

Nikkel og Fluor i grundvand

Kildeopsporing i Roskilde og Storstrøms Amter

Christian Knudsen



Nikkel og Fluor i grundvand

Kildeopsporing i Roskilde og Storstrøms Amter

Christian Knudsen

Indholdsfortegnelse:

SAMMENFATNING	2
Nikkel	2
Fluor	3
1 INTRODUKTION	4
1.1 Mål	4
1.2 Baggrund	4
2 METODER:	6
2.1 Prøveopberedning	6
2.2 Kemiske analyser	6
2.3 Mikrosonde analyser	6
3 RESULTATER	7
3.1 Kernebeskrivelse og biostratigrafi	7
3.2 Nikkel	7
3.3 Pyrit	10
3.5 Andre sulfider	12
3.6 Fluor	14
4 DISKUSSION	18
4.1 Oprindelsen af nikkelsulfider i kalkbjergarterne	18
4.2 Frigivelse af nikkel til grundvandet	18
4.3 Fluor i kalkbjergarterne	19
5 KONKLUSION	20
5.1 Mineralbetingede grundstof associationer	20
5.2 Omfordeling af nikkel under diagenesen	20
5.3 Høj nikkelfrigivelse ved lille iltforbrug	20
5.4 Fluor i fosforit	20
5.5 Lavere uranindhold i bryozokalk og skrivekridt	21
6 REFERENCER	22
BILAG 1 KERNEBESKRIVELSE	
BILAG 2 BIOSTRATIGRAFISK ANALYSE AF SOLRØD 1	
BILAG 3 DETEKTIONSGRÆNSER	

SAMMENFATNING

Der er lokalt observeret såvel forhøjede nikkel som fluor indhold i grundvand, hvor der indvindes fra kalkreservoirer i Roskilde, Storstrøms og Københavns Amter. For at opspore kilden hertil er en række borekerner der går gennem København Kalk, bryozokalk og skrivekridt ved Solrød og på Stevns blevet kemisk "screenet". Der er herudover udtaget prøver fra de forskellige dele af lagserien til undersøgelse ved hjælp af Scanning Electron Mikroskop (SEM) og Elektron MikroSonde (EMS), for at fastslå sammensætningen af de sulfidminerale der forventedes at være kilden til nikkel. Den kemiske screening af borekerne og de efterfølgende SEM og EMS studier af polerede kalkprøver har vist:

- Et stærkt varierende naturligt nikkel- og fluorindhold ned gennem lagserien.
- Et gennemsnitligt højt men stærkt varierende nikkelindhold i sulfiderne i kalkbjergarterne.
- Systematiske sammenhænge mellem bestemte grundstoffer i kalkbjergarterne og at disse grundstoffer kan inddeles i grupper eller "associationer"
- Forekomsten af disse associationer skyldes at disse grundstoffer koncentrerer i bestemte mineraler:

Ni associationen:	Nikkel, kobolt og arsen	Optræder i bravoit	(Ni,Co)S ₂
Zn associationen:	Zink, cadmium og bly	Optræder i sphalerit	ZnS
P associationen:	Fosfor, fluor og uran	Optræder i fosforit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F

Nikkel

Nikkel i sulfidminerale i kalkbjergarterne er sandsynligvis den oprindelige kilde til nikkel i grundvandet, hvor der indvindes fra områder med frit vandspejl i kalkmagasinet. At områder med højtliggende kalkbjergarter er specielt følsomme for nikkelfrigivelse skyldes, at der ved oxidation af sulfider med et højt gennemsnitligt nikkelindhold - som i kalkbjergarterne - frigives mere nikkel ved et givet iltforbrug sammenlignet med reservoirer med et lavere nikkelindhold i sulfiderne. Nikkel frigivet ved oxidation af sulfider vil sandsynligvis i første omgang akkumuleres på mangan og jernoxider, hvorfra de siden kan frigives f.eks. hvis grundvandsspejlet hæves igen.

Det er sandsynligt, at det høje indhold af nikkel der er observeret i kalkbjergarternes sulfider også vil findes i sulfiderne i kalkkomponenten i de kalkrige kvartære bjergarter, der overlejrer kalk-bjergarterne. Kalkmateriale udgør her op til 30 % af de kvartære bjergarter, hvorfor introduktion af ilt her sandsynligvis også vil kunne føre til større frigivelse af nikkel til grundvandet sammenlignet med reservoirer med et lavere nikkelindhold i sulfiderne. Dette leder frem til at der ved vurdering af sårbarhed overfor introduktion af ilt i et reservoir, sandsynligvis kan opstilles en "sårbarheds klassificering" baseret på nikkelindholdet i sulfiderne i de forskellige sedimenter (opstillet efter faldende sårbarhed):

- 1 Kalk med bravoit
- 3 Kalk med pyrit
- 2 Moræne og glaciofluviale sedimenter med et højt kalkindhold
- 4 Moræne og glaciofluviale sedimenter med lavt kalkindhold

Analyse af sammensætningen af sulfiderne i de kvartære bjergarter der overlejrer kalkbjergarterne vil kunne belyse denne problematik.

Det er observeret at de niveauer i kalkbjergarterne der har meget høje indhold af nikkel kan knyttes til bestemte dele af kalkstratigrafien:

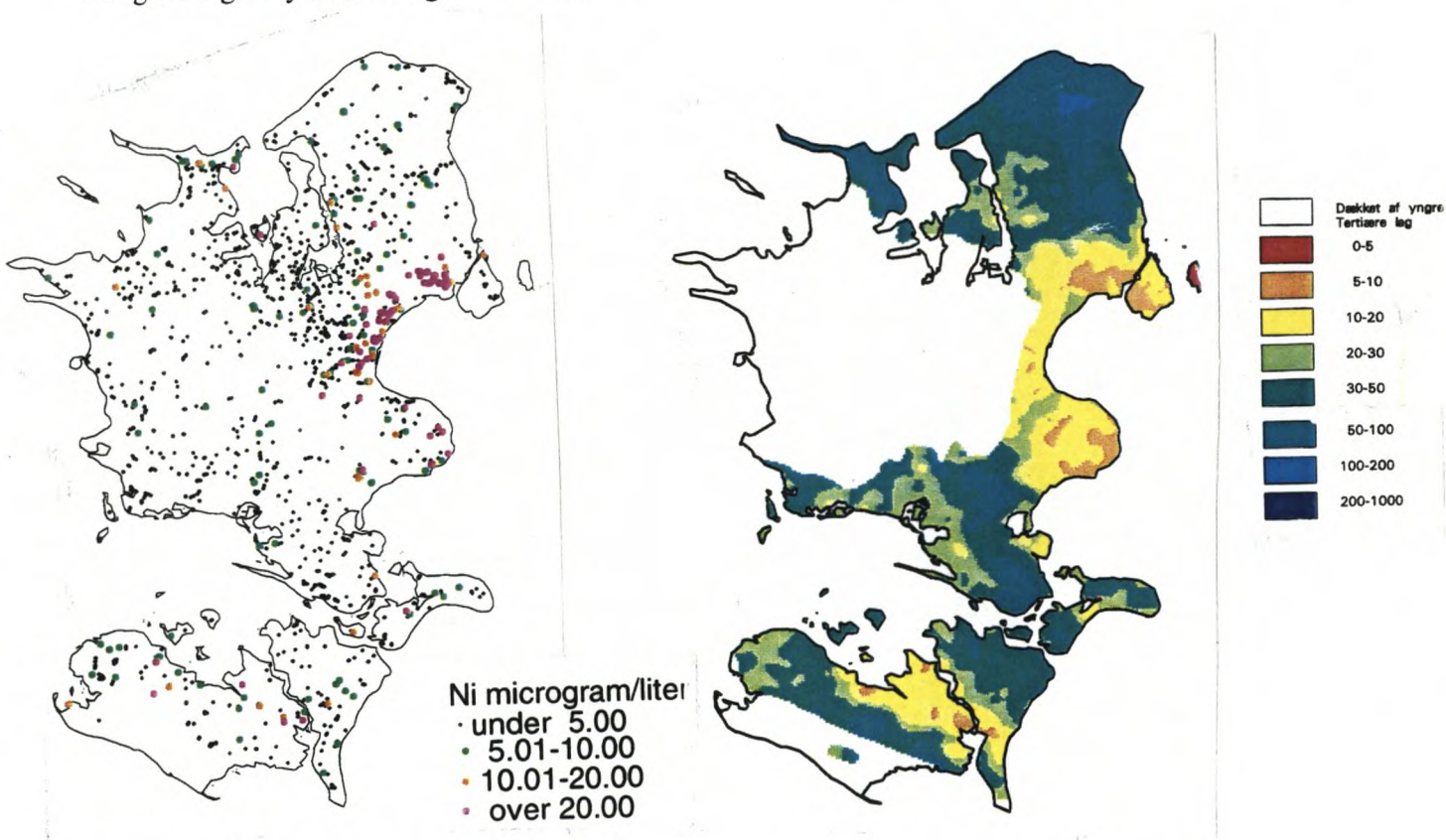
- I toppen af bryozokalken lige under kontakten til København Kalken.
- Ved grænsen mellem bryozokalk og skrivekridt (K/T grænsen)
- 10 m over K/T grænsen på et niveau der er tolket som en regional hærdningshorizont.

Disse tre niveauer omfattende ca. 5 % af lagsøjlen indeholder i boringen ved Solrød ca. 30 % af den nikkel der findes i de kalkbjergarter der er gennemboret. De niveauer der i Solrød har højt nikkelindhold vil kunne findes ved geofysisk logging i vandforsyningsboringer.

Fluor

Langt den største mængde af fluor i kalkreservoiret findes i fosforit, og det er derfor nærliggende at forestille sig, at fluor i grundvandet stammer fra opløsning af dette mineral. I bryozokalken lige over Kridt/Tertiær grænsen ses dog et højere indhold af fluor end hvad der kan forventes udfra indholdet af fosfor. Dette må tilskrives at der her forekommer fluorit (CaF₂), sandsynligvis fra omdannelse af fosforit.

Fosforitten er det mineral der indeholder størstedelen af den uran der findes i kalkbjergarterne. Det har derfor i København Kalken i Øresundsområdet været muligt at lokalisere fosforit og dermed fluor ved hjælp af spektralgamma log. Uranindholdet i fosforitten i bryozokalken og skrivekridtet har vist sig at være lavere end i København Kalken, hvorfor det vil være vanskeligere at benytte spektral gammalogging i til lokalisering af fosforit- og dermed fluorberigede lag i bryozokalk og skrivekridt.



Figur 1 Kort over nikkel i grundvand og de kvartære dæklags tykkelse (Knudsen, 1986).

1 Introduktion

Denne rapport er udarbejdet for Københavns Vandforsyning (KV), Roskilde Amt (RA) og Storstrøms Amt (SA) af Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS). Arbejdet med indsamling og bearbejdning af data er gennemført i perioden 1. december 1996 til 1. august 1997 og den organisatoriske ramme har været et samarbejdsprojekt mellem KV, RA, SA og GEUS. Projektet tager udgangspunkt i et pilotprojekt gennemført i 1995-96 for KV og RA, hvorunder borekerne fra bryozokalk og skrivekridt ved Karlstrup blev kemisk screenet (Knudsen og Nygaard, 1996).

1.1 Mål

Den nærværende undersøgelses mål er at opspore den primære kilde til forhøjede nikkel og fluor indhold i grundvand observeret lokalt hvor der indvindes fra kalkreservoarer i Roskilde, Storstrøms og Københavns Amter. Det overordnede mål er at resultaterne af disse undersøgelser kan gøres operationelle i den fremtidige vandindvindingsstrategi, således at nikkel- og fluorindholdet kan sænkes i grundvand der indvindes fra områder der i dag er truet.

En række borekerner fra kalkbjergarterne ved Solrød og på Stevns er blevet kemisk "screenet" som supplement til tidligere undersøgelser (Knudsen og Nygaard, 1996) for at undersøge fordelingen af bl.a. nikkel og fluor. Der er herudover udtaget prøver fra de forskellige dele af lagserien til undersøgelse med Scanning Electron Mikroskop (SEM) og Elektron MikroSonde (EMS). Målet med disse SEM og EMS undersøgelser var at fastslå sammensætningen af de sulfidminerale der forventedes at være kilden til nikkel.

1.2 Baggrund

I forbindelse med overvågningen af grundvandets kvalitet, bl.a. gennem Vandmiljøplanens overvågningsprogram, er der i en del tilfælde konstateret et højt nikkelindhold (over 20 mg/l) bl.a. i grundvand i Københavns, Roskilde og Storstrøms Amter, Figur 1. Højt nikkelindhold i grundvand er hyppigst påvist i områder, hvor der foregår oppumpning fra kalkaquiferen. Der er herudover, især i den del af landet, hvor undersøgelsen foregår, et sammenfald mellem højt påvist nikkelindhold i grundvandet og et relativt tyndt kvartært dæklag over kalklagene.

De tidligere undersøgelser i området tager udgangspunkt i, at nikkel i grundvand fortrinsvis stammer fra oxiderede konkretionære sulfidnoder. Det er ved undersøgelser ved Beder (Larsen og Postma, 1997) godtgjort at forhøjede nikkel indhold i grundvandet stammer fra oxidation af pyrit med et nikkel-indhold på $40-140 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/mol pyrit. Undersøgelser af spor-elementindhold i pyrit fra forskellige sedimentære miljøer har vist (Huerta-Diaz & Morse, 1992) at nikkelindholdet oftest ligger i intervallet 100 til $1000 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/mol pyrit. Det er påvist (Larsen og Postma, 1996 og 1997) at en stor del af den nikkel der frigives fra oxidation af sulfider vil adsorberes på mangan- og jern-oxider, for først at blive frigivet til grundvandet ved opløsning af disse.

Kalkaquiferen som nikkelkilde er derfor blevet undersøgt af N&R Consult A/S og Krüger A/S for Roskilde Amt (1993), og nikkelproblemet i grundvandet er blevet undersøgt af NNR A/S for Københavns Amt og flere af kommunerne i amtet (1995). Det antages i almindelighed, at nikkel i grundvand stammer fra sulfidminerale, der er oxideret som følge af afsænkning af grundvandsspejlet. Det mest almindelige sulfid, pyrit, har således jævnt e.g. Fischer-Nielsen og Aktor (1995) et nikkelindhold mellem 100 til 500 ppm. I forbindelse med pilotstudiet forud for nærværende undersøgelse, blev det sandsynliggjort, at nikkelindholdet i sulfiderne i

Udover nikkelpolitikken ønskedes fordelingen af fluor i kalkbjergarterne belyst fordi der lokalt er fundet fluor i grundvandet i koncentrationer der overskrider det højeste tilladte (0.5 mg/l) (GEUS, 1995 og Storstrøms Amt, 1997). Disse fund knytter sig fortrinsvis til områder hvor der indvindes fra kalk. Det antages ofte (f.eks. GEUS 1995) at fluor stammer fra opløsning af fluorit (CaF₂), der er fundet i bryozokalk og kridt såvel i Danmark (Bøggild, 1943 og Toft, 1986) som i England (Morgan-Jones, 1977) og i Tyskland (Störr, 1967). Da fluorit ikke er aflejret i kalkbjergarterne som et primært mineral, må det antages at dette er dannet under diagenesen af kalkbjergarterne (Toft, 1986). Dette kan f.eks. være sket ved omdannelse af fosforit, der er det hyppigst optrædende fluorholdige mineral i kalkbjergarterne. Fosforit er herudover ofte beriget på uran, som kan lokaliseres ved hjælp af spektral gamma-logging (Knudsen og Klitten, 1994).



Figur 2 Lokalitetskort

2 Metoder:

2.1 Prøveopberedning

Kernehåndteringen omfattede deling af kernen, tørring, pakning og forsendelse. Kernerne er blevet delt på langs, og den ene del sendt til analyse. Enkeltprøverne, der gennemsnitligt repræsenterer ½ m kernelængde, er søgt udtaget så de afspejler den lithologiske variation. De mindste prøver typisk fra merglede indslag repræsenterer få cm. Der er i en del af kernen fra Solrød udtaget prøver i et mere detaljeret mønster for at se om det som visuelt opfattes som ensartede bænke også er det geokemisk (prøverne Sol. 22 til Sol 31). Kernerne er knust og nedmalet af Activation Laboratories, Canada, der ligeledes har stået for den kemiske analyse. Nedmalingen af prøverne er foretaget i Al₂O₃ keramik, for at undgå kontaminering fra møllen.

Der er udtaget prøver til fremstilling af polerede tyndslib fra borekerner fra Karlstrup, Solrød og Stevns samt bjergartsprøver fra Fakse. Prøverne er udtaget så de så vidt muligt repræsenterer de forskellige lithologier og stratigrafiske niveauer. Herudover er det tilstræbt, at bjergarter med forskelligt nikkelindhold er repræsenteret. Prøverne er støbt ind i blåfarvet epoxy under vakuum før skæring og polering. De polerede tyndslib er fremstillet af GEUS/Geologisk Institut, Københavns Universitet. Poleringen gennemføres med sprit. En enkelt prøve er undersøgt ved hjælp af røntgen diffraktometri på GEUS, for at checke sulfidmineralogien.

2.2 Kemiske analyser

Der er blevet analyseret for en lang række grundstoffer på Activation Laboratories i Canada. For at opnå de bedste resultater for de enkelte grundstoffer er der anvendt forskellige analysemetoder. Detektionsgrænser for de metoder der er anvendt i rapporten findes i Bilag 3. **INAA.** Instrumentel Neutron Aktiverings Analyse. Analysen dækker mange grundstoffer. Analysen udføres på tør pulveriseret prøve som total analyse. Cr, Ce, La og Co værdier fra dette datasæt er anvendt i denne rapport (*Rapport 12312*). **Fusion ICP** for hoved- og sporelementer: Prøven smeltes ved hjælp af et fluxmiddel og analyseres ved Inductively Coupled Plasma atom emissions fotospektrometri. De almindelige elementer er omregnet til ilter (*Rapport 12312B*). **Total digestion ICP.** Prøven totalopløses og analyseres ved hjælp af ICP. Ni værdier fra dette datasæt er anvendt (*Rapport 12312C*). **Digestion - solvent ekstraktion ICP.** Dette er en variant af ovenstående, hvor der opnås en bedre detektionsgrænse for tungmetaller ved at anvende en speciel ekstraktion (Clark and Viets, 1981). Zn, Mo, Cu, Pb, Cd data fra denne analyseserie er anvendt (*Rapport 12312E*). **S og SO₄ - LECO og F ved ion-selektiv elektrode.** LECO er et firmanavn, analysen foretages ved afbrænding, opsamling og vejning af den frigivne svovl i form af svovldioxid. Dette omregnes til svovl og sulfat. Svovl og sulfat værdier er anvendt fra dette datasæt. Rapporten indeholder yderligere fluorid data, bestemt med en ion-specifik elektrode (*Rapport 12312D*).

2.3 Mikrosonde analyser

Der er anvendt Jeol 733 superprobe, Geologisk Institut, Københavns Universitet. Ved analyse af sulfider er prøverne kørt med 20 KV og 100 nA og der er anvendt bølgelængdedispersivt udstyr. Følgende analysetider og standarder er benyttet: S: 10 sek, chalcopyrit std., Fe: 10 sek., chalcopyrit std., Cu: 40 sek., chalcopyrit std. Ni: 80 sek., metal std. samt naturlig pyrit med kendt nikkel indhold, Co: 40 sek., metal std. Zn: 20 sek, ZnS std. Cd: 40 sek., CdS std. Pb: 40 sek., PbS std. Mn: 10 sek., metal std. As: 40 sek., metal std. Se: 40 sek., metal std. Der er også analyseret fosfat ved 15 KV og 15 nA. Der er målt F, P₂O₅ og CaO ved 20 sek. analysetid på top. Durango apatit blev anvendt som standard.

3 Resultater

Der er gennemført kernebeskrivelse, biostratigrafi, kemisk analyse og SEM og EMS analyse af mineraler i polerede tyndslib.

