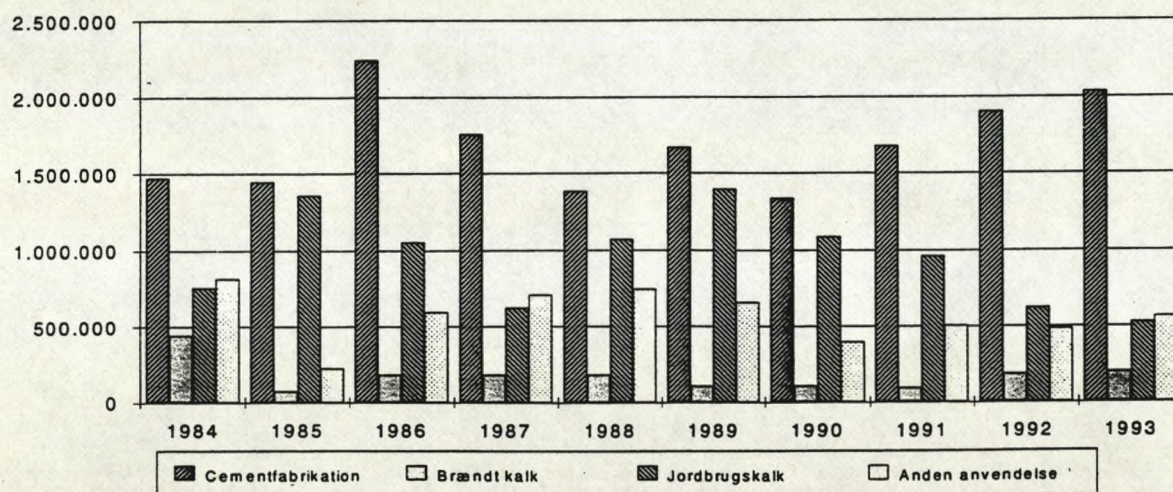
Tre mindre kalkvirksomheder er baseret på indvinding af østersskaller fra Roskilde Fjord. Disse skaller er aflejret i banker, hvor der for ca. 8.000 år siden var strømsteder i fjorden. Bankerne er ofte ca. 10 m tykke og ofte med betydelig lateral udbredelse (> 100 m). Karakteren af østers i bankerne, andelen af andre skaller (snegle), samt mængden af organisk materiale i bankerne varierer. Mængden af overlejrende finkornede sedimenter stiger ofte mod randen af forekomsterne ligesom andelen af store og hele skaller er størst i de centrale dele af forekomsterne.

2.7 Hjertemuslinger

Ved Hals Barre er der en mindre indvinding af hjertemuslingeskaller (2 til 4.000 t/år). Disse skaller aflejres kontinuert, ved sammenskylning af skaller fra døde muslinger, og der er således tale om en "fornybar" resurce.

3 Kalkprodukter

Der produceres en lang række kalkbaserede produkter i Danmark, og i det følgende hægtes de kort sammen med udgangsbergarter og de råvare-egenskaber, der er af betydning, nævnes. Lokaliseringen af produktionen samt de opgravede mængder er vist på Figur 7 og 8. De volumenmæssigt mest betydende produkter nævnes først.



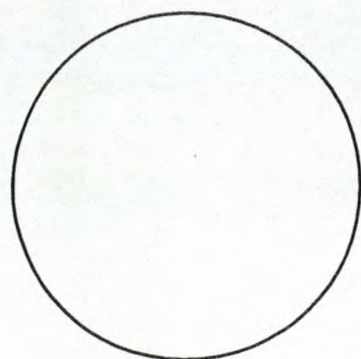
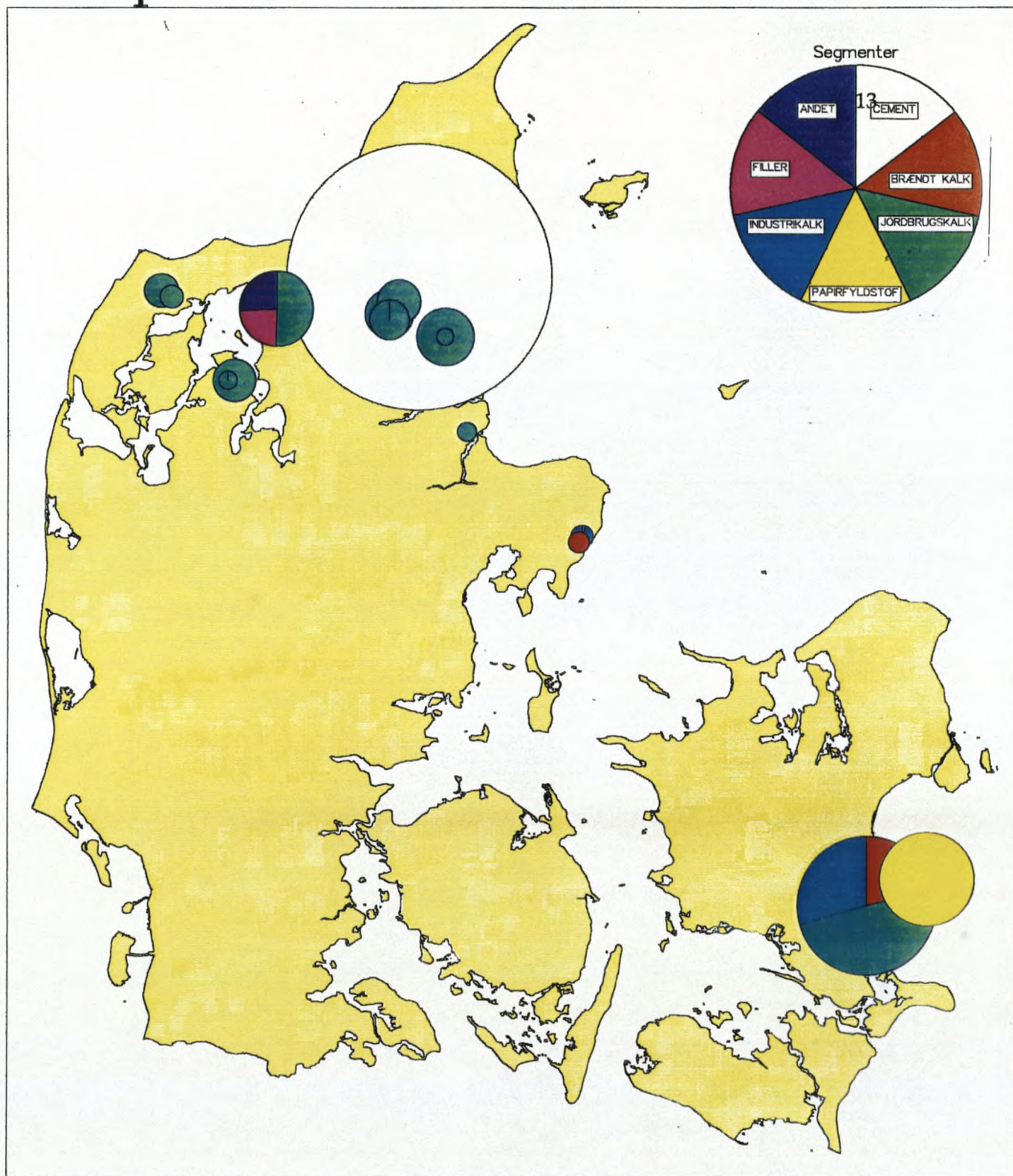
Figur 7

Fra Råstofproduktionen i Danmark 1993, Landområdet. Skov og Naturstyrelsen.

