

# Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Claus Kjøller, Flemming Larsen, Helle U. Sø  
& Dieke Postma

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER FOR  
DANMARK OG GRØNLAND, KLIMA- OG ENERGIMINISTERIET



**GEUS**

# Arsen i kalkmagasiner i Danmark

## Rapport til Styregruppen for Grundvandskortlægning

Claus Kjøller<sup>1</sup>, Flemming Larsen<sup>1</sup>, Helle U. Sørensen<sup>2</sup>  
& Dieke Postma<sup>1</sup>

<sup>1</sup> De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS)

<sup>2</sup> Danmarks Tekniske Universitet (DTU), Institut for Vand og Miljøteknologi

## Forord

Projektet "Arsen i kalkmagasinerne i Danmark" er udført for Miljøcentrenes "Styregruppen for Grundvandskortlægning", og er finansieret af Miljøcenter Odense, Miljøcenter Roskilde, Miljøcenter Nykøbing, Miljøcenter Ringkøbing og Miljøcenter Århus.

Projektet er udført af De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS) og DTU, Institut for Vand og Miljøteknologi i perioden primo 2007 til juli 2009.

Projektets formål har været:

- at bidrage til at forbedre den generelle viden om årsager til høje arsenindhold i danske kalkmagasiner, så det i forbindelse med den generelle grundvandskortlægning mere sikkert kan fastslås, hvad der kan være årsagen/kilden til høje indhold af arsen i grundvandet.
- at undersøge muligheden for at udvikle et operationelt koncept for vurdering af naturlig udvaskning af arsen fra forskellige sedimenttyper.

I forbindelse med gennemførelse af projektet er der etableret et samarbejde med Miljøcenter Odense, Odense Vandselskab og Nørre Åby Vandværk, som hermed takkes for godt og udbytterigt samarbejde.

Der rettes også tak til: Lektor Peter E. Holm og Adjunkt Helle Marcussen, KU-LIFE, som har stillet GFAAS til rådighed for analysearbejdet til bestemmelse af arsen. Laboratoriefuldsmægtig Christina Rosenberg Lyng og Tekniker Per Jensen, GEUS, der begge har ydet en stor indsats med det praktiske arbejde. Vibeke Ernstsens takkes for hjælp til bestemmelse af DOC i vandprøverne. Carsten Langtofte Larsen takkes for assistance ved gennemførelse af udtræk fra GEUS Jupiter-databasen. Erik Jenlar og Jan Jakobik fra Køge Vandværk, som velvilligt har givet adgang til borer og hjulpet med besvarelse af spørgsmål og diverse lokale praktiske problemstillinger ved Køge. Familien Lind, Køge, som har givet adgang til og accepteret etablering af en undersøgelsesboring på deres ejendom samt endelig til Carlsen-Langes Legatstiftelse, som har accepteret etablering af syv undersøgelsesboringer på Gl. Køgegårds jorde.

Vores kollegaer Lærke Thorling og Birgitte Hansen takkes for kritisk gennemlæsning og kommentering af tidligere udgaver af rapporten.

GEUS, den 29. september 2009.



## Sammenfatning og konklusioner

Det overordnede formål med projektet "Arsen i kalkmagasiner i Danmark" har været at forbedre den generelle viden om årsager til høje arsenindhold i danske kalkmagasiner, så det i forbindelse med den generelle grundvandskortlægning mere sikkert kan fastslås, hvad der kan være årsagen/kilden til høje koncentrationer af arsen i grundvandet. Derudover har et formål med projektet været at undersøge muligheden for at udvikle et operationelt koncept for vurdering af naturlig udvaskning af arsen fra forskellige sedimenttyper.

I rapporten er indledningsvist præsenteret de hydrogeologiske og geokemiske forhold, der kan påvirke grundvandets indhold af arsen. Denne gennemgang er baseret på den seneste faglitteratur, publiceret i danske og internationale tidsskrifter, og relevante hidtil gennemførte undersøgelser i landet.

Med henblik på at etablere et overblik over forekomsten af arsen i kalkmagasinerne i Danmark er der fra GEUS's boringskontroldatabase (Jupiter-databasen) foretaget udtræk af oplysninger vedrørende forholdene i relevante magasin- og grundvandstyper. Udtrækket dækker perioden fra 1991 til 2006, og indeholder råvandsdata fra alle enkeltboringer, der i Jupiter-databasens litologiske beskrivelse har ét af bjergartssymbolerne: K, KK, SK, DK, BK, LK, ZK eller Z, og hvortil der er knyttet en analyse for arsen af råvandet, som er over detektionsgrænsen for den benyttede analysemetode. Der er udelukkende medtaget analyser fra indvindingsboringer. Udtrækket indeholder desuden oplysninger om boringstekniske forhold samt geologiske og hydrogeologiske forhold. Med disse søgekriterier fremkom der i alt 1340 medianværdier for koncentrationer af arsen i grundvand fra kalkmagasiner i Danmark.

I de 1340 analyser var der i 86 % (1152 analyser) koncentrationer af arsen under 5 µg/l, i 7 % (94 analyser) var arsen tilstede i koncentrationer mellem 5 µg/l og 10 µg/l, i 4 % (54 analyser) var indholdet mellem 10 µg/l og 20 µg/l As, 2 % (27 analyser) havde mellem 20 µg/l og 30 µg/l As og endelig var der i 1 % (13 analyser) over 30 µg/l As.

De højeste koncentrationer af arsen i kalkmagasinerne findes især: på den nordvestlige del af Lolland, i Sydsjælland, på Stevns halvøen samt enkelte steder i Køge Bugt. På Falster og Møn, i Nordsjælland og i Jylland forekommer der enkelte steder koncentrationer af arsen over 5 µg/l, men generelt indeholder råvandet fra kalken her sjældent koncentrationer af arsen over denne koncentration. Det forhold, at der kun optræder høje koncentrationer af arsen i nogle områder indenfor kalkmagasinernes udbredelser i landet, kan forklares med de specifikke geokemiske eller hydrogeologiske forhold i aflejringerne, der her overlejrer kalkmagasinerne.

I kalkmagasinerne optræder der stort set ikke høje koncentrationer af arsen i grundvand med ilt og/eller nitrat. Det synes således at være en forudsætning for tilstedeværelsen af høje koncentrationer af arsen, at der skal være så reducerede forhold, at der optræder opløst reduceret, jern i råvandet.

På grundlag af fordelingen af arsen i kalkmagasinerne i landet blev der udvalgt en feltlokalitet i ådalen til Køge Å, hvor der er gennemført detaljerede feltundersøgelser. Køge Vandværk har her en kildeplads med indvindingsboringer, hvorfra der oppumpes arsenholdigt grundvand. Feltarbejdet ved Køge Vandværks kildeplads er udført dels som en række indledende undersøgelser og dels efterfølgende som en detaljeret feltundersøgelse med gennemførelse af geofysik (MEP profilering), etablering af boringer med filtre til niveauspecifik prøvetagning og efterfølgende prøvetagningsrunde.

De geologiske forhold ved Køge Ådal er karakteriseret ved dæklag over kalken med mægtigheder på omkring 5 meter, og der optræder tørvelag fra terræn i dele af ådalen. Ved Køge Vandværks kildeplads udgøres kalken af Danienkalk. Resultaterne fra undersøgelsen viser, at grundvandets indhold af ilt og nitrat reduceres i de glaciale og postglaciale lag eller i den øverste del af kalkmagasinet. Under zonen, hvor der sker reduktion af ilt og nitrat, ses stigende indhold af arsen i grundvandet, hovedsageligt som As(III), men As(V) findes også udgør op til 40 % af det totale arsenindhold i grundvandet. I samme horisonter øges grundvandets indhold af opløst, reduceret jern, og der er således stærke indikationer på, at arsen frigøres fra jernoxider, der reduceres i den øvre del af kalksedimenterne. Disse jernoxider findes sandsynligvis i sprækker i den øverste del af kalksedimenterne - et forhold, der stadigvæk mangler at blive undersøgt mere detaljeret.

Der er opstillet en generel model for frigivelse af arsen til grundvandet fra kalksedimenterne i landet. Den primære kilde til arsen i kalksedimenterne synes at have været sulfidminerale med arsen (pyrit). Som følge af oxidation af sulfiderne er arsen blevet frigjort, og bundet sekundært i oxider af jern og mangan. Disse oxider findes nu i den øverste del af kalksedimenterne - i den umættede zone eller i den øvre, opsprækkede del af den mættede zone. Hvor der med det infiltrerende grundvand transporteres reaktivt, organisk stof ned i kalkmagasinerne, forekommer der en reduktiv opløsning af oxidminerale, og arsen frigives herved til grundvandet.

Med henblik på at udarbejde en metodik til undersøgelse af kalksedimenternes indhold og frigivelse af arsen til grundvandet, er der udviklet et sekventielt udvaskningskoncept. Til anvendelse i danske sedimentære bjergarter er der foreslået en tre-trins ekstraktionsprocedure, der kan bidrage til forståelsen af binding af arsen i sedimenterne. I de første trin i denne ekstraktionsprocedure bestemmes ved udvaskning den adsorberede mængde arsen til sedimenterne. I en efterfølgende ekstraktion bestemmes mængden af arsen, der er associeret med jern- og manganoxider. I det sidste og tredje trin af ekstraktionerne bestemmes arsen bundet i sulfid- og jernholdige lerminerale. Resultater af sedimentekstraktioner kan ikke alene anvendes til at forklare høje indhold af arsen i danske grundvandsmagasiner, men kan bidrage til den overordnede geokemiske forståelse af et område med høje indhold af arsen i grundvandet.

# Indholdsfortegnelse

<b>Forord</b>	<b>3</b>
<b>Sammenfatning og konklusioner</b>	<b>5</b>
<b>1. Indledning</b>	<b>9</b>
1.1 Baggrund.....	9
1.2 Formål .....	11
<b>2. Arsens grundvandsgeokemi i kalkmagasiner</b>	<b>13</b>
2.1 Arsens speciering i vandige opløsninger .....	13
2.2 Redox transformation .....	14
2.3 Kilder til arsen i kalkmagasiner .....	15
2.4 Mobilisering af arsen i kalkmagasinerne.....	16
2.5 Sorption og desorption af arsen til mineraler i kalkmagasinerne .....	17
2.5.1 Sorption til kalцит .....	18
2.5.2 Sorption til oxid mineraler .....	18
2.5.3 Sorption til lermineraler .....	20
2.6 Arsen sorption i konkurrence med andre ioner .....	21
<b>3. Metoder</b>	<b>23</b>
3.1 En oversigt vedrørende arsen i danske kalkmagasiner .....	23
3.1.1 Datamateriale og anvendte metode .....	23
3.2 Feltarbejde .....	24
3.2.1 Indledende feltundersøgelser .....	26
3.2.2 Detaljerede feltundersøgelser .....	27
3.2.3 Generelle forhold ved feltarbejdet .....	29
3.3 Laboratoriearbejde .....	29
3.3.1 Udvikling af udvaskningskoncept .....	29
3.3.2 Øvrigt laboratoriearbejde .....	31
<b>4. Projektets resultater</b>	<b>33</b>
4.1 Arsen i kalkmagasiner i Danmark .....	33
4.2 Arsen i et kalkmagasin ved Køge .....	36
4.2.1 De geologiske forhold ved Køge kildeplads .....	36
4.2.2 Hydrogeologiske forhold vest for Køge .....	38
4.2.3 Indledende feltundersøgelser .....	41
4.2.4 Detaljerede feltundersøgelser ved Køge kildeplads .....	45
4.3 Arsen i et kalkmagasin ved Faxe.....	54
4.3.1 De geologiske forhold ved Faxe .....	55
4.3.2 De hydrogeologiske forhold ved Faxe by .....	57
4.3.3 Grundvandsgeokemi .....	58
4.4 Konceptuel model for arsen i kalkmagasinerne .....	60
4.5 Ekstraktionsmetode – udvikling og begrænsninger .....	64
<b>5. Konklusioner og anbefalinger</b>	<b>73</b>
<b>6. Referencer</b>	<b>75</b>

- Bilag 1: Koncentrationer af udvalgte ioner i boring 212.1492 og 212.1493.
- Bilag 2: Udvalgte kemiske rådata for filtre i nyetablerede undersøgelsesboringer.
- Bilag 3: Råvandsanalyser - Faxe

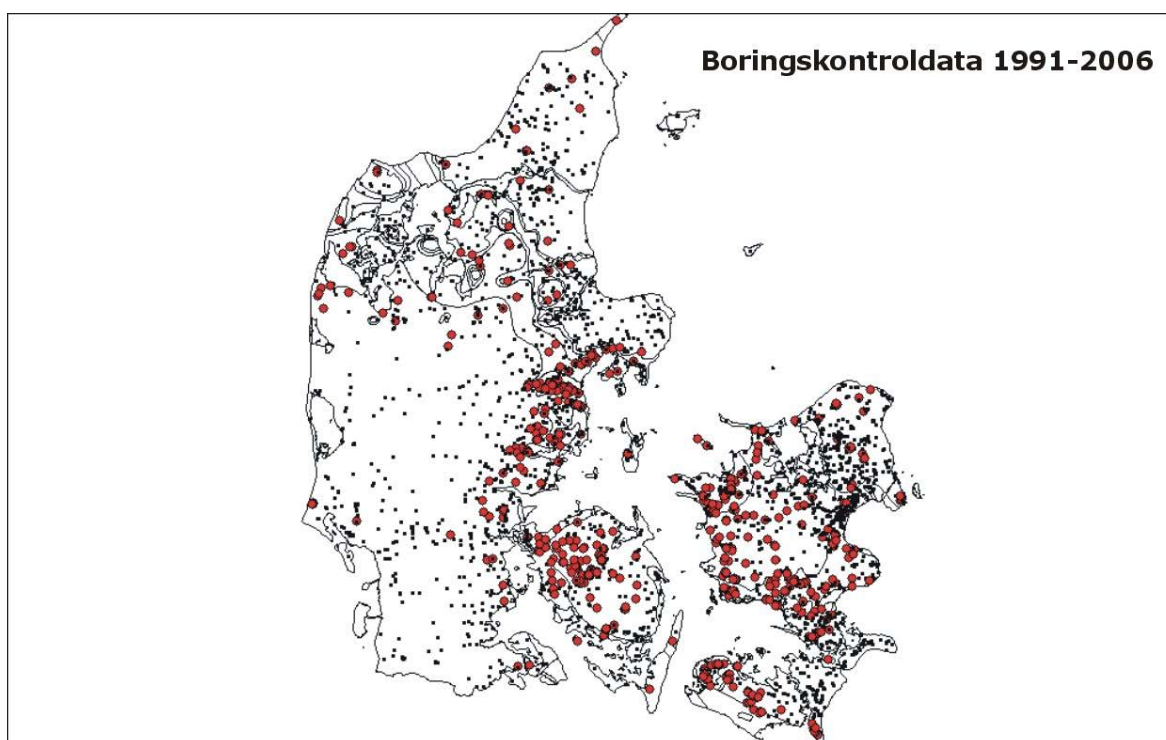


# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

Kvalitetskravet til drikkevands indhold af arsen blev i EU og Danmark i 2001 nedsat fra 50 µg/l til 5 µg/l, idet der er en række veldokumenterede sundhedsskadelige virkninger ved et indtag af arsen i længere perioder. For en gennemgang af arsens humantoksikologiske effekter kan henvises til en omfattende amerikansk undersøgelse, der indeholder en analyse af alle på det tidspunkt offentliggjorte undersøgelser vedrørende arsens skadelige virkninger (National Research Council, 2001).

Som følge af naturligt forekommende høje koncentrationer af arsen i det danske grundvand, har en del af landets vandværker leveret drikkevand med et indhold af arsen over 5 µg/l (Larsen et al., 2009; Ramsay, 2009). De høje koncentrationer af arsen i grundvandet optræder især i Østjylland, på Vestfyn, i Vest- og Sydsjælland samt på Lolland (jf. figur 1.1). Kilden til og mobiliseringen af arsen til grundvandet kan i disse områder forklares med naturlige, geokemiske processer i grundvandsmagasinerne. De højeste påviste koncentrationer af arsen i dansk grundvand er omkring 100 µg/l. Undtaget herfra er Robbedale Magasinet syd for Rønne på Bornholm, hvor der er påvist arsen i koncentrationer op mod 600 µg/l (Larsen et al., 2009).



**Figur 1.1:** Fordeling af indvindingsboringer i Danmark (med undtagelse af Bornholm), hvor råvandet er analyseret for indhold af arsen i perioden 1991-2006. Røde symboler viser placeringen af indvindingsboringer, der har et arsenindhold i råvandet over 5 µg/l. Små sorte prikker angiver alle boringer, hvori der er foretaget analyse for arsen i råvandet, og hvor analyseresultaterne viser en koncentration mellem detektionsgrænsen og 5 µg/l. Data udgør et udtræk fra GEUS' Jupiter database (jf. Larsen et al., 2009 for yderligere oplysninger).

Råvand, med høje indhold af arsen, indeholder praktisk taget altid også opløst, reduceret jern [ $\text{Fe}^{2+}$ ], og under en almindelig vandbehandling med oxidation af råvandet, vil jern blive oxideret og udfældet som okkerslammet i sandfiltrene. Da arsen bindes stærkt til overfladen af jernoxider (okker), vil der forekomme en delvis fjernelse af arsen ved medudfældning på okkerslammet i sandfiltrene (f.eks. Aktor, 1990; Jessen et al., 2005; Ramsay, 2005 og 2008).

Hvor denne fjernelse af arsen ikke er tilstrækkelig til at overholde kvalitetskravet til drikkevand på 5  $\mu\text{g/l}$ , kan der enten anvendes mere avancerede vandrensningsteknikker eller grundvandsindvindingen kan blive forsøgt tilrettelagt således, at oppumpningen hovedsageligt foretages fra grundvandsmagasiner med relativt lave koncentrationer af arsen.

Hidtil er der i Danmark kun gennemført undersøgelser med henblik på at reducere arsenindholdet i drikkevand ved indførelse af forbedrede vandrensningsmetoder (Jessen et al., 2005; Ramsay, 2005). Der er således ikke foretaget systematiske feltundersøgelser med det formål at undersøge årsagen til forekomsten af høje indhold og fordelingen af arsen i dansk grundvand. Derfor vides det ikke, om der er mulighed for at nedbringe arsenindholdet i råvandet - f.eks. ved en ændret indvindingsstrategi i områder med høje indhold af arsen i grundvandsmagasinerne.

Vandpuljen igangsatte på ovennævnte baggrund i marts 2007 projektet "Arsen i dansk grundvand og drikkevand", der som et delmål har at undersøge danske grundvandsmagasiners indhold af arsen og belyse de processer, der hydrogeologisk og geokemisk betinger frigivelsen af arsen til grundvandet. Vandpuljeprojektet om arsen blev afsluttet i august 2009, og er gennemført af samme projektgruppe fra GEUS, der har forestået arbejdet med dette projekt. Den økonomiske ramme i Vandpuljeprojektet gav ikke mulighed for at gennemføre feltundersøgelser på mere end én lokalitet, og det blev derfor besluttet, at der skulle fokuseres på grundvandsmagasiner i glaciale aflejringer, idet de fleste overskridelser af grænseværdien for arsen forekommer i denne type grundvandsmagasin. Et af resultaterne fra Vandpuljeprojektet har imidlertid været dét, at der flere steder end først antaget, forekommer høje koncentrationer af arsen i grundvand fra kalkmagasinerne.

Som følge af den konstaterede udbredte forekomst af arsen i kalkmagasinerne, igangsatte Styregruppen for Grundvandskortlægning i 2007 nærværende projekt for specifikt at undersøge forholdene vedrørende forekomsten af arsen i kalkmagasinerne. Et andet formål med projektet har været at udvikle en tolkningsmodel til brug i den generelle sårbarhedskortlægning, herunder at undersøge muligheden for at udvikle et generelt udvaskningskoncept til vurdering af risikoen for frigørelse af arsen fra forskellige sedimenttyper.

Dette projekt vedrørende arsen i kalkmagasiner i Danmark er udført i tæt samarbejde med Vandpuljens projekt og et Ph.D. projekt på Danmarks Tekniske Universitet (DTU) om mobiliteten af arsen i kalkmagasiner. På DTU er der gennemført laboratorieforsøg vedrørende binding af arsen til kalcitminerale, og disse resultater præsenteres i rapportens kapitel 2. Dette kapitel indeholder også en præsentation af arsens geokemi med særlig vægt på forekomsten i kalkmagasiner. I Kapitel 3 beskrives de metoder, der har været anvendt ved projektets gennemførelse. Kapitel 4 indeholder resultater af et gennemført feltstudie i Køge ådal, hvor Køge Vandværk indvinder vand fra Danienkalk med et forhøjet indhold af arsen. Dette feltarbejde blev

iværksat i forsommeren 2008. I oktober 2008 blev projektgruppen kontaktet af Seniorrådgiver Hans Ole Hansen fra det rådgivende firma Orbicon, der på dette tidspunkt netop var ved at afslutte en undersøgelse af arsen i drikkevandet ved Faxe by's kildeplads. I tre nye undersøgelsesboringer var der ved Faxe påvist meget høje koncentrationer af arsen i kalkmagasiner (80-90 µg/l). Projektgruppen har fulgt den foreløbige afslutning af denne undersøgelse ved Faxe, og da resultater herfra supplerer undersøgelsesresultaterne fra Køge i vores forståelse af dannelse af arsen i kalkmagasinerne, vil de kort blive omtalt i rapporten. Kapitel 5 indeholder rapportens konklusioner og forslag til en videre undersøgelse med henblik på at operationalisere den opnåede forbedrede forståelse af arsens forekomst i kalkmagasinerne.

## 1.2 Formål

Formålet med nærværende projekt er:

- at bidrage til at forbedre den generelle viden om årsager til høje arsenindhold i danske kalkmagasiner, så det i forbindelse med den generelle grundvandskortlægning mere sikkert kan fastslås, hvad der kan være årsagen/kilden til høje indhold af arsen i grundvandet.
- at undersøge muligheden for at udvikle et operationelt koncept for vurdering af naturlig udvaskning af arsen fra forskellige sedimenttyper.



## 2. Arsens grundvandsgeokemi i kalkmagasiner

De seneste årtier har der internationalt været rettet megen opmærksomhed mod de styrende hydrogeologiske og geokemiske processer for overflade- og grundvands naturlige indhold af arsen. Der er således publiceret en række artikler i den internationale litteratur om dette emne, og med hensyn til en sammenstilling af denne litteratur, kan der henvises til Smedley og Kiniburgh (2002) samt Welch og Stollenwerk (2002). I dette kapitel omtales specifikt de geokemiske processer, der, som et resultat af nærværende projekt, anses for styrende for forekomsten af arsen i danske kalkmagasiner; en gennemgang der dels er baseret på Welch og Stollenwerk (2002), og dels på den nyeste litteratur.

Forekomsten af høje, naturligt betingede indhold af arsen i kalkmagasiner, må forventes at være betinget af et eller flere af følgende forhold:

- Tilstedeværelsen af en primær kilde til arsen i kalksedimenterne
- Geokemiske forhold der betinger en mobilisering af arsen fra kilden
- Oxidation og reduktion af arsen
- Arsens speciering i vandige opløsninger
- Sekundære udfældninger eller medudfældninger af arsen
- Arsens sekundære binding til overfladen af mineraler og organisk materiale

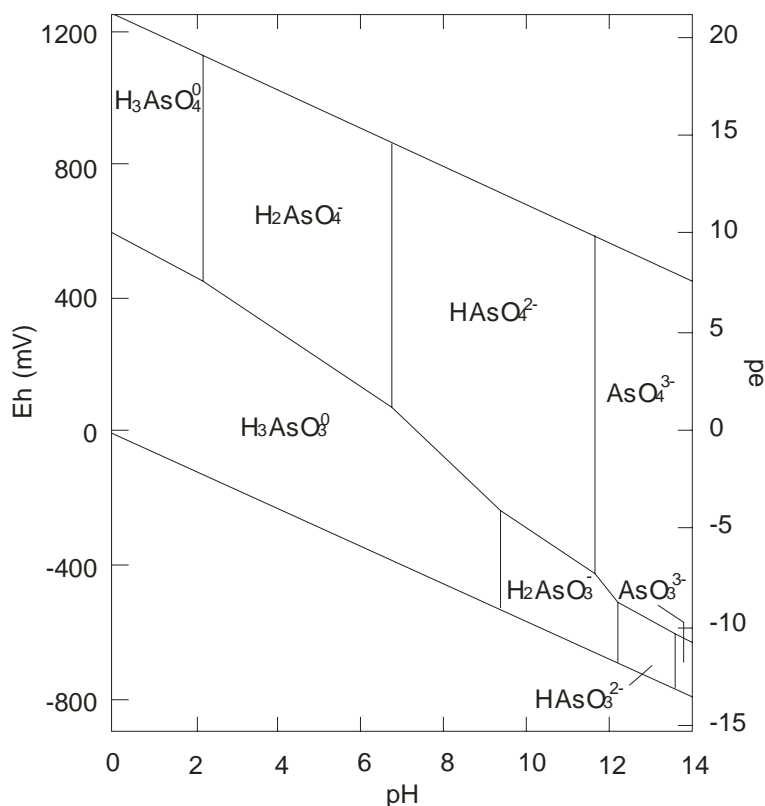
Da arsens speciering i vandige opløsninger, samt oxidation og reduktion af arsen i vand, er afgørende for arsens geokemiske indvirkning i de andre nævnte processer, vil disse forhold først blive omtalt.

### 2.1 Arsens speciering i vandige opløsninger

I danske grundvandsmagasiner vil arsen fortrinsvist optræde i oxidationstrinene +3 eller +5. I reduceret grundvand vil arsen hovedsageligt forekomme i oxidationstrin +3, mens arsen som +5 er dominerende i oxideret grundvand. Kemiske forbindelser med arsen i oxidationstrin +3 og +5 kaldes henholdsvis arsenit [As(III)] og arsenat [As(V)]. I forhold til andre, velkendte oxidations- og reduktionsprocesser i grundvandsmagasiner forekommer reduktion af ilt og nitrat før reduktion af As(V) til As(III). Reduktion af mangan og jern vil ofte forekomme før As(V) reduceres til As(III); og reduktion af sulfat vil påbegynde efter reduktion af As(V) (Cherry et al., 1979).

Både As(III) og As(V) danner protonerede (hydrogen-holdige) vandige komplekser med ilt (O) og hydroxider (OH), hvor graden af fraspaltning af protoner er betinget af pH - dvs. koncentrationen af protoner [H<sup>+</sup>] i vandet. Ved samme pH i grundvandet er fraspaltningen af protoner større fra As(V) end fra As(III). I oxideret grundvand, med pH under 6,9, forekommer As(V) hovedsagelig som H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, og ved pH over 6,9 er HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> den dominerende forbindelse af

As(V). Under reducerende grundvandsforhold, og pH under 9,2, forekommer As(III) som det neutrale vandige kompleks  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  mens  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  dominerer ved  $\text{pH} > 9,2$  (jf. figur 2.1).



**Figur 2.1:** Stabilitetsdiagram for arsen i vandige opløsninger ved varierende surhedsgrad (pH) og reduktionsforhold (Eh).

I grundvand kan As(V) og As(III) danne methylerede forbindelser [ $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})^0$ ,  $\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2^0$  og  $(\text{CH}_3)_2\text{AsOH}^0$ ] (Braman og Foreback, 1973; Cullan og Reimar, 1989). Ved lave koncentrationer af opløst organisk materiale i grundvandet vil disse forbindelser dog udgøre en ubetydelig del af den totale koncentration af arsen i vandet.

## 2.2 Redox transformation

I sulfidminerale optræder arsen i oxidationstrin -3 og 0, men ved tilstedeværelse af ilt vil der hurtigt ske en oxidation til As(III) og eventuelt As(V). Ved tilstedeværelse af ilt er As(III) termodynamisk ustabil og skulle derfor oxideres videre til As(V), men denne proces foregår langsomt ved neutrale pH. Cherry et al. (1979) målte en 25 % oxidation af As(III) efter 6 måneders henstand i iltmættet vand, og Eary og Schramke (1990) rapporterer om en halveringstid på 3 år for oxidation af As(III) til As(V) under atmosfæriske forhold. Hug og Leupin (2003) har vist, at As(III) kan oxideres til As(V) ved en katalytisk proces, hvori der indgår ilt og reduceret, opløst jern [ $\text{Fe}^{2+}$ ], en proces der sandsynligvis er styrende for oxidation af As(III) i kalkmagasiner.

Der er gennemført en række forsøg med oxidation af As(III) ved reduktion af  $\text{Fe}^{3+}$  i form af fast  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , og der er opnået tilsyneladende modstridende resultater (Cherry et al., 1979). Årsagen til dette er det forhold, at faste forbindelser af jern, såsom  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , optræder i forskellige forbindelser med varierende termodynamiske egenskaber, og hermed reaktivitet. Den mest reaktive form er amorf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , og de mest stabile former er mineralet goethit og hæmatit. Greenleaf et al. (2003) viser i et velkontrolleret søjleforsøg med frisk udfældet  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , at As(III) oxideres næsten 100 % til As(V) i en redox-proces, hvor  $\text{Fe}^{3+}$  reduceres til  $\text{Fe}^{2+}$ . Manning et al. (1998) viser, at As(III) ikke oxideres til As(V) ved adsorption på goethit [ $\alpha\text{-FeOOH}$ ]. Begge disse observationer er overensstemmende med termodynamiske beregninger, og det kan derfor konkluderes, at As(III) kan oxideres af Fe(III), når jernet sidder i jernoxider såsom amorfe jernoxider og ferrihydrit, mens Fe(III) er mere stabilt i jernoxiderne goethit og hæmatit, og derfor ikke reagerer med As(III). Postma og Jakobsen (1996) viser mere generelt, at jernoxiders stabilitet er afgørende for denne mineralgruppes interaktion i redoxprocesser.

Manganoxider findes udbredt i naturen, og det har været kendt siden begyndelsen af 1980'erne, at denne mineralgruppe kan oxidere As(III) til As(V) (Oscarson et al., 1981; Oscarson et al., 1983). Dette vil blive omtalt yderligere i afsnit 2.5.2.

### 2.3 Kilder til arsen i kalkmagasiner

Geokemisk er der stor lighed mellem arsen og fosfor [P] samt svovl [S], og i naturen dannes i både uorganiske og organiske forbindelser blandingsrækker med disse grundstoffer. I uorganiske forbindelser indgår arsen i omkring 245 mineraler, hovedsageligt mineraler med sulfider, oxider, salte, fosfater og silikater (Adriano, 1986). Cheng et al. (1999) viser, at As(III) i en vis grad kan substituere kulstof [C] i karbonatanionen i kalcitmineraler [ $\text{CaCO}_3$ ], men denne substitution forekommer sandsynligvis kun i de yderste lag af mineralet, hvor arsen adsorberer til mineralets overflade (jf. afsnit 2.5.1). Arsen kan sandsynligvis i mindre grad forekomme i organisk materiale, adsorbere til overfladen af det organisk materiale, og måske indgå i de organiske molekyler, hvor der sker substitution af svovl og fosfor, men disse forhold er ikke velundersøgt.

Som et eksempel på et udbredt, arsenholdigt mineral i kalkmagasinerne kan nævnes sulfidmineralet pyrit [ $\text{FeS}_2$ ], hvor arsen indgår i en blandingsrække med svovl. Et eksempel på en blandingsrække med et fosfatmineral i kalkmagasinerne er apatit [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ], der især forekommer i hærdningshorisonter i kalksedimenterne.

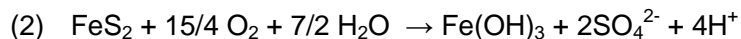
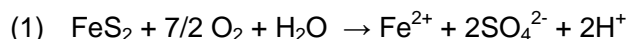
Et arsenholdigt mineral kan optræde som en kilde til høje koncentrationer af arsen i grundvandet, såfremt mineralet reagerer eller opløses hurtigt i forhold til grundvandets strømningshastighed. Hurtig opløsning af mineraler med arsen kan eksempelvis forekomme ved oxidation af pyrit. Modsat dette vil høje koncentrationer af arsen i silikatmineraler som biotit og muskovit, i eksempelvis sandede glaciale aflejringer, ikke udgøre en væsentlig kilde til arsen, idet disse mineraler opløses langsomt i forhold til grundvandets normale strømningshastigheder.

Sammenfattende kan det siges, at de væsentligste mineraler med hensyn til forekomsten af arsen i grundvand i kalkmagasiner synes at være mineraler af sulfider og oxider. Det kan ikke udelukkes, at ler- og apatitmineraler lokalt kan være en kilde til arsen i kalken, men disse mineraler udgør med hensyn til mængde en mindre del af kalkmagasinernes sedimenter. Hvor de geokemiske forhold bevirker en opløsning af sulfider eller oxider, vil der tilføres grundvandet arsen, og omvendt vil der ved udfældning af disse mineraler fjernes arsen fra grundvandet.

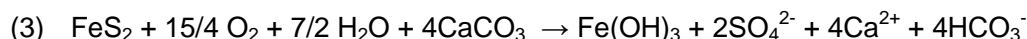
## 2.4 Mobilisering af arsen i kalkmagasinerne

### *Pyritoxidation*

Det er veldokumenteret, at sulfider [pyrit] i danske kalkmagasiner indeholder arsen, og den gennemsnitlige koncentration i 33 prøver af pyrit blev bestemt til at være 3 % (w/w) (Knudsen, 1999). Hvor ilt og nitrat i infiltrerende grundvand bringes i kontakt med pyrit, vil der ske en oxidation af pyrit og en reduktion af ilt og nitrat. Oxidation af pyrit kan enten forekomme som en ufuldstændig eller fuldstændig oxidation, hvor der ved en ufuldstændig oxidation forstås, at kun reduceret svovl oxideres til sulfat (reaktionsligning 1), mens der ved en fuldstændig oxidation også sker en oxidation af reduceret jern fra  $\text{Fe}^{2+}$  til  $\text{Fe}^{3+}$  og en udfældning af jernhydroxider  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  ved neutrale pH (reaktionsligning 2). I kalkmagasiner ses ofte udfældninger af jernoxider i sprækker i de øverste meter af kalken, hvilket kan forklares med en fuldstændig oxidation efter reaktionsligning 2. Både As(III) og As(V) kan adsorbere på jernoxider i kalken (se afsnit 2.5.2).

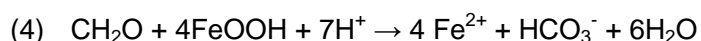


Som det fremgår af såvel reaktionsligning 1 og 2, produceres der ved oxidation af pyrit protoner  $[\text{H}^+]$ , og hvor der er kalcit  $[\text{CaCO}_3]$  i sedimenterne, vil  $\text{H}^+$  reagere med kalcit. Den samlede reaktionsligning ved en fuldstændig oxidation af pyrit med følgende opløsning af kalcit er således:



### *Reduktion af oxider*

Oxider såsom jern-oxy-hydroxider, herefter blot betegnet som jernoxider, kan, som beskrevet, indeholde betydelige mængder arsen, og en opløsning af disse mineraler kan derfor medføre en betydelig tilførsel af arsen til grundvand. Der kan eksempelvis forekomme en reduktiv opløsning af jernoxider ved oxidation af organisk materiale, her angivet med sammensætningen  $\text{CH}_2\text{O}$ :



Ved en reduktiv opløsning af jernoxider reduceres Fe(III) til Fe(II), som herefter optræder som opløst, reduceret jern (ferro jern) i grundvandet:  $[\text{Fe}^{2+}]$ . Arsen vil forekomme som en opløst,



kompleksbundet forbindelse i vandet, med en sammensætning, der er betinget af vandets pH og redoxpotential (Eh) (jf. afsnit 2.1). Oxidanten i redox processer med omsætning af jernoxider kan som i reaktionsligning 4 være organisk materiale – opløst eller i sedimentet - eller andre redox komponenter såsom mangan [Mn] (Oscarson et al., 1983; Larsen og Postma, 1997).

