

Arsen i dansk grundvand og drikkevand

Bind 1: Arsen i dansk grundvand

Titel: Arsen i dansk grundvand og drikkevand - Bind 1: Arsen i dansk grundvand

Forfatter: Flemming Larsen, og Claus Kjøller, GEUS

Anden bidragyder: Mette Gram, Rambøll

URL: www.blst.dk

Emneord: Arsen, drikkevand, vandrensning, grundvand, råvand

ISBE: 978-87-92548-63-4

ISBN: 978-87-92548-64-1

Rådgiver: Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Udgiver: By- og Landskabsstyrelsen

Udgiverkategori: Statslig

År: 2009

Sprog: Dansk

Copyright© Må citeres med kildeangivelse.
By- og landskabsstyrelsen, Miljøministeriet

Forbehold: By- og Landskabsstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter inden for miljøsektoren, finansieret af By- og Landskabsstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for By- og Landskabsstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at By- og Landskabsstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik

Indhold

FORORD	7
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	10
SUMMARY AND CONCLUSIONS	16
1 INDLEDNING	21
1.1 PROJEKTETS BAGGRUND	21
1.2 PROJEKTETS ORGANISERING	22
1.3 PROJEKTETS FORMÅL, GENNEMFØRELSE OG RAPPORTERING	23
1.4 RAPPORTENS INDHOLD	24
2 ARSEN I DANSKE GRUNDEVANDSMAGASINER	27
2.1 GENERELLE TRÆK VEDRØRENDE FOREKOMSTEN AF ARSEN I GRUNDEVANDSRESSOURCEN	27
2.1.1 <i>Datamateriale og anvendte metode</i>	27
2.1.2 <i>Arsen i hovedtyperne af grundvandsmagasiner</i>	30
2.1.3 <i>Arsen i kalkmagasiner</i>	33
2.1.4 <i>Arsen i "moræne"aflejringer</i>	38
2.1.5 <i>Sammenfattende om fordelingen af arsen i dansk grundvand</i>	46
3 ARSENS GEOKEMI OG FOREKOMST I GRUNDEVAND	49
3.1 ARSENS GRUNDEVANDS GEOKEMI	49
3.2 ARSENS SPECIERING I VANDIGE OPLØSNINGER	50
3.3 REDOX TRANSFORMATION	51
3.4 KILDER TIL ARSEN I GRUNDEVANDSMAGASINER	52
3.5 MOBILISERING AF ARSEN I GRUNDEVANDSMAGASINERNE	53
3.6 SORPTION OG DESORPTION AF ARSEN TIL MINERALER	54
3.6.1 <i>Adsorption til oxid mineraler</i>	55
3.6.2 <i>Sorption til kalcit</i>	58
3.6.3 <i>Sorption til lermineraler</i>	59
3.6.4 <i>Arsen adsorption i konkurrence med andre ioner</i>	59
3.7 ERFARINGER FRA TIDLIGERE UNDERSØGELSER I DANMARK	60
3.8 ERFARINGER FRA UNDERSØGELSER I NORDAMERIKA	70
3.9 SAMMENFATTENDE OM MULIGE KILDER TIL ARSEN I DANSK GRUNDEVAND	72
4 UNDERSØGELSESPROGRAM OG METODER	75
4.1 FELTARBEJDE I VÆRKSTEDSOMRÅDET VED NØRRE ÅBY	78
4.1.1 <i>Geofysiske undersøgelser</i>	79

4.1.2	<i>Geofysisk borehulslogging og indledende vandprøvetagning</i>	81
4.1.3	<i>Borearbejde og sedimentprøvetagning</i>	83
4.1.4	<i>Installation af multi-level sampler og øvrig filtersætning</i>	85
4.1.5	<i>Pumpeforsøg, vandprøvetagning og feltanalyse</i>	87
4.2	FELTARBEJDE VED HOLMEHAVEN KILDEPLADS	90
4.2.1	<i>Borearbejde og sedimentprøvetagning</i>	90
4.2.2	<i>Vandprøvetagning</i>	91
4.3	LABORATORIEARBEJDE	92
4.3.1	<i>Sedimentekstraktioner</i>	92
4.3.2	<i>Øvrige sedimentanalyser</i>	93
4.3.3	<i>Ekstraktion af porevand fra kerner</i>	94
4.3.4	<i>Vandanalyser</i>	95
5	ARSEN I GRUNDVANDET PÅ FYN	96
5.1	HYDROGEOLOGI OG VANDINDVINDING PÅ FYN	96
5.1.1	<i>Prækvarter formationer og vandindvinding</i>	96
5.1.2	<i>Glaciale sedimenter og vandindvinding</i>	98
5.2	ARSEN I GRUNDVAND PÅ FYN	98
5.2.1	<i>Arsen i grundvandet i udvalgte områder på Fyn</i>	100
5.3	RESULTATER FRA VÆRKSTEDSOMRÅDET VED NØRRE ÅBY	
	VANDVÆRK	109
5.3.1	<i>Geologiske forhold</i>	109
5.3.2	<i>Hydrogeologiske forhold ved Nørre Åby</i>	114
5.3.3	<i>Grundvandskemiske forhold i indvindingsboringerne</i>	115
5.3.4	<i>Grundvandskemiske forhold i oplandet</i>	116
5.3.5	<i>Arsen i sedimenterne</i>	118
5.3.6	<i>Arsen i grundvandet i boring 135.1480</i>	120
5.3.7	<i>Grundvandskemiske forhold under varierende oppumpning</i>	125
5.3.8	<i>En model for dannelse af arsen ved Nørre Åby</i>	129
6	MODELLER FOR ARSEN I DANSK GRUNDVAND	132
6.1	LØSNINGSMODELLER BASERET PÅ EN RESSOURCEVURDERING	132
6.1.1	<i>Arsen i kalkmagasiner</i>	134
6.1.2	<i>Oppumpning fra tynde sandlag</i>	136
6.1.3	<i>Oppumpning fra dybe, begravede erosionsdale</i>	137
7	KONKLUSIONER	141
8	REFERENCER	144

Bilag 1: Borehulslogging i indvindingsboringer

Bilag 2: Vandkemiske analyser

Forord

Projektet ”Arsen i dansk grundvand og drikkevand” er finansieret af By- og Landskabsstyrelsens ”Udviklingspuljen til sikring af Danmarks fremtidige vandforsyning” (Vandpuljen). Projektet er udført i perioden primo 2007 til juni 2009. Projektet er udført som et samarbejde mellem De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS) og det rådgivende ingeniørfirma ALECTIA.

Projektets overordnede formål har været:

- at udvikle metoder til at reducere koncentrationen af arsen i drikkevand mest muligt. Metoderne skal sikre en bæredygtig udnyttelse af grund-vandsressourcen ved anvendelse af den bedst tilgængelige teknologi og samtidig være økonomisk optimale.

Projektet er afrapporteret i følgende publikationer:

- Manual om arsen i dansk drikkevand
- med forslag til løsninger.
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 1: Arsen i dansk grundvand (Arbejdsrapport).
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 2: Vandbehandling (Arbejdsrapport).

Rapporterne kan hentes på By- og Landskabsstyrelsens hjemmeside: <http://www.blst.dk/Publikationer/2009/>.

Denne rapport: *Arsen i dansk grundvand og drikkevand - Bind 1: Arsen i dansk grundvand* omhandler projektets arbejde og resultater vedrørende de geologiske, hydrogeologiske og grundvandskemiske forhold, der kontrollerer den naturlige forekomst af arsen i dansk grundvand og mulighederne for at reducere råvandets indhold af arsen ved en optimering af grundvands-indvindingen.

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. Vores kollegaer Lærke Sørensen,

Birgitte Hansen og Carsten Langtofte Larsen, takkes for kritisk gennemlæsning af rapporten.

GEUS, den 11. august 2009.

Sammenfatning og konklusioner

Projektets overordnede formål har været at udvikle metoder til at reducere koncentrationen af arsen i drikkevand mest muligt. Metoderne skal sikre en bæredygtig udnyttelse af grundvandsressourcen ved anvendelse af den bedst tilgængelige teknologi og samtidig være økonomisk optimale. Det specifikke formål med dette delprojekt har været at forbedre den generelle viden om de hydrogeologiske og geokemiske processer, som betinger forekomsten af arsen i dansk grundvand, til brug i udvikling af indvindingsstrategier, som sikrer råvand med de lavest mulige koncentrationer af arsen.

Med henblik på at etablere et overblik vedrørende forekomsten af arsen i dansk grundvand er der fra den fællesoffentlige grundvandsdatabase på GEUS (Jupiter-databasen) foretaget udtræk af oplysninger vedrørende forholdene i relevante magasin- og grundvandstyper. I foråret 2007 var der i databasen 5183 boringer med oplysninger om arsen i råvandet, og i udtrækket er medtaget prøver af råvand udtaget i perioden fra 1991 til 2006, hvor der er gennemført én eller flere analyser af vandets indhold af arsen. Der er udelukkende medtaget analyser fra indvindingsboringer. Dataudtrækket indeholder også informationer om boringernes udbygning samt de hydrogeologiske forhold i området, hvor boringerne er etableret. Det anvendte datasæt indeholder oplysninger for i alt 4833 filterindtag, og arsenanalyserne i udtrækket antages at beskrive den geografiske og hydrogeologiske fordeling af arsen i landets grundvandsmagasiner.

Resultaterne fra de 4833 analyser har vist, at der oppumpes råvand med en koncentration af arsen under grænseværdien på 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ fra 83 % af filter-indtagene. Fra 10 % af indtagene er koncentrationen mellem 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ og 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, og i de resterende 7 % er indholdet af arsen over 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Medianværdierne fra 2 % af filtrene viser et indhold af arsen over 20 $\mu\text{g}/\text{l}$. Samlet er der således i 17 % af de analyserede råvandsprøver i datasættet et indhold af arsen, der er højere en den gældende grænseværdi for drikkevand på 5 $\mu\text{g}/\text{l}$.

De højeste koncentrationer af arsen forekommer i magasintyper, hvor de dominerende bjergarter er: (i) smeltevandssand ("Sand/Grus"), (ii) blandede moræneaflejringer ("Moræne") samt og (iii) kalk ("Kalk"). For de ovenfor definerede magasinkategorier "Sand/Grus" og "Moræne" gælder således, at henholdsvis 22 % og 21 % af de undersøgte filterindtag har arsenindhold over 5 µg/l. For grundvandsmagasiner af kalk er andelen af filterindtag med høje arsenindhold omkring landsgennemsnittet, idet 14 % af de undersøgte filterindtag har arsenindhold over 5 µg/l.

For grundvandsmagasiner af "Moræne" og "Sand/Grus" ses en spredt geografisk fordeling af filterindtag med arsenindhold over 5 µg/l. Det er dog en generel tendens, at de højeste arsenindhold optræder i filterindtag i Østjylland, på Vestfyn, i Vestsjælland og på Lolland, men der findes også filterindtag med høje arsenindhold uden for disse områder.

For grundvandsmagasiner af "Kalk" forekommer der en markant geografisk fordeling, der viser de højeste indhold af arsen i kalkmagasiner i Sydsjælland og på Nordlolland.

For både "Moræne"-, "Sand/Grus"- og "Kalk" grundvandsmagasiner ses meget få tilfælde af høje arsenindhold i grundvand med opløst ilt og nitrat, mens reducerede vandtyper generelt har højere koncentrationer af arsen. Det er således gældende i de tre magasintyper, at de højeste indhold af arsen optræder i to opstillede Vandtype C og D, der er karakteriseret som svagt reduceret grundvand. De grundvandskemiske forhold, der giver anledning til den største risiko for mobilisering af arsen til grundvandet, synes således at være et reduceret, men ikke stærkt reduceret grundvandsmiljø.

I rapporten præsenteres den tilgængelige viden fra den internationale og nationale faglitteratur vedrørende forekomst af arsen i grundvand. Der er ligeledes præsenteret en sammenfatning vedrørende hidtil gennemførte undersøgelser i Danmark og Nordamerika. Disse undersøgelser viser, at følgende faktorer hver for sig eller i samspil kan have betydning for frigivelse af arsen i dansk grundvandsmagasiner:

- Den geologiske dannelseshistorie for grundvandsmagasinet. I flere af de danske undersøgelser foreslås der at være en vis sammenhæng mellem høje arsenindhold i grundvandet og en geologisk dannelseshistorie, der i en eller anden form er relateret

- I de nordamerikanske undersøgelser er det vist, at de højeste koncentrationer af arsen optræder i relativt tynde sandlag, der er afsat mellem lerede lag med organisk materiale.
- Geokemiske forhold såsom tilgængeligheden af arsen i grundvands-magasinet sedimentet. Der ses flere steder en indikation af, at arsen frigives til grundvandsmagasinet ved reduktion af jernoxider. Visse steder synes arsenfrigivelsen også at korrelere med nedbrydning af organisk stof.
- I de nordamerikanske undersøgelser synes en betingelse for høje arsenindhold at være tilstedeværelsen af reaktivt organisk stof, der giver anledning til en accelereret jernoxidreduktion på grænsefladen mellem aflejringer af ler og sand.
- Grundvandskemiske forhold såsom de rette redoxforhold. Forhold, der fremmer arsenfrigivelse, er tilsyneladende, at der hverken er ilt eller nitrat i vandet, dvs. reducerende forhold, men ikke så reducerende, at der er høje koncentrationer af svovlbrinte. Denne observation kan forklares med det forhold at reduktion af arsenholdige jernoxider først påbegyndes i grundvand efter reduktion af ilt og nitrat.
- Hydrogeologiske forhold, der fremmer arsenfrigivelse, hvilket i flere tilfælde betyder lang opholdstid i magasinet og derved længere tids-mæssig kontakt med de arsenholdige sedimentet.

Med det formål at opnå en forbedret viden om de geologisk, hydrogeologiske og geokemiske forhold, der betinger forekomsten af arsen i dansk grundvand, er der gennemført detaljerede feltstudier. Området Fyn er udvalgt som et værkstedsområde for gennemførelse af undersøgelserne, idet der her op-pumpes råvand med relativt høje koncentrationer af arsen i forhold til resten af landet.

Der er indledningsvist gennemført en analyse af eksisterende data fra fire områder på Fyn, to områder med relativt høje og to med relativt lave koncentrationer af arsen i råvandet. I de fire områder indvindes grundvand fra glacielle og interglacielle sedimentet.

Resultaterne af denne analyse viser, at de højeste koncentrationer af arsen optræder i grundvand, der oppumpes fra relativt tynde lag af smeltevands-sand, afsat mellem lag af smeltevandsler og moræneler. De højeste koncentrationer af arsen optræder i den øvre del af de glaciale sedimenter, og kilden synes derfor at findes i de Kvartære sedimenter. Der er således ikke noget der i disse fire områder indikerer, at der sker frigivelse af arsen direkte fra de underliggende prækvartære formationer. De relativt høje koncentrationer af arsen findes især i reduceret grundvand, hvor der ikke findes opløst ilt og nitrat men opløst, reduceret jern, mens relativt lave koncentrationer af arsen oppumpes fra områder med generelt mere oxideret grundvand.

Ved Nørre Åby, der er én af de to udvalgte lokaliteter på Fyn med relativt høje koncentrationer af arsen i råvandet, er der gennemført detaljerede feltundersøgelser. På denne feltlokalitet oppumpes der fra relativt tynde sandlag 30-40 meter under terræn grundvand med koncentrationer af arsen på mellem 40 $\mu\text{g}/\text{l}$ og 50 $\mu\text{g}/\text{l}$. På baggrund af undersøgelserne ved Nørre Åby kan der opstilles følgende konceptuelle model for de hydrauliske og geokemiske processers betydning for koncentrationen af arsen i de sandlag, hvorfra der oppumpes arsenholdigt grundvand.

Koncentrationen af arsen i grundvandet i de relativt tynde sandmagasiner er bestemt af:

- (i) en diffusiv transport af reaktivt, organisk materiale (eksempelvis acetat og format) ind i sandlagene.
- (ii) en reduktiv opløsning af jernoxider i selve sandlaget og hermed frigivelse af arsen til grundvandet.
- (iii) en tilsyneladende relativt høj reaktivitet af organisk materiale i de unge, Kvartære aflejringer sammenlignet med dybere i lagfølgen,
- (iv) grundvandets advektive transporthastighed samt
- (v) koncentrationen af arsen i det infiltrerende grundvand.

På baggrund af resultater fra undersøgelserne i dette projekt, samt resultater fra projektet "Arsen i Kalkmagasiner" (Kjøller et al., 2009), er der sidst i rapporten opstillet nogle simple, konceptuelle modeller for dannelse af arsen i danske

grundvandsmagasiner. Der er ligeledes udpeget områder i landet, hvor der i forbindelse med fremtidige ressourceundersøgelser bør indgå delundersøgelser rettet mod at reducere det oppumpede råvands indhold af arsen.

Summary and conclusions

The overall aim of this project has been to develop methods by which the concentration of arsenic in drinking water can be reduced as much as possible. The developed methods must ensure a sustainable use of the ground water resources, by application of the best available technologies, which at the same time are economically sound. The specific aim of this part of the project has been to enhance the general knowledge about the hydrogeological and geochemical processes controlling the distribution of arsenic in the ground water. The obtained knowledge is to be used in developing strategies which can help reducing the concentration of arsenic in pumped ground water as much as possible.

Aiming at revealing the distribution of arsenic in Danish ground water, an extraction with information regarding aquifers and ground water types has been made from the GEUS (Jupiter Database). The extraction includes data from untreated water, sampled in the period from 1991 to 2006, and on which one or more analysis of arsenic has been conducted. Only water sampled from abstraction wells are included in the extraction. The project data extract also includes information about well development and the hydrogeological conditions in the areas where the wells have been drilled. The data extract includes data from 4833 screens, and this dataset can be assumed to reflect the spatial and hydrogeological distribution of arsenic in the country.

In the autumn of 2007 the GEUS database contained information about the concentration of arsenic in 5183 samples of untreated water. Of these, concentrations were about detection limits in 4833 of the samples. The results revealed that of these 4833 samples from the separate screens, 83 % yield water with an arsenic concentration below the maximum admissible concentration (MAC) of 5 $\mu\text{g}/\text{L}$. In 10 % of the investigated screens, the arsenic concentration in the pumped water was between 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ and 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. The median value from 2 % of the screens exceeded a concentration of 20 $\mu\text{g}/\text{L}$. Thus in all, 17 % of the analyses of the untreated water showed arsenic concentrations higher than the maximum admissible concentrations in drinking water of 5 $\mu\text{g}/\text{L}$.

The highest concentrations of arsenic are occurring in the aquifer types, which in the project data base are characterized by the lithologies: (i) melt water sand; (ii) till deposits; and (iii) carbonate. Of these aquifer types “melt water sand” and “till deposits” are affected worst with 22 % and 21 % of the untreated water samples exceeding the MAC of 5 µg/L, respectively. In samples from the aquifer type “carbonate” the percentage of screens yielding water with an arsenic concentration above 5 µg/L, is close to the average for all aquifers in Denmark, as 14 % of the water samples show arsenic concentration above the MAC .

Boreholes with screens in the aquifer types “melt water sand” and “till deposits”, and concentrations of arsenic exceeding 5 µg/L are randomly distribution in the country. There is, however, a tendency showing that the highest concentrations of arsenic are present in groundwater in Eastern Jutland, on Fyn, in the Western part of Sjælland and on Lolland, but high concentrations are also seen outside these areas.

Boreholes with screens in the aquifer types “carbonate”, and concentrations of arsenic exceeding 5 µg/L are predominately located in the Southern part of Sjælland and on Lolland.

In the aquifer types characterized as “till deposits”, “melt water sand” and “carbonate”, low concentrations of arsenic are generally found in water with dissolved oxygen and nitrate, whereas higher concentrations are present in reduced ground water. In all three aquifer types, the highest concentrations of arsenic are associated with reduced ground water of the predefined water Type D. This groundwater type is characterized by not containing dissolved oxygen and nitrate, and by concentrations of sulphate between 20 mg/L and 40 mg/L, indicating reduced ground water which is not affected by oxidation of pyrite and reduction of sulphate. The groundwater chemical conditions providing the highest risk for elevated concentrations of arsenic, therefore seems to be a mildly reducing environment.

Further in this report, the knowledge from the international and national literature about the occurrence of arsenic in ground water is presented. In addition, a review is presented including results from studies conducted in Denmark and North America. These studies show that the following conditions, alone or in a combination, can control the occurrence of elevated concentrations of arsenic in aquifers:

- The geological conditions at the time of aquifer formation and the geographical location in the country. It has been argued in several studies that there is a relationship between elevated concentrations of arsenic in the ground water and the geological history of the aquifer, in particular in relation to buried valleys eroded in Palaeocene, Oligocene and Eocene formations, dominated by clay.
- Results from the North American studies suggest that the elevated concentrations of arsenic in ground water occurs particularly in thin aquifer layers of sandy deposits, laid down between aquitard deposits of clay with organic material.
- The presence of a mineral arsenic source in the aquifer sediment. In several studies, it has been suggested that the release of arsenic is related to the reductive dissolution of iron-oxides in the sediment. In some studies, it has also been shown that the release of arsenic can be correlated with the degradation of organic matter.
- The North American studies also suggest that the elevated concentrations of arsenic in ground water are related to the availability of reactive organic matter, in the North American case supporting a reduction of iron-oxides at the interface between aquifers and aquitards.
- The groundwater chemical condition providing the highest risk for elevated concentrations of arsenic seems to be reducing conditions. In particular where reduction of oxygen and nitrate has occurred, but the reduction of sulphate to sulphide has not yet started. In this groundwater geochemical environment the reduction of iron-oxides (if present) has initiated and arsenic can be released from these minerals if they contain this element.
- A long residence time, in contact with aquifers materials containing arsenic seems also to be a hydrogeological condition, which might results in elevated concentrations of arsenic in the ground water.

Aiming at improving the knowledge about the geological, the hydrogeological and the geochemical processes controlling ground water arsenic concentrations, detailed field studies have been conducted. The island Fyn was selected as a study site, as ground water with relatively high concentrations of

arsenic is abstracted from Fyn in comparison with other parts of Denmark.

Initially, existing data from four sites on Fyn, two with high and two with low ground water arsenic concentrations were analysed. Ground water is abstracted from Quaternary deposits at the four selected sites.

The results from this initial analysis showed that elevated arsenic concentrations in groundwater are present where pumping is carried out from relatively thin sandy aquifer layers, interlaid by melt water clay and clay till deposits. The highest concentrations are observed in the upper parts of the sequence of Quaternary sediments, and the source of the arsenic is therefore not the underlying pre-Quaternary deposits, at least not directly. Similar to the findings of the database exercise, the relatively high concentrations of arsenic are observed in reduced ground water without dissolved oxygen and nitrate, but with reduced, dissolved iron. Ground water with low arsenic concentrations is abstracted from areas with more oxygenated ground water.

Detailed field studies aiming at revealing the controlling processes leading to elevated ground water arsenic contents, have been carried out at Nørre Åby, which is one of the two selected locations with high ground water arsenic concentrations on Fyn. At this site, ground water with arsenic concentrations between 40 $\mu\text{g/L}$ and 60 $\mu\text{g/L}$ is pumped from thin layers located 30-40 meters below the surface. Based on the studies at Nørre Åby, the following conceptual model can be established for the hydrogeological and geochemical processes controlling the ground water arsenic content, from the thin layers where ground water is abstracted:

- A diffusive transport of reactive organic matter (acetate and format) into the sandy aquifers layers.
- A reductive dissolution of iron-oxides in the sandy aquifers and thereby release of arsenic to the ground water
- A presumably higher reactivity of the organic material in the younger Quaternary sediments compared to organic material in the deeper, older sediments.
- The groundwater flow velocity in the sandy layers

- The concentrations of arsenic in the infiltrating ground water

The results from this project, and the project “Arsenic in Carbonate Aquifers”, (Kjøller et al., 2009) have been used to establish some simple, conceptual models for the generation of arsenic in typical Danish aquifers. Areas in the country have been pointed out where these models can be used to localise aquifers with the lowest content of arsenic in the abstracted ground water.

1 Indledning

1.1 Projektets baggrund

På baggrund af kommunernes indberetninger af råvandsanalyser fra vandindvindingsboringer til GEUS og resultaterne fra det nationale grundvandsovervågningsprogram er det blevet påvist, at der i områder af Danmark forekommer naturligt betinget høje koncentrationer af arsen i grundvandet. Koncentrationerne er nogle steder så høje, at grænseværdien for arsen i drikkevand ikke kan overholdes efter en traditionel vandbehandling.

I år 2001 blev grænseværdien for arsen i drikkevand nedsat fra 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ til 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ ved afgang fra vandværker og til 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ ved forbrugernes taphaner. Disse skærpede krav til drikkevandets indhold af arsen skulle ifølge lovgivningen implementeres med virkning fra december 2003. Indberetninger af vandkvaliteten i drikkevand til GEUS de efterfølgende år viste imidlertid, at en del mindre og enkelte større vandværker i landet havde problemer med at overholde de nye kvalitetskrav til drikkevandets indhold af arsen. Som følge af disse konstaterede overskridelser iværksatte Miljøstyrelsen i 2004 to udredningsprojekter, der begge havde det overordnede formål at opnå forbedrede rensningsmetoder til fjernelse af arsen fra råvandet på danske vandværker. Resultaterne af disse projekter er afrapporteret i Jessen et al., (2005) og Ramsay (2005). Det blev dokumenteret i disse undersøgelser, at det er muligt med mindre indgreb at optimere fjernelsen af arsen fra råvand ved at regulere fjernelsen af jern og mangan i vandbehandlingen.

Problemet med naturlige koncentrationer af arsen over grænseværdien i drikkevand kan mange steder således helt eller delvist løses ved anvendelse af en forbedret vandbehandling. En anden mulighed er imidlertid, at tilrettelægge grundvandsindvindingen således, at råvandets indhold af arsen reduceres tilstrækkeligt så det efter den allerede benyttede vandbehandling opfylder kvalitetskravet til drikkevand.

Mulighederne for at ændre indvindingsstrategier med det formål at reducere råvandets indhold af arsen kræver en forbedret viden om de geologiske, hydrogeologiske og grundvandskemiske processer, der kontrollerer den naturlige

forekomst af arsen i grundvandet. Et af formålene med dette projekt er at undersøge disse forhold. Et andet formål har været at fremskaffe yderligere oplysninger vedrørende nye metoder til at behandle råvandet for dets indhold af arsen.

1.2 Projektets organisering

Projektet "Arsen i dansk grundvand og drikkevand" har været finansieret af By- og Landskabsstyrelsens "Udviklingspuljen til sikring af Danmarks fremtidige vandforsyning" (Vandpuljen). Projektet er udført i perioden primo 2007 til juni 2009.

Projektet er blevet fulgt af en Styregruppe, hvor følgende personer har indgået:

- Martin Skriver, formand til 1. maj 2009 (Miljøstyrelsen, senere By- og Landskabsstyrelsen)
- Gunver Heidemann, formand fra 1. maj 2009 (By- og Landskabsstyrelsen)
- Solveg Nilsson (Repræsentant for FVD)
- Claus Vanggård/Charlotte Frambøl (Repræsentant fra DANVA)
- Gunnar Larsen (Miljøcenter Odense)
- Lærke Thorling (GEUS)
- Gert Laursen (Odense Kommune)
- Troels Kærgaard Bjerre (Odense Vandselskab)
- Henrik Andersen (Guldborgsund Kommune)
- Charlotte Greve (Miljøcenter Odense)
- Anitha Sharma (Spildevandscenter Avedøre)
- Flemming Larsen, projektleder (GEUS)
- Claus Kjøller (GEUS)
- Loren Ramsay (ALECTIA)

Der har været afholdt tre møder i Styregruppen, et opstartsmøde i april 2007, et midtvejsmøde i december 2008 og et afsluttende møde i maj 2009.

Projektet blev påbegyndt som et samarbejde mellem Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Miljø og Ressourcer og Watertech a/s. På grund af projektlederens overflytning til De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS) per 1. oktober 2007, blev projektledelsen herfra overflyttet til GEUS. I forbindelse med et opkøb blev Watertech a/s navn ændret til ALECTIA. Projektet startede under Miljøstyrelsens ledelse, men er overflyttet til By- og Landskabsstyrelsen under Miljøministeriet.

1.3 Projektets formål, gennemførelse og rapportering

Projektets overordnede formål har været:

- At udvikle metoder til at reducere koncentrationen af arsen i drikkevand mest muligt. Metoderne skal sikre en bæredygtig udnyttelse af grund-vandsressourcen ved anvendelse af den bedst tilgængelige teknologi og samtidig være økonomisk optimale.