3.1 Cement

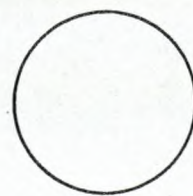
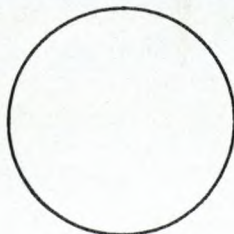
Cement er den dominerende anvendelse af kalk i Danmark (Figur 7 og 8). Cementproduktionen er i Danmark baseret på skrivekridt, og der indvindes ca. 2 mill m³ om året til dette formål. Cement er normalt en anvendelse, der stiller relativt begrænsede krav til renheden af kalken sammenlignet med andre anvendelser. Dette skyldes, at der udover kalk bl.a. anvendes silicium og aluminium i form af sand og flyveaske, for at cementminerallerne kan dannes under brænding. Skrivekridt er i denne sammenhæng en ren råvare, da den eneste "forurening" af betydning er flint, der jo indgår i processen. Fordelen ved at anvende en så ren råvare er, at der er et lavt indhold af farvende komponenter som jern og mangan. Det er derfor muligt at fremstille hvid cement. Dette har været medvirkende til, at Aalborg Portland er en af verdens førende producenter heraf.

Kalkproduktionen i Danmark i 1992



2 000 000 m³

1 000 000 m³



500 000 m³

100 000 m³



3.2 Jordbrugskalk

Jordbrugskalk er den volumenmæssigt næststørste enkeltanvendelse af kalk, omend forbruget har været stærkt faldende gennem de seneste 5 år (Figur 7).

Denne anvendelse stiller generelt få krav til kalkens renhed, således at alle de danske kalktyper kan anvendes til dette formål. Jordbrugskalk fremstilles i Nordjylland af skrivekridt og på Sjælland af bryozokalk iblandet mindre mængder koralkalk. Det skal dog nævnes, at landmændene er interesserede i, calcium komponenten i kalken, således at indholdet af inaktive komponenter som flint søges minimeret under produktionen. På et punkt er de danske kalktyper ofte for rene, nemlig vedr. indholdet af magnesium (Mg). Da der lokalt vil være behov for mere Mg i kalken end der er fra naturens hånd, fremstilles der jordbrugskalk som beriges på Mg ved tilsætning af importeret dolomit.

Tabel 1. Typiske analyser af jordbrugskalk (Kilde: Faxe Kalk og Dankalks datablade)

	Almindelig	Magnesium beriget
CaCO ₃	83-90%	70-80%
MgCO ₃	1%	8-17%
SiO ₂	1-4%	1-2%
H ₂ O	8-10%	10%

Valg af kvalitet og type afhænger af landmandens økonomi, jordtypen og jordens tilstand.

De store svingninger i afsætning af jordbrugskalk skyldes flere faktorer.

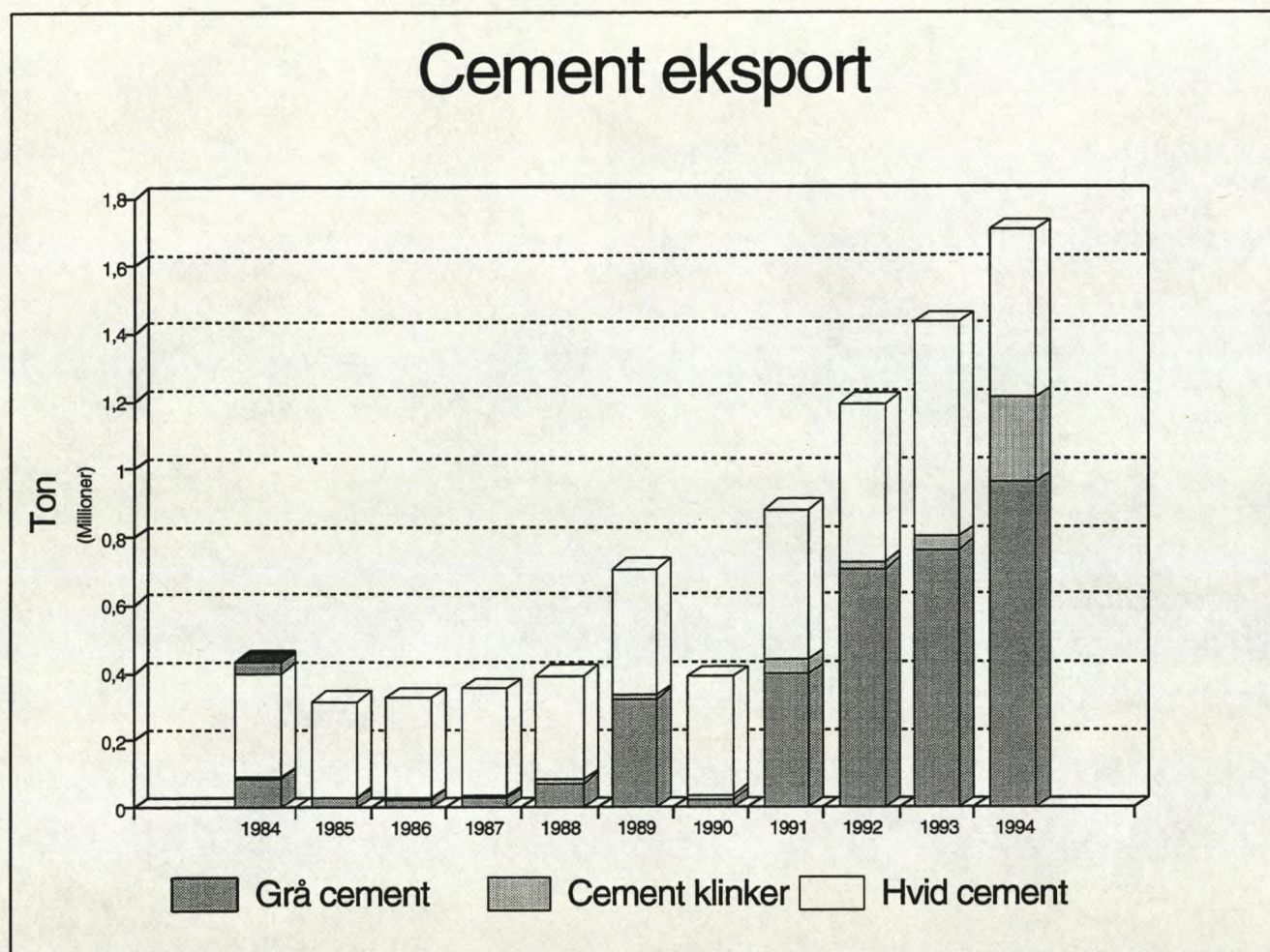
- Regnmængderne på de typiske udbringningstidspunkter i foråret og efteråret. Megen regn betyder faldende afsætning.
- Økonomien i landbruget.
- Varierende vurderinger af kalkens evne til at forbedre høstudbyttet.

3.3 Fyldstoffer

3.3.1 Papirfyldstof

Kridt til papirfyldstof er et af de områder indenfor kalkbranchen, hvor der har været kraftigst vækst, og er efter cement det næstvigtigste eksportmarked for kalkbaserede produkter.