Omsætning af jernoxider med organisk stof er ikke bestemt af mængden af organisk stof i sedimenterne, men snarere af det organiske materiales reaktivitet. Generelt kan det siges, at reaktiviteten af organisk materiale aftager med stigende geologisk alder (Middelburg, 1989), og organisk materiale i kalksedimenterne, der er omkring 60 millioner år gammelt, må derfor antages, at have en meget begrænset reaktivitet. Reaktiviteten af organisk materiale fra glaci-ale og post-glaci-ale aflejringer over kalken vil være betydeligt højere, og hvis organisk mate-riale fra de glaci-ale aflejringer transporteres opløst, eller som kolloider med infiltrerende grundvand til kalksedimenterne, vil der her kunne forekomme en reaktion med jernoxider efter reaktionsligning 4.

## **2.5 Sorption og desorption af arsen til mineraler i kalkmagasinerne**

Efter frigivelse af arsen fra en primær kilde i kalken vil sorption og desorption til overfladen af mineraler og organisk materiale være de styrende processer for koncentrationen af arsen i grundvand. Sorption dækker her over medudfældning (absorption) samt binding til overflader (adsorption) af mineralerne og organisk materiale.

Sorption/desorption af arsen er kontrolleret af en række geokemiske processer, hvoraf de væ-sentligste er: arsens vandige speciering, sedimenternes mineralogiske sammensætning, mi-neralernes overfladekemiske egenskaber (f.eks. specifikt overfladeareal og point of zero char-ge,  $pH_{pcz}$ ) samt forekomst af konkurrerende ioner i grundvandet.

Den viden man har om binding af arsen til mineraler er hovedsageligt etableret på baggrund af kontrollerede laboratorieforsøg med rene mineraler. Hvor disse "model"-mineraler udgør ho-vedbestanden af et grundvandsmagasins sedimenter, kan resultater fra laboratorieforsøg overføres til det naturlige system, så længe dette gøres med en forståelse for de hydrogeolo-giske forhold. En sådan overførsel af resultater fra laboratorieforsøg til kalkmagasinerne er relativt ligetil, idet kalcit i disse magasiner typisk udgør mellem 95 og 99 % af mineralerne, og hvor der foreligger en række veldokumenterede undersøgelser af binding af arsen til dette mineral. Samtidig vides også en del om binding af arsen til lermineraler og oxider, som for det meste vil udgøre hovedparten af den resterende mængde mineraler i et kalkmagasin. I det følgende gives en kort gennemgang arsens sorption til de mest udbredte mineraler i kalkma-gasinerne.

### 2.5.1 Sorption til kalcit

Det er påvist i en række laboratorieforsøg, at As(V) adsorberer til overfladen af kalcit (Goldberg og Glaubig, 1988; Romero et al., 2004; Alexandratos et al., 2007; Sø et al., 2008). Publicerede resultater med hensyn til adsorption af As(III) til kalcit er mere flertydige, idet Oscarson et al. (1983) skriver, at As(III) ikke adsorberer til overfladen af kalcit, mens Román-Ross et al. (2006) mener at kunne påvise en adsorption af As(III). Resultater af laboratorieforsøg publiceret af Sø et al. (2008) tyder på, at As(III) adsorptionen til kalcits overflade er meget begrænset. I denne artikel bestemmes en retardationsfaktor for As(V) ved sorption til kalcit i matrix på mellem 25 og 200. Dette indikerer en kraftig binding af As(V) i den oxiderede del af kalkmagasinerne, men det skal bemærkes, at da grundvandsstrømningen i kalkmagasiner i alt væsentlighed forekommer i sprækker, og ikke i bjergartens matrix, kan beregnede retardationer fra laboratorieforsøg overestimere den virkelige retardation i grundvandsmagasiner.

Sø et al. (2008) viser endvidere, at adsorptionen af As(V) til kalcit hurtigt kommer til en ligevægt. Adsorption til kalcit reduceres ved stigende alkalinitet, hvilket indikerer, at bindingen foregår i konkurrence med hydrogenkarbonat ionen. Overfladebindingen af As(V) er pH afhængig, hvilket sandsynligvis skyldes en protonisering/deprotonisering af As(V). Endelig kan arsens sorption til kalcit modelleres med en overflademodel med de to As(V) species  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  og  $\text{CaHAsO}_4^0$ . Der er anvendt en model for kalcit, hvor  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{HCO}_3^-$  ionerne er bestemmede for de elektriske forhold på mineralets overflade (Pokrovsky og Schott, 2002).

### 2.5.2 Sorption til oxid mineraler

De væsentligste oxider i danske kalkmagasiner er jern- og manganoxider, der her hovedsageligt optræder som sekundære oxidationsprodukter på vægge af sprækker. Sorption af arsen til jern- og manganoxider er blandt andet kontrolleret af mineralernes "point-of-zero-charge" ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Ved pH-værdier under  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  er mineralers overflade netto positivt ladet, og har derved en relativt stor affinitet til at adsorbere negativt ladede ioner, såsom arsen-anion kompleksene (jf. afsnit 2.1.). Omvendt ved pH-værdier over  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  er overfladerne netto negativt ladet, og overfladerne binder derfor fortrinsvist kationer, såsom calcium [ $\text{Ca}^{2+}$ ], kalium [ $\text{K}^+$ ] og nikkel [ $\text{Ni}^{2+}$ ].

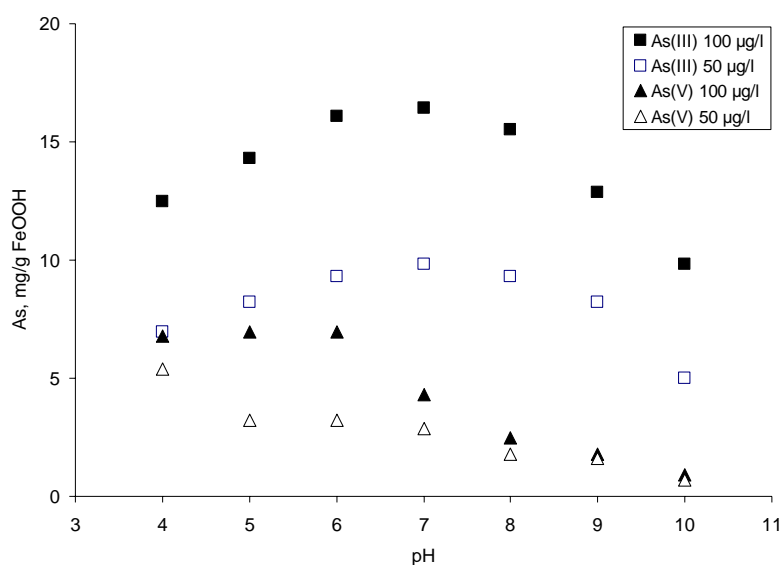
#### *Sorption til jernoxider*

Jernoxider har  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ved pH-værdier mellem 8 og 9, og alt andet lige vil dette betyde, at ved neutrale pH-værdier i kalkmagasinerne vil en væsentlig mængde arsen kunne bindes til disse mineraler. De mest udbredte jernoxider i danske grundvandsmagasiner er sandsynligvis ferrihydrit, goethit og hæmatit. Ferrihydrit betragtes ofte som en nyudfældet jernoxid med en relativt stor mineraloverflade på mellem 200 og 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . Med tiden vil ferrihydrit omkrystalliseres til det mere stabile mineral goethit, der har en mindre overflade på typisk mellem 50 og 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . Goethit omkrystalliseres videre til hæmatit, hvor overfladeareal og reaktiviteten er yderligere reduceret (Cornell og Schwertman, 1996; Postma og Jakobsen, 1996).

Dixit og Hering (2003) har undersøgt sorption af As(V) og As(III) til amorfe jernoxider og goethit ved initiale arsen koncentrationer på 750 µg/l og 7.500 µg/l. De viser, at sorption af As(V) og As(III) er meget større på amorfe jernoxider end på goethit. Af andre generelle træk ved resultaterne kan nævnes, at for As(V) ved høje koncentrationer er der en større pH afhængighed i bindingskapaciteten end ved lave koncentrationer, hvilket må forklares med en større konkurrence for bindingspladser ved høje koncentrationer. Den påviste pH afhængighed ved As(V) binding ved høje koncentrationer kan forklares med det forhold, at  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  er den dominerende species ved  $\text{pH} < 6.9$ , mens  $\text{HAsO}_4^{2-}$  er dominerende ved  $\text{pH} > 6.9$ . De negativt ladede As(V) forbindelser er påvirket af den elektriske overflade af jernoxiderne, som er negativ ved højere pH og dermed frastøder As(V) forbindelserne. Binding af As(III) er mindre pH afhængig end binding af As(V), hvilket må skyldes, at As(III) ved  $\text{pH} < 9.2$  ikke er ladet, og derfor ikke er påvirket af mineralernes elektriske overflade (pzc).

Pierce og Moore (1982) undersøger binding af As(V) og As(III) til amorfe jernoxider ved initiale koncentrationer af arsen fra 50 µg/l til 50 mg/l. Resultaterne af adsorptionsforsøg med initialkoncentrationer mellem 50 og 100 µg/l er mere relevante for forholdene i kalkmagasinerne herhjemme. Adsorberet arsen til jernoxiderne er givet i mg As per gram jernoxid (FeOOH) ved pH værdier mellem 4 og 10.

Det ses i figur 2.2, at der ved en initial vandige arsen koncentration på 100 µg/l kan bindes op til ca. 16 mg As(III) per g amorfe jernoxider [FeOOH]. Det kan beregnes, at koncentrationen af arsen i vandet, under de givne forsøgsbetingelser med 0,0045 g FeOOH/l i vandet, herved blev reduceret til omkring 25 µg/l, en koncentration der er sammenlignelig med påviste koncentrationer i kalkmagasinerne i Danmark. Adsorptionen af As(III) er ved neutrale pH stort set uafhængig af pH i vandet, hvilket er i overensstemmelse med observationerne af Dixit og Hering (2003) og andre.



**Figur 2.2:** Adsorption af As(V) og As(III) på ferrihydrit ved varierende pH. Ionstyrke 0,01 og koncentration af ferrihydrit på 0,0045 g/l. Koncentrationer af arsen angiver initialkoncentrationer i forsøgene. Modifieret fra Pierce og Moore (1982).

Ved pH 7 kan der ved en initial koncentrationer af As(V) på 100 µg/l bindes omkring 4 mg As/g FeOOH (jf. figur 2.2). Den beregnede koncentration i vandet, under de samme forsøgsbetingelser, vil her være omkring 80 µg/l. I lighed med resultaterne fra Dixit og Hering (2003) ses en større adsorption af As(V) ved lave pH, hvor arsen optræder som negative anion komplekser, og jernoxidets overflade er positivt ladet.

#### Sorption til manganoxider

Manganoxider er geokemisk mere komplekse end jernoxider, idet denne mineralgruppe indeholder mangan i oxidationstrin fra +2 til +7 (Burns og Burns, 1979). De mest almindelige manganminerale i forvittringsprodukter og sedimenter er birnesit [(Na,Ca,K) (Mg,Mn) Mn<sub>6</sub>O<sub>14</sub>\*5H<sub>2</sub>O] og cryptomelan [K<sub>1-2</sub> Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>\*xH<sub>2</sub>O] (Crear og Barnes, 1974; McKenzie, 1977). Det mest stabile manganoxid er pyrolusit [MnO<sub>2</sub>], men denne forbindelse dannes ikke ved forvittringsprocesser (Jenne, 1977). Birnesit og cryptomelan er trådede mineraler med relativt store overfladearealer per gram mineral. Pyrolusit er et mere kompakt mineral, med et relativt lille overfladeareal per gram mineral. Disse manganoxider har følgende pH<sub>pzc</sub>: birnesit 1,5-2,3; cryptomelan 2,4-4,5 og pyrolusit 6,4-7,0] (Healy et al., 1966; Oscarson et al., 1983).

Oscarson et al. (1983) viser, at As(III) adsorberes til såvel birnesit, cryptomelan som pyrolusit, og at As(III) efter adsorptionen oxideres til As(V). Dannet As(V) frastødes fra overfladen af birnesit på grund af mineralets lave pH<sub>pzc</sub>, mens der ved pH 7 i vandfasen kan adsorberes små mængder As(V) til cryptomelan og pyrolusit, henholdsvis 11,9 mg/g og 1,4 mg/g manganoxid (jf. tabel 2.1). Den større binding af As(V) til cryptomelan end til pyrolusit, på trods af pyrolusits højere pH<sub>pzc</sub>, skyldes dette minerals relativt lille overfladeareal. Hvis adsorptionerne normeres til overfladearealer, er bindingen til pyrolusit større (Oscarson et al., 1983).

Binding af mellem 1,4 mg og 11,9 mg As(V) og mellem 0,4 mg og 23 mg As(III) per gram birnesit og cryptomelan er af samme størrelsesorden som bindingen af disse specier til amorfe jernoxider (jf. figur 2.2).

**Tabel 2.1** Mængde arsen sorberet af manganoxider efter 9 timers reaktion ved pH 7 og 25 °C. Modificeret efter Oscarson et al. (1983).

Mineral	As species oprindeligt tilsat			
	As(III) <sup>1)</sup> mg As adsorberet / g MnO <sub>2</sub>	As(V)	As(III) µg As adsorberet /m <sup>2</sup> MnO <sub>2</sub> overflade	As(V)
Birnesit	9,0	0	3,2	0
Cryptomelan	23,0	12,0	6,5	3,4
Pyrolusit	0,4	1,4	4,4	17,6

1) Pga. oxidation af As(III) til As(V) af manganoxiderne kan der være As(V) i denne pulje

#### 2.5.3 Sorption til lerminerale

Mens arsen ikke bindes til silikatminerale som kvarts og feldspat, sker der en betydelig binding til lerminerale såsom kaolinit, illite og montmorillonit. Lerminerale er opbygget af veks-

lende lag af oxider af silicium og aluminium (Grim, 1968), og arsen binding forekommer til OH-grupper på Al-oxiderne (Davis og Kent, 1990). Bindingen til disse overfladepladser på lermineraller foregår således sandsynligvis ved samme type bindinger som ved arsen binding til jernoxider.

Lermineraller-gruppen har den største kapacitet til at adsorbere As(V) ved neutrale pH værdier. Sorption af As(III) er mindst ved lave pH værdier og forøges ved stigende pH (Frost og Griffin, 1977; Goldberg og Glaubig, 1988; Manning og Goldberg, 1997; Lin og Puls, 2000). På alle typer af lermineraller adsorberes As(V) stærkere end As(III) ved  $\text{pH} < 7$ , mens adsorptionskapaciteten for As(III) og As(V) er omtrent den samme ved  $\text{pH} > 7$ . Ved sammenligning af lerminerallers kapacitet til at binde arsen synes lerminerallernes overfladearealer at være mere afgørende end typen af lermineral (Frost og Griffin, 1977; Goldberg og Glaubig, 1988; Li og Puls, 2000).

Selvom der således kan adsorberes en del arsen på overfladen af rene lermineraller, har denne proces nok mindre betydning i en matrix i kalken, der generelt har et lille indhold af lermineraller, mens der sandsynligvis kan forekomme en binding af betydning til mergellag i kalk og kridt.

## 2.6 Arsen sorption i konkurrence med andre ioner

Sorption af arsen på overfladen af mineraler i kalkmagasiner vil foregå i konkurrence med andre vandige anionkomplekser i grundvandet, især: fosfat [ $\text{PO}_4^{3-}$ ], karbonat [ $\text{CO}_3^{2-}$ ], hydrogenkarbonat [ $\text{HCO}_3^-$ ] og silicium [ $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ]. Normalt vil koncentrationen af silicium være lav i kalkmagasinerne, hvor silikatmineraller ikke forekommer i betydelige mængder, men såfremt silicium er transporteret med infiltrerende grundvand ned i kalkmagasinerne, kan denne ion optræde i kalkmagasinerne.

Det er veldokumenteret, at fosfat reducerer sorption af såvel As(V) som As(III) på jernoxider (Hingston et al., 1971; Manning og Goldberg, 1996a; Jain og Loeppert, 2000). Tilsvarende forhold er påvist med hensyn til sorption på lermineraller (Manning og Goldberg, 1996b) og på overfladen af kalcit.

Ved neutrale pH i kalkmagasinerne er hydrogenkarbonat typisk den dominerende anion samt den dominerende species i karbonatsystemet, mens karbonat forekommer i lave koncentrationer. Sø et al. (2008) viser, at tilstedeværelsen af både hydrogenkarbonat og karbonat reducerer adsorptionen af As(V) til overfladen af kalcit.

Hvis der forekommer sorption af As(III) eller As(V) til jernoxider i en sprækkezone i et kalkmagasin, vil denne blive reduceret ved tilstedeværelse af silicium i grundvandet. I laboratorieforsøg er det således vist, at ved pH 6.8 og en silicium koncentration på 10 mg/l reduceres jernoxiders kapacitet til at binde As(V) og As(III) til henholdsvis 31 % og 20 % set i forhold til systemet uden opløst silicium (Meng et al., 2000). Davis et al. (2001) har vist lignende resultater

for adsorption af As(V) på jernoxider, idet oxidernes bindingskapacitet i vandige opløsninger med en silicium koncentration på 30 mg/l og pH 7,25 blev reduceret til omkring 10 % af den sorption, der forekom uden silicium i vandet.

### 3. Anvendte undersøgelsesmetoder

Der er i forbindelse med gennemførelse af projektet etableret et datasæt med oplysninger om arsen i danske grundvandsmagasiner. Kriterier i forbindelse af udvælgelsen af data samt metoder til at behandle data vil indledningsvist blive beskrevet i dette kapitel.

I forbindelse med projektets gennemførelse er der derudover udført både felt- og laboratoriearbejde. Feltundersøgelserne er udført i perioden fra oktober 2007 til oktober 2008 med det overordnede formål at bidrage til den generelle forståelse af forekomsten af arsen i kalkmagasinerne i Danmark. Det har været ønsket at etablere en feltlokalitet, hvor der kan indsamles detaljeret viden om de grundvandskemiske forhold i et kalkmagasin, der er påvirket af høje indhold af arsen. Herunder har valget af feltlokalitet særligt fokuseret på at kunne beskrive, hvorvidt forskelle i grundvandets generelle redox-kemi har indflydelse på mobiliseringen og mobiliteten af arsen i grundvandsmagasinet.

Laboratorieundersøgelserne er udført med det overordnede formål at undersøge muligheden for at udvikle et generelt udvaskningskoncept til vurdering af risiko for høje arsenindhold i danske grundvandsmagasiner. I det følgende beskrives det udførte felt- og laboratoriearbejde i detaljer.

#### 3.1 En oversigt vedrørende arsen i danske kalkmagasiner

Med henblik på at etablere et overblik over forekomsten af arsen i kalkmagasinerne i Danmark er der fra GEUS's boringskontrolldatabase (Jupiter-databasen) foretaget udtræk af oplysninger vedrørende forholdene i relevante magasin- og grundvandstyper.

##### 3.1.1 Datamateriale og anvendte metode

Følgende kriterier er anvendt ved udvælgelsen af data:

- Udtrækket dækker perioden fra 1991 til 2006, og indeholder råvandsdata fra alle enkeltboringer, der i Jupiter-databasen har ét af bjergartssymbolerne: K, KK, SK, DK, BK, LK, ZK eller Z, og hvortil der er knyttet mindst én analyse for arsen af råvandet. Der er udelukkende medtaget analyser fra indvindingsboringer.
- Der er kun medtaget boringer, hvor det af analysen fremgår, at råvandet har et indhold af arsen. Der er således ikke medtaget boringer, der er analyseret for arsen, men hvor indholdet i råvandet har været under detektionsgrænsen for den anvendte analysemetode. Dette er gjort for at undgå fejltolkninger af datasættet, idet analysemetoder af ældre dato har haft relativt høje detektionsgrænser (op til 7 µg/l),
- I boringer med flere analyser for ét filterindtag anvendes medianværdien af analyserne.

- For boringer med flere filtre er analyser af råvandsprøver fra alle filtre medtaget som uafhængige data i udtrækket. I de følgende temakort i afsnittet vises den højeste koncentration af arsen i disse filtre.

- Udtrækket indeholder informationer om boringernes: UTM koordinater, koter, bjergartstype samt dybden af indstrømningszone under terræn. Med hensyn til vandkemiske forhold er der udover vandets koncentration af arsen medtaget informationer om medianværdier for råvandets indhold af følgende parametre: ilt, nitrat, sulfat, jern, mangan, svovlbrinte, ammonium, NVOC, hydrogenkarbonat, calcium, magnesium, natrium, kalium samt metan.

Med disse søgekriterier fremkom der i alt 1340 medianværdier for koncentrationer af arsen i grundvand fra kalkmagasinerne. Med henblik på at gennemføre en analyse af de styrende geokemiske forhold, er analyserne af råvand i databasen inddelt i seks vandtyper (jf. tabel 3.1). Vandtypeinddelingen er valgt så den hovedsageligt afspejler de redox-kemiske forhold i magasinerne.

**Tabel 3.1** Definerede vandtyper, der er anvendt til vandtypeklassificeringen af råvandsanalyserne fra GEUS' boringskontroldatabase.

Vandtype	Ilt (mg/l)	Nitrat (mg/l)	Sulfat (mg/l)	Svovlbrinte (mg/l)
(A) Oxideret	> 2	> 2	> 40	±
(B) Anoxisk	< 2	> 2	> 40	±
(C) Svagt reduceret	< 2	< 2	> 40	±
(D) Reduceret	< 2	< 2	20 – 40	±
(E) Stærkt reduceret	< 2	< 2	< 20	±
(F) Højt sulfidindhold	< 2	< 2	< 20	> 0,5

### 3.2 Feltarbejde

Med henblik på at udpege og etablere en feltlokalitet er der taget udgangspunkt i den karakteristiske geografiske fordeling af indvindingsboringer med høje arsenindhold (jf. figur 1.1), som viser, at kalkmagasiner, der er påvirket af høje arsenindhold, hovedsageligt findes i det syd-sjællandske område.

Feltlokaliteten er derfor søgt i dette område i nærheden af indvindingsboringer, der er filtersat eller står åbne i kalken og samtidig indvinder grundvand med høje indhold af arsen. Derudover er følgende andre kriterier opstillet for valget af feltlokalitet:

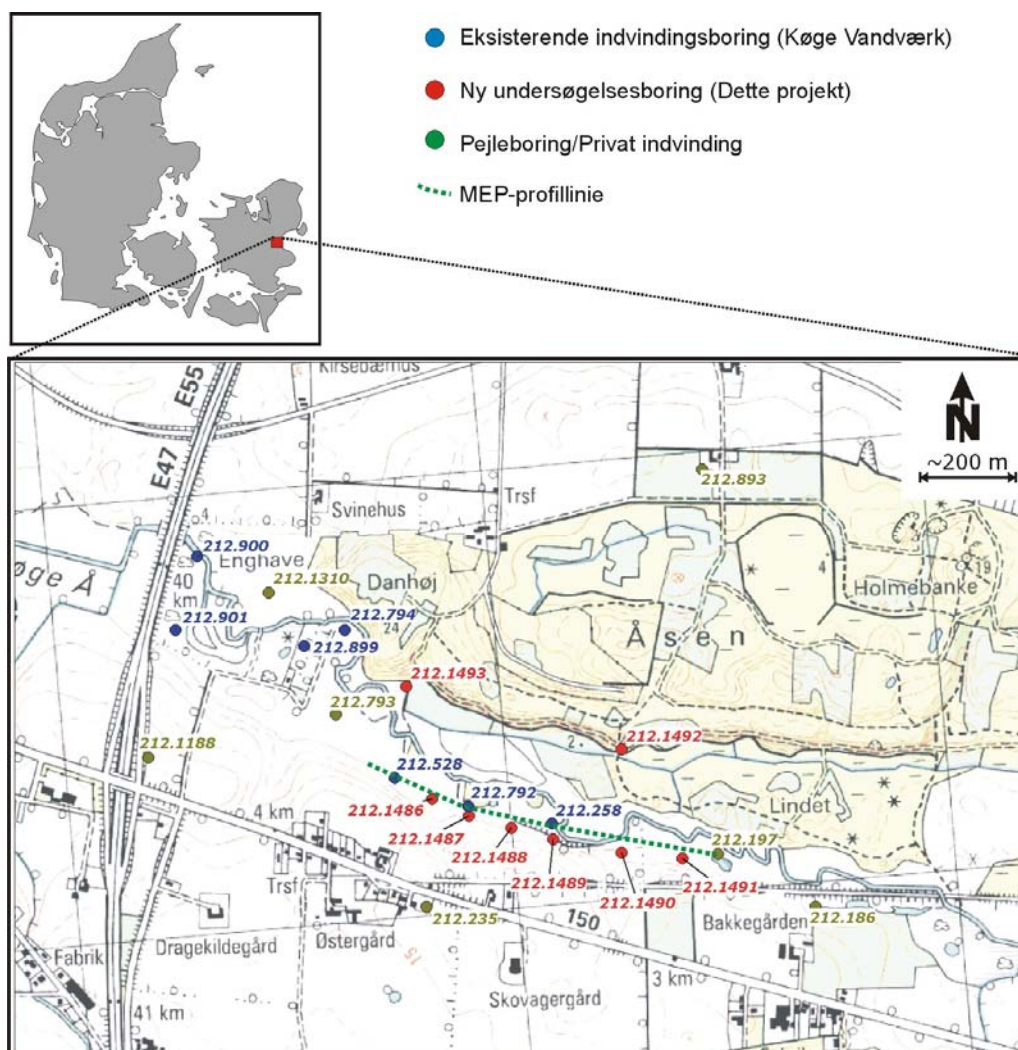
- Ved feltlokaliteten skal forholdene i grundvandet dække et så bredt spektrum af repræsentative redox-kemiske forhold som muligt. Ideelt bør feltlokaliteten have grund-



vand med indhold af både ilt og nitrat samt andet grundvand, hvor der findes væsentlige koncentrationer af opløst jern.

- Det skal være muligt at installere filtre, så der kan udføres niveauspecifik prøvetagning i grundvandsmagasinet af kalk. Det vil derfor være ønskværdigt, at grundvandsspejlet står mindre end 7 meter under terræn (m.u.t.), idet dette vil gøre det muligt at prøvetage filtre med små dimensioner med en peristaltisk pumpe, og samtidig etablere korte boringer inden for projektets økonomiske ramme.
- Kalkoverfladen skal findes mellem 0 - 15 m.u.t., idet dette gør det muligt at anvende tørboring som boremetode, og derfor giver mulighed for etablering af relativt flere boringer inden for projektets økonomiske ramme.

På grundlag af disse kriterier blev der efter en gennemgang af mulige feltlokalteter udvalgt en lokalitet i ådalen til Køge Å, hvor Køge Vandværk har en kildeplads med indvindingsboringer. Feltlokaliteten er lokaliseret umiddelbart syd for Køge Ås (jf. figur 3.1).



**Figur 3.1:** Den udvalgte feltlokalitet i Køge ådal, med eksisterende vandindvindingsboringer (blå signatur), private boringer og pejleboringer (grønne) og nye undersøgelsesboringer (rød signatur). Lokalisering af MEP profil langs med de nye undersøgelsesboringerne i ådalen er angivet med en grøn linje.

Feltarbejdet ved Køge Vandværks kildeplads er udført dels som en række indledende undersøgelser og dels efterfølgende som en detaljeret feltundersøgelse med gennemførelse af geofysik (MEP profilering), etablering af boringer med filtre til niveauspecifik prøvetagning og efterfølgende prøvetagningsrunde.

### **3.2.1 Indledende feltundersøgelser**

Med formålet at kunne udpege boresteder til nye undersøgelsesboringer, samt skabe et overblik med hensyn til fordelingen af arsen i oplandet til Køge Vandværks kildeplads, er der indledningsvist udført prøvetagning fra samtlige indvindingsboringer i oplandet (jf. figur 3.1). Endvidere er der i to tidligere indvindingsboringer udført geofysisk borehulslogging og fluxintegreret prøvetagning.

#### **3.2.1.1 Prøvetagning fra eksisterende boringer**

Prøvetagning fra indvindingsboringer der stadig er i drift blev udført den 4. marts 2008 med henblik på en bestemmelse af grundvandets totalindhold af arsen (As-total) og fordelingen af As(V) og As(III). Vandprøver til analyse for grundvandets indhold af As(III) og As-total er udtaget fra indvindingsboringernes prøvetagningshane, og før udtagning af vandprøve er det sikret, at indvindingspumpen har været i drift i mindst 30 min. Mindre end 5 % forskel i As(III) og As-total indholdet i vandprøver udtaget efter henholdsvis 30 minutters og 6 timers pumpning i boring 212.258 indikerer, at der efter 30 minutters pumpning udtages en repræsentativ prøve fra grundvandsmagasinet.

Fra private boringer og pejleboringer i oplandet til Køge Vandværks kildeplads (boring 212.186, 212.197, 212.235, 212.793, 212.893 og 212.1188, figur 3.1) er vandprøver udtaget enten fra eksisterende prøvetagningshane eller med Grundfos MP-1 pumpe. Ved udtagning fra eksisterende prøvetagningshane er prøver udtaget fra boringernes eksisterende pumper med variabel ydelser fra boringerne, mens der ved prøvetagning med MP-1 pumpe er pumpet med en ydelse på omtrent 0,3 m<sup>3</sup>/time. Før prøvetagning er boringerne forpumpet, så vandvoluminet i boringernes filterrør er udskiftet mindst fem gange. Dog er der ikke udtaget prøve fra boringen førend feltmålinger af O<sub>2</sub>-indhold, pH, elektrisk ledningsevne (EC) og temperatur i det oppumpede grundvand er konstant i mindst 10 minutter. I disse oplandsboringer er der udover de nævnte feltanalyser udført feltanalyse til bestemmelse af grundvandets alkalinitet og indhold af Fe(II). Derudover er der udtaget vandprøve til analyse for grundvandets indhold af As(III) og As-total.

#### **3.2.1.2 Borehulslogging og fluxintegreret vandprøvetagning**

I boring 212.186 og 212.197 er der gennemført geofysisk borehulslogging og fluxintegreret vandprøvetagning. Formålet med disse undersøgelser har været at: (i) verificere de geologiske forhold; (ii) kortlægge tilstedeværelsen af sprækkezoner i kalkmagasinet, og (iii) undersøge om der forekommer vertikale variationer i grundvandets indhold af arsen i kalkmagasinet.

Borehulsloggingen omfatter måling af: sedimenternes naturlige gammastråling samt elektriske ledningsevne og modstand; borehullets borehulsdiameter (kaliperlog); indstrømningszoner i

kalken (flowlogging med og uden oppumpning) samt vandets temperatur og dets elektriske ledningsevne. Ved flowlogging med pumpning er der placeret en pumpe af mærket Grundfos SP-7 i blindrøret højere oppe i boringen end kalken, og der er pumpet med en konstant ydelse på ca. 7 m<sup>3</sup>/time.

I begge boringer er der på grundlag af de geofysiske borehulslogs udvalgt mellem tre og fem niveauer, hvor der efterfølgende er udtaget fluxintegrerede vandprøver. Denne vandprøvetagning er udført ved at placere en hovedpumpe (Grundfos SP-7 som ved borehulsloggingen) øverst i boringen over den åbne del af boringen, så der genereres en jævn opadrettet strømning i boringen. Efter ca. 1 times pumpning med hovedpumpen er der udtaget vandprøve i de ønskede niveauer med en Grundfos MP-1 pumpe, der har pumpet med en ydelse på ca. 0,3 m<sup>3</sup>/time, mens pumpning fra hovedpumpen er opretholdt.

### **3.2.1.3 Geofysisk kortlægning**

Med det formål at kortlægge de lokale geologiske forhold ved Køge Vandværks kildeplads er der foretaget geofysiske opmålinger som multielektrodeprofileringer (MEP-profiler) (Dahlin, 1993). Der er anvendt et ABEM LUND udstyr, hvor der blev benyttet elektrodeafstande mellem 5 og 120 m i et ca. 800 m langt profil orienteret fra vest mod øst i ådalen. Lokaliseringen af profilet fremgår af figur 3.1. Variationer i terrænet langs profilet blev opmålt under feltarbejdet. Data er behandlet med invasionskoden Res2DInv (Loke, 1998).

## **3.2.2 Detaljerede feltundersøgelser**

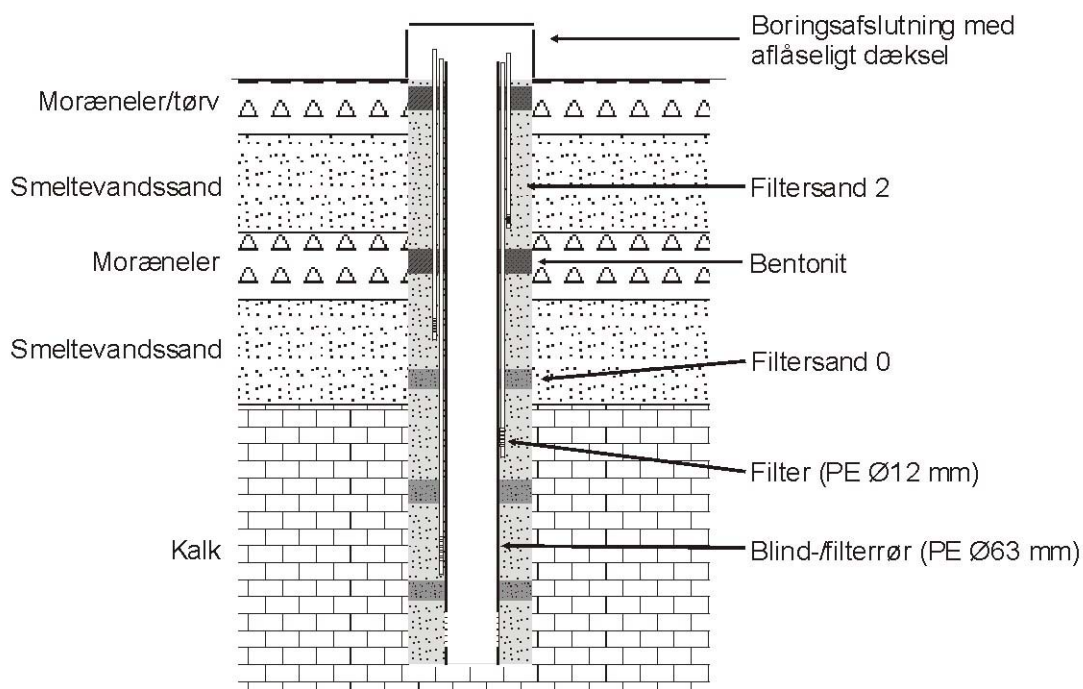
Med udgangspunkt i resultaterne fra de indledende feltundersøgelser er der etableret otte nye undersøgelsesboringer i nærområdet til Køge Vandværks kildeplads.

### **3.2.2.1 Borearbejde**

Lokaliseringerne af de nyetablerede boringer er vist i figur 3.1. Boringernes koordinater og kote er bestemt med præcisions GPS udstyr med en generel nøjagtighed på 1 cm på horisontale og vertikale koordinater.

Boringerne er udført som 6" forede tørboringer af borefirmaet E. Hestbech fra Ringe på Fyn. Boringerne er udbygget som "multi-level samplere" med et centralt Ø63 mm PEH filter- og blindrør, der er filtersat i kalken i de nederste 0,5 – 1,0 m af boringen (jf. figur 3.2). På ydersiden af Ø63 mm blindrøret er der monteret en række 15 cm lange filtre af Ø12 mm PE slange i forskellige niveauer, afhængigt af den gennemborede litologi.