3.1 Kernebeskrivelse og biostratigrafi

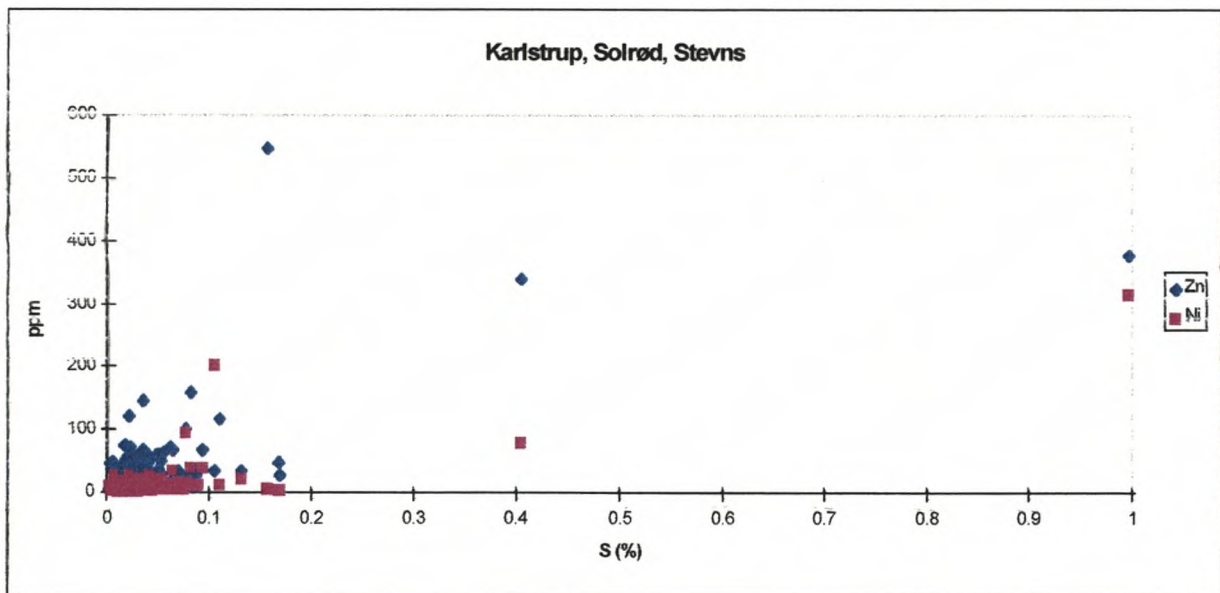
Kernerne er beskrevet (Bilag 1). Herudover er der gennemført biostratigrafisk analyse af borekernen fra Solrød (David Jutson, GEUS, Bilag 2).

Kernen fra Solrød er optaget for KV og RA i 1996. Kernen var pakket i plastic og stadig fugtig, sulfiderne delvist oxideret ved prøveudtagning. Kernen består øverst af København Kalk ned til 12 meter under terræn (mut). Den nedre del af København Kalken (KK) er dateret til zone 5 (DGU), hvilket er overraskende, da KK i Københavnsområdet først starter i zone 6. Under KK findes bryozokalk ned til ca. 37.5 mut. Der ses en kvartær overskydning i bryozokalken i ca. 21 mut. Det skønnes at 10 til 20 m af bryozokalken mangler her. Overgangen til skrivekridt ses formodentlig i 37.6 mut, hvor der optræder et mergellag tolket som "fiskeler" og dateret til Danien alder og underlejret kalk/hardground, tolket som "ceritiumkalken". Der ses endnu et markant mergellag i 38.9 mut, dateret til Maastrichtian.

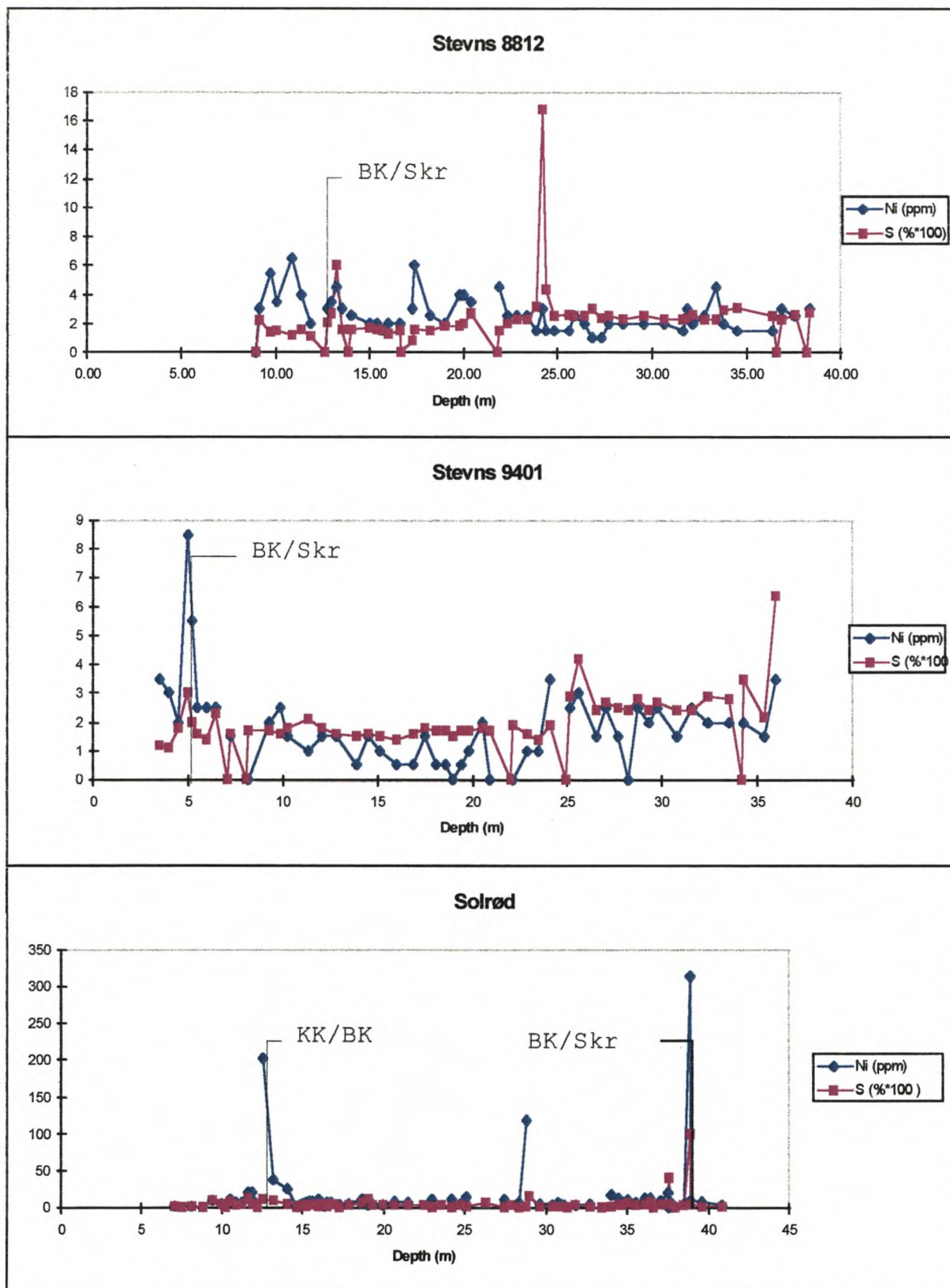
Begge kerner fra Stevns er udtaget af Faxe Kalk, den ene i 1988, den anden i 1994. Disse var ikke pakket i plastic var tørre, og der sporede kun ringe grad af oxidation.

3.2 Nikkel

Der ses stærkt varierende indhold af nikkel i kalkbjergarterne (Figur 3 og 4) samt dårlig sammenhæng med f.eks. svovlindholdet som fundet tidligere (Knudsen & Nygaard, 1996, og Knudsen, 1997).



Figur 3. Nikkel og zink versus total svovl i bryozokalk og skrivekridt.

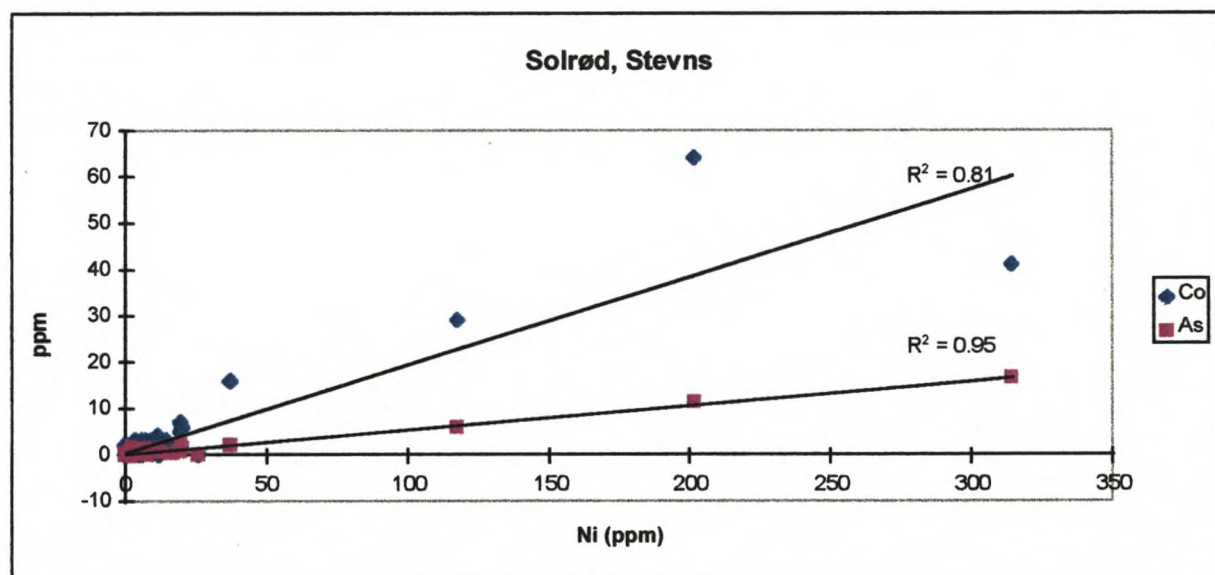


Figur 4. Nikkel og svovlindholdet mod dybden i de tre borekerner fra Stevns og Solrød.

Det ses at nikkelinholdet generelt er højere i bryozokalken end i skrivekridtet (Figur 4) som beskrevet i kalkbjergarterne ved Karlstrup (Knudsen, 1997). Herudover ses der en tendens til, at forholdet mellem nikkel og svovl ligeledes er højere i bryozokalken end i skrivekridtet.

I Solrød (Figur 4) ses tre kraftige nikkeltoppe, to i bryozokalken og en i et mergellag i skrivekridtet nær K/T grænsen. Den øverste nikkeltop i bryozokalken ligger lige under grænsen til den overliggende Københavns Kalk og den nedre ligger ca. 10 m over K/T grænsen. Denne top svarer til den nikkel top der blev fundet ca. i et merglet lag ca. 10 m over K/T grænsen i bryozokalken ved Karlstrup og er tilsyneladende sammenfaldende med den gammapeak og hærdningshorizont der er fundet ca. 10 m over K/T grænsen af Hansen (1997).

Bryozokalken ved Solrød har et gennemsnitligt indhold af Ni på 10 ppm. Prøver af bryozokalk med bravoit og et anomalt højt nikkelinhold (Sol 18, 19, 20 og 53) udgør i alt 2.4 m med gennemsnitligt 65 ppm Ni (korrigeret for længde af prøver) i modsætning til resten af bryozokalken der har et gennemsnitligt indhold på 6.5 ppm Ni (ligeledes korrigeret for længde af prøver). Det vil sige at ca. 1/3 af den totale mængde nikkel i borekernen ved Solrød findes i zoner indeholdende meget nikkelrige mineraler som bravoit (Ni,Co)S₂ og millerit (NiS). Det gennemsnitlige S indhold i bryozokalken ved Solrød er 0.04%, og resultaterne fra Solrød svarer til det der er fundet ved Karlstrup (gennemsnitligt 7 ppm Ni og 0.03 % S i bryozokalken, Knudsen, 1997).



Figur 5. Cobolt og arsen versus nikkel.

Der ses en forholdsvis god korrelation mellem nikkel og kobolt i kalkbjergarterne (Figur 5) som beskrevet tidligere (Knudsen, 1997). Herudover ses en særdeles god korrelation mellem nikkel og arsen ($R^2=0.95$). Undersøgelse af prøver fra den øvre del af bryozokalken i Solrød har vist, at korrelationen mellem nikkel og kobolt skyldes forekomsten af et nikkel-kobolt mineral bravoit i konkretioner bestående af zonerede bravoit krystaller samt sphalerit (ZnS) og pyrit. Lokalt ses der små områder af millerit i kernen af bravoit aggregater. Forekomsten af arsen relateret til nikkel skyldes at bravoitten udover kobolt indeholder arsen.

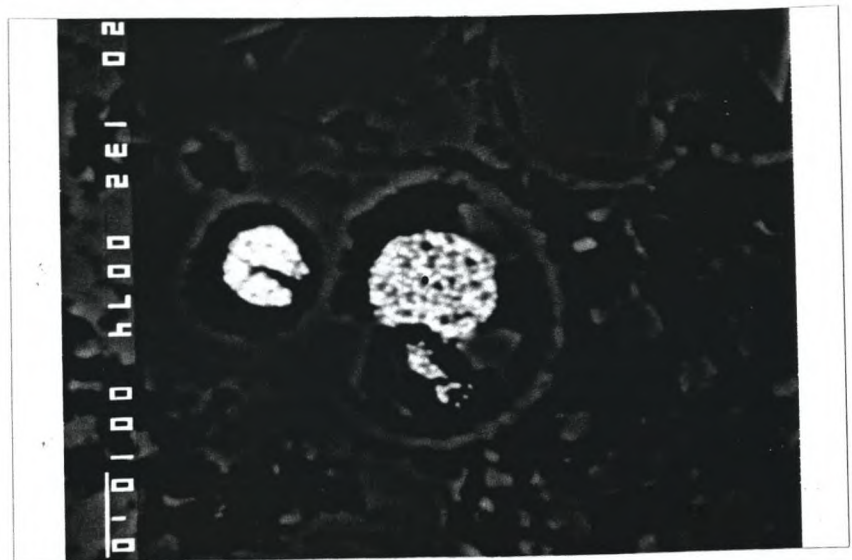
Den gode korrelation mellem nikkel og hhv. kobolt og arsen tyder på at nikkel forekommer som bravoit ikke blot hvor den er observeret (Solrød 18 og 19), men også andre steder hvor der ses høje nikkelinhold i kalkbjergarterne (ca. > 30 ppm).

3.3 Pyrit

Der er gennemført et stort antal elektronmikrosonde analyser af sulfid-korn i kalkbjergarterne fra Karlstrup, Solrød, Stevns samt København og Øresund.

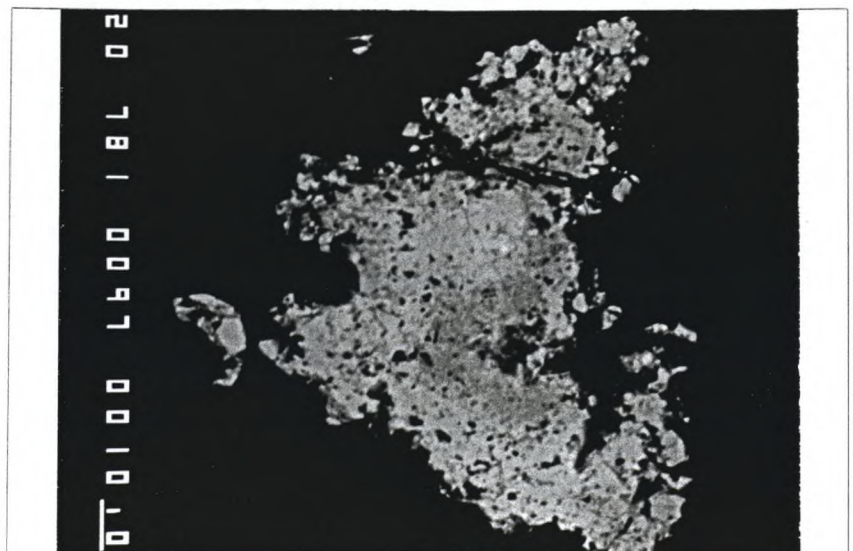
Mikroskopi af sulfidminerallerne har vist at langt den overvejende del af disse udgøres af pyrit/marcasit. Pyritten findes i en række morfologier. Hovedparten af pyritten findes som små korn eller aggregater fintfordelt i kalkbjergarterne (dissemineret). Pyritten kan inddeles i en række grupper (sammensætningen er vist i Tabel 1):

Pyrit framboedere er den hyppigst optrædende form. Disse består af 5 til 10 μm runde hobe af meget små (0.1 til 0.5 μm) pyrit krystaller. Framboederene optræder gerne i hulrum f.eks. indeni foraminifeer. Pyrit framboederne viste sig at have et højt nikkelindhold (0.02 til 0.43 vægt % eller $40\text{-}880 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/mol pyrit og gennemsnitligt $530 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/mol pyrit).



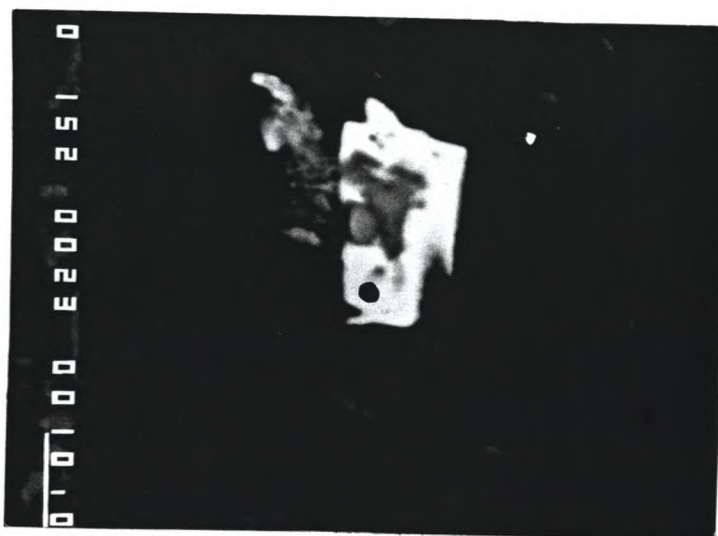
Figur 6
Pyrit framboeder i foraminifeer.
SEM backscatter billede.

Anhedral pyrit i aggregater. Disse optræder under forskellige former. Nogle bærer tegn på sekundær omdannelse, andre er kemisk zonerede med forhøjet indhold af sporelementer f.eks. Ni. Den anhedrale pyrit viste sig at have et højt nikkelindhold (0.1 til 2.0 vægt % eller $200\text{-}4100 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/mol pyrit og gennemsnitligt $980 \cdot 10^{-5}$ mol Ni/mol pyrit).



Figur 7
Aggregat af anhedral pyrit.
SEM backscatter billede.

Euhedrale til subhedrale pyrit krystaller Disse er typisk ca. 10 µm store og optræder ofte i klynger eller mindre aggregater. Er lokalt sammenvokset med en uidentificeret fase med lav vægtfylde (også indeholdende S, Si, Ca, Fe og Ni, Pyrite, "euhed. low bsc". i Tabel 1). Den euhedrale pyrit viste sig at have et lavt nikkelindhold (0.01 til 0.17 vægt % eller 20-350*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit og gennemsnitligt 80*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit).



Figur 8

Euhedral pyrit med en kerne med lav massefylde og et forhøjet nikkelindhold. SEM backscatter billede.

Pyrit replacering af skellet dele. Disse ses oftest at replacere kiselspikler, som cirkulære i tværsnit, hule, elongerede korn. Disse er typisk 10 til 50 µm i diameter og op til 1 mm lange. Replacering af andre fossil fragmenter som f.eks. echinoderm spikler og bryozoaer ses også. Pyrit der replacerer spikler har et lavt nikkelindhold (0.1 til 0.19 vægt % eller 20-390*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit og gennemsnitligt 140*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit).