Projektets specifikke formål har været:

- At forbedre den generelle viden om de hydrogeologiske og geokemiske processer som betinger forekomsten af arsen i dansk grundvand, til brug i udvikling af indvindingsstrategier som sikrer råvand med de lavest mulige koncentrationer af arsen.
- Eksponering – at skabe overblik over den danske befolknings eksponering til arsen via drikkevand i perioden inden vandværkerne begyndte at løse problemet.
- Oxidation – at belyse oxidation af As(III) til As(V) i forbindelse med forskellige belægninger på filtermaterialer ved kolonneforsøg i laboratoriet.
- Traditionel filter – at belyse fjernelse og afsmitning af arsen ved vandbehandling på et fuldskala traditionelt sandfilter ved hjælp af koncentrationsprofiler ned gennem filtret ved udtagning af vandprøver med speciel prøvetagningssonde.
- Dynamisk filter – at belyse fjernelse af arsen ved vandbehandling på et dynamisk sandfilter i pilotskala.

Projektets gennemførelse har været organiseret således, at GEUS har været den overordnede ansvarlige organisation for ledelse af projektet samt for ressourceundersøgelsen vedrørende forekomsten af arsen i det danske grundvand. ALECTIA har været ansvarlig for gennemførelse af undersøgelserne vedrørende rensning af råvand for arsen. Resultaterne af disse delprojekter er samlet i en Manual med titlen: Manual om arsen i dansk drikkevand - med anvisninger af løsninger, der er udarbejdet i et samarbejde mellem GEUS og ALECTIA.

Projektet er derudover afrapporteret separat i følgende arbejdsrapporter:

- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 1: Arsen i dansk grundvand (Arbejdsrapport)
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 2: Vandbehandling (Arbejdsrapport)

1.4 Rapportens indhold

I denne arbejdsrapport beskrives resultater af undersøgelser af de hydrogeologiske og geokemiske processer, der betinger forekomsten af arsen i det danske grundvand.

I Kapitel 2 beskrives forekomsten af arsen i de danske grundvandsmagasiner, baseret på resultater af kemiske analyser af råvand fra indvindingsboringer. I Kapitel 3 gives en introduktion til de kemiske forhold, der kontrollerer forekomsten af arsen i grundvand. I Kapitel 4 beskrives de arbejdshypoteser, der ligger til grund for det gennemførte arbejde, og hermed for valget af undersøgelsesprogram og anvendte metoder. I det efterfølgende Kapitel 5 præsenteres resultater fra det i projektet gennemførte laboratoriarbejde og feltarbejde på Fyn, der er valgt som et større værkstedsområde for projektets gennemførelse. I kapitel 6 beskrives resultaternes mulige anvendelse i forskellige dele af landet, og i det afsluttende kapitel 7 præsenteres delprojektets samlede konklusioner.

2 Arsen i danske grundvandsmagasiner

Det har i flere år været kendt, at arsen visse steder forekommer i høje koncentrationer i dansk grundvand, og der er derfor også tidligere foretaget vurderinger af den naturligt betingede forekomst af arsen i danske grundvandsmagasiner (jf. f.eks. Fyns Amt, 2003; Larsen og Larsen, 2003; Roskilde Amt, 2005; Århus Amt, 2006a).

I dette kapitel gives en opdateret status vedrørende forekomsten af arsen i danske grundvandsmagasiner, samt en analyse af de grundvandskemiske forhold i de grundvandsmagasiner, hvor de højeste koncentrationer af arsen er påvist.

2.1 Generelle træk vedrørende forekomsten af arsen i grundvandsressourcen

Med henblik på at etablere et overblik vedrørende forekomsten af arsen i dansk grundvand er der fra den fællesoffentlige grundvands database på GEUS (Jupiter-databasen) foretaget udtræk af oplysninger vedrørende forholdene i relevante magasin- og grundvandstyper. Der forelå på tids-punktet for udtrækket oplysninger om arsen i 5183 borer i Jupiter-databasen.

2.1.1 Datamateriale og anvendte metode

Følgende kriterier er anvendt ved udvælgelsen af data til den etablerede projektdatabase:

- Projektdatabasen indeholder data fra perioden 1991 til 2006 i form af råvandsdata fra alle enkeltboringer, hvortil der er knyttet én eller flere analyser af råvandets indhold af arsen. Der er udelukkende medtaget analyser fra indvindingsboringer.
- Der er kun medtaget borer, hvorfra det af analyserne fremgår, at råvandet fra borerne har indhold af arsen over de givne detektions-grænser ved de anvendte analysemetoder.

- For boringer med flere analyser for ét filterindtag, anvendes median-værdien af analyserne.
- For boringer med flere filtre er analyser af råvandsprøver fra alle filtre medtaget som uafhængige data. De viste temakort afbilder den høj-este bestemte mediankoncentration af arsen i en given boring med flere filtre.

- Projektdatabasen indeholder informationer om medtagede borerings: UTM koordinater, koter, bjergartstyper for filterinterval samt dybden af filtre under terræn. Med hensyn til vandkemiske forhold er der udover råvandets koncentration af arsen medtaget informationer om medianværdier for råvandets indhold af følgende parametre: ilt, nitrat, sulfat, jern, mangan, svovlbrinte, ammonium, NVOG, hydrogenbonat, calcium, magnesium, natrium, kalium samt metan.

Ved anvendelse af ovenstående søgekriterier indeholder projektdatabasen råvandsdata fra i alt 4810 borerings. Heraf har 19 borerings to filtre og tre borerings er udbygget med tre filtre. Der er således i datamaterialet medianværdier for i alt 4833 filterindtag. Med denne mængde af analyser, antages det, at den geografiske og hydrogeologiske fordelingen af arsen i landets grundvandsmagasiner er beskrevet tilfredsstillende. Den påviste fordeling af arsen i landet er da også sammenfaldende med de afrapporterede forhold vedrørende arsen i de seneste GEUS Grundvandsovervågnings-rapporter.

Af de i alt 4833 medianværdier er der i 83 % af indtagene et indhold af arsen under grænseværdien på 5 µg/l; i 10 % af indtagene er mediankoncentrationen mellem 5 µg/l og 10 µg/l, og i de resterende 7 % er indholdet af arsen over 10 µg/l. Medianværdierne fra 2 % af filtrene viser et indhold af arsen over 20 µg/l. Samlet er der således i 17 % af de analyserede råvandsprøver et medianindhold af arsen, der er højere en den gældende grænseværdi for drikkevand på 5 µg/l.

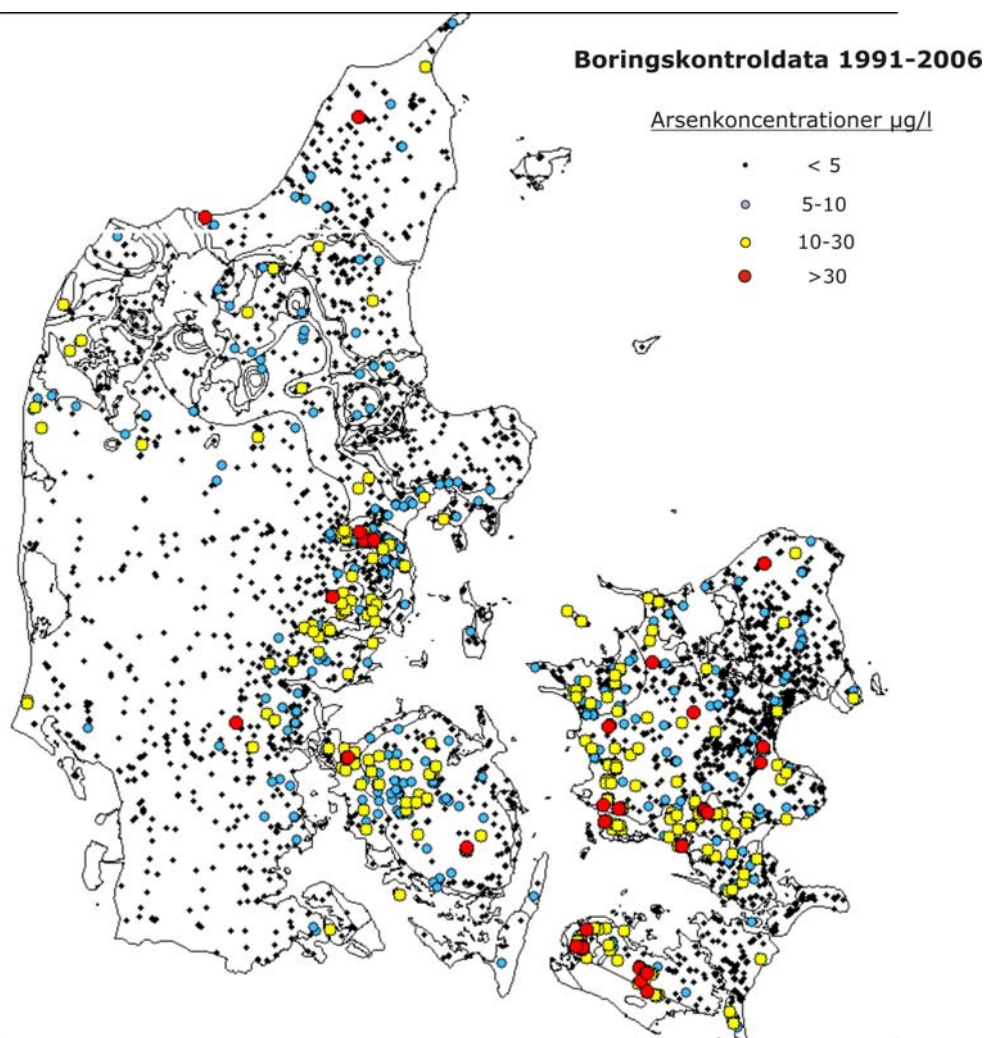
Med henblik på at undersøge de styrende geokemiske forhold for forekomsten af arsen i grundvandet er analyserne af råvand i projektdatabasen inddelt i seks vandtyper (jf. tabel 2.1). Inddelingen i vandtyper er foretaget, så råvandet hovedsageligt afspejler de redoxkemiske forhold i magasinerne.

Tabel 2.1 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	±

2.1.2 Arsen i hovedtyperne af grundvandsmagasiner

Den geografiske fordeling af samtlige 4833 råvandsanalyser fremgår af figur 2.1. I den sydlige, centrale og nordlige del af Jylland indeholder det indvundne grundvand meget få steder arsen i koncentrationer over $5 \mu\text{g/l}$. Grundvande med indhold over $5 \mu\text{g/l}$ forekommer især indenfor følgende geografiske områder: Lolland, Sydsjælland, Midt- og Vestsjælland, Midt- og Vestfyn samt i Østjylland omkring Århus, Fredericia og Vejle. Grundvand med relativt meget høje indhold af arsen, her defineret som koncentrationer over $30 \mu\text{g/l}$, findes især i den nordvestlige del af Lolland, i dele af Sydsjælland, på Midt- og Vestfyn, og i et mindre område vest for Århus.



Figur 2.1 Fordeling af indvindingsboringer, hvor der er foretaget analyse af råvandets indhold af arsen. De viste data udgør boringskontroldata fra perioden 1991-2006. Farvekode: Sort: $< 5 \mu\text{g/l}$; Blå: $5-10 \mu\text{g/l}$; Gul: $10-30 \mu\text{g/l}$; Rød: $> 30 \mu\text{g/l}$.

I en række tidligere gennemførte undersøgelser er det foreslået, at forekomsten af arsen i danske grundvandsmagasiner kan være betinget af karakteren af bjergarterne, der findes under istidsaflejringerne, det vil sige de prækvartære bjergarter (Fyns Amt, 2003; Århus Amt, 2002; 2004a; 2004b; 2006a; 2006b). At dømme umiddelbart ud fra fordelingen af arsen i landet, synes der da også at være en tendens til sådan en sammenhæng, idet ler fra Eocæn, Paleocæn og Oligocæn typisk udgør de prækvartære bjergarter, hvor der ses forhøjede arsenindhold i grundvandet. Omvendt ses der også høje koncentrationer af arsen i områder, hvor kalk udgør den prækvartære overflade.

Der er gennemført en analyse af forekomsten af arsen i hovedtyperne af danske grundvandsmagasiner, der yderligere er baseret på de opstillede seks vandtyper (jf. tabel 2.1). I analysen er benyttet syv typiske magasintyper, der er defineret på grundlag af de bjergarter, der i Jupiter-databasen er knyttet til de enkelte filterindtag. De syv kategorier af magasintyper er:

KALK: Filterindtag med tilhørende bjergartssymboler: K, KK, SK, DK, BK, LK, ZK og Z. I denne magasintype findes i alt 1340 vandanalyser.

SAND/GRUS: Filterindtag med bjergartssymbolerne: DS, DG, S og G. Denne magasintype dækker hovedparten af de grundvandsmagasiner, der udgøres af smeltevandssand og -grus. Ved at medtage bjergartssymbolerne S og G medtages også en række boringer, der er filtersat i magasiner af eksempelvis Miocæn og Postglacial oprindelse. Det vurderes dog, at hovedparten af boringerne i denne kategori er filtersat i smeltevandssand og/eller -grus. Magasintypen indeholder i alt 2295 analyser.

PALEOCÆN: Filterindtag med bjergartssymbolerne: PK, PS, PQ og PL. Denne magasintype indeholder boringer, der er filtersat i grundvandsmagasiner i grønsandkalk og grønsand. I denne magasintype findes i alt 147 analyser.

MIOCÆN: Filterindtag med bjergartssymbolerne: GS, GL, GI, KS, EQ, ED. Denne magasintype indeholder boringer, der er filtersat i Miocæne aflejringer - fortrinsvist sandmagasiner i Vestjylland, men også bjergarter i Robbedale Blokken (Øvre Jura-Nedre Kridt) på Bornholm. Magasintypen indeholder i alt 224 analyser.

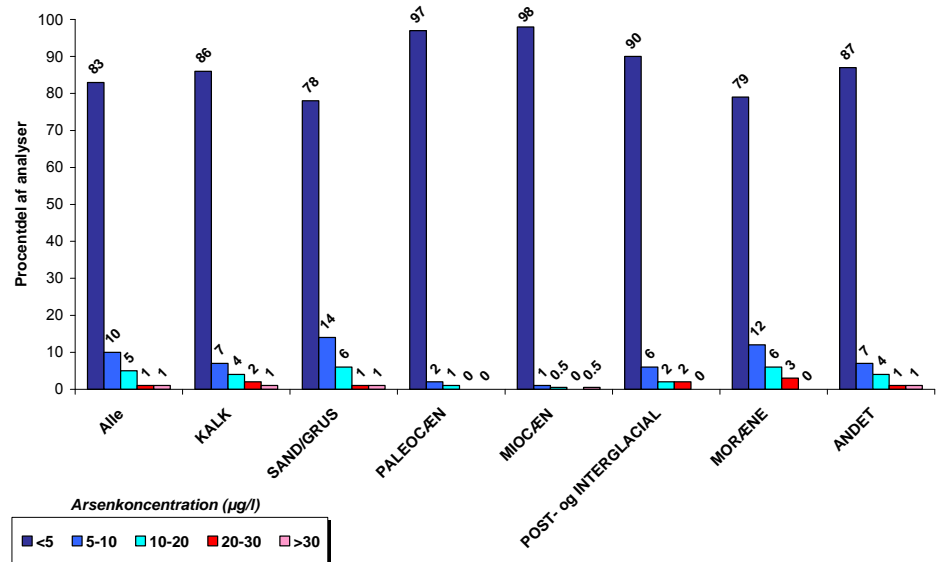
POST-/INTERGLACIAL: Filterindtag med bjergartssymbolerne: YS, HS, QS og IS. Denne magasintype indeholder boringer, der er filtersat i Post- og Interglaciale sandmagasiner. Magasintypen indeholder i alt 52 analyser.

MORÆNE: Filterindtag med bjergartssymbolerne: ML, L, DL, MS, MG, MZ, V, DI og I. Denne magasintype indeholder boringer, der er filtersat i aflejringer med et væsentligt indhold af finklastisk materiale, som fortrinsvist er aflejret i forbindelse med isfremstød i det danske område. Magasintypen indeholder både moræneler, -sand og smeltevandsler. Magasintypen indeholder i alt 90 analyser.

ANDET: For en række af udtrækkene findes der ikke bjergartssymboler knyttet til filterindtagene. Disse filtre er sammen med "bjergartssymbolet" X og øvrige specielle bjergartssymboler samt øvrige aflejringer på Bornholm medtaget i denne kategori. I denne "magasintype" findes i alt 680 analyser.

Den procentuelle fordeling af arsenindhold inden for de syv magasintyper er vist i figur 2.2. Det fremgår heraf, at der er relativt få boringer filtersat i magasintyperne "Miocæn", "Paleocæn" og "Post- og Interglacial", der indeholder høje arsen koncentrationer.

Magasintyperne "Sand/Grus" og "Moræne" indeholder procentvist flest analyser, hvor medianværdien er højere end grænseværdien på 5 µg/l. I magasintypen "Kalk", hvor 14 % af boringerne har et "median" arsenindhold over 5 µg/l, er fordelingen tæt på landsgennemsnittet ("Alle"; figur 2.2), som viser, at 17 % af de undersøgte boringer indvinder råvand med et "median" arsenindhold over 5 µg/l. Endelig har kategorien "Andet" omtrent den samme fordeling af koncentrationer af arsen som det samlede datasæt ("Alle"; figur 2.2). Der er derfor ikke gjort yderligere forsøg på at identificere den dominerende bjergart for de boringer, der i denne kategori ikke umiddelbart har tilknyttet nogen bjergartskategori i dataudtrækket.



Figur 2.2: "Median" koncentration af arsen i analyser af råvand i de syv magasintyper baseret på et udtræk fra GEUS's boringskontroldatabase (maj 2007). Kategorien "Alle" dækker samtlige 4833 arsenanalyser i udtrækket. Jf. tekst for yderligere forklaring.

På grund af de relativt få høje arsenindhold i magasinkategoriene "Miocæn", "Paleocæn" og "Post- og Interglacial", er det valgt at gennemføre den videre analyse af dataudtrækket kun for boringer, der er filtersat i magasinkategoriene "Kalk", "Sand/Grus" og "Moræne". Disse tre magasintyper udgør med tilsammen 3725 analyser langt hovedparten af datasættet i udtrækket.

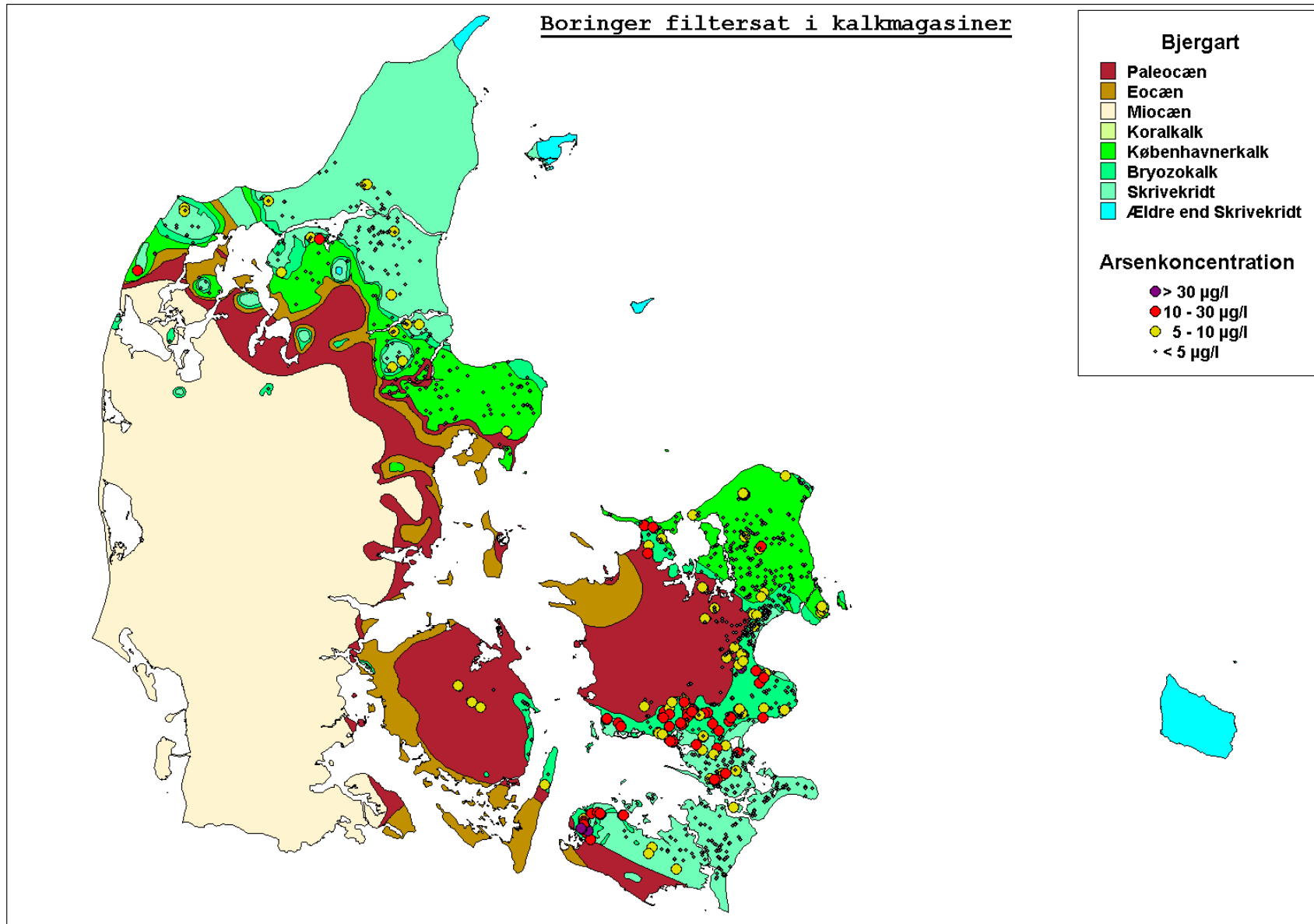
2.1.2 Arsen i kalkmagasiner

I figur 2.3 er vist den geografiske fordeling af arsenindhold i kalkmagasiner i Danmark. Der forekommer høje koncentrationer af arsen i kalkmagasinerne på Nordvestlolland og i Sydsjælland, mens der i denne magasintype generelt er lavere koncentrationer i områderne Nordsjælland, Nordjylland og til dels i Køge Bugt. I Køge Bugt området ses der dog flere boringer, der indvinder grundvand med arsenindhold på mellem 5 µg/l og 10 µg/l. I modsætning hertil ses der med få undtagelser ikke høje arsenindhold i kalkmagasinerne på Møn og Falster, i Nordsjælland og i Jylland. I Jylland ses de høje koncentrationer af arsen næsten udelukkende i Skrivekridt.

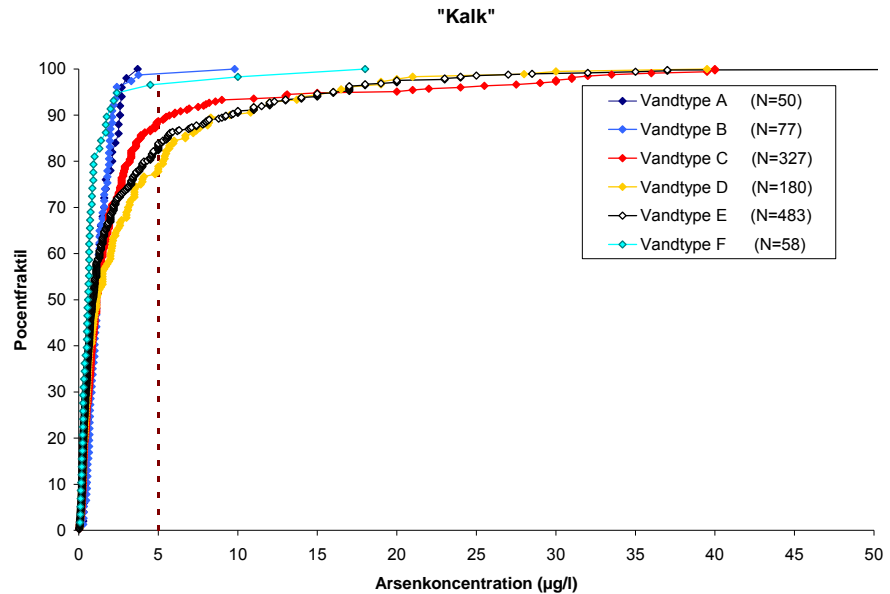
De store geografiske forskelle i grundvands indhold af arsen i kalkmagasinerne er tilsyneladende ikke betinget af bestemte typer af kalkformationer. Hvis mineralogiske, eller andre geokemiske forhold i kalkbjergarterne, var kilden til de høje arsenindhold i grundvandet, ville man forvente høje indhold af arsen overalt i disse magasintyper. Dette er ikke tilfældet. Tværtimod ses der mange steder i Sydsjælland høje

koncentrationer af arsen, mens dette sjældent ses i Nordsjælland (jf. figur 2.3), og fra begge disse områder indvind-es grundvand fra samme type af kalkmagasiner og med nogenlunde ens vandkemi. Det vurderes derfor, at andre forhold end selve kalklitologien må være styrende for, at der er særligt høje arsenindhold i grundvandet i kalkmagasinerne i Sydsjælland og på den nordvestlige del af Lolland (jf. figur 2.3). Dette diskuteres mere detaljeret i både kapitel 3 og 5.

Boringer filtersat i kalkmagasiner



Figur 2.3 Geografisk fordeling af boringer hvor filterindtaget findes i magasintypen ”Kalk”, og hvori der er målt et indhold af arsen i råvandet. De angivne værdier er medianværdier af samtlige arsenanalyser i hvert filterindtag i boringerne. I udtrækket er medtaget indvindingsboringer, hvorfra der i perioden 1991-2006 er udtaget råvandsprøve til arsenanalyse. Sammen med arsenfordelingen er vist fordelingen af prækvartæroverfladen i Danmark.



Figur 2.4. Sammenhæng mellem vandtyper og arsenindhold i grundvandet i grundvandsmagasiner af kalk i Danmark. Jf. tabel 2.1 for klassificeringen af vandtyper.

I figur 2.4 er vist fordelingen af arsenindhold i grundvandsmagasiner af kalk på de i tabel 2.1 definerede vandtyper. Det ses, at der kun i meget få tilfælde forekommer høje indhold af arsen over $5 \mu\text{g/l}$, hvor grundvandet i kalken indeholder ilt eller nitrat (Vandtype A og B). Det synes således at være en forudsætning, for høje koncentrationer af arsen i grundvandet, at der skal være så reducerede forhold, at disse to parametre ikke optræder i vandet. Høje koncentrationer af arsen i kalkmagasinerne optræder især i forbindelse med vandtyperne C, D og E. Disse vandtyper er svagt til stærkt reducerede vandtyper, hvor der dog ikke er tegn på en betydende reduktion af sulfat. Vandtype F er karakteriseret ved relativt høje koncentrationer af sulfid, og ofte metan, og er altså en stærkt reduceret vandtype.

Under meget stærkt reducerende forhold, hvor der findes høje koncentrationer af svovlbrinte, optræder der ikke høje indhold af arsen i grundvandet (Vandtype F, figur 2.4). Dette kan skyldes, at arsen i sådanne grundvandsmagasiner immobiliseres ved udfældning med sulfidminerale som eksempelvis pyrit (Knudsen, 1999).

Med hensyn til en mere uddybende gennemgang af forekomsten af arsen i kalkmagasinerne kan henvises til rapporten, der er udarbejdet i forbindelse med det parallelt udførte projekt om arsen i kalkmagasiner (Kjøller et al., 2009).

2.1.3 Arsen i smeltevandsaflejringer

Boringer filtersat i smeltevandsaflejringer med høje koncentrationer af arsen forekommer geografisk spredt i landet (jf. figur 2.5). De højeste arsenindhold i denne magasintype ses hovedsageligt i Vestsjælland, på Midt- og Vestfyn samt i den østlige del af Jylland, hvor den prækvartære overflade udgøres af Eocænt, Paleocænt og Oligocænt ler.