Boringerne er endvidere filtersat med Filtersand 2 ud for filterportene, mens der for at styre strømningen til filtrene er afproppet med Filtersand 0 mellem filtrene. Ud for lerlag og mellem 0,5 m.u.t. og 1,5 m.u.t. er boringerne dog afproppet med bentonit (Mikolit B). Der er i de otte nyetablerede boringer i alt etableret 80 filtre til vandprøvetagning.



**Figur 3.2:** Principskitse af filtersætning i multi-level samplere” i de nyetablerede borer.

Af de 80 nyetablerede filtre er 78 filtre renpumpet inden prøvetagning. To filtre i boring 212.1489 (filter 1 og 2, jf. bilag 2) kunne ikke renpumpes, formentlig som følge af tilslamning af fint kalk, idet denne boring ved etableringen var særligt tilslammet og vanskelig at oprense inden filtersætning. Til renpumpning af Ø63 mm filtre er anvendt en Grundfos MP-1 pumpe, mens der ved renpumpning af Ø12 mm filtrene er anvendt vakuumpumper. Efter denne pumpning er filtrene efterladt i ro i en periode på minimum to uger inden prøvetagning.

Vandprøver fra Ø63 mm filtrene er udtaget ved pumpning med MP-1 pumpe med en ydelse på ca. 0,3 m<sup>3</sup>/time, mens vandprøver fra Ø12 mm filtrene efterfølgende blev udtaget med peristaltisk pumpe for at undgå afgasning fra vandprøverne. Ved prøvetagning med den peristaltiske pumpe er tre på hinanden følgende filtre koblet til pumpen på samme tid. Herved sikres det, at der sker tilstrømning af grundvand til boringen i et dybdeinterval, der modsvarer placeringen af de tre filtre, der pumpes på, og der undgås ”kortslutning” af boringen langs filtterrøret. En niveauspecifik vandprøve kan derfor udtages fra det midterste filter i den pumpede sekvens af tre filtre.

Før prøvetagning er alle filtre forpumpet, så vandvoluminet i filtterrør og slanger er udskiftet mindst fem gange. Dog er der ikke udtaget prøve fra boringen førend feltmålinger af O<sub>2</sub>-indhold, pH, elektrisk ledningsevne (EC) og temperatur i det oppumpede grundvand er konstant i mindst 10 minutter.

### 3.2.3 Generelle forhold ved feltarbejdet

Med undtagelse af vandprøver udtaget fra de eksisterende indvindingsboringer er der ved prøvetagning udført en række feltanalyser af det oppumpede grundvand. Feltanalyser omfatter måling af  $O_2$ -indhold, pH, temperatur og EC i flowcelle.

Feltanalyserne omfatter endvidere bestemmelse af grundvandets alkalinitet ved Gran titrering (Stumm og Morgan, 1981) og spektrofotometrisk bestemmelse af indholdet af opløst Fe(II) i vandet (Stookey, 1970).

Vandprøver til analyse for grundvandets indhold af DOC er udtaget i sterile, evakuerede glas, mens øvrige vandprøver er udtaget i PE scintillationsvials.

Alle vandprøver er filtreret gennem et 0,2  $\mu\text{m}$  cellulose acetat (CA) filter, og en delprøve til bestemmelse af råvandets indhold af As(III) er efterfølgende filtreret gennem et As(V)-selektivt filter af aluminiumsilikat (Meng og Wang, 1998).

Vandprøver til efterfølgende analyse for indhold af As(III), As-tot og kationer (inklusive sporelementer som nikkel) er konserveret med 0,5 % (v/v) suprapur 16 N  $\text{HNO}_3$  og opbevaret i køleskab ved 7 °C sammen med vandprøver til DOC-analyse indtil analyse er foretaget i laboratoriet.

Vandprøver til efterfølgende analyse for indhold af anioner er konserveret ved frysning ved hver feltdags afslutning.

## 3.3 Laboratoriearbejde

Der er i undersøgelsen udført to typer af laboratoriearbejde. Med henblik på at undersøge muligheden for at udvikle et generelt operationelt koncept til vurdering af naturlig udvaskning af arsen fra danske grundvandssedimenter er der udført en række detaljerede laboratoriestudier. Derudover er der udført standard laboratorieanalyser. De to typer af laboratoriearbejde beskrives i de efterfølgende afsnit.

### 3.3.1 Udvikling af udvaskningskoncept

Der er i dette projekt taget udgangspunkt i et sekventielt udvaskningskoncept udarbejdet af Wenzel et al. (2001), som senere er videreudviklet af Postma et al. (2007). Wenzel et al. (2001) har i en række detaljerede forsøg sammenlignet forskellige ekstraktanter med henblik på at finde den mest optimale metodik i forbindelse med studier af arsens grundvandsgeoemi. I det efterfølgende beskrives fremgangsmåden ved anvendelse af konceptet, der er udviklet af Postma et al. (2007), mens modifikationer samt muligheder og begrænsninger ved det endelige koncept beskrives i afsnit 4.5.

Til udviklingen af udvaskningskonceptet i dette projekt er der anvendt fire sedimentprøver fra feltlokaliteten til Vandpuljens samarbejdsprojekt ved Nr. Åby, hvor der er observeret arsenindhold i et grundvandsmagasin af smeltevandssand på op til 40  $\mu\text{g/l}$  (Larsen et al., 2009). Sedi-

mentprøverne udgør to prøver fra det lag af moræneler, der overlejrer grundvandsmagasinet og to sandprøver fra selve grundvandsmagasinet. Enkelte karakteristika for de anvendte sedimentprøver er angivet i tabel 3.2.

Årsagen til, at der kun er medtaget sedimentprøver fra sand og ler og ikke kalk, er primært, at der først var kalkprøver tilgængelige fra en arsenholdig feltlokalitet sent i projektføreløbet. Dette giver naturligvis visse begrænsninger – særligt i forhold til at udvikle en metode, der kan anvendes til at vurdere karbonatbundne mængder arsen i kalkmagasiner. Det vurderes dog, at en lang række af erfaringerne fra forsøgene med sand og ler generelt kan overføres til kalkprøver. Dette diskuteres i øvrigt mere detaljeret i afsnit 4.5.

**Tabel 3.2:** Karakteristika for sedimentprøver fra Nørre Åby, der er anvendt til udvikling af udvaskningskoncept. Sedimentprøverne er udtaget i forbindelse med en undersøgelse af arsen i grundvandet på Fyn (Larsen et al., 2009).

Prøve ID	Litologi	Kote (m)	Kalkholdig	Vandinhold % (w/w)	Arsenkoncentration i porevand (µg/l)
1480_355	ML	-9,5	+	19,2	10-20*
1480_365	ML	-10,5	+	18,0	10-20*
1480_375	DS	-11,5	+	10,1	48-55**
1480_385	DS	-12,5	+	10,7	50-54**

\*Forventet koncentration baseret på analyse af ekstraheret porevand fra tilsvarende moræneler i kote 0-5 m.  
\*\*Baseret på analyse af grundvandsprøver fra multilevelsamplere installeret i den aktuelle dybde.

I det anvendte koncept foretages der en sekventiel ekstraktion af sedimentet i syv ekstraktionstrin og fire mellemliggende rensningstrin, som har til formål at kvantificere og associere sedimentbundne mængder arsen med særlige mineralfraktioner i sedimentet. I visse trin "vaskes" sedimentet i en ekstraktant mellem to mineral-specifikke ekstraktionstrin for at desorbere arsen, der eventuelt er resorberet til sedimentet ved det foregående ekstraktionstrin.

Følgende seks sedimentbundne fraktioner af arsen ønskes udvasket i den sekventielle ekstraktion:

- Ikke-specifikt sorberet arsen – det vil sige arsen, der relativt let kan desorberes ved forøgelse af koncentrationen af andre anioner i vandfasen
- Specifikt sorberet arsen – det vil sige arsen, der sidder bundet på overfladen af sedimentet, men som kræver desorption med en anden specifikt sorberende anion, som eksempelvis fosfat
- Arsen associeret med kalk i sedimentet
- Arsen associeret med Mn-oxider og amorfe samt relativt svagt krystalline Fe-oxider i sedimentet
- Arsen associeret med mere krystalline Fe-oxider i sedimentet
- Arsen associeret med pyrit og lerminerale i sedimentet

Den anvendte procedure ved den sekventielle ekstraktion er beskrevet i tabel 3.3

**Table 3.3:** Sekventiel ekstraktionsprocedure, der er anvendt som udgangspunkt for vurdering af muligheden for udvikling af en operationel ekstraktionsprocedure til danske sedimenter (Efter Postma et al., 2007).

Trin	Ønsket fraktion af sedimentbundet As	Ekstraktant	Fysiske forhold	S:V	Rensetrin
1	Ikke-specifikt sorberet As	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 timer rystebord, 20 °C	1:25	Intet
2	Specifikt sorberet As	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	16 timer rystebord, 20 °C	1:25	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , S:V 1:12,5, 4 timer rystebord, 20 °C
3a	Kalk associeret As	1 M NaOAc + HOAc, pH 5	6 timer rystebord, 20 °C	1:25	1 M NaOAc + HOAc, pH 5, S:V 1:25, 4 timer rystebord, 20 °C
3b	Resorberet As fra karbonater	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4 timer rystebord, 20 °C	1:25	Intet
4	As associeret med Mn-oxider og amorfe hydroxider	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalate, pH 3,25	4 timer rystebord, 20 °C i mørke	1:25	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalate; pH 3,25; S:V 1:12,5; 10 min rystebord, 20 °C
5	As associeret med krystalline Fe-hydroxider	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalate + 0,1 M ascorbinsyre, pH 3,25	30 min vandbad, 96 ±3 °C i mørke	1:25	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalate + 0,1 M ascorbinsyre; pH 3,25; S:V 1:12,5; 10 min rystebord, 20 °C
6	As associeret med pyrit og ler	16 N HNO <sub>3</sub> (65%)	Autoclave, 45 min ved 110 °C	1:25	

S:V-forhold angiver sediment:væskeforholdet i [g]:[ml]

Ekstraktionerne er udført i polypropylen (PP) centrifugeglas, som efter hvert ekstraktions- eller rensningstrin er centrifugeret i 10 min ved 12.000 omdr/min. Supernatanten er efter centrifugering fjernet enten ved dekantering (lerprøver) eller ved anvendelse af en 60 ml steril PP-sprøjte (sandprøver) og efterfølgende filtreret gennem et 0,2 µm CA filter. De filtrerede prøver er analyseret for indhold af As-tot samt efter ekstraktionsskridt 5 og 6 for Fe-tot. Prøver til kemisk analyse er konserveret med 0,5 % (v/v) 16 N suprapur HNO<sub>3</sub> umiddelbart efter filtrering.

Sedimentprøvernes naturlige vandindhold er endvidere bestemt ved vejning af prøven før og efter opvarmning til 105 °C i 24 timer.

Arsenanalyser er udført på grafitovn (GFAAS) med en Pd-modifier (1 ml 10 g/l Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 2 ml MilliQ vand) tilsat prøven. Til sammenligning er enkelte arsenanalyser også udført med ICP-OES. Analyser for indhold af Fe er udført med atomabsorption (AAS).

### 3.3.2 Øvrigt laboratoriearbejde

Udover de kemiske analyser på ekstrakter fra den sekventielle ekstraktion er der i laboratoriet udført vandkemiske analyser på vandprøver fra feltlokaliteten ved Køge.

Vandprøvernes indhold af diverse kationer (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ni) er i disse vandprøver bestemt med ICP-OES, mens indhold af As-tot og As(III) er bestemt på GFAAS ved tilsætning af Pd-modifier (jf. afsnit 3.2.1).

Analyse for indhold af anioner er udført ionkromatografisk på HPLC-udstyr.

Analyser for grundvandets indhold af DOC er udført på en Liquid-TOC Analyser ved forbrænding og IR-detektion.



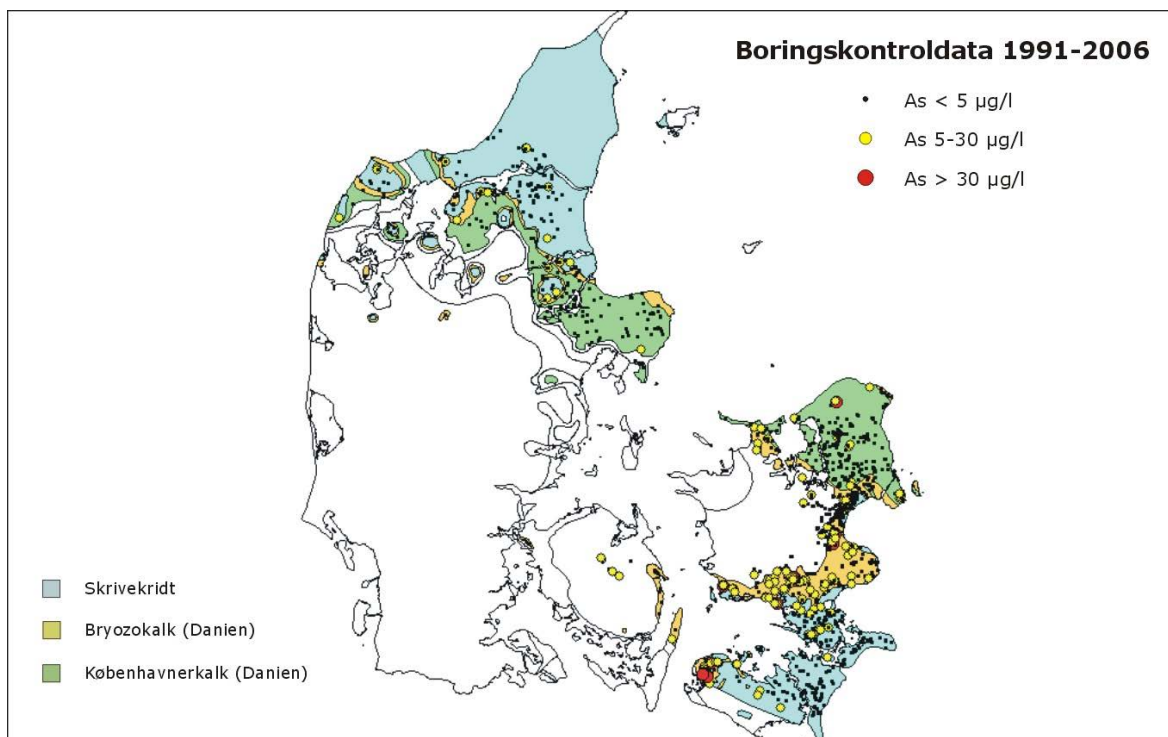
## 4. Projektets resultater

I dette kapitel præsenteres indledningsvist en oversigt, der beskriver fordelingen af arsen i kalkmagasinerne i Danmark, samt i hvilke vandtyper høje koncentrationer af arsen fortrinsvist optræder. Herefter gives en mere detaljeret oversigt med hensyn til forholdene på den sydlige del af Sjælland, hvor der er gennemført undersøgelser i forbindelse med dette projekt. Resultaterne af de felt- og laboratorieundersøgelser, der er gennemført ved Køge, beskrives for at opnå en forbedret forståelse af forekomsten af arsen i kalkmagasinerne, og der gives en kort præsentation af en undersøgelse gennemført ved Faxe By. Resultaterne fra undersøgelserne ved Køge og Faxe sammenstilles herefter i en konceptuel model for dannelse af arsen i kalkmagasinerne på Sjælland. Sidst i kapitlet præsenteres resultatet af de forsøg, der er udført med henblik på at udvikle et generelt udvaskningskoncept for karakterisering og risikovurdering i forhold til udvaskning af arsen fra danske sedimenter til grundvandet.

### 4.1 Arsen i kalkmagasiner i Danmark

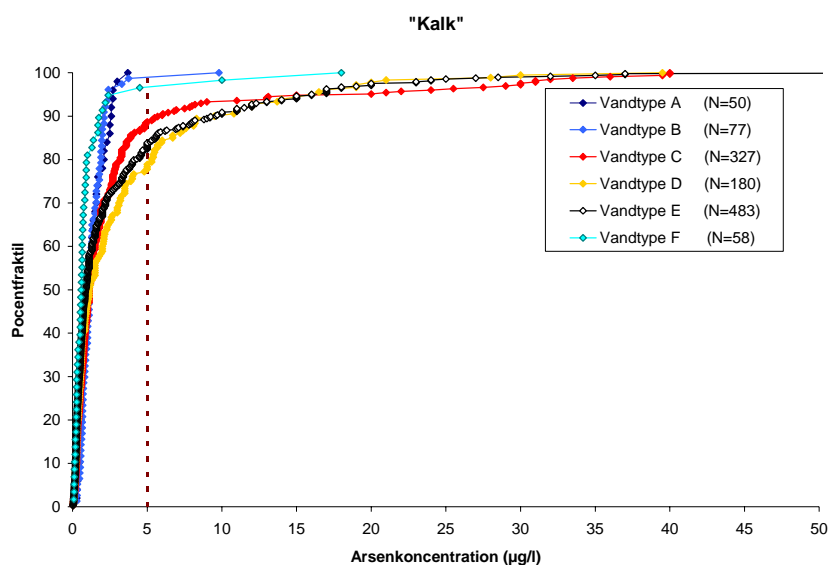
I GEUS Jupiter-database var der på tidspunktet for opstarten af dette projekt 5183 datasæt fra indvindingsboringer, hvor der forelå oplysninger råvandets indhold af arsen. I den gennemførte søgning i Jupiter-databasen indgår 1340 analyser, hvor der i kalkmagasinerne er påvist koncentrationer af arsen over rapporterede detektionsgrænser fra laboratorierne. I alt 86 % (1152 analyser) af disse analyser indeholdte arsen i koncentrationer under 5 µg/l, i 7 % (94 analyser) var arsen tilstede i koncentrationer mellem 5 µg/l og 10 µg/l, i 4 % (54 analyser) var indholdet mellem 10 µg/l og 20 µg/l As, 2 % (27 analyser) havde mellem 20 µg/l og 30 µg/l As og endelig var der i 1 % (13 analyser) over 30 µg/l As. Den geografiske fordeling af borerne, hvorfra de 1340 vandprøver er udtaget, fremgår af figur 4.1. De højeste koncentrationer af arsen i kalkmagasinerne findes: i den nordvestlige del af Lolland, i Sydsjælland, på halvøen Stevns samt enkelte steder i Køge Bugt. På Falster, på Møn, i Nordsjælland og i Jylland forekommer der enkelte steder koncentrationer af arsen over 5 µg/l, men generelt indeholder råvandet fra kalken her sjældent koncentrationer af arsen over 5 µg/l.

Det forhold, at der kun optræder høje koncentrationer af arsen i en del af kalkbjergarternes udbredelsesområder i landet, må forklares med specifikke geokemiske eller hydrogeologiske forhold i dæklagene over kalken i disse områder. Hvis mineralogiske forhold i kalkbjergarterne alene var kilden til de høje indhold af arsen i grundvandet, skulle man forvente at høje koncentrationer af arsen optrådte overalt i kalken. Dette er ikke tilfældet - således ses mange steder i Sydsjælland høje koncentrationer af arsen, mens dette sjældent ses i Nordsjælland, og fra begge disse områder indvindes grundvand fra samme type af kalkmagasiner og med nogenlunde ens øvrig vandkemi. I figur 4.2 er vist fordelingen af arsenindhold i kalkmagasiner på de i tabel 3.1 definerede vandtyper. Det ses, at der kun i få tilfælde forekommer høje indhold af arsen, hvor grundvandet i kalken indeholder ilt eller nitrat (Vandtype A og B). Det synes således at være en forudsætning for tilstedeværelsen af høje koncentrationer af arsen i grundvandet, at det skal være så reducerede forhold, at der ikke optræder ilt og nitrat i vandet. Høje koncentrationer af arsen i kalkmagasinerne optræder især i forbindelse med vandtyperne C, D og E.



Figur 4.1: Geografisk fordeling af boringer, hvor filterindtaget findes i magasintypen "kalk", og hvori der er målt et indhold af arsen i råvandet. For yderligere beskrivelse af data behandling, se tekst.

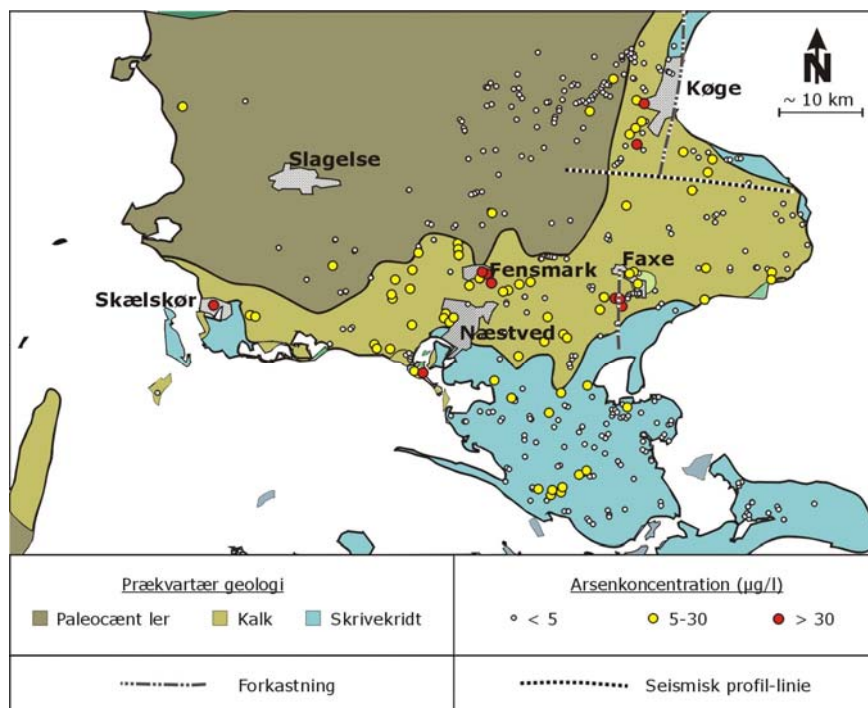
Disse vandtyper inkluderer svagt til stærkt reducerede vand, hvor der dog ikke er tegn på en betydelig reduktion af sulfat. Dette indikerer, at reduktion og opløsning af arsenholdige jernoxider mange steder er en væsentlig kilde til arsen i grundvandet, idet grundvandet under påvirkning af denne proces tilføres såvel jern som arsen. Under meget stærkt reducerende forhold, hvor der findes høje koncentrationer af svovlbrinte og lave koncentrationer af sulfat, hvilket er tegn på sulfatreduktion i vandet, optræder der ikke høje indhold af arsen i grundvandet (Vandtype F, figur 4.2). Dette kan skyldes, at arsen i sådanne grundvandsmagasiner immobiliseres ved udfældning med sulfidminerale som eksempelvis pyrit  $[FeS_2]$ .



Figur 4.2: Fordeling af arsen i de seks definerede vandtyper. Med hensyn til vandtypernes sammensætning, henvises til tabel 3.1.

Som omtalt er der i kalkmagasiner især påvist høje koncentrationer i kalken på Lolland og på Sydsjælland. De højeste koncentrationer er på Lolland set ved Nakskovs vandforsyning (Storstrøms Amt, 2006), hvor der i Skrivekridt er påvist koncentrationer omkring 30-35 µg/l i hele det prøvetagede interval af Skrivekridt på ca. 30 m. Fordelingen af arsenen i den sydlige del af Sjælland, fremgår af figur 4.3. Hvor Skrivekridtet udgør den prækvartære overflade, findes en reduceret vandtype, hvor koncentrationerne af reduceret jern typisk er 1-2 mg/l, grundvandet indhold af sulfat er under 10 mg/l og NVOC optræder i koncentrationer på omkring 3-4 mg/l i oppumpet grundvand. I kalkmagasiner, med indvinding fra Skrivekridt, er der i syv indvindingsboringer nord for Vordingborg påvist koncentrationer af arsen på 10-15 µg/l i råvandet. I den nordlige del af Sydsjælland, hvor der findes Skrivekridt under de glaciale aflejringer, mellem Præstø Fjord og Dybsø Fjord, er der i fem boringer påvist mellem 10 og 20 µg/l, og i én enkelt boring er der i én analyse påvist 53 µg/l.

I området, hvor Danienkalk udgør prækvartæret umiddelbart vest for Køge, optræder ligeledes en reduceret vandtype med koncentrationer af arsen, der typisk er mellem 5 µg/l og 30 µg/l og maksimale koncentrationer på omkring 50 µg/l. Forholdene ved Køge og Faxe vil blive omtalt mere uddybende i de følgende afsnit. Fra halvøen Stevns over Faxe By og videre til Næstved/Fensmark findes en række boringer med koncentrationer af arsen på mellem 5 µg/l og 30 µg/l. De højeste indhold af arsen er fundet ved Faxe By, hvor der i tre boringer er påvist op til 93 µg/l (Faxe Vandværk, 2008). Ved Fensmark oppumpes der grundvand fra et magasin bestående af smeltevandssand og Danienkalk, og der er her fundet arsen i koncentrationer omkring 40 µg/l (Jessen et al., 2005). Ved Skælskør er der i råvandet fra indvindingsboringer fundet koncentrationer af arsen mellem 5 µg/l og 30 µg/l samt i et enkelt tilfælde indhold over 30 µg/l.



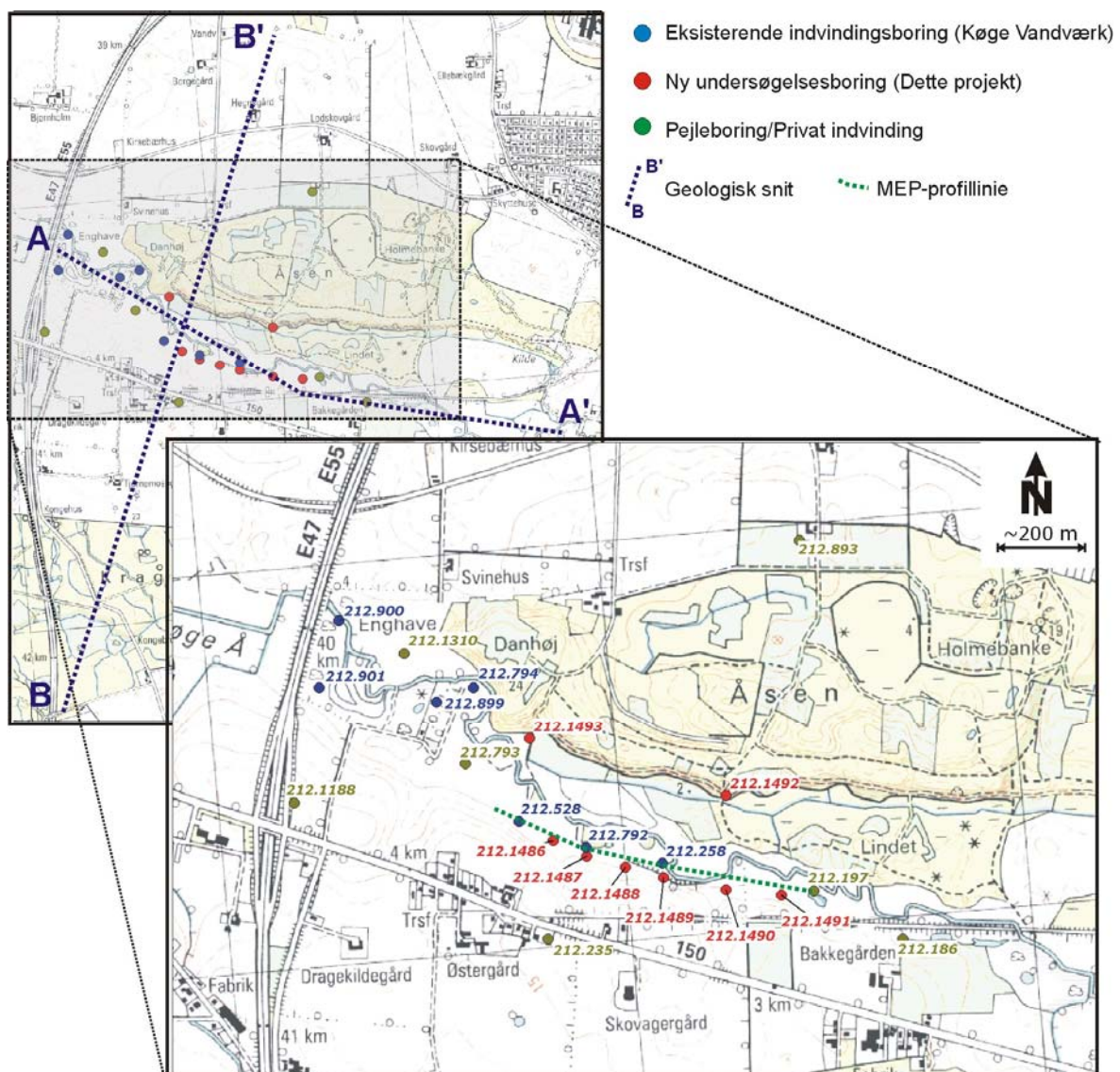
**Figur 4.3:** Koncentrationen af arsenen i indvindingsboringer i Sydsjælland og fordelingen af de prækvartære formationer i prækvartær overfladen. Data er fra projektdatabasen (Jupiter-databasen) suppleret med nye data fra Faxe området (Faxe Vandværk, 2008).

## 4.2 Arsen i et kalkmagasin ved Køge

Som beskrevet i afsnit 3.2 er projektets feltlokalitet beliggende ved Køge Vandværks kildeplads i Køge ådal, syd for Køge Ås (jf. figur 3.1).

### 4.2.1 De geologiske forhold ved Køge kildeplads

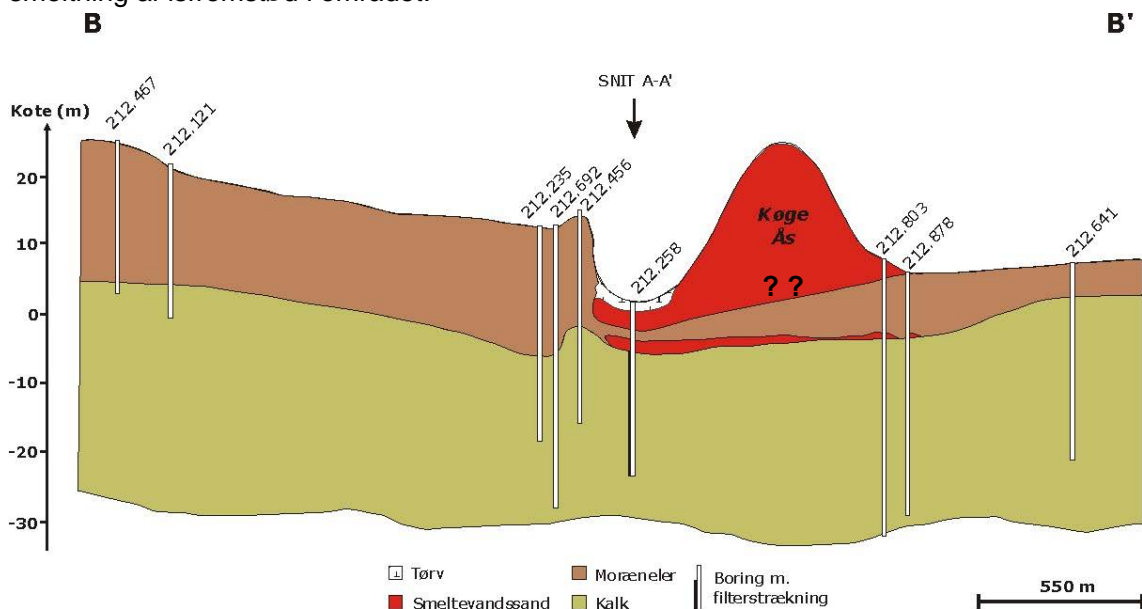
Køge Vandforsynings borerer er placeret i Køge ådal, der i området har en vest-nordvestlig til øst-sydøstlig orientering, figur 4.4.



**Figur 4.4:** Overblik af feltlokaliteten ved Køge Vandværks kildeplads med placering af vandindvindingsboringer (blå signatur), private boringer og pejleboringer (grønne) og nye undersøgelsesboringer (rød signatur) samt profilinier for geologiske snit og MEP-profil.



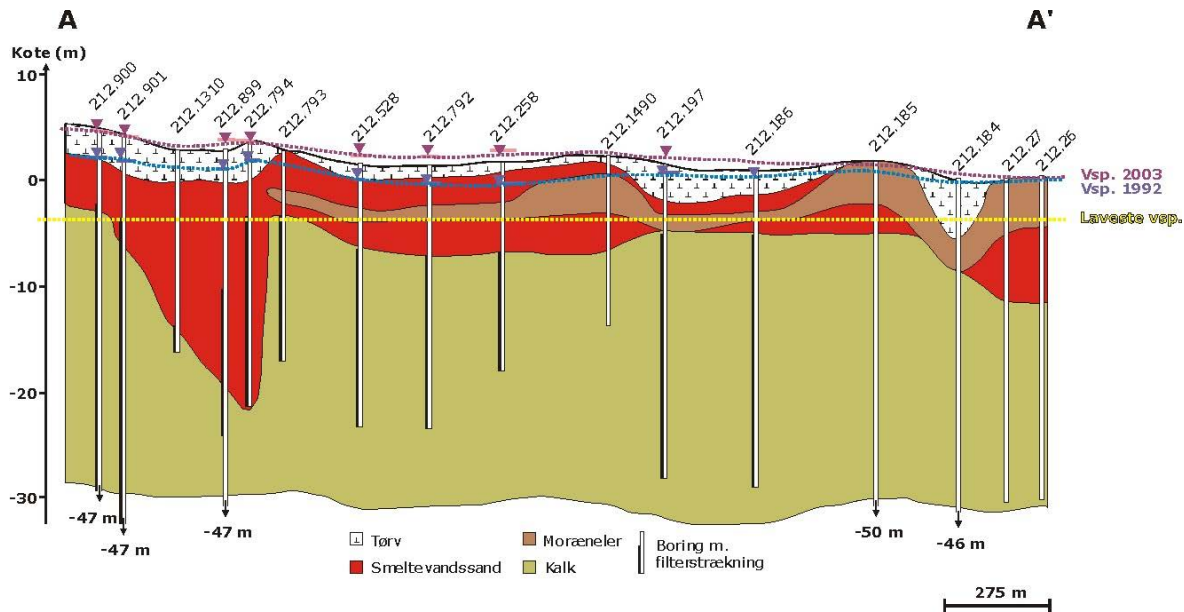
Umiddelbart nord for ådalen findes Køge Ås, der har et topografisk højdepunkt omkring kote +25 m (jf. figur 4.5). Til sammenligning er terrænkoten i ådalen generelt mellem kote +2 m og +4 m. Umiddelbart syd for ådalen stiger terrænkoten også stejlt til omkring kote ca. +14 m, hvorefter der ses en mere jævn stigning af terrænet til mellem kote + 20 m og + 25 m i en afstand af 1-2 km syd for ådalen (jf. figur 4.5). Ådalen er således formentlig en tidligere smeltevandsdal, der oprindeligt er dannet ved erosion i de glaciale aflejringer i forbindelse med afsmeltning af isfremstød i området.



**Figur 4.5:** Geologisk snit B-B' på tværs af ådalen til Køge Å. Jf. figur 4.4 for placering og orientering af snittet.

Syd for ådalen overlejres kalken hovedsageligt af op til 20 m moræneler (jf. figur 4.5), og der ses i dette område ikke lag af smeltevandssand med væsentlig udbredelse eller mægtighed. Nord for ådalen findes, som beskrevet Køge Ås, der formentlig i store dele udgøres af smeltevandssand. Dette er dog ikke verificeret ved borer (jf. figur 4.5). Som det er angivet i figur 4.5 er kalken nord for Køge Ås generelt overlejret af et lag af moræneler på 6-10 m i mægtighed. Særligt mod øst findes der dog også lag af smeltevandssand på op til 6 m i mægtighed indlejret mellem kalken og det terrænnære lag af moræneler. Hvorvidt lagene af moræneler henholdsvis nord og syd for Køge Ås er sammenhængende, er uvist (jf. figur 4.5).