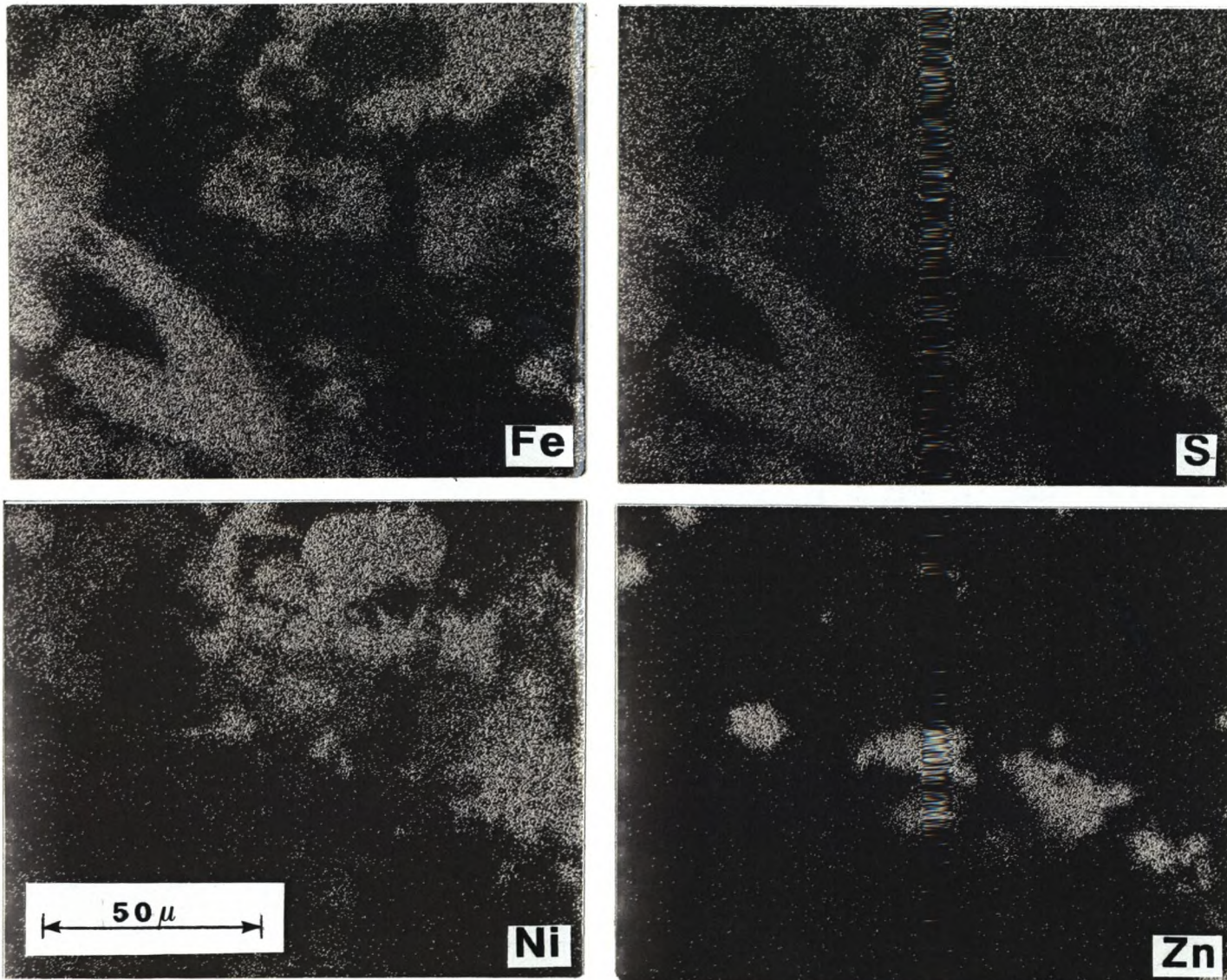
Pyrit koncretioner. Disse varierer i størrelse fra ca. 0.5 mm til ca. 10 cm. Pyritkoncretionerne viste sig som ventet at have et lavt nikkelindhold tilsyneladende fordelt således at de store koncretioner har det laveste indhold (0.01 til 0.02 vægt % eller 20-40*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit og gennemsnitligt 30*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit) og de små (0.02 til 0.16 vægt % eller 40-330*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit og gennemsnitligt 115*10⁻⁵ mol Ni/mol pyrit).

Tabel 1 Sammensætning af sulfidmineraller i kalkbjergarterne (opgivet i vægt %).

Mineral	Formel	No.	S	Fe	Ni	Co	As	Zn	Mn	Cd	Cu	Sum
Pyrite, framboidal.	FeS ₂	65	46.2	43.8	0.26	0.04	0.1	0.19	0.04	0.07	0.18	90.9
Pyrite, euhedral	FeS ₂	33	52.9	45.1	0.04	0.02	0.05	0.03	0.02	0.04	0.07	98.3
Pyrite, euhed. low bsc.	FeS ₂	6	45.3	44.1	0.97	0.06	0.18	0.1	0.05	0.19	0.21	91.2
Pyrite, anhedral	FeS ₂	25	47.8	44.3	0.48	0.07	0.06	0.38	0.04	0.11	0.14	93.4
Pyrite, repl. fossil	FeS ₂	25	52.7	46.1	0.07	0.04	0.07	0.07	0.04	0.12	0.11	99.5
Pyrite concr. (0.5 mm)	FeS ₂	69	53.7	46.3	0.06	0.03	0.05	0.04	0.03	0.1	0.11	100.4
Pyrite concr. (5 cm)	FeS ₂	20	53.6	46.8	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	100.5
Bravoite	(Fe,Co,Ni)S ₂	177	47.9	7.9	23.3	13.2	4.9	0.03	0.02	0.08	0.07	97.4
Millerite	NiS	10	36.3	1.8	56.0	3.4	1.2	0.01	0.05	0.26	0.09	99.1
Sphalerite	ZnS	51	32.4	1	0.33	0.1	0.09	61.7	0.04	1.6	0.27	97.5
FeNiCoSOx	?	19	32.3	35.3	7.6	1.09		0.19				76.5

3.5 Andre sulfider

Ved analyse af prøver med et forhøjet nikkellindhold (Sol 18 og 19) viste det sig at der optrådte en række andre sulfidmineraller end ventet. Det drejer sig fortrinsvis om mineralet bravoit identificeret dels ved sin sammensætning på EMS og dels ved hjælp af røntgen diffraktometri (Lindgreen, pers comm). Bravoit optræder som nævnt ofte samlet i hobe (konkretioner) sammen med sphalerit og pyrit replacerende spikler. Denne bravoit ses oftest som 10 til 100 μ m store euhedrale, zonerede korn.



Figur 9

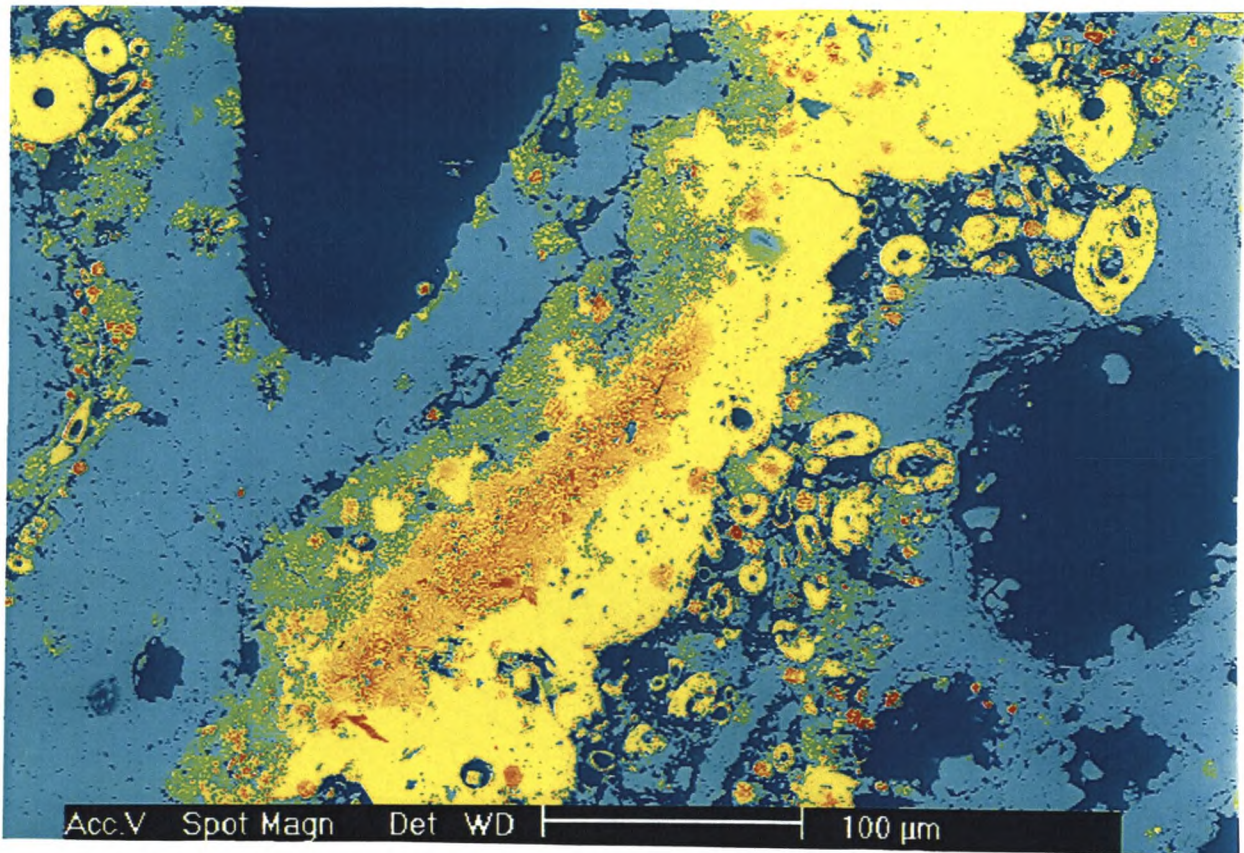
Grundstoffordeling i bravoit, pyrit og sphalerit konkretion (Sol 18). Billedet er optaget med elektronmikrosonde.

S billedet viser fordelingen af sulfidmineraller

Fe billedet illustrerer hvor der optræder pyrit, den ovale struktur er en replaceret spikkel.

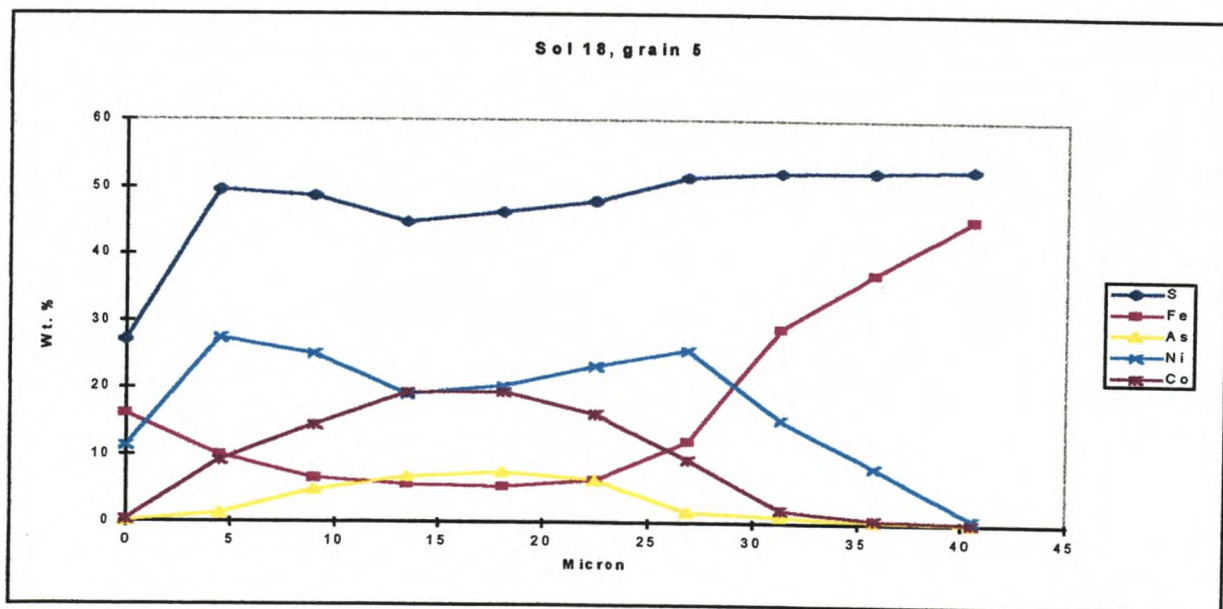
Ni billedet illustrerer hvor der optræder bravoit.

Zn billedet illustrerer hvor der optræder sphalerit.



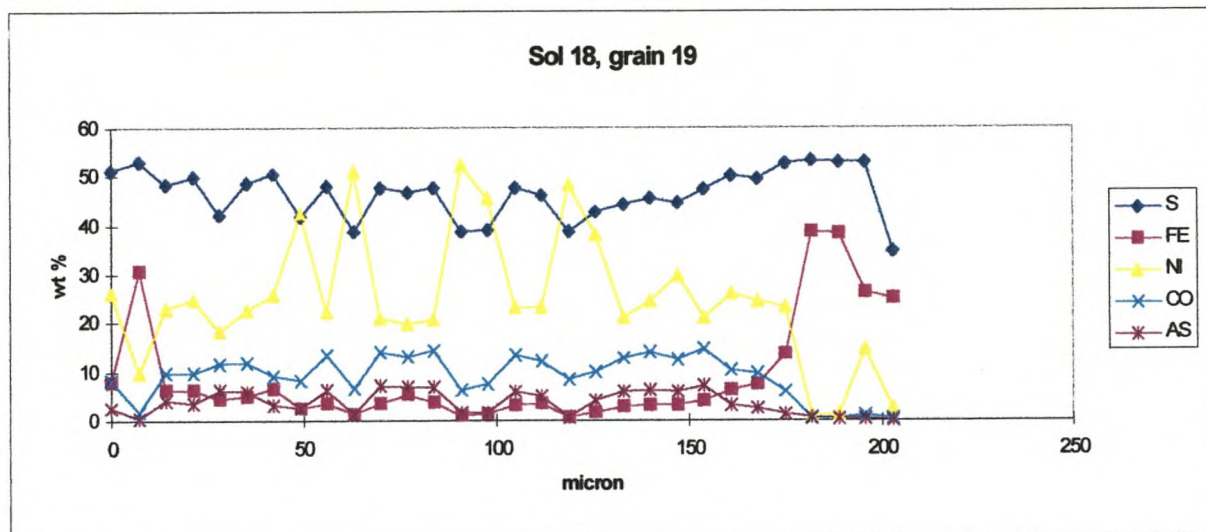
Figur 10 SEM backscatterbillede af et bravoit, millerit, pyritaggregat. Milleritten fremstår mørk orange, bravoitten orange og pyritten gul. Den mørkeblå farve er pore, den lyseblå er calcit (en bryozo) og de røde prikker er sphalerit. Sol19.

Den grønne farve på Figur 10 i kontakten mellem bravoit og calcit udgøres af en Fe,Ni,Co svovl fase, som ikke er identificeret (analyse i Tabel 1). Denne er muligvis et reaktionsprodukt dannet under oxidation af bravoit og pyrit. Det bemærkes dog at denne fase også optræder på overfladen af bryozoen. De runde pyrit legemer (gule) på Figur 10 er pyritiserede kiselspikler.



Figur 11. Profil hen over et bravoit korn.

Der ses oftest en kerne rig på kobolt og arsen udover nikkel. Mod randen falder indholdet af kobolt og arsen synkront (i en grad der antyder at der er tale om koblet substitution) samtidig med at nikkel indholdet stiger. I den yderste rand ses så stigende jernindhold, således at sammensætningen nærmer sig til pyrit.

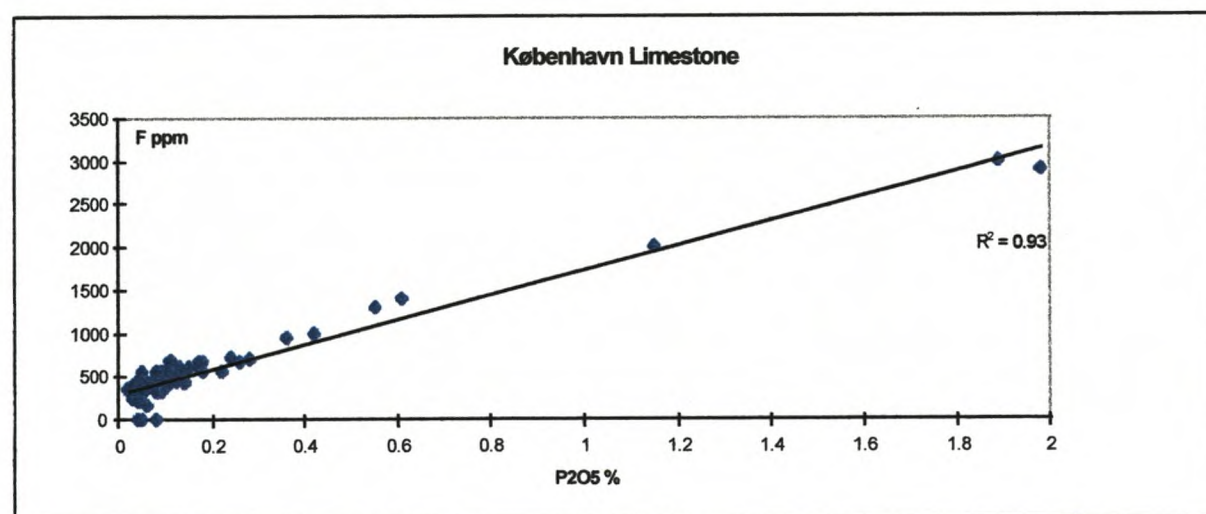


Figur 12 Mikrosonde profil henover millerit, bravoit og pyrit aggregat.

Som det ses på Figur 10 og 12 optræder der lokalt store aggregater af millerit (over 50 % Ni), bravoit og pyrit. Det ser her ud til at millerit er den først dannede efterfulgt af en Co- og As-rig bravoit der igen efterfølges af pyrit.

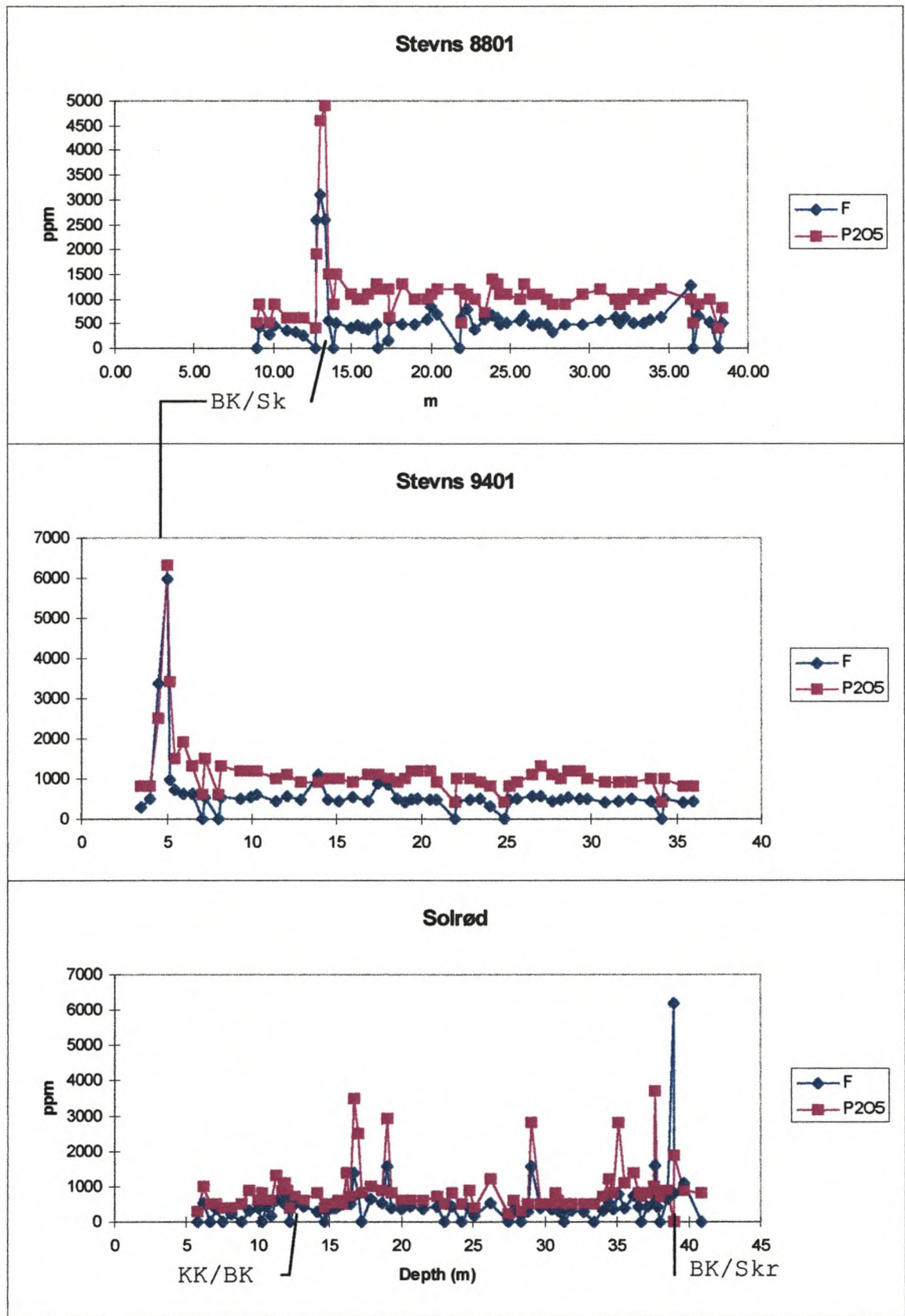
3.6 Fluor

I Københavns Kalken er fluor indholdet tæt knyttet til indholdet af fosfor (Figur 13), og fluor forekommer i fosforit (sandsynligvis i en mikrokrystallin form "collofan").