De vigtigste egenskaber for kridt som papirfyldstof er hvidhed, kornkurve og slidtal. Når der stilles krav til kridtets *hvidhed* skyldes det, at der stilles krav til det færdige papirs hvidhed, der bl.a. påvirkes af fyldstoffet. Hvidheden måles som andelen af reflekteret lys i forskellige dele af bølgelængdespektret relativt til en standard f.eks. BaSO₄. For papirformål måles oftest ved 457 nm (R457).

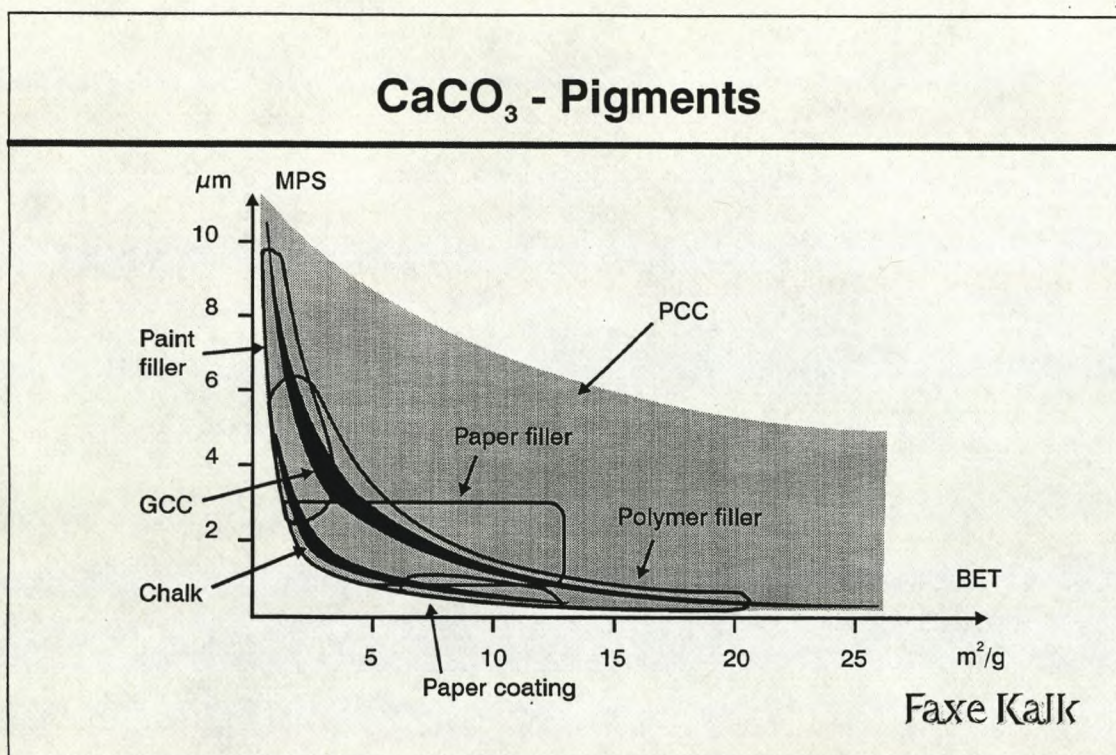


Figur 9

Eksport af cementprodukter. Kilde Danmarks Statistik.

Generelt har kridt en naturlig hvidhed fra 78 til 84 % (R457). Der har gennem de seneste ca. 10 år været et stadigt stigende krav til hvidheden, hvilket har betydet, at der er udviklet processer til at hæve hvidheden op til ca. 90 % (R457) (Linderstrøm-Lang et al., 1994), og det må forventes at kravene til kridtets hvidhed vil øges yderligere. Dette skyldes bla., at kridtet sælges i konkurrence med andre produkter, f.eks. formalet marmor, der kan opnå langt højere hvidhed (op til ca. 96% R457). Herudover anvendes PCC (se afsnit 3.5.3) med hvidhed på 90-98% (R457).

Kornkurven er af betydning for kridtets egenskaber under papirproduktionen, idet f.eks. overkorn (for store) giver en ujævn papirtykkelse, og for små korn vil være vanskelige at holde i papiret under afvandning (dårlig "retension"). Der er derfor sideløbende med kravet om øget hvidhed, kommet krav om stadigt snævrere kornkurve med så få partikler over $3\mu\text{m}$ og under $1\mu\text{m}$ som muligt. Dette er krav som gør kridt til en velegnet råvare, da kokkolitherne, der udgør hovedparten af kridtet, består af enkeltkrystaller med en kornstørrelse typisk indenfor intervallet 1 til $3\mu\text{m}$ (Figur 5).



Figur 10

Middel partikkelstørrelse (MPS) og specifik overflade (BET) for papir fyldstof og coating pigmenter. Fra Linderstrøm-Lang et al. (1994).

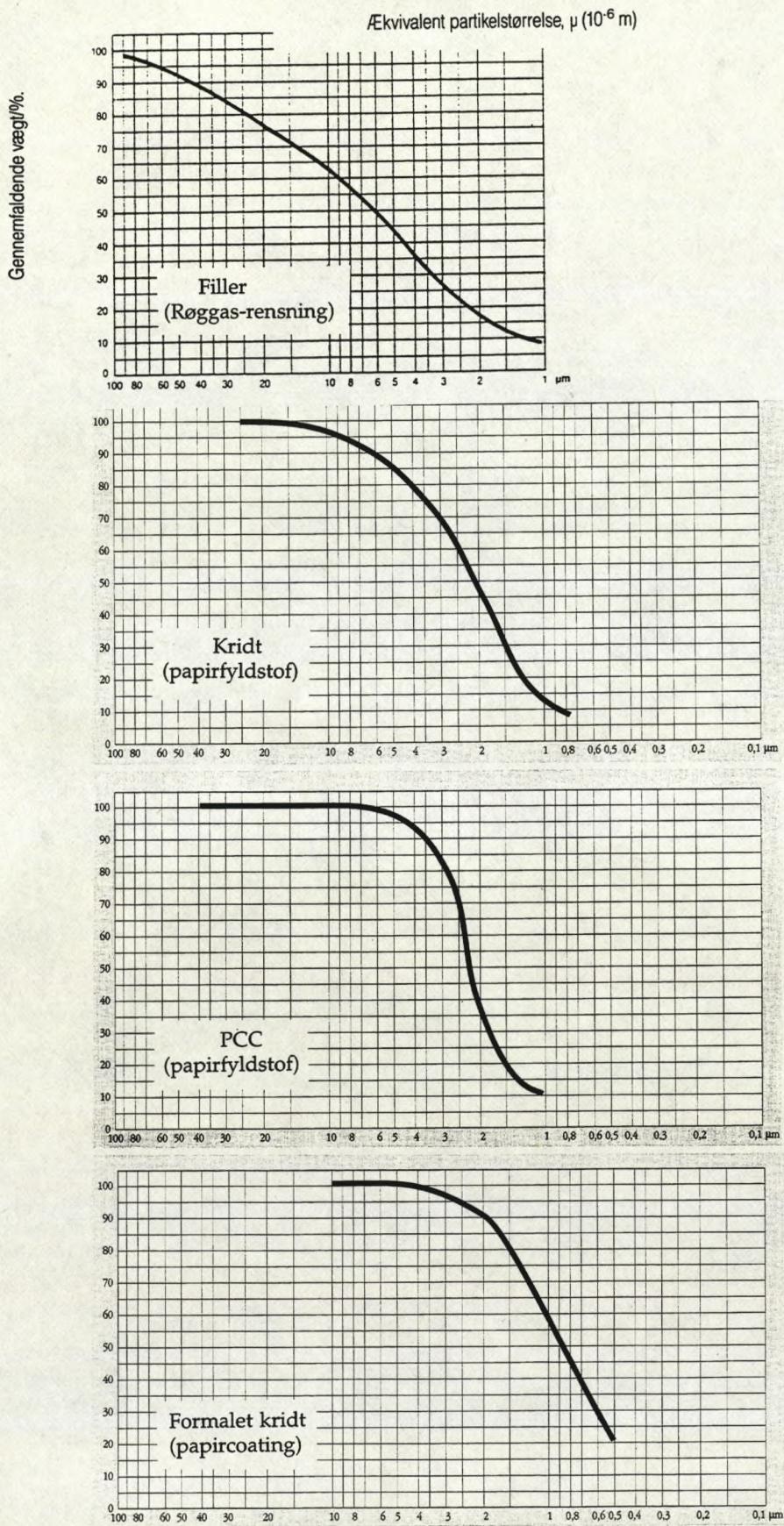
Kridtets *slidtal* er af betydning for det slid, der opstår på papirmaskinerne i forbindelse med at papirbanerne fremstilles. Et højt slidtal fås f.eks., hvis kridtet indeholder en høj andel af hårde mineraler som flint. Når slidtallet er væsentligt, skyldes det, at papiret køres med meget høje hastigheder gennem maskinerne (ofte 60 til 80 km/t). I denne forbindelse er det væsentligt, at flinten i kridtet forekommer som veldefinerede, runde noduler, der p.g.a. kridtets lave styrke forholdsvis let separeres fra. Dette ville f.eks. ikke være tilfældet, hvis man anvendte bryozokalk eller kalksiltskalk.