I området findes overfladen af den underliggende Danienskalk generelt mellem kote + 4 m og kote - 2 m, men enkelte steder findes sandede sedimenter fra smeltevandsfloder, der har eroderet nu begravede dale i kalkoverfladen. Dette ses eksempelvis i den vestlige del af kildepladsen, hvor der er en begravede dal, og toppen af kalken findes så dybt som i kote - 20 m (jf. figur 4.6). Langs Køge Ås overlejres kalken i ådalen af kvartære aflejringer, der generelt har en mægtighed på op til 8 m (jf. figur 4.6). De kvartære aflejringer udgøres nederst af ca. 2-4 m smeltevandssand, som overlejres af 2-3 m moræneler. Overlejret laget af moræneler findes igen et lag af smeltevandssand med mægtigheder mellem 1 m og 3 m. Vest for Køge Ås, hvor den begravede dal ses, overlejres kalken udelukkende af smeltevandssand, og i dette område ses således ikke moræneler i de kvartære aflejringer. Øverst i ådalen findes postglaciale aflejringer af tørv og gytje med mægtigheder på op til 3 m.



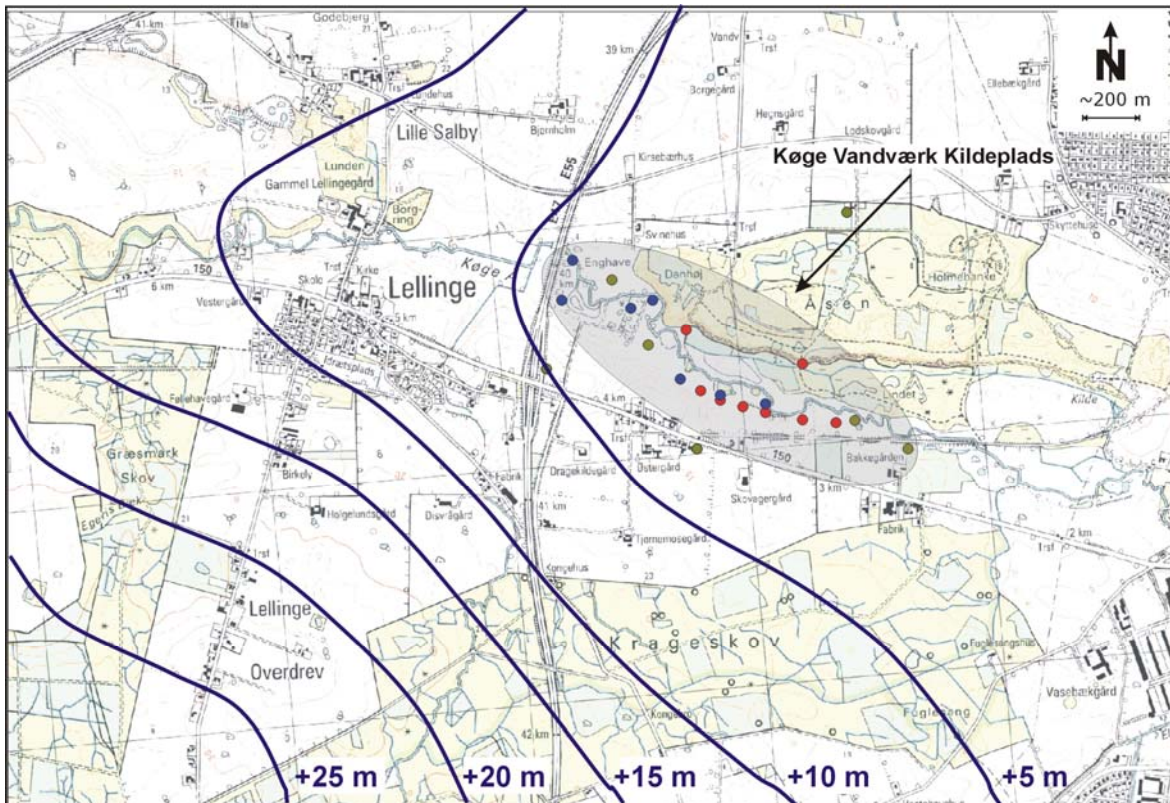
Figur 4.6: Geologisk snit A-A' på langs af ådalen til Køge Å. Jf. figur 4.4 for placering og orientering af snittet.

#### 4.2.2 Hydrogeologiske forhold vest for Køge

I størstedelen af oplandet til Køge Vandforsynings boringer udgøres grundvandsmagasinet af Danienkalken og stedvist tillige af overlejrende, sandede aflejringer. Især i den vestligste del af oplandet findes smeltevandssand direkte overlejrende kalken, og her er disse sedimenter en del af grundvandsmagasinet. I den vestligste del af oplandet oppumpes der også grundvand fra Paleocæne sandede og kalkholdige lag, der overlejrer Danienkalken. Ved Køge Vandværks kildeplads er magasinet nu artesisk, men der har tidligere i perioder med en større oppumpning været frit vandspejl i magasinet. I den vestlige del af oplandet er der også i dag frit vandspejl i magasinet (jf. figur 4.6).

Den regionale grundvandsstrømning i Danienkalken er overordnet mod øst (jf. figur 4.7), og i kildepladsens boringer står ro-vandspejlet nu omkring kote +4 m, hvilket er tæt på terrænet i ådalen. Det fremgår af potentialekortet, at størstedelen af grundvandsstrømningen til Køge Vandværks kildepladsboringer kommer fra kalken mod syd og vest.

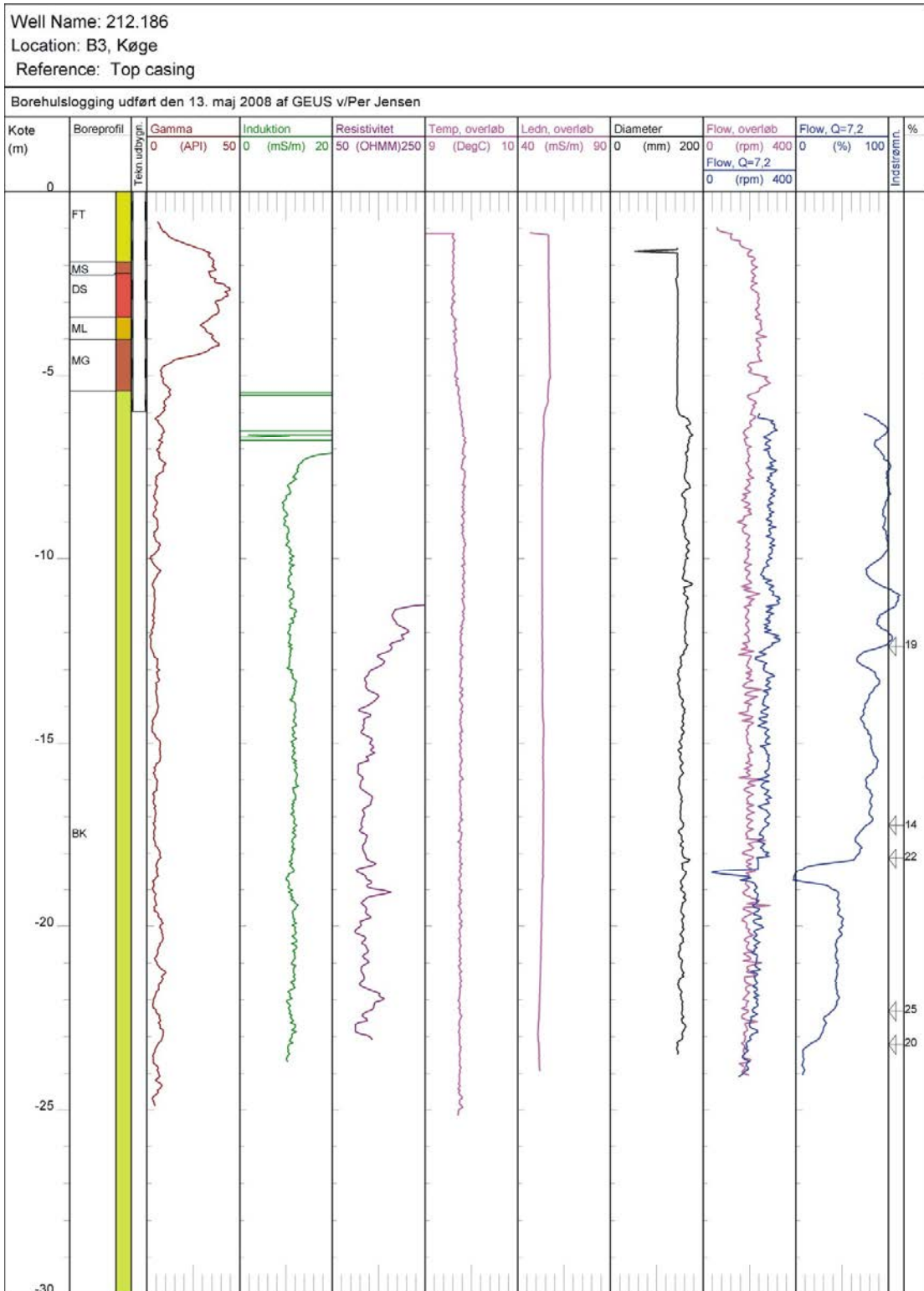
Der indvindes i dag en vandmængde på ca. 1 million m<sup>3</sup>/år fra kildepladsen, men der har tidligere været indvundet væsentligt større mængder grundvand (personlig meddelelse, Jan Jakobik, Køge Vandværk). Det har ikke været muligt at fremskaffe historiske pejledata for området, men data fra Jupiter databasen indikerer, at vandspejlet i 1970'erne visse steder på kildepladsen har stået så lavt som i kote - 3 m (jf. figur 4.6). Disse oplysninger stemmer overens med observationer om tørlægning af Køge ådal i midten af 1970'erne (personlig meddelelse, Jan Jakobik, Køge Vandværk). I 1990'erne har vandspejlet været væsentligt højere (jf. figur 4.6), og de seneste 5-10 år har vandspejlet flere steder i ådalen været over terræn om vinteren og i foråret. I den nuværende hydrogeologiske situation udgør ådalen således et udstrømningsområde, og der forekommer jævnlige oversvømmelser af de postglaciale aflejringer i ådalen. Køge Å har således udviklet sig fra at være et vandløb der fødte grundvandsmagasinet, til at være et vandløb, der har en grundvandstilstrømning, i hvert fald i vinterhalvåret



**Figur 4.7:** Hydraulisk potentiale i 2003 kalkmagasinet i oplandet til Køge vandforsyning. (Modificeret fra Københavns Energi, 2006).

I perioder, hvor vandspejlet har stået lavere end nu, har der formentlig været mulighed for advektiv gastransport (barometerånding) i den umættede zone under laget af moræneler ved kildepladsen og deraf følgende oxidation af pyrit og frigivelse af arsen, nikkel og sulfat (Jensen et al., 2003). Såfremt der stadigvæk findes pyrit i de glaciære, og særligt de postglaciære aflejringer i ådalen, må det formodes, at der stadig foregår pyritoxidation, især hvor disse aflejringer er umættede. Da tilstedeværelse af forhøjede indhold af nikkel i grundvandet er en god indikator for aktuel eller tidligere pyritoxidation i et område, er der i denne undersøgelse indtaget vandets indhold af nikkel, for dermed at sandsynliggøre om kilden til arsen i grundvandet er pyrit.

På kildepladsen er der udført geofysisk borehulslogging i borerne 212.186 og 212.197 (for borerne lokaliserings se figur 4.4), hvorfra der ikke længere foretages indvinding. Boring 212.197 er sammenfaldet 13 m under toppen af kalkens overflade, og der er derfor begrænsede oplysninger om de geologiske forhold ved denne boring. Resultaterne af den geofysiske logning i boring 212.186 fremgår af figur 4.8. Boringen har et jernforerør ned til 6.5 m under terræn, hvilket er omkring 1 m nede i kalken. Herunder er boringen åben, med en borediameter på omkring 180 mm. Den rapporterede geologiske sammensætning af de glaciære lag fra den oprindelige borerapport kan bekræftes med gamma-log målingerne, idet der ses tørvelag ned til omkring 2,5 m.u.t., og herunder ses en glacial sekvens, der er domineret af lerede aflejringer men med indslag af sandlag.



**Figur 4.8:** Resultater af geofysisk borehulslogging og prøvetagning i boring 212.186. Koncentrationer af arsen ved den fluxintegrede prøvetagning er angivet.



I Danienkalken viser gamma-loggen en tilnærmelsesvist konstant naturlig stråling på 5-10 API. Den målte elektriske modstand i kalken er fra 130 til 170 ohmm, hvor de lave værdier repræsenterer rene kalklag og de højere modstande repræsenterer flintlag og mere hærdnede kalkenheder (Klitten og Wittrup, 2006).

Flow-loggen i boring 212.186 viser, at der i de øverste gennemborede 20 m af Danienkalken er indstrømning ned til omkring 23 m.u.t. Den første betydelige vandførende sprække i kalken, med 19 % af den samlede vandtilstrømning til boringen, forekommer 7 m under toppen af kalken. Fra to sprækker 12-13 m under kalkoverfladen indstrømmer tilsammen 36 % af boringens samlede tilstrømning, og fra to sprækker omkring 17-18 m nede i kalken strømmer de sidste 45 % af den oppumpede vandmængde ind i boringen.

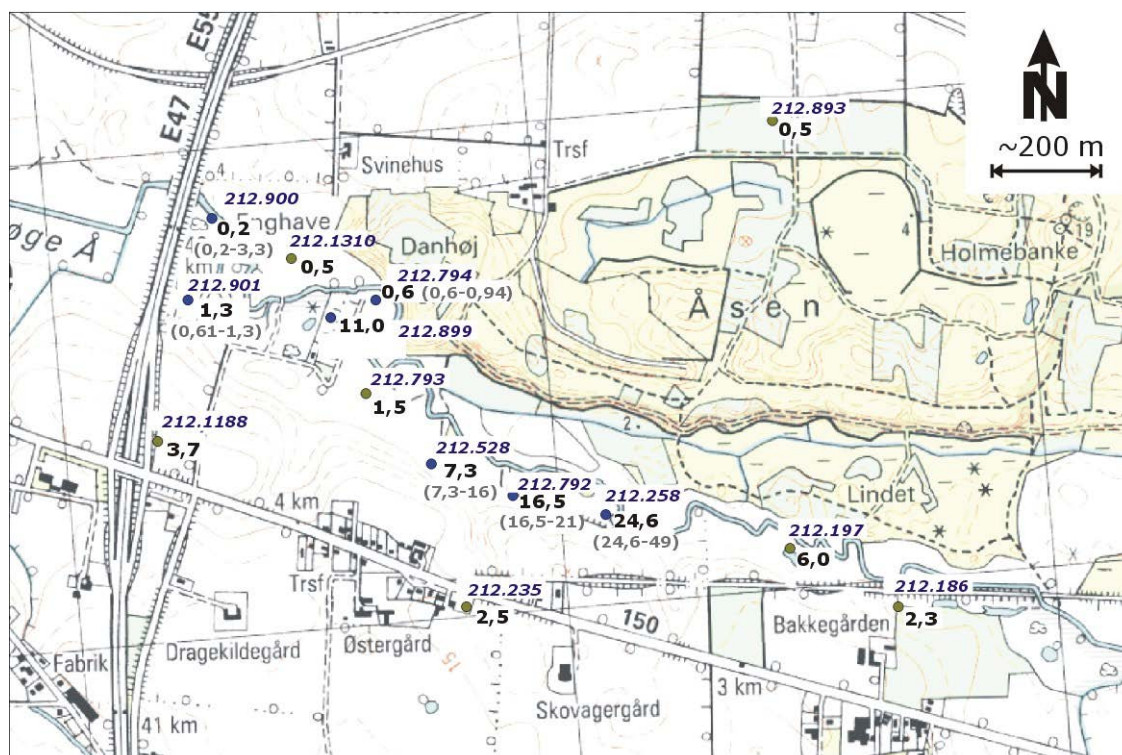
I de to tidligere vandforsyningsboringer er der endvidere udtaget flux-integrerede vandprøver, for derved at undersøge, om der i kalkmagasinet er en lagdelt vandkemi. I boring 212.197, der som omtalt er sammenfaldet fra 13 m ned i kalken, er der i fire vandprøver udtaget fra 6,0 til 13,5 m.u.t. påvist sammen koncentration af arsen på omkring 6 µg/l. I boring 212.186 er der udtaget vandprøver i dybderne 5 m.u.t., 16 m.u.t. og 22 m.u.t. Resultaterne fremgår af figur 4.8. Ved dybden på 5 m.u.t. er koncentrationen af arsen i boringen 2,3 µg/l, i dybden 6 m.u.t. er koncentrationen aftaget til 1,2 µg/l, og prøven fra 22 m.u.t. indeholder koncentrationer af arsen under detektionsværdien på 0,2 µg/l.

Resultaterne af den fluxintegrerede vandprøvetagning, indikerer således, at der ved Køge Vandværks kildeplads, tilsyneladende forekommer en vis lagdeling mht. arsenindholdet i grundvandet. Resultaterne indikerer endvidere, at de højeste arsenindhold ved boring 212.186 findes øverst i grundvandsmagasinet af kalk, mens der er lavere arsenindhold, jo dybere vandprøven er udtaget.

#### **4.2.3 Indledende feltundersøgelser**

Ved de indledende feltundersøgelser i området omkring kildepladsen er der udtaget vandprøver til analyse for arsen i boringer filtersat i kalkmagasinet. Der er udtaget vandprøver fra boringer i oplandet samt fra Køge Vandværks indvindingsboringer. Endvidere er der indhentet eksisterende grundvandskemiske data fra Jupiter databasen (jf. figur 4.9).

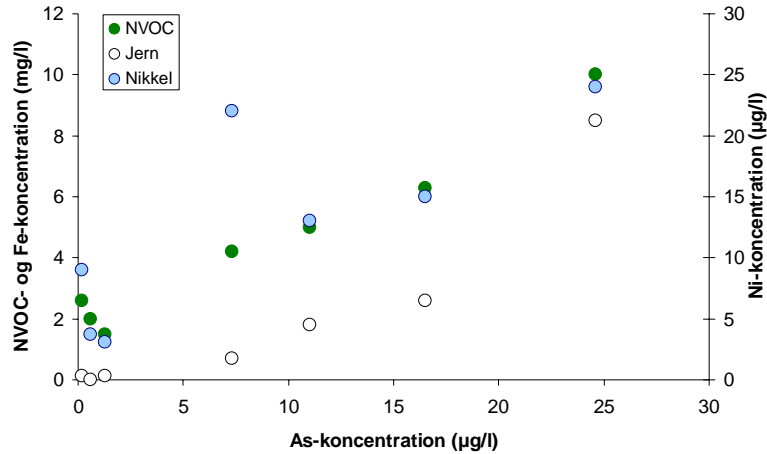
Som det ses af figur 4.9 indeholder grundvandet, der strømmer til kildepladsen fra vest, syd og nord, lave koncentrationer af arsen, idet den højeste koncentration er 3,7 µg/l i boring 212.1188 umiddelbart vest for kildepladsen. I boringerne 212.900 og 212.901, der er de vestligste af vandværkets indvindingsboringer, er der påvist et indhold af arsen på henholdsvis 0,2 og 1,3 µg/l. Boreprofilerne fra disse boringer viser, at grundvandstrømningen her må foregå i sandede og grusede aflejringer, der er aflejret direkte på kalken, samt i selve kalken (jf. figur 4.6), der her er gennemboret ned til 50 m.u.t. Undtagelsen for det generelt lave arsenindhold i grundvandet i den vestlige del af kildepladsen er boring 212.899, hvor koncentrationen af arsen siden 2004 har varieret mellem 10 µg/l og 14 µg/l.



**Figur 4.9:** Koncentrationen af arsen i indvindings- og pejleboringer i området ved Køge Vandværks kildeplads. Værdier angivet med fed typografi viser resultatet af den seneste analyse fra 2008. Værdier angivet i parentes viser variationen i samtlige analyser for arsen i hver boring. Alle koncentrationer er i µg/l. Data er indhentet fra GEUS's Jupiter database. De seneste analyser fra 2008 er udført i forbindelse med dette projekt. På baggrund af en sammenligning mellem Jupiter-data og analyseresultaterne fra dette projekt antages det, at der i Jupiter-databasen er sket en ombytning af borerne med DGU-Nr. 212.899 og 212.901. Denne ombytning af data er rettet i figur 4.9 og de efterfølgende figurer.

På kildepladsen findes de højeste koncentrationer af arsen i den centrale del, ved boring 212.258 og 212.792, hvor grundvandsmagasinet er artesisisk. Koncentrationerne af arsen i råvandet fra disse borer er henholdsvis mellem 25 og 49 µg/l og 17 og 21 µg/l. Denne observerede fordeling af arsen i kalken, samt lave koncentrationer i oplandet til kildepladsen, viser, at de høje koncentrationer af arsen nu dannes i selve ådalen, tæt på indvindingsboringerne i den centrale del af kildepladsen.

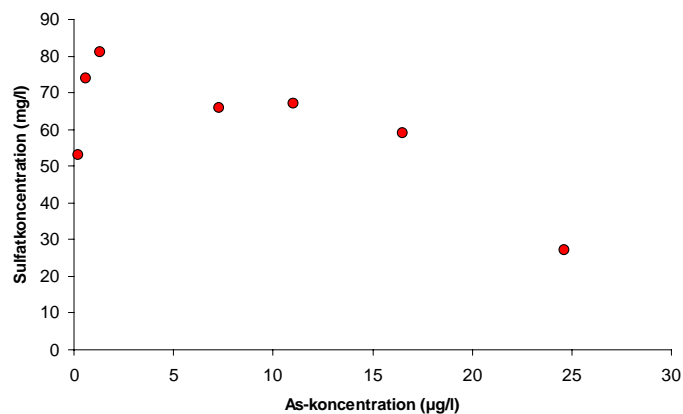
Andre grundvandskemiske parametre varierer også ved kildepladsen fra områder, hvor magasinet er enten frit eller artesisisk. I den vestlige del af kildepladsområdet ses således generelt højere indhold af sulfat og nitrat end i den centrale del af kildepladsen. Centralt på kildepladsen, hvor de høje arsenindhold kan konstateres, ses derimod væsentligt højere koncentrationer af både jern og NVOC, hvilket indikerer, at de høje arsenindhold er relateret til den mere reducerede vandtype i grundvandsmagasinet. Udvalgte analyseresultater fra boringskontrolundersøgelser fra Jupiter-databasen fra området ved Køge Kildeplads fremgår af figur 4.10.



**Figur 4.10:** Indholdet af arsen, nikkel, ferro jern og NVOC i råvandsprøver fra borerer på Køge Vandværks kildeplads. Fra GEUS Jupiterdatabasen. Analyserne dækker flere prøvetagningsdatoer (jf. tekst).

Det skal nævnes, at der i figur 4.10 er anvendt de seneste analyseværdier for hver af parametrene. Derudover er vandprøver fra borererne i de fleste tilfælde udtaget forskellige dage. Disse data er derfor behæftet med en vis usikkerhed, men på trods af denne usikkerhed synes der at være nogle klare sammenhænge i grundvandets kemiske sammensætning, idet stigende indhold af arsen i pumpevandet følges af stigende koncentrationer af både ferro jern, nikkel og organisk materiale, udtrykt ved NVOC. Dette kan forklares med en reduktiv opløsning af nikkel og arsenholdige jernoxider, under oxidation af organisk materiale (jf. reaktionsligning 4).

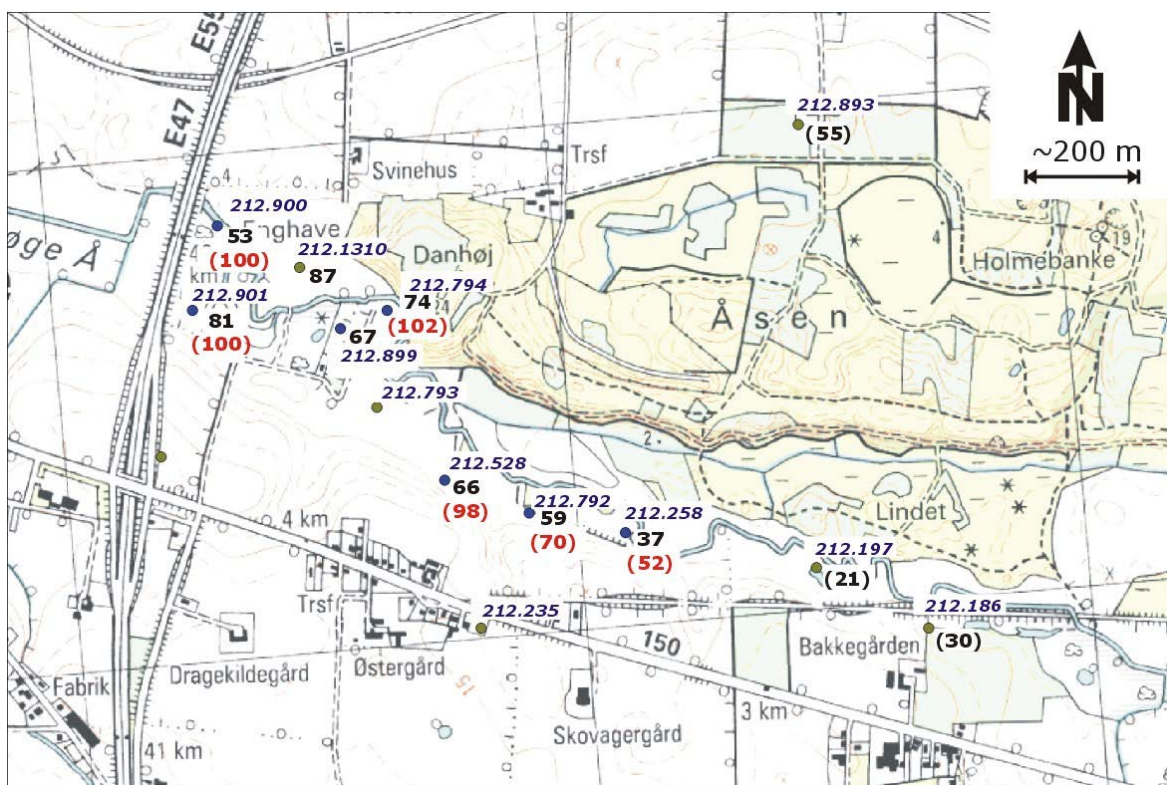
De geokemiske sammenhænge mellem arsen, nikkel og opløst jern i grundvandet, der er vist i figur 4.10, kan imidlertid også forklares med en ufuldstændig oxidation af pyrit (jf. reaktionsligning 1). Hvis denne proces var styrende for frigivelse af arsen til grundvandet, burde der imidlertid være en sammenhæng mellem arsen og sulfat, således at et stigende indhold af arsen blev ledsaget af en stigende koncentration af sulfat. Dette synes ikke at være tilfældet (jf. 4.11), idet det tværtimod ses, at der i vandprøver med de højeste koncentrationer af arsen optræder de laveste koncentrationer af sulfat. Dette viser, at de høje koncentrationer af arsen dannes under mere reducerede forhold, med stigende koncentrationer af opløst, reduceret jern, snarere end ved direkte oxidation af pyrit.



**Figur 4.11:** Samhørende indhold af arsen og sulfat i råvandsprøver fra borerer på Køge kildeplads. Fra GEUS Jupiterdatabasen. Analyserne dækker flere forskellige prøvetagningsdatoer (jf. tekst).

Ovenstående udelukker ikke, at den primære frigivelse af arsen er sket ved en oxidation af pyrit, da grundvandspejlet på kildepladsen var lavere end nu, men i så fald er frigjort arsen tilsyneladende bundet til jernoxider i de glaciale lag eller i toppen af kalken

Den geografiske fordeling af sulfat i grundvandet ved kildepladsen fremgår af figur 4.12., hvor koncentrationer med røde tal og i parentes angiver de tidligere højest målte koncentrationer, mens koncentrationer med sorte tal angiver seneste analyser. Det ses, at der i borerne i den vestlige del af kildepladsen tidligere har forekommet blandingskoncentrationer af sulfat i grundvandet på op til 102 mg/l. I borerne 212.900 og 212.901, hvor der som nævnt op-pumpes vand over et langt interval i kalken (40 m), har sulfat eksempelvis optrådt i koncentrationer på 100 mg/l. Her har der sandsynligvis været betydeligt højere koncentrationer af sulfat i den øverste del af kalken og i de overløjrede sandede og grusede sedimenter. I den centrale del af kildepladsen har der tidligere været blandingskoncentrationer på omkring 50 mg/l og 98 mg/l med en generel tendens til faldende koncentrationer mod øst. Denne fordeling af sulfat i grundvandet ved kildepladsen må forklares med en tidligere mere udbredt oxidation af pyrit i den vestlige del af kildepladsen, hvor magasinet har været frit, og en gradvis opblanding af denne oxiderede vandtype med mere reduceret vand i den østlige del af kildepladsen.



**Figur 4.12:** Indholdet af sulfat (mg/l) i råvandsprøver fra borer på og omkring Køge kildeplads. Fra GEUS Jupiterdatabasen. Røde tal i parentes angiver den højest målte sulfatkoncentration i en boring og sorte tal angiver resultatet af den nyeste analyse i en boring. For borer, hvor sulfatkoncentrationen er angivet med sort tal i parentes findes der kun én analyse af ældre dato – dvs. fra før 1950. Analyserne dækker flere forskellige prøvetagningsdatoer (jf. tekst).

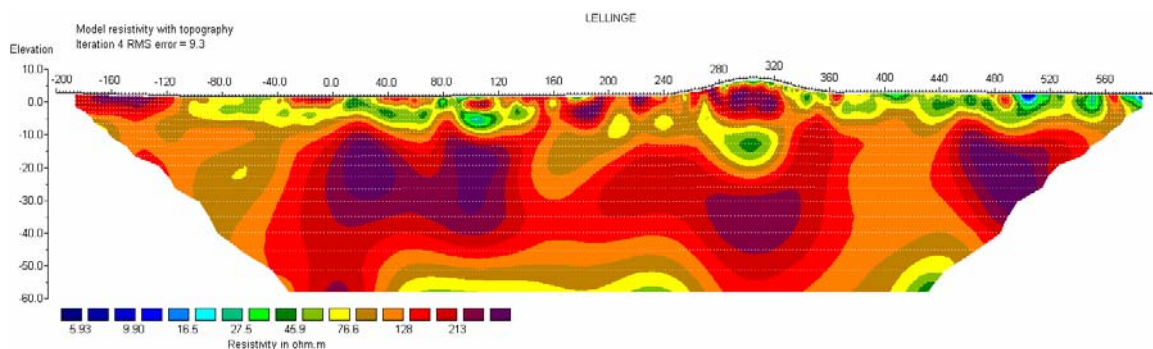


Resultaterne af de indledende feltundersøgelser ved Køge Vandværks kildeplads indikerer derfor en sammenhæng mellem de hydrogeologiske forhold ved kildepladsen og grundvandets kemiske sammensætning. Der er således en tendens til, at høje indhold af arsen findes centralt på kildepladsen, hvor grundvandet generelt er mere reduceret med høje koncentrationer af jern og NVOC, mens der i den vestlige del af kildepladsen ses en generelt mindre reduceret vandtype med højere indhold af sulfat og lavere jern-, NVOC- og arsenkoncentrationer. De høje koncentrationer af arsen synes at være knyttet til en reduktion af jern- og manganoxider, der indeholder både arsen og nikkel, samt tilstedeværelsen af væsentlige mængder organisk materiale, svarende til de høje NVOC-koncentrationer i den centrale del af kildepladsen. Den primære kilde til arsen kan have været pyrit, der blev oxideret, da grundvandspejlet stod lavere i magasinet. Resultaterne af de flux-integrerede prøver viser endvidere, at det arsenholdige grundvand formentlig findes i de øverste ca. 10 m af kalkmagasinet.

#### 4.2.4 Detaljerede feltundersøgelser ved Køge kildeplads

##### 4.2.4.1 De geologiske forhold

Med henblik på at undersøge de lokale geologiske forhold i ådalen, blev der opmålt et 800 m langt MEP profil. Profilet er opmålt i en tør periode i juli 2008. Lokaliseringen af profilet fremgår af figur 4.4, og resultaterne af opmålingerne fremgår af figur 4.13:



**Figur 4.13:** Opmålt MEP profil i Køge ådal. For lokalisering af profilet se figur 4.4.

På grundlag af geologisk information fra borerne i ådalen er det vist, at kalkoverfladen i ådalen træffes omkring kote -5 m. De geofysiske opmålinger viser, at der tæt på terræn er områder med høje elektriske modstande på op mod 250 ohmm og områder med elektriske modstande på mellem 40 og 80 ohmm. Områderne med høje elektriske modstande kan tolkes som hidrørende fra umættet tørv eller sand, mens områderne med de lave elektriske modstande kan tolkes som områder med moræneler og mættet sand. Den topografiske højderyg mellem 240 og 360 m i profilet er umættet sand, der er dannet som flydejordsdannelser i dalen. De lave modstande i dette område ned til kote -15 m, kan tolkes som moræneler i en erosionsstruktur i kalken.

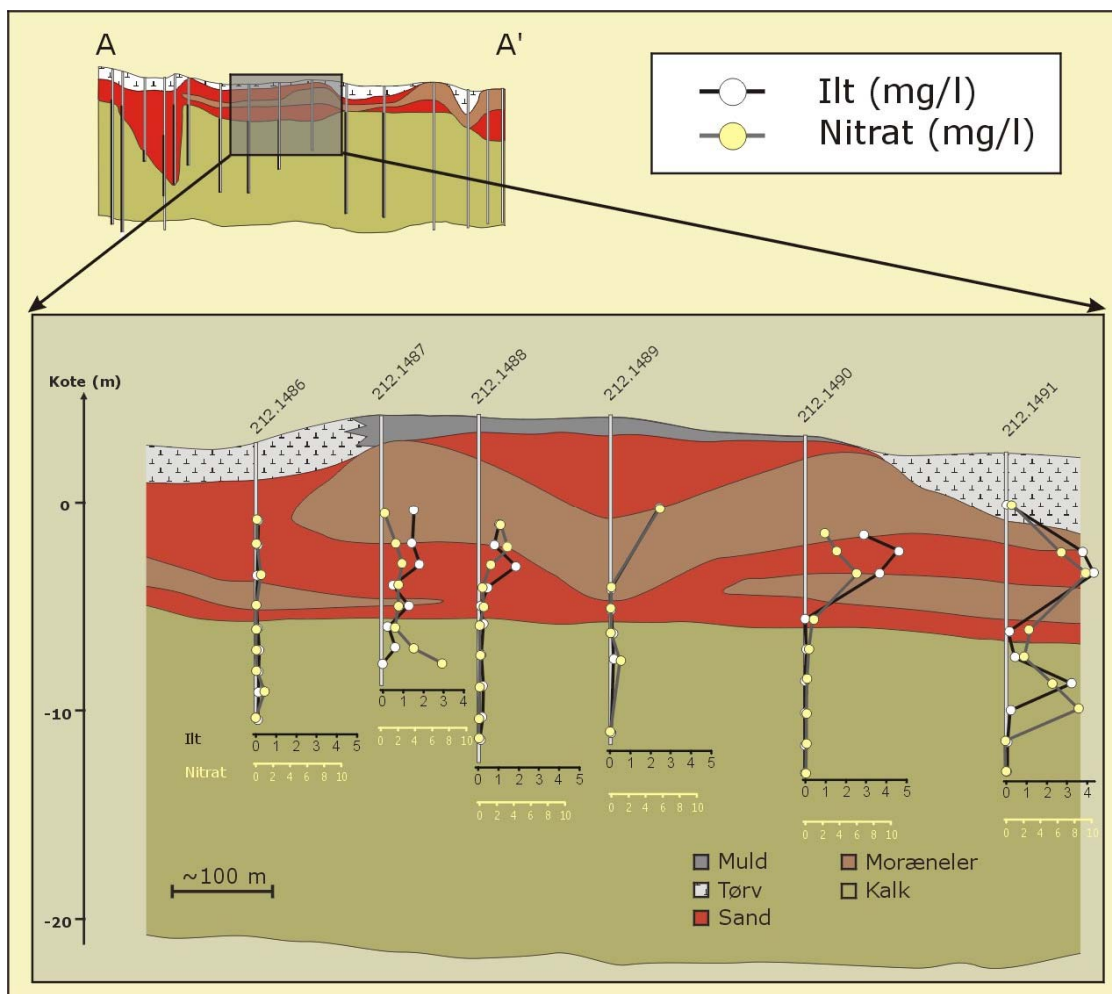
I kalken ses modstande fra omkring 80 ohmm til 250 ohmm, hvilket er af samme størrelse som bestemt ved geofysisk borehulslogging i boring 212.186 (jf. figur 4.8), og svarer til tidligere resultater fra Danienkalken (Klitten og Wittrup, 2006). De lave modstande kan tolkes som

modstande fra svagt cementerede kalkbænke, mens de høje elektriske modstande repræsenterer flintlag og mere hærdnede kalkbænke. Fra blotninger af Danienkalken i Karslunde Bruddet, ca. 15 km nord for Køge ådal, er det kendt, at Danienkalken danner banker, der typisk har en længde på 100 meter. Fordelingen af de elektriske modstande i Danienkalken kan forklares med bankedannelser i kalken, med højdepunkter mellem stationerne 40 til 80 og igen fra 440 til 520 meter i profilet.