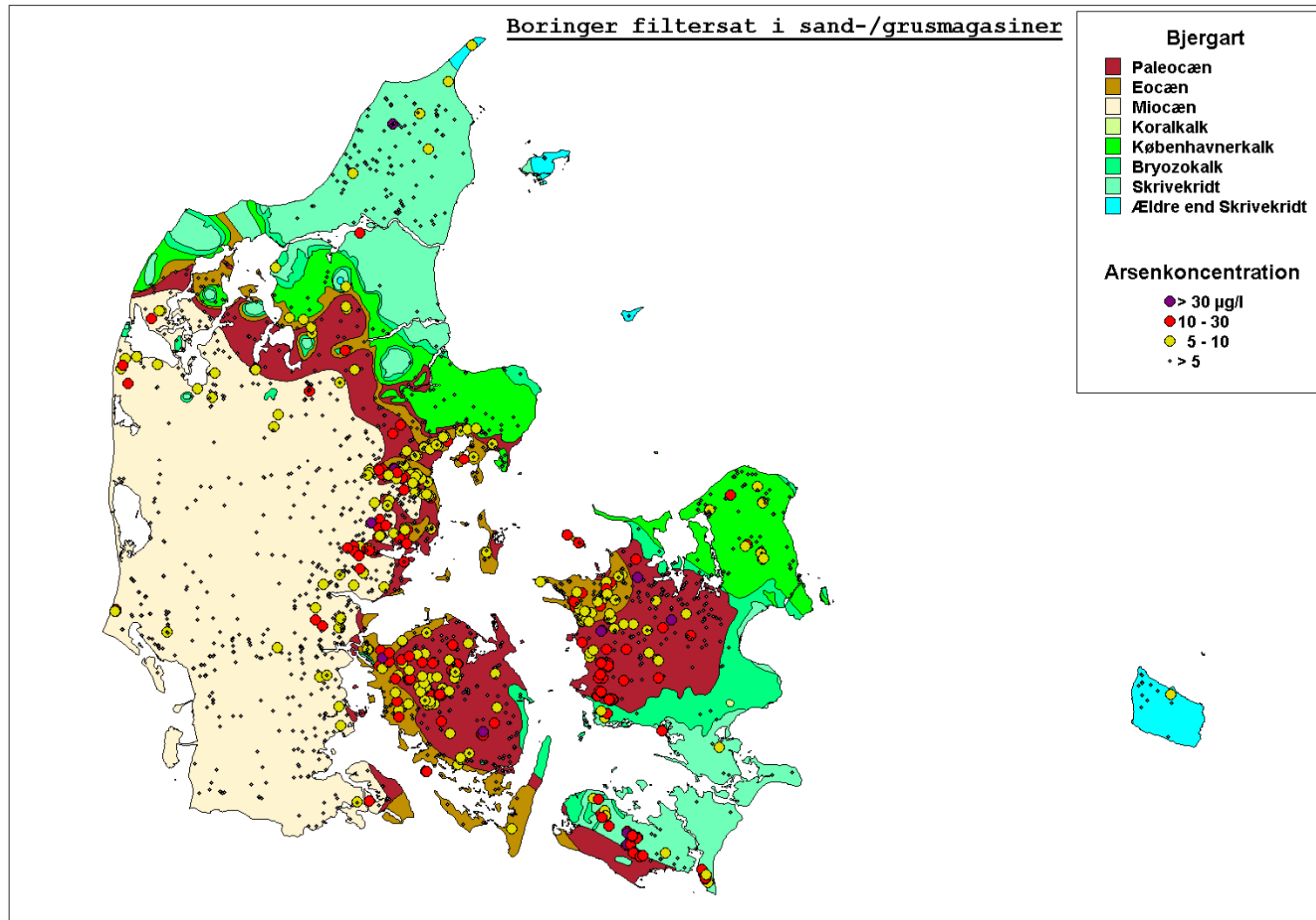
I området omkring Århus er det en generel tendens, at grundvandsmagasiner med høje indhold af arsen typisk findes i begravede dale eroderet ned i den prækvartære overflade (jf. kapitel 3). Dette kan også være tilfældet for de undersøgte boringer, der har højt arsenindhold i området sydvest for Odense samt i boringerne i den sydvestlige del af Sjælland, hvor mange af boringerne med høje indhold af arsen er lokaliseret i de tunneldale, der findes i dette område.

For boringer med høje koncentrationer af arsen på Vestfyn og i den nordvestlige del af Sjælland ses der ikke nogen umiddelbar sammenhæng mellem erkendte begravede dalsystemer og beliggenheden af boringerne. På Vestfyn vides der at forekomme udbredte områder med dødisforekomster og aflejringer af issøler, især ved Vissenbjerg. I nogle tilfælde er boringerens beliggenhed i disse områder associeret med større randmorænekomplekser, mens der ses en tendens til lavere indhold af arsen i områder med smelte-vandsslette.

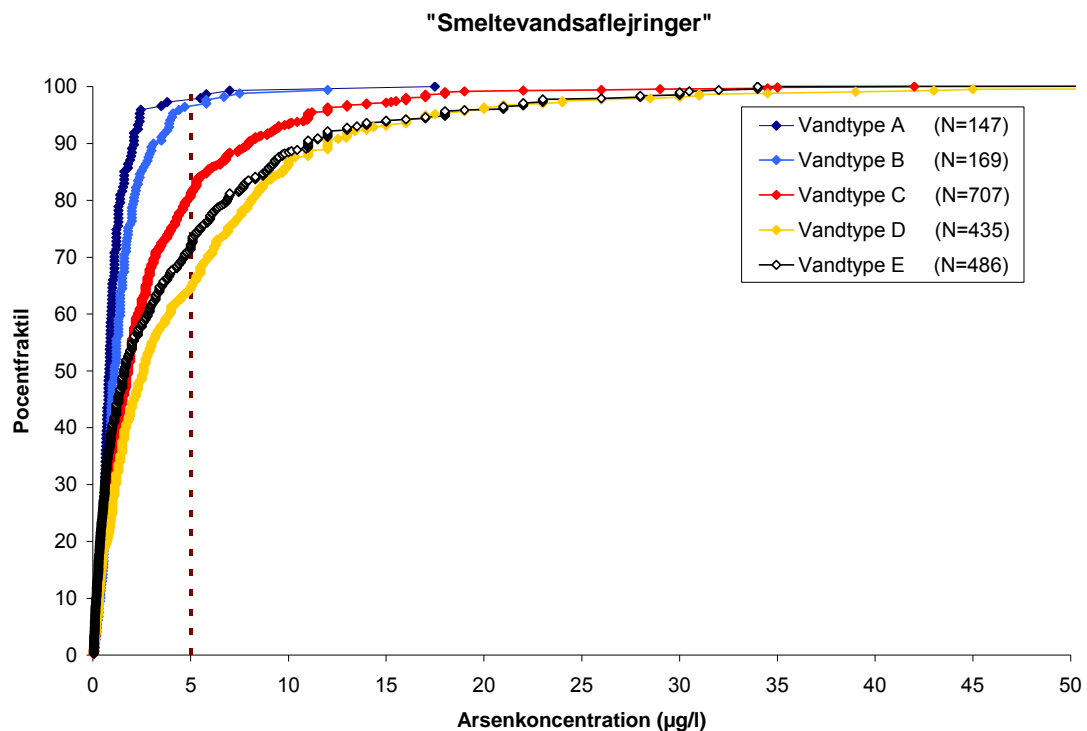
Figur 2.6 viser fordelingen af arsen i boringer filtersat i smeltevandsaflejringer og på de opstillede vandtyper. Det ses, at det også for grundvandsmagasiner i smeltevandsaflejringer gælder, at hovedparten af boringer med høje indhold af arsen indvinder råvand, der kan klassificeres som reduceret eller stærkt reduceret (vandtype C, D og E). Tilsvarende den generelle tendens for kalkmagasinerne (figur 2.4) ses der meget få overskridelser af grænseværdien på $5 \mu\text{g}/\text{l}$ i boringer, der indvinder råvand med indhold af nitrat og ilt (Vandtype A og B). I lighed med konklusionen fra figur 2.4 og tidligere undersøgelser (f.eks. Århus Amt, 2002; Fyns Amt, 2003; Larsen og Larsen, 2003) synes det således som en forudsætning for, at der kan optræde høje arsenindhold i grundvandet i grundvandsmagasiner af smeltevandssand/-grus, at der er reducerende forhold i grundvandsmagasinet.

Ved sammenligning af figur 2.4 og 2.6 ses det, at en større andel af boringerne, der indvinder reduceret og stærkt reduceret grundvand fra smeltevandsaflejringer, er påvirket af

høje arsenindhold, end tilfældet er for boringer, der indvinder grundvand fra kalkmagasiner.



Figur 2.5 Geografisk fordeling af boringer hvor filterindtaget findes i grundvandsmagasiner af "Sand/grus", og hvori der er målt et indhold af arsen i råvandet. De angivne værdier er medianværdier af samtlige arsenanalyser i hvert filterindtag i boringerne. I udtrækket er medtaget indvindingsboringer, hvorfra der i perioden 1991-2006 er udtaget råvandsprøve til arsenanalyse. Sammen med arsenfordelingen er vist fordelingen af de bjergarter, der udgør den Prækvartære overflade under de glaciale aflejringer.



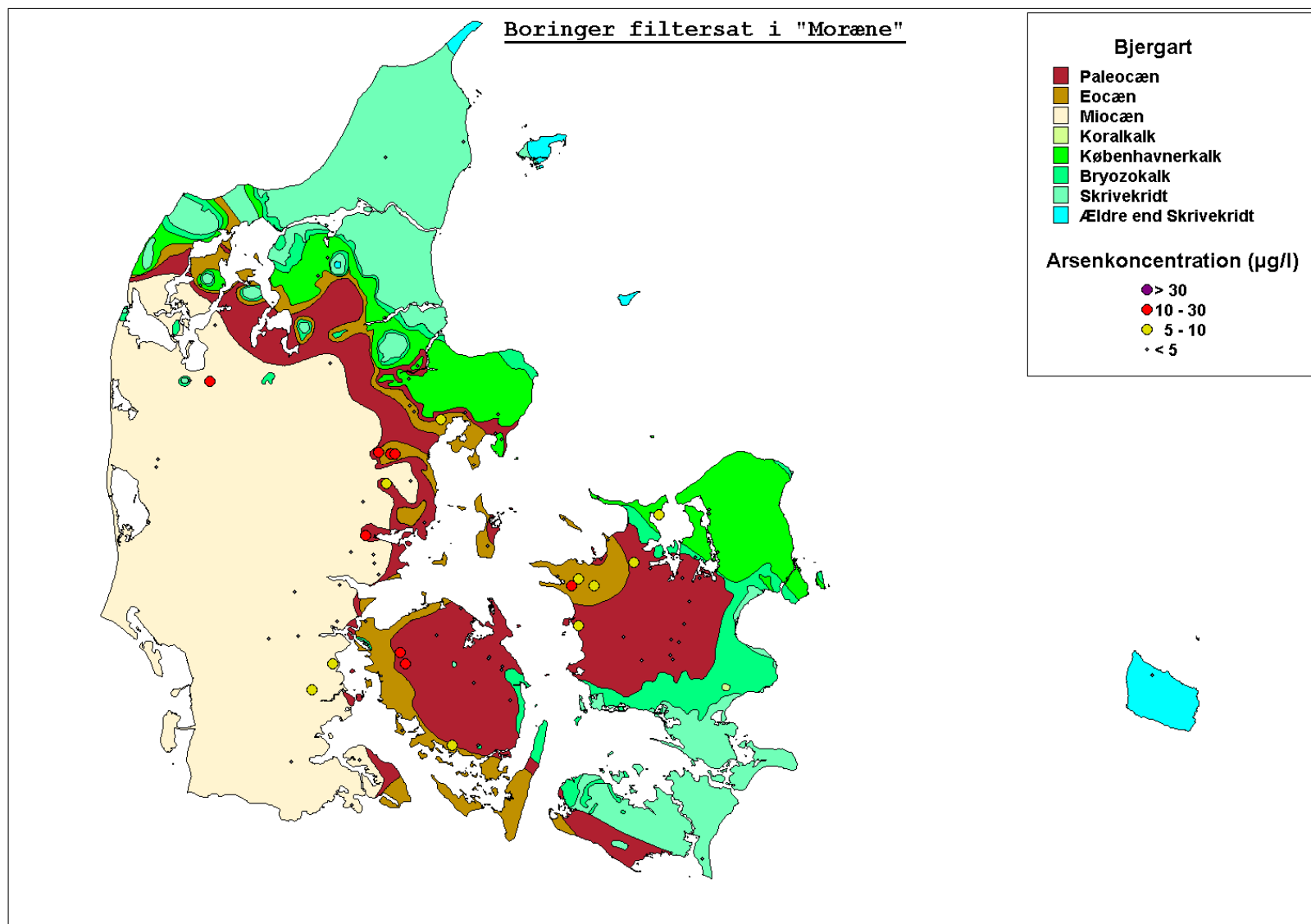
Figur 2.6 Sammenhæng mellem vandtyper og arsenindhold i grundvandet i grundvandsmagasiner af smeltevandssand og -grus i Danmark. Jf. tabel 2.1 for klassificeringen af vandtyper.

2.1.4 Arsen i "moræne"aflejringer

Som beskrevet i afsnit 2.1.2 er denne magasintype kun repræsenteret ved 90 boringer, hvilket skyldes, at de bjergarter, der falder i denne kategori sjældent er at betragte som godt ydende grundvandsmagasiner. Det er derfor også muligt, at der for flere af boringerne gælder, at de, ud over at være filtersat i de nævnte aflejringer i afsnit 2.1.2, også har en vis del af filterstrækningen i lag af smeltevandssand. Analysen af dette datasæt er derfor behæftet med en vis usikkerhed og diversitet, hvad angår den betydende bjergart i forhold til risikoen for høje arsenindhold. Trods det begrænsede datasæt gives dog her en kort beskrivelse af udtrækket for "Moræne" magasintypen for fuldstændighedens skyld.

Boringer filtersat i aflejringer, der er kategoriseret som "Moræne" i denne undersøgelse, og som har høje koncentrationer af arsen, forekommer hovedsageligt i den vestligste del af Sjælland, på Vestfyn og i Østjylland (jf. figur 2.7). Generelt er arsenkoncentrationen i boringer med forhøjet arsenindhold tilknyttet denne magasintype mellem 5 µg/l og 10 µg/l, men ved Kalundborg, Ejby på Fyn og ved Skanderborg

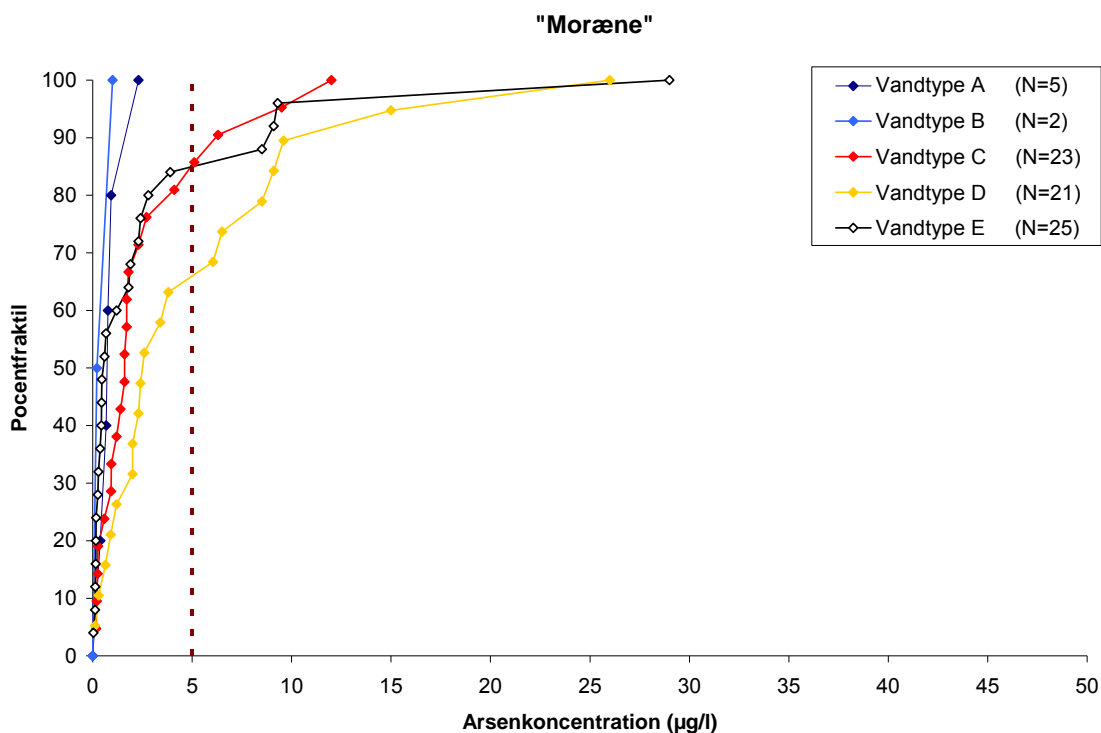
ses enkelte boringer med arsenkoncentrationer på op til 30 $\mu\text{g}/\text{l}$. Sammenlignes figur 2.7 med figur 2.5 ses der således samme overordnede tendens i den geografiske fordeling af høje arsenindhold for "Moræne" magasintypen som for boringer, der er filtersat i grundvandsmagasiner af smeltevandssand og -grus.



Figur 2.7 Geografisk fordeling af boringer hvor filterindtaget findes i grundvandsmagasiner af "Moræne", og hvori der er målt et indhold af arsen i råvandet. De angivne værdier er medianværdier af samtlige arsenanalyser i hvert filterindtag i borerne. I udtrækket er medtaget indvindingsboringer, hvorfra der i perioden

1991-2006 er udtaget råvandsprøve til arsenanalyse. Sammen med arsenfordelingen er vist fordelingen af de bjergarter, der udgør den Prækvartære overflade under de glaciale aflejringer.

I figur 2.8 er vist fordelingen af arsen på vandtyperne, der er defineret i tabel 2.1, i prøver fra boringer med filtre, der i Jupiter databasen er koblet til de definerede "Moræne" magasintyper. Det ses, at det også for "Moræne" aflejringer gælder, at hovedparten af boringer med høje indhold af arsen indvinder råvand, der kan klassificeres som reduceret eller stærkt reduceret (vandtype C, D og E). Der forekommer ingen overskridelser af grænseværdien på $5 \mu\text{g/l}$ i boringer, der indvinder råvand med indhold af nitrat og ilt (Vandtype A og B).



Figur 2.8 Sammenhæng mellem vandtyper og arsenindhold i grundvandet i grundvandsmagasiner af "Moræne" i Danmark. Jf. tabel 2.1 for klassificeringen af vandtyper.

2.1.5 Sammenfattende om fordelingen af arsen i dansk grundvand

Baseret på analysen af boringskontrollodata fra Jupiter-databasen kan der drages følgende konklusioner om omfanget, fordeling og vandtyper knyttet til høje arsenindhold i dansk grundvand.

I 4833 prøver af råvand med en koncentration over en givet detektionsværdi, er indholdet arsen i 17 % af prøver højere end $5 \mu\text{g/l}$. I alt 7 % af råvandsprøverne indeholder arsen i koncentrationer over $10 \mu\text{g/l}$ og i 2 % af tilfældene er koncentrationen over $20 \mu\text{g/l}$.

De højeste koncentrationer af arsen forekommer i magasintyper, hvor de dominerende bjergarter er: (i) "Sand/Grus", (ii) "Moræne" samt (iii) "Kalk". For de ovenfor

definerede magasinkategorier "Sand/Grus" og "Moræne" gælder således, at henholdsvis 22 % og 21 % af de undersøgte filterindtag har arsenindhold over 5 µg/l. For grundvandsmagasiner med betegnelsen "Kalk" er andelen af filterindtag med høje arsenindhold omkring landsgennemsnittet, idet 14 % af de undersøgte filterindtag har arsenindhold over 5 µg/l.

For grundvandsmagasiner af "Moræne" og "Sand/Grus" ses en spredt geografisk fordeling af filterindtag med arsenindhold over 5 µg/l. Det er dog en generel tendens, at de højeste arsenindhold optræder i filterindtag i Østjylland, på Vestfyn, i Vestsjælland og på Lolland, men der findes også filterindtag med høje arsenindhold uden for disse områder.

For grundvandsmagasiner af "Kalk" forekommer der en markant geografisk fordeling, der viser de højeste indhold af arsen i kalkmagasiner i Sydsjælland og på Nordlolland.

For både "Moræne"-, "Sand/Grus"- og "Kalk"magasiner ses meget få tilfælde af høje arsenindhold i grundvand med opløst ilt og nitrat, mens reducerede vandtyper generelt har højere koncentrationer af arsen. Det er gældende i de tre magasintyper, at de højeste indhold af arsen optræder i den reducerede Vandtype D. Denne vandtype har en koncentration af sulfat mellem 20 mg/l og 40 mg/l, og er således overordnet ikke påvirket af pyritoxidation eller sulfatreduktion. De grundvandskemiske forhold, der giver anledning til den største risiko for mobilisering af arsen til grundvandet, synes således at være et reduceret, men ikke stærkt reduceret grundvandsmiljø.

3 Arsens geokemi og forekomst i grundvand

De sidste årtier er det i en række undersøgelser påvist, at høje koncentrationer af arsen i grundvand globalt set er et udbredt fænomen (Smedley og Kinni-burgh, 2002). Især i de store floddeltaer i Sydøstasien er der rapporteret om høje koncentrationer af arsen i grundvandet (National Research Council, 2001; Berg et al., 2001; BGS, 2001), og koncentrationer op mod 3.000-4.000 $\mu\text{g}/\text{l}$ er ikke ualmindelige i det sydøstasiatiske område.

I Danmark er der udført undersøgelser med henblik på at klarlægge mulige kilder og årsager til de høje arsenindhold i grundvand. Disse undersøgelser er typisk udført i forbindelse med den generelle kortlægning af grundvands-ressourcen (f.eks. Fyns Amt, 2003; Larsen og Larsen, 2003; Roskilde Amt, 2005; Århus Amt, 2006a og b).

På grundlag af disse tidligere undersøgelser gives i dette kapitel først en kort introduktion til generelle forhold vedrørende arsens grundvandsgeokemi. Herefter præsenteres en summarisk gennemgang af erfaringer fra tidligere undersøgelser i Danmark og fra sammenlignelige undersøgelser fra Nord-amerika.

Sidst i kapitlet gives der en sammenfatning af mulige kilder og årsager til høje indhold af arsen i dansk grundvand, baseret på det erfaringsmæssige udgangspunkt for dette projekt.

3.1 Arsens grundvandsgeokemi

De seneste årtier er der publiceret en omfattende litteratur om naturligt betinget arsen i grund- og overfladevand. Denne litteratur er sammenstillet af Smedley og Kinniburgh (2002) og Welch og Stollenwerk (2002). I dette afsnit omtales de geokemiske processer, der generelt anses for styrende for forekomsten af arsen i grundvandsmagasiner; en gennemgang der dels er baseret på Welch og Stollenwerk (2002) og dels på den seneste nye litteratur efter 2002.

Niveauet for den naturlige koncentration af arsen i grundvandsmagasiner er overordnet betinget af følgende forhold:

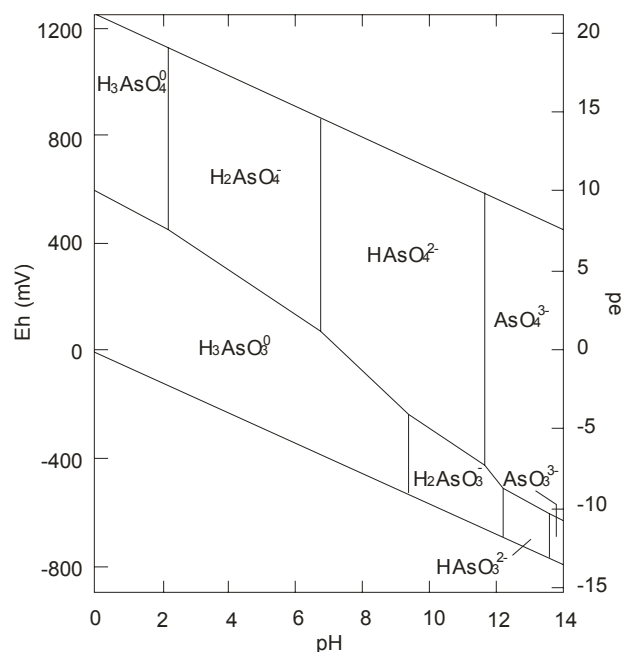
- En primær kilde til arsen i bjergarterne.
- Geokemiske forhold der muliggør en mobilisering af arsen fra kilden.
- Oxidation og reduktion af arsen.
- Arsens speciering i vandige opløsninger.
- Sekundære udfældninger eller medudfældninger af arsen.
- Arsens sekundære binding til overfladen af mineraler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

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

3.2 Arsens speciering i vandige opløsninger

I danske grundvandsmagasiner vil arsen fortrinsvist optræde i oxidations-trinene +3 eller +5. I reduceret grundvand vil arsen forekomme i oxidations-trin +3, mens arsen som +5 er den dominerende species i oxideret grundvand. Kemiske forbindelser i oxidationstrin +3 og +5 kaldes henholdsvis arsenit [As(III)] og arsenat [As(V)]. I forhold til andre, velkendte oxidations- og reduktionsprocesser i grundvandsmagasiner er det gældende, at reduktion af ilt og nitrat sker under mindre reducerede forhold end reduktion af As(V) til As(III); reduktion af mangan og jern vil normalt (dvs. ved termodynamisk ligevægt) ske 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 (hydrogenholdige), vandige komplekser med ilt (O) og hydroxider (OH), hvor graden af fraspaltning af protoner er betinget af pH, eller koncentrationen af protoner [H⁺] 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 H₂AsO₄⁻, og ved pH over 6,9 er HAsO₄²⁻ den dominerende vandige forbindelse. Under reducerende grundvandsforhold, og pH under 9,2 forekommer As(III) som det neutrale vandige kompleks H₃AsO₃⁰, mens H₂AsO₃⁻ dominerer ved pH over 9,2 (jf. figur 3.1).



Figur 3.1 Stabilitetsdiagram for arsen i vandige opløsninger ved varierende surhedsgrad (pH) og reduktionsforhold (Eh).

I grundvand kan As(V) og As(III) danne methylerede forbindelser [$CH_3AsO(OH)_2^0$, $(CH_3)_3AsO(OH)^0$, $CH_3As(OH)_2^0$ og $(CH_3)_2AsOH^0$] (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.

3.3 Redox transformation

I sulfidminerale optræder arsen i oxidations trin -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 [Fe^{2+}], en proces der sandsynligvis er styrende for oxidation af As(III) i grundvands-magasiner og i filtre på vandværker.

Der er gennemført en række forsøg med oxidation af As(III) ved reduktion af Fe^{3+} i form af fast $Fe(OH)_3$, og der er opnået tilsyneladende modstridende resultater oplysninger (Cherry et al., 1979). Årsagen er den, at faste forbindelser af jern, såsom $Fe(OH)_3$, forekommer i mange forskellige forbindelser med varierende termodynamiske egenskaber og hermed aktiviteter.

Den mest reaktive form er amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, og de mest stabile former er mineralerne goethit og hæmatit.

Greenleaf et al. (2003) viser i et velkontrolleret søjleforsøg med friskt udfældet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (dvs. amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$), at As(III) oxideres næsten 100 % til As(V). Manning et al. (1998) viser, at As(III) ikke oxideres til As(V) ved adsorption på goethit [α - 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 amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ og ferrihydrit, mens jernet er mere stabilt i jernoxiderne goethit og hæmatit, og derfor ikke reagerer med As(III). Postma og Jakobsen (1996) viser mere generelt, at jernoxidernes 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 3.5.2.

3.4 Kilder til arsen i grundvandsmagasiner

Geokemisk er der stor lighed mellem arsen og fosfor [P] samt svovl [S], og i naturen danner arsen blandingsrækker med disse grundstoffer i både uorganiske og organiske forbindelser. I uorganiske forbindelser indgår arsen i omkring 250 mineraler, hovedsageligt mineraler af typerne: 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 kalcit-mineraler [CaCO_3], men denne substitution forekommer sandsynligvis kun i de yderste lag af mineralet, hvor arsen adsorberer til mineralets overflade (jf. afsnit 3.6.1). Arsen kan sandsynligvis i mindre grad forekomme i organisk materiale, adsorbere til overfladen af organisk materiale, og måske indgå i de organiske molekyler, hvor de substituerer svovl og fosfor, men disse forhold er ikke velundersøgt.

Som et eksempel på et udbredt, arsenholdigt mineral i kalkmagasinerne kan nævnes sulfidmineralet pyrit [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.

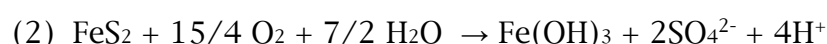
Mineraler med arsen kan tilføre grundvandet arsen i høje koncentrationer, såfremt mineralet opløses hurtigt set i forhold

til grundvandets strømnings-hastighed. Hurtige opløsninger af mineraler med arsen kan eksempelvis fore-komme ved oxidation af pyrit. Modsat 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 strømnings-hastigheder. Herved kan høje koncentrationer af arsen i grundvandsmagasinerne ikke nå at blive bygget op.