Den *specifikke overflade* (BET) er af betydning bl.a. for opaciteten (gennemsigtigheden af papiret), da lys reflekteres af kornenes overflade, således at denne af dette hensyn bør være så stor som muligt.

Grunden til at der anvendes stigende mængder af kridtfyldstoffer i papir er (udover det stigende forbrug af papir) følgende faktorer:

- Kridt er billigere end de fibre den erstatter.
- Kridt giver papiret bedre egenskaber som f.eks. højere hvidhed og bedre opacitet.
- Kridt er billigere end alternative fyldstoffer og pigmenter.

Kridt til papirfyldstof fremstilles i Danmark kun på Stevns af firmaet Faxe Kalk.



Figur 11

Typiske kornkurver for forskellige kalkprodukter (Faxe Kalk datablade).

Tabel 3 Karakteristika for calciumcarbonat baseret fyldstof og coating pigment

	Hvidhed	% < 2 μ	MPS (μ)	BET m ² /g	Formål
Kridt	80 - 90 % (R457)	30 - 65 65 - 95	1.5-2.4 0.7-1.5	2 - 4 4 - 9	Filler Coating
Marmor	92 - 96 %	55 - 65 90 - 98	1.2-1.6 0.4-0.8	6 - 8 10 - 16	Filler Coating
PCC	94 - 98 %	30 - 40 90 - 98	1.5-3.0 0.5-0.7	5 - 11 8 - 10	Filler Coating

Fra Linderstrøm-Lang et al. (1994).

3.3.2 Plast, maling og gummi

Kridt anvendes væsentligst som passivt fyld i disse materialer med det ene formål at reducere omkostninger til indkøb af andre og dyrere råmaterialer. I billige malingstyper har kridt også en funktion som hvid farve og "opacifier", en rolle der i dyrere produkter primært varetages af titanhvidt.

I visse typer plastik og gummi er det en fordel at anvende kridt, der er coated med f.eks. stearat. Coated kridt fremstilles dog ikke i Danmark.

Kridt til plast, maling og gummi forhandles ofte opsækket, dette i modsætning til kridt til papirformål, der gerne sælges semitørt (ca. 30 vægt % vand) eller som slurry (opslæmning).

3.4 Industrikalk

Industrikalk er en samlebetegnelse for kalk, der anvendes til en lang række formål, hvoraf de vigtigste er:

3.4.1 Røggasrensning

Til dette formål anvendes to forskellige typer kalk i to forskellige processer, dels formalet kalksten og dels brændt kalk (se nedenfor).

Princippet ved anvendelse af formalet kalk er (oftest), at den formalede kalk opslæmmes i vand og sprayes ind i røggassen. Her reagerer den med den svovl, der er i røgen, under dannelse af gips. De egenskaber, der er vigtige for denne proces, kan deles i fysiske og kemiske. Fysisk er det af betydning, at kalken har den rette kornkurve og overflade, således at reaktionen sker så fuldstændigt som muligt. Kemisk er det af betydning, at kalken har et højt CaCO₃ indhold, således at der opnås høj grad af reaktion og så få u hensigtsmæssige bikomponenter som muligt. Dette er bl.a. af betydning, da den gips der dannes, kan bruges til fremstilling af gipsplader.

Kalk til røggasrensning fremstilles fortrinsvis af bryozokalk fra Fakse, men der er også produktion af røggas-filler baseret på kalksiltskalk, de såkaldte "kridtbleger" fraserteret ved

stenproduktion på Djursland samt baseret på skrivekridt fra Aggersund.

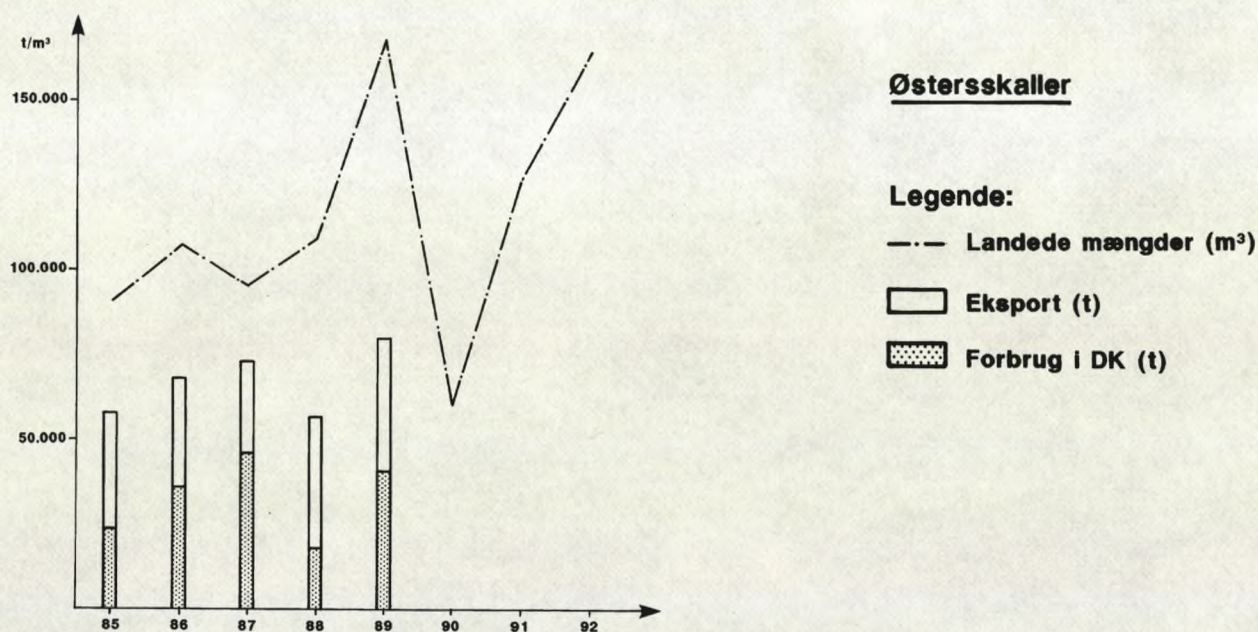
3.4.2 Glaskalk

Kalk udgør sammen med kvartssand og soda de basale råvarer til fremstilling af glas. De betydende parametre kan også her opdeles i fysiske (kornkurven) og kemiske. Den vigtigste kemiske parameter er indholdet af jern. Dette skal være lavt for ikke at farve glasset.