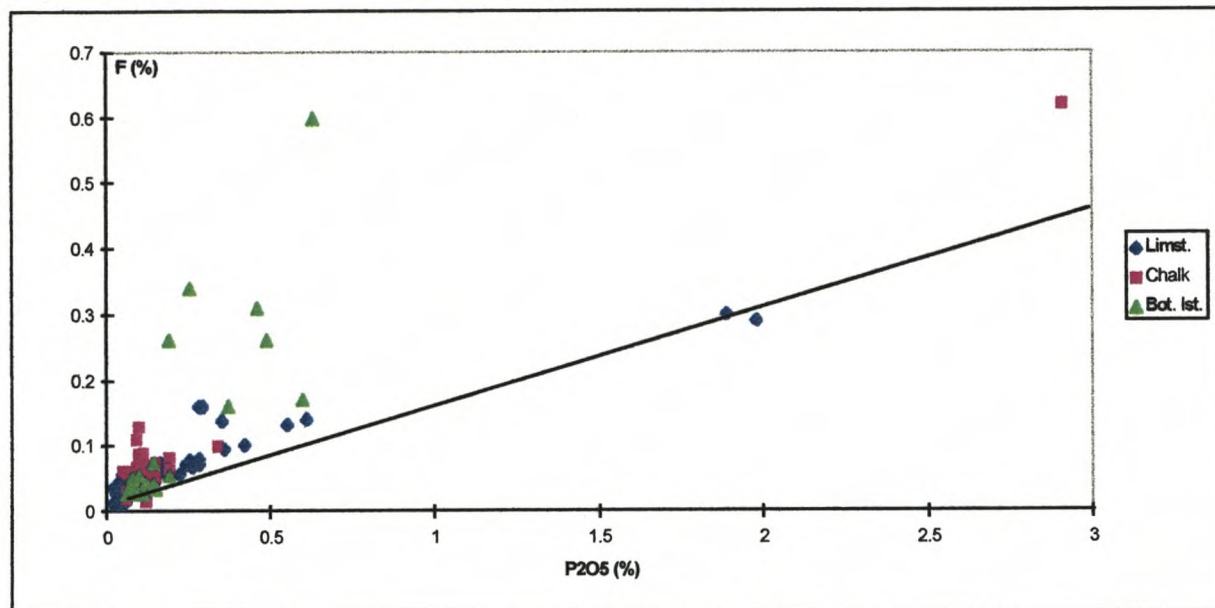


Figur 13. Fluor versus fosfor i København Kalken.

Som det fremgår af Figur 14 er forhøjede fluor indhold også oftest forbundet med forhøjede indhold af fosfor i Køge Bugt og på Stevns, og en del af prøverne ligger på den linje svarende til sammensætningen af fosforit - resten ligger over denne linje.

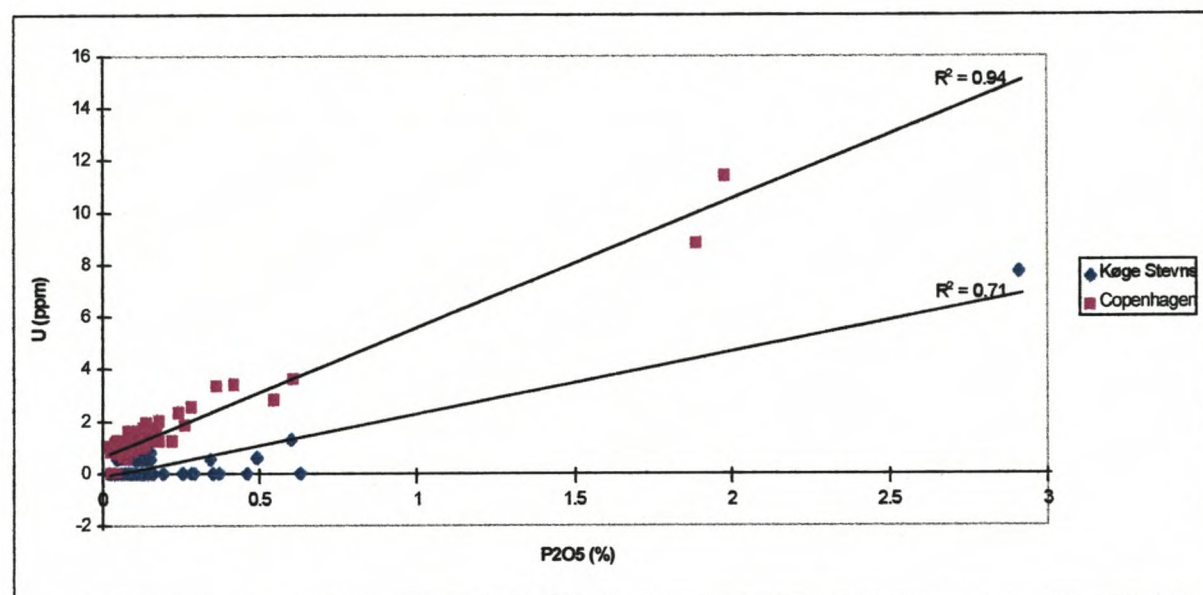


Figur 14 Fordelingen af fluor og fosfor i borerne på Stevns og ved Solrød. Prøven ved BK/Skr grænsen med meget højt fluor indhold(Sol 77) har også et højt P₂O₅ indhold (29100 ppm). Dette er ikke vist da det vil give en skæv skalering i forhold til de øvrige dele af figuren.



Figur 15 Fordeling af fosfor og fluor i København Kalk, bryozokalk (Limst) og kridt (Chalk). De nederste to meter af bryozokalken (lige over Kridt Daniens grænsen) er markeret separat (bot. Ist.). Linien markerer sammensætningen af fosforit analyseret med EMS, prøve Solrød 9.

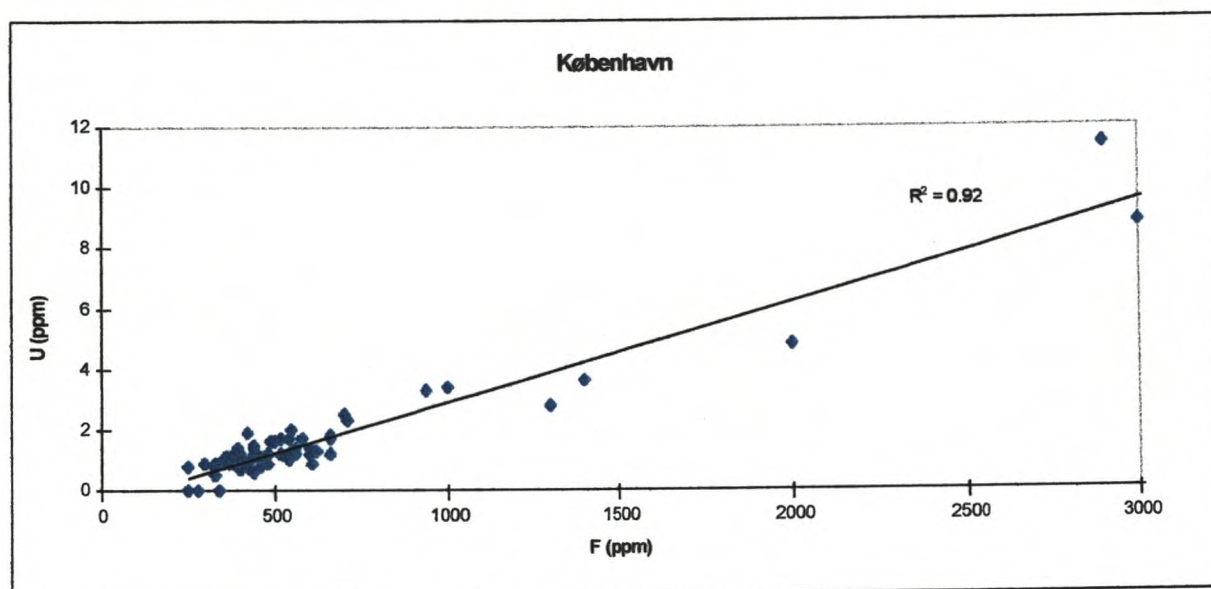
De analyser der ligger over fosforitlinjen må indeholde et andet fluorholdigt mineral, sandsynligvis fluorit (CaF), der er beskrevet fra de nederste dele af bryozokalken (Toft, 1986).



Figur 16. Uran versus fosfor i kalkbjergarterne fra hhv. København - Øresunds området og Køge Bugt - Stevns området.

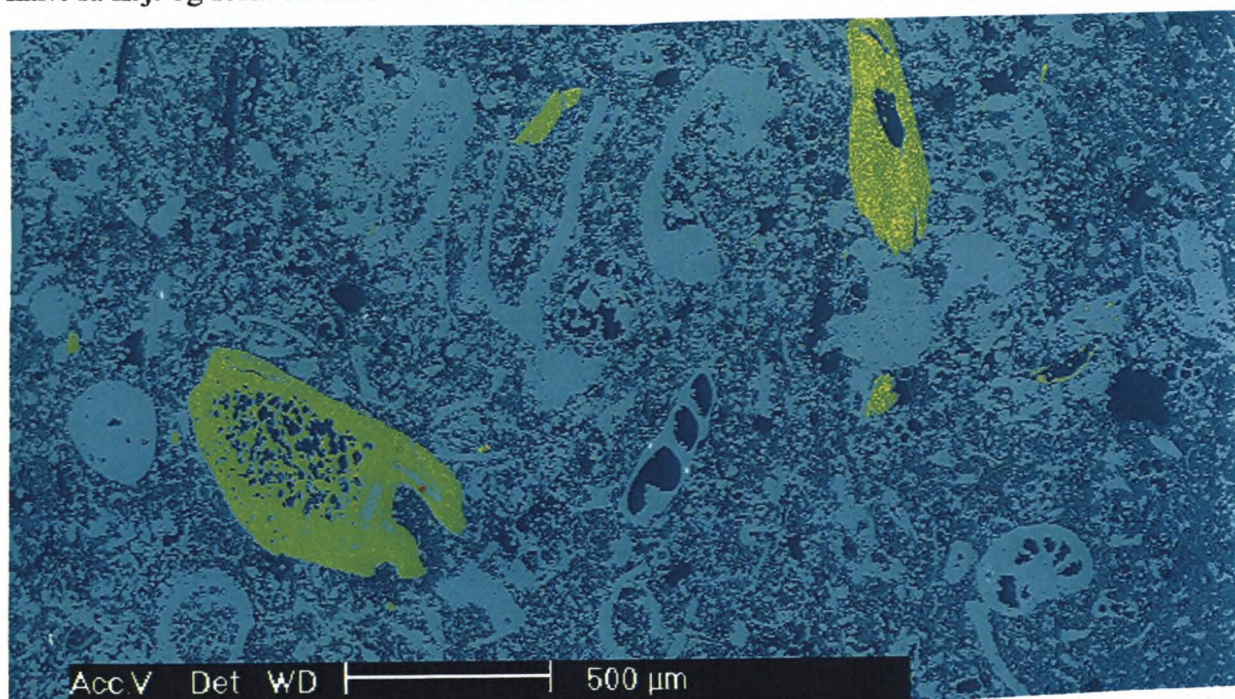
Det er i København/Øresundsområdet fundet, at der fosforit indeholder hovedparten af den uran der findes i kalkbjergarterne (Knudsen et al., 1995). Denne sammenhæng ses på Figur 16 ($R^2 = 0.94$) i København-Øresundsområdet (København Kalk). Indholdet af uran i fosforit i Køge Bugt og på Stevns (i bryozokalk og skrivekridt) er tilsyneladende ca. halvt så stort og relationen mellem de to

tilsyneladende ringere ($R^2 = 0.71$). Den ringere korrelation skyldes dog sandsynligvis at det er vanskeligt at analysere de små uran koncentrationer (detektionsgrænsen for uran er 0.5 ppm). I København Kalken optræder såvel uran som fluor som nævnt i fosforitten og der er en god sammenhæng mellem fluor og uran (Figur 17), hvorfor spektral gamma-logging vil være velegnet til at udpege fluor berigede horisonter.



Figur 17. Uran versus fluor i København Kalken.

Det er sandsynligt at denne relation mellem uran og fluor også vil findes i kalkbjergarterne syd for København, men her lidt vanskeligere at spore dels fordi uran indholdet i fosforit kun ca. halvt så højt og fordi en del af fluor'en findes i fluorit.



Figur 18 SEM backscatterbillede af fosfat-skallede fossilfragmenter (Sol 18). Mørkeblå er porer, lyseblå er calcit, grøn er fosforit og gul er pyrit.

4 Diskussion

4.1 Oprindelsen af nikkelsulfider i kalkbjergarterne

Der er observeret gradvis rekrystallisation af den framboidale pyrit i de undersøgte kalkbjergarter. Det er sandsynligt at den framboidale pyrit er dannet meget tidligt i kalkstenens liv, muligvis fra en colloidal fase og måske endnu før diagenesen satte ind. Den framboidale pyrit er karakteriseret ved en meget stor overflade og vil let rekrystallisere under diagenese af kalkbjergarterne. Den framboidale pyrit er kendetegnet ved at have et nikkel indhold der er ca. 10 gange højere end den øvrige pyrit (euhedral pyrit, replacerede spikler og koncretioner). Dette tolkes som et resultat af at der under rekrystallisationen har været bedre mulighed for at danne rene pyrit krystaller end ved den tidlige dannelse af den framboidale pyrit. Det vil sige, at der ses separation af metallerne i sulfidmineralerne, således at der visse steder dannes (rene) euhedrale pyrit krystaller fintfordelt i kalkbjergarterne og pyrit koncretioner og andre steder sphalerit eller bravoit dominerede mineraliseringer. Dette tyder på, at der har været en mobilisering af metallerne frigivet fra den framboidale pyrit under nedbrydning, således at metallerne har vandret vertikalt og lateralt i kalkbjergarterne.

De niveauer i kalken der indeholder stærkt forhøjede nikkelindhold som følge af forekomst af mineralet bravoit har i de undersøgte borer kunnet knyttes til bestemte stratigrafiske niveauer. Dette skyldes sandsynligvis at bravoitten er dannet ved omdannelse af kalkbjergarterne her f.eks. i forbindelse med et længere ophold i sedimentationen og hærkning og mineralisering af havbunden ved de såkaldte "sekvensgrænser". De tre niveauer hvor der er konstateret stærkt forhøjede nikkelindhold er sammenfaldende med horisonter som kan findes ved geofysisk logging i kalkbjergarterne.

4.2 Frigivelse af nikkel til grundvandet

Nikkelindholdet eller nikkel/svovl forholdet i den framboidale pyrit er højt (gennemsnitligt 530 mol Ni/mol pyrit) sammenlignet med nikkelindholdet i pyrit normalt fundet i andre sedimentære bjergarter og væsentligt højere end hvad der er rapporteret fra f.eks. Beder (40-140 mol Ni/mol pyrit, Larsen og Postma, 1997). Det betyder, at der ved oxidation af enten framboidal pyrit eller af f.eks. bravoit vil være et væsentligt lavere iltforbrug for frigivelse af den samme mængde nikkel til grundvandet - eller en væsentligt højere frigivelse af nikkel ved det samme iltforbrug. Dette er sandsynligvis en væsentlig årsag til at frit vandspejl i kalkbjergarterne er så meget mere følsomt i kalkbjergarterne sammenlignet med f.eks. de kvartære bjergarter.

Til bidraget fra nikkelrige sulfider i kalkbjergarterne skal føjes, at der specielt i den nedre del af kvartæret ofte ses et højt indhold af kalk. Denne kalk vil ofte have et stærkt lokalt præg, og det er sandsynligt at der i denne kalk forekommer sulfider af samme beskaffenhed som de underliggende bjergarter. Det kan derfor også have interesse at fastslå, hvor stort et bidrag af nikkel der kan komme oxidation af sulfider i de kalkbjergarter der findes indlejret i moræne og smeltevandsaflejringer. I denne forbindelse er det også af interesse at undersøge hvilke bjergarter - sand, moræne eller kalkbjergarter der ligger i det volumen der findes mellem det oprindelige grundvandsspejl og det grundvandsspejl der findes i dag, dvs. de aflejringer hvori der som følge af grundvands-indvinding er introduceret ilt.

Det er påvist (Larsen og Postma, 1996 og 1997) at en stor del af den nikkel der frigives fra oxidation af sulfider vil adsorberes på mangan- og jern-oxider, for først at blive frigivet til grundvandet ved opløsning af disse. De resultater der fremlægges i nærværende rapport skal i

lyset af Larsen og Postmas arbejde ses som en forklaring på, hvorfor der i områder med højtliggende kalkundergrund vil være særligt sårbare overfor afsenkning af grundvandspejlet og introduktion af ilt i reservoiret.

4.3 Fluor i kalkbjergarterne

Der er fundet forskelle i fluors geokemi og mineralogi i de forskellige dele af kalkbjergarterne. Fluor er stort set udelukkende bundet til fosforit i København Kalken i København-Øresund området. Denne fosforit er herudover karakteriseret ved et højt uranindhold, der gør det muligt at lokalisere berigede horisonter ved spektral gammalogging. I Køge Bugt - Stevns området er størstedelen af fluor'en knyttet til fosforit, med der er også en del som findes i et andet mineral sandsynligvis fluorit (CaF_2). Denne optræder oftest sammen med fosforitten og er sandsynligvis en omdannelse herfra. Fosforitten og fluoritten optræder i lighed med nikkel også i øgede koncentrationer ved sekvensgrænserne i kalkbjergarterne.

5 Konklusion

Der er påvist stærkt varierende naturligt nikkel- og fluorindhold ned gennem lagserien, samt et højt nikkel/svovl forhold i kalkbjergarterne, højest i bryozokalken.

5.1 Mineralbetingede grundstof associationer

Det er fundet at der ikke er den sammenhæng mellem nikkel og svovl, som kunne forventes hvis nikkel i grundvandet stammer fra pyrit med et ensartet nikkelinhold. Der er herimod set systematiske sammenhænge mellem visse grundstoffer i "associationer": Nikkel, kobolt og arsen (Ni associationen), Zink, cadmium og bly (Zn associationen) og Fosfor, fluor og uran (P associationen). Det er under SEM og EMS studier af polerede kalkprøver påvist, at forekomsten af Ni associationen skyldes at nikkel og kobolt optræder sammen med arsen i mineralet bravoit, Zn associationen skyldes at zink, cadmium og bly optræder sammen i mineralet sphalerit (zinkblende) og P associationen skyldes at fosfor, fluor og uran optræder sammen i mineralet collofan (fosforit).