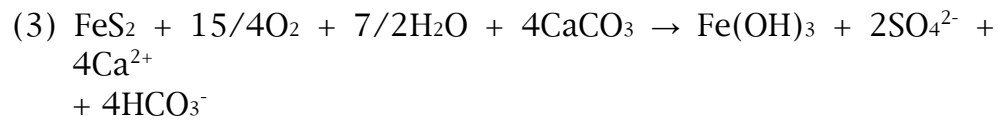
De væsentligste mineraler med hensyn til arsen i grundvandsmagasiner synes at være mineraler af sulfider og oxider. Det kan dog ikke udelukkes, at ler- og apatitmineraler lokalt kan være en kilde til arsen i eksempelvis kalkmagasiner. Hvor de geokemiske forhold bevirker en opløsning af sulfider eller oxider, vil der tilføres grundvandet arsen, og omvendt vil der ved udfældning af disse mineraler fjernes arsen fra grundvandet.

3.5 Mobilisering af arsen i grundvandsmagasinerne

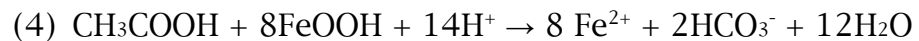
Det er veldokumenteret, at sulfider (pyrit) i danske sedimenter indeholder arsen. Den gennemsnitlige koncentration af arsen i pyrit fra 33 prøver fra kalk på Sjælland er bestemt til at være 3 vægtprocent (Knudsen, 1999). Hvor ilt og nitrat, opløst i infiltrerende grundvand, bringes i kontakt med pyrit, vil der foregå 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 Fe^{2+} til Fe^{3+} og en udfældning af jernhydro-oxider $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ved neutrale pH (reaktionsligning 2). Både As(III) og As(V) kan adsorbere på jernoxider i kalken (jf. afsnit 3.6.2).



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



Oxider såsom jern-oxy-hydroxider, herefter blot betegnet som jernoxider, kan indeholde arsen, og en opløsning af disse mineraler kan medføre en tilførsel af arsen til grundvand. Der kan eksempelvis forekomme en reduktiv opløsning af jernoxider ved oxidation af organisk materiale, her angivet med sammensætningen for acetat [CH_3COOH], og denne reaktion kan ske efter reaktions-ligning 4.



Ved en reduktiv opløsning af jernoxider reduceres Fe(III) i mineraler til Fe(II) som herefter optræder som opløst, reduceret jern i grundvandet [Fe^{2+}]. Dette vil blive betegnet opløst ferro jern i denne rapport. Arsen vil forekomme som en opløst, kompleksbunden forbindelse i vandet, med en sammensætning der er betinget af vandets pH og redoxpotentialen (Eh) (jf. afsnit 3.2). Oxidanten i redox processer med omsætning af jernoxider kan, som i reaktionsligning 4, være organisk materiale i sedimenterne 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 materials aktivitet. Generelt kan det siges, at aktiviteten af organisk materiale aftager med materialets alder (Middelburg, 1989), og organisk materiale i eksempelvis kalksedimenterne, der i Danmark er omkring 60 millioner år, må derfor antages at have en meget begrænset aktivitet. Omvendt må aktiviteten af organisk materiale fra glacielle og post-glacielle aflejringer være betydelig højere, men igen sandsynligvis størst i de yngste sedimente.

3.6 Sorption og desorption af arsen til mineraler

Efter frigivelse fra en primær kilde i sedimenterne vil sorption og desorption af arsen 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 variable, hvoraf de væsentligste er: arsens vandige speciering, sedimenternes mineralogiske sammensætning,

mineralers overfladeladning (point of zero charge, pH_{pzc}) samt forekomst af konkurrerende ioner i grundvandet.

Den eksisterende viden om binding af arsen til mineraler og organisk materiale er hovedsageligt etableret på baggrund af kontrollerede laboratorieforsøg med rene forbindelser eller mineraler. Hvor disse "model" mineraler udgør hovedbestanden af et grundvandsmagasins sediment, kan resultater fra laboratorieforsøg relativt nemt overføres til det naturlige system. Dette er eksempelvis tilfældet for kalkmagasinerne, hvor kalцит typisk udgør mellem 95 og 99 % af mineralerne, og hvor der foreligger en række veldokumenterede undersøgelser af binding af arsen til dette mineral. I sandede magasiner vil de reaktive mineraler, såsom oxider og lermineraler, typisk være bundet til overfladen af de detritale korn af kvarts og feldspat. I det følgende gives en kort gennemgang af arsen sorption til de mest udbredte mineraler i danske grundvandsmagasiner.

3.6.1 Adsorption til oxid mineraler

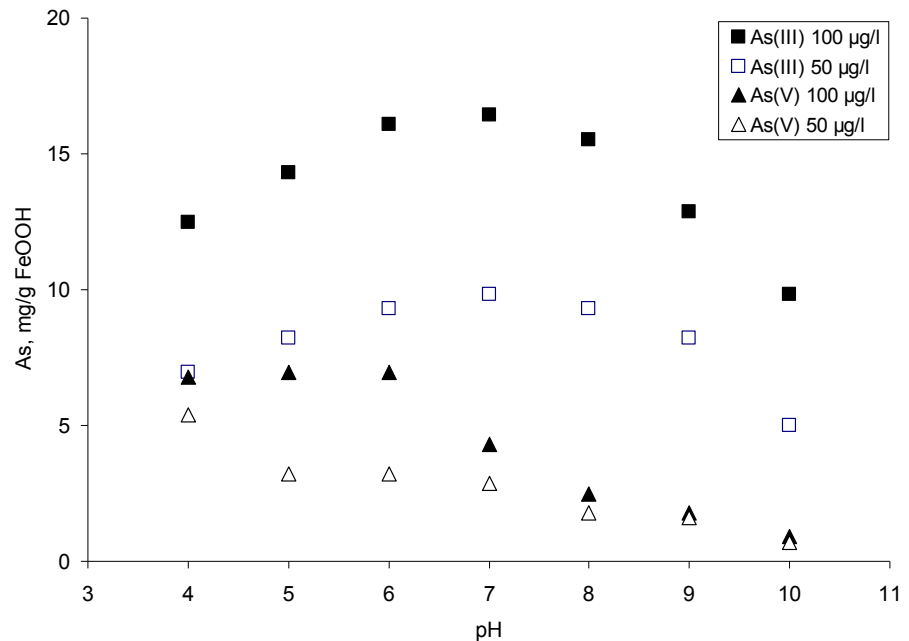
De væsentligste oxider i danske grundvandsmagasiner er jernoxider og manganoxider, der hovedsageligt optræder som oxidationsprodukter i nuværende eller tidligere umættede zoner og den øvre del af mættede zoner. Sorption af arsen til jern- og manganoxider er blandt andet kontrolleret af mineralernes pH_{pzc} . Ved pH værdier under pH_{pzc} er mineralers overflade netto positivt ladet, og har derved en relativt stor affinitet for at adsorbere negativt ladede ioner, såsom arsen anion komplekserne (jf afsnit 3.2.). Omvendt ved pH værdier over pH_{pzc} er overfladerne netto negativt ladet, og overfladerne binder derfor fortrinsvist kationer, såsom calcium $[Ca^{2+}]$, kalium $[K^+]$ og nikkel $[Ni^{2+}]$.

3.6.1.1 Sorption til jernoxider

Jernoxider har pH_{pzc} værdier mellem 8 og 9, og alt andet lige betyder dette, at under neutrale pH forhold bindes arsen 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 m^2/g . Med tiden vil ferrihydrit omkrystalliseres til det mere stabile mineral goethit, der har en mindre overflade på typisk mellem 50 og 100 m^2/g . Goethit omkrystalliseres videre til hæmatit, hvor overfladeareal og aktiviteten er yderligere reduceret (Cornell og Schwertman, 1996; Postma og Jakobsen, 1996).

Dixit og Hering (2003) har undersøgt adsorption af As(V) og As(III) til amorfe jernoxider og goethit ved initiale arsen koncentrationer i vandet på mellem $750 \mu\text{g/l}$ og $7.500 \mu\text{g/l}$. De viser, at As(V) og As(III) sorption er meget større på amorfe jernoxider end på goethit. Af andre generelle træk ved resultaterne kan nævnes, at for As(V) er der en større pH afhængighed i bindings-kapaciteten ved høje koncentrationer af arsen 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 må forklares med det forhold, at H_2AsO_4^- er den dominerende species ved $\text{pH} < 6.9$, mens 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 netto 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 i samme grad er påvirket af mineralernes elektriske ladning på overfladen.

Pierce og Moore (1982) undersøger binding af As(V) og As(III) til amorfe jernoxider ved initiale koncentrationer af arsen fra $50 \mu\text{g/l}$ til $100 \mu\text{g/l}$. Sammenlignet med undersøgelsen af Dixit og Hering (2003) er disse resultater mere relevante i forhold til de koncentrationer af arsen, der optræder i danske grundvandsmagasiner. Resultaterne af disse undersøgelser er vist i figur 3.2, hvor adsorberet arsen er givet i mg per gram jernoxid ved pH værdier mellem 4 og 10. Det fremgår af figur 3.2, at der under neutrale pH forhold ved en initial koncentration af arsenit på $100 \mu\text{g/l}$ i vandet kan bindes omkring 16 mg As(III) per g amorfe jernoxider [FeOOH]. Det kan beregnes, at koncentrationen af arsen i vandet under de givne forsøgsbetingelser med $0,0045 \text{ g FeOOH/l}$, herved reduceres til omkring $25 \mu\text{g/l}$, eller en koncentration der er sammenlignelig med påviste koncentrationer i grundvandsmagasinerne herhjemme. 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). Ved pH 7 kan der ved en initial vandig koncentration af As(V) på $100 \mu\text{g/l}$ bindes omkring 4 mg As(V) per g FeOOH (jf. figur 3.2). Den beregnede koncentration i vandet, under de samme forsøgsbetingelser med $0,0045 \text{ g FeOOH/l}$, vil her være omkring $80 \mu\text{g/l}$. I lighed med resultaterne fra Dixit og Hering (2003) ses en større adsorption af As(V) ved lave pH, hvor As(V) optræder som negativt ladede anion komplekser, og jernoxidets overflade er netto positivt ladet.



Figur 3.2 Adsorption af As(V) og As(III) på ferrihydrit ved varierende pH. Ionstyrke 0,01 og koncentration af ferrihydrit på 0,00445 g/l. Koncentrationer af arsen i den indsatte boks angiver initialkoncentrationer i forsøgene. Modifieret fra Pierce og Moore (1982).

3.6.1.2 Sorption til manganoxider

Manganoxider er geokemisk mere komplekse og varierede end jernoxider, og i denne mineralgruppe optræder mangan i oxidationstrin fra +2 til +7 (Burns og Burns, 1979). De mest almindelige manganminerale i forvittrings-produkter og sedimenter er birnesit [(Na,Ca,K) (Mg,Mn) Mn₆O₁₄*5H₂O]] og cryptomelan [K₁₋₂ Mn₈O₁₆*xH₂O] (Crear og Barnes, 1974; McKenzie, 1977). Det mest stabile manganoxid er pyrolusit [MnO₂], 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. De nævnte manganoxider har følgende pH_{pzc}: 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 som cryptomelan og 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_{pzc}, 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 3.1). Den større binding af As(V) til cryptomelan end til pyrolusit, på trods af pyrolusits højere

pH_{pzc} , skyldes dette minerals relativt lille overflade-areal. Hvis adsorptionen normeres til overfaldearealer, er bindingen til pyro-lusit større (Oscarson et al., 1983) (jf. tabel 3.1).

Binding af mellem 1,4 og 11,9 mg As(V) og mellem 0,4 og 23,0 mg As(III) per gram birnesit og cryptomelan er af samme størrelsesorden som bindingen af disse species til jernoxider (jf. figur 3.2).

Tabel 3.1 Mængde arsen adsorberet af manganoxider efter 9 timers reaktion ved pH 7 og 25 °C. (Modificeret fra Oscarson et al., 1983).

Mineral	As species oprindeligt tilsat			
	As(III) ¹	As(V)	As(III) ¹	As(V)
	mg As adsorberet / g MnO ₂		µg As adsorberet /m ² MnO ₂ overflade	
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

3.6.2 Sorption til kalcit

Det er med en række laboratorieforsøg påvist, 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) viser, at As(III) ikke adsorberer til overfladen af kalcit, mens Román-Ross et al. (2006) mener at kunne dokumentere en adsorption af As(III) til kalcit. Resultater af laboratorieforsøg publiceret af Sø et al. (2008) tyder på, at As(III) adsorptionen til kalcit er meget begrænset. I denne artikel bestemmes en retardationsfaktor for As(V) i kalkmagasiner på mellem 25 og 200, hvilket tyder på en kraftig binding af arsen i den oxiderede del af kalkmagasinerne. Det skal dog her 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, at adsorptionen af As(V) til kalcit hurtigt kommer til en ligevægt. Adsorption reduceres ved stigende alkalinitet, hvilket indikerer, at bindingen foregår i en konkurrence med hydrogenkarbonat ionen. Overfladebindingen af As(V) er pH afhængig, hvilket sandsynligvis

skyldes en protonisering/deprotonisering af As(V) som beskrevet tidligere for adsorption af As(V) til oxidminerale. Endelig viser Sø et al. (2008), at arsensorption til calcit kan modelleres med en overflademodell med de to As(V) species H_2AsO_4^- og CaHAsO_4^0 . Der er anvendt en modell for calcit, hvor Ca^{2+} og HCO_3^- ionerne er bestemmende for de elektriske forhold på mineralets overflade.

3.6.3 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 vekslende lag af oxider af silicium og aluminium (Grim, 1968), og arsenbinding forekommer til OH-grupper på Al-oxiderne (Davis og Kent, 1990). Bindingen til disse overladepladser på lerminerale foregår således sandsynligvis ved samme type bindinger som ved arsenbinding til jernoxider.

Lermineralgruppen har størst kapacitet til at adsorbere As(V) ved neutrale pH værdier. Adsorption 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). As(V) adsorberes stærkere end As(III) på alle typer af lerminerale ved $\text{pH} < 7$, mens adsorptionskapaciteten for As(III) og As(V) er omtrent den samme ved $\text{pH} > 7$. Ved sammenligning af lermineralers kapacitet til at binde arsen synes lermineralernes overfladearealer at være mere afgørende end typen af lermineral (Frost og Griffin, 1977; Goldberg og Glaubig, 1988; Li og Puls, 2000).

3.6.4 Arsen adsorption i konkurrence med andre ioner

Adsorption af arsen på overfladen af minerale vil foregå i konkurrence med andre vandige anionkomplekser i grundvandet såsom fosfat [PO_4^{3-}], karbonat [CO_3^{2-}], hydrogenkarbonat [HCO_3^-] og silicium [H_4SiO_4].

Det er veldokumenteret, at fosfationen 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 adsorption på lerminerale (Manning og Goldberg, 1996b) og gælder formentlig også på overfladen af calcit (Sø et al., 2008).

Ved neutrale pH i kalkmagasiner er hydrogenkarbonationen den dominerende species i karbonatsystemet, mens karbonationen forekommer i lave koncentrationer. Sø et al.

(2008) viser, at både hydrogenkarbonationer og karbonat-ioner reducerer adsorptionen af As(V) til overfladen af kalcit.

Hvis der forekommer adsorption af As(III) eller As(V) til jernoxider i et grundvandsmagasin, 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.

3.7 Erfaringer fra tidligere undersøgelser i Danmark

Oplysninger vedrørende tidligere amtslige undersøgelser i relation til arsen i grundvandsressourcen er indhentet ved at rette henvendelse til de syv statslige miljøcentre.

Overordnet har der i alle de tidligere amter i forbindelse med den grundvands-overvågning været foretaget vurderinger af forekomsten af arsen i grundvandsressourcerne. I de fleste tilfælde inkluderer dette en umiddelbar vurdering af mulige kilder til høje arsenindhold i grundvandet, hvor sådanne forekommer.

Mere detaljerede undersøgelser og vurderinger har hovedsageligt været gennemført af de amter, hvor en relativt stor procentdel af indvindings-boringerne indvinder grundvand med arsenindhold over 5 $\mu\text{g/l}$ i råvandet. Dette gælder eksempelvis i de tidligere Århus Amt og Fyns Amt, hvor henholdsvis ca. 21 % og 30 % af de filterindtag, hvorfra der er udtaget råvands-prøver til arsenanalyse, har arsenindhold over 5 $\mu\text{g/l}$ (Fyns Amt, 2003; Århus Amt, 2006a).

I det tidligere Roskilde Amt er andelen af "arsenpåvirkede" indvindings-boringer ca. 16 % svarende til landsgennemsnittet (Roskilde Amt, 2005)(jf. kapitel 2). I Roskilde Amt er der ligeledes udarbejdet en redegørelse for arsen i grundvandsressourcen (Roskilde Amt, 2005).

I de øvrige tidligere amter har der ikke været udført specifikke ressource-undersøgelser i relation til arsenproblematikken, men enkelte steder har forekomsten af arsen været diskuteret i

forbindelse med resultater af indsatskortlægningen. Dog har der i det tidligere Storstrøms Amt været gennemført undersøgelser i relation til arsenfjernelse i vandbehandlingen på vandværker (Jessen et al., 2005).

Fordelingen af borerne med høje indhold af arsen i forhold til udbredelsen af marint, tertiært ler under istidsaflejringerne i landet, har givet anledning til den hypotese, at den primære kilde til arsen i grundvandet er mineraler eller organisk materiale i disse bjergarter, og at arsenfrigivelse til grundvands-magasinerne enten sker direkte fra disse bjergarter eller fra omlejret tertiært ler i de Kvartære aflejringer. Denne hypotese beskrives mere detaljeret i det følgende, hvor relevante undersøgelser og vurderinger i relation til forekomsten af arsen i grundvand for hvert af de syv statslige miljøcentre gennemgås.

Miljøcenter Roskilde

Inden for det geografiske område der dækkes af Miljøcenter Roskilde (jf. figur 3.3), har der tidligere været udarbejdet en redegørelse for arsen i grundvand og drikkevand i Roskilde Amt (Roskilde Amt, 2005). Derudover har forekomsten af arsen i grundvand og mulige årsager hertil været diskuteret i forbindelse med grundvandskortlægningen i Svinninge-Tornved og Hvidebæk kortlægningsområder (Vestsjælland Amt, 2005; 2006).

Ved kortlægningsområderne ved både Hvidebæk og Svinninge-Tornved, hvor grundvandsmagasinerne udgøres af smeltevandsaflejringer, beskrives i kortlægningsrapporterne en vis sammenhæng mellem forekomsten af høje arsenindhold (over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$) i grundvandet og høje indhold af NVOC, fosfor og ammonium i grundvandsmagasiner med reduceret grundvand. Som følge heraf vurderes det i begge kortlægningsområder, at en del af de høje arsenindhold formentlig kan forklares ved frigivelse fra organisk materiale (Vestsjælland Amt, 2005; 2006).

I Hvidebæk kortlægningsområdet antages det, at det organiske materiale udgøres af omlejret organisk materiale fra de underliggende prækvartære marine aflejringer (Vestsjællands Amt, 2006), mens der ved Svinninge-Tornved ikke gives nogen tolkning af oprindelsen af det organiske stof, der vurderes at være kilden til de høje indhold af arsen (Vestsjællands Amt, 2005).

Hvor der ikke ses nogen sammenhæng med andre kemiske stoffer i grundvandet, vurderes det for Hvidebæk området, at

arsenkilden formentlig er ”frigivelse fra gamle marine aflejringer”. I Hvidebæk kortlægningsområde kobles forekomsten af høje arsenindhold endelig til en vis grad til gennem-strømningshastigheden i grundvandsmagasinerne, idet der ved Gørlev Kildeplads, hvor der sker en stor grundvandsindvinding, ikke ses høje arsenindhold (Vestsjællands Amt, 2006).



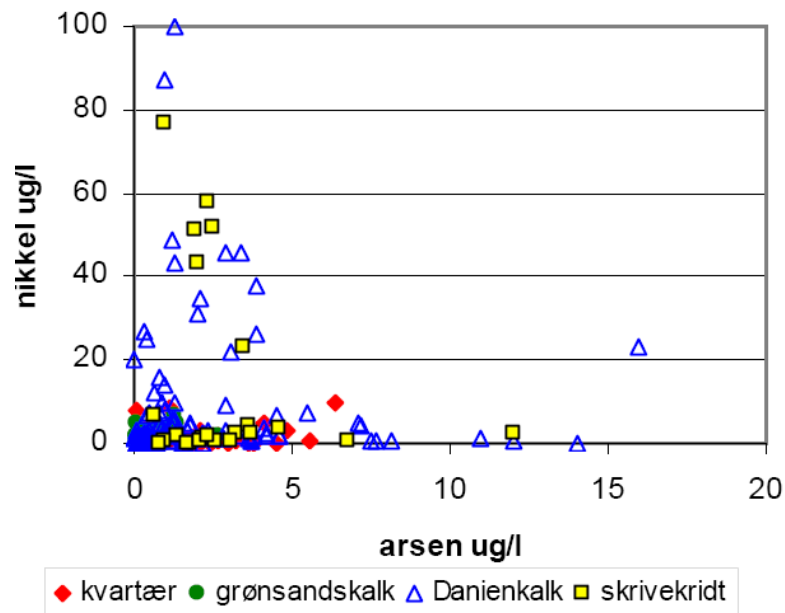
Figur 3.3 Områder, der er dækket af de syv statslige miljøcentre samt omtrentlig placering af lokaliteter, der er nævnt i teksten.

For det geografiske område der tidligere var dækket af Roskilde Amt, gælder det, at høje indhold af arsen over $5 \mu\text{g}/\text{l}$ forekommer i stort set alle de typer af grundvandsmagasiner i området. Høje indhold af arsen over $5 \mu\text{g}/\text{l}$ ses dog ikke i grundvandsmagasiner af Grønsandskalk, hvor den højest målte koncentration i Roskilde Amt er omkring $3 \mu\text{g}/\text{l}$. Indhold af arsen over $5 \mu\text{g}/\text{l}$ ses således i amtet i grundvandsmagasiner af Danienkalk, Skrivekridt og Kvartære smeltevandsaflejringer, og i alt ca. 16 % af de boringer, hvori råvandet er analyseret for

indhold af arsen, har et arsenindhold over $5 \mu\text{g}/\text{l}$ (Roskilde Amt, 2005). Af de magasintyper, hvor der ses høje indhold af arsen, synes Danien-kalk umiddelbart at udgøre magasintypen med flest borer, hvor der kan konstateres arsenindhold over $5 \mu\text{g}/\text{l}$ i råvandet. De fleste af disse borer er placeret i området langs Køge Bugt.

Der gives i undersøgelsen (Roskilde Amt, 2005) ikke nogen entydig forklaring på eller vurdering af årsagen til, at der nogle steder i amtet findes høje arsen-indhold i grundvandet. Der beskrives derimod en række sammenhænge og tilsvarende mangler på sammenhænge, som bidrager til forståelsen af under hvilke forhold, der er risiko for høje indhold af arsen i grundvandet.

En væsentlig konklusion i undersøgelsen fra det tidligere Roskilde Amt er den, at oxidation af pyrit tilsyneladende er uden betydning for forekomsten af de høje arsenindhold i grundvandet i amtet. Dette begrundes blandt andet med, at der ikke ses nogen sammenhæng mellem høje arsenindhold i grundvandet og høje sulfatindhold. Endvidere ses der generelt lave arsenindhold i analyser, hvor der er høje indhold af nikkel (over $20 \mu\text{g}/\text{l}$, jf. figur 3.4). Da det vides, at den primære kilde til de høje nikkellindhold i området er pyrit i kalkmaga-sinerne (Jensen et al., 2003), er dette en væsentlig begrundelse for, at oxidation af pyrit tilsyneladende ikke er af primær betydning for de høje arsenindhold.



Figur 3.4 Koncentrationer af nikkel og arsen i råvand fra indvindingsboringer i det tidligere Roskilde Amt. (Fra Roskilde Amt, 2005).

Herudover viser undersøgelsen for Roskilde Amt, at der generelt ikke fore-kommer høje indhold af arsen over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ i grundvand med nitratinhold over ca. 2 mg/l, men at de høje arsenindhold findes i reducerede vandtyper. Dog tyder undersøgelsens resultater på, at der, hvor der forekommer høje arsen-indhold, ikke er så reducerende forhold, så der sker sulfatreduktion, eller så det afspejles i et generelt forhøjet indhold af hydrogenkarbonat (Roskilde Amt, 2005). Generelt høje indhold af hydrogenkarbonat er at forvente i områder, hvor der sker stor omsætning af organisk stof (Appelo og Postma, 2005).

Undersøgelsen konkluderer endvidere, at der ikke er nogen generel korrelation mellem forekomsten af eksempelvis Paleocænt ler i amtet og de høje indhold af arsen i kalkmagasinerne, hvorfor det foreslås, at en kilde til de høje arsen-indhold i Danienkalken eventuelt skal findes i selve kalkmagasinet. Det nævnes dog, at denne konklusion er noget usikker og foreslås undersøgt nærmere (Roskilde Amt, 2005).

Endelig foreslås det også i denne undersøgelse, at det er sandsynligt, at de høje indhold af arsen i visse tilfælde er sammenfaldende med forekomsten af langsomt strømmende grundvand i grundvandsmagasinet.

Miljøcenter Nykøbing F

Undersøgelser i relation til problemstillinger vedrørende arsen i drikkevand har i det geografiske område, der dækkes af Miljøcenter Nykøbing F særligt været fokuseret omkring arsenfjernelsen på vandværker (jf. eksempelvis Jessen et al., 2005). Undersøgelser vedrørende arsen i grundvandsressourcen begrænser sig derfor til en mindre undersøgelse af to dybe kalkboringer (DGU-nr. 229.303 og 229.306) ved Horslunde på den nordvestlige del af Lolland (jf. figur 3.3). I undersøgelsen er der blandt andet gennemført borehulslogning og niveauspecifik vandprøvetagning (Storstrøms Amt, 2006).

Ved Horslunde udgøres grundvandsmagasinet af Skrivekridt, og den niveauspecifikke vandprøvetagning i boring 229.303 viser, at der fra ca. 30 meter under toppen af Skrivekridtoverfladen findes arsenindhold i grund-vandet på omkring 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Storstrøms Amt, 2006). Årsagen til de høje indhold af arsen vurderes at være frigivelse fra "sekundære mineraler" i Skrivekridtet. Derudover anses det hverken for sandsynligt, at

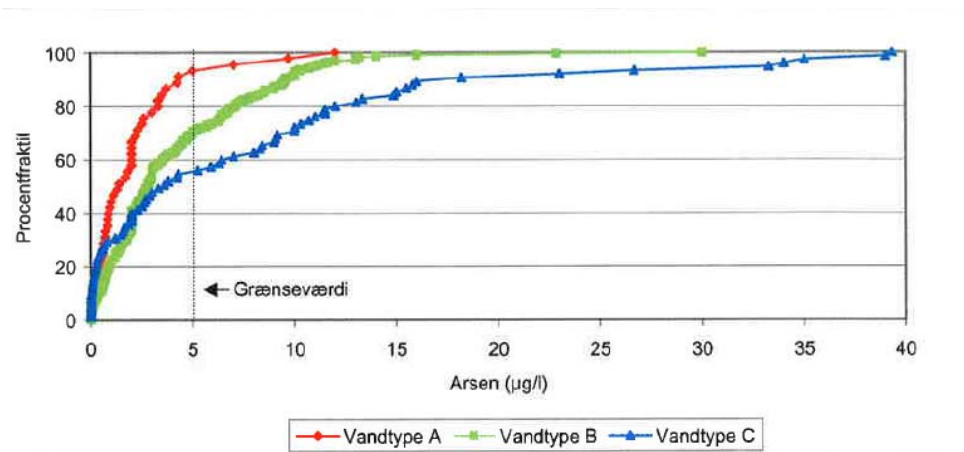
pyritoxidation eller reduktion af jernoxider kan være årsag til de høje arsenindhold (Storstrøms Amt, 2006). Dette begrundes med de generelle redoxforhold i Skrivekridtmagasinet ved Horslunde samt jernkoncentrationen i grundvandet, som generelt er under 0,2 mg/l.

Miljøcenter Odense

Inden for det geografiske område der dækkes af Miljøcenter Odense, har der i forbindelse med afrapporteringen grundvandsovervågninger været foretaget en række vurderinger af forekomsten af arsen i grundvandet (Fyns Amt, 2003). Endvidere er der i forbindelse med kortlægningen af grundvandsressourcen ved henholdsvis Assens og Svendborg foretaget overvejelser af mulige årsager til forekomsten af høje arsenindhold i grundvandet (personlig kommunikation Gunnar Larsen, Miljøcenter Odense).