Glaskalk fremstilles af bryozokalk og koralkalk fra Fakse.

3.4.3 Foderkalk og andre anvendelser

Foderkalk tilsættes dyrefoder for at give dyrene tilskud af calcium. Kravene til denne kalk er således højt indhold af calcium og lavt indhold af andre komponenter. Herudover er kornkurven og krystalmorfologien af betydning for, hvorledes kalken optages i dyrenes tarme. F.eks. er det fundet, at knuste østersskaller har de rette egenskaber for ideel optagelse i ægproducerende høns' maver. Dette er baggrunden for den store produktion og eksport af knuste østersskaller fra virksomhederne omkring Roskilde Fjord.



Figur 12 Indvinding og produktion af østersskaller i Roskilde Fjord

Herudover produceres foderkalk fra bryozokalk/koralkalk fra Fakse samt fra kalksiltskalk i Grenå og fra skrivekridt i Aggersund.

Formalet kalk anvendes udover til de ovennævnte formål bl.a. som fyldstof i plast og gummi, til søkalkning, i tandpasta, som fyld i cement, i støberier osv.

Endelig kan nævnes, at de forskellige kalkbjergarter har været anvendt som bygningsmateriale, og man kan specielt på Stevns kan se kalksten indbygget i kirker, f.eks. St. Heddinge Kirke, samt en lang række landbrugsejendomme. Det er fortrinsvis bryozokalken, der har været anvendt til dette formål, på Stevns under betegnelsen "kridtsten",

men de stærkt hærtnede partier i Fakse Kalkbrud har ligeledes været anvendt som bygningssten under betegnelsen "Fakse marmor". Denne meget smukke bjergart kan bl.a. ses i Fakse Kirke og i porten til Faxe Kalks hovedkontor.

3.5 Brændt kalk

Brændt kalk fremstilles ved at opvarme kalken til en temperatur, hvor den calcineres og CO_2 glødes ud under dannelse af CaO . Afhængigt af temperatur, råmateriale og kornkurve fås hårdtbrændt kalk (1200 til 1300°C) eller letbrændt kalk (1100 til 1200°C), bl.a. karakteriseret ved forskellige reaktionstider ved f.eks. hydratisering.

I Danmark fremstilles brændt kalk fortrinsvis ved brænding af koralkalk af firmaet Faxe Kalk i Fakse. Dette foregår i roterovne. En af disse er netop ombygget til også at kunne brænde bryozokalk.

At koralkalken er stærkere hærtnet end f.eks. bryozokalken har betydet, at denne bjergart har været meget velegnet til brænding såvel i de skaktovne, der tidligere blev anvendt til kalkbrænding, som i de roterovne, der hidtil har været brugt af Faxe Kalk. Koralkalkens lave indhold af flint sammenlignet med f.eks. bryozokalken betyder, at koralkalken er specielt velegnet til fremstilling af brændt kalk og andre produkter, der fordrer en ren kalk.

Brændt kalk anvendes til en lang række formål, hvoraf de vigtigste er:

3.5.1 Røggasrensning

Ved anvendelse af brændt kalk til røggasrensning hydratiseres kalken ved tilsætning af vand. Den hydratiserede kalk bringes i kontakt med røggassen, hvorved svovl i røggassen reagerer med den hydratiserede kalk under dannelse af gips. Denne gips er generelt af ringe kvalitet og anvendes ikke til gipsplader. Der stilles derfor ikke samme høje krav til den brændte kalk, og den brændte kalk der anvendes til dette formål er fortrinsvis importeret fra Sverige og Belgien (Danmarks Statistik).

3.5.2 Stål

Brændt kalk anvendes som slaggedanner ved fremstilling af stål på Stålvalseværket i Frederiksværk. Den brændte kalk tilsættes det smeltede stål, går i forbindelse med urenheder i stålet og den dannede slagge separeres fra. Til dette formål anvendes bl.a. letbrændt kalk fra Fakse.

3.5.3 PCC

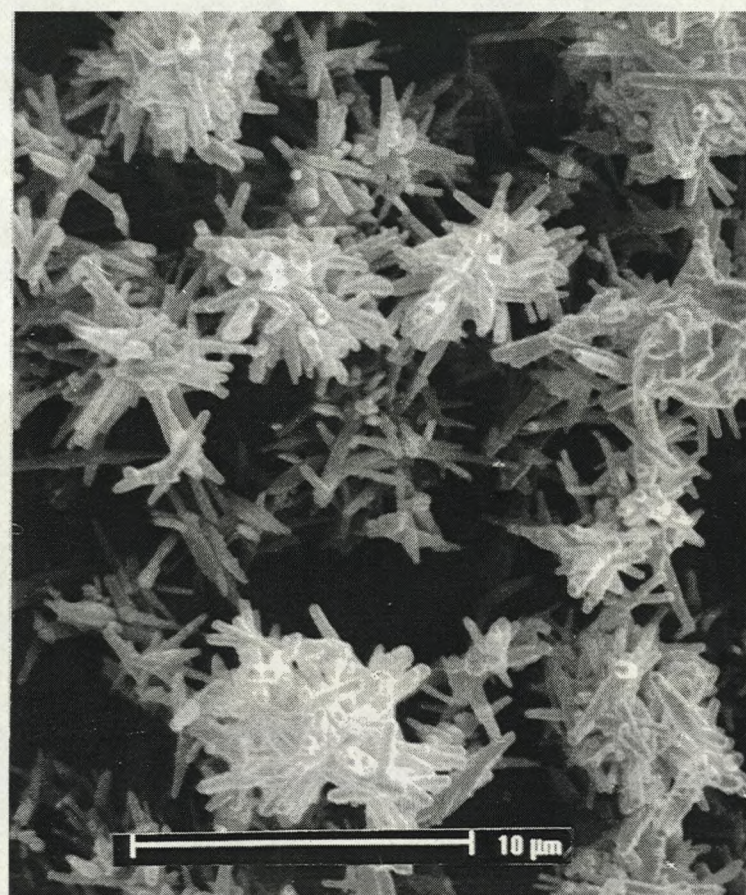
PCC er en forkortelse af Precipitated Calcium Carbonate. Dette anvendes fortrinsvis som fyldstof i papirindustrien.

PCC fremstilles af letbrændt kalk ved at læske dette og opslæmme den dannede hydratkalk. Herefter bobles røggas indeholdende CO_2 igennem, og der dannes på ny CaCO_3 . Denne kalks egenskaber kan styres ved at justere forholdene, hvorunder den dannes, således at der kan

produceres kalkkrystaller med den ønskede kornstørrelse, kornform, specifikke overflade m.v. Ved f.eks. at danne aggregater (Figur 13, tv.) fås stor overflade (opacitet), men partikkelstørrelsen opretholdes (god retension). Det har vist sig, at man på denne måde kan producere kalk der har egenskaber, der er såvel kridt som formalet marmor overlegent. Dette gælder såvel hvidhed, opacitet som mange andre af papirets øvrige tekniske egenskaber. PCC er oftest calcit, men også aragonit kan fremstilles (Clark, 1992).