5.2 Omfordeling af nikkel under diagenesen

Mikroskopi samt SEM og EMS analyse af sulfiderne har endvidere vist, at den fordeling af tungmetaller der i dag ses i kalkbjergarterne tildels skyldes omfordeling under diagenesen. Der ses en tidlig generation af pyrit framboedere (5-10 μm store) med et relativt højt indhold af tungmetaller, bl.a. et gennemsnitligt indhold af nikkel på 2600 ppm. Pyrit der optræder i former der er udfældet i forbindelse med diagenesen (dvs. sent), er karakteriseret ved et lavt indhold af tungmetaller og gennemsnitligt ca. 100 til 600 ppm nikkel. Disse er f.eks. pyrit i form af konkretioner, euhedrale pyrit krystaller (10 til 100 μm) og som pyrit replacering af kiselspikler. Til gengæld er der dannet en række sulfider med særdeles høje indhold af tungmetaller f.eks. bravoit ((Ni,Co)S₂) og sphalerit (ZnS).

5.3 Høj nikkelfrigivelse ved lille iltforbrug

Det gennemsnitligt høje nikkelinhold i sulfiderne samt forekomsten af egentlige nikkelminerale forklarer hvorfor der kan observeres høje nikkel/svovl forhold i kalkbjergarterne. Det høje gennemsnitlige indhold af nikkel i sulfidminerale i kalkbjergarterne er formodentlig årsagen til det høje nikkelinhold i grundvandet i områder hvor der indvindes fra områder med frit vandspejl i kalkmagasinet. Det skyldes, at der ved oxidation af pyrit med et relativt højt nikkelinhold frigives mere nikkel sammenlignet med reservoirer med et lavere nikkelinhold i pyritten ved et givet iltforbrug. Det er sandsynligt, at det høje indhold af nikkel der er observeret i kalkbjergarternes sulfider også vil findes i sulfiderne i kalkkomponenten i de kalkrige kvartære bjergarter der overlejrer kalkbjergarterne. Kalkbjergarterne udgør her op til 30 % af de kvartære bjergarter, hvorfor introduktion af ilt her også vil kunne føre til større frigivelse af nikkel til grundvandet end det vil være tilfældet i andre dele af landet.

5.4 Fluor i fosforit

Langt den største mængde af fluor i kalkreservoiret findes i fosforit, og det er derfor nærliggende at forestille sig, at fluor i grundvandet stammer fra opløsning af fosforit. Fosforitten indeholder herudover størstedelen af den uran der findes i kalkbjergarterne. Det har derfor i Øresundsområdet været muligt at lokalisere fosforit og dermed fluor ved hjælp af spektral-gamma log. I den udstrækning fluor i grundvandet frigives fra fosforit, vil der være mulighed for at udpege særligt fluorbelastende horisonter ved hjælp af spektral-gamma log i

vandindvindingsboringer. I bryozokalken lige over Kridt/Tertiær grænsen ses et højere indhold af fluor end hvad der kan forventes ud fra indholdet af fosfor. Dette må tilskrives at der her forekommer fluorit (CaF₂), sandsynligvis fra omdannelse af fosforit.

5.5 Lavere uranindhold i bryozokalk og skrivekridt

Uranindholdet i fosforitten i bryozokalken og skrivekridtet har vist sig at være lavere end i København Kalken, hvorfor det vil være vanskeligere at benytte spektral gammalogging i til lokalisering af fosforit- og dermed fluor-berigede lag i bryozokalk og skrivekridt.

6 Referencer

Clark, J.R. and Viets, J.G. 1981: Multielement extraction system for the determination of 18 trace elements in geochemical samples. *Anal. Chem.* 1981, 53, 61-65.

Fischer-Nielsen, E. og H. Aktor, 1995: Nikkelproblemer i grundvand i Københavns amt. *Vandteknik*, No. 10.

GEUS, 1995: Grundvandsovervågning 1995. GEUS.

Hansen, K.C. 1997: Geofysisk logging. Kortlægning ad Danien-Skrivekridt grænsen i det sydvestlige København med hydrogeologiske og geokemiske aspekter. Specialeafhandling, Geologisk Institut, Københavns Universitet.

Huerta-Diaz, M.A & Morse, J.W. 1992: Pyritization of trace elements in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56. 2681-2702.

Koscianski, R og Brandt, G. 1996: Monitering/kildeopsporing af forekomster af nikkel i grundvand i Roskilde Amt. ATV møde. 4. juni 1996.

Knudsen, C. 1996: De danske kalktyper og deres anvendelse. GEUS Rapport 1996/7.

Knudsen, C. 1997: Kildeopsporing for nikkel i grundvand i Roskilde og Storstrøms Amter. ATV møde. Vintermøde om grundvandsforurening. 11.-12. marts 1997.

Knudsen, C. og Klitten, K. 1994: The Øresund Link. Wells 94.0.000, 94.0.003 and 94.0.004. Physical and chemical drillcore analysis compared to core scanning and geophysical logs. DGU Service report 1994/83.

Knudsen, C. og Nygaard, E. 1997: To kalkboringer i Karlstrup, nikkel analyser. E 13 og H 13. Geologisk profil og kemisk analyse. GEUS rapport 1997/14.

Larsen, F. og Postma, D. 1996: Nikkel og sulfat i grundvand. GEUS årsberetning 1995.

Larsen, F. og Postma, D. 1997: Nickel mobilization in a groundwater well field: Release by pyrite oxidation and deposition from manganese oxides. *Environmental Science & Technology.* 31, 9, 2589-2595.

Morgan-Jones, M. 1977: Mineralogy of the non-carbonate material from the Chalk of Berkshire and Oxfordshire. *England. Clay Miner.*, 12. 331-343.

N&R A/S og Krüger A/S, 1993: Nikkelproblemer ved Karlstrup sø.

NNR A/S, 1995: Nikkelproblemer i grundvand i Københavns amt, Regional Kortlægning.

Pratt, A. O. og Baadsgaard Petersen, J., 1991: Nikkel i grundvand, *Vandteknik* Nr. 8.

Storstrøms Amt. 1997: Grundvandet i Storstrøms Amt. *Teknik og Miljø*, Storstrøms Amt.

Störr, M. 1967: Die nichtkarbonatishen Bestandteile der Weissen Schreibkreide von Jasmund auf Rugen. Ber. Dtsch. Ges. Geol. Wiss. Reihe A, 12. 549-555.

Toft, P.C. 1986: Diagenetic fluorite in chalks from Stevns Klint and Møns Klint, Denmark. *Sedimentary Geology*, 46, 311-323.

Bilag 1 Kernebeskrivelse

Kernebeskrivelse

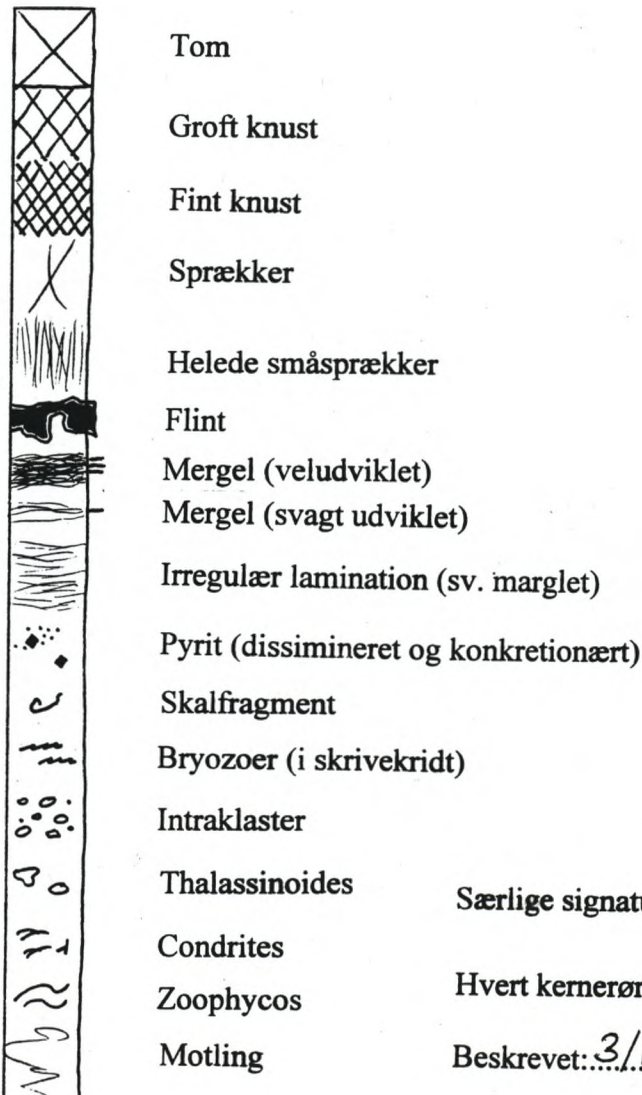
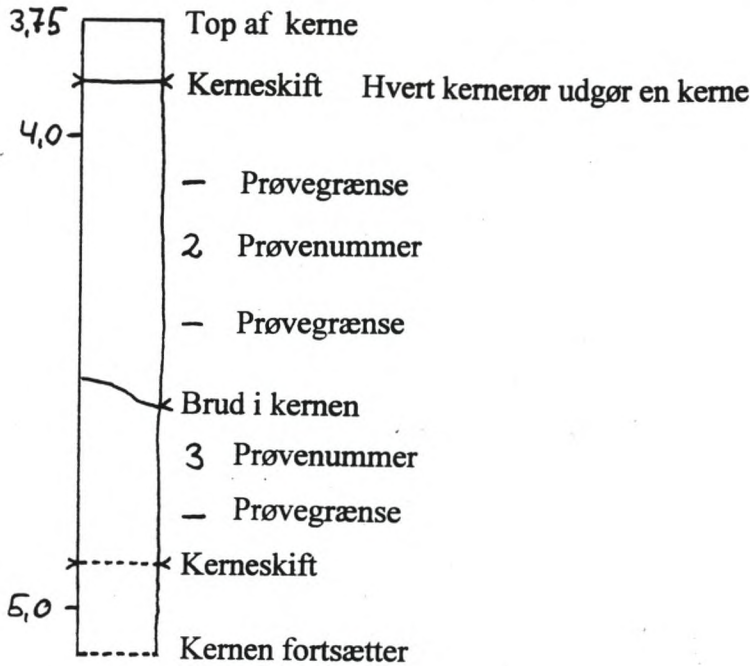
Boring:.....19011791 Solrød.....

SIGNATURFORKLARING

Kernenr./
recovery
i cm

Dybde-
skala, m

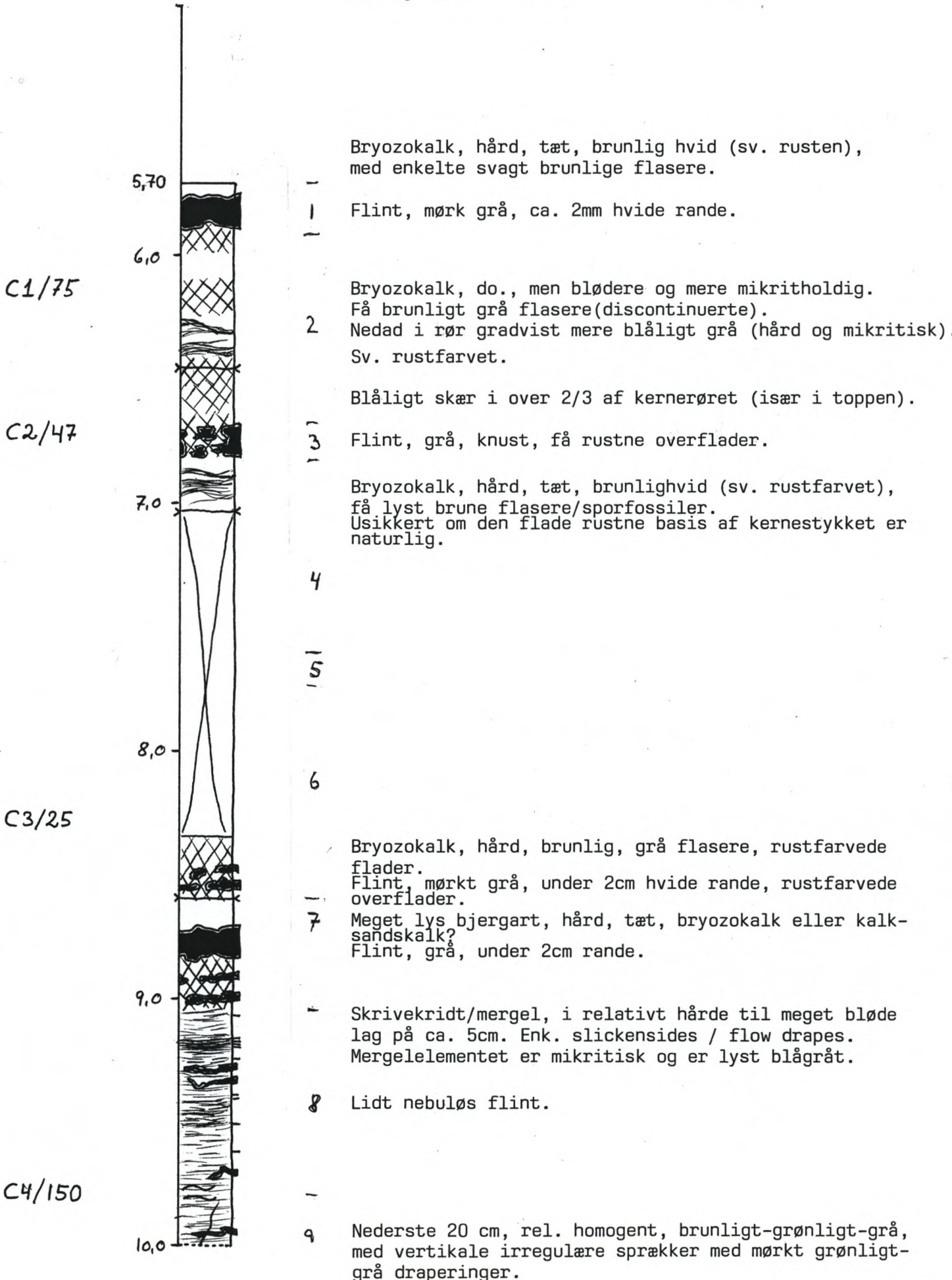
C2/47

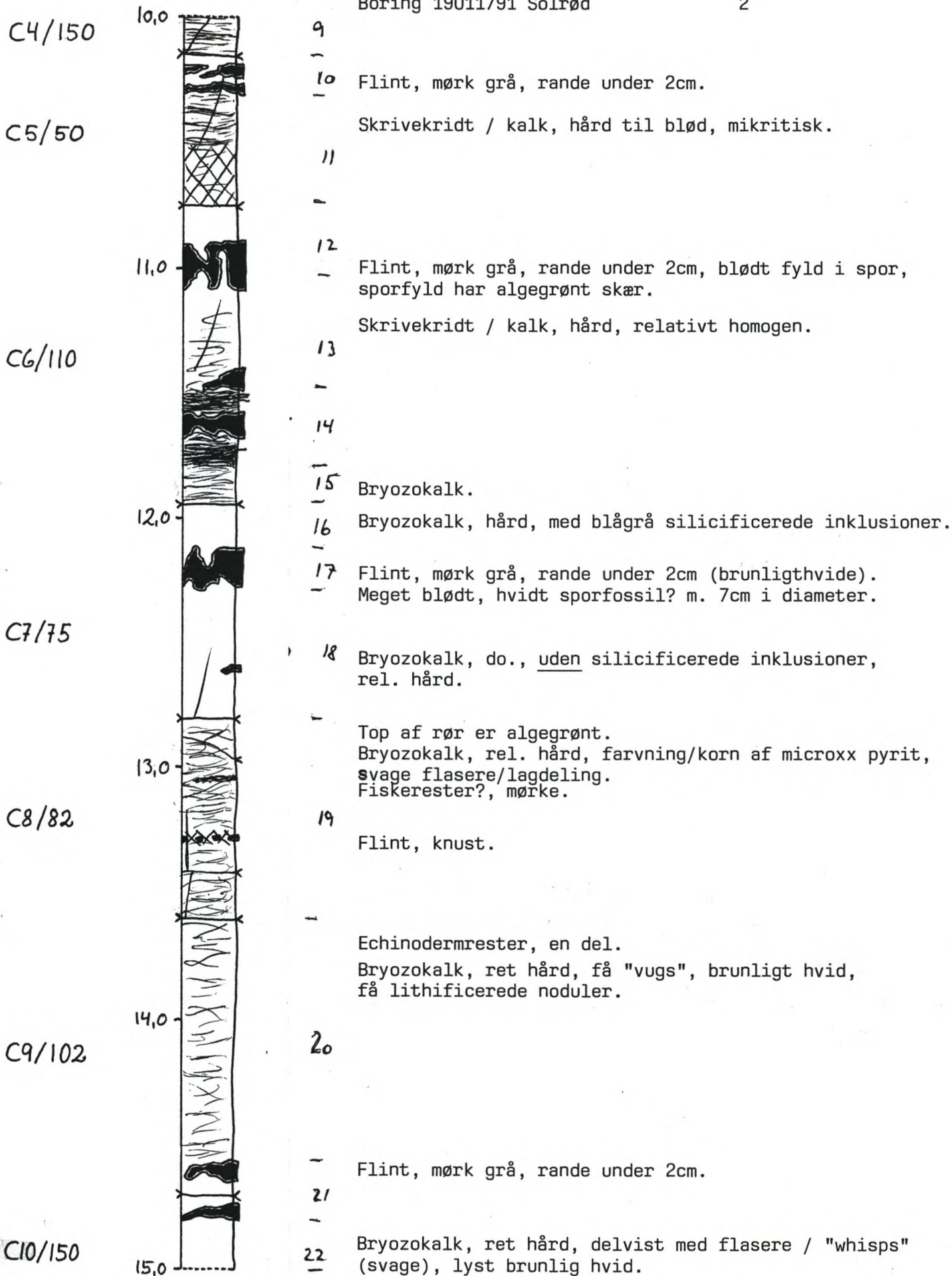


Særlige signaturer er forklaret i beskrivelserne.

Hvert kernerør udgør én kerne.

Beskrevet: 3/12 1996 af: *E. E. Skjold*





C10/150

C11/110

C12/125

C13/65

C14/145



- 23
- 24
- 25
- 26
- 27
- 28
- 29
- 30
- 31
- 32
- 33
- 34
- 35
- 36
- 37
- 38
- 39

Svagt lithificerede slickenside flader.

Bryozokalk, lys brunlig til svagt grønligt hvid, relativt blød, men hårdere nedad mod flinten.

Sprække med brungrå drapering.

Hvid flint med blødt slamkalksfyld.

Flint, grå.

Bryozokalk, relativt blød.