På Fyn blev der i 2003 fra ca. 30 % af de undersøgte indvindingsboringer oppumpet grundvand med arsenindhold over 5 $\mu\text{g/l}$ (Fyns Amt, 2003). Dette er væsentligt over landsgennemsnittet på ca. 17 %. Inddeling af de udførte boringskontrolanalyser i tre vandtyper på grundlag af indholdet af nitrat og sulfat viser, at der for Fyn gælder, at grundvand uden nitrat og med lave sulfatindhold er mest påvirket af høje arsenindhold, mens der i nitratholdigt grundvand stort set ikke ses arsenindhold over 5 $\mu\text{g/l}$ (jf. figur 3.5). Dette kan indikere, at jo mere reduceret grundvandet er, des højere arsenindhold må der forventes.

Ud over den illustrerede sammenhæng i figur 3.5 mellem vandtyper og arsenindhold i grundvandet ses der på Fyn også visse regionale sammenhænge (Fyns Amt, 2003). Der ses således i den østligste og sydøstligste del af Fyn stort set ikke høje indhold af arsen i grundvandet, uanset at grundvandet i dette område i mange tilfælde kan karakteriseres som reducerende (Vandtype C i figur 3.5). Den regionale fordeling af arsen i grundvandet på Fyn forklares ved, at de prækvartære aflejringer i den sydøstlige og østlige del af Fyn udgøres af kalk, mens prækvartæret på den øvrige del af øen udgøres af Paleocænt og Eocænt marint ler. Det vurderes på baggrund heraf, at en mulig kilde til de høje arsenindhold i grundvandet netop er de prækvartære lerformationer (Fyns Amt, 2003).



Figur 3.5 Sammenhæng mellem vandtyper og arsenindhold i grundvandet i Fyns Amt. Vandtype A er grundvand med et nitratinhold over 3 mg/l, vandtype B udgør grundvand med et nitratinhold under 3 mg/l og mere end 30 mg/l sulfat og vandtype C repræsenterer grundvand, hvor nitrat- og sulfatinhold er under henholdsvis 3 mg/l og 30 mg/l. (Fra Fyns Amt, 2003).

Indsatskortlægningen ved Assens og Svendborg synes at bekræfte ovenstående tendenser. Dog med den tilføjelse, at det ved Assens vurderes, at høje arsen-indhold ofte forekommer i områder, hvor der findes en stor andel af omlejret prækvartært ler i de kvartære aflejringer, og at høje arsenindhold derfor kan skyldes frigivelse fra sådant omlejret ler, hvor de prækvartære formationer har et relativt højt indhold af jern- og manganoxider (personlig kommunikation Gunnar Larsen, Miljøcenter Odense).

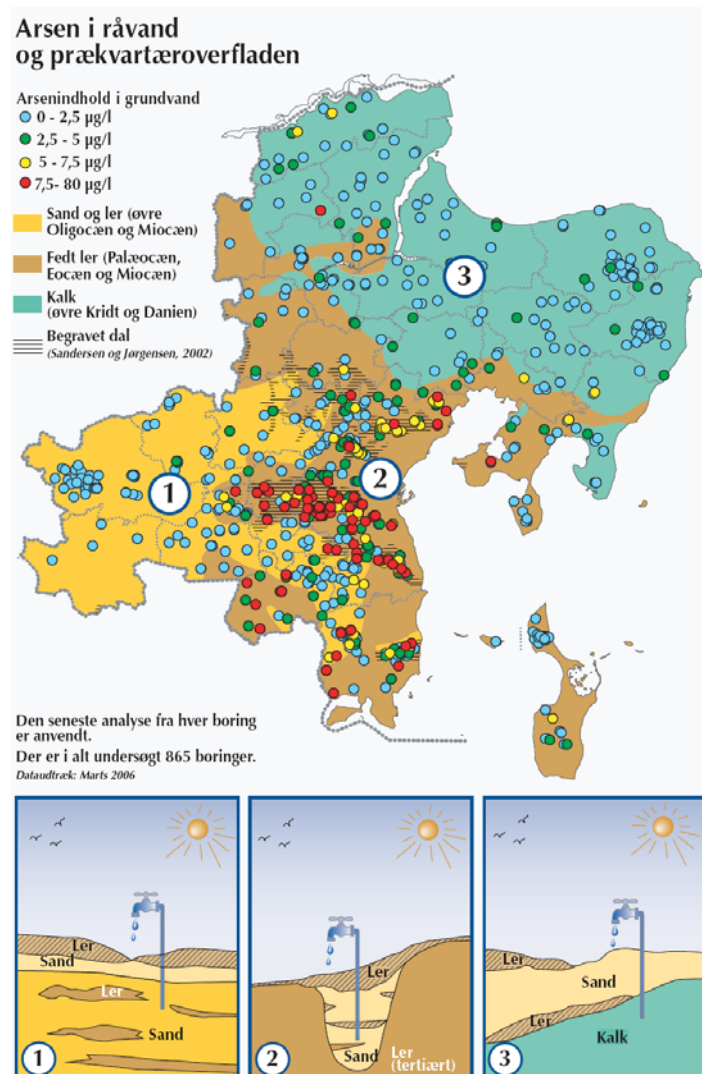
Miljøcenter Århus

Inden for det geografiske område der dækkes af Miljøcenter Århus, har der særligt været fokuseret på arsenproblematikken i Århus Amt, mens der i Viborg Amt og Vejle Amt ikke har været udført undersøgelser i relation til forekomsten af arsen i grundvandsressourcen.

Der er i Århus Amt udarbejdet en status for arsenindholdet i grundvandet i henholdsvis 2002, 2004 og 2006, som er baseret på udtræk fra amtets grundvandskemiske database (Århus Amt, 2002; 2004a; 2006a). Derudover er der i forbindelse med grundvandskortlægningen i kortlægningsområderne i både Århus Nord og Århus Syd udført undersøgelser i relation til forekomsten af arsen i grundvandet (Århus Amt, 2004b; 2006b).

I området der tidligere var dækket af Århus Amt, indvinder ca. 21 % af de boringer hvor der er udført arsenanalyser grundvand med arsenindhold over 5 µg/l. Dette er lidt højere

end landsgennemsnittet på ca. 17 %. De høje arsenindhold i Århus Amt ses særligt i områder hvor Eocænt, Oligocænt og Paleocænt ler udgør prækvartæroverfladen (jf. figur 3.6).



Figur 3.6 Fordelingen af arsen i grundvandet i det tidligere Århus Amt. Kortet viser endvidere prækvartæroverfladen samt beliggenheden af kendte begravede dale i amtet. Fordelingen er baseret på et dataudtræk fra amtets database i marts 2006 (fra Århus Amt, 2006a).

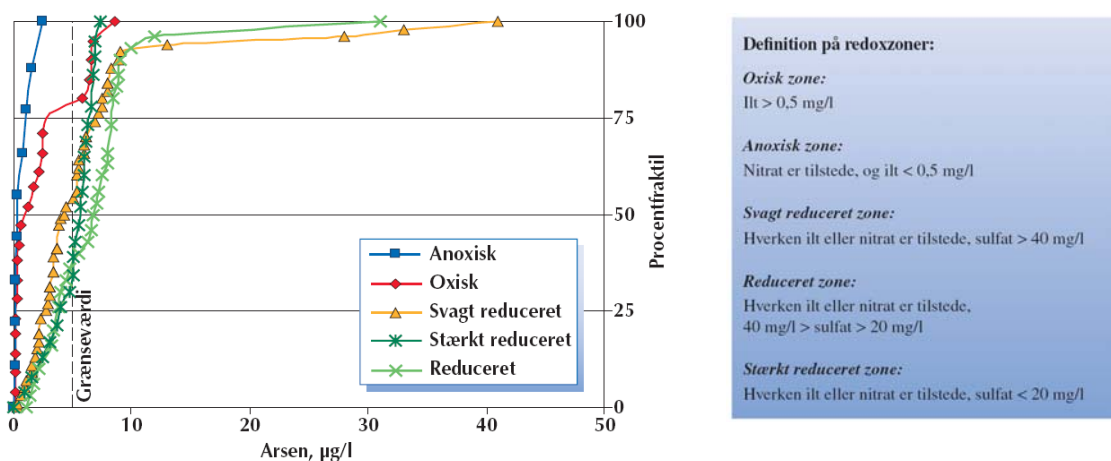
I år 2002 var det i disse dele af amtet 46 % af de undersøgte indvindings-boringer, der havde forhøjet arsenindhold (Århus Amt, 2002). At dømme ud fra figur 3.6, som viser fordelingen i 2006, har dette forhold ikke ændret sig væsentligt. Grundvandsmagasinerne i områderne med særligt mange boringer med høje arsenindhold findes overvejende i smeltevandsaflejringer, der er aflejret i dybe begravede dale, som er eroderet i de prækvartære leraflejringer. På grundlag heraf er det i de tidligere undersøgelser i Århus Amt vurderet, at kilden til de høje arsenindhold formentlig skal findes i

omlejret tertiært ler eller direkte fra bunden af magasinet (Århus Amt, 2006a).

Figur 3.6 viser den gode sammenhæng mellem forekomsten af begravede dale, en prækvartæroverflade bestående af ler og høje arsenindhold. Til sammenligning er der i området med kalkboringer stort set ikke høje arsenindhold, og hvor prækvartæret udgøres af Miocænt sand var det i 2002 kun ca. 8 % af de undersøgte indvindingsboringer i Århus Amt, der indvandt grundvand med arsenindhold over 5 µg/l (Århus Amt, 2006a).

I overensstemmelse med resultaterne fra flere af de andre danske undersøgelser viser en inddeling i grundvandstyper, at der i oxideret og nitratholdigt vand i Århus Amt stort set ikke findes høje arsenindhold, mens der i reducerede grundvandstyper findes en større andel af boringer, der indvinder grundvand med høje arsenindhold (jf. figur 3.7).

I forbindelse med grundvandskortlægningen i Århus Syd og Århus Nord er der udført en række sedimentkemiske analyser med henblik på at vurdere indholdet af arsen i forskellige fraktioner af de aflejringer, der findes i de begravede dalsystemer (Århus Amt, 2004b; 2006b). Overordnet viser disse sedimentkemiske analyser, at arsen ofte findes associeret med pyrit i de prækvartære lerformationer, mens en større andel af det sedimentbundne arsen findes associeret med jernoxider i de overlejlrede kvartære aflejringer. I begge typer af aflejringer ses der totale sedimentbundne mængder af arsen på mellem 2-4 mg/kg og op til 40-45 mg/kg (Århus Amt, 2004b).



Figur 3.7 Sammenhæng mellem vandtyper og arsenindhold i grundvandet i områder af det tidligere Århus Amt, hvor prækvartæroverfladen udgøres af Eocænt, Oligocænt eller Paleocænt ler. (fra Århus Amt, 2006a).

Der konstateres i undersøgelsen fra Århus Syd kortlægningsområde ikke umiddelbart nogen sammenhæng mellem arsenindholdet i sedimentet og arsenkoncentrationen i grundvandet. Dette skyldes formentlig, at kun en meget lille del af den sedimentbundne mængde arsen skal frigives til grundvandet for at forårsage vandige arsenkoncentrationer i den størrelsesorden, der ses i dansk grundvand. En resulterende grundvands-koncentration af arsen på 30 µg/l kræver således kun mobilisering af en sedimentbunden arsenmængde svarende til i størrelsesordenen 0,005 mg/kg (under antagelse af en porøsitet på 30 % og en bulk densitet af sedimentet på 1,8 kg/l).

Som det vil blive beskrevet mere indgående i nærværende rapport, kan en række andre faktorer end størrelsen af den sedimentbundne mængde arsen have betydning for, hvorvidt der kan ske mobilisering af det sedimentbundne arsen. Herunder eksempelvis grundvandets redoxkemi, opholdstid i et givent grundvandsmagasin samt reaktiviteten af det organiske stof i sedimenterne. I Århus Syd kortlægningsområde ses en vis tendens til, at høje arsenindhold findes i grundvandsmagasiner, hvor der er en lille grad af kalkudvaskning. I kortlægningsrapporten foreslås det, at den mindre grad af kalkudvaskning i de arsenpåvirkede grundvandsmagasiner kan skyldes, at der sker mindre vandudskiftning i disse grundvandsmagasiner (Århus Amt, 2006b).

Miljøcenter Ribe

Inden for det geografiske område der dækkes af Miljøcenter Ribe, har der ikke været udarbejdet særlige undersøgelser vedrørende forekomsten af arsen i grundvandet, udover hvad der generelt nævnes i rapporter vedrørende grundvandsovervågningen. Idet under 2 % af de indvindingsboringer, hvor der er analyseret for arsen, indvinder råvand med arsenindhold over 5 µg/l, synes arsen i denne del af landet ikke at udgøre et generelt problem i grundvandsressourcen. Dette ses også af den landsdækkende fordeling af indvindingsboringer med høje arsenindhold (jf. figur 2.1).

Miljøcenter Ringkøbing

Inden for det geografiske område der dækkes af Miljøcenter Ringkøbing, har der ikke været udarbejdet særlige undersøgelser vedrørende forekomsten af arsen i grundvandet. Der er dog en ikke nærmere undersøgt formodning om at indhold af arsen i grundvandet over 5 µg/l kan hænge sammen

med forekomsten af glacio-lacustrine og marine aflejringer fra Elster istiden, der findes i den nordvestlige del af det geografiske område, der dækkes af miljøcentret (jf. figur 2.1).

Miljøcenter Aalborg

Inden for det geografiske område der dækkes af Miljøcenter Aalborg, har der ikke været udarbejdet særlige undersøgelser vedrørende forekomsten af arsen i grundvandet, udover hvad der generelt nævnes i rapporter vedrørende grundvandsovervågningen samt i enkelte rapporter om specifikke vandværker. Fund af arsenindhold over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ er dog også ganske få i dette område (jf. figur 2.1), og der gives generelt ikke nogen forslag til årsag og kilde til disse få fund.

3.8 Erfaringer fra undersøgelser i Nordamerika

De sidste årtier er der i Nordamerika gennemført undersøgelser af mulige årsager til høje arsenindhold i grundvandet. Disse undersøgelser er især gennemført i stater i Midtvesten, hvor indvinding af grundvand foregår fra glaciale og glaciofluviale aflejringer. De hydrogeologiske forhold svarer derfor i et vist omfang til forholdene i danske grundvandsmagasiner fra Kvartær-tiden. Resultaterne af de amerikanske undersøgelser vil derfor kort blive beskrevet i det efterfølgende.

I de undersøgte, som dækker staterne North Dakota, South Dakota, Min-nesota og Iowa, ses der en klar tendens til, at boringer med høje arsenindhold findes inden for et område, der er dækket af aflejringer fra et bestemt isfrem-stød (Northwestern provenance Late Wisconsinan drift - jf. figur 3.8). Således indeholder 31 % af boringerne, der er filtersat i glaciale og glaciofluviale aflejringer, arsen i en koncentration over 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Til sammenligning er det kun 7 % af de boringer, der er filtersat i glaciale og glaciofluviale aflejringer uden for dette område, der indvinder grundvand med arsenindhold over 10 $\mu\text{g}/\text{l}$.

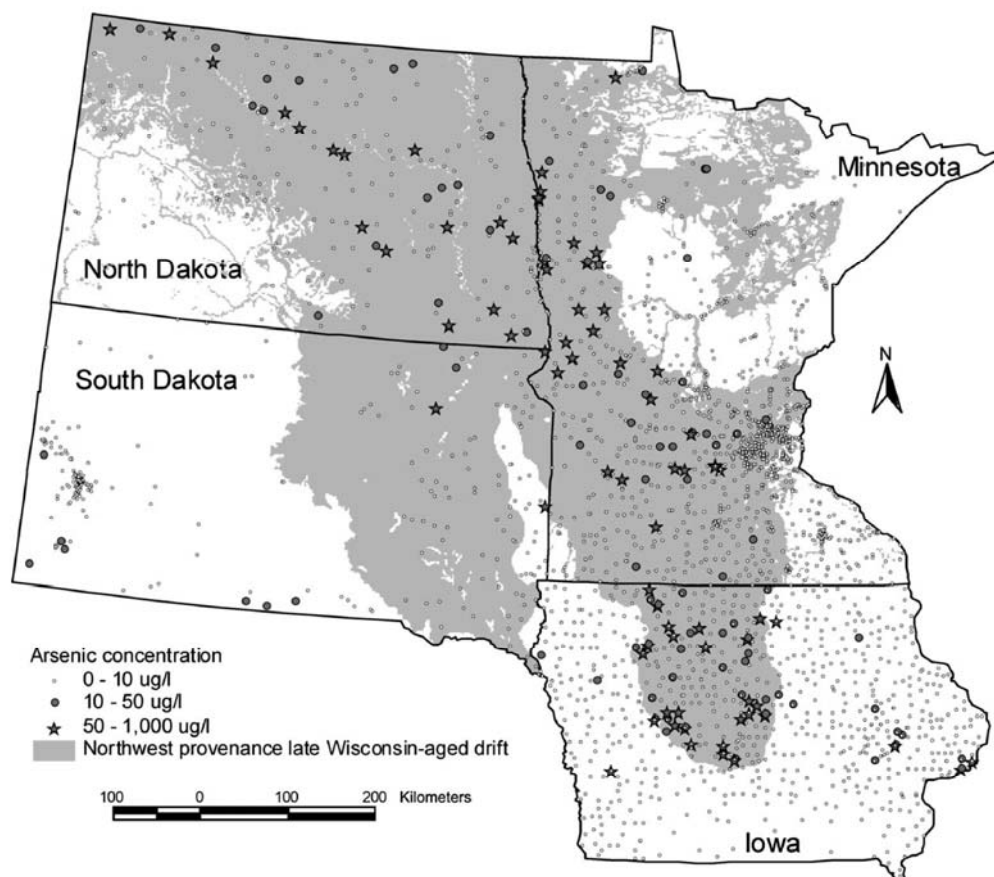
Ud over den geografiske sammenhæng mellem udbredelsen af bestemte isfremstød og grundvandets indhold af arsen, ses der i de amerikanske undersøgelser en tendens til at boringer filtersat lige under lerlag eller hen over lerlag, generelt indvinder vand med højere indhold af arsen end boringer, der er filtersat midt i sandmagasiner eller med lange filtre i de underlejrrede hårde bjergarter (Erickson og Barnes, 2005a).

Det moræneler, der er aflejret i forbindelse med de yngste isfremstød, er karakteriseret ved et højt indhold af ler og reaktivt organisk materiale. De beskrevne sammenhænge

mellem høje arsenindhold og aflejring fra Late Wisconsinan isfremstødet (Sen Weichsel) forklares ved netop disse karakteristika, og ved at en høj jernreduktionsrate på grænsefladen mellem moræner og sand fra Late Wisconsinan isfremstødet giver anledning til en større frigivelse af arsen til grundvandet nær denne grænseflade. Dette begrundes blandt andet med, at det tidligere er vist i undersøgelser af andre sedimenter, at redoxprocesser, der er styrende for forholdene i grundvands-magasiner, ofte er særligt udviklet på grænsefladen mellem grundvands-magasinet og over- eller underlejlrede lag af ler med reaktivt organisk materiale (McMahon 2001; McMahon og Chapelle, 2008).

I undersøgelserne antages det, at arsen, der frigives til grundvandet, findes associeret med jernoxider i sedimentet. Dette er i overensstemmelse med at det i flere andre undersøgelser er vist, at naturligt forekommende jernoxider indeholder en vis mængde arsen (jf. f.eks. Postma et al., 2007).

Der er i de Nordamerikanske undersøgelser ikke påvist nogen sammenhæng mellem målte arsenindhold i sedimentet og vandige koncentrationer af arsen, og der ses heller ikke nogen væsentlig forskel i sedimentets arsenindhold ved sammenligning mellem sedimenter, der er aflejret i forbindelse med Late Wisconsinan isfremstødet og andre sedimenter (Erickson og Barnes, 2005b).



Figur 3.8 Geografisk fordeling af råvandets arsenindhold i indvindingsboringer i fire Midtvest stater i USA. Boringerne udgør både indvindingsboringer til større regionale vandforsyninger samt til enkeltindvindere, hvor råvandets arsenindhold er analyseret. Det grå område viser udbredelsen af et område, der er præget af aflejringer fra et bestemt isfremstød i området (northwestern provenance Late Wisconsinan drift) (Fra Erickson og Barnes, 2005b).

3.9 Sammenfattende om mulige kilder til arsen i Dansk grundvand

Sammenfattende vurderes det på grundlag af de hidtil udførte undersøgelser i Danmark og Nordamerika, at følgende faktorer hver for sig eller i samspil kan have betydning for indhold af arsen i grundvandet:

- Den geologiske dannelseshistorie for grundvandsmagasinet, herunder udbredelsen af visse glaciale enheder. I flere af de danske undersøgelser foreslås det, at der er en sammenhæng mellem høje arsenindhold i grundvandet og en geologisk dannelseshistorie, der er relateret til udbredelsen af de Paleocæne, Oligocæne og Eocæne marine formationer.
- Geokemiske forhold såsom tilgængeligheden af arsen i grundvands-magasinet sediment. Der ses flere steder

en indikation på frigivelse af arsen til grundvandet ved en reduktion af jernoxider. Visse steder synes frigivelsen af arsen også at korrelere med nedbrydning af organisk stof i magasinerne, udtrykt ved koncentrationen af ammonium i grundvandet.

- Derimod synes frigivelse af arsen som følge af pyritoxidation at være af mindre betydning i danske grundvandsmagasiner.
- Det er dokumenteret i de nordamerikanske undersøgelser, at høje koncentrationer af arsen især optræder i relativt tynde sandlag, der er afsat mellem lavpermeable lerede enheder. I disse undersøgelser er det endvidere påvist, at en betingelse for dannelse af høje arsenindhold er tilstedeværelsen af reaktivt organisk stof i de lavpermeable enheder. Dette giver anledning til en betydelig reduktion af jernoxider på grænsefladen mellem aflejringer af ler og sand.
- Arsen optræder i Danmark især i svagt reduceret grundvand, hvor der ikke findes opløst ilt og nitrat. Denne observation kan forklares med det forhold af reduktion af arsenholdige jernoxider først påbegyndes i grundvand efter reduktion af ilt og nitrat. Endvidere er det muligt, at arsen udfælder i sulfider, når indholdet af svovlbrinte er tilstrækkeligt højt.

4 Undersøgellesprogram og metoder

Som beskrevet i kapitel 2 forekommer høje koncentrationer af arsen i Danmark især i områder med glaciale smeltevandsaflejringer samt i visse områder af landet, hvor der oppumpes fra kalkmagasinerne. Af hensyn til de økonomiske ressourcer i projektet er det valgt at fokusere feltundersøgelserne i et område med glaciale aflejringer. Med hensyn til forekomsten af arsen i danske kalkmagasiner kan henvises til projektet "Arsen i Kalkmagasiner" (Kjøller et al., 2009), der er gennemført i samme tidsperiode som dette projekt, og som er finansieret af et udvalg af landets Miljøcentre. Der gives dog sidst i rapporten (jf. kapitel 6) en generel status og beskrivelse af mulige årsager til aktuelt høje arsenindhold i dansk grundvand, der også indeholder resultaterne fra undersøgelserne af arsen i kalkmagasiner.

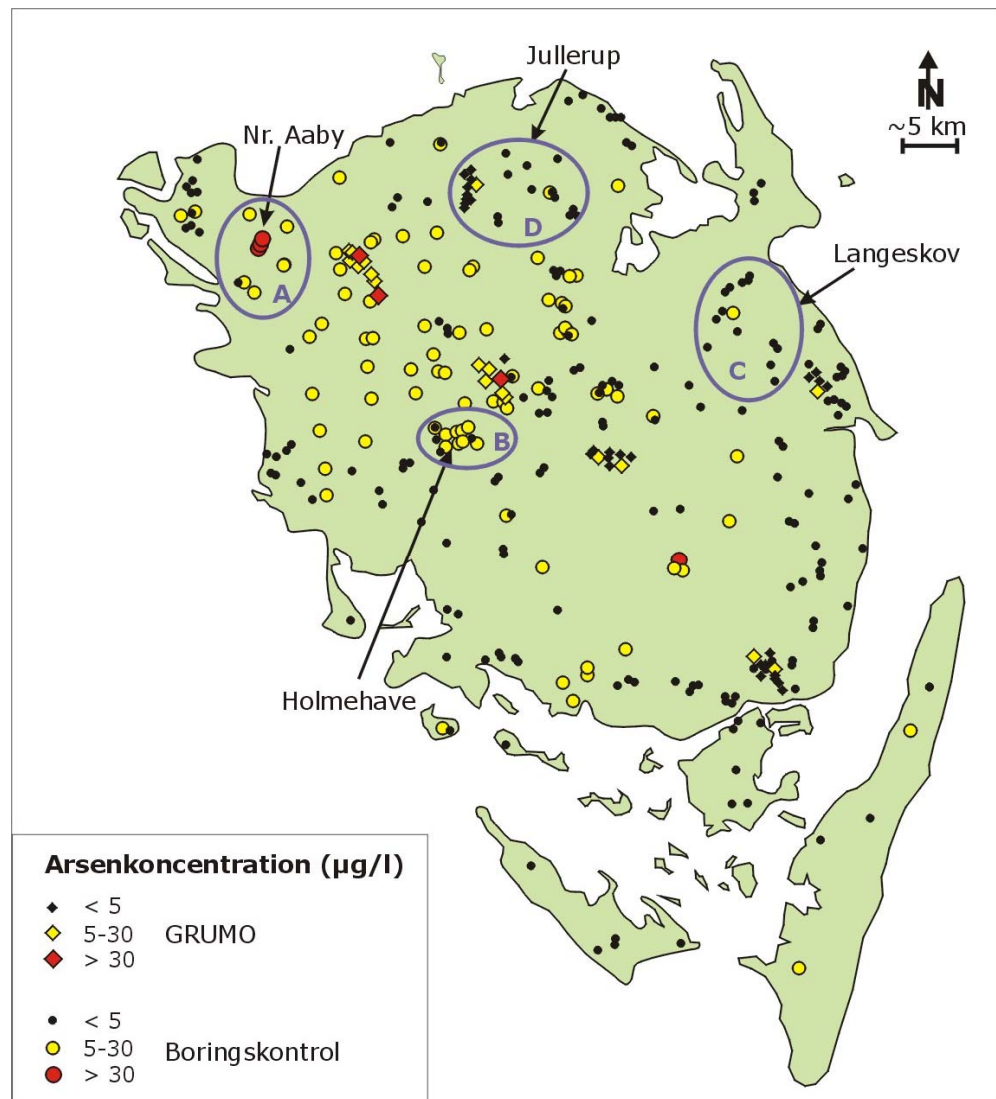
Med henblik på at gennemføre en analyse af de geologiske, hydrogeologiske og grundvandskemiske forhold, der kontrollerer grundvandets indhold af arsen i glaciale grundvandsmagasiner, er Fyn valgt som et værkstedsområde. Følgende forhold gør denne landsdel særligt egnet som værkstedsområde:

- Med få geografiske undtagelser foregår indvindingen af grundvand her fra smeltevandssand og -grus.
- I forskellige områder oppumpes råvandet fra smeltevands-sedimenter med henholdsvis høje og lave koncentrationer af arsen, hvilket giver mulighed for at undersøge variationer under samme litologiske forhold.
- Hvor der er høje koncentrationer af arsen (op til 40-50 $\mu\text{g}/\text{l}$) forekommer der reducerede grundvandstyper (C, D og E; jf. kapitel 2).
- Der findes visse steder på Fyn en glacial sekvens med mægtigheder på over 100 m. Det må derfor formodes, at disse sedimenter har en stor variation i geologisk alder - og hermed sandsynligvis en stor variation i aktiviteten af det organiske materiale, som forventes at

kunne have en betydning for mobiliseringen af arsen til grund-vandet.

- Der findes tæt på terræn sekvenser med relativt tynde sand- og lerlag, hvorfra der visse steder indvindes grundvand. Dette giver mulighed for dels at foretage detaljerede feltundersøgelser inden for den økonomiske ramme af dette projekt og dels at undersøge forekomsten af arsen i relativt unge glacielle sedimente.
- Under de glacielle aflejringer findes tertiære, marine aflejringer.