Kvaliteten af PCC er afhængigt af kvaliteten af den brændte kalk, og der er opstillet følgende kriterier for kalk der kan anvendes til PCC fremstilling (Clark, 1992): $\text{CaO}_{\text{aktiv}} > 92 \%$, $\text{MgO} < 2 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.2 \%$, uopl. rest $< 1 \%$ og svovl $< 0.05 \%$.

Figur 13 PCC. Scanning Elektron Mikroskop billeder. Faxe Kalk.



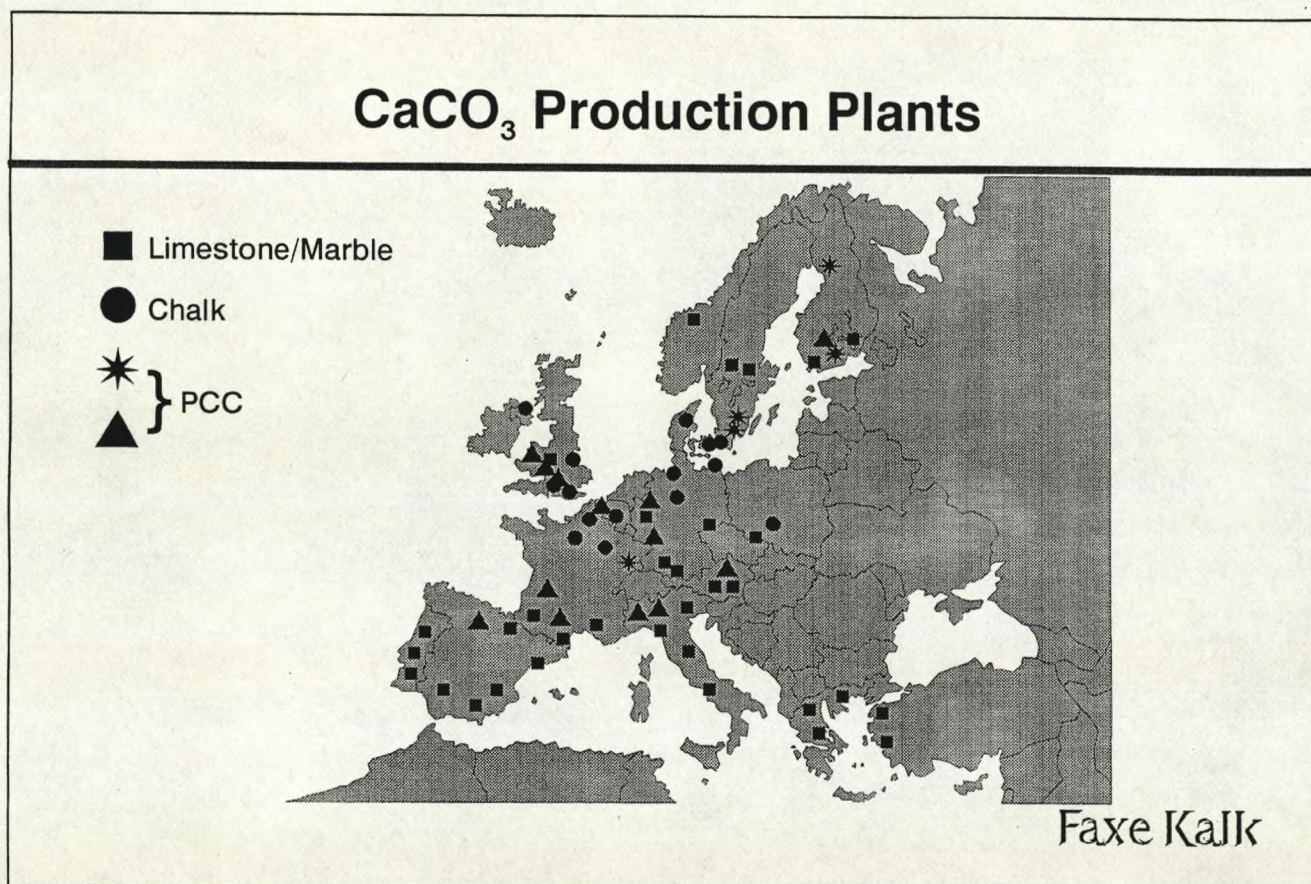
Skalenoedrisk calcit (fyldstof PCC)

Aragonit (coating PCC)

Kravene til PCC er angivet i Tabel 3 (p. 17). Fyldstof PCC består oftest af skalenoedrisk calcit (figur 13) i modsætning til coating PCC, der oftest består af aragonit (figur 13, Clark, 1992).

Faxe Kalk har udviklet anlæg, og producerer PCC såvel med egen brændt kalk som "fremmed" kalk i f.eks. Sverige, Finland, Frankrig og USA, og er pt. den største leverandør

af PCC i Europa.



Figur 14. Placering af CaCO₃ produktionssteder. Fra Linderstrøm-Lang et al. (1995).

Forbruget af brændt kalk til PCC formål forventes på globalt plan at være ca 1.4 mill t i 1994 (Clark, 1992).

3.5.4 Hydratkalk

Hydratkalk eller læsket kalk (Ca(OH)₂) fremstilles, som nævnt i afsnit 3.5.3, ved at tilføre vand til den letbrændte kalk.

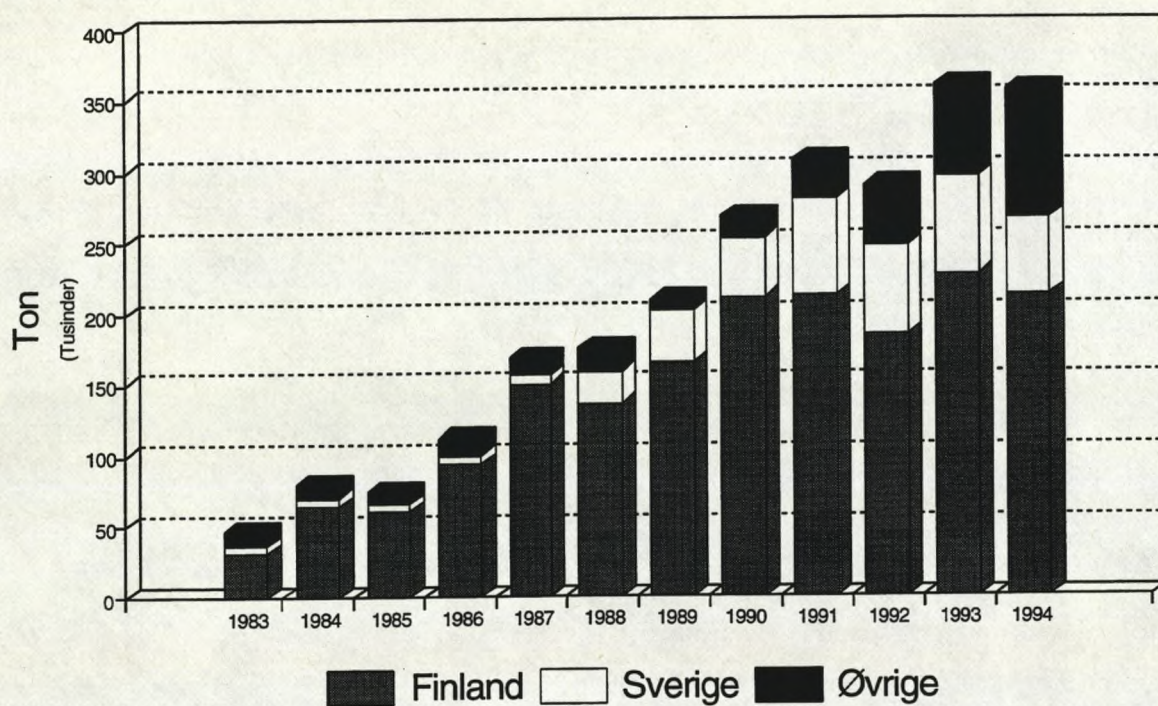
Hydratkalk anvendes langt overvejende til fremstilling af mørtel. Herudover anvendes hydratkalk til drikkevandsrensning, spildevandsrensning m.v. samt f.eks. til fremstilling af stampet kalk (til at hvidte huse mv.).