#### 4.2.4.2 Grundvandsgeokemi på kildepladsen

##### Lokalisering af undersøgelsesboringer

Seks af de otte nye undersøgelsesboringer (fra 212.1486 til 212.1491) er placeret på en øst-vest gående transekt langs ådalen, og to af boringerne er placeret tæt på åsen (212.1492 og 212.1493) – jf. figur 4.4 og 4.14. Boring 212.1492 blev placeret tæt på Køge Ås, med det formål at undersøge, om lagene i åsen udgør en særlig kilde til arsen. Boring 212.1493 er placeret i et område med tørveaflejringer, med det formål at undersøge, om der er en særlig stor udvaskning af arsen fra denne type aflejringer. Resultater fra disse boringer viser, at der ikke forekommer høje koncentrationer af arsen ved Køge Ås, eller direkte under tørveaflejringerne, og disse resultater vil derfor ikke blive omtalt yderligere. Vandkemiske resultater fra boring 212.1492 og 212.1493 findes i bilag 1 og 2.

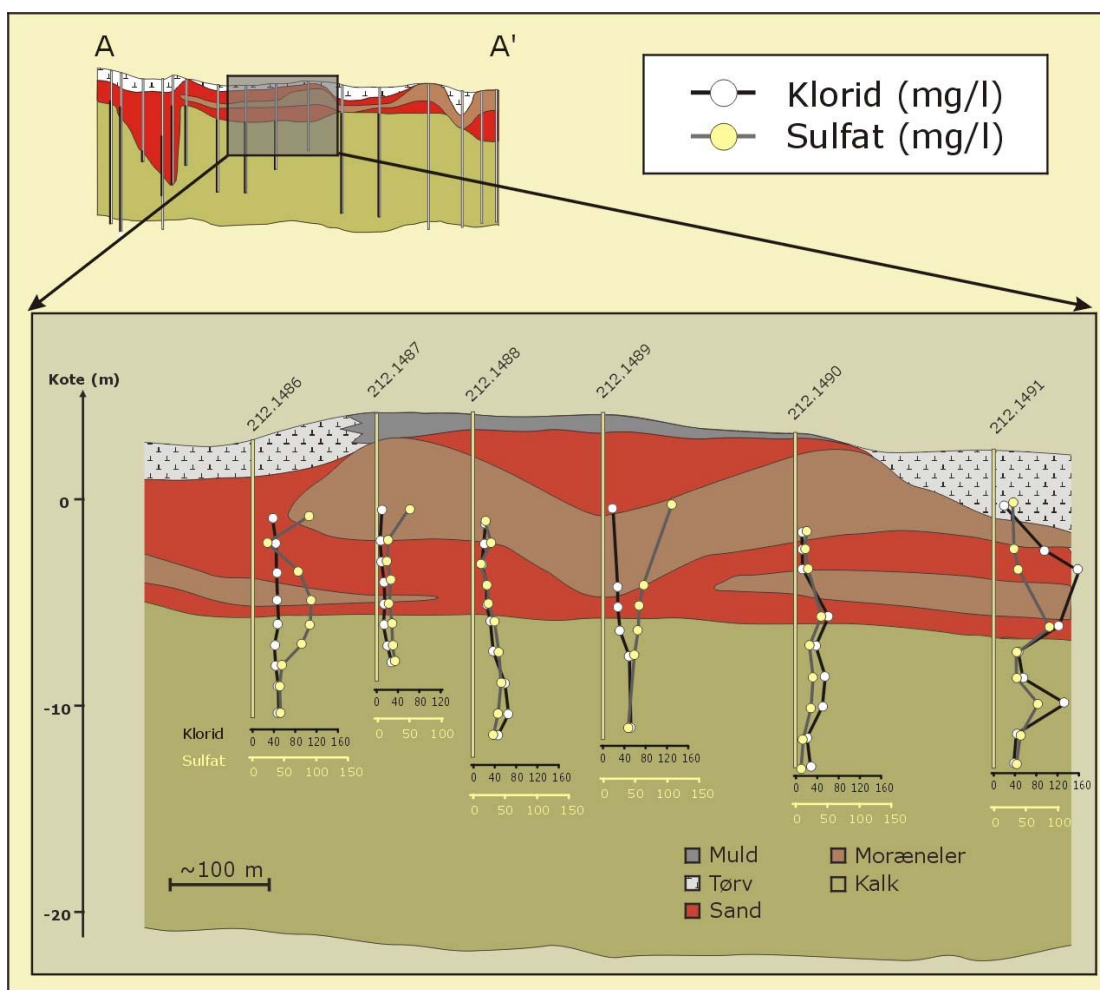


Figur 4.14: Koncentrationer af ilt og nitrat i seks undersøgsboringer placeret syd for Køge Å.

De to yderligst placerede borer i transektet er placeret i områder med tørveaflejringer, mens de fire centrale borer er boret i et område med moræneler og sandede glaciale aflejringer. Den regionale grundvandstrømning er mod øst, men der er formentlig en betydelig nedadrettet lokal strømningskomponent på selve kildepladsen. Udvalgte analyseresultater af vandprøverne fra undersøgelsesboringerne, der er placeret syd for Køge Å, fremgår af figurerne 4.14 til 4.17.

### ilt og nitrat i grundvandet

I de fleste filtre i de glaciale lag er der ingen eller lave koncentrationer af opløst ilt, typisk mellem 1 mg/l og 2 mg/l (jf. figur 4.14). De højeste koncentrationer ses i den centrale og østlige del af transektet i glaciale lag, mens der er lavere koncentrationer under tørveaflejringer mod vest samt i tørven mod øst. Dette ses tydeligst i den vestligste boring (212.1486) og i det øverste filter i den østligst placerede boring (212.1491). De relativt høje koncentrationer af opløst ilt på 4 mg/l i den østlige del af transektet (boring 212.1491), kan forklares med en horisontal transport i sandet over lerlagene fra området, hvor boring 212.1490 er etableret. Vinkelret på ådalen findes i området syd for Køge Å en række erosionssskår, som er dannet efter det sidste isfremstød i området. Det er formentlig via sådanne erosionssskår, at det ilt- og nitratrige vand i den østlige del af transektet infiltrerer til de dybere liggende lag. Således er også boring 212.1487 placeret relativt tæt (ca. 15 m) på et erosionssskår i skrænten til ådalen.



Figur 4.15: Koncentrationer af sulfat og klorid i seks undersøgelsesboringer placeret syd for Køge Å.

Fordelingen af nitrat i grundvandet følger i store træk fordelingen af opløst ilt. I den centrale og østlige del af transektet er koncentrationen af nitrat mellem 4 mg/l og 9 mg/l (jf. figur 4.14). En undtagelse fra dette generelle mønster er de dybeste filtre i boring 212.1487, hvor der forekommer stigende koncentrationer af nitrat med stigende dybde, mens koncentrationerne af ilt aftager i samme filtre.

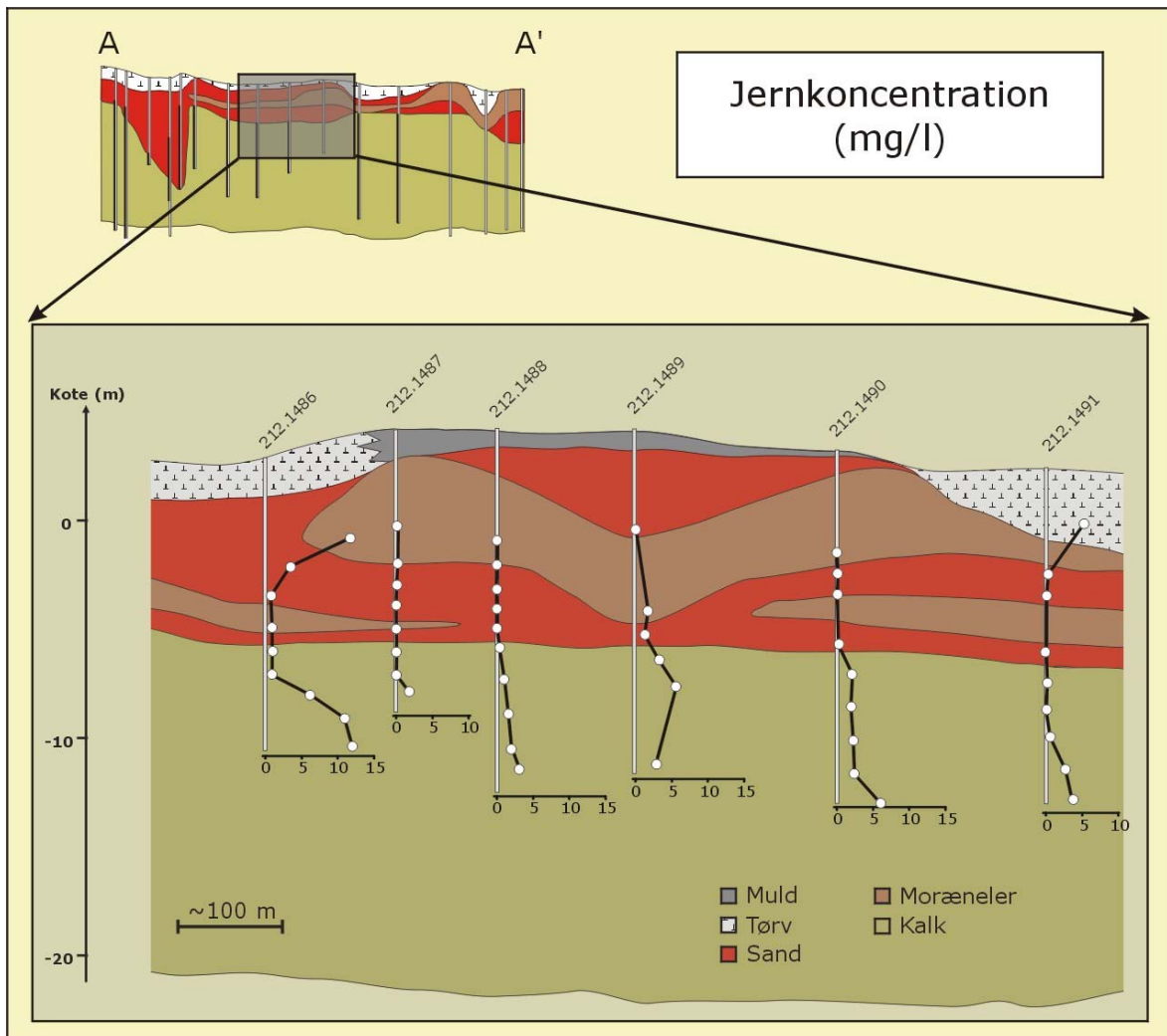
### **Sulfat og klorid i grundvandet**

Grundvandets indhold af sulfat er typisk under 50 mg/l, men i det øverste filter i boring 212.1489, i ét filter i boring 212.1491 samt i overgangen mellem sand og kalk i boring 212.1486 ses koncentrationer op mod 100 mg/l (jf. figur 4.15). De relativt høje koncentrationer af sulfat kan for nogle af borerne formentlig forklares med oxidation af pyrit. Dette gælder eksempelvis for det øverste filter i boring 212.1489, hvor der også ses relativt høje indhold af ilt og nitrat i grundvandet (henholdsvis 3 mg/l og 6 mg/l). Tilsvarende afspejler de høje sulfatindhold i boring 212.1486 formentlig, at der til denne boring transporteres grundvand, der er påvirket af pyritoxidation i den vestlige del af kildepladsen. Nogle steder er der et sammenfald mellem høje koncentrationer af sulfat og klorid (f.eks. boring 212.1491). Kilden til sulfat i vandet kan disse steder også være tørafsætning på bladene af træer på jordoverfladen. Der findes således umiddelbart sydvest for boring 212.1491 en mindre plantage, hvor der må ske en vis tørafsætning af salt, taget i betragtning at Køge Bugt findes kun 2-3 km mod øst. Tilsvarende høje koncentrationer af sulfat og klorid ses også i boring 212.1492 (jf. bilag 1), der er placeret umiddelbart syd for Køge Ås (jf. figur 4.14), som er skovklædt. Syd for Køge Å i boring 212.1491 kan de høje sammenfaldende høje koncentrationer af sulfat og klorid eventuelt også skyldes en kombination af pyritoxidation og infiltration af overfladevand, der er påvirket af vejsaltning. Hvor der er påvist de højeste koncentrationer af sulfat, er der op mod 160 mg klorid per liter i det overfladenære grundvand (figur 4.15, boring 212.1491).

### **Reduceret jern i grundvandet**

Fordelingen af ferro jern [ $\text{Fe}^{2+}$ ] i undersøgelsesboringerne fremgår af figur 4.16. I det let oxide-rede grundvand, under området med moræneler og sandede aflejringer, indeholder grundvandet intet eller meget lave koncentrationer af opløst ferro jern. I filtre placeret i eller under tørveaflejringer forekommer derimod ferro jern i koncentrationer op til 13 mg/l i grundvandet, hvilket kan forklares med en oxidation af pyrit (reaktionsligning 1) eller en reduktion af jernoxider i tørveaflejringerne (reaktionsligning 4). I den vestligste del af transektet (boring 212.1486) kan det stigende indhold af jern mod toppen af profilet eventuelt skyldes oxidation af pyrit i tørven, idet der i prøver fra samme filtre optræder både høje koncentrationer af sulfat omkring 100 mg/l (1 mmol/l) og høje koncentrationer af jern (1/4 mmol/l). Jernet oxideres og udfældes som jernoxider dybere i de glaciære sedimenter. Dette er yderligere en indikation af, at de høje sulfatindhold i boring 212.1486 på grænsen mellem sand og kalk skyldes transport fra vest til boringen, idet der ikke ses høje ferro jern koncentrationer på denne grænse. I de øverste meter af kalken stiger indholdet af ferro jern i grundvandet gradvist med stigende dybder til koncentrationer op mod 12 mg/l. Frigivelsen af jern fra kalken til grundvandet kan igen enten forklares med oxidation af pyrit eller med reduktion af jernoxider, men da koncentrationen af sulfat ikke forøges, er det stigende indhold af jern her i kalken mere sandsynligt en følge af reduktion af jernoxider (reaktionsligning 4). En tredje mulighed kunne være opløsning af et kalkmineral med jern [siderit  $\text{FeCO}_3$ ], men det vil næppe kunne resultere i så høje koncentrationer af jern i grundvandet.



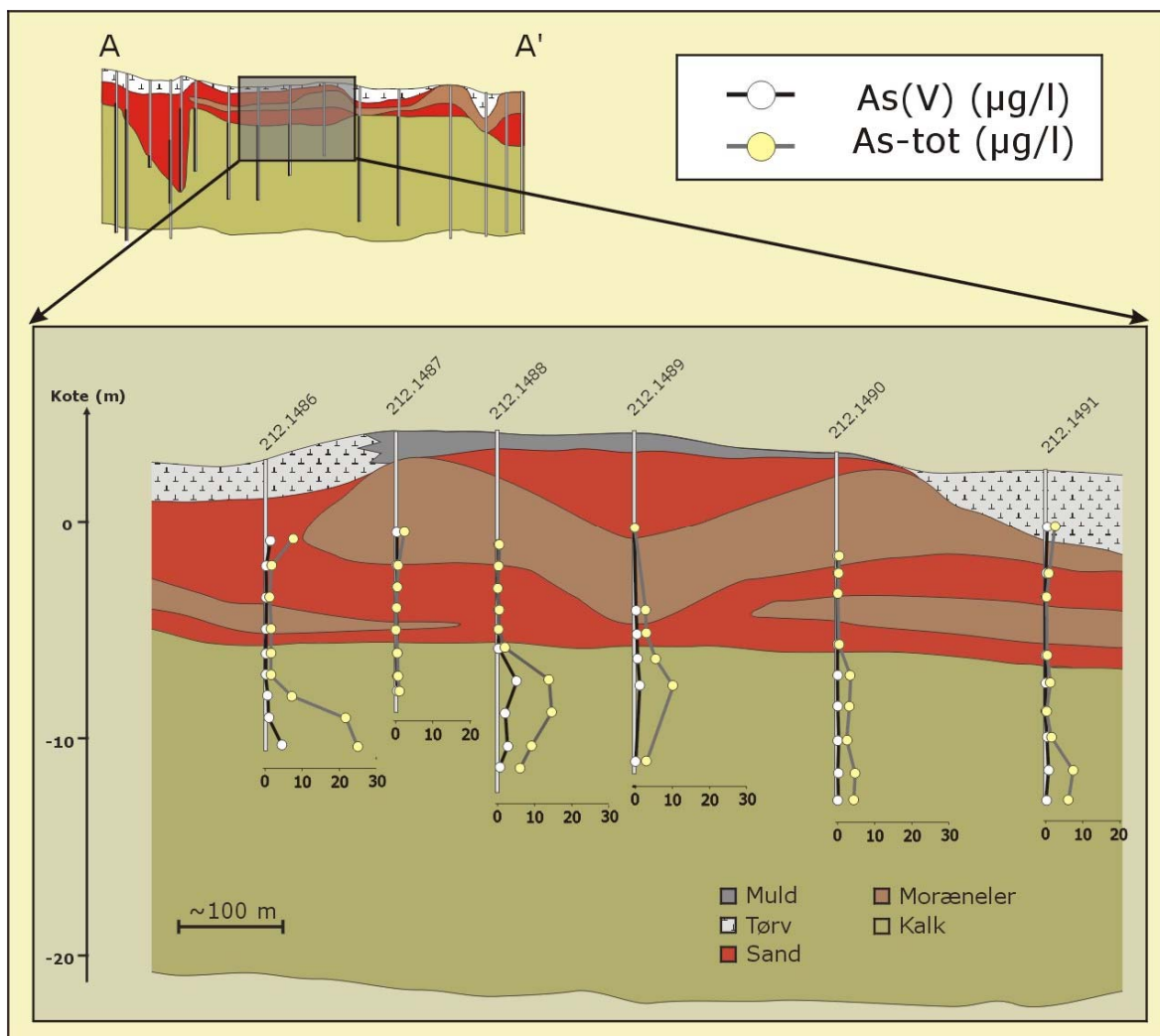


**Figur 4.16:** Koncentration af ferro jern i seks undersøgsesboringer placeret syd for Køge Å.

### Arsen i grundvandet

Fordelingen af As(V) og As-total i grundvandsprøver fra filtrene i undersøgsesboringerne fremgår af figur 4.17. Grundvandets indhold af As(III) svarer således til differencen mellem de to kurver i figur 4.17). Der optræder As(V) og As(III) i meget lave koncentrationer i de glaciære sedimenter, med de højeste indhold under tørveaflejringerne (boring 212.1486 og 212.1491), hvor der i det øverste filter er henholdsvis 7 µg/l og 3 µg/l As-total. As(III) og As(V) udgør her henholdsvis omkring 80 % og 20 % af arsen koncentrationen i grundvandet.

I de øverste meter af kalken ses et stigende indhold af både As(III) og As(V) med stigende dybder. De højeste koncentrationer af arsen er i det nederste filter af boring 212.1486, hvor der er op mod 25 µg/l. As(V) udgør her omkring 18 % af den totale arsen koncentration. Hvis man ser bort fra vandprøver med totale koncentrationer af arsen under 5 µg/l, hvor usikkerheden på arsenspecieringsmetoden til separation af As(V) og As(III) er relativt stor, så er der typisk 10-20 % As(V) i grundvandet. I boring 212.1488 udgør As(V) dog op mod 40 % af det samlede indhold af arsen. Koncentrationerne af arsen og ferro jern fra de seks undersøgsesboringer syd for Køge Å fremgår af figur 4.18.

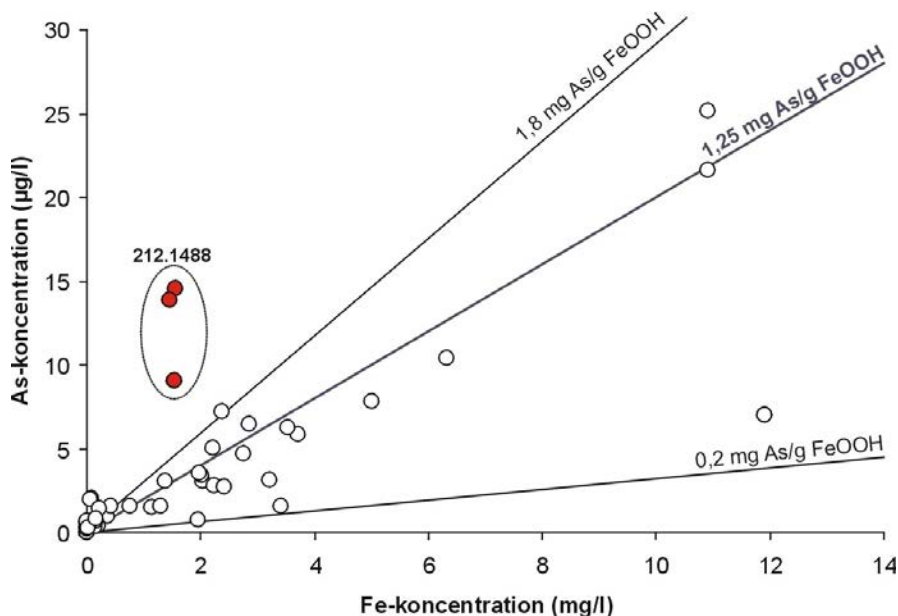


**Figur 4.17:** Koncentrationer af As-total og As(V) i seks undersøgelsesboringer placeret syd for Køge Å.

Figur 4.18 viser, at det stigende indhold af opløst ferro jern i de øverste meter af kalken generelt falder sammen med et stigende indhold af arsen. Dette er en stærk indikator på, at kilden til arsen i grundvandet i kalken er en reduktiv opløsning af jernoxider efter reaktionsligning 3. I figur 4.18 er indtegnet de støkiometriske forhold mellem ferro jern og arsen ved en fuldstændig opløsning af jernoxider  $[\text{FeOOH}]$  uden genudfældning af jern og adsorption af arsen. De påviste koncentrationer af ferro jern og arsen i grundvandet er mellem 0,2 og 1,8 mg/g jernoxid. Til sammenligning kan henvises til de tidligere omtalte støkiometriske forhold som Pierce og Moore (1982) bestemmer (figur 2.2), hvor As(III) i koncentrationer på omkring 25 µg/l er i ligevægt med en jernoxid, der indeholder omkring 16 mg As/g jernoxid og As(V) koncentrationer på 80 µg/l er i ligevægt med koncentrationer i jernoxider på omkring 4 mg/g (figur 2.2).

Det skal bemærkes, at forsøgene af Pierce og Moore (1982) er gennemført uden tilstedeværelse af andre ioner, såsom hydrogenkarbonat og silicium, der kan konkurrere med arsen om adsorptionspladser på overfladerne af jernoxiderne (jf. afsnit 2.6). Det er således med geokemisk modellering vist at adsorption af arsen på jernoxider [goethit], i et naturligt grundvandsmagasin med høje koncentrationer af hydrogenkarbonat og silicium, kun udgør omkring 5 % af adsorptionspladserne på overfladen af jernoxiderne (Postma et al., 2007). En tilsvarende reduktion af As(III) og As(V) kapaciteterne bestemt af Pierce og Moore (1982), vil svare til "felt

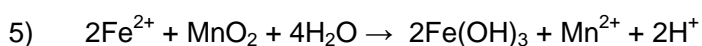
kapaciteter" for arsen adsorption på jernoxider på henholdsvis 0,8 og 0,2 mg/kg. Dette svarer rimeligt til de observerede arsen og opløst ferro jern koncentrationer i de øverste meter af kalken ved Køge (jf. figur 4.18). Det skal dog nævnes, at As(III), og i mindre grad også As(V), også kan frigøres til grundvandet ved reduktion af manganoxider (Oscarson et al., 1983.)



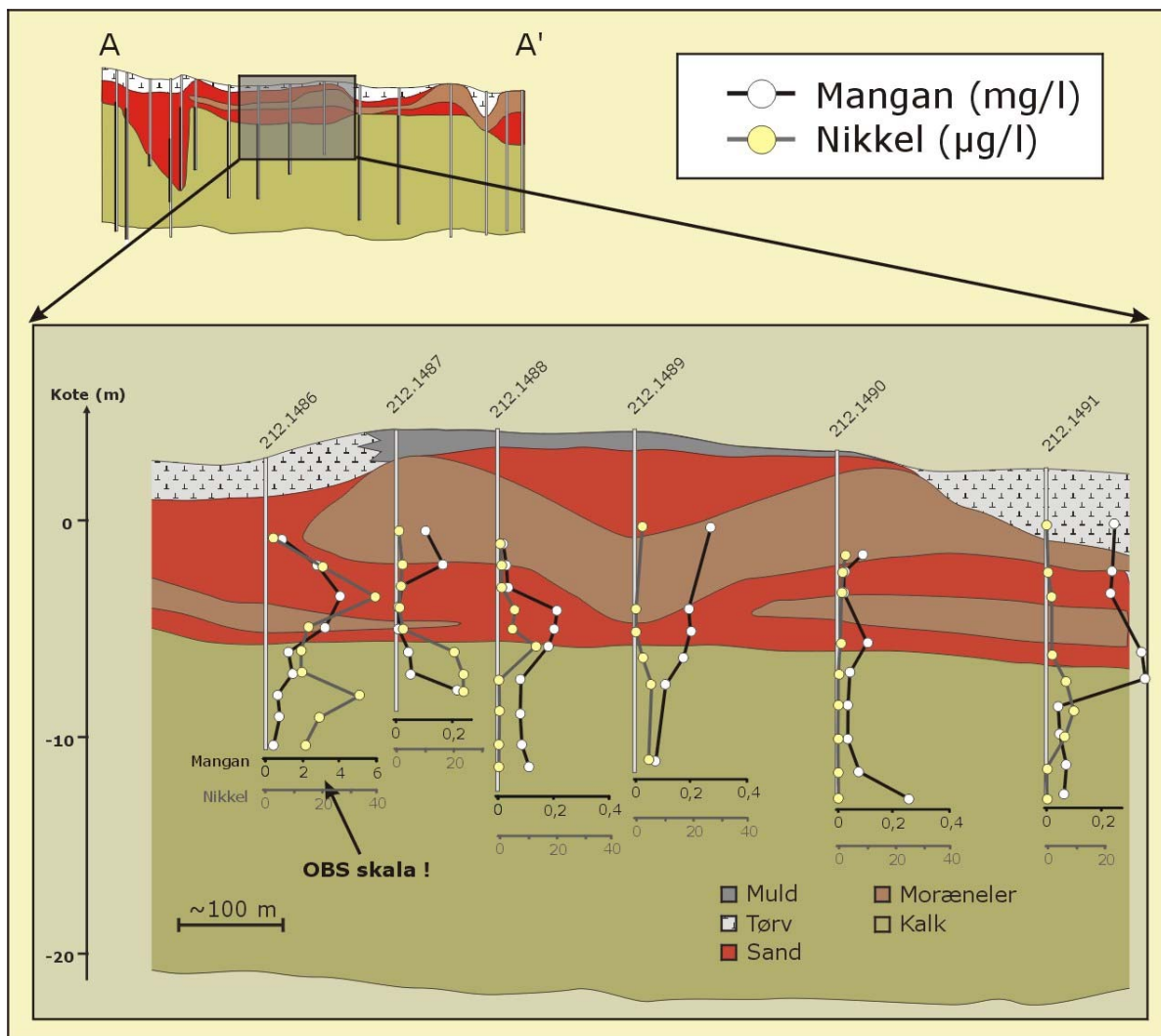
**Figur 4.18:** Koncentrationen af opløst ferro jern og arsen i 51 vandprøver fra de seks borer i transektet gennem Køge ådal. De tre linjer viser indhold af arsen der vil frigøres til grundvandet ved en reaktiv opløsning af en jernoxid med sammensætningen FeOOH. Disse beregninger forudsætter, at al frigjort arsen og reduceret jern findes opløst i grundvandet (jf. teksten for yderligere diskussion).

### **Mangan og nikkel i grundvandet**

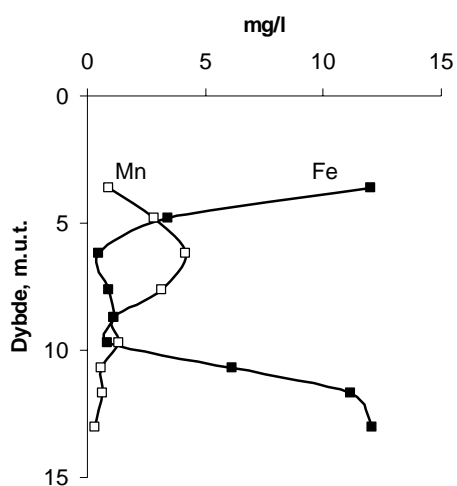
Grundvandets indhold af mangan og nikkel i transektet fremgår af figur 4.19. Indholdet af mangan er lavt, men i de dybeste dele af de glaciære sedimenter og øverst i kalken forekommer zoner, hvor mangan optræder i zoner med op til mellem 0,2 mg/l og 0,4 mg/l. I boring 212.1486 er indholdet af mangan helt op mod 4,1 mg/l. Mobilisering af mangan til grundvandet kan enten ske ved reduktion af manganoxider og oxidation af organisk materiale, eller som en følge af oxidation af ferro jern efter reaktionsligning 5 (Larsen og Postma, 1997):



De høje koncentrationer af mangan i boring 212.1486, kan sandsynligvis forklares med reduktion af mangan ved oxidation af jern (jf. figur 4.20). I de øverste filtre er der relativt høje koncentrationer af jern på 12 mg/l og koncentrationer af mangan på omkring 1 mg/l. I de nederste dele af sandlaget ses lavere koncentrationer af jern, mens koncentrationen af mangan er stigende (jf. reaktionsligning 5). Lignende forhold er beskrevet i de glaciære sedimenter ved Spanager og Tune kildepladser, vest for Køge Vandværks kildeplads (Larsen og Postma, 1997). Det kan dog ikke udelukkes, at også reduktion af manganoxider ved oxidation af organisk materiale har en vis betydning for indholdet af opløst mangan i grundvandet, idet der ved boring 212.1486 findes særligt høje indhold af DOC i vandet (jf. figur 4.21).



Figur 4.19: Koncentrationer af mangan og nikkel i seks undersøgelsesboringer placeret syd for Køge Å.



Figur 4.20: Fordeling af ferro jern og mangan i undersøgelsesboring 212.1486.

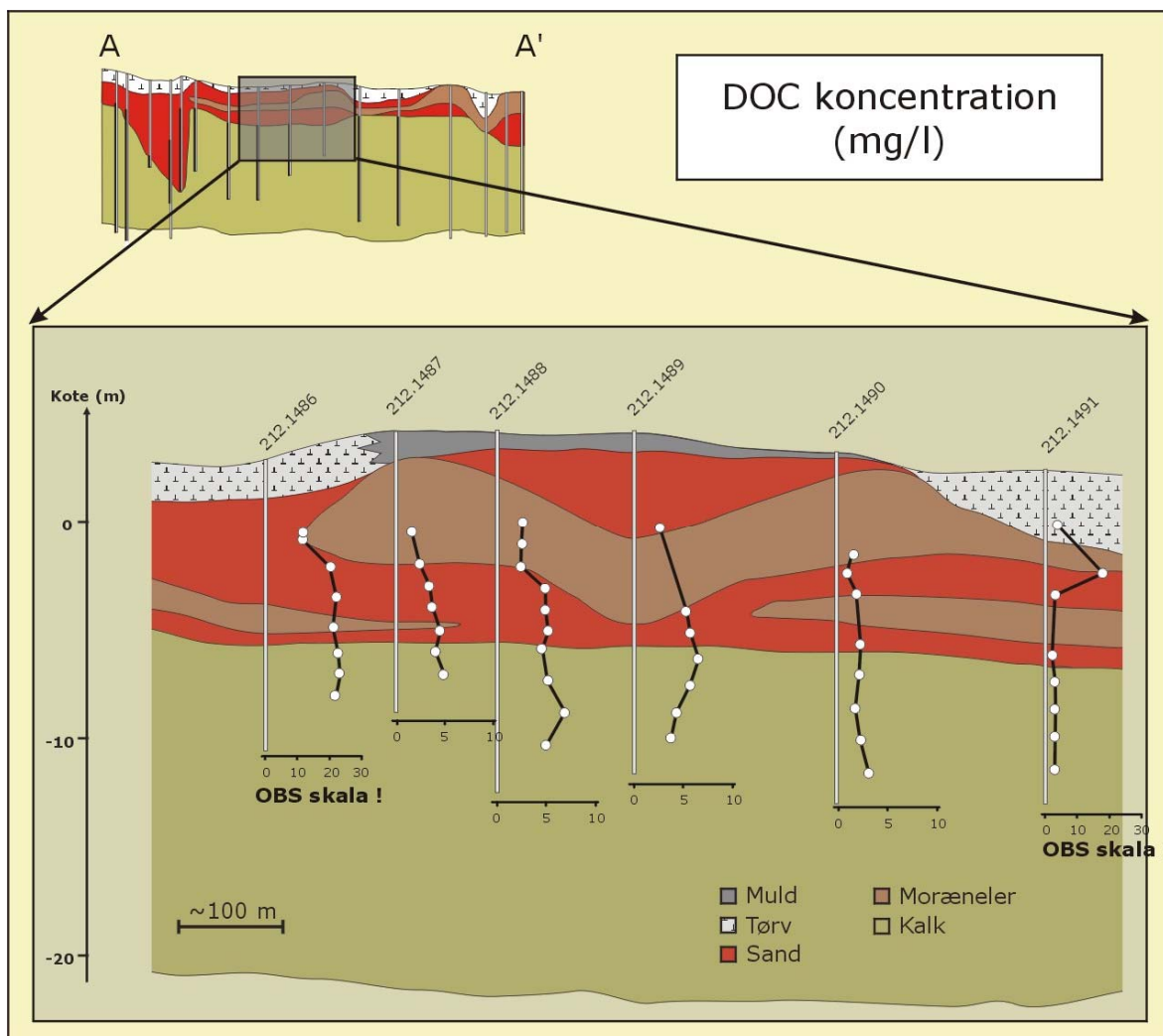
I Danienkalken ses lavere koncentrationer af mangan, sandsynligvis som følge af adsorption af frigjort mangan i de glaciale lag på jernoxider i kalken. De stigende koncentrationer af ferro jern i kalken kan som nævnt forklares med reduktion af jernoxider efter reaktionsligning 3. Fordelingen af mangan i de andre undersøgelsesboringer tyder mere på en reaktiv opløsning af mangan ved oxidation af organisk materiale. Der er tale om en manganoxid-pulje af en relativt beskeden størrelse, der opløses i den nedre del af de glaciale sedimenter og i den øvre del af kalkmagasinet.