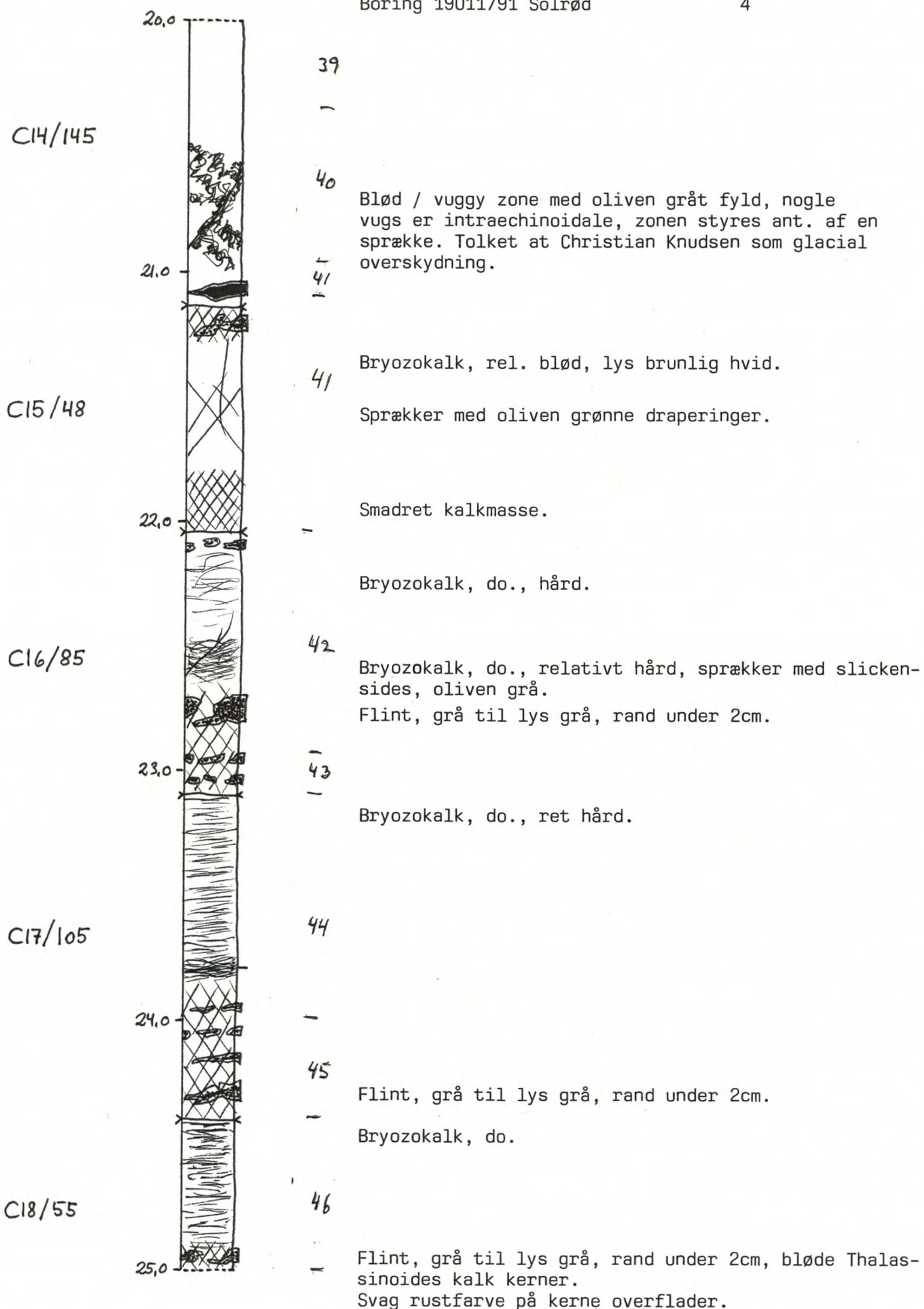
Sprække med gråbrun drapering.

Blåligt skær indenfor 30cm interval.

Bryozokalk, do.

Enkelte echinodermfragmenter.

Opalflint, grå til lysgrå (i randene).



C18/55



47 Flint, grå til lys grå, rand under 2cm, bløde Thalassinoides kalk kerner.
- Svag rustfarve på kerneoverflader.

48

C19/90

Bryozokalk, relativt hård, enkelte echinoider, stadig flaserholdig (svagt).
Kernen er roteret på mange niveauer.
Stadig ingen synlige sporfossiler.

27.0

-

49 Flint, medium grå, rand under 0,5cm, svagt rusten på flader.

Bryozokalk, ret hård, lys brunlig hvid med hvidlig grønt skær (som følge af snavs på overfladen).

C20/79

50

28.0

51

Flint, mellemgrå.

C21/37

-

Bryozokalk, do., ret hård.

52

C22/85

29.0

53

Mergel, oliven grå, blød.

Relativt blød bryozokalk.

Relativt hård bryozokalk.

Relativt hård bryozokalk.

C23/80

54

30.0

C23/80

30,0

54

- Bryozokalk, ret hård, lys brunlighvid med grønt skær.

C24/72

55

- Rustne artefakt pletter og småklumper på kerneoverfladen og på dens bund (arbejdet ind i kalken).

C25/24

31,0

57

Bryozokalk, relativt blød, få olivengrå sprække draperinger, meget rustent overfladesmatlag (artefakt).

C26/25

58

Bryozokalk, ret hård, svagt rusten overfladedrapering samt overfladiske pletter, artefakt.

59

Flint, mørk grå med tyk lys grå rand, svagt rustfarvet drapering på naturlige overflader.

60

- En anelse snavs på kerneoverfladen.

C27/80

32,0

61

- Flasere, oliven grå, og lidt olivengråt snavs.

Bryozokalk, hård, lys brunlig hvid, let snavset.

C28/75

33,0

62

Svage (grønne) algebelægninger ved bund af kernen.

Flint, grå, med blødt "thalassinoides" fyld.

Hård bryozokalk.

-

Sprække med svag olivengrå drapering.

Ret hård bryozokalk.

63

Blød og relativt mørk bryozokalk.

Flint, incipient, blålig hvid.

Hård bryozokalk.

64

Relativt blød, svagt merglet bryozokalk.

En anelse snavs på kernematerialt.

65

Hård bryozokalk.

C30/125

35,0

- Blød, merglet bryozokalk.

C30/125

C31/135

C32/128

C33/115



66

Blød merglet bryozokalk.

Hård bryozokalk.

Herunder er kernen relativt hård.

67

—

68

Bunden af kernen er mikritrig.

—

Bryozokalk, ret blød og mikritrig.
Bryozokalk, ret hård og mikritrig.

69

—

70

71

Opløsnings-flasere / mikrotylolithier.

Bryozokalk, ret blød.

72

Bryozokalk, ret mikritrig, med merglede flasere.

73

Fiskeker?

Bryozokalken er "meget hvid" lige over flinten.

74

Flint, hvid.

—

Øver halvdel af kernen med rustent overfladesnavs.

38,0

75

Flint, grå.

—

Mikrit, få "bryozoer", lys brunlig hvid.

76

Mikrit, do., hård.

77

78

Mergel / ler,

Skrivekridt, blødt, lyst brunligthvidt, med rustent overfladesnavs.

79

Skrivekridt, sammenklistret masse af brokker.

40,0

C33/115

40,0

79

Skrivekridt, blød, med Thalassinoides.

Thalassinoides reexcaveret af Chondrites,
hhv. grå og mørkt grå.

En rusten klump / plet (under 1cm), artefakt?

C34/130

80

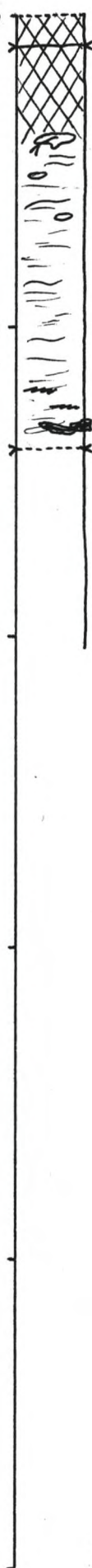
Enkelte opløsnings flåsere / mikrostylolither.

41,0

"Nogle" bryozoer.

Alger, grønne, på bund af kerne.

42,0



Kernebeskrivelse

Boring:.....ST8812.....

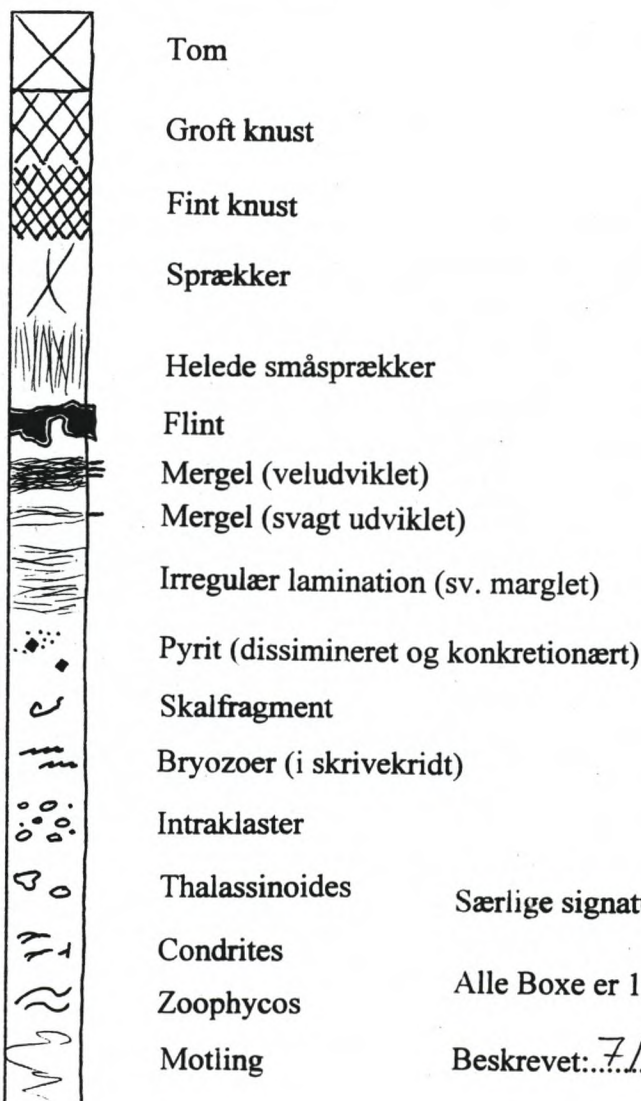
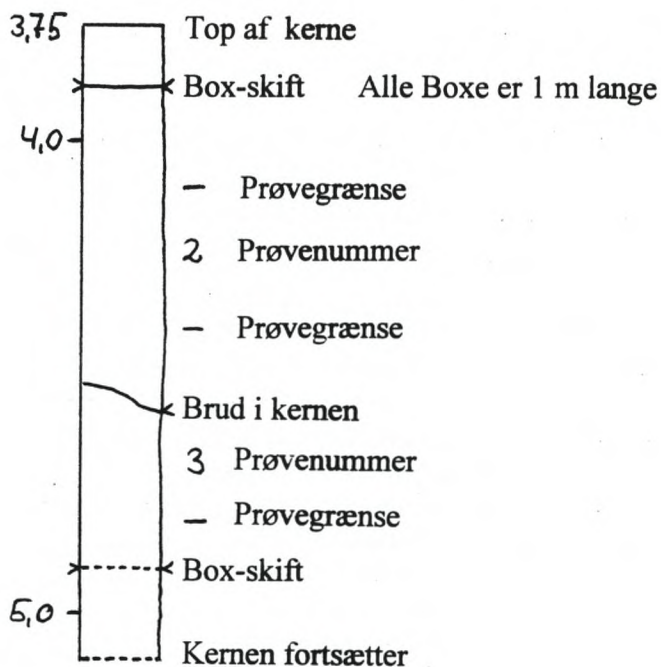
SIGNATURFORKLARING

Dybde
angivet
i Box, m

Dybde-
skala, m

4,10

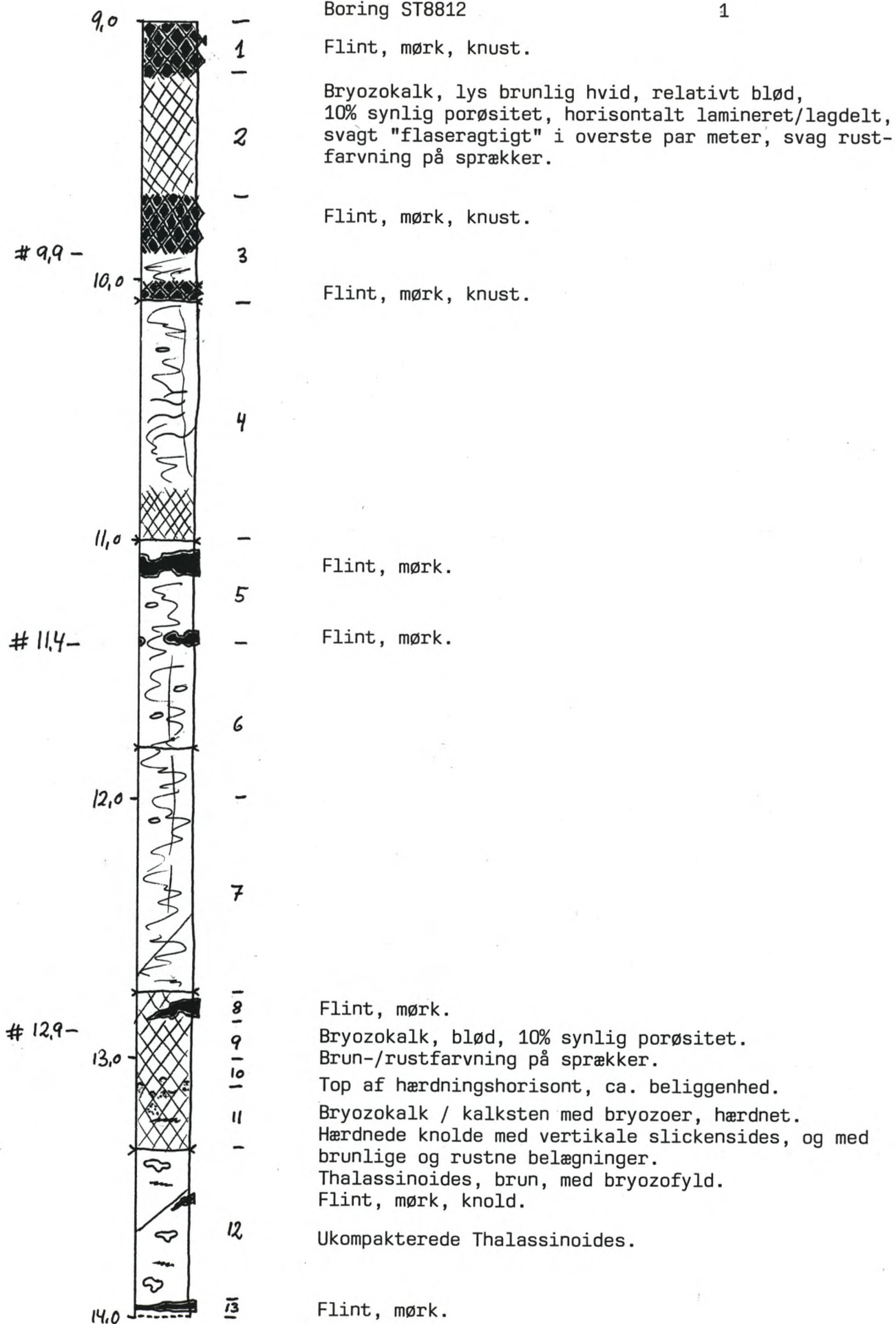
4,90

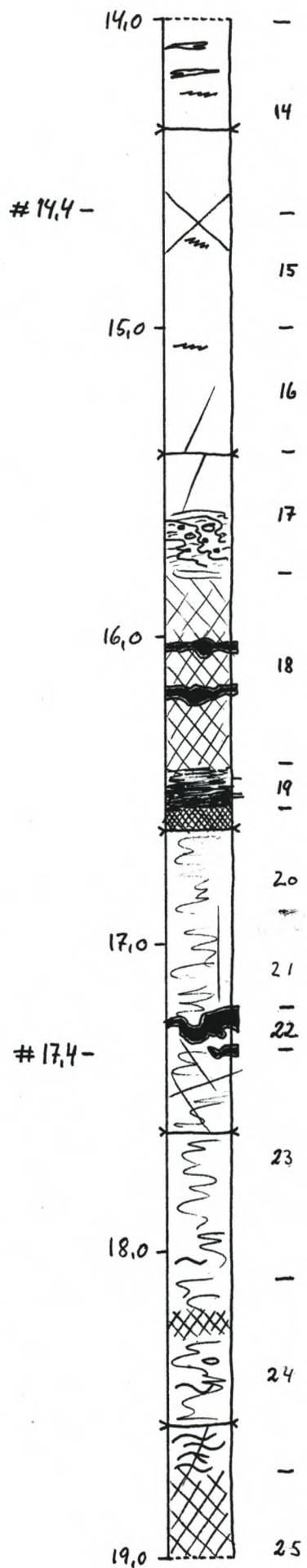


Særlige signaturer er forklaret i beskrivelserne.

Alle Boxe er 1m lange.

Beskrevet: 7/11 1996 af: Erik Nygaard





Kompakterede Thalassinoides.

Naturlige 1cm opløsningsporer.
Deformationszone, grå, med intraklaster.

Flint, mørk.

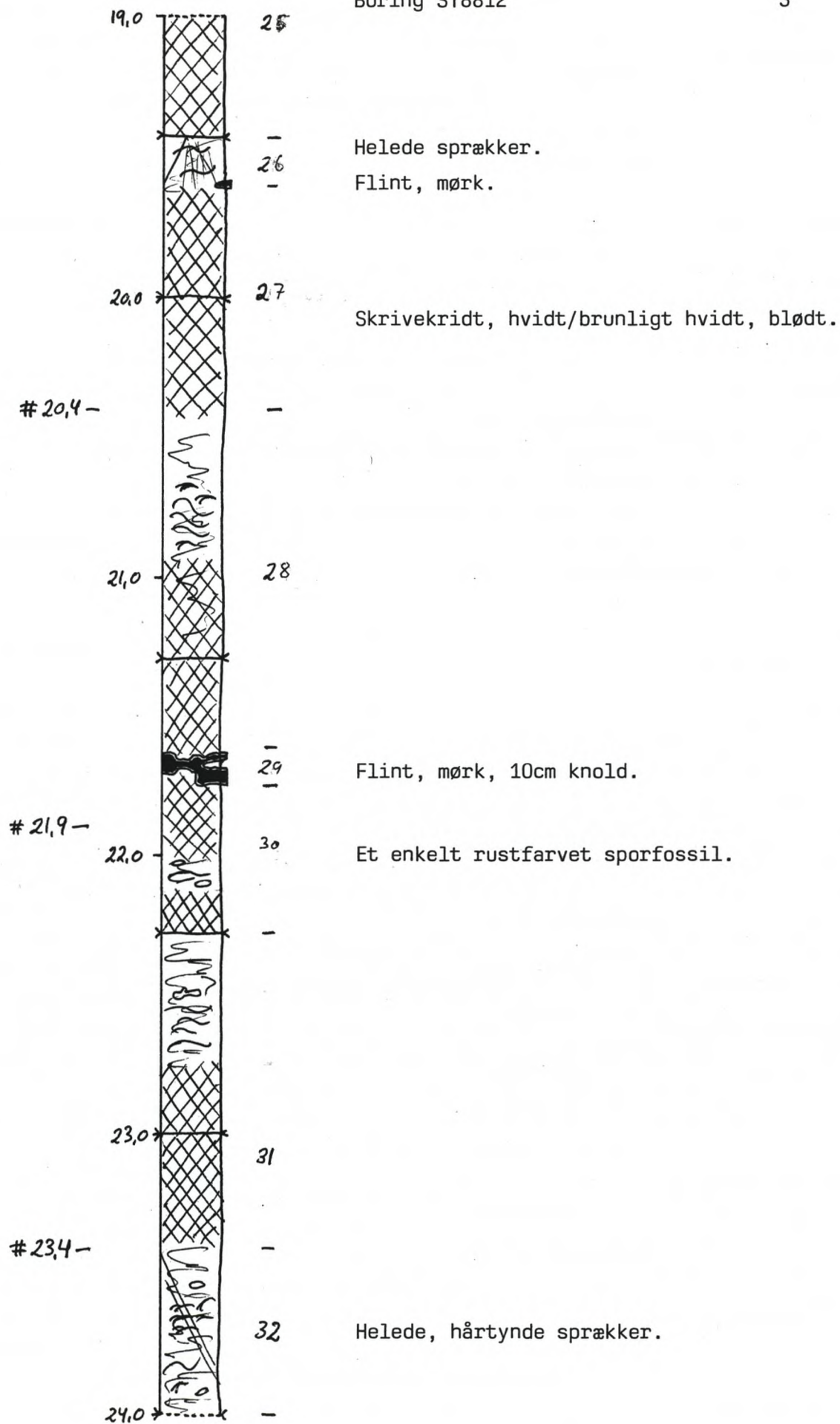
Mergel, lys grå, bioturberet.

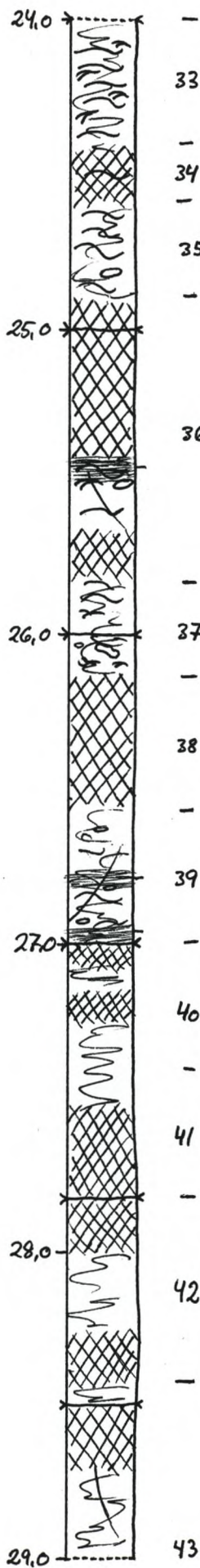
Skrivekridt, hvid, blød, ingen bryozoer.