3.5.5 Gasbeton og andre formål

Hårdtbrændt kalk anvendes fortrinsvis til fremstilling af gasbeton.

Letbrændt kalk anvendes til en lang række formål udover de nævnte, bl.a. til justering af pH

i den kemiske industri, til raffinering af sukker, jordstabilisering samt kalksandstensfremstilling og fremstilling af glasfiber.

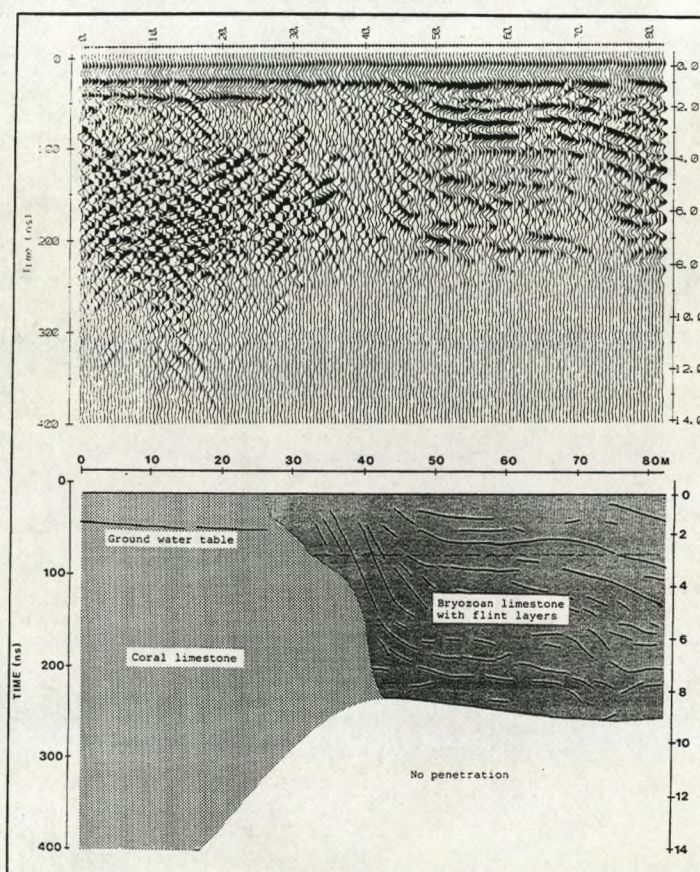


Figur 15. Udviklingen i eksporten af kridtprodukter i perioden 1983-94. Kilde Danmarks Statistik.

4 Efterforskningsmetoder

Da der er forholdsvis rigelige mængder af kalk i Danmark, er det begrænset, hvor meget efterforskning der er behov for. I forbindelse med den konkrete produktionsplanlægning sker der dog en vis grad af efterforskning. Denne tager udgangspunkt i følgende:

1. Geologisk kortlægning
2. Kerneboringer med efterfølgende analyse af borekernen for relevante parametre.
3. Georadar kortlægning. Dette sigter primært mod lokalisering af f.eks. flintfrie partier i bryozokalken i Fakse og lokalisering af koralkalk her.
4. Shallow seismik til kortlægning af overjordsmængder.
5. Geoelektriske målinger ligeledes til kortlægning af overjord, samt til kortlægning af dybden til evt. salt grundvand.



Figur 16

Radargrammer fra Fakse. Til venstre ses koralkalk og til højre ses bryozokalk, indeholdende parallelle reflektorer (flintbænke). Fra Overgaard, 1995.

5 Markedsforhold

I det følgende gennemgås udviklingen i de enkelte markeder kort.

5.1 Cement

Aalborg Portland er den eneste producent af cement i Danmark. Cementmarkedet følger byggeriet og dermed konjunkturerne. Markedet har således været præget af overforsyning. Aalborg Portland har herudover haft problemer med, at andre leverandører har importeret cement til det danske marked. Til gengæld har Aalborg Portland skaffet sig adgang til nye eksportmarkeder, bl.a. via samarbejde med den engelske cementproducent Blue Circle, der har købt halvdelen af aktierne i Aalborg Portland.

Priserne på cement har været stigende gennem de sidste 10 år således har Aalborg Portland holdt eksportomsætningen stort set konstant på ca. 200 mill kr for hvid cement, mens den solgte mængde er øget med ca 50 % over de sidste 10 år (Danmarks Statistik).

5.2 Jordbrugskalk

Der har gennem de sidste 6 år været stærkt faldende afsætning af jordbrugskalk generelt. Der har dog været stigende afsætning af specialprodukter som magnesium beriget jordbrugskalk. De faktorer, der betinger det generelle fald i afsætning, er:

- regn i udbringnings sæsonerne
- økonomien i landbruget
- der er sået tvivl om effekten af kalkning

5.3 Papirfyldstof og coatingpigment

Anvendelsesområderne for calciumcarbonat-baserede fyldstoffer og coatingpigmenter er beskrevet ovenfor. I det følgende fokuseres på udviklingen i markedet:

- Der har i perioden 1983 til 1994 været en vækst på 170% i papirproduktionen på verdensplan til ialt 250 mill t., hvoraf de 18 mill t er mineraler i papiret (ca. 7%)(Clark, 1994).
- Der er sket en teknologisk udvikling, der har gjort det muligt at anvende højere fyldstof procent i papiret.
- De økonomiske fordele ved at anvende CaCO_3 fyldstof er, at det er billigere end cellulosemassen det afløser, samt at der kan spares på f.eks. optisk hvidt (OBA) eller TiO_2 , der begge er væsentlig dyrere end f.eks. kridt.
- De tekniske fordele ved at anvende CaCO_3 fyldstof er f.eks. højere printability,

hvidhed, opacitet, papirstyrke, at papiret ikke gulner med tiden, mindre tørreomkostninger, øget produktivitet (papirmaskinehastighed). Herudover er der miljømæssige fordele ved at bruge CaCO_3 - f.eks. det mindre forbrug af cellulose, mindre blegning og mindre energiforbrug.

Dette har betydet, at der i 1993 i Europa er anvendt ialt 8 mill ton mineraler til fremstilling af 31 mill t papir, heraf ca. 30% CaCO_3 fyldstof og 40% CaCO_3 coatingpigment. Væksten i 1994 er 13.2% for fyldstof og 14.8% for coatingpigment (Clark, 1994). De øvrige mineraler, der anvendes i papir, er kaolin og talk.

Det ses på Figur 15, at Faxe Kalk har været i stand til at udnytte væksten i markedet for kridtfyldstoffer, således at man er den største leverandør af kridt på det nordiske marked.