Der er på Fyn påvist relativt store variationer i råvandets indhold af arsen fra sand- og grusmagasiner – fra koncentrationer under detektionsgrænsen på 0,1 $\mu\text{g}/\text{l}$ til over 40 $\mu\text{g}/\text{l}$ (jf. figur 4.1). Disse store variationer kan skyldes flere ting, eksempelvis geologiske og geokemiske forskelle i sedimenternes sammensætning, forskelle i indvindingsforhold, såsom magasinernes dybder og mægtigheder eller forskelle i oppumpninger med hensyn til mængde og pumpeinter-valler. For at belyse disse forhold i en regional sammenhæng er der indledningsvist foretaget en sammenligning af geologi, filtersætninger, hydrogeologi og grundvandskemi i fire udvalgte delområder på Fyn: A) Nørre Åby, B) Holmehaven, C) Langeskov og D) Jullerup (jf. figur 4.1). En nærmere beskrivelse af områderne gives i kapitel 5.



Figur 4.1 Placering af felt- og detailområder i undersøgelsen samt fordeling af indvindingsboringer og GRUMO boringer, hvor der er foretaget analyse af arsenindholdet i grundvandet i perioden 1991-2006. A) Nørre Åby. B) Holmehaven. C) Langeskov. D) Jullerup.

På baggrund af den regionale analyse af forholdene på Fyn er der udvalgt en feltlokalitet ved Nørre Åby på Nordvestfyn for detaljerede feltundersøgelser (jf. figur 4.1). Ved Nørre Åby Vandværk oppumpes råvand med koncentrationer af arsen på mellem 30 og 50 $\mu\text{g/l}$ fra smeltevandsaflejringer. På denne lokalitet er der gennemført feltundersøgelser med henblik på identifikation af de styrende hydrogeologiske og geokemiske processer for tilførsel af arsen til grundvandet.

For at kunne vurdere anvendeligheden af resultaterne fra Nørre Åby til planlægning af grundvandsindvinding på større kildepladser, er der blandt andet foretaget sammenligninger med resultater fra en række nye undersøgelsesboringer ved Odense Vandforsynings Holmehaven Kildeplads, der er placeret

i et område sydvest for Odense, hvor der i flere indvindingsboringer er et indhold af arsen over $10 \mu\text{g}/\text{l}$ (jf. figur 4.1).

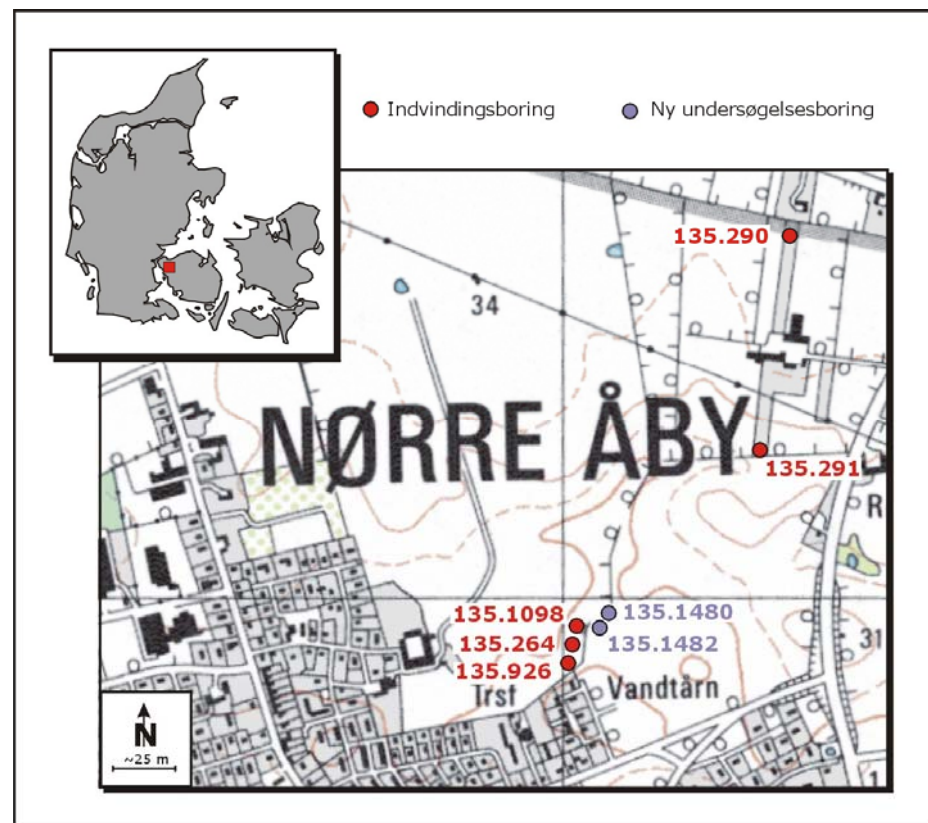
Undersøgelserne ved Nørre Åby er foretaget indenfor dette projekts rammer i et samarbejde med Odense Miljøcenter og vandværket i Nørre Åby, mens undersøgelserne ved Holmehaven er gennemført af Odense Vandselskab, med bistand fra projektgruppen.

Endelig er resultaterne af felt- og laboratorieforsøg i dette projekt anvendt til en generel vurdering af den aktuelle situation med henblik på forekomsten af arsen i dansk grundvand.

Feltundersøgelserne samt laboratorieundersøgelser, der er gennemført i dette projekt beskrives i det efterfølgende.

4.1 Feltarbejde i værkstedsområdet ved Nørre Åby

Feltlokaliteten ved Nørre Åby ligger i et område af Danmark, hvor der findes en række indvindingsboringer, der indvinder grundvand med høje arsen-indhold (jf. kapitel 2 og figur 4.1). Det er valgt at udføre feltarbejde i og omkring indvindingsboringerne til Nørre Åby Vandværk (jf. figur 4.2), der har en årlig grundvandsindvinding på ca. 220.000 m^3 .



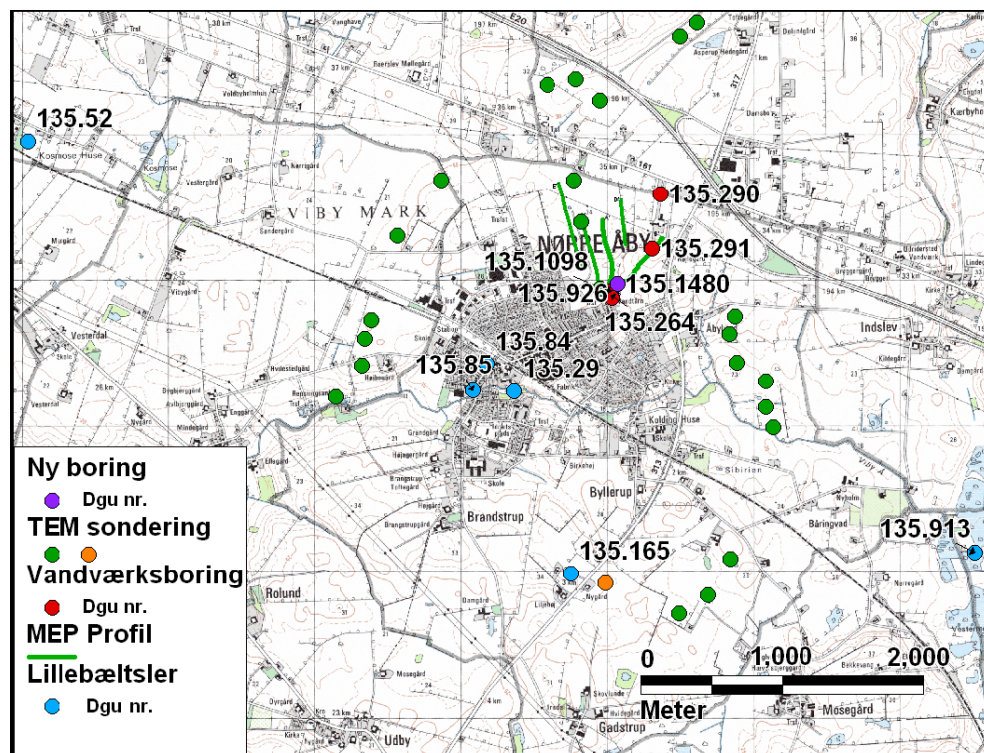
Figur 4.2 Placering af indvindingsboringer og nye undersøgelsesboringer på feltlokaliteten ved Nørre Åby Vandværk

Indvindingen af grundvand ved Nørre Åby Vandværk sker fra fem indvindingsboringer (boring 135.264, 135.290, 135.291, 135.926 og 135.1098; figur 4.2). Boringerne er filtersat i en kompleks kvartær lagfølge med skiftende lag af moræne- og smeltevandsler samt smeltevandssand. Grundvandsmagasinet udgøres her af en række lag af smeltevandssand med en mægtighed på mellem 2 m og 10 m, der findes mellem ca. kote 0 m og kote -14 m. Sandlagene er tilsyneladende hydraulisk sammenhængende. Filter-sætningen er i flere af boringerne udført henover lag af både ler og sand, og der ses i råvandet fra indvindingsboringerne et arsenindhold, der generelt er mellem 30 $\mu\text{g/l}$ og 50 $\mu\text{g/l}$.

4.1.1 Geofysiske undersøgelser

Med henblik på at skabe en forbedret viden om de geologisk forhold på feltlokaliteten ved Nørre Åby er der udført både TEM- (Transient Electro-magnetic Method) og MEP- (Multi Electrode Profiling) sonderinger i nær-området ved indvindingsboringerne til vandværket.

TEM-sonderingerne er udført for at give en forbedret beskrivelse af koten for prækvartæroverfladen i området, mens MEP-sonderingerne er udført med henblik på at opnå en større detaljeringsgrad i beskrivelsen af den kvartære lagfølge, end det er muligt at opnå ud fra boringsdata alene. Placering af TEM- og MEP-sonderinger er vist i figur 4.3.



Figur 4.3 Placering af TEM- og MEP-sonderinger ved værkstedsområdet i Nørre Åby. Figuren viser endvidere placeringen af borer, der i området anbringer prækvartæroverfladen (Lillebæltsler) (Efter Gram, 2007).

4.1.1.1 TEM-sonderinger

Prækvartæret i området udgøres af Eocænt og/eller Paleocænt marint ler, der kan betegnes som en god elektrisk leder – ofte som følge af et højt indhold af klorid i porevandet. Det er derfor valgt at anvende TEM-sonderinger til at give en bedre beskrivelse af koten for prækvartæroverfladen, da styrken ved TEM-sonderinger netop er en rimelig nøjagtig bestemmelse af laggrænser, hvor der med dybden sker skift fra lag med relativt dårlige elektrisk ledende egenskaber til lag med relativt gode elektrisk ledende egenskaber.

Der er i perioden fra maj til august 2007 udført 23 TEM-sonderinger i nær-området ved Nørre Åby Vandværk (jf. figur 4.3). Sonderingerne er udført med et Protom 47 TEM udstyr, og ved hver sondering er anvendt et 40m x 40m senderloop med modtagerspølen placeret centralt i loopet. For en detaljeret beskrivelse af TEM-metoden henvises til Reynolds (2002) og Christiansen et al. (2006).

For at minimere påvirkninger fra elektriske installationer på jordoverfladen er TEM-sonderingerne så vidt muligt udført i en afstand af mindst 200 meter til kendte elektriske installationer. Sonderingerne er endvidere udført i henhold til anbefalinger givet af Geofysiksamarbejdet (2002). Lokalisering af TEM-

sonderingerne er foretaget med en Garmin eTrex Venture GPS, mens koten for sonderingerne er bestemt ud fra højdekurver på topografisk kort for om-rådet.

Til redigering af de indsamlede TEM data er anvendt programmet SiTEM (Single site TEM data processing), mens tolkning af de redigerede datasæt er udført ved brug af den grafiske brugerflade Semdi, der anvender em1dinv.exe som inversionsberegner.

4.1.1.2 MEP-sonderinger

I perioden fra maj til august 2007 er der gennemført opmålinger af fem MEP-profiler i området ved Nørre Åby Vandværks indvindingsboringer (jf. figur 4.3). Til målingerne er anvendt et ABEM terrameter SAS 300 B samt en ABEM elektrode selector ES 464, og målingerne er udført med elektroderne i en Wenner opstilling (jf. eksempelvis Ahrentzen et al. (1987)).

Til dataopsamling i felten er anvendt softwaren ERIC (Electrical Resistivity Imaging Control), og til selve tolkningen af de opmålte MEP-profiler er anvendt softwaren Res2Dinv, der beregner en 2D resistivitetsmodel af de målte tilsyneladende modstande (Loke, 1998).

Som grundlag for den geologiske tolkning af MEP-profilerne er anvendt resultater af induktionslogs (geofysisk borehulslog), der er udført som en del af dette projekt i henholdsvis boring 135.926 og 135.1098. Begge boringer er indvindingsboringer til Nørre Åby Vandværk (jf. afsnit 4.1.2).

4.1.2 Geofysisk borehulslogging og indledende vandprøvetagning

Ved Nørre Åby Vandværk er der i tre af vandværkets fem indvindingsboringer udført geofysisk borehulslogging (DGUnr. 135.264, 135.926 og 135.1098), mens der i to af vandværkets indvindingsboringer er foretaget fluxintegreret vandprøvetagning (DGUnr. 135.264 og 135.1098).

Der er udført følgende geofysiske logs i alle tre loggede boringer:

- Naturlig gammalog
- Flowlog
- Temperatur- og ledningsevnelog af vandet i boringen

De sidste to typer af logs er udført både med og uden pumpning fra boringen.

Derudover er der udført induktionslog i boring 135.926 og boring 135.1098 og kaliperlog (log af boringens indre diameter) i boring 135.926. Resultater af borehulslogningen er vedlagt i bilag 1.

De fluxintegrerede vandprøver i boring 135.264 og 135.1098 er udtaget ved at placere en hovedpumpe øverst i boringen over filterslidserne, så der genereres en jævn, opadrettet strømning i boringen. I begge tilfælde er der pumpet med en ydelse på ca. 10 m³/time fra hovedpumpen. Efter minimum 60 minutters pumpning med hovedpumpen er der udtaget vandprøver i forskellige niveauer i filtret med en SQE pumpe, der har pumpet med en ydelse på ca. 1 m³/time, mens pumpning fra hovedpumpen er opretholdt.

Den nederste udtagne vandprøve antages at repræsentere en blanding af alt det vand, der strømmer til boringen under pumpens niveau. Den næste vandprøve, der er udtaget over dette niveau, repræsenterer ideelt set en blanding af vandet, der er udtaget i det nederste niveau og vand, der strømmer til boringen i intervallet mellem de to prøvetagningsniveauer. Den øverste vandprøve, som typisk er udtaget oppe i forerøret eller over eventuelle filterslidser, repræsenterer det resulterende blandingsvand, der indvindes fra boringen.

Der er udført feltanalyse af ilt- og jernindhold, alkalinitet, elektrisk lednings-evne, temperatur og pH af det oppumpede grundvand.

Alle vandprøver er filtreret i felten (0,2 µm celluloseacetat (CA) filter). For at kunne bestemme vandprøvernes indhold af både arsenit (As(III)) og arsenat (As(V)) er en delprøve i felten filtreret gennem et As(V) selektivt filter med 0,8 g aluminiumsilikat (Meng og Wang, 1998) efter først at være filtreret gennem 0,2 µm CA filtret. Under filtrering er det sikret, at vandprøven ikke er i kontakt med atmosfærisk luft før filtreringen. Arsenitindholdet i vandprøven er herefter bestemt ved analyse af indholdet i den vandprøve, der er filtreret

gennem det As(V) selektive filter, mens det totale arsenindhold i vandprøven er bestemt ved analyse af en "almindeligt" filtreret vandprøve. Analyserne for arsen er udført i laboratoriet (jf. afsnit 4.3.4).

4.1.3 Borearbejde og sedimentprøvetagning

Ved Nørre Åby er der etableret to nye boringer umiddelbart øst og nordøst for den eksisterende indvindingsboring 135.1098. De nye boringer har DGU-Nr. 135.1480 og 135.1482 (jf. figur 4.2).

Boring 135.1480 er udført som en Ø8" foret tørboring til en dybde af 40 m under terræn (svarende til kote ca. -14,5 m). Borearbejdet er udført af Fyns Pumpe- og Brøndservice. Boringen er udført med henblik på installation af en "multi-level sampler" (jf. afsnit 4.1.4), og der er derfor ikke tilsat andet end uforurennet vand til borehullet under borearbejdet.

Boring 135.1482 er udført som lufthæveboring med Ø300 mm mejsel til en dybde af 111 meter under terræn (svarende til kote ca. -86 m). Borearbejdet er udført af PC Brøndboring, Poul Christiansen A/S. Boringen er udført med to formål:

- at undersøge den geologiske lagfølge til brug ved senere sediment-korrelation, som udføres af Miljøcenter Odense i forbindelse med den generelle grundvandskortlægning i Nørre Åby indsatsområde.
- at udtage kerner til senere detaljerede kemiske studier af sedimenterne samt til aldersdatering ved OSL metoden (f.eks. Murray og Wintle, 2000).

Boring 135.1482 er udført i samarbejde med Miljøcenter Odense, og dybden af boringen er bestemt af koten for de prækvartære aflejringer, idet det til sedimentkorrelationsformål har været vigtigt at anbere det prækvartære ler i området. Der er udtaget i alt ti kerner fra boring 135.1482. Dybder samt andre detaljer vedrørende kernetagningen er angivet i tabel 4.1

Tabel 4.1: Sedimentkerner udtaget fra boring 135.1482 ved Nørre Åby.

Kerne ID	Kernedybde (m.u.t.)	Kernekote (m DNN)	Kerne længde (cm)	Litologi	Kommentar
Kerne I	19,0 – 20,5	6,0 til 4,5	120	DL	

Kerne II	20,5 – 22,0	4,5 til 3,0	150	DL	
Kerne III	22,0 – 23,5	3,0 til 1,5	150	DL	
Kerne IV	23,5 – 24,5	1,5 til 0,5	45	DL	DS i bunden af kerne. Formentlig tabt nederste del under kernetagning
Kerne V	26,0 – 27,0	-1,0 til -2,0	45	DS	Anvendt til OSL datering
Kerne VI	27,0 – 28,5	-2,0 til -3,5	120	DL	Indslag af DS
Kerne VII	28,5 – 29,5	-3,5 til -4,5	90	DL	Indslag af DS
Kerne VIII	36,0 – 37,0	-11,0 til -12,0	110	DS	DL indslag i bund. Anvendt til OSL datering
Kerne IX	38,0 – 40,0	-13,0 til -15,0	145	DL	Meget kompakteret
Kerne X	90 – 100	-65,0 til -75,0	30	DS	Meget begrænset kernemateriale. Kun anvendt til OSL datering

Ved udtagning af kernerne er der anvendt lystætte PVC linere, og eksponering med dagslys i enderne af kernerne er minimeret. Kerneprøver, der senere er sendt til datering ved OSL metoden, er udtaget midt i kernerne og er således ikke eksponeret for dagslys.

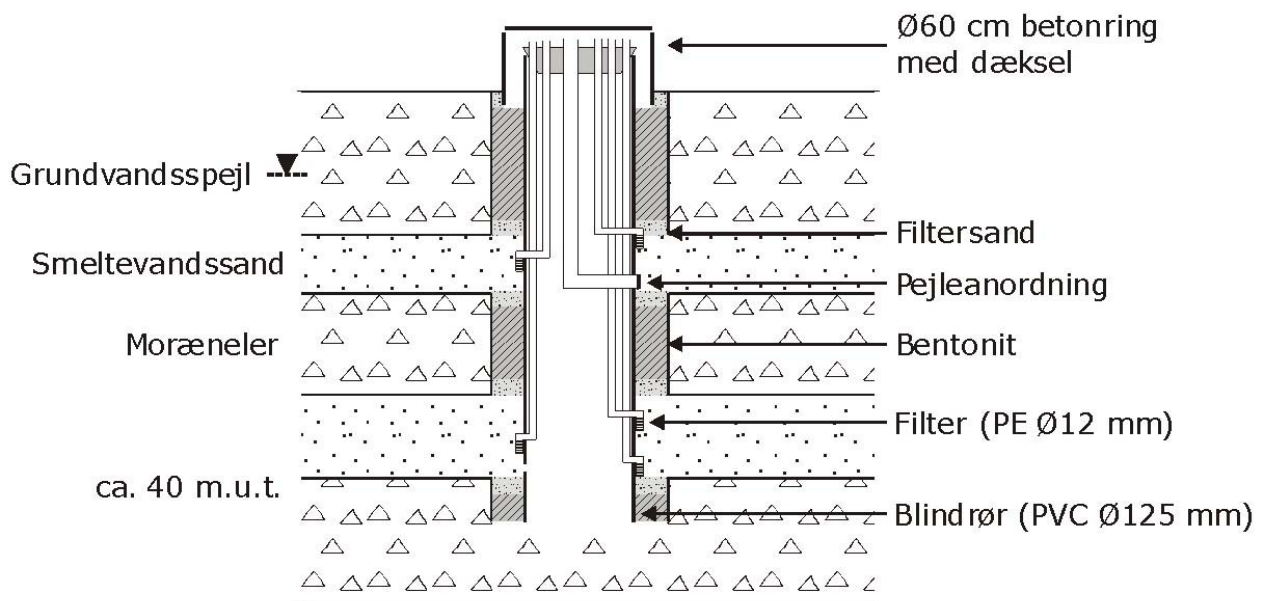
Alle kerner er efter fragt til DTU pakket ud i mørkekammer og skåret op i kernestykker af 10-20 cm længde, som efterfølgende er pakket i diffusions-tætte aluposer (Andersen et al. 2001) i en atmosfære af teknisk ren N₂.

Øvrige sedimentprøver fra begge borer er udtaget som blandeprøver for hver meter og pakket i diffusionstætte aluposer med så lidt luft som muligt umiddelbart efter udtagning. Sedimentprøverne er efterfølgende opbevaret i køleskab indtil transport til laboratoriet.

Senest fem dage efter udtagning af sedimentprøver er atmosfæren i de diffusionstætte alusposer udskiftet med teknisk ren N₂, og poserne er pakket i plastikspande, hvor de er opbevaret indtil anvendelse i laboratorieforsøg.

4.1.4 Installation af multi-level sampler og øvrig filtersætning

I boring 135.1480 er der installeret en "multi-level sampler" med det formål at kunne udtage niveauspecifikke vandprøver fra det grundvandsmagasin af smeltevandssand, hvor indvindingsboringerne til Nørre Åby Vandværk er filtersat. En principskitse af "multi-level sampleren" er vist i figur 4.4.



Figur 4.4 Principskitse af "multi-level sampleren" installeret i boring 135.1480.

Som det ses af figur 4.4 er "multi-level sampleren" bygget op omkring et Ø125 mm PVC blindrør. I de ønskede niveauer for prøvetagning er filtre af 15 cm's længde (bestående af en perforeret Ø12 mm PE slange med filterstrømpe) ført gennem Ø125 mm blindrøret og fastgjort hertil med brøndboretape. Hver filterport er på indersiden af Ø125 mm blindrøret forbundet med et ventilhus med kugleventil. Fra en afstand af ca. 10 cm over ventilhuset til terræn er der inden i Ø12 mm PE slangen monteret en Ø6 mm PE slange, så der gennem denne kan udtages vandprøver fra filterportene ved at påtrykke et N₂ overtryk på Ø12 mm PE slangen.

Der er i boringen gennemboret to sandlinser henholdsvis 24,4-28,2 m.u.t. og 37,9-39,7 m.u.t. (svarende til henholdsvis kote 1,4 til -2,5 m og -12,1 til -13,9 m). I disse to sandlag er der monteret en ekstra filterport, som på indersiden af Ø125 mm

PVC blindrøret er forbundet med en Ø20 mm PE slange. Herved er det hensigten at kunne måle det hydrauliske trykniveau i de to sandlag.

Ud for lag af moræneler er ”multi-level sampleren” afproppet med bentonit (Mikolit B), mens der ud for lag af smeltevandssand samt på grænsefladen mellem sand og ler er fyldt en filtersandsblanding (Filtersand 2 + filtersand 1) mellem ”multi-level sampleren” og borehulsvæggen (jf. figur 4.4).

Der er ialt installeret 13 filterporte i boring 135.1480. I tabel 4.2 er dybder og litologiske karakteristika for filterportene opsummeret.

Tabel 4.2: Placering af filterporte i multi-level sampleren installeret i boring 135.1480. Dybder angiver midten af filterporten.

Filterport ID	Dybde (m.u.t.)	Kote (m DNN)	Litolog i	Kommentar
Filter 13	24,66	1,14	DS	
Filter 12	25,11	0,69	DS	
Filter 11	25,46	0,34	DS	
Filter 10	26,16	- 0,36	DS	
Filter 9	27,06	- 1,26	DS	
Filter 8	27,46	- 1,66	DS	
Filter 7	27,86	- 2,06	DS	
Filter 6	36,66	- 10,86	DS	Tynd sandslire
Filter 5	38,06	- 12,26	DS	Lige under DL lag
Filter 4	38,36	- 12,56	DS	
Filter 3	38,91	- 13,11	DS	
Filter 2	39,41	- 13,61	DS	
Filter 1	39,66	- 13,86	DS/DL	På grænsen mellem DS og DL.

Ved terræn er boring 135.1480 afsluttet med en Ø60 cm betonring med aflåseligt aludæksel.

Boring 135.1482 er filtersat i to dybe sand-/gruslag:

- I intervallet 82-85 m.u.t. (svarende til kote ca. -57 m til -60 m) med et Ø63 mm PE filterrør.
- I intervallet 92-95 m.u.t. (svarende til kote ca. -67 m til -70 m) med et Ø90 mm PVC filterrør.

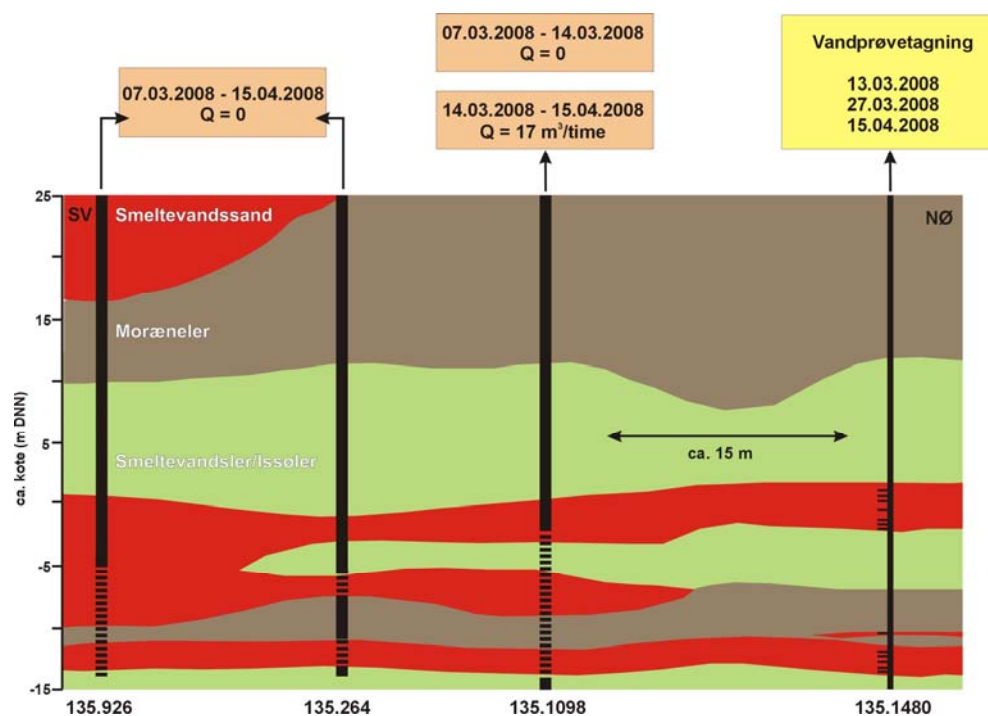
Boringen er afproppet med bentonit ud for et morænelerslag mellem filtrene (86-91 m.u.t. svarende til kote -61 m til -66 m) samt fra 81 m.u.t. (svarende til kote -56 m) til terræn. Ud for filterstrækningerne er der fyldt filtersand (filtersand 2) i borehullet.

Ved terræn er boring 135.1482 afsluttet med en Ø60 cm betonring med af-låseligt aludæksel.

Alle filterporte til vandprøvetagning i boring 135.1480, samt de to filtre i boring 135.1482, er renpumpet indtil filtrene yder rent vand, der kan filtreres med håndkraft gennem et 20 µm cellulose acetat (CA) filter. Der er minimum renpumpet med 20 gange vandvolumenet i det enkelte filter.