Svag slickenside.

Flint, mørk knold.

Svag opløsningsflade med svag slickenside.





Kalkfragmenterne indeholder noget blødt, sort snask.

Den nedbrudte kalk er klistret.

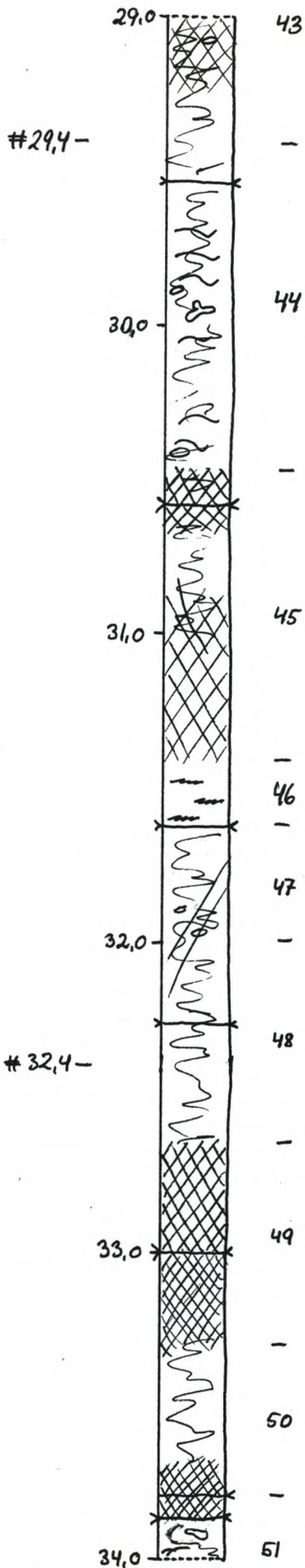
Svagt udviklet mergel.

Sporfossilerne er deformede.

Skrivekridt, hvidt/brunligt hvidt, blødt.

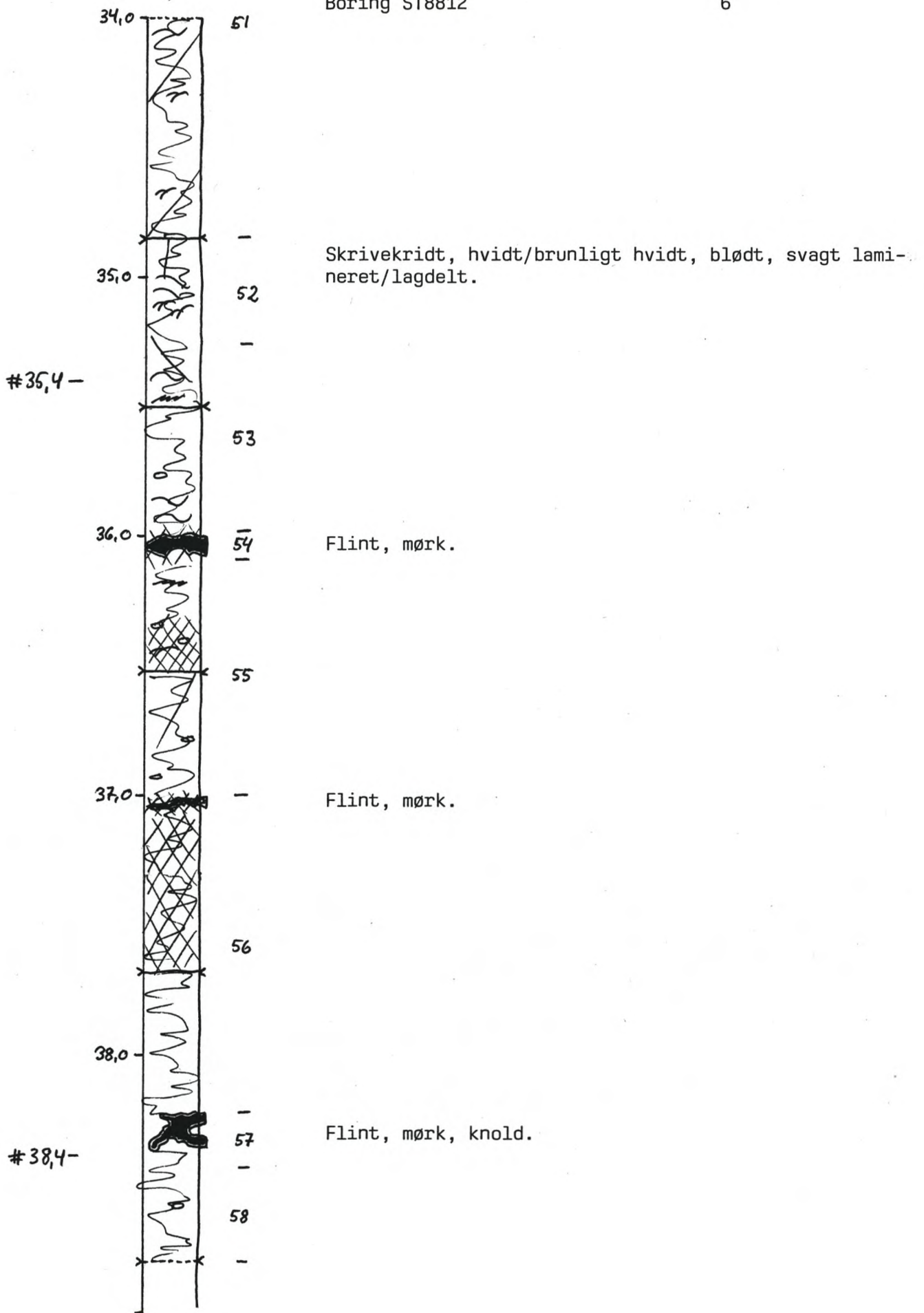
Skrivekridt, hvidt/brunligt hvidt, blødt.
Enkelte flintfragmenter i den knuste kalk.

Meget blødt, - mekanisk omrørt.



Kalksten svarende til Bryozokalk.
 Bryozoinholdet aftager nedad gennem de næste 3m af kernen.

Men trods dette bryozoinhold er det Skrivekridt.
 Svagt lamineret/lagdelt.



Kernebeskrivelse

Boring:..... ST 9401

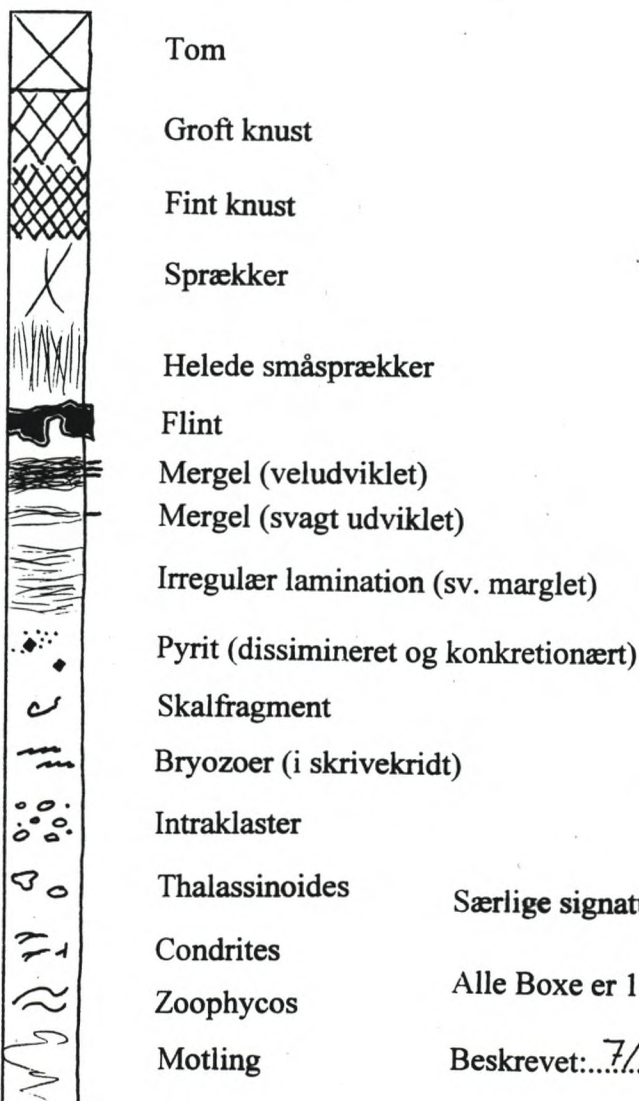
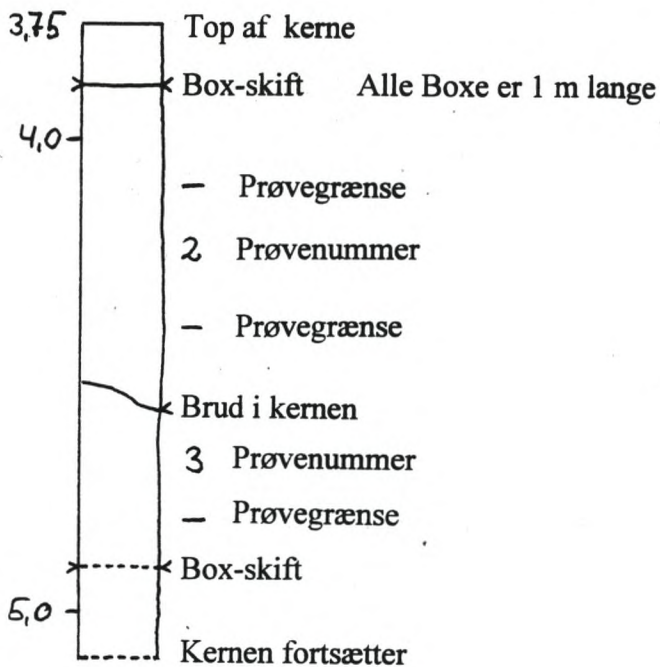
SIGNATURFORKLARING

Dybde
angivet
i Box, m

Dybde-
skala, m

4,10

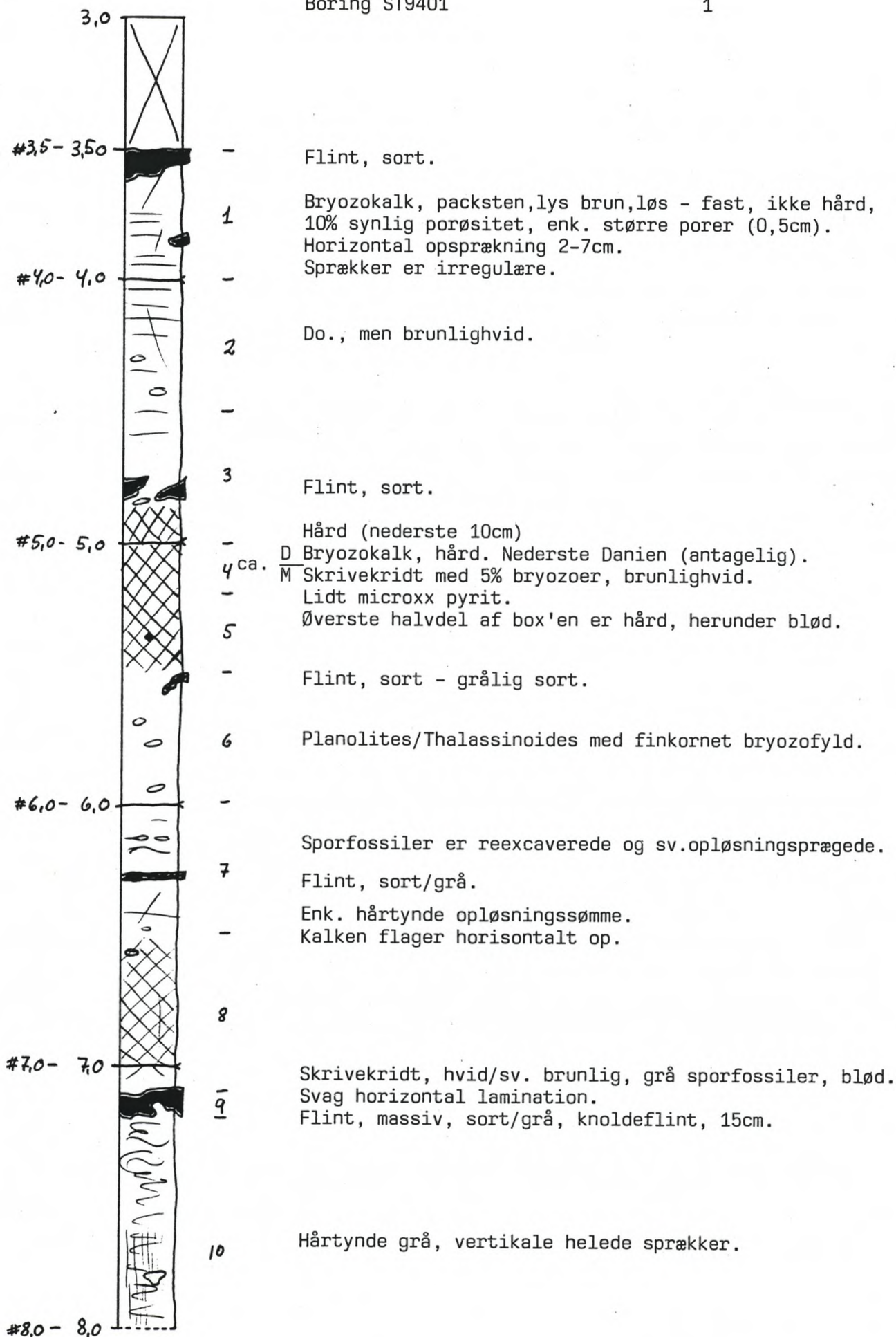
4,90

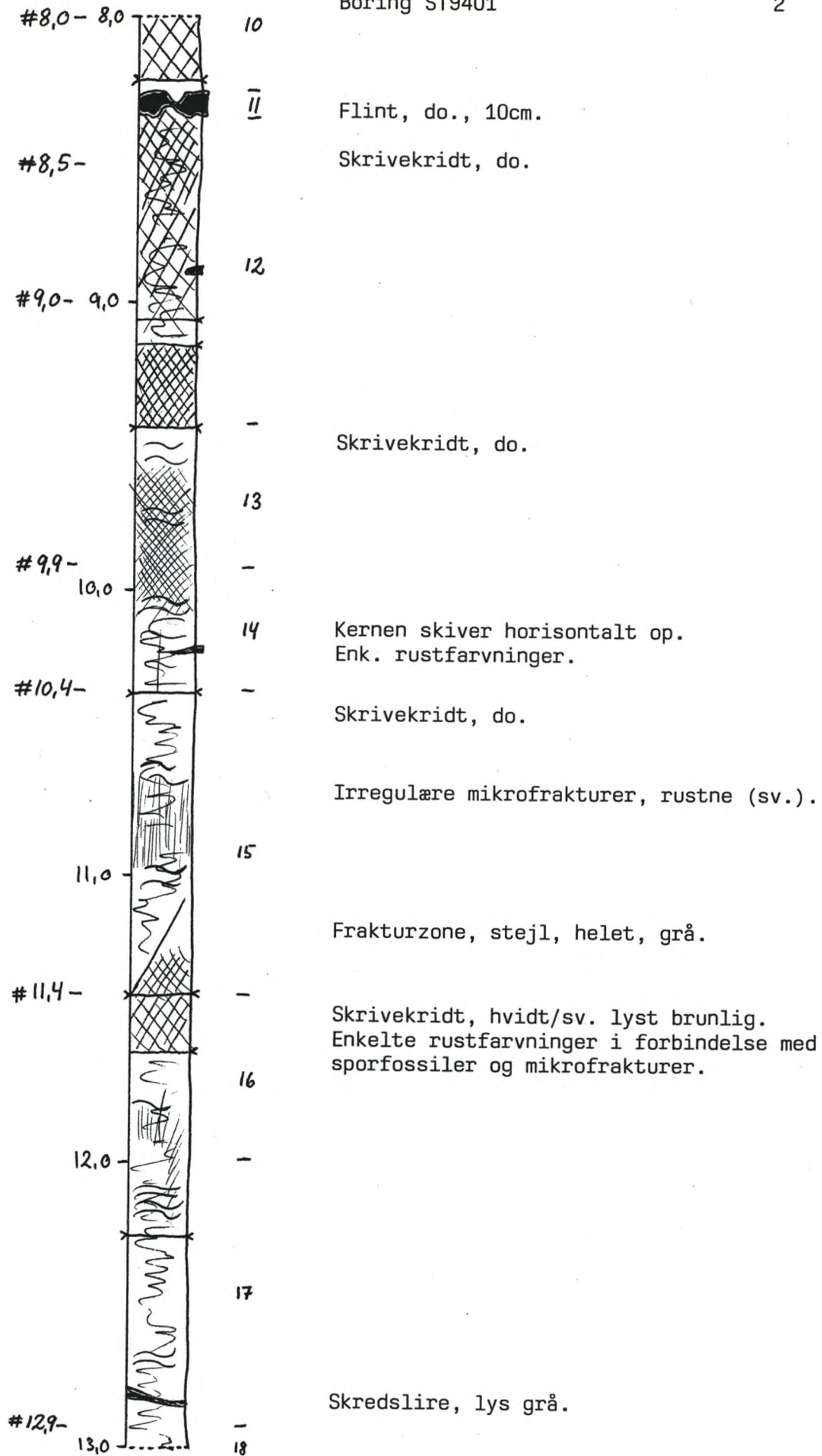


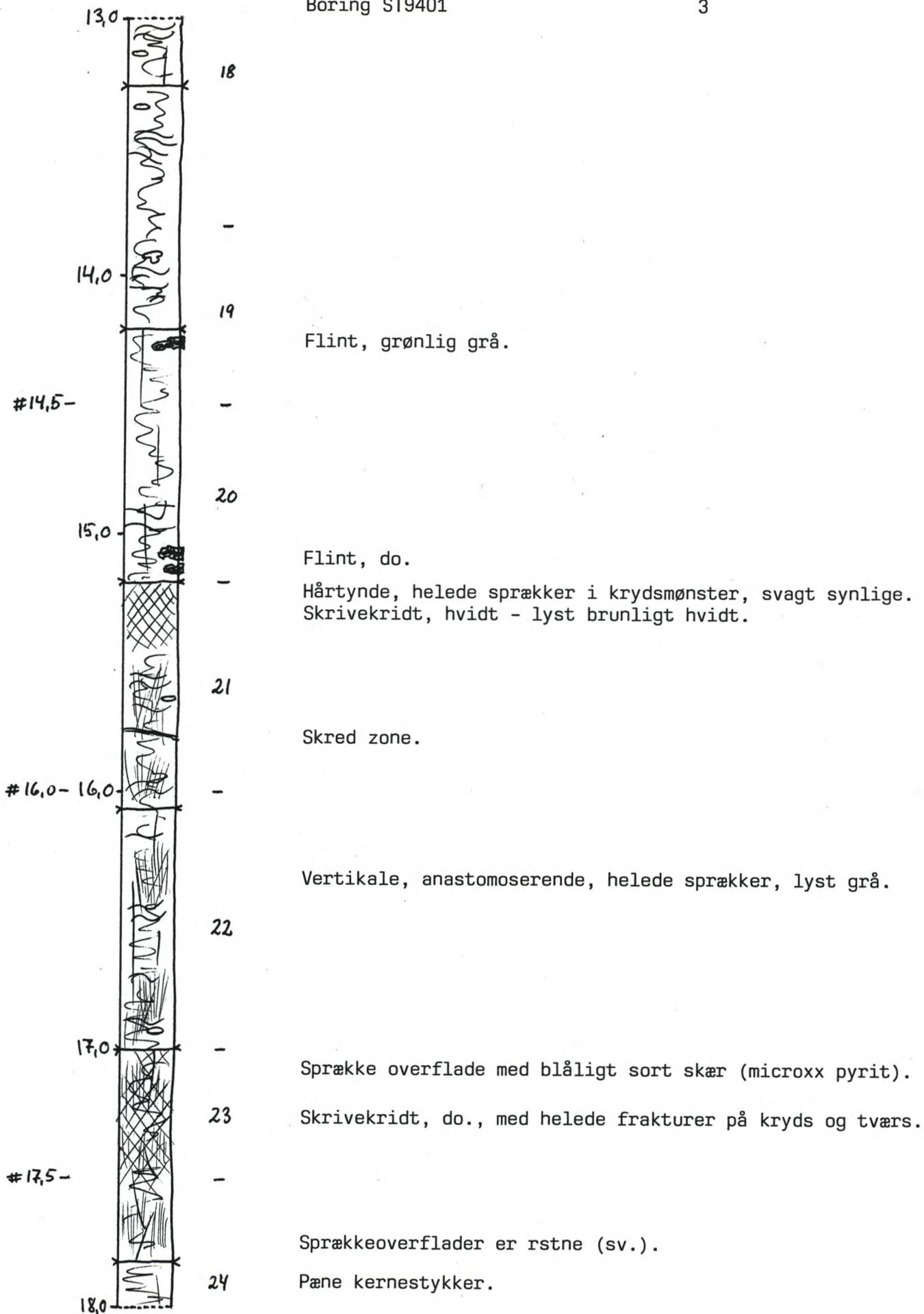
Særlige signaturer er forklaret i beskrivelserne.