Det forventes, at efterspørgslen efter CaCO_3 fyldstof såvel som coatingpigment fortsat vil stige med i gennemsnit ca. 4% årligt i de kommende år (Clark, 1994).

Der er i perioden 1989 til 1993 sket et fald på 30% i papirprisen. Dette sammenholdt med konkurrence om markedsandele har gjort, at der ikke er sket ændringer i priserne på kridt til trods for stigende kvalitet.

Det må forventes, at væksten i forbruget af CaCO_3 fyldstoffer i høj grad vil ske indenfor højhvide fyldstoffer, der har en karakter, der tillader højt fyldstofindhold og som giver høj opacitet. Dette fordi der forventes øget efterspørgsel på stadig lettere papir og en øget grad af recirkulation.

PCC er kridt og formalet marmor overlegent ved f.eks. at give:

- Højere opacitet
- Højere hvidhed
- Laver slid på maskinerne

Tabel 4 Papirproduktion og mineralforbrug i 1994 (Clark, 1994)

Papirtype	% mineral	Prod.Europa	USA
Newsprint	0-12%	8.8 Mill t	24 Mill t
Uncoated wood free	0-35%	8 -	12.7 -
Uncoated mechanical	30-50%	4.8 -	1.6 -
Coated wood free	25-50%	5.7 -	3.5 -
Coated mechanical	15-30%	6.2 -	3.9 -

Disse egenskaber betyder, at der sandsynligvis vil ske den yderligere vækst i markedet for PCC på bekostning af f.eks. kridt, således at PCC forventes at udgøre 1/3 af fyldstofmarkedet (CaCO_3) om 5 år (Anon, 1993).

Af ulemper ved anvendelse af PCC kan nævnes den højere pris, samt at det har været svært at opnå samme styrke i papiret som ved anvendelse af f.eks. kridt. Dette kan modvirkes ved at blande f.eks. PCC med forskellige krystal morfologier eller ved at blande PCC med formalet marmor.

Herudover forventes det, at PCC fremover vil indtage dele af markedet for coating pigment, der dog stiller krav om finere kornkurver og kornformer end fyldstof markedet (Anon, 1993).

5.4 Industrikalk

Der er sket en kraftig vækst i markedet for filler til røggasrensning gennem de seneste 5 år, en vækst, der kan forventes fortsat indtil alle (kulfyrede) kraftværker har fået installeret røggasrensning. Herefter vil væksten være begrænset til evt. nye kraftværker.

5.5 Brændt kalk

En væsentlig del af markedet for brændt kalk er afhængigt af byggeriet (hydratkalk til mørtel og hårdtbrændt kalk til gasbeton), hvorfor dette marked er konjunkturfølsomt. Et vækstmarked er brændt kalk til PCC.

6 Sammenfatning

De danske kalktyper skrivekridt, bryozokalk, koralkalk og kalksiltskalk er kort beskrevet. Fordelingen af disse kalktyper i Danmark er vist i kortform, ligesom tykkelsen af de kvartære lag, der overlejrer kalken, er vist i kortform.

Langt størstedelen af det kalkvolumen, der graves op er skrivekridt, ca. 75 %. Bryozokalk udgør ca. 15 %, koralkalk ca. 6 % og østersskaller ca. 4 %. Det største volumen anvendes til cement og jordbrugskalk. Til gengæld er de øvrige markeder mindst lige så interessante på grund af mulighed for høj værditilvækst af råvaren, store teknologiske udfordringer og mulige miljømæssige gevinster.

De væsentligste vækstmarkeder for kalkprodukter kalk til røggasrensning og fyldstof samt coatingpigmenter til papirindustrien. En fortsat vækst i den danske kalkindustri er afhængig af, om man også fremover er i stand til at matche disse markeders krav. Dette vil indenfor kridtbaserede produkter primært sige øget hvidhed og indenfor PCC baserede fyldstoffer og coatingpigmenter pris og flexibilitet i produktspecifikationer.

7 Referencer

- Anon. 1993: PCC flexes its muscles. *Industrial Minerals*, May 1993. p. 11.
- Bürki, P.M., Glasser, L.S.D. and Smith, D.N. 1982: Surface coatings on ancient coccoliths. *Nature*. 297. 145-147.
- Clark, D. 1995: White minerals in paper. *Minerals Industry International*, March 1995. 24-26.
- Clark, E.B. 1992: Lime used for Precipitated Calcium Carbonate (PCC) for the paper industry. Innovations and uses for lime. ASTM STP 1135. D.D. Walker, T.B. Hardy, D.C. Hoffman and D.D. Stanley Eds. Am. Soc. f. test. and mat. Philadelphia. PA. 1-7.
- Hansen, H.J. Rasmussen, K.L. Gwozdz, R. and Kunzendorf, H. 1987: Iridium bearing carbon black at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Bull. geol. Soc. Denmark*. 36, 305-314.
- Håkansson, E., Bromley, R.G. & Perch-Nielsen, K., 1974: Maastrichtian chalk of Northwest Europe - a pelagic shelf sediment. I: Hsu, J.J. & Jenkyns, H.C. (red.). *Pelagic sediments: on land and under the sea. Spec. Publ. Int. Sediment.* 1, 211-234.
- Knudsen, C., Andersen, C., Foged, N., Jakobsen, P.R. and Larsen, B. 1995: Stratigraphy and engineering geology of København Limestone. *Danish Geotech. Soc. Bull.* 11, 5, 117-126.
- Linderstrøm-Lang, S, Rønholt, Hansen, S and Christiansen, C. 1995: CaCO₃ - the competitive choice. *Minerals Industry International*, March 1995. 13-16.
- Milthers, V. 1907: En ny lokalitet for Faxekalk på Sjælland. *Medd. Dansk geol. Foren.* 13, 115-117.
- Nygaard, E. 1993: Denmark. The hydrogeology of the Chalk of North-West Europe. R.A. Downing, M. Price and G.P. Jones Eds. Clarendon Press, Oxford. 186-207.
- Overgaard, T. 1995: Ground penetrating radar for limestone exploration. *Intern. miner. and met. techn. Sterling Publ.* 1995. 33-35.
- Pacey, N.R. 1989: Organic matter in Cretaceous chalks from eastern England. *Chem. Geol.* 75, 191-208.
- Scholle, P.A. 1977. Chalk diagenesis and its relation to petroleum exploration: oil from chalks, a modern miracle? *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 61, 982-1009.
- Stenestad, E., 1976: Københavnsområdets geologi især baseret på citybaneundersøgelserne. *Danmarks Geol. Unders.*, 3, 45, 149 pp.
- Thomsen, E., 1976: Depositional environment and development of Danian bryozoan biomicrite mounds (Karleby Klint, Denmark). *Sedimentology* 23, 485-509.
- Thomsen, E. 1989: Kalkaflejringer fra Kridt og Danien. In: Nielsen O.B. & Sandersen, P. ed. *Danmarks geologi - fra Øvre Kridt til idag.* Geologisk Institut, Aarhus Universitet,

42 pp.

Ussing, N.V. 1913: Danmarks Geologi i almenfattelig Omrids. DGU III række, Nr 2. 373 pp.

Ødum, H., 1926: Studier over Daniet i Jylland og på Fyn. Danmarks geol. Unders. 2 række 45, 306 pp.

Ødum, H. 1937: To boringer paa Herlufsholm. Herlufsholms Årskrift 1937. 5-19.