4.1.5 Pumpeforsøg, vandprøvetagning og feltanalyse

Med det formål at undersøge udviklingen i koncentrationen af arsen ved en varieret oppumpning, er der i perioden fra den 7. marts 2008 til den 15. april 2008 udført et pumpeforsøg i boring 135.1098 på Nørre Åby Vandværk. Under pumpeforsøget er der udtaget vandprøver fra henholdsvis boring 135.1098 og fra "multi-level sampleren" i boring 135.1480 (jf. figur 4.5).



Figur 4.5 Illustration af pumpeforsøg udført ved Nørre Åby Vandværk med pumpning i boring 135.1098 og vandprøvetagning i boring 135.1480. Udover de angivne prøvetagningsdatoer i boring 135.1480 er der løbende udtaget vandprøve fra boring 135.1098 under pumpeforsøget (jf. tekst).

Forud for pumpeforsøget er indvindingen fra boring 135.264, 135.926 og 135.1098 stoppet, og der har ikke været pumpet fra disse boringer i perioden fra den 7. marts 2008 til den 14. marts 2008 (jf. figur 4.5). Indvinding til vandværket er i denne periode foregået udelukkende fra boring 135.290 og 135.291, der er placeret henholdsvis 300 m og 150 m nord for boring 135.1480 (jf. figur 4.2).

Den 14. marts 2008 er indvinding fra boring 135.1098 genopstartet påbegyndt, og det er i perioden frem til den 15. april 2008 tilstræbt at indvinde med en jævn oppumpning på ca. $17 \text{ m}^3/\text{time}$ fra boringen. Tekniske vanskeligheder med at styre SRO anlægget på vandværket har dog betydet, at indvindingen i kortere perioder på op til 1 time har været afbrudt i boring 135.1098. Det antages dog, at dette ikke har nogen væsentlig indflydelse på resultaterne af pumpeforsøget.

Før opstart af pumpning fra boring 135.1098 er der den 13. marts 2008 udtaget vandprøve fra filtrene i "multi-level samleren" i boring 135.1480. Dette er gjort for at undersøge de grundvandskemiske forhold i en situation, hvor grundvandsmagasinet lokalt ikke er påvirket af oppumpning. Herefter er der i perioden fra den 14. marts 2008 til den 15. april 2008, hvor der er pumpet med tilnærmelsesvis konstant

ydelse fra boring 135.1098, udtaget vandprøver to gange fra "multi-level samplern" – henholdsvis den 27. marts 2008 og den 15. april 2008 (jf. figur 4.4). Ved prøvetagningerne den 27. marts 2008 og den 15. april 2008 kunne der ikke skabes tilstrømning af vand til det dybeste filter i "multi-level samplern" (Filter 1, tabel 4.1). Dette skyldes formentlig, at filtret er tilstoppet med finklastisk materiale fra aflejringen af smeltevandsler, som filtret delvist er placeret ud for.

Vandprøver fra Ø6 mm PE slangerne i filterportene i "multi-level samplern" er udtaget ved at påtrykke et N₂ overtryk på Ø12mm PE slangerne (jf. figur 4.4).

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

Fra indvindingsboringen 135.1098 er der udtaget vandprøver fra prøvetagningshanen i boringen efter henholdsvis 1, 3, 10, 30, 60 og 120 minutters pumpning samt 10, 13, 17, 26, 30 og 32 dage efter pumpestart.

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

Til bestemmelse af arsenspecieringen i vandprøverne er en delprøve filtreret gennem et arsenselektivt filter (jf. afsnit 4.1.2).

Vandprøver til analyse for metan er ikke filtreret, men udtaget i 5 ml sterile glas. Det er ved udtagning af disse vandprøver sikret, at der ikke er noget headspace i prøvetagningsglassene.

Vandprøver fra filtrene i boring 135.1482 er udtaget med en Grundfos MP1 pumpe af Grontmijl/Carl Bro i forbindelse med en grundvandskortlægning i Nørre Åby området (Miljøcenter Odense, 2007). Resultater af vandkemiske analyser bindes i Bilag 2.

4.2 Feltarbejde ved Holmehaven Kildeplads

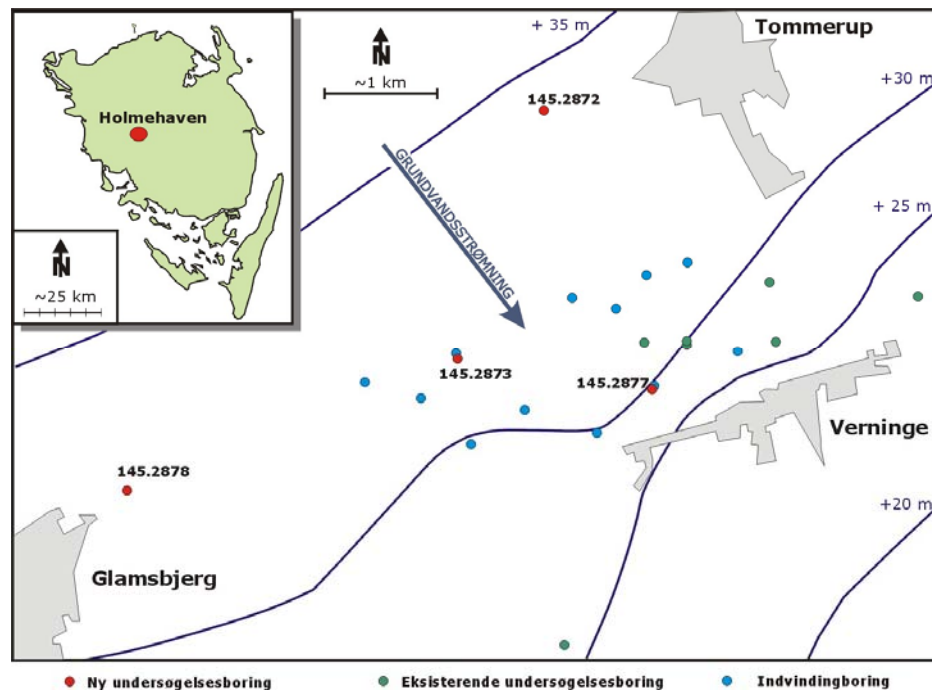
Holmehaven Kildeplads, der er en af Odense Vandselskabs kildepladser, er lokaliseret ca. 20 km sydvest for Odense i et område af Fyn, hvor flere borer indvinder grundvand med arsenkoncentrationer over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ (jf. figur 4.1). Kildepladsen udgøres af 12 aktive indvindingsboringer, med en samlet årlig indvindingstilladelse på 5,5 mio. m^3 grundvand, svarende til ca. 40 % af Odense Vandselskabs årlige indvinding.

Odense Vandselskab er i disse år i færd ved at gennemføre en fremtidssikring af deres kildepladser. Som et led i dette arbejde etableres der bl.a. nye under-søgelsesboringer med henblik på at opnå en forbedret vurdering af både magasinudbredelse og grundvandskvalitet i oplandene til kildepladserne. Ved Holmehaven Kildeplads er der i 2007 og 2008 således udført et større under-søgelsesprogram, der bl.a. har inkluderet etablering af fire nye undersøgelsesboringer og vandprøvetagning fra en række borer på og omkring kildepladsen.

Data fra de nyetablerede undersøgelsesboringer er i dette projekt medtaget i den regionale analyse af arsenindholdet i grundvandet på Fyn, hvorfor arbejdet i forbindelse med etableringen af de nye undersøgelsesboringer kort beskrives her.

4.2.1 Borearbejde og sedimentprøvetagning

I forbindelse med Odense Vandselskabs undersøgelser er der ved Holmehaven Kildeplads etableret fire nye undersøgelsesboringer (boring 145.2872, 145.2873, 145.2877 og 145.2878, jf. figur 4.6). Borearbejdet er udført af Vand-Schmidt A/S. Boringerne er udført som Ø400 mm lufthæveboringer til dybder af mellem 138 m.u.t. og 160 m.u.t. (svarende til mellem kote ca. -90 m og ca. -100 m).



Figur 4.6 Placering af nye undersøgelsesboringer ved Holmehaven Kildeplads.

Under borearbejdet er der udtaget sedimentprøver for hver anden meter. Sedimentprøverne er pakket i kraftige plastposer, som er forseglet i plastic-spande og bragt til laboratoriet i løbet af to dage. I laboratoriet er plastposerne pakket i diffusionstætte aluposer (Andersen et al., 2001) i en atmosfære af teknisk ren N_2 . Sedimentprøverne er anvendt til geologisk beskrivelse i laboratoriet.

Boringerne er filtersat i både sand- og kalklag efter nærmere henvisning fra Odense Vandselskab. For nærmere detaljer vedrørende filtersætning henvises der til Odense Vandselskab eller de elektronisk tilgængelige borejournaler i GEUS's Jupiter-database (<http://www.geus.dk/jupiter>).

4.2.2 Vandprøvetagning

Vandprøver er udtaget af Odense Vandselskab i en række indvindingsboringer samt i de nyetablerede undersøgelsesboringer. Hvor der er udtaget flere vand-prøver fra samme filter er disse udtaget ved separationspumpning. For en mere detaljeret beskrivelse af proceduren i forbindelse med vandprøvetagning i boringerne ved Holmehaven Kildeplads henvises der til Odense Vand-selskab.

Vandprøver til analyse for arsen er efter udtagning sendt til analyse hos GEUS (jf. afsnit 4.3.4). Ved udtagning af disse vandprøver gælder det generelt, at vandprøverne er filtreret gennem $0,2 \mu m$ CA filter, og at en delprøve i felten er filtreret

gennem et As(V) selektivt for at kunne bestemme den vandige arsenspeciering (jf. afsnit 4.1.2).

4.3 Laboratoriearbejde

Laboratoriearbejdet, der er udført i forbindelse med dette projekt, udgør en række sediment- og vandkemiske analyser, der beskrives i det følgende.

4.3.1 Sedimentekstraktioner

Med henblik på at opnå generel viden om arsenspecieringen i sedimenterne ved Nørre Åby er der gennemført sekventiel ekstraktion af i alt 76 sediment-prøver udtaget fra både kernestykker og øvrige sedimentprøver fra boring 135.1482 (jf. afsnit 4.1.3).

Sedimentprøverne er udvalgt, så alle gennemborede litologier er repræsenteret i analysen, hvilket generelt giver en prøvetagningstæthed på 1-3 prøver pr. 10 meter i boringen. Disse generelle sedimentprøver er udtaget som delprøver fra sedimentprøverne fra lufthæveboringen af boring 135.1482.

I dybderne 27-29,5 m.u.t. (svarende til kote -2 m til -4,5 m) og 38-40 m.u.t. (svarende til kote -13 m til -15 m) har der været kernemateriale (lerprøver) tilgængeligt på grænsen til de lag af smeltevandssand, der indvindes vand fra ved Nørre Åby Vandværk. Der er derfor i disse dybdeintervaller udtaget sedimentprøver til ekstraktion med en noget større prøvetagningstæthed på ca. 1 prøve pr. 10 cm.

Den sekventielle ekstraktionsprocedure, der er anvendt til ekstraktionerne er en simplificeret procedure, der er udviklet i forbindelse med det parallelt udarbejdede projekt om arsen i kalkmagasiner (Kjøller et al., 2009). For en detaljeret beskrivelse af ekstraktionsproceduren, samt muligheder og begrænsninger ved anvendelse af denne, henvises derfor til det omtalte projekt.

I den simplificerede sekventielle udvaskningsprocedure anvendes tre ekstraktionstrin:

- Et ekstraktionstrin, hvor den sorberede mængde arsen ønskes bestemt 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 NH_4 -oxalat + 0,1 M ascorbinsyre ved 96 °C og et efterfølgende rensningstrin,

hvor der udvaskes med opløsningen af 0,2 M NH₄-oxalat + 0,1 M ascorbinsyre ved stuetemperatur.

- Et udvaskningstrin, hvor arsen associeret med oxiderbare mineraler som pyrit (FeS₂) og Fe(II)-holdige lermineraler udvaskes ved autoklavering (110 °C) i 16 N HNO₃.

Proceduren er summeret i tabel 4.3.

Tabel 4.3: Ekstraktionsprocedure anvendt til ekstraktion af sedimentprøver fra Nørre Åby (fra Kjølner et al., 2009).

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

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 ana-lyseret for indhold af As-tot samt efter ekstraktionsskridt B og C for Fe-tot. Prøver til kemisk analyse er konserveret med 0,5 % (v/v) 16 N suprapur HNO₃ umiddelbart efter filtrering.

4.3.2 Øvrige sedimentanalyser

For alle sedimentprøver, hvor der er udført sekventiel ekstraktion til vurdering af arsenspecieringen i sedimenterne (jf. afsnit 4.3.1), er der udtaget en delprøve til bestemmelse af sedimentets indhold af totalt kulstof (TC), total organisk kulstof (TOC) samt total svovl (TS). Prøverne er nedknust til <250 µm, og efterfølgende er indholdet af kulstof og svovl bestemt ved afbrænding i en LECO ovn med en infrarød detektor. Inden afbrænding i LECO ovn er prøverne til bestemmelse af TOC indholdet udvasket i svovlsyrling (H₂SO₃) for at fjerne uorganisk kulstof fra prøven.

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

Endelig er der for i alt fem sedimentprøver fordelt på Kerne VI og VII udført analyse af sedimentets kornstørrelsesfordeling ved dels at sigte fraktionen større end 0,063 mm, og dels at udføre Andreasens pipettemetode på fraktionen mindre end 0,063 mm. Andreasens pipettemetode er baseret på Stokes lov, idet kornstørrelsesfordelingen bestemmes ud fra sedimentation i 0,002 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Med henblik på mere præcist at kunne fastlægge alderen af lagene af smelte-vandssand, der er anboret i boring 135.1482, er tre sedimentprøver udtaget til datering med OSL (Optically Stimulated Luminiscense) metoden (f.eks. Murray og Wintle, 2000). Ved OSL metoden dateres tidspunktet for sedimenternes seneste eksponering for dagslys, hvilket antages at svare til tidspunktet for aflejringen af sedimenterne.

OSL dateringerne er udført ved Nordisk Laboratorium for Luminiscens-datering på Århus Universitet, og de tre prøver, der er dateret, er udtaget som kerneprøver henholdsvis 27, 39 og 95 m.u.t. (svarende til kote -2 m, -14 m og -70 m). Under udtagning af kernerne er det sikret, at prøverne ikke er eksponeret for dagslys. Før afsendelse af prøverne til Århus Universitet er kernerne pakket ud i mørkekammer og en delprøve fra den centrale del af kernen er pakket i en diffusions- og lystæt pose af alufolie (Andersen et al., 2001) – jf. også afsnit 4.1.3).

4.3.3 Ekstraktion af porevand fra kerner

Ved den anvendte multi-level sampler teknik (jf. afsnit 4.1.4) er det ikke muligt at udtage *in-situ* vandprøver fra lag af smeltevands- og moræneler. Det er derfor forsøgt at ekstrahere porevand fra kernestykker i laboratoriet, med henblik på at undersøge arsen- og jernindholdet i porevandet i lerlag, der umiddelbart grænser op til de filtersatte, arsenholdige sandlag.

Ved ekstraktionen af porevand er anvendt kernestykkerne på 10-20 cm, der ved oplukningen af kernerne blev pakket i diffusionstætte aluposer i en atmosfære af teknisk ren N_2 (jf. afsnit 4.1.3). Der er til ekstraktionerne anvendt kernestykker fra Kerne VI, VII og IX (jf. tabel 4.1), og alt arbejde i forbindelse

med ekstraktionen af porevand er foretaget i handskeboks i en N₂-atmosfære .

Selve ekstraktionen af porevand er foretaget ved at installere en Rhizon mikro-sugecelle (type MOM) med 0,1 µm filternet i hvert kernestykke. Rhizon sugecellen er forbundet med et vakuum evakueret Venoject glas og efterladt i handskeboksen i en uge. Herved er der ekstraheret mellem 8 ml og 10 ml vandprøve fra kernestykkerne fra Kerne VI og Kerne VII, mens det ikke er lykkedes at ekstrahere vand fra kernestykkerne fra Kerne IX, hvilket formentlig skyldes at det ler, der er udtaget i Kerne IX er meget kompakteret.

Efter ekstraktion er vandprøverne konserveret med 0,5 % 16 N suprapur HNO₃ før analyse for indhold af arsen og jern.

4.3.4 Vandanalyser

Arsenanalyser er udført på grafitovn (GFAAS) med en Pd modifier (1 ml 10 g/l Pd(NO₃)₂ i 2 ml MilliQ vand) tilsat prøven.

Analyser for indhold af Fe i ekstraheret porevand (jf. afsnit 4.3.3) fra kerner samt på ekstrakter fra sedimentekstraktioner (jf. afsnit 4.3.1) er udført med atomabsorption (AAS).

Alle øvrige vandprøvers indhold af kationer (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al) er bestemt på ICP-MS udstyr.

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

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

Analyser for metan er udført ved at overføre vandprøven til et sterilt og vakuum evakueret prøveglas og efterfølgende måle metanindholdet i gasfasen i flasken (headspacemåling) med gaskromatografi. Efterfølgende er indholdet af metan i den oprindelige vandprøve beregnet.

5 Arsen i grundvandet på Fyn

Området Fyn er som tidligere omtalt udvalgt som et større "værkstedts-område" for denne undersøgelse af forekomsten af arsen i dansk grundvand. Der er således flere steder på Fyn gennemført detaljerede studier af de geologiske, hydrogeologiske og grundvandskemiske processer, der betinger forekomsten og koncentrationen af arsen i det råvand vandværkerne oppumper til forbrugerne. Resultaterne af disse undersøgelser er opskaleret til et større område med Fyn som udgangspunkt, og herfra videre til hele landet.

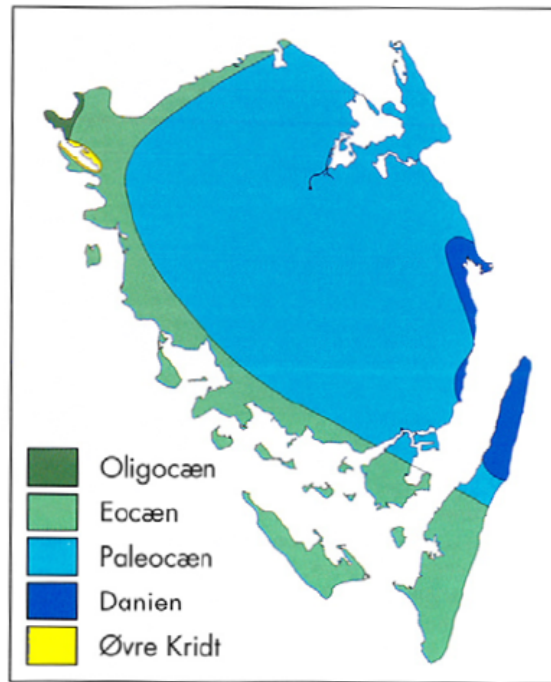
Indledningsvist i dette kapitel præsenteres de geologiske og hydrogeologiske forhold vedrørende geologi og vandindvindsforhold på Fyn.

5.1 Hydrogeologi og Vandindvinding på Fyn

På Fyn oppumpes råvand til vandforsyning dels fra prækvartære formationer og dels fra højpermeable sedimenter i smeltevandsaflejringer og de interglaciale sedimenter (DGU, 1979; Fyns Amt, 1997).

5.1.1 Prækvartære formationer og vandindvinding

Udbredelsen af de prækvartære aflejringer, som findes umiddelbart under aflejringerne fra den Kvartære periode, fremgår af figur 5.1. Bortset fra et mindre område vest for Middelfart med aflejringer fra Øvre Kridt, udgøres de prækvartære aflejringer af sedimenter fra de geologiske etager Danien, Paleo-cæn, Eocæn og Oligocæn.



Figur 5.1 Fordelingen af prækvartære aflejringer på Fyn.

Ved Nyborg og på den nordlige halvdel af Langeland udgør bryozokalk og slamkalk fra Danien etagen den prækvartære overflade; i den centrale del af Fyn findes Kerteminde Mergel, Æbelø Ler og Holmehus Ler fra Paleocæn.

I den vestligste og sydligste del af Fyn samt på Sydlangeland findes Eocæne aflejringer i formationerne: Ølst Ler, Røsnæs Ler, Lillebælt Ler og Søvind Mergel. I den allermest vestlige del af Fyn, under Middelfart by, findes et lille område med Oligocæne aflejringer i formationerne Brejning Ler og Vejle Fjord Sand og Ler.

Fra disse prækvartære formationer kan der på Fyn kun foretages vandind-vinding fra højpermeable kalkformationer og fra forkislede og opsprækkede enheder af Kerteminde Mergel formationen (DGU, 1979; Fyns Amt, 1997). I den østlige del ved Nyborg samt den nordlige del af Langeland foregår der således oppumpning fra Danienkalk og Kerteminde Mergel lag, og i den centrale del af Fyn foretager Odense Vandforsyning oppumpning fra Danienkalken. Der findes i Jupiter-databasen kun få analyser af arsen-indholdet i råvand, som er knyttet til indvindingen fra de prækvartære aflejringer på Fyn, men generelt synes arsenindholdet i grundvandet fra disse aflejringer at være relativt lavt (jf. kapitel 2). Andre steder på Fyn foregår indvinding af grundvand fra glaciale og interglaciale sedimenter.

Undersøgelser af de tertiære, marine aflejringer indhold af arsen har vist, at disse formationer generelt indeholder under 5 mg/kg arsen. Undtagelsen er Kerteminde Mergel, der indeholder arsen i en koncentration på omkring 10 mg/kg, og Vejle Fjord formationen der indeholder op mod 50 mg/kg arsen (GEUS, 1994). Arsen i de marine, tertiære formationer er formentlig fortrinsvist associeret med sulfidminerale som pyrit, men der forekommer sandsynligvis også arsen i jernoxider, som følge af oxidation af sulfiderne efter aflejring og opløst af formationerne. Frigivelsen af arsen fra disse tertiære, marine bjergarter, er formentlig hovedsageligt knyttet til reduktiv opløsning af jernoxider under reducerede forhold i grundvandsmagasinerne på store dybder.

5.1.2 Glaciale sedimenter og vandindvinding

Mægtigheden af aflejringer fra den Kvartære periode, afsat i forbindelse med isfremstød, afsmeltninger og sedimentation i mellemistiderne, er på Fyn mellem 50 meter og 100 meter. Ifølge Houmark-Nielsen (1987) er de glaciale sedimenter på Fyn aflejret i forbindelse med fire overordnede isfremstød og afsmeltninger. Således forekom der i Sen Saale, for 130.000-185.000 år siden, et isfremstød fra øst, som dækkede hele det nuværende Fyn. I Mellem Weichsel, for 42.000-50.000 år siden, forekom igen et isfremstød fra østlig retning. I Sen Weichsel, for 23.000-27.000 år siden, forekom hovedisfremstød i Kvar-tærperioden fra øst- og nordlig retning, og endelig forekom den sidste nedis-ning i området i Sen Weichsel, hvilket foregik for mellem 18.000-19.000 år siden. Dette sidste isfremstød kom fra sydøst.

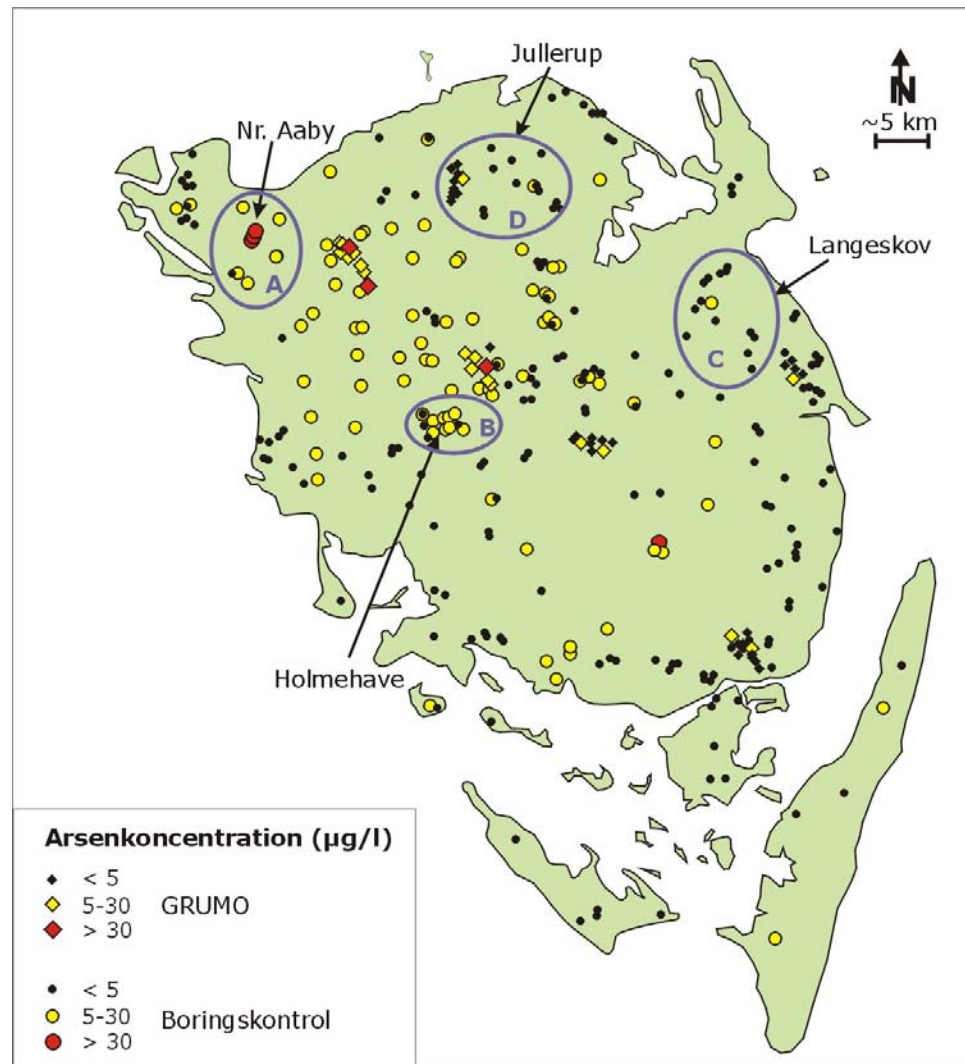
Mellem disse perioder med aktive isfremstød blev der afsat smeltevands-sedimenter af grus, sand, silt og ler foran gletscherne, og mellem istiderne blev der afsat marine og ferske interglaciale aflejringer (DGU, 1979).

Med de tidligere nævnte undtagelser i den østlige del af Fyn og ved Odense foregår al indvinding af grundvand på Fyn fra højpermeable smeltevands-aflejringer og interglaciale sedimenter. Som det fremgår af beskrivelserne i både kapitel 2 og 3, findes der i råvand fra disse sedimenter høje koncentrationer af arsen flere steder.

5.2 Arsen i grundvand på Fyn

Fordelingen af arsen i prøver af grundvand fra Fyn, udtaget ved borings-kontrol af vandforsyningsboringer og fra GRUMO boringer, fremgår af figur 5.2. Disse data viser, at der er en

relativt stor geografisk variation i grund-vandets indhold af arsen, idet der i den centrale og nordvestlige del af Fyn generelt forekommer forhøje koncentrationer af arsen over 5 $\mu\text{g/l}$ i oppumpet råvand/grundvand, mens der i de østlige, sydlige og nordlige områder generelt forekommer relativt lave koncentrationer af arsen i grundvandet, med typiske koncentrationer under 5 $\mu\text{g/l}$.



Figur 5.2 Fordelingen af arsen i råvand fra boringskontrol af indvindingsboringer og i GRUMO boringer (alle data dækker perioden 1991-2006). I figuren ses også den geografiske udbredelse af fire områder, A B, C og D, hvor der er foretaget en analyse af geologiske, hydrogeologiske og grundvandskemiske forhold, der kan være årsagen til den observerede fordeling af arsen i råvandet. Figuren er identisk med figur 4.1 men medtaget i dette kapitel for overblikkets skyld.

Med det formål at undersøge årsagerne til den observerede geografiske variation i grundvandets indhold af arsen på Fyn er der foretaget en analyse af forholdene i 15-20 udvalgte boringer i de udvalgte områder. Områderne er udvalgt, så de

repræsenterer karakteristiske geologiske, hydrogeologiske og geokemiske forhold på Fyn. I to af disse områder: A) Nørre Åby og B) Holmehaven, forekommer der generelt høje koncentrationer af arsen i det oppumpede råvand og i de to andre områder: C) Langeskov og D) Jullerup, forekommer der generelt lave koncentrationer af arsen i råvandet.