Fordelingen af nikkel i grundvandet følger i store træk fordelingen af mangan i nogle af boringerne (212.1486, de dybeste filtre i 212.1487 og 212.1488), hvilket kan tolkes, som en frigivelse af nikkel som følge af opløsning af manganoxider, enten ved reaktion med opløst ferro jern reaktionsligning 5) eller med organisk stof. Andre steder ses stigende koncentrationer af mangan, der ikke følges af stigende indhold af nikkel (øvre filtre i boringerne 212.1487, 212.1489 og 212.1491), som kan skyldes desorption af mangan fra jernoxider, opløsning af manganoxider uden nikkel eller adsorption af nikkel på jernoxider.

### ***DOC i grundvandet***

Hvis en reductive opløsning af oxider under omsætning af organisk materiale er den driven proces for frigivelse af arsen til grundvandet, bør der kunne påvises opløst organisk materiale i grundvandet. Målte koncentrationer af opløst organisk stof (Dissolved organic carbon, DOC) fremgår af figur 4.21. I transektet ved Køge Vandværks kildeplads findes generelt relativt høje indhold af opløst organisk materiale i grundvandet, men koncentrationer generelt omkring 5 mg/l DOC, men under tørveaflejringer (boring 212.1486) ses meget høje koncentrationer med værdier op til 22 mg/l DOC (jf. figur 4.21).

Den reductive opløsning af oxider i den øverste del af kalken foregår således formentlig som følge af opløst stof fra tørveaflejringerne i ådalen (reaktionsligning 4, side 16). Fra tørveaflejringerne transporteres organisk stof med infiltrerende grundvand med i kalken, hvor det i den kemiske reaktion fungerer som elektrondonor i den reaktiv opløsning af oxider.

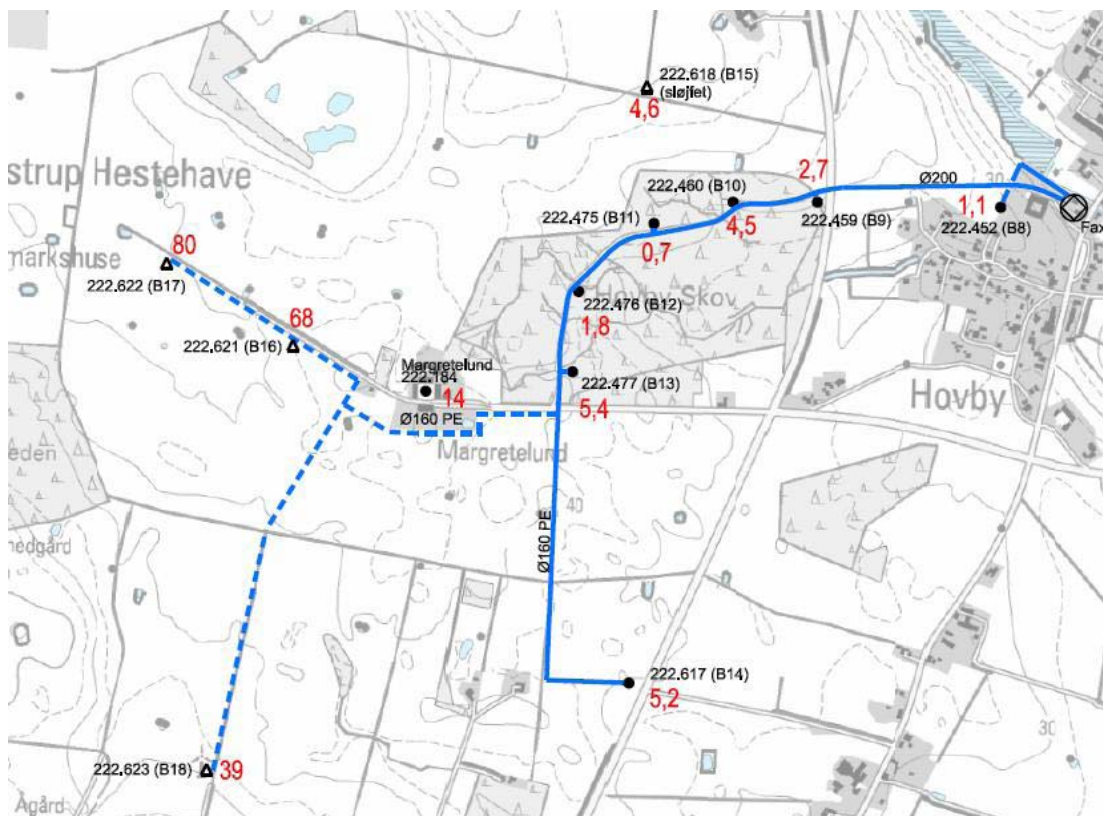


**Figur 4.21:** Koncentration af opløst organisk materiale (DOC) i seks undersøgelsesboringer placeret syd for Køge Å.

### 4.3 Arsen i et kalkmagasin ved Faxe

I forbindelse med en planlagt udvidelse af grundvandsindvindingen i området ved Faxe by, blev der i efteråret 2008 etableret tre nye undersøgelsesboringer i Danienkalken vest for Faxe (Faxe Vandværk, 2008). Lokaliseringen af boringerne fremgår af figur 4.22. I disse tre nye boringer blev der i forbindelse med renpumpninger påvist As(III) i koncentrationer op mod 90 µg/l. I det følgende gives en kort præsentation af resultaterne fra denne undersøgelse. For en mere uddybende præsentation af undersøgelsen kan henvises til ovennævnte rapport.



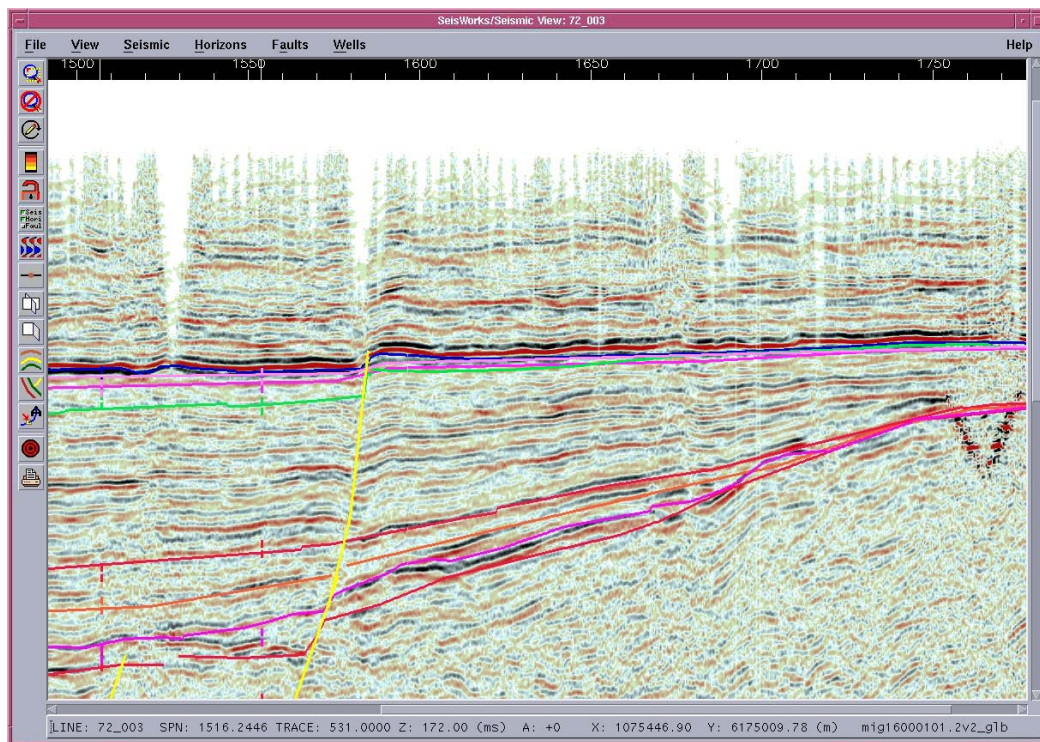


**Figur 4.22:** Lokalisering af boringer ved Faxe By. Boringer langs den fuldt optrukne blå streg er nuværende indvindingsboringer, mens boringer langs den stiplede blå linje er nye indvindingsboringer. De røde tal angiver koncentrationen af arsen i råvand fra boringerne i µg/l.

#### 4.3.1 De geologiske forhold ved Faxe

Omkring Faxe by varierer terrænets kote mellem + 20 m og + 50 m over havniveau. Faxe Å strømmer mod øst i området, og dalbundens kote findes i kote ca. +20 m. Vest for Faxe by, hvor byens vandindvindingsboringer er lokaliseret ved Hovby Skov og Margretelund, er terrænkoten omkring + 40 m. I områdets vestligste del ved Sneden er terrænet i kote + 50 m, hvor landskabet er domineret af et randmorænekompleks og i øvrigt har karakter af et dødislandskab.

Den prækvartære overflade består i denne del af Sydsjælland af Danienkalk, figur 4.3. Den strukturelle geologi i området er præget af en forlængelse af Roskilde-forkastningen, der har en fortsættelse ned over den vestligste del af Stevns halvøen. Det omtrentlige forløb af denne forkastning, og dens mulige forlængelse er vist på figur 4.3. Forkastningens forløb i sedimenterne ses på en seismisk sektion i figur 4.23, hvor det fremgår, at forkastningen forsætter sedimenterne helt ned til grundfjeldet omkring 2.000 m.u.t. Forholdene i de mest terrænnære sediment kan ikke ses på den seismiske sektion, men den forsætter sandsynligvis i sedimenterne helt til kalkoverfladen (Torben Bidstrup, pers. meddelelse). Denne forkastningsaktivitet synes at have en indflydelse på de hydrauliske forhold og fordeling af arsen i grundvandet ved Faxe (se senere i dette afsnit).



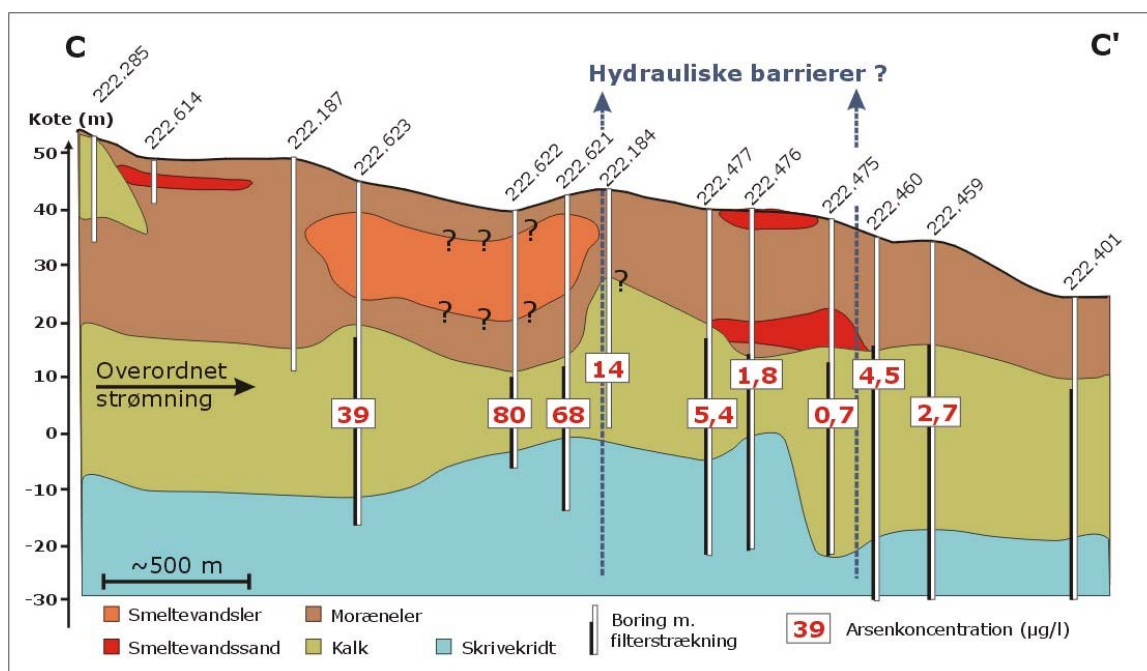
**Figur 4.23:** Vest-østlig orienteret seismisk sektion fra den nordlige del af Stevns halvøen. For lokalisering af sektionen, se figur 4.3. Den gule, vertikale streg viser den tolkede forkastning, der forløber fra grundfjeldet i ca. 2.000 m's dybde til toppen af kalken (Torben Bidstrup, personlig meddelelse). Der er tale om en ældre seismisk sektion fra 1972, så kvaliteten af data er relativt dårlig.

Undergrunden vest for Faxe by består øverst af glacial og post-glaciale aflejringer, der overlejer Danienkalken, og herunder findes Skrivekridtet. Mægtigheden af de glaciale- og postglaciale sedimenter udgør omkring 15 m i områdets østlige del, og den øges til mere end 30 m mod vest. I de østlige områder er sedimenterne domineret af moræneler, der er afsat som bundmoræner over kalksedimenterne. I den vestlige del er landskabet præget af et dødislandskab med en større randmoræne, og indlejret i moræneaflejringerne findes større forekomster af issøler. Ved boring 222.285, i den vestligste del af det undersøgte område, er der påvist en bryozokalk flage i de glaciale sedimenter (jf. figur 4.24). Dette må forklares med glaciale forstyrrelser i komplekset af randmoræner i dette område.

Ifølge oplysninger fra boringer ved Faxe er Danienkalken her repræsenteret af bryozokalk med en mægtighed på mellem 20 og 30 m (jf. figur 4.24). I området træffes overfladen af Danienkalken i boringer de fleste steder omkring kote ca. +15 m - +20 m, men i en zone mellem boringerne 222.184 og 222.477 træffes kalken helt op til kote + 30 m (jf. figur 4.24). Der kan være tale om en opforkastet blok, eller en istektonisk dannet flage af Danienkalken. Overgangen til Skrivekridt træffes i boringerne i områdets vestlige del omkring kote -10 m, og i områdets østligste del omkring kote -15 m. I den centrale del af området træffes Skrivekridtet omkring kote 0 m. Forskydninger i overfladen af Danienkalken og Skrivekridtet i samme område tyder på, at der mellem boringerne 222.475 og 222.623 findes en eller flere parallelle forkastninger, der gennemskærer de prækvartære sedimenter. Forkastningszonens mulige forløb i området er indtegnet i figur 4.3. Det skal bemærkes, at ovenstående alene er baseret på oplysninger om den gennemborede lagserie, og ikke på oplysninger der inkluderer borehulslog-



ging. Erfaringen har vist, at fastlagte grænser mellem Danienkalk og Skrivekridt alene ud fra indberettede data til GEUS borearkiv er relativt usikre, og ofte må revurderes, når der gennemføres borehulslogging i hullerne (Klitten og Wittrup, 2006).

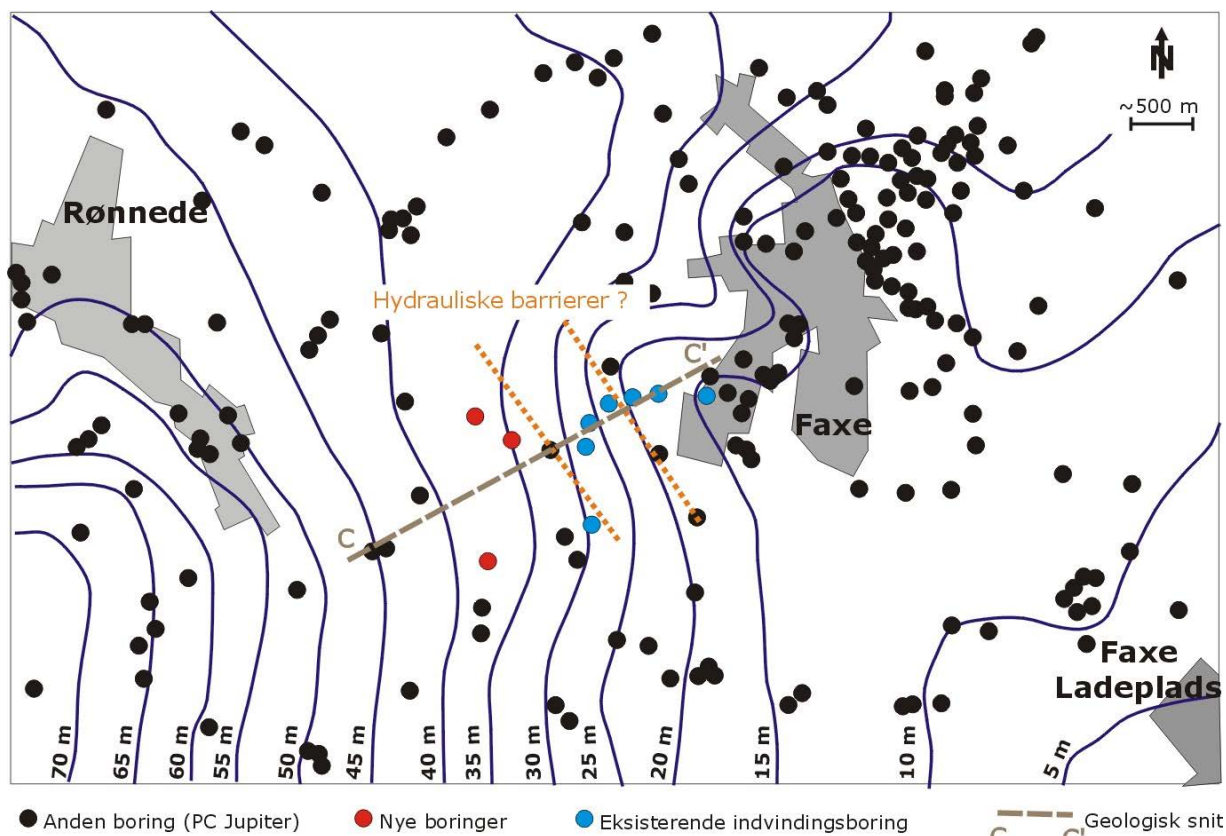


Figur 4.24: Geologisk snit fra vest mod øst i området ved Faxe.

### 4.3.2 De hydrogeologiske forhold ved Faxe by

Grundvandsmagasinet i området ved Faxe by udgøres primært af Danienkalken, som her er artesiske. Grundvandets overordnede strømning er fra vest mod øst mod Faxe Å og grundvandssænkningen ved Faxe Kalkbrud (jf. figur 4.24 og 4.25). Gennem årene har det hydrauliske potentiale været forholdsvis stabilt, dog med et mindre fald som følge af oppumpningen, der blev påbegyndt i 1990'erne (Faxe Vandværk, 2008).

I borerne på kildepladsen står ro-vandspejlet omkring kote ca. +25 m, og mod vest, ved Rønnede, står ro-vandspejl omkring kote ca. +50 m. Sydvest for Faxe by ved Rønnede, er den hydrauliske gradient i Danienkalken omkring 1 %, umiddelbart vest for Faxe by er gradienten op mod 2 %, og syd for byen er vandspejlet relativt fladt med en gradient på kun 0,3 % (jf. figur 4.25). Denne variation i den hydrauliske gradient, med en større gradient umiddelbart vest for Faxe by, kan forklares med en mindre transmissivitet i Danienkalken, idet mægtigheden af Danienkalken her aftager (jf. figur 4.24). En anden forklaring kunne være en nord-syd gående geologisk anomali i de prækvartære sedimenter, f.eks. en forkastning som lokalt påvirker grundvandsstrømningen.



Figur 4.25: Hydrauliske potentiale i Danienskalken ved Faxe by. Modificeret fra (Faxe Vandværk, 2008).

I forbindelse med prøvepumpninger i de tre nye undersøgelsesboringer er der påvist hydrauliske barrierer tæt på borerne, og ved en tidligere prøvepumpning af boring 222.618 vest for Faxe by, og nord for kildepladsens borer (figur 4.22), er der påvist anormale hydrauliske forhold tæt på denne boring (Faxe Vandværk, 2008). På selve kildepladsen ved Hovby Skov er der observeret forskelle i ro-vandspejl i borerne på ca. 10 m mellem borer, der står relativt tæt (Faxe Vandværk, 2008).

Sammenfattende med hensyn til de lokale forhold ved Faxe by kan det siges, at der forekommer en regional grundvandstrømning i Danienskalken mod øst, men at der umiddelbart vest for Faxe by er tegn på anormale strømningsforhold i kalken. Såfremt der er en forkastningszone, der forsætter kalksedimenterne, kan der her lokalt forekomme en strømningsretning af grundvandet, der afviger fra den regionale.

### 4.3.3 Grundvandsgeokemi

Oplysninger om de grundvandskemiske forhold i Danienskalken ved Faxe by fremgår af kemiske analyser af vandprøver udtaget fra borer i Faxe Vandforsynings kildeplads, fra de tre nye undersøgelsesboringer vest for byen samt fra én enkelt privat vandforsyningsboring. Boringernes lokalisering fremgår af figur 4.22 og resultaterne er sammenstillet i Bilag 3.

Grundvandets kemiske sammensætning i Danienkalken er forskellig vest og øst for den formodede forkastningszone og med øget afstand fra Faxe Å. I de tre nye undersøgelsesboringer er der således påvist en stærkt reduceret grundvandstype karakteriseret ved: ingen opløst ilt og nitrat, ferro jern forekommer i koncentrationer mellem 0,3 og 1,6 mg/l, mangan forekommer i koncentrationer mellem 0,005 og 0,027 mg/l, vandets alkalinitet er relativt høj (317-402 mg/l), og sulfat optræder i meget lave koncentrationer mellem 0,5 og 5,2 mg/l. De lave koncentrationer af sulfat tyder på, at der foregår sulfatreduktion i grundvandsmagasinet, og tilstedeværelse af metan i koncentrationer mellem 0,01 og 0,03 mg/l bekræfter, at grundvandet er stærkt reduceret. Koncentrationen af arsen i grundvandet i de tre nye undersøgelsesboringer vest for byen er mellem 58 µg/l og 93 µg/l.

Den reducerede vandtype genfindes i borerne på kildepladsen øst for de nye undersøgelsesboringer, omend vandets indhold af arsen er væsentligt lavere med koncentrationer på mellem 0,7 µg/l og 5,2 µg/l. Undtaget fra dette er de to borer, der er placeret tættest på Faxe Å, hvor der i blandingsvandet er tegn på en opblanding med en mere oxideret vandtype, sandsynligvis fra en lækage under åen. I boring 222.452, der er lokaliseret tættest på åen, indeholder blandingsvandet nitrat i en koncentration på 5,1 mg/l og et relativt højt indhold af sulfat (50 mg/l). Vandet indeholder også 58 µg/l nikkel, hvilket tyder på, at vandet også er påvirket af en oxidation af pyrit i magasinet. I boring 222.459, der er boret lidt længere væk fra åen, indeholder blandingsvandet nitrat i en lavere koncentration (1 mg/l) og sulfatindholdet i blandingsvandet fra boringen er 14 mg/l.

Det er bemærkelsesværdigt, at grundvandets koncentration af arsen skifter abrupt over zonen, hvor der kan være en forkastningsbetinget ændring i den regionale grundvandsstrømning. Der kan på baggrund af de tilgængelige data ikke drages en sikker konklusion, men følgende kan være afgørende for disse forhold, idet dannelse af grundvand med et højt indhold af arsen i Danienkalken kan ske som følge af:

- (i) oxidation af sulfidholdige mineraler;
- (ii) ved en reduktiv opløsning af jernoxider eller manganoxider
- (iii) ved omsætning af organisk materiale med arsen (jf. kapitel 2).

Hvor de højeste koncentrationer af arsen optræder, er der ikke tegn på oxidation af sulfidholdige mineraler, såsom pyrit, da koncentrationen af sulfat er meget lav. Der kan dog tidligere have foregået en oxidation af arsenholdige jernsulfider (pyrit) i kalkmagasinerne, hvor arsen frigjort til vandet er blevet oxideret til As(V) og medudfældet eller adsorberet på jernoxider (jf. reaktionsligning 2 i kapitel 2). Der er tydelige indikationer på en reduktiv opløsning af jernoxider i grundvandet ved Faxe by; der findes opløst, reduceret jern i grundvandet, vandet har et relativt højt indhold af ammonium og organisk stof (NVOC), hvilket tyder på en omsætning af organisk materiale i sedimentet; meget lave koncentrationer af sulfat, der tyder på reduktion af sulfat og dannelse af svovlbrinte og metan. Tilgængeligt organisk materiale med høj aktivitet findes sandsynligvis ikke i selve kalksedimenterne, men det kan transporteres ned i de øverste meter med det infiltrerende vand fra overlejrende glaciale og postglaciale aflejringer. Om-

rådet vest for Faxe by er et dødislandskab med ishuller og smeltevandsler, og kilden til det organiske materiale kunne være i disse aflejringer. Området øst for forkastningen, hvor der er lavere koncentrationer af arsen i grundvandet, er domineret af moræneler, aflejringer der sandsynligvis har et lavere indhold af reaktivt, organisk materiale (jf. figur 4.24).

Et forhold der vil være styrende for frigivelse af arsen til grundvandet ved en eventuel frigivelse fra jernoxider, er fordelingen af jernoxider i kalksedimenterne. Som det er påvist ved undersøgelserne ved Køge, kan en frigivelse af arsen fra jernoxider ske i de øverste meter i kalkmagasinet, sandsynligvis fra udfældninger på væggen af sprækker. Fordelingen og typen af arsenholdige jernoxider er her afgørende for den rumlige fordeling af arsen i grundvandsmagasinet.

Da oxidationen af pyrit i kalken vil være særlig intensiv over grundvandspejlet, hvor den atmosfæriske ilt har lettere adgang til pyritminerallerne, må dannelsen af jernoxider have været meget intensiv i områder, hvor kalken har ligget højest. En sådan forskel i dannelse af jernoxider kræver selvfølgelig, at der har været områder med en umættet zone og områder med mættet zone, før de glaciale og postglaciale aflejringer blev afsat.

Om det er en forskel i fordeling af reaktivt organisk materiale i lagene over kalken, en heterogen fordeling af jernoxider i den øvre del af kalken eller en kombination af disse forhold, der er styrende for den observerede rumlige fordeling af arsen i Danienkalken ved Faxe by, er vanskeligt at afgøre på det foreliggende datagrundlag. En eventuel frigivelse direkte fra det organiske materiale, uden en reduktiv opløsning af jernoxider, er også en mulighed, men i så fald må den heterogene fordeling forklares med en ensartet udvaskning af arsen fra organisk materiale i området.

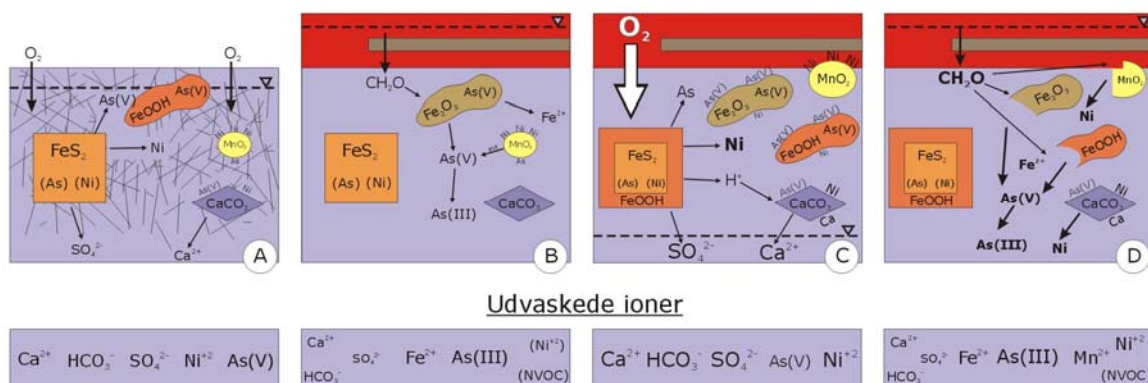
Man kan umiddelbart undre sig over, at de meget høje koncentrationer af arsen i Danienkalken vest for Faxe by ikke genfindes i blandingsvandet i indvindingsboringerne. Da dannelse af de høje koncentrationer af arsen er en geologisk proces, der må have foregået over længere tid, det vil sige århundreder eller årtusinder, har der været tid nok til en transport af arsen med den regionale grundvandstrømning. Den mest sandsynlige forklaring på disse forhold må være de anormale strømningsforhold, der er observeret i forkastningszonen i området. En del af den regionale grundvandsstrømning kan således strømme i nord-syd gående retning i en højpermeabel forkastningszone. Den gradvist aftagende koncentration af arsen fra de ny undersøgt borer til kildepladsen tyder dog på at en del af grundvandet strømmer fra vest og over forkastningszonen (jf. figur 4.24).

#### **4.4 Konceptuel model for arsen i kalkmagasinerne**

På baggrund af en gennemgang af den eksisterende litteratur om arsens geokemi er det mest sandsynligt, at de mest udbredte arsenholdige mineraler i kalkmagasinerne er sulfider og oxider. Undersøgelser fra kalken på Sjælland har dokumenteret, at pyrit og andre sulfider i kalken indeholder arsen.

De tidligere geokemiske processer, i forbindelse med dannelse af Skrivekridt og Danienkalk sedimenterne, har allerede fra få centimeter under havbunden været domineret af anoxiske processer, herunder udfældning af sulfider (Hancock, 1993). I et sådan geokemisk miljø vil jernoxider blive reduceret, hvis de overhovedet er til stede. Jernoxider, og også manganoxider, i kalksedimenterne må således hovedsagelig være dannet i zoner, hvor der har efter aflejringen har været oxiderende forhold enten som følge af dannelse af en umættet zone i kalken eller ved cirkulerede, oxideret vand i kalkens spækkesystemer. Betingelser for dannelse af oxider i kalkaflejringerne som følge af iltning af reduceret jernholdige forbindelser, såsom pyrit, blev ændret markant i forbindelse med hævnning af kalksedimenterne i den østlige og nordlige del af Danmark i sen tertiær (Japsen et al., 2002).

På baggrund af de gennemførte feltundersøgelser ved Køge og Faxe kan der opstilles følgende konceptuelle model for frigivelse af arsen til grundvandet i kalkmagasinerne (jf. figur 4.26). Modellen er en videreudvikling af en tidligere model om dannelse af nikkel i grundvand (Larsen, 1996):



**Figur 4.26:** Konceptuel model for dannelse af arsen i kalkmagasinerne på Sjælland. Med hensyn til forklaring se tekst.

- A) Inden aflejring af glaciale og postglaciale sedimenter over kalksedimenterne på Sjælland er der i den opløftede kalk transporteret ilt ned i kalken i den umættede zone og i den mættede zone, hvor grundvand med opløst ilt har cirkuleret i et system af sprækker i kalken. Der er herved foregået en oxidation af sulfidminerale [FeS<sub>2</sub>] og udfældning af jernoxider [FeOOH] og manganoxider [MnO<sub>2</sub>]. Udfældning af oxider er hovedsageligt sket på væggen i sprækkerne i kalken, hvor den største transport af grundvand har foregået. Det kan ikke udelukkes, at der har været en ældre pulje af oxidminerale i kalken [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], hvortil arsen også kan bindes. I den oxiderede zone må hovedparten af arsen forekomme som As(V), der er adsorberet til eller medudfældet i oxider, især jernoxiderne, og kalkcit [CaCO<sub>3</sub>]. Eventuelt frigjort nikkel fra oxidationen af pyrit er hovedsageligt blevet bundet til manganoxider. De udvaskede ioner til grundvandet fra disse reaktioner har været: lave koncentrationer af calcium [Ca<sup>2+</sup>], hydrogenkarbonat [HCO<sub>3</sub>], sulfat [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], samt lave koncentrationer af nikkel [Ni<sup>2+</sup>] og arsen [As(V)].

- B) Ved aflejring af glaciale og postglaciale aflejringer over kalken er tilførslen af ilt blevet reduceret, og hvor der er aflejret bjergarter med reaktivt organisk materiale, kan dette med infiltrerende grundvand blive transporteret ned i kalken. Reaktivt organisk materiale vil reagere med jern- og manganoxider, og derved frigives arsen til grundvandet. Der kan forekomme en delvis reduktion af As(V) til As(III) på overfladen af de mest reaktive, amorfe jernoxider, og på manganoxider, hvis disse findes i formationen. As(V) og As(III) kan delvist adsorbere på andre jernoxider og As(V) kan adsorbere på kalcit. Da adsorptionen af As(III) til kalcit er begrænset, vil høje koncentrationer kunne opbygges i grundvandet. Den opnåede koncentration er betinget af: tilgængeligheden af reaktivt organisk materiale og jernoxider, indholdet af arsen i jernoxiderne og grundvandets strømningshastighed, idet hverken reduktionen af As(V) til As(III) eller reduktionen af oxider med organisk materiale sker momentant. Eventuelt frigjort nikkel  $[\text{Ni}^{2+}]$  fra opløsning af jernoxider og eventuelt manganoxider, vil delvist blive bundet ved adsorption til overfladen af kalcit.

Grundvandet vil i denne situation være en reduceret vandtype med: calcium  $[\text{Ca}^{2+}]$  og hydrogenkarbonat  $[\text{HCO}_3^-]$  i koncentrationer i ligevægt med kalcit, lave koncentrationer af sulfat  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , tilstedeværelse af opløst ferro jern  $[\text{Fe}]$ , relativt høje koncentrationer af As(III), samt eventuelt lave koncentrationer af nikkel  $[\text{Ni}^{2+}]$  og opløst organisk materiale [NVOC].

- C) Hvis grundvandsspejlet, som følge af en stor oppumpning af grundvand, sænkes i kalkmagasinerne, vil der igen være risiko for, at der kan blive transporteret ilt ned i den umættede og mættede zone. Er dette tilfældet, vil der forekomme en oxidation af sulfider i kalken. Som følge heraf vil der blive dannet nye jernoxider  $[\text{FeOOH}]$  i kalken, og grundvandet vil blive tilført sulfat og protoner  $[\text{H}^+]$ , der vil reagere med kalcit. Grundvandet kan også blive tilført arsen og nikkel fra opløsningen af sulfiderne. Frigjort arsen fra sulfider vil hurtigt blive oxideret til As(III) og As(V) i vandet. Disse forbindelser kan adsorbere på eksisterende jernoxider i kalksedimenterne  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ , eller på nyudfældede jernoxider  $[\text{FeOOH}]$ , der udfældes som følge af en fuldstændig oxidation af pyrit, hvor der tilføres grundvandet jern  $[\text{Fe}^{3+}]$  og sulfat  $[\text{SO}_4^{2-}]$ . De eksisterende og de nyudfældede jernoxider, samt eventuelt manganoxider, kan adsorbere såvel As(V) som As(III) og nikkel. Kalcit kan også adsorbere en del af den frigjorte As(V) og nikkel.

Grundvandet vil i denne situation være en oxideret grundvandstype, der vil indeholde: høje koncentrationer af calcium  $[\text{Ca}^{2+}]$ , hydrogenkarbonat  $[\text{HCO}_3^-]$  og sulfat  $[\text{SO}_4^{2-}]$  samt lave koncentrationer af arsen  $[\text{As(V)}]$  og høje koncentrationer af nikkel  $[\text{Ni}^{2+}]$ .