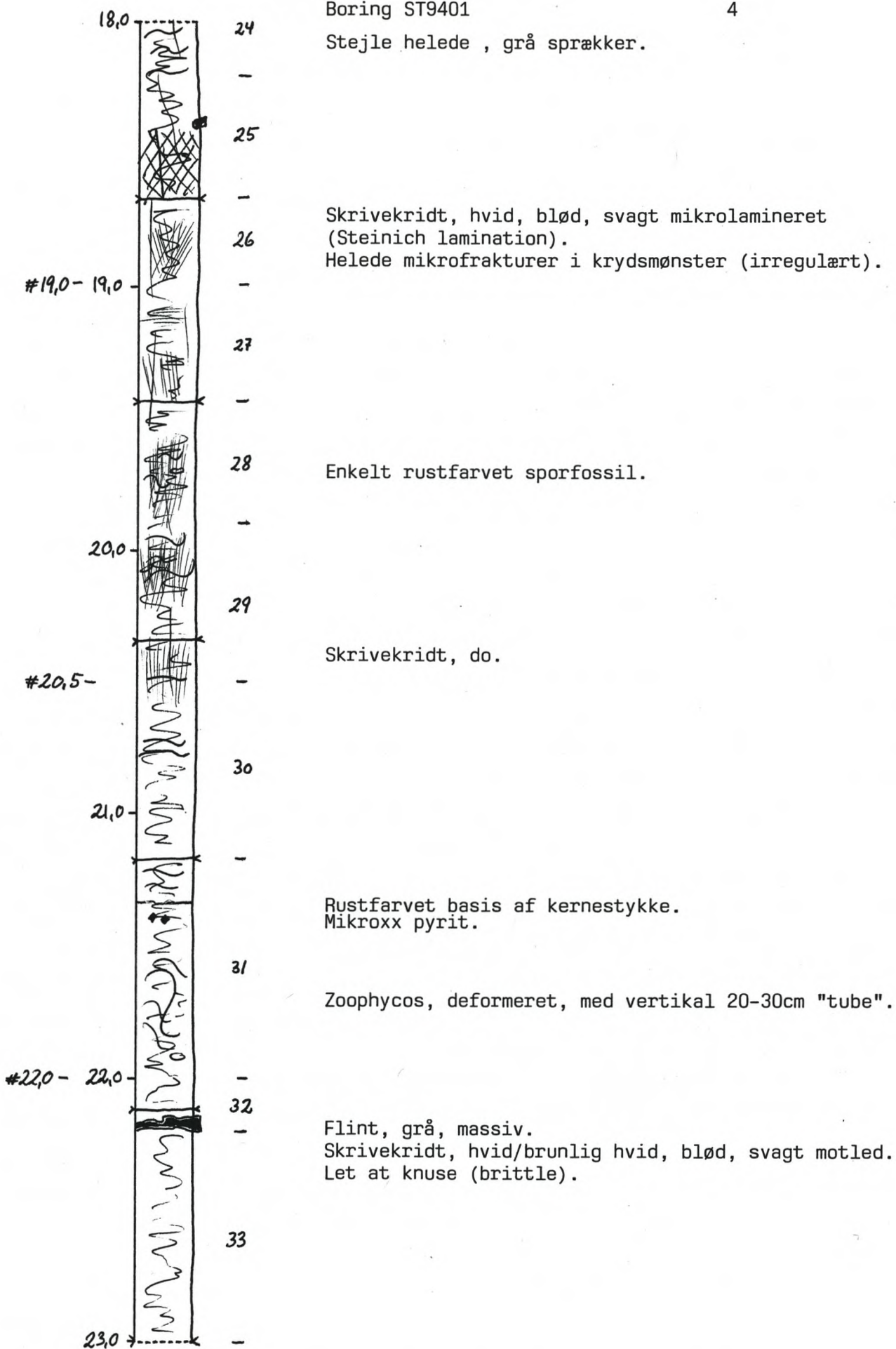
Alle Boxe er 1m lange.

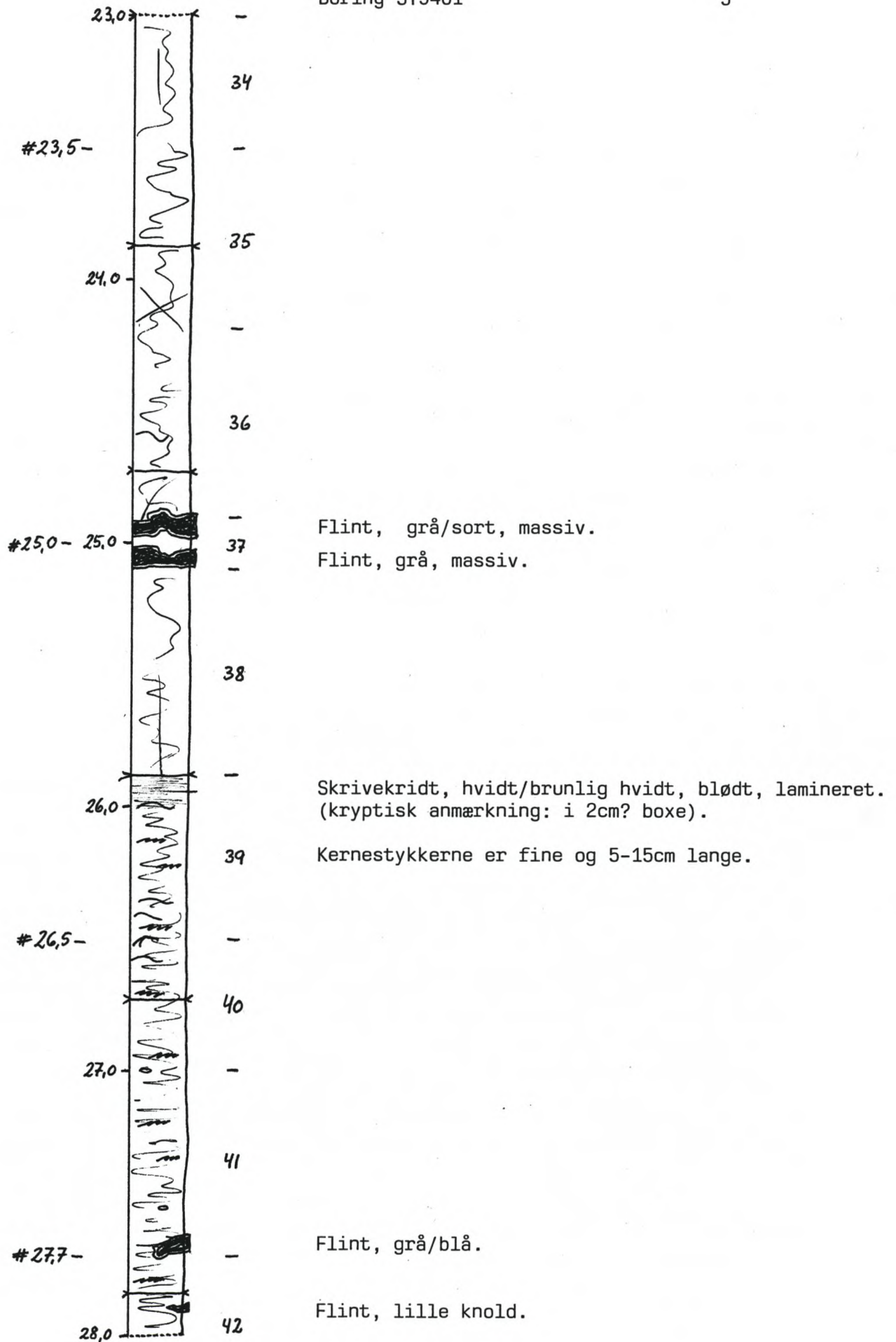
Beskrevet: 7/11 1996 af: Erik Nygaard

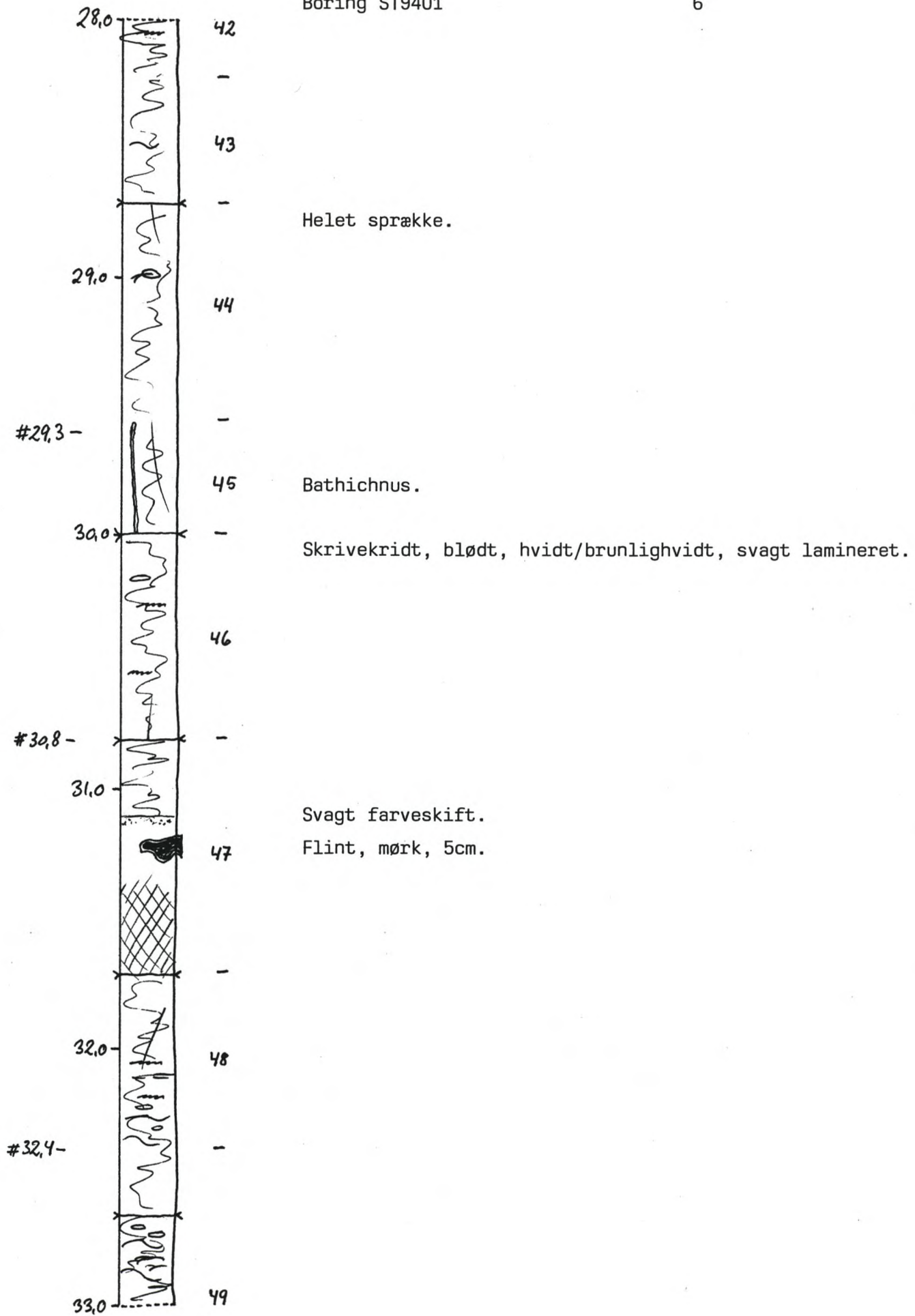


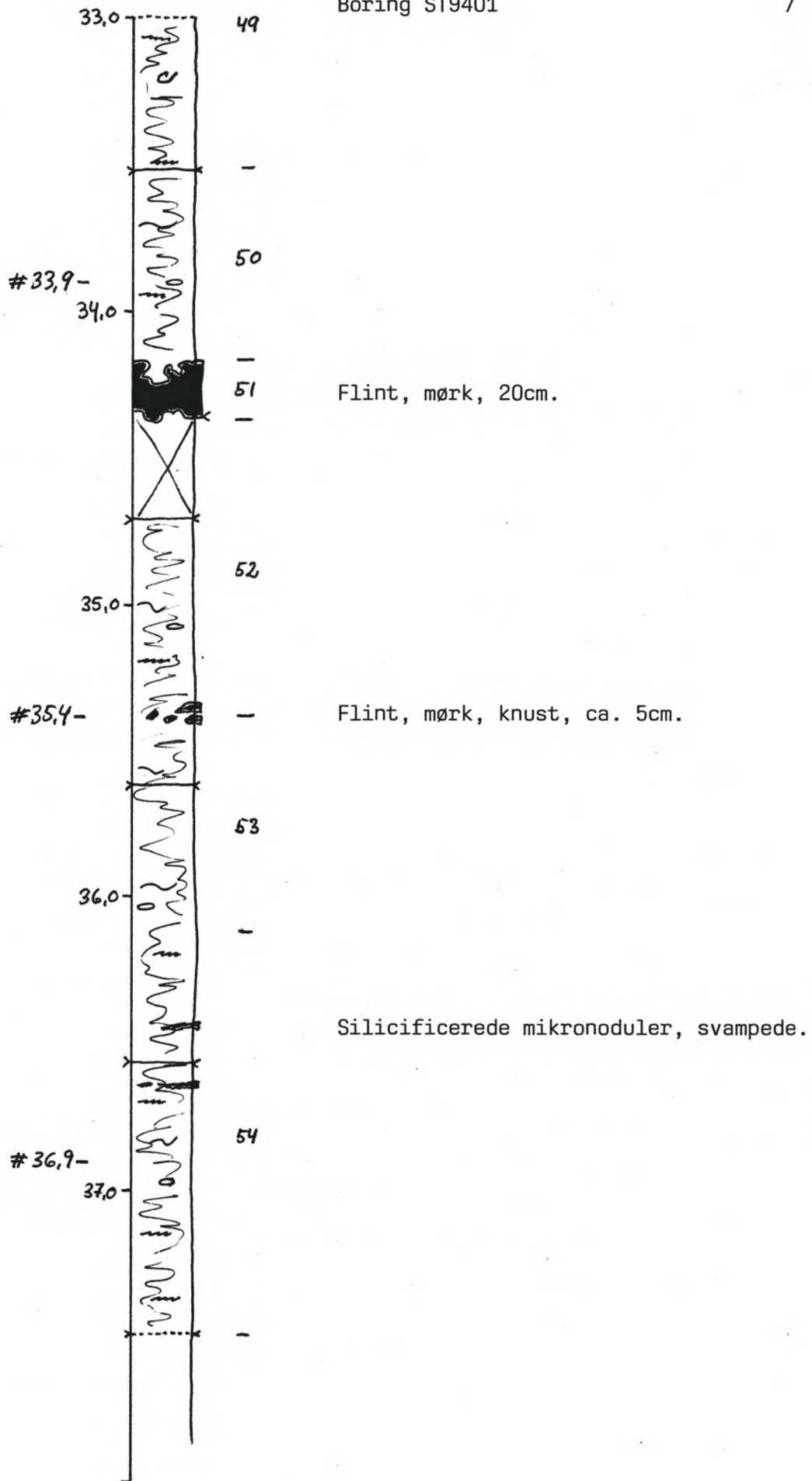












Bilag 2 Biostratigrafisk analyse af Solrød 1

Solrød 1			
Dybde (m)	SSI-zonation	DGU-zonation	Remarks
6.4	NPp 9-7	7-6 (top)	
9.6	NPp 5	5	
10.6	?	?	
11.35	NPp 5A	basal 5	
11.9	NPp 5A	basal 5	
12.4	?	?	
14	?	?	
16	NPp 4B	top-mid 4	
18	?	?	Lith. change
20	?	?	
21	Barren	Barren	
22	?	?	
23	?	?	
26	NPp 3-2	3 - 2	
28	NPp 3-2	3 - 2	
30	Barren	Barren	
32	Barren	Barren	
34	NPp 3-2	3 - 2	Cret. reworking
36	NPp 3-2	3 - 2	Lith. change, cret. rework.
37	NPp 3-2	3 - 2	
37.6	NPp 3-2	3 - 2	Lith. change
37.7	?	?	Lith. change
38.2	?	?	
38.9	Maastrichtian	Maastrichtian	Lith. change
38.96	Maastrichtian	Maastrichtian	
38.4	Maastrichtian	Maastrichtian	
41	Maastrichtian	Maastrichtian	

NANNOFOSSIL ZONATION SCHEMES FOR THE DANIAN CHALK



D.G.U. Zonation	Martini 1971	Perch-Nielsen 1979	van Heck and Prins 1987	Varol 1989	Gallagher 1990	S.S.I. Zonation				
9	NP 4	S 1	<i>N. perfectus</i>	NNTp6	NS 18	NPp11	NPP11B			
8		D 10	<i>C. inconspicuus</i>	NNTp5			NPp10	NPP11A		
7		D 9				NNTp4		NS 19	NPp9	
6	NP 3	D 8	<i>N. saepes</i>	NPp8						
5		D 7	<i>N. modestus</i>	NPp7						
4		D 6	<i>C. danicus</i>	NNTp3	NS 21		NPp5		NPP5B	
3	D 5	<i>C. asymmetricus</i>				NPP5A				
2	NP 2	D 4	<i>C. intermedius</i>	NNTp2	NS 22	NPp4	NPp4B			
1		D 3					NPp3	NPp4A		
	NP 1	D 2	<i>P. sigmoides</i>	NNTp1	NS 23	NPp2	NPp3B			
		D 1	<i>B. sparsus</i>				NNTp1	NS 23	NPp2	NPp3A
							NPp2A			
						NPp1				

↓ *N. PERFECTUS*

 ↓ *N. MODESTUS* (inf. *P. danicus*)

 ↓ *N. SAEPES* (ASSIM) ↓ *N. BREVIS*

 ↓ *N. CRUCIATUS*

 ↓ *N. EOSAEPES* ↓ INCREASE IN C. INCO

 ↓

 ↓ *N. SAEPES*

 ↓ *N. SAEPES* EMACULI

 ↓ *N. SAEPES* (ASSIM) *P. MARTINI*

 ↓ *N. MODESTUS*, *C. TENUI*

 ↓ *P. TENUI*

 ↓ *H. EDWARDSII*

 ↓ *C. DANICUS*, *C. EDWARDSII*

 ↓ *E. SUBP. T.*

 ↓ *C. ASYMMETRICUS*

 ↓ *P. D. ORAMOSUS*

 ↓ *C. INTERMEDIUS*

 ↓ *B. SPARSUS* (col. 11) (lib)

 ↓ *C. PRIMUS* *P. SIGMOIDES* (lib)

Figure 1

Bilag 3 Detektionsgrænser

SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ :	0.01 wt %
S, SO ₄ :	0.003 wt %
F:	10 ppm
Co:	1 ppm
Ni, U:	0.5 ppm
As, Se, Zn:	0.2 ppm
Pb:	0.05 ppm
Cd:	0.02 ppm