- D) Hvis oppumpningen af grundvand reduceres, og vandspejlet stiger igen, vil den forøgede tilførsel af ilt ophøre, og der etableres igen en reduceret grundvandstype. Der vil igen kunne forekomme reduktion af jernoxider i grundvandsmagasinet, enten med organisk materiale eller af manganoxider, hvorved der tilføres grundvandet As(V), As(III),  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  og eventuelt  $\text{Ni}^{2+}$ . Hovedparten af As(V) vil blive reduceret til As(III), der ikke adsorberer på kalcit, og derved kan optræde i høje koncentrationer i grundvandet.

Den resulterende grundvandstype vil indeholde: lave koncentrationer af calcium [ $\text{Ca}^{2+}$ ], hydrogenkarbonat [ $\text{HCO}_3^-$ ] og sulfat [ $\text{SO}_4^{2-}$ ], relativt høje koncentrationer af ferro jern [ $\text{Fe}^{2+}$ ], mangan [ $\text{Mn}^{2+}$ ], As(III), en vis mængde nikkel [ $\text{Ni}^{2+}$ ] samt eventuelt NVOC. Hydrogenkarbonat [ $\text{HCO}_3^-$ ] koncentrationen vil variere afhængigt af aktiviteten af det organisk materiale, der omsættes i det reducerede grundvandsmiljø.

Hvis der er udfældet gips [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] i den umættede zone, kan der i kortere tid efter vandspejlsstigningen - som følge af en genopløsning af dette mineral - forekomme høje koncentrationer af  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{SO}_4^{2-}$  i vandet. Denne yderligere komplicerende proces, er ikke medtaget i den konceptuelle model. Det fremgår af denne model, at høje koncentrationer af arsen i grundvandet kan optræde sammen med nikkel, uden at kilden til arsen direkte er oxidation af pyrit. Dette skyldes transformationen af sporelementerne fra sulfider til oxider og kalcit, hvor arsen især bindes til jernoxider, og nikkel bindes til manganoxider og kalcit. Denne forskellige binding af arsen og nikkel må forklares med det forhold, at arsen i grundvandet optræder som et negativt ladet eller neutralt kompleks, mens nikkel optræder som en positivt ladet ion. Da jernoxiderne under neutrale pH forhold er netto positivt ladet i kalkmagasinerne kan de binde negativt ladede eller neutrale forbindelser, mens manganoxiderne er netto negativt ladet under disse forhold, og derfor tiltrækker positivt ladede ioner i grundvandet.

Resultaterne fra undersøgelserne ved Faxe og Køge kan forklares med den opstillede konceptuelle model på følgende måde: Ved Faxe har der ikke i nyere tid været en betydelig sænkning af grundvandspejlet i oplandet, og den hydrogeologiske situation kan beskrives med området har udviklet sig fra et oprindeligt scenarie A til et nuværende scenarie B i den konceptuelle model (jf. figur 4.26). Kilden til det reaktive organiske materiale, der pt. forårsager det reduktive grundvandskemiske miljø, findes højst sandsynligt i de glaciale og glaciofluviale aflejringer vest for Faxe by, hvor der i dødislandskabet findes organisk rige sedimenter af issøler og smeltevandsler. Koncentrationen af ferro jern er ikke bemærkelsesværdigt høj ( $< 1,5 \text{ mg/l}$ ) i grundvandet vest for Faxe, så de høje koncentrationer af arsen skyldes formentlig et højt indhold af arsen i de jernoxider, der blive opløst, hvilket igen kan skyldes et højt indhold af arsen i den pyrit, der har været den oprindelige kilde til arsen.

Ved Køge Vandværks kildeplads er forholdene yderligere kompliceret af en periode med en sænkning af grundvandsstanden, og deraf følgende ændring af redoxforholdene i magasinet (Scenarie C, figur 4.26). Ro-vandspejlet har under en større oppumpning stået i det højpermeable sandlag over kalken, men tæt på indvindingsboringerne, har det dynamiske vandspejl med stor sandsynlighed stået lavere. Der er herved transporteret ilt ind i den nydannede umættede zone, og i de øverste dele af kalksedimenterne, hvorved der er sket en oxidation af pyrit og udfældning af jernoxider i denne del af magasinet. Efter oppumpning fra kildepladsen er reduceret, er grundvandspejlet steget (Scenarie D), og der er sket en reduktion af nye og tidligere dannede jernoxider i den øverste del af kalken. Reduktionen af jernoxider sker først efter reduktion af ilt og nitrat, og derfor ikke i det oxiderede, grundvand i de glaciale lag over kalken, men først i kalken, hvor vandet er iltfrit.

## 4.5 Ekstraktionsmetode – udvikling og begrænsninger

Anvendelse af udvaskning eller ekstraktion af sedimenter er tidligere benyttet i forbindelse med vurdering af mulige årsager til høje arsenindhold i grundvand (jf. f.eks. Welch og Stollenwerk, 2002; Smedley og Kinniburgh, 2002; Postma et al., 2007). Den grundlæggende tanke ved at anvende denne metode er den, at kilden til høje arsenindhold i grundvandet findes associeret med mineraler eller organisk materiale i den faste fase i et arsenpåvirket grundvandsmagasin (jf. kapitel 2).

Ved at anvende en række forskellige ekstraktanter (den væske eller kemiske reaktant, der anvendes til udvaskningen) er det sigtet i en række udvaskningstrin at målrette udvaskningen af specifikke mineralfraktioner. Dette gøres for at bidrage til forståelsen af den egentlige kilde og evt. årsager til høje arsenindhold i grundvand, herunder at kunne vurdere om det undersøgte sediment har mineralfraktioner med særligt høje arsenindhold. Ved sammenligning af resultater fra ekstraktion af forskellige sedimenttyper, geologiske horisonter eller geografiske lokaliteter kan forskelle i sedimenters arsenindhold danne grundlag for en vurdering af muligheden for arsenmobilisering fra specifikke sedimenttyper, horisonter eller lokaliteter.

Udvaskning af sedimenter kan således bidrage til den samlede grundvandsgeokemiske forståelse af det magasin, hvor der konstateres høje arsenindhold. Resultater fra udvaskningsforsøg bør dog aldrig stå alene som tolkningsgrundlag for en ressourceundersøgelse, da en række andre faktorer såsom redoxforhold og tilstedeværelse af reaktivt organisk materiale er af stor betydning for den grundvandsgeokemiske forståelse af et grundvandsmagasin med høje arsenindhold (jf. ovenstående gennemgang af forholdene ved Køge og Faxe).

I den omfattende faglitteratur, der er relateret til forekomsten af arsen i grundvand, er der anvendt en række forskellige udvaskningsmetoder, der spænder fra simpel udvaskning med fosfatholdige opløsninger (ionbytning) til ekstraktion af sedimenter med flussyre, så der opnås et totalindhold af en række kemiske elementer i prøven. Der findes således ikke noget generelt koncept, der finder anvendelse og er standard i undersøgelser af arsen i grundvandsmagasiner.

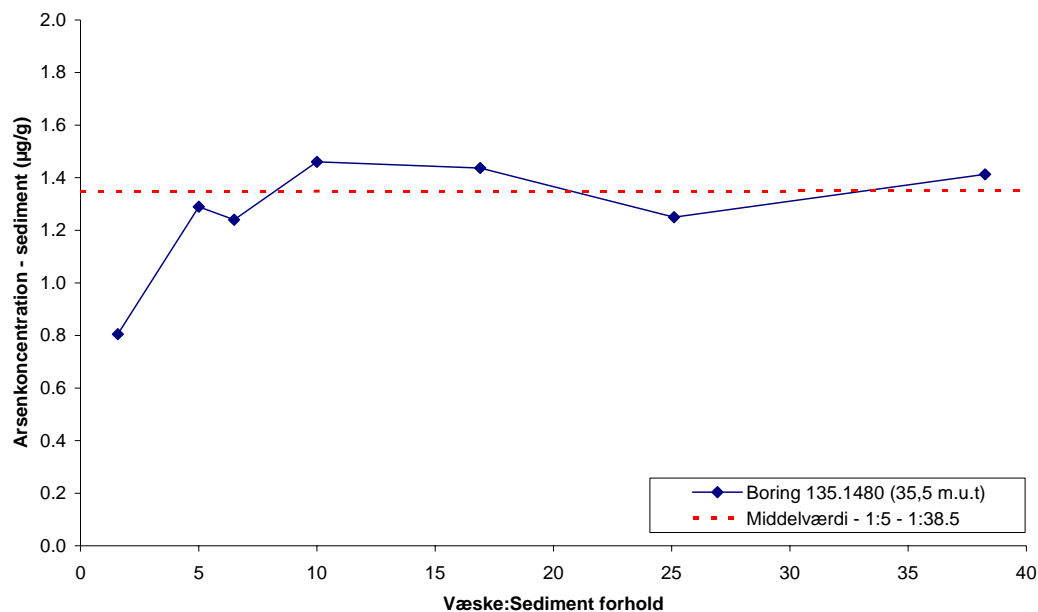
Undersøgelserne i dette projekt af mulighederne for udvikling af et generelt operationelt ekstraktionskoncept for arsen i danske grundvandssedimenter er, som beskrevet i kapitel 3, baseret på en sekventiel ekstraktion, der er udviklet af Wenzel et al. (2001) og efterfølgende modificeret af Postma et al. (2007).

Wenzel et al. (2001) har i deres metodestudie vurderet en række mulige variable, der kan have indflydelse på resultatet af ekstraktionerne, herunder optimale ekstraktionstider og sediment:væske forhold. I nærværende studie er der derfor ikke foretaget detaljerede undersøgelser vedrørende disse forhold. Det er dog undersøgt, om det har indflydelse på de ekstrahere-



de arsenmængder at sediment:væske forholdet varieres i ekstraktionerne, idet den praktiske arbejdsgang er mindre tidskrævende, hvis det aktuelle sediment:væske forhold ikke er 1:25 (ekstraktionstrin) eller 1:12,5 (rensningstrin), som foreslået af Wenzel et al. (2001) og anvendt af Postma et al. (2007).

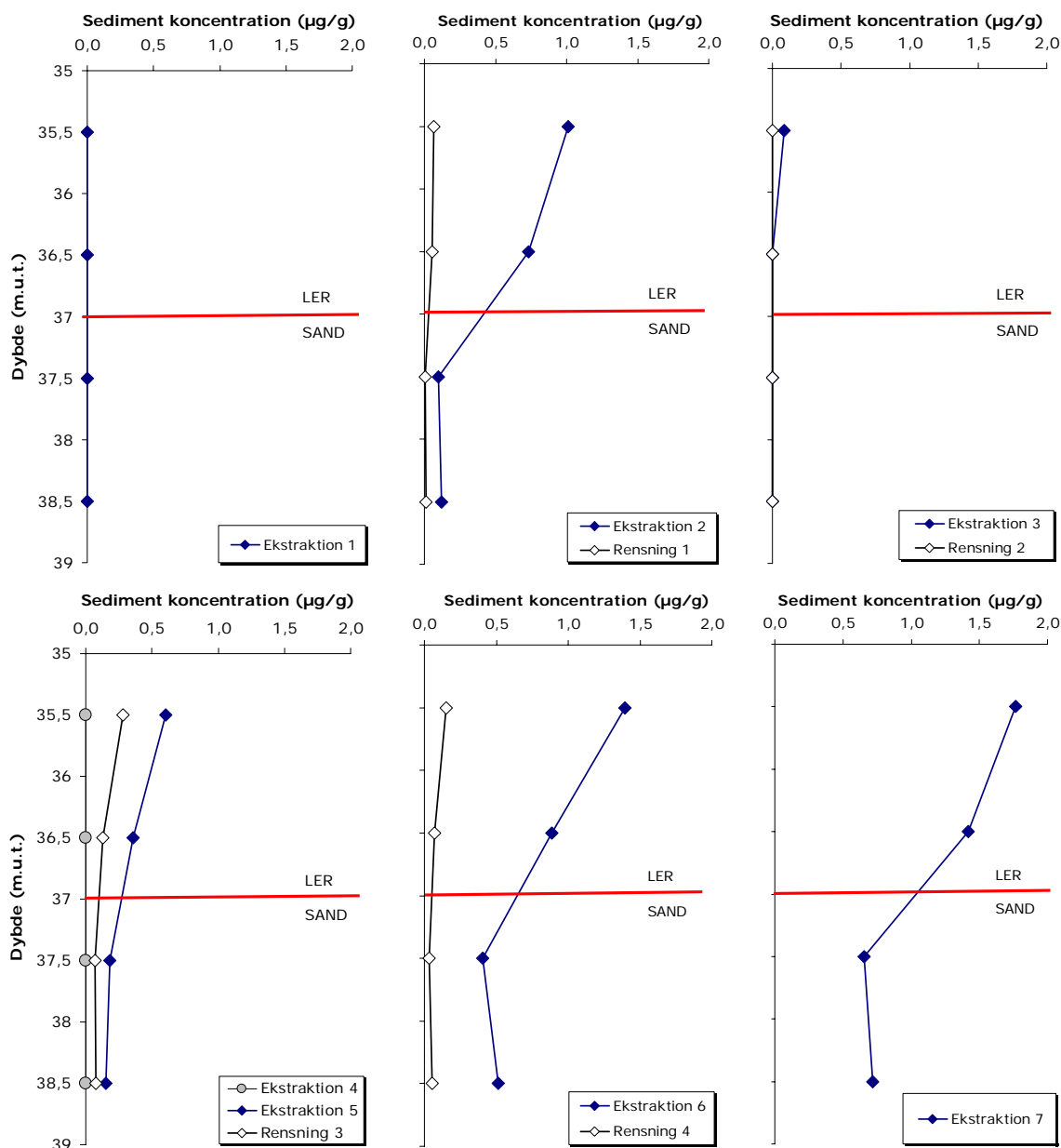
Resultater for forsøg med varierende sediment:væske forhold i ekstraktionstrinet med  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ekstraktionstrin 2, jf. tabel 3.3) er vist i figur 4.27.



**Figur 4.27:** Den ekstraherbare mængde arsen som funktion af væske:sediment-forholdet ved ekstraktion med  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (jf. tabel 3.3). Den anvendte sedimentprøve er smeltevandsler, der er udtaget 35,5 m.u.t. i boring 135.1480 (Larsen et al., 2009). Den stiplede linie angiver den aritmetiske middelværdi af den ekstraherede mængde arsen for sediment:væske forhold mellem 1:5 og 1:38.5.

Som det ses af figur 4.27, er det for ekstraktionen med  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ikke af betydning for de ekstraherede mængder arsen, hvilket sediment:væske forhold, der anvendes, såfremt sediment:væskeforholdet er over ca. 1:5. Tilsvarende resultater er opnået med de øvrige ekstraktanter, og der er derfor i ekstraktionstrinene anvendt et sediment:væske forhold, der generelt er mellem 1:20 og 1:25 for lerprøverne, mens der er anvendt sediment:væske forhold på mellem 1:5 og 1:10 for sandprøverne. I ekstraktionstrin 7 (kogning med 16 N  $\text{HNO}_3$  i autoklave) samt i rensstrinene er der anvendt sediment:væske forhold, der er halvt så store for at opnå størst mulig følsomhed.

I figur 4.28 er vist resultater af den sekventielle ekstraktion af de anvendte sedimentprøver fra Nørre Åby. Til sammenligning med resultaterne er der i Vandpuljens projekt (Larsen et al., 2009) målt arsenkoncentrationer på 10-20 µg/l i lerlagets porevand og 40-45 µg/l i sandlaget. En vandig arsenkoncentration på 40 µg/l svarer til en sedimentkoncentration på 0,007 µg/g (ved antagelse af en bulkdensitet af sedimentet på 1,8 kg/l og en porøsitet på 0,3).



**Figur 4.28:** Resultater af ekstraktioner af sediment fra Nr. Åby ved anvendelse af den sekventielle ekstraktionsprocedure i tabel 3.3. Figuren viser arsenkoncentrationer i sedimentprøver som funktion af dybden efter hvert ekstraktions- og rensningstrin i den sekventielle procedure. Arsenkoncentrationen i porevandet i lerlaget er mellem 10-20 µg/l og i sandlaget mellem 40-45 µg/l (Larsen et al., 2009).

Af figur 4.28 fremgår det, at der generelt er stor variation i de ekstraherede arsenmængder afhængigt af den anvendte ekstraktant. Således udvaskes der i ekstraktionstrin 1 med  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ikke en mængde arsen, der kan detekteres med de anvendte analysemetoder, mens der ved ekstraktionstrin 7, hvor sedimentprøven koges i 16 N  $\text{HNO}_3$ , udvaskes en arsenmængde på op til 1,8 µg/g.

Endvidere ses det, at rensningstrinene generelt bidrager med en relativt lille del (op til 10 %) af den samlede ekstraherede mængde arsen, svarende til hvad der ellers er af usikkerheder i

forbindelse med korntab, analyseusikkerheder og andet. Ved en optimering af proceduren kan de fleste af rensningstrinene derfor undlades. Undtagelsen er dog rensningstrin 3, der udføres efter ekstraktionstrin 5 (jf. figur 4.28), hvor der udvaskes yderligere ca. 50 % af det arsen, der kan udvaskes med oxalat/ascorbinsyre-blandingen, der har til formål at reducere de mindst krystalline jernoxider samt manganoxider.

I det følgende gennemgås muligheder og begrænsninger for hvert af de syv ekstraktionstrin samt tilhørende udvaskningstrin.

#### *Ekstraktionstrin 1*

I dette ekstraktionstrin er det hensigten at udvaske den ikke-specifikt sorberede mængde arsen i sedimentet med 0,05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Som det ses af figur 4.28 kan der ikke efter denne ekstraktion detekteres arsen i supernatanten på trods af, at der med den anvendte analysemetode på grafitovn er en detektionsgrænse for arsen på 0,2  $\mu\text{g/l}$ . Det antages derfor, at dette ekstraktionstrin kan udelades af proceduren.

#### *Ekstraktionstrin 2*

I dette ekstraktionstrin er det hensigten at udvaske den specifikt sorberede mængde arsen i sedimentet med 0,05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Af figur 4.28 ses det, at der udvaskes detekterbare mængder arsen i såvel ler- som sandprøver. Under udviklingen af metoden var det dog nødvendigt at ændre sammensætningen af den generelt anbefalede Mg-Pd matrix-modifier til en modifier udelukkende med Pd, idet der ellers var en væsentlig matrix effekt i analysen på grafitovnen. Dette kan formentlig undgås ved analyse på ICP-MS, hvor detektionsgrænsen typisk er på 0,03  $\mu\text{g/l}$ , hvilket giver mulighed for en noget større fortynding af prøven og dermed reduktion af risikoen for matrix-effekt. Analyse på ICP-MS er ikke foretaget i dette projekt, da et sådant udstyr ikke har været tilgængeligt inden for rammerne af projektet. Alternativt kan anvendes et hydridsystem i kombination med AAS til analysen, hvis et sådant er tilgængeligt.

Af figur 4.28 ses det endvidere, at den ekstra mængde arsen, der udvaskes ved rensningstrin 1 efter ekstraktion med  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , er ubetydelig.

#### *Ekstraktionstrin 3*

Ved ekstraktionen med 1 M NaOAc kombineret med eddikkesyre (HOAc) i dette ekstraktionstrin er det hensigten kun at opløse karbonater (hovedsageligt calcit og lav-Mg-calcit) ved at tilsætte en svag syre som acetat. For den videre udvikling af udvaskningskonceptet er dette ekstraktionstrin derfor særligt interessant, idet en kvantificering af den karbonat-associerede mængde arsen er af interesse i kalkmagasiner.

Som det ses af figur 4.28 kan der generelt ikke måles et arsenindhold i supernatanten efter denne ekstraktion. Dog kan der i prøven 35.5 m.u.t. (jf. figur 4.28) konstateres, et lavt arsenindhold svarende til et sedimentindhold på 0,08  $\mu\text{g/g}$  TS.

Der var generelt ved analysen af supernatanterne i dette ekstraktionstrin og tilhørende rensningstrin problemer dels med store matrixeffekter og dels med flammedannelse i grafitrøret i den anvendte grafitovn. Usikkerheden på arsenindholdet i prøven fra 35,5 m.u.t. må derfor forventes at være ret stor (skønnet  $\pm 0,05 \mu\text{g/g}$ ), og som det er anvendt til generering af resultaterne i figur 4.28, vurderes dette ekstraktionstrin ikke at kunne bidrage med brugbare kvantitative informationer om den karbonatrelaterede mængde arsen i sedimentet.

Derfor er der efterfølgende foretaget en række forsøg på både sand- og lerprøver samt rene kalkprøver for at forsøge at udvikle dette ekstraktionstrin til et generelt anvendeligt ekstraktionstrin. Trods gentagne forsøg med standardaddition, varierende sammensætning af modifier og varierende analyseprogrammer på den anvendte grafitovn er det dog ikke lykkedes at løse de analysetekniske problemer med flammedannelse og matrixeffekt ved anvendelse af NaOAc som ekstraktant og analyse på GFAAS som analysemetode. Det vurderes derfor, at der enten skal anvendes analyseudstyr, som ikke har været til rådighed i dette projekt (f.eks. et hydrid-system (som anvendt af Postma et al. (2007)) eller ICP-MS) eller en alternativ svag syre til opløsning af karbonater.

Inden for rammerne af nærværende projekt, har det dog ikke været muligt at undersøge om der alternativt kan anvendes en anden svag syre til opløsning af karbonater uden at denne syre også opløser eksempelvis jernoxider eller lermineraller, idet dette vil være ret tidskrævende og derfor kræver et mere omhyggeligt metodestudie. Tilsvarende har det, som nævnt under ekstraktionstrin 2, ikke været muligt inden for rammerne af nærværende projekt at undersøge mulighederne for en optimal analyseprocedure med ICP-MS eller hydridsystem, idet der ikke har været afsat økonomiske midler til dette i projektet.

Til udvikling af et generelt operationelt udvaskningskoncept vurderes det som følge af de analysetekniske problemer, at dette ekstraktionsskridt kan udelades af en udvaskningsprocedure, når de undersøgte sedimentter udgøres af sand eller ler, mens der ved studier af kalkmagasiner bør overvejes, hvorvidt de økonomiske rammer i et givent projekt giver mulighed for at undersøge om analyse af NaOAc ekstraktet med ICP-MS kan give pålidelige resultater eller undersøge mulighederne for anvendelse af en alternativ svag syre. Fra undersøgelserne af Postma et al. (2007) vides endelig, at analysen kan foretages med hydridsystem, hvis et sådant er tilgængeligt.

#### *Ekstraktionstrin 4*

I dette ekstraktionstrin er det hensigten at udvaske den mængde arsen, der under ekstraktionen med NaOAc kan have resorberet til specifikke bindingspladser i sedimentet (f.eks. på jernoxider). Udvasningen foretages som i ekstraktionstrin 2 med 0,05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Af figur 4.28 ses det, at der ikke udvaskes detekterbare mængder arsen i såvel ler- som sandprøver, hvilket stemmer godt overens med, at der i ekstraktionstrin 3 stort set heller ikke er udvasket detekterbare mængder arsen.

Det antages derfor, at dette ekstraktionstrin kan udelades af proceduren.

#### *Ekstraktionstrin 5*

I dette ekstraktionstrin udvaskes sedimentprøverne med  $\text{NH}_4$ -oxalat ved stuetemperatur for at reducere de mindst krystalline jernoxider samt manganoxider. Som det ses af figur 4.28 udvaskes der en arsenmængde svarende til et sedimentindhold på op til  $0,6 \mu\text{g/g}$  TS. Endvidere ses det, at der ved det efterfølgende rensningstrin (Rensningstrin 3, jf. tabel 3.3) yderligere udvaskes omtrent den halve mængde arsen.

Ved analysen af supernatanten fra dette ekstraktionstrin samt det efterfølgende rensningstrin på grafitovn er der en tydelig matrixeffekt, som dog kan overkommes ved at anvende standard addition metoden på hver enkelt prøve, der ønskes analyseret. Ved standard addition analyseres prøven, der ønskes analyseret samt 2-3 prøver yderligere, hvor der til prøven er tilsat varierende kendte mængder arsen. Herved kan der for den enkelte prøve udregnes en "prøvespecifik standardkurve", som kan benyttes til at bestemme arsenindholdet i den oprindelige prøve. Standard addition anvendes traditionelt, hvor matrixeffekter kan give analysetekniske problemer, men er samtidig en meget tidskrævende (og dermed omkostningstung) metodik. Alternativt kan formentlig anvendes en analysemetode med hydridsystem (jf. eksempelvis Postma et al., 2007) eller som tidligere nævnt ICP-MS. Det skal dog nævnes, at analyse med hydridsystem ligeledes er meget tidskrævende og omkostningstungt.

#### *Ekstraktionstrin 6*

I dette ekstraktionstrin anvendes  $\text{NH}_4$ -oxalat med ascorbinsyre ved en temperatur på  $96 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  for at udvaske den mængde arsen, der er associeret med de mest krystalline jernoxider i sedimentprøverne. Som det ses af figur 4.28 udvaskes der en arsenmængde svarende til et sedimentindhold på op til  $1,5 \mu\text{g/g}$  TS, mens der i det efterfølgende rensningstrin (Rensningstrin 4, figur 4.28) udvaskes yderligere ca. 10 % arsen.

Som for ekstraktionstrin 5 er der i dette ekstraktionstrin en væsentlig matrixeffekt ved analyse af supernatanten på grafitovn. Matrixeffekten kan overkommes ved at benytte standardaddition ved analyse på grafitovn eller formentlig ved anvendelse af en analysemetode med hydridsystem eller ICP-MS.

#### *Ekstraktionstrin 7*

I dette sidste ekstraktionstrin autoklaveres ( $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) prøverne i  $16 \text{ N HNO}_3$  for at udvaske arsen, der er associeret med Fe(II)-holdige mineraler som pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) og lermineraler. Som det ses af figur 4.27 udvaskes der i dette ekstraktionstrin en mængde arsen svarende til et sedimentindhold på op til  $1,7 \mu\text{g/g}$  TS i de aktuelle sedimentprøver.

Der er ikke umiddelbart nogen analysetekniske problemer forbundet med dette ekstraktionstrin.

Som det fremgår af ovenstående har det under arbejdet med vurderingen af muligheden for udvikling af udvaskningskonceptet og med det tilgængelige analyseudstyr vist sig vanskeligt rent analyseteknisk at håndtere flere af udvaskningstrinene, dels grundet matrix-effekt fra de anvendte ekstraktanter og dels grundet flammedannelse i grafitrøret på den anvendte grafitovn under ekstraktionstrin 3.

På det til projektet tilgængelige udstyr (GFAAS og ICP-OES) har disse problemer kun kunnet håndteres ved at anvende standardaddition på hver enkelt prøve, og for ekstraktionstrinet, hvor den karbonatassocierede mængde arsen ønskes udvasket, er der ikke fundet en generelt anvendelig metode.

Standardaddition er som beskrevet tidskrævende, og derfor også relativt dyrt, hvorfor det ikke forventes at denne fremgangsmåde kan finde generel anvendelse ved fremtidige arsenprojekter. Som nævnt er det dog sandsynligt at standard-addition kan undgås ved anvendelse af et hydridsystem koblet til en grafitovn (jf. Postma et al., 2007) eller ved anvendelse af ICP-MS, men det har imidlertid ikke været muligt, inden for projektets rammer, at undersøge muligheden for et bedre resultat med sådanne analyser.

Erfaringerne fra Vandpuljens projekt ved Nørre Åby på Fyn (Larsen et al., 2009) viser imidlertid at alt sediment tilsyneladende indeholder rigelige mængder arsen (1-8 mg/kg), og at det ikke er mængden af sedimentbundet arsen i et grundvandsmagasin, der er styrende for det resulterende arsenindhold i grundvandet. Dette svarer til resultaterne af feltundersøgelserne i nærværende projekt, og det er derfor tilsyneladende et komplekst sammenspil mellem andre forhold såsom tilgængeligheden af reaktivt organisk stof i grundvandsmagasinet og lokale hydrogeologiske forhold, der er styrende for arsenindholdet i grundvandet. En makrokemisk udvaskning forventes derfor ikke at kunne bidrage med væsentlige resultater, der kan bruges til løsning af evt. arsenproblemer i et givent grundvandsmagasin.

Der er således ikke udviklet et udvaskningskoncept, der forventes at finde generel anvendelse i fremtidige arsenprojekter. En makrokemisk udvaskning kan dog give et overordnet billede af de sedimentbundne arsenmængder og således bidrage til den overordnede forståelse af et givent grundvandsmagasins geokemi. Ønskes en sådan overordnet forståelse foreslås på baggrund af resultaterne i dette projekt følgende simplificerede sekventielle udvaskningsprocedure:

- Et ekstraktionstrin, hvor den sorberede mængde arsen bestemmes ved udvaskning med 0,05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .
- Et ekstraktionstrin, hvor arsen associeret med jern- og manganoxider udvaskes med 0,2 M  $\text{NH}_4$ -oxalat + 0,1 M ascorbinsyre ved 96 °C og et efterfølgende rensningstrin, hvor der udvaskes med opløsningen af 0,2 M  $\text{NH}_4$ -oxalat + 0,1 M ascorbinsyre ved stuetemperatur.
- Et udvaskningstrin, hvor arsen associeret med oxiderbare mineraler som pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) og Fe(II)-holdige lermineraller udvaskes ved autoklavering (110 °C) i 16 N  $\text{HNO}_3$ .

Den foreslåede procedure er summeret i tabel 4.1.

**Tabel 4.1:** Forslag til sekventiel ekstraktionsprocedure ved overordnede geokemiske studier i forbindelse med undersøgelse af forekomsten af arsen i grundvand.

Trin	Ønsket fraktion af sedimentbundet As	Ekstraktant	Fysiske forhold	S:V	Rensetrin
A	Sorberet As	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	16 timer rystebord, 20 °C	<1:5	Intet
B	As associeret med jern- og manganhydroxider samt -oxider	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalate + 0,1 M ascorbinsyre, pH 3,25	30 min vandbad, 96 ±3 °C i mørke	<1:5	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalate + 0,1 M ascorbinsyre; pH 3,25; 20 min rystebord, 20 °C
C	As associeret med pyrit og ler	16 N HNO <sub>3</sub> (65%)	Autoclave, 45 min ved 110 °C	<1:5	

S:V-forhold angiver sediment:væskeforholdet i [g]:[ml]





## 5. Konklusioner og anbefalinger

På baggrund af de i projektet gennemførte aktiviteter vedrørende forekomsten af arsen i danske kalkmagasiner, kan der drages følgende konklusioner:

- I den etablerede projektdatabase med resultater fra 1340 analyser af råvand, fra boringer filtersat i kalkmagasinerne, indeholder 14 % af analyserne arsen i koncentrationer over 5 µg/l.
- I kalkmagasinerne optræder arsen især i reducerede vandtyper, hvor der også forekommer opløst reduceret jern.
- Arsen forekommer hovedsageligt som As(III) i kalken, mens As(V) udgør 10-20 %, dog er der enkelte steder set at As(V) udgør op til 40 % af den totale mængde As.
- De primære kilder til arsen i kalken synes at være sulfider og jernoxider.
- Hvor der forekommer oxiderende forhold i kalksedimenterne, kan arsen fra sulfider frigøres.
- En stor del af det frigjorte arsen fra sulfider bindes formentlig sekundært på oxider af jern og mangan, hvor jernoxider synes at være de vigtigste.
- Projektets resultater har vist, at ved Køge foregår tilførsel af arsen til grundvandet i den øvre del af kalkmagasinet.
- Kilden til arsen i kalkaflejringerne er sandsynligvis jernoxider, og i mindre grad manganoxider, og frigørelsen sker som følge af en reaktiv opløsning med naturligt forekommende organisk materiale som elektrondonor.
- Hvor der er en nedadrettet hydraulisk gradient kan det øvre arsenholdigt grundvand transporteret dybere ned i magasinet.
- Ved Køge Vandværk har niveaubestemte prøvetagninger i én enkelt boring, over et relativt kort interval på 20 m, givet indikationer på en grundvandskemisk lagdeling i magasinet, med høje koncentrationer i de øvre lag og lavere koncentrationer i dybe lag.
- I områder med arsen i den øvre del af kalkmagasinerne kan det muligvis oppumpes grundvand med lave koncentrationer af arsen i dybere sprækker. Dette er muligt, hvis der er udbredte lavpermeable lag i kalken, og hvis infiltrationen til de dybere dele af kalken foregår i områder, hvor der ikke frigives arsen fra sedimenterne.

- Det anbefales, at der gennemføres forsøg ved Faxe By, hvor der efter en uddybning af én af de nye undersøgelsesboringer gennemføres hydraulisk test og niveauspecifik prøvetagning i boringen.

--- O ---

På baggrund af de gennemførte aktiviteter i dette projekt, vedrørende at undersøge muligheden for at udvikle et operationelt koncept for vurdering af naturlig udvaskning af arsen fra forskellige sedimenttyper, kan der drages følgende konklusioner:

- Resultater af sedimentekstraktioner kan ikke alene anvendes til at forklare høje indhold af arsen i danske grundvandsmagasiner, men kan bidrage til den overordnede geokemiske forståelse af et område med høje indhold af arsen i grundvandet.
- Til anvendelse i danske sedimentære bjergarter er der foreslået en tre-trins ekstraktionsprocedure, der kan bidrage til forståelsen af arsenspecieringen i den faste fase.
- Der er behov for yderligere udvikling af analyseprocedurer i forbindelse med udvaskning af karbonatbundet arsen, såfremt denne fraktion ønskes bestemt i kalkmagasiner.

--- O ---

## 6. Referencer

- Adriano, D., C., 1986; Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer-Verlag, 533 sider.
- Aktor, H., 1990: Spildevandsslam Ph.D. afhandling, Danmarks Tekniske Universitet.
- Appelo, C., A.J. og Postma, D., 2005, Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd udgave, Balkema, 649 sider.
- Alexandratos V. G., Elzinga E. J. og Reeder R. J., 2007, Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4172–4187.
- Braman, R., S. og Foreback, C., C., 1973; Methylated forms of arsenic in the environment: *Science*, 182, 1247-1249.
- Burns, R., G. og Burns, V., M., 1979; Manganese oxides, in *Marine Minerals. Reviews in Mineralogy*, Vol. 6. Ed. R. G. Burns. Mineralogical Soc. of America.
- Cheng, L., Fenter, P., Sturchio, N., C., Zhong, Z. og Bedzyk, M., J., 1999, X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3153-3157.
- Cherry, J.A., Shaikh, A., U., Tallman, D., E. og Nicholson, R.V., 1979, Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Journal of Hydrogeology*, 43, 373-392.
- Cornell, R., M. og Schwertmann, U., 1996; *The Iron Oxides*. VCH forlag, 572 sider.
- Crear, D., A., og Barnes, H., L., 1974, Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 279-300.
- Cullan, W., R. og Reimar, K., J., 1989; Arsenic speciation in the environment. *Chemical review*, 89, 713-764.
- Davis, J., A. og Kent, D., B., 1990; Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, Kap. 5 i *Mineral-Water Interface Geochemistry*, *Reviews in Mineralogy* Vol. 23, ed. Hochella, M., F. og White, A., F. Mineralogical Soc. Of America, 603 sider.
- Davis, C., Knocke, W. og Edwards, M., 2001, Implications of Aqueous Silica Sorption to Iron Hydroxide: Mobilization of Iron Colloids and Interference with Sorption of Arsenate and Humic Substances. *Environmental Science and Technology*, 35, 3158-3162.
- Dixit, S. og Hering, J., 2003; Composition of Arsenic (V) and Arsenic (III) Sorption on Iron Oxide Minerals: implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science and Technology*, 37, 4182-4189.

- Eary, L., E. og Schramke, J.,A., 1990; Rates of Inorganic Oxidation Reactions Involving Dissolved Oxygen, I Melchior, D.,C., og Bassett, R.,L., (ed) Chemical Modeling Aqueous System II, American Chemical Society Symposium 416, 379-396.
- Faxe Vandværk Smba, 2008; Boreundersøgelse vest for Margretelund. Boringer B16, B17 og B18. Rådgiver Orbicon, November 2008.
- Frost R., R. og Griffin, R.A., 1977, Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. Soil Science Society of America Journal, 41, 53-57.
- Greenleaf, J., E., Cumbal, L., Staina, I. og Sengupta, A., K., 2003; Abiotic As(III) Oxidation by Hydrated Fe(III) oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration. Institution of Chemical Engineers. TranslChemE, 81, Part B, 87-98.
- Goldberg, A. og Glaubig, R.,A.,1988, Anion sorption on calcareous, montmorillonitic soil-Arsenic. Soil Science Society of America Journal, 52, 4, 954-958.
- Grim, R., E., 1968, Clay Mineralogy, 2 udgave, McGraw-Hill Book Co., New York, 596 sider.
- Hancock, J., M., 1993, The formation and diagenesis of chalk. I "The Hydrogeology of the Chalk of North-West Europe". Ed. Dowling, R. A., Proce, M. og Jones, G., P., Clarendon Press. Oxford, 300 sider.
- Healy, T.W., Herring, A., P., Fuerstenau, D., W., 1966, The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese oxides. Jour. Colloid Interface Sci. 21, 435-444.
- Hingston, F., J., Posner, A.,M., og Quick, J.,P., 1971, Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surface. Discussion, Faraday Society, 52, 334-342.
- Jain, A. og Loeppert, R., A., 2000; Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. Journal of Environmental Quality, 29, 1422-1430.
- Japsen P, Bidstrup T, Lidmar-Bergström K., 2002; Neogene uplift and erosion of southern Scandinavia induced by the rise of the South Swedish Dome. In: Doré AG, Cartwright JA, Stoker MS, Turner JP, White N (eds) Exhumation of the North Atlantic Margin: timing, mechanisms and implications for petroleum exploration. Geol Soc Lond Spec Publ 196:183-207.
- Jensen, T.F., Larsen, F., Kjøller, C og Larsen, J., W., 2003; Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/pumpning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 5 2003
- Jessen, S., Larsen, S., Vidkjær, M., Arvin. E. og Mosbæk. H., 2005; Rensning af arsen i en traditionel vandbehandling på vandværker Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 7 2005 - Muligheder for at forbedre fjernelsen af arsen. Danmarks Tekniske Universitet
- Klitten, K og Wittrup, C.,S., 2006, Saltvandsgrænsen i kalkmagasinerne i Nordøstsjælland, delrapport 2. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Rapport 2006/17.

- Knudsen, C., 1999; Nikkel i grundvand. Danmarks Geologiske Undersøgelse. Rapport 1999/57.
- Københavns Energi, 2006, Grundvandsmodel for Ejby Kildeplads. Forbedring af eksisterende grundvandsmodel for Ejby Kildeplads. Modelrapport April 2006. Rambøll
- Larsen, F., 1996. Pyrite Oxidation in a well field, processes controlling sulphate and nickel in groundwater. PhD afhandling, August 1996, 106 sider.
- Larsen F. og Postma D., 1997; Nickel mobilization in a groundwater well field: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2589–2595.
- Larsen, F., Kjøller, C og Gram. M., 2009; Arsen i dansk grundvand og drikkevand, Bind 1: Arsen i dansk grundvand. Rapport til By- og Landskabsstyrelsen. Arbejdsrapport nr. xxx 2009.
- Hug, S. og Leupin, O., 2003, Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction. *Environmental Science and Technology*, 37, 2734-2742.
- Lin, Z. og Puls, R., W., 2000, Adsorption, desorption, and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging processes. *Environmental Geology*, 39, 753-759.
- Loke, M., H., 1998, Manual for Res2DInv version 3.3. 5, Cangkat Minden Lorong 6 Minden Heights, 11700 Penang, Malaysia.
- Manning, B.,A., og Goldberg, S., 1996a; Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite: *Clay and Clay Minerals*, 44, 609-623.
- Manning, B.,A., og Goldberg, S., 1996b; Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite: *Clay and Clay Minerals*, 60, 121-131.
- Manning, B.,A., og Goldberg, S., 1997; Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, 31, 2005-2011.
- Manning, B., A., Fendorf, S.,E., og Goldberg, S., 1998, Surface Structure and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-sphere Complexes. *Environmental Science & Technology*, 32, 2383-2388.
- McKenzie, R., M., 1977, Manganese oxide and hydroxides, 181-193. I J. B. Dixon og S. B. Weed (ed.) *Minerals in soil environments*. Soil. Sci. of America.
- Meng, X., og Wang, W., 1998, Speciation of arsenic by disposable cartridges. In *Proceedings of the Third International Conference of Arsenic Exposure and Health Effects*. Soc. Environ. Geochem. Health, University of Colorado, Denver.

- Meng, X., Bang, S., og Korfiatim, G., P., 2000 Effects of silicate, sulphate, and carbonae on arsenic removal by ferric chloride. *Water Resource*, 34, 4, 1255-1261.
- Middelburg, C., 1989; A simple rate model for organic matter decomposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1577–1581.
- National Research Council, 2001; Arsenic in Drinking Water. Update Subcommittee to update the 1999 Arsenic in Drinking Water Report, Committee on Toxicology, Board on Environmental Studies and Toxicology, <http://www.nap.edu/catalog/10194.html>.
- Oscarson, D., W., Huong, P., M., Defosse, C. og Herbillon, A., 1981; Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, 291, 50-51.
- Oscarson, D., W., Huong, P., M., Liaw, W., K., og Hammer, U., T., 1983, Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 644-648.
- Pokrovsky O.S. og Schott J., 2002; Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science and Technology*, 36, 426-432.
- Postma, D. og Jakobsen, R., 1996; Redox zonation; Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction interface. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 3169-3175.
- Postma, D., Larsen, F., Nguyen, T., Hue, M., Mai, T., D., Pham, H., V., Pham, Q., N., Jessen, S., 2007; Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 5054–5071.
- Ramsay, L., 2005; Arsenfjernelse på danske vandværker. Watertech a/s. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 8 2005
- Ramsay, L., 2009; Arsen i dansk grundvand og drikkevand. Bind 2: Vandbehandling. Rapport til By- og Landskabsstyrelsen. Arbejdsrapport nr. xxx 2009.
- Pierce. M., L., og Moore, C., B., 1982, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16, 1247-1253.
- Roman-Ross G., Cuello G. J., Turrillas X., Fernándeiz-Martínez A. and Charlet L. (2006) Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chem. Geol.* 233, 328–336.
- Romero F. M., Armienta M. A. og Carrillo-Chavez A., 2004; Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 1–13.
- Scott, M., J. og Morgan, J., J., 1995, Reactions at Oxide Surfaces. 1 Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology*, 29,8, 217-277.

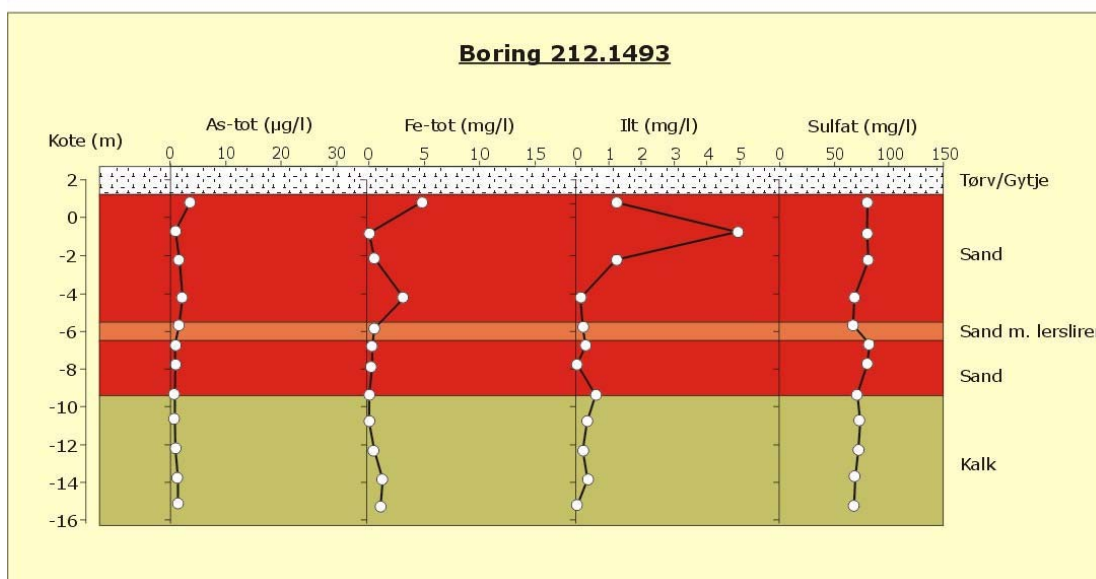
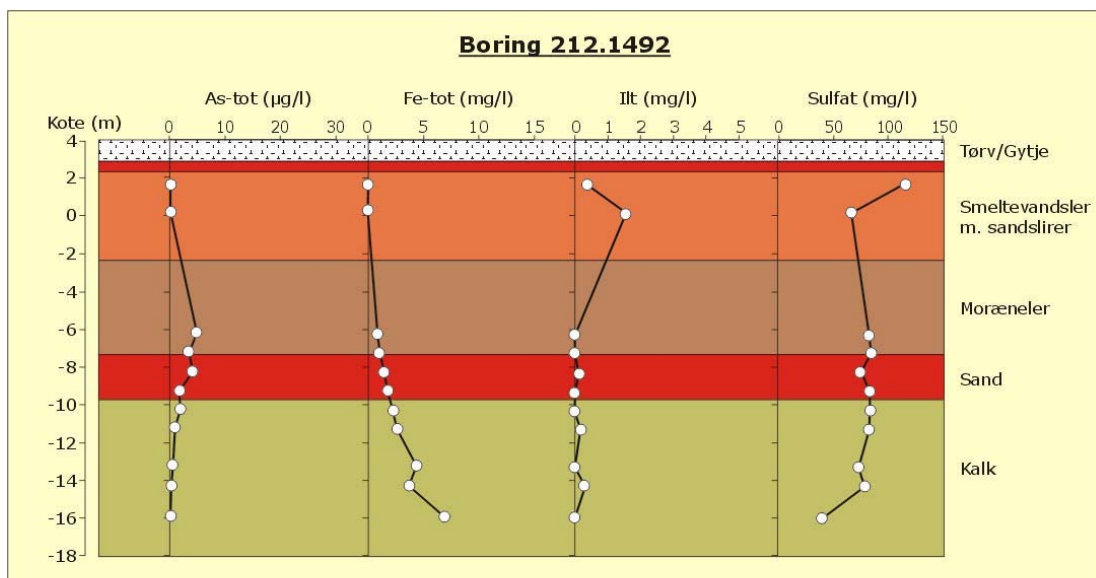
- Smedley, P., L. og Kinniburgh, D., G., 2002; A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 5, 517-568.
- Stookey, L., L., 1970, Ferrozine—a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42, 779–781.
- Storstrøms Amt, 2006. Niveauspecifik vandprøvetagning og grundvands-kemisk analyse, boring 229.303. Udarbejdet af COWI.
- Stumm, W. og Morgan J., J., 1981; *Aquatic Chemistry*, anden udgave Wiley & Sons, New York, 780 sider.
- Sø, H.U., Postma, D., Jakobsen, R. og Larsen, F, 2008; Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5871–5884.
- Wenzel W., W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder G., Lombic, E. og Adriano D. C., 2001; Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 436, 309–323.
- Welch, A H. og Stollenwerk, K.G., 2002; *Arsenic in Groundwater. Geochemistry and Occurrence*. Springer, 475 sider.

# Bilag 1

Koncentration af udvalgte ioner i boring  
212.1492 og 212.1493



## Bilag 1: Koncentration af udvalgte ioner i boring 212.1492 og 212.1493



# Bilag 2

Udvalgte kemiske rådata for filtre i  
nyetablerede undersøgelsesboringer

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1486

Udvalgte rådata

Filtre			Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	13	-10,3	183.787	12.050	4.177	15.590	318	27.085	14,5	2.026	10,9
1	11,7	-9,0	190.106	11.152	4.077	14.441	657	28.461	19,1	1.660	10,9
2	10,7	-8,0	203.720	6.117	3.645	13.480	597	26.388	33,5	1.257	5,0
3	9,7	-7,0	244.740	840	2.977	14.770	1.347	25.692	13,0	846	0,8
4	8,7	-6,0	259.388	1.098	3.310	15.710	1.144	26.722	12,3	948	1,1
5	7,6	-4,9	262.246	920	2.745	17.235	3.134	27.045	15,1	885	1,3
6	6,2	-3,5	263.894	481	2.338	15.746	4.148	27.230	39,4	760	0,4
7	4,8	-2,1	245.319	3.431	2.225	12.081	2.839	30.813	19,3	598	3,4
8	3,6	-0,9	201.272	11.986	2.589	9.501	897	45.513	2,7	550	11,9
9	2,3	0,4	Filter gav ikke vand								
Terræn:		2,7									

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	13	14,6	46,8	0,0	8,65	11	6,78	943	0,01	25,14	20,72
1	11,7	14,1	47,4	0,2	8,93	9,8	6,71	992	0,12	21,60	20,79
2	10,7	15,3	42,9	0,0	9,40	9,9	6,67	996	0,08	7,82	7,22
3	9,7	25,4	41,9	0,0	10,97	10	6,54	1170	0,12	1,54	1,51
4	8,7	30,4	46,0	0,0	10,89	10	6,52	1214	0,09	1,49	1,41
5	7,6	31,1	46,4	0,0	11,62	10,3	6,53	1250	0,03	1,54	1,62
6	6,2	23,9	45,4	0,1	11,94	10,6	6,48	1241	0,12	0,94	1,20
7	4,8	7,7	43,1	0,0	12,19	11,1	6,46	1163	0,04	1,59	1,56
8	3,6	29,2	38,4	0,0	9,19	11,7	6,61	1011	0,11	6,98	5,80
9	2,3	Filter gav ikke vand									

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1487

Udvalgte rådata

Filtre			Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	12,25	-7,7	136.611	1771	3.181	10.185	218	15.993	24,4	852	2,0
1	11,5	-7,0	130.459	77	2.864	10.069	67	12.588	24,2	829	0,0
2	10,5	-6,0	131.421	61	2.296	10.502	56	10.173	21,1	600	0,0
3	9,5	-5,0	135.260	59	1.513	9.252	10	9.131	2,6	479	0,0
4	8,5	-4,0	136.067	53	1.438	9.161	10	8.827	1,3	479	0,0
5	7,5	-3,0	123.975	61	1.046	8.417	23	8.563	1,4	384	0,0
6	6,5	-2,0	114.474	193	1.724	10.412	173	9.303	2,0	351	0,2
7	5	-0,5	93.546	123	1.690	7.835	106	16.266	1,1	290	0,1
Terræn:		4,5									

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	12,25	9,4	27,8	1,6	7,20	11,6	6,96	759	0	0,75	0,60
1	11,5	8,1	20,3	0,9	6,76	9,9	6,94	707	0,65	0,35	0,27
2	10,5	7,8	14,2	0,3	6,91	10,2	6,96	688	0,39	0,00	0,00
3	9,5	6,0	13,1	0,5	7,35	10,1	6,94	695	1,28	0,00	0,00
4	8,5	6,9	13,7	0,5	7,42	10,2	6,94	700	0,54	0,00	0,29
5	7,5	4,9	8,6	0,6	6,71	10,5	6,98	647	1,84	0,00	0,00
6	6,5	5,3	6,8	0,4	6,49	11	7,23	612	1,46	0,41	0,41
7	5	17,0	8,4	0,0	4,56	11,6	7,47	540	1,6	2,06	1,65

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1488

Udvalgte rådata

Filtre				Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0		16	-11,3	113.781	2949	4.589	38.235	108	30.601	0,0	4.651	2,9
1		15	-10,3	134.011	1590	5.095	41.244	86	39.424	0,0	5.660	1,5
2	13,5		-8,8	133.253	1433	4.997	36.233	77	35.255	0,0	4.631	1,6
3	12		-7,3	139.911	970	3.380	19.053	81	22.986	0,0	2.258	1,5
4	10,5		-5,8	144.038	127	3.100	14.907	179	20.609	14,0	1.393	0,1
5	9,7		-5,0	145.129	3	1.740	11.106	199	18.227	5,6	493	0,0
6	8,8		-4,1	143.845	4	1.967	11.302	209	15.981	6,4	663	0,0
7	7,8		-3,1	140.887	0	976	9.005	43	11.649	1,5	362	0,0
8	6,8		-2,1	141.561	0	1.282	12.549	35	32.696	1,9	356	0,0
9	5,8		-1,1	142.752	0	1.170	9.343	26	18.226	1,2	367	0,0
10	4,8		-0,1	Filter gav ikke vand								
Terræn:												4,7

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	16	10,8	47,9	0,0	7,44	11,2	7,09	860	0	6,46	5,76
1	15	12,7	67,4	0,0	7,93	10,8	7,01	952	0,1	9,05	6,27
2	13,5	14,9	61,0	0,0	7,55	10,1	7,07	907	0,13	14,55	12,42
3	12	13,4	38,8	0,0	6,79	10,9	7,01	780	0,05	13,88	8,50
4	10,5	11,0	33,1	0,0	6,76	11,9	7	760	0,25	1,94	1,42
5	9,7	7,6	25,4	0,1	6,85	10,7	7,02	733	0,05	0,60	0,36
6	8,8	7,6	25,5	0,1	6,88	10,9	6,99	733	0,42	0,61	0,59
7	7,8	4,4	16,7	0,3	6,99	10,8	7,02	676	1,74	0,24	0,00
8	6,8	9,5	22,0	0,8	6,99	11	7,1	729	0,71	0,00	0,00
9	5,8	6,5	22,9	0,6	6,86	11,2	7,07	714	0,98	0,00	0,00
10	4,8	Filter gav ikke vand									

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1489

Udvalgte rådata

Filtre				Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	15,7	-11,0		112.428	2.978	3.350	22.582	70	19.276	4,9	1.335	3,2
1	14,6	-9,9		Filter gav ikke vand								
2	13,4	-8,7		Filter gav ikke vand								
3	12,2	-7,5		129.661	5.708	2.805	14.766	109	17.786	5,3	1.052	6,3
4	11	-6,3		125.377	3.432	2.822	13.582	171	13.095	2,9	824	3,7
5	9,8	-5,1		124.412	1.319	2.741	13.520	201	12.040	0,0	1.051	1,4
6	8,8	-4,1		118.283	1.833	2.764	13.275	192	19.401	0,0	982	2,0
7	5	-0,3		113.710	5	2.671	10.263	274	95.327	2,8	462	0,0
Terræn:		4,7										

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)	
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]	[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l	
0	15,7	12,7	52,6	0,0	6,32	12	7,16	790	0	3,15	2,98
1	14,6	Filter gav ikke vand									
2	13,4	Filter gav ikke vand									
3	12,2	16,0	48,6	0,3	6,40	9,6	7,13	788	0,17	10,43	9,09
4	11	18,2	30,7	0,0	6,29	9,6	7,13	736	0,09	5,86	5,15
5	9,8	18,7	28,4	0,0	6,15	9,8	7,13	717	0,01	3,06	2,38
6	8,8	20,9	27,8	0,0	5,74	9,8	7,14	722	0	3,04	2,46
7	5	36,4	18,1	1,3	7,15	10,7	7,19	942	2,44	0,22	0,00

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1490

Udvalgte rådata

Filtre				Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	16,4	-12,9		67.403	5.850	5.640	35.866	252	20.446	0,0	4.387	2,8
1	15	-11,5		74.545	2.216	5.501	33.580	82	19.714	0,0	4.257	2,2
2	13,5	-10,0		105.853	2.228	4.465	35.116	48	19.811	0,0	2.554	2,2
3	12	-8,5		113.423	1.952	4.315	32.416	38	19.513	0,0	2.357	2,0
4	10,5	-7,0		117.701	1.993	4.172	30.734	45	19.315	0,0	2.172	2,0
5	9,1	-5,6		139.389	159	3.951	21.372	109	20.028	1,0	1.084	0,2
6	6,8	-3,3		135.968	0	2.464	11.508	30	10.770	2,3	419	0,1
7	5,8	-2,3		132.807	0	2.200	12.150	32	10.298	1,8	362	0,0
8	5	-1,5		128.589	4	2.367	11.724	95	12.454	3,5	386	0,2
Terræn:			3,5									

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	16,4	2,1	29,7	0,0	8,57	11,8	7,33	714	0	4,67	4,50
1	15	2,1	22,8	0,0	7,69	9,7	7,31	722	0	5,04	4,54
2	13,5	7,3	51,9	0,0	6,53	9,8	7,19	773	0,01	2,76	2,67
3	12	8,5	57,0	0,0	6,35	9,8	7,15	787	0	3,42	3,50
4	10,5	6,1	38,9	0,1	6,20	9,9	7,16	794	0	3,53	3,38
5	9,1	12,9	65,2	0,2	5,12	9,9	7,13	834	0	0,39	0,39
6	6,8	5,7	13,7	1,4	6,47	10	7,18	680	3,74	0,33	0,00
7	5,8	4,5	13,2	0,8	7,17	10,5	7,21	663	4,61	0,35	0,00
8	5	5,1	13,8	0,5	6,65	11	7,21	656	2,84	0,65	0,54

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1491

Udvalgte rådata

Filtre				Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	15,4	-12,7		83.895	3.542	5.072	35.369	62	23.227	0,0	4.384	3,5
1	14	-11,3		92.700	2.573	4.932	32.756	73	23.814	0,0	3.799	2,4
2	12,5	-9,8		159.035	376	5.635	29.534	48	63.281	6,6	1.931	0,4
3	11,25	-8,6		174.600	7	4.767	18.288	36	73.842	11,0	676	0,0
4	10	-7,3		167.926	63	4.323	19.883	351	56.238	7,8	757	0,2
5	8,75	-6,1		159.416	14	3.987	16.042	344	94.330	2,6	469	0,0
6	6	-3,3		172.995	0	2.359	14.250	230	87.835	2,1	554	0,0
7	5	-2,3		153.681	141	1.535	10.282	240	61.600	1,3	470	0,2
8	2,75	-0,1		115.775	5.611	680	6.915	247	27.904	0,0	332	2,4
Terræn:			2,7									

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	15,4	12,3	38,7	0,0	9,50	10,4	7,25	782	0	6,28	5,63
1	14	14,3	44,8	0,0	7,20	8,6	7,25	796	0,04	7,20	6,03
2	12,5	23,0	134,9	1,9	6,92	8,7	7,08	1139	0,22	1,58	1,33
3	11,25	11,9	56,6	1,2	7,03	8,8	7,08	1154	3,24	0,32	0,00
4	10	12,2	47,2	0,5	6,64	8,7	7,07	1072	0,46	1,40	1,18
5	8,75	28,7	124,7	0,6	7,17	8,8	7,14	1146	0,14	0,65	0,59
6	6	13,1	160,6	2,1	7,09	9	7,13	1176	4,32	0,30	0,24
7	5	10,7	95,5	1,4	6,91	9,1	7,14	974	3,74	0,84	0,76
8	2,75	10,5	20,0	0,1	6,59	10,2	6,98	650	0	2,70	2,15



## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1492

Udvalgte rådata

Filtre				Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	19,9	-16,0		92.692	6.915	3.373	30.796	227	65.945	0,0	3.195	6,7
1	18,2	-14,3		105.135	3.769	2.923	29.666	119	56.958	0,0	3.443	3,6
2	17,2	-13,3		108.890	4.347	3.264	30.618	207	54.494	0,0	3.427	4,1
3	16,2	-12,3		Filter gav ikke vand								
4	15,2	-11,3		117.533	2.633	3.415	30.316	206	51.659	0,0	3.397	2,5
5	14,2	-10,3		118.295	2.288	3.294	29.381	374	47.155	0,0	2.805	2,2
6	13,2	-9,3		127.807	1.863	2.891	27.612	342	45.242	0,0	2.274	1,9
7	12,2	-8,3		137.392	1.374	2.472	22.526	326	46.737	0,0	1.356	1,5
8	11,2	-7,3		138.566	976	2.416	22.536	255	46.110	0,0	1.315	1,2
9	10,2	-6,3		149.177	856	3.348	21.752	197	42.785	0,0	1.457	1,1
10	3,7	0,2		147.356	0	2.939	24.632	90	46.984	1,5	1.879	0,0
11	2,2	1,7		139.084	0	2.447	19.621	69	75.963	3,0	1.406	0,0
Terræn:			3,9									

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	19,9	13,1	52,4	0,0	5,91	11,3	7,39	835	0	0,36	0,351
1	18,2	26,3	81,9	0,0	6,25	10	7,28	879	0,32	0,37	0,422
2	17,2	24,3	70,5	0,0	6,27	9,9	7,33	894	0	0,54	0,488
3	16,2	Filter gav ikke vand									
4	15,2	27,6	84,1	0,0	6,33	10,5	7,25	910	0,17	1,11	1,055
5	14,2	28,2	78,9	0,0	6,23	10,2	7,28	900	0	1,95	1,468
6	13,2	27,8	72,3	0,0	6,42	10,2	7,23	895	0	1,93	1,818
7	12,2	24,9	57,4	0,0	6,30	10,8	7,23	886	0,11	4,26	4,127
8	11,2	28,2	70,1	0,0	6,00	10,1	7,24	883	0	3,70	3,504
9	10,2	27,6	67,5	0,0	6,36	10,1	7,25	877	0	4,92	4,891
10	3,7	22,1	38,3	3,7	6,24	12,8	7,16	953	1,57	0,39	0,304
11	2,2	38,5	66,5	5,3	6,69	13	7,08	988	0,38	0,47	0,214

## Arsen i kalkmagasiner i Danmark

Boring 212.1493

Udvalgte rådata

Filtre				Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Fe+2
no	mut	kote		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
0	17,9	-15,1		85.076	1.078	4.211	34.638	82	96.460	0,0	3.256	1,4
1	16,5	-13,7		120.223	1.258	4.353	25.632	117	69.821	0,0	2.487	1,4
2	15	-12,2		127.944	341	4.836	23.252	58	62.801	6,3	2.288	0,5
3	13,5	-10,7		125.735	160	4.745	22.274	45	59.826	9,0	1.966	0,2
4	12,1	-9,3		130.340	68	4.653	22.143	65	57.906	8,0	1.962	0,2
5	10,5	-7,7		137.602	247	4.035	22.353	67	52.778	4,9	2.430	0,3
6	9,5	-6,7		141.137	341	3.832	22.008	63	49.872	4,3	2.421	0,5
7	8,5	-5,7		137.910	466	3.899	21.946	95	52.055	0,0	2.317	1,1
8	7	-4,2		131.977	3.150	4.589	21.829	158	51.546	0,0	2.271	3,2
9	5	-2,2		134.508	609	4.226	19.285	379	42.997	0,0	1.875	1,2
10	3,5	-0,7		142.945	59	3.107	15.606	156	29.611	2,3	1.200	0,1
11	2	0,8		137.552	4.695	4.298	19.523	422	46.336	0,0	1.624	4,2
Terræn:		2,8										

Filtre		SO4-S	Cl	NO3-N	Alkalinity	temp	pH	EC	O2	As-tot	As(III)
no	mut	ppm	ppm	ppm	meq/l	[C]		[µS/cm]	mg/l	µg/l	µg/l
0	17,9	22,6	105,8	0,2	5,99	11,9	7,14	973	0	1,10	0,82
1	16,5	22,8	95,7	0,4	6,03	9,7	7,08	951	0,33	0,96	1,00
2	15	24,2	101,9	0,5	6,09	9,3	6,98	941	0,21	0,69	0,46
3	13,5	24,2	95,7	0,5	6,15	9,6	7,02	928	0,31	0,64	0,49
4	12,1	23,5	88,0	0,3	6,38	9,3	7	933	0,56	0,59	0,41
5	10,5	26,8	93,7	0,1	6,04	10	7,04	934	0	0,79	0,57
6	9,5	27,0	91,7	0,2	6,38	9,5	7	929	0,29	0,57	0,44
7	8,5	22,4	80,6	0,2	6,41	9,6	7,09	944	0,2	1,15	0,95
8	7	22,8	67,8	0,7	6,44	10,6	7,14	932	0,13	1,90	1,84
9	5	26,9	70,5	4,3	6,20	10,9	7,05	886	1,2	1,22	1,10
10	3,5	26,9	51,3	8,9	5,80	10,7	7	846	4,86	0,72	0,68
11	2	26,6	69,9	2,7	5,67	11,6	7,03	936	1,15	2,88	3,64

# Bilag 3

Råvandsanalyser - Faxe

Aktuelle råvandsanalyser

Faxe Vandværk Smba

Indtastningsfejl

November 2008

Parameter	Eksisterende Indvindingsboringer														Undersøgelingsboringer								Grænseværdi drikkevand		
	8	9	10	11	12	13	14	16	16	16	16	17	17	17	17	18	18	18	18	Margre- lund	Større end	Mindre end	Bemær- ninger		
Boring																									
DGU nr. 222.xxx	452	459	460	475	476	477	617	621	621	621	621	622	622	622	622	623	623	623	623	184					
Laboratorium								Millab	Millab	Milana	Millab	Millab	Millab	Milana	Millab	Millab	Millab	Milana	Millab	Millab					
Analysedato	23.02.04	16.05.02	17.02.05	02.09.08	23.02.04	02.09.08	21.06.07	02.09.08	30.09.08	01.10.08	06.10.08	09.09.08	14.10.08	16.10.08	20.10.08	11.09.08	28.10.08	29.10.08	03.11.08	20.10.08					
Driftstilstand																									
Ydelse	m3/h	20	20	15	15	8	15	25	20	20	20	20	20	20	20	15	15	15	15	20					
Drift/ro	t/0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
Aktuel ydelse	m3/h	0	20	15	15	8	15	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
'GEUS-Jupiter' rækkefølge																									
Tilstandsparametre																									
Hårdhed, total	dH																								
Konduktivitet	mS/m	79	68	63	43	65	42	58	39	99,2	77	63,8	38	54	55	54	57	56	57	56	57	30			
pH	-	7,1	7,5	7,2	7,4	7,3	7,4	7,1	7,3	7,14	7,6	7,09	7,4	7	7,2	7,2	7,2	7,1	7,8	7,1	7,4	7	8,5		
Temperatur	C	7	9,5	7	9,1	7	9,3	8	9,4	9,8	10,2	9,4	9,4	9,4	9,9	9,3	9,4	9,2	10,1	9,2	9,9		Anbefales		
Kemiske hovedbestandele																									
Ammonium	mg/l	0,14	0,5	0,67	0,495	0,44	0,787	0,633	0,607	0,62	0,59	0,82	0,541	0,582	0,48	0,539	0,5	0,507	0,41	0,496	0,517		0,05		
Calcium	mg/l	118	82	91	80	73	83	81	73	148	110	87	79	71	73	75	88	82	80	86	77		200		
Carbondioxid, aggr.	mg/l	2	2	2	8	2	3	2	2	8	2	8	6	6	2	4	10	18	2	5,5	3		2		
Carbon, org. NVOC	mg/l	1,4	1,2	1,2	1,46	1,2	1,72	1,6	1,76	1,69	1,7	1,53	1,69	1,62	1,9	1,71	1,08	1,12	1,4	1,24	1,58		4		
Chlorid	mg/l	48	29	24	21	21	16,9	14,7	14,4	150	73	36,3	14,5	14,1	16	15,7	13,2	14,7	15	13,7	16,1		250		
Dihydrogensulfid	mg/l	0,05	0,05	0,05	0,043	0,11	0,081	0,049			0,01				0,02				0,01		0,212		0,05		
Fluorid	mg/l	0,65	1	0,66	0,49	1,1	0,36	0,86	0,38	0,85	0,62	0,66	0,32	0,69	0,69	0,72	0,41	0,82	0,88	0,86	0,87		1,5		
Hydrogencarbonat	mg/l	371	384	369	372	375	370	358	349	402	317	359	336	335	326	338	351	349	342	350	359	100			
Inddampningsrest	mg/l	484	398	367	387	359	373	305	342	844	489	374	362	338	313	327	351	395	351	406	330		1500		
Jern	mg/l	0,022	1,5	1,2	0,64	0,45	1,8	1,1	0,37	0,46	0,34	0,32	1,4	1,8	1,5	1,3	1,1	1,2	1,1	1,1	0,36		0,1		
Kalium	mg/l	3,8	3,2	3,1	2,8	2,8	3,4	2,8	2,8	3,7	2,9	2,7	2,7	2,4	2,5	2,5	2,8	2,6	2,5	2,6	3,2		10		
Magnesium	mg/l	18	26	20	23	29	22	18	20	22	22	20	21	18	19	17	15	15	15	15	22		50		
Mangan	mg/l	0,012	0,012	0,021	0,012	0,008	0,03	0,02	0,005	0,027	0,015	0,009	0,017	0,015	0,015	0,015	0,021	0,02	0,019	0,021	0,008		0,02		
Methan	mg/l	0,06	0,4	0,18	0,17	0,33	0,55	0,07			0,01				0,03				0,01		0,26		0,01		
Natrium	mg/l	24	18	17	16	18	17	17	17	17	17	16	16	15	16	15	16	14	15	14	16		175		
Nitrat	mg/l	5,1	1	0,01	0,024	0,01	0,032	0,056	0,028	0,036	0,03	0,01	0,021	0,01	0,03	0,01	0,023	0,01	0,065	0,01	0,01		50		
Nitrit	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,0016	0,005	0,005	0,005	0,0016	0,005	0,005	0,005	0,0016	0,005	0,005		0,01		
Oxygen indhold	mg/l	1,5	0,1	0,4	0,69	1,2	0,73	0,3	0,4	0,82	1,64	1,1	0,88	0,6	1,29	0,3	0,2	0,2	5,46	0,2	4,4	5			
Phosphor, total-P	mg/l	0,01	0,02	0,03	0,012	0,01	0,027	0,01	0,01	0,045	0,019	0,023	0,01	0,013	0,011	0,011	0,01	0,023	0,012	0,029	0,01		0,15		
Sulfat	mg/l	50	14	9,6	1,8	6,5	1,3	1,4	0,5	0,5	2	0,5	0,86	1,47	0,5	2	4,9	5,2	0,9	5,1	1,2		250		
Uorganiske sporstoffer																									
Arsen	µg/l	1,1	2,7	4,5	0,72	1,8	5,4	5,2	69	70	68	88	90	93	81	80	32	32	25	39	14		5		
Arsenit (AsIII)	µg/l											66				72		31		37					
Arsenat (AsV)	µg/l										1	2				8		1		2					
Berium	µg/l	20	46	55	29	35	43	13	11	29	21	23	21	24	24	21	8,5	9,6	10	10	56		700		
Bor	µg/l	65	71	100	87	130	50	87	110	95	310	93	90	88	80	76	75	56	50	54	83		1000		
Nikkel	µg/l	58	4,6	4,9	0,2	0,22	0,1	0,52	0,63	11	6,2	2,7	1,3	1,4	1,2	1,2	27	28	10	29	1,3		20		
Organiske mikroforureniger																									
BAM	µg/l	0,019	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0,1		
Pesticider total	µg/l								0	0	0	0			0	0	0	0	0	0	0		0,1		
	µg/l																						0,1		
	µg/l																						0,1		
Hårdhed, forbigående	dH	17,1	17,7	17,0	17,1	17,2	17,0	16,5	16,0	18,5	14,8	16,5	15,5	15,4	15,0	15,5	16,1	16,0	15,7	16,1	16,5				
Hårdhed, blivende	dH	3,3	-0,2	0,4	-0,6	-0,3	-0,3	-1,0	-1,2	7,0	5,9	0,3	0,5	-1,3	-0,4	-0,7	0,1	-1,1	-1,1	-0,6	-0,7				
Hårdhed, total	dH	20,4	17,5	17,4	16,5	16,9	16,7	15,5	14,8	25,5	20,5	16,8	15,9	14,1	14,6	14,9	16,3	14,9	14,7	15,5	15,9				