5.2.1 Arsen i grundvandet i udvalgte områder på Fyn

Område Nørre Åby

I området omkring Nørre Åby indeholder det oppumpede grundvand flere steder høje koncentrationer af arsen, med de højeste koncentrationer på op mod 40-50 $\mu\text{g}/\text{l}$ (jf. figur 5.2 og tabel 5.1).

Området er geologisk karakteriseret ved glaciale og interglaciale sedimenter med en samlet mægtighed på op mod 100 meter, hvorfra vandindvindingen foregår. Herunder findes tertiære lerlag. Området ved Nørre Åby er udpeget som et indsatsområde, og foreløbige resultater af de geofysiske undersøgelser viser, at der her findes en nordøst-sydvest gående erosionsdal i de Paleocæne lerforekomster (personlig kommentar, Gunnar Larsen, Miljøcenter Odense).

De grundvandskemiske forhold i området ved Nørre Åby er vurderet på baggrund af analyser af 32 prøver af råvand fra fem vandværker (Miljøcenter Odense, 2008). Af disse vandprøver er der foretaget analyse af vandets indhold af arsen i 17 prøver, og resultaterne fra disse prøver fremgår af tabel 5.1. Den mest udbredte vandtype i området er reduceret grundvand, hvor grundvandstyperne C og D er dominerende (jf. tabel 2.1 for definition af vandtyper). Råvandet indeholder generelt ikke opløst ilt og nitrat, men det indeholder opløst, reduceret jern (Fe^{2+}). De højeste koncentrationer af opløst jern er helt op mod 6 mg/l, denne boring er dog ikke medtaget i tabel 5.1, da der ikke foreligger oplysninger om boringens indretning i GEUS database. Råvandets relativt høje koncentrationer af ammonium og lave koncentration af sulfat, viser endvidere, at grundvandet er reduceret, med en vis omdannelse af organisk materiale. I Nørre Åby området forekommer endvidere høje koncentrationer af klorid, og den højeste målte koncentration i de 32 vandprøver er 377 mg/l (ikke vist i tabel 5.1 da der ikke foreligger arsenanalyse for denne boring). Grundvandet er ionbyttet, med koncentrationer af natrium på op til 344 mg/l (Miljøcenter Odense, 2008).

I 13 af de 17 prøver af råvandet fra vandværkerne i området er der påvist koncentrationer af arsen over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ i. De højeste

koncentrationer er påvist på selve Nørre Åby Vandværk, hvor arsen i råvandet er påvist i koncentrationer mellem 19 og 43 $\mu\text{g/l}$. De høje koncentrationer af arsen findes i reduceret grundvand, der ikke indeholder opløst nitrat men opløst, reduceret jern. De laveste koncentrationer af arsen (under 2 $\mu\text{g/l}$), er påvist i grundvand med nitrat, men der er sandsynligvis tale om blandingsvand, idet råvandet også indeholder reduceret, opløst jern. (tabel 5.1: boringerne DGU Nr. 135.270 og 135.296).

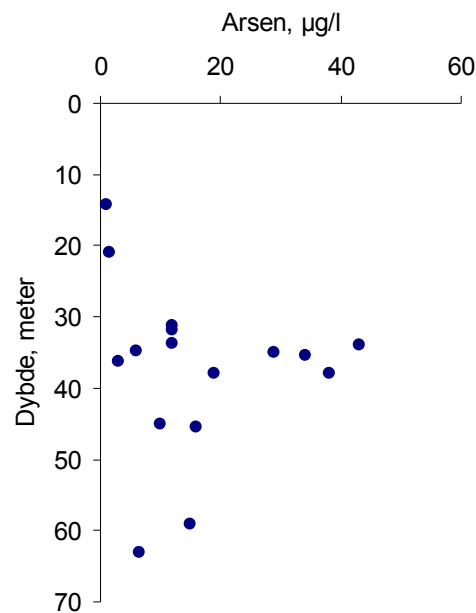
I GEUS Jupiter-databasen findes data vedrørende geologi og boretekniske forhold for 16 af de 17 boringer, hvor der foreligger oplysninger om arsen-indholdet i det oppumpede grundvand. Disse oplysninger er sammenstillet i tabel 5.1.

Tabel 5.1 Boringstekniske og grundvandskemiske detaljer for indvindingsboringer i Område A – Nørre Åby. Data er fra GEUS Jupiter database.

Område A Nørre Åby Indsatsområde														
DGU nr.	Oplysninger om magasin og filtersætning						Kationer		Anioner					
Boring	Dybde	Filter		Længde	Midt filter	Afstand til lerlag	Ammonium	Jern	Klorid	Bikarbonat	Sulfat	Nitrat	Arsen	
	meter	top	bund	meter	mut	meter	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{g/l}$	
Andre Vandværker	135.270	30	12	30	18	21	0.0	0.021	0.52	93	283	87	21	1.4
	135.296	58	12.7	15.8	3.1	14.25	2.3	0.8	2.25	119	394	17	1.2	<2
	135.279	41	34.5	38	3.5	36.25	0.0	3.9	1.9	200	430	12	<0.5	2.9
	135.278	36	34	35.6	1.6	34.8	0.0	4.4	2.2	170	440	10	<0.5	5.9
	135.913	76	57	69	12	63	0.0	0.37	1	280	351	41	<0.5	6.5
	135.299	38	40.5	49.5	9	45	0.0	0.71	1.4	48	403	28	<0.5	10
	135.300	48	30.8	36.8	6	33.8	2.8	0.21	0.46	21	292	66	<0.5	12
	135.1125	36	28.3	34.3	6	31.3	0.0	0.2	0.73	20	266	58	<0.5	12
	135.126	38	26.6	37.1	10.5	31.85	0.6	0.21	0.87	18	291	64	<0.5	12
	135.1135	70	53	65	12	59	0.5	0.37	1.4	23	329	14	<0.5	15
135.239	50	41.5	49.5	8	45.5	0.5	0.89	1.8	59.3	417	26	<1	16	
Nørre Åby Vv.	135.290	74	36	40	4	38	0.0	0.53	2.1	21	340	18	<0.5	19
	135.291	17	34	36	2	35	0.0	0.55	1.6	21	330	22	<0.5	29
	135.926	40	31	40	9	35.5	0.0	0.56	1.1	23	340	30	<0.5	34
	135.264	43	36.5	39.5	3	38	0.0	0.53	1.3	19.6	335	19	<0.1	38
	135.1098	41	28	40	12	34	0.0	0.77	2.1	25	356	20	<0.5	43

Inddragede boringer i Nørre Åby området er filtersat fra 12 til 69 mut. med en gennemsnitdybde af filtrenes midte på 37 m.u.t. Det vil sige, at boringerne typisk er filtersat i den øverste tredjedel af den ca. 100 meter mægtige sekvens af glaciale og interglaciale sedimenter. Et andet karakteristisk træk ved de geologiske forhold og filtersætningen af boringerne i Nørre Åby området er dét, at der i de øvre, Kvartære sedimenter forekommer sandlag med en relativt lille mægtighed. Sandlagene er her typisk kun mellem 2 til 5 meter tykke, og

mange af borerne er filtersat i kontakten mellem sand- og lerlagene.



Figur 5.3 Fordelingen af arsen i 16 udvalgte prøver af råvand fra Nørre Åby. Dybde angiver dybde af midten af filtret i meter under terræn (Data fra: Miljøcenter Odense, 2008).

Fordelingen af arsen som funktion af dybden under terræn ses i figur 5.3. Det fremgår, at de høje koncentrationer af arsen oppumpes fra dybder mellem 35 og 40 meter under terræn. Grundvandets indhold af arsen er relativt lavt dybere i magasinerne, og der er derfor ikke grund til at tro, at det tertiære ler er den direkte kilde til arsen i grundvandet. Kilden i sedimenterne findes derimod i den øvre del af den 100 meter mægtige sekvens af Kvartære lag.

Område Holmehaven

De geologiske forhold ved Holmehaven er karakteriseret ved en op til 160 meter mægtig sekvens af glaciale og interglaciale sedimente, der omkring kote -90 meter overlejrer Danienskalk. Det tertiære ler er altså fuldstændigt bort-eroderet på dette sted

Fra indvindingsboringer lokaliseret i området ved Holmehaven sydvest for Odense by, oppumpes grundvand, der indeholder koncentrationer af arsen over $5 \mu\text{g/l}$ (jf. figur 5.2). Råvandet ved Holmehaven er her karakteriseret ud fra analyser af 18 vandprøver (jf. tabel 5.2). Grundvandstypen er med hensyn til redox forhold sammenlignelig med grundvandet fra Nørre Åby, idet det oppumpede grundvand generelt ikke indeholder opløst

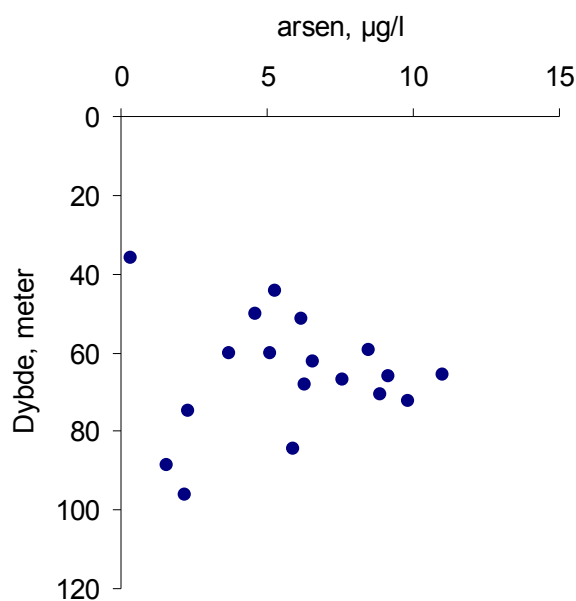
ilt og nitrat, men der forekommer opløst, reduceret jern (Fe^{2+}). De højeste koncentrationer af opløst jern er i dette område op mod 1,6 mg/l. I enkelte korte boringer er der påvist nitrat i råvandet, men generelt er nitrat i infiltreret grundvand reduceret under transporten til indvindingsboringerne filtre. Grundvandet er en Ca- HCO_3 vandtype, domineret af grundvandstype C og D (jf. tabel 2.1 for definition af vandtyper).

Tabel 5.2 Boringstekniske og grundvandskemiske detaljer for indvindingsboringer i Område B - Holmehaven. Data er fra GEUS Jupiter database.

Område B Holmehaven														
DGU nr.	Oplysninger om magasin og filtersætning						Kationer		Anioner					
Boring	Dybde	Filter		Længde	Midt filter	Afstand til lerlag	Ammonium	Jern	Klorid	Bikarbonat	Sulfat	Nitrat	Arsen	
	meter	top	bund	meter	mut	meter	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{g/l}$	
Andre boringer	145. 744	39	33	39	6	36	1.0	0.163	0.82	36.0	326.0	71	2.9	0.35
	145. 833	93	84.5	92.5	8	88.5	1.5	0.37	1.6			11	0.5	1.6
	145. 844	98.5	58	62	4	60	0.0	0.3	0.61	21.0	368.5	13.5	0.75	3.7
	145. 881	61	41	59	18	50	0.0	0.42	1.6	32.0	342.0	36	0.066	4.6
	145. 2060	55	37.5	51.5	14	44.5	0.5	0.1405	0.345	14.5	212.5	32	0.75	5.3
	145. 464	56.5	49	54	5	51.5	0.2	0.261	1.24	27.4	335.5	49	0.05	6.2
Holmehave Kildeplads	145. 668	121	80	112	32	96	0.0	0.41	1.595	60.0	325.5	27.5	1.05	2.2
	145. 689	108	70	80	10	75	0.2	0.475	1.15	49.0	370.0	16	0.42	2.3
	145. 842	74	50.5	69.5	19	60	1.5	0.405	1.835	60.0	354.0	17	0.55	5.1
	145. 1515	95	76.5	92.5	16	84.5	0.5	0.52	1.7	72.0	339.0	23	0.5	5.9
	145. 1516	91	64	72.5	8.5	68.25	0.0	0.32	1.475	24.7	335.6	23	0.65	6.3
	145. 2019	70	57.2	67.8	10.6	62.5	4.6	0.345	1.15	34.1	274.5	52.5	0.3	6.6
	145. 2020	71.5	63.5	70.7	7.2	67.1	0.8	0.39	0.94	41.6	334.0	20	0.5	7.6
	145. 437	97	49	69.5	20.5	59.25	0.0	0.4	1.5	27.6	334.5	24.5	0.1	8.5
	145. 2021	79.6	64.4	76.6	12.2	70.5	0.0	0.35	1.06	28.1	268.0	34	0.6	8.85
	145. 2022	72.1	62.9	69.1	6.2	66	0.5	0.44	1.47	34.0	330.0	20	0.5	9.15
	145. 2176	83	66.5	78	11.5	72.25	0.0	0.39	1.32	40.0	289.0	35	0.02	9.85
	145. 2212	71	61.6	70	8.4	65.8	0.0	0.375	1.635	28.0	316.5	27	0.51	11

I 11 af de 18 prøver af råvandet fra Holmehaven området indeholder vandet arsen i koncentrationer over $5 \mu\text{g/l}$ (tabel 5.2). Ved Holmehaven Kildeplads er der påvist arsen i en koncentration på op mod $11 \mu\text{g/l}$ i råvandet, og i 10 af de 12 boringer på kildepladsen oppumpes råvand med arsen over $5 \mu\text{g/l}$. I to af de seks andre undersøgte indvindingsboringer i området indeholder prøver af grundvandet mere end $5 \mu\text{g/l}$. Råvandet fra Holmehaven er reduceret grundvand, men i andre undersøgte boringer uden for kildepladsen er der påvist små koncentrationer af nitrat i vandet (Vandtype B, tabel 2.1) og tilsvarende relativt lave koncentrationer af arsen (jf. tabel 5.2).

Indvindingsboringerne ved Holmehaven er filtersat i dybder fra 33 til 112 meter under terræn med en gennemsnitlig filtermidte på 65 meter under terræn. Der er en tendens til, at koncentrationer af arsen over $5 \mu\text{g/l}$ optræder i dybder mellem 40 og 80 meter under terræn (jf. figur 5.4). Som ved Nørre Åby viser fordelingen af arsen som funktion af dybden, at kilden til arsen tilsyneladende findes i de Kvartære sedimenter.

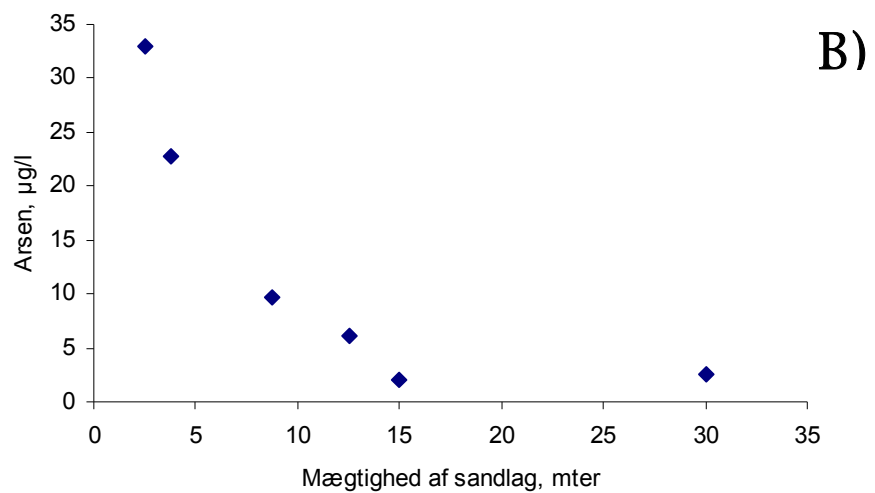
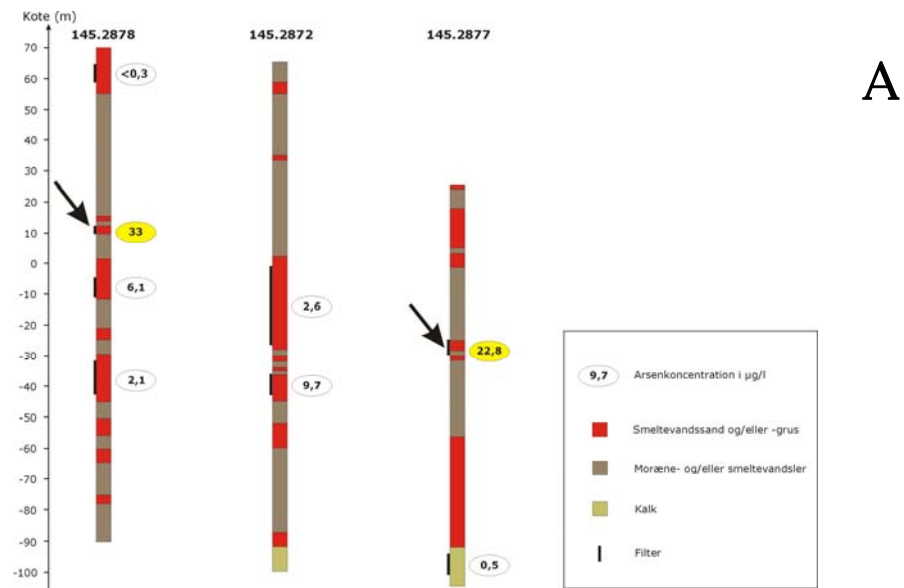


Figur 5.4 Fordeling af arsen i 18 prøver af råvand fra området Holmehaven. Dybde refererer til dybde af midten af filter under terræn. Længden af de enkelte filtre fremgår af tabel 5.2.

De nye undersøgelsesboringerne ved Holmehaven Kildeplads er udbygget med korte, Ø63 mm filtre, i flere niveauer, og der er i tre af boringerne udtaget vandprøver til analyse for arsen. Disse tre boringers udbygning, samt de geologiske forhold på stedet, er vist i figur 5.5.

Det fremgår af figur 5.5, at der i den 160 meter mægtige sekvens af Kvartære sedimenter i flere niveauer optræder sandlag, og at mægtigheden af disse sandlag varierer fra få meter op til 30 meter. Tilsvarende er koncentrationen af arsen i prøver af grundvand fra vandprøverne fra de korte filtre i boringerne fra under detektionsgrænsen på 0,3 µg/l til 33 µg/l.

I figur 5.5b er vist fordelingen af arsen i grundvandet i forhold til mægtigheden af sandlagene, hvorfra prøverne er udtaget. Det ses, at der er en tydelig sammenhæng mellem lagenes mægtighed og koncentrationen af arsen. Således findes de højeste koncentrationer af arsen i grundvand fra de tyndeste sandlag, mens de laveste arsenindhold ses i de relativt tykkere sandlag. Ifølge disse data er koncentration af arsen under ca. 5 µg/l, hvor sandlagenes mægtigheder er over 10 meter. Det skal dog bemærkes, at denne generalisering er baseret på ganske få data, og at den ikke uden nærmere detailstudier bør ekstrapoleres til andre områder i Danmark.



Figur 5.5 A) Geologiske lagfølger og udbygning af tre nye undersøgelsesboringer ved Holmehaven kildeplads. Koncentrationer angiver grundvandets indhold af arsen bestemt på vandprøver fra korte filtre i borerne. B) Koncentrationen af arsen og mægtighederne af sandlag hvorfra vandprøverne er udtaget.

Område Langeskov

De geologiske og hydrogeologiske forhold i dette område ved Langeskov er karakteriseret ved relativt ringe mægtigheder af de Kvartære sedimenter, som overlejrer tertiære, marine aflejringer, der er domineret af ler. Eksempelvis viser boreprofilen ved boring DGU Nr. 146.14 omkring 25 meter

aflejringer af smeltevandssand og moræneler. Herunder (fra 25 til ca. 88 meter under terræn) findes tertiært ler, og under dette ler findes Danienkalken.

I området Langeskov nordvest for Nyborg (figur 5.2) indeholder det op-pumpede grundvand koncentrationer af arsen under 10 µg/l, og i de fleste af indvindingsboringerne er arsenindholdet i råvandet endog under 5 µg/l (jf. tabel 5.3). I tabel 5.3 er kun medtaget boringer fra området, hvor der i Jupiter databasen findes oplysninger om boringernes udbygning.

Tabel 5.3 Boringstekniske og grundvandskemiske detaljer for indvindingsboringer i Område C – Langeskov. Data er fra GEUS Jupiter database.

Område C Langeskov														
	DGU nr.	Oplysninger om magasin og filtersætning						Kationer		Anioner				
	Boring	Dybde	Filter		Længde	Midt filter	Afstand til lerlag	Ammonium	Jern	Klorid	Bikarbonat	Sulfat	Nitrat	Arsen
	meter	top	bund	meter	mut	meter	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	
Vandværksboringer	137. 274	29.5	21.5	29.5	8.0	25.5	1.2	0.40	4.15	60.0	355.0	141.00	2.40	4.40
	137. 439	28.0	20.5	27.5	7.0	24.0	1.0	0.43	4.10	63.0	309.0	167.00	3.00	1.70
	137. 511	26.2	22.0	26.0	4.0	24.0	0.2	0.45	4.00	62.0	366.5	110.00	3.00	4.10
	137. 610	21.0	16.0	20.0	4.0	18.0	0.0	0.40	4.66	60.0	353.0	164.50	1.00	2.40
	137. 818	30.0	21.0	30.0	9.0	25.5	0.0	0.33	3.49	84.0	299.0	178.00	3.00	1.50
	146. 14	18.2	17.6	18.2	0.6	17.9	11.3	0.81	4.45	281.5	364.5	12.50	0.27	0.15
	146. 1500	17.0	15.5	17.0	1.5	16.3	0.0	0.12	0.05	44.7	317.5	108.50	1.29	1.60
	146. 2047	49.5	39.5	49.5	10.0	44.5	0.6	0.14	1.60	60.8	177.0	175.00	1.00	1.60
	146. 2091	32.0	26.0	31.5	5.5	28.8	0.5	0.18	2.13	28.9	273.0	151.50	3.00	1.10
	146. 2163	32.0	17.0	29.0	12.0	23.0	0.0	0.07	0.39	31.7	262.0	92.50	1.60	0.81

Råvandet ved Langeskov er karakteriseret ud fra analyser af 12 vandprøver af råvand fra vandværker i området, (jf. tabel 5.3). Med hensyn til vandets redox kemi er det gældende, at grundvandet generelt indeholder nitrat, om end i lave koncentrationer (jf. tabel 5.3). Råvandet indeholder endvidere relativt høje koncentrationer af sulfat; den højeste koncentration er 178 mg/l. De høje koncentrationer af sulfat tyder på oxidation af pyrit ved reduktion af ilt og nitrat i magasinet ved Langeskov. Analyseresultaterne viser også, at råvandet indeholder opløst, reduceret jern, og hvis dette er tilfældet, repræsenterer råvandet blandingsvand af reduceret og oxideret grundvand.

I de to boringer, der har de højeste indhold af arsen (boringerne DGU Nr. 146.2045 og 146.2206), med henholdsvis 6,1 og 8,5 µg/l, er koncentrationen af nitrat nær detektionsgrænsen, hvorfor det tolkes at disse prøver er prøver af reduceret grundvand. Disse boringer er ikke medtaget i tabel 5.3, da der ikke foreligger oplysninger om disse boringers udbygning.

Data fra GEUS Jupiter-database viser, at indvindingsboringerne i området Langeskov er filtersat i dybder fra omkring 15 til 50 meter under terræn, med en gennemsnitlig filtermidte på 24 meter under terræn. Indvinding af grundvand relativt tæt ved terræn forklarer den generelt oxiderede vandtype i dette område (Vandtype B, tabel 2.1), og dermed den relativt lave koncentration af arsen i råvandet, der oppumpes (jf. de generelle oplysninger om arsens geokemi i kapitel 3).

Område Jullerup

Området Jullerup indeholder et GRUMO område, hvor der er foretaget detaljerede beskrivelser af de geologiske og grundvandskemiske forhold (Nygaard, et al., 1991). Området er hydrogeologisk karakteriseret af større, sammenhængende sandforekomster, der nogle steder er overlejret af lerede dæklag med mægtigheder på omkring 10 meter, og andre steder er mægtigheden af dæklaget ringe, eller magasinet er frit helt uden dæklag. Disse vekslende geologiske og hydrogeologiske forhold betyder, at hvor magasinet er dækket af moræneler forekommer reducerede vandtyper, mens der i de mere sande områder forekommer mere oxiderede grundvandstyper.

I området Jullerup på Nordfyn (figur 5.2) indeholder det oppumpede grundvand generelt arsen i koncentrationer under $5 \mu\text{g/l}$. Undtaget fra denne generelle konklusion er én enkelt af de 20 boringer, der er medtaget i denne undersøgelse (jf. tabel 5.4).

Tabel 5.4 Boringstekniske og grundvandskemiske detaljer for indvindingsboringer i Område D - Jullerup. Data er fra GEUS Jupiter database.

Område D Jullerup														
DGU nr.	Oplysninger om magasin og filtersætning							Kationer		Anioner				
Boring	Dybde	Filter		Længde	Midt filter	Afstand til lerlag	Ammonium	Jern	Klorid	Bikarbonat	Sulfat	Nitrat	Arsen	
	meter	top	bund	meter	mut	meter	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	
Andre boringer	127. 41	49.0	41.5	47.5	6.0	44.5	12.5	0.13	2.42	22.0	302.5	72.5	0.2635	0.56
	136. 75	59.0	53.0	59.0	6.0	56.0	0.2	0.51	1.49	20.0	327.0	16	0.26	2.90
	136. 354	20.0	16.2	19.2	3.0	17.7	0.0	0.01	0.01	37.4	309.0	121.5	18.5	0.41
	136. 379	46.0	39.8	45.8	6.0	42.8	0.2	0.38	1.43	28.0	303.0	31	0.02	0.31
	136. 389	55.0	44.5	53.5	9.0	49.0	0.0	0.22	1.09	19.0	277.0	32	1	1.20
	136. 564	48.5	40.0	46.0	6.0	43.0	4.0	0.26	1.66	16.0	290.0	31	0.5	1.40
	136. 575	92.5	12.0	18.0	6.0	15.0	0.0	0.01	0.03	39.9	297.0	114	3.95	0.86
	136. 576	19.5	16.0	19.0	3.0	17.5	0.0	0.03	0.17	45.0	309.0	118	6.5	0.79
	136. 827	56.0	46.5	55.5	9.0	51.0	0.0	0.33	1.60	21.3	279.5	31	0.105	1.20
	136. 907	39.5	26.0	35.0	9.0	30.5	0.0	0.40	1.90	27.0	331.0	30	0.1	1.50
	136. 914	32.0	21.0	28.6	7.6	24.8	0.0	0.13	1.60	35.8	332.0	42.5	0.51	2.50
	136. 1047	48.0	34.0	45.0	11.0	39.5	0.0	0.42	1.70	24.0	325.0	27	0.1	1.40
	136. 1061	50.0	42.0	47.0	5.0	44.5	0.0	0.40	1.80	26.0	329.0	27	6.7	4.50
136. 1062	50.0	37.5	40.5	3.0	39.0	0.0	0.30	1.40	24.0	346.0	16	0.1	18.00	
GRUMO Jullerup	136. 387	58.5	47.3	55.3	8.0	51.3	0.0	0.06	1.09	18.0	284.0	39.7	0.1	2.75
	136. 839	50.0	37.2	37.5	0.3	37.4	16.0	0.02	0.54	31.0	298.0	74	0.1	0.80
	136. 840	51.0	49.0	49.5	0.5	49.3	0.6	0.01	0.03	17.0	272.0	58	0.1	0.74
	136. 842	24.0	20.3	20.8	0.5	20.6	?	0.04	1.09	203.0	241.5	112	0.05	1.80
	136. 844	8.5	7.5	8.0	0.5	7.8	2.5	0.12	2.35	94.0	462.0	99	0.05	3.10
136. 885	57.0	54.0	55.0	1.0	54.5	1.2	0.07	1.50	20.0	288.0	22	0.02	2.00	

Grundvandet i Jullerup GRUMO område indeholder mange steder nitrat og sulfat, hvilket tyder på nogen opblanding med en mere oxideret vandtype. Den højeste påviste koncentration af sulfat er 112 mg/l. Analyseresultaterne viser, at vandet desuden indeholder opløst, reduceret jern, og hvis dette er tilfældet, repræsenterer vandet blandingsvand af en reduceret og en oxideret vandtype (Grundvandstype B, tabel 2.1). Disse boringers indhold af arsen er typisk omkring 1 µg/l. Hvor grundvandet i området er mere reduceret, som eksempelvis ved boring DGU Nr. 136.1062, hvor der i råvandet ikke er opløst nitrat og koncentrationen af sulfat er så lav som 16 mg/l, findes der arsen i grundvandet i en koncentration på 18 µg/l (jf. tabel 5.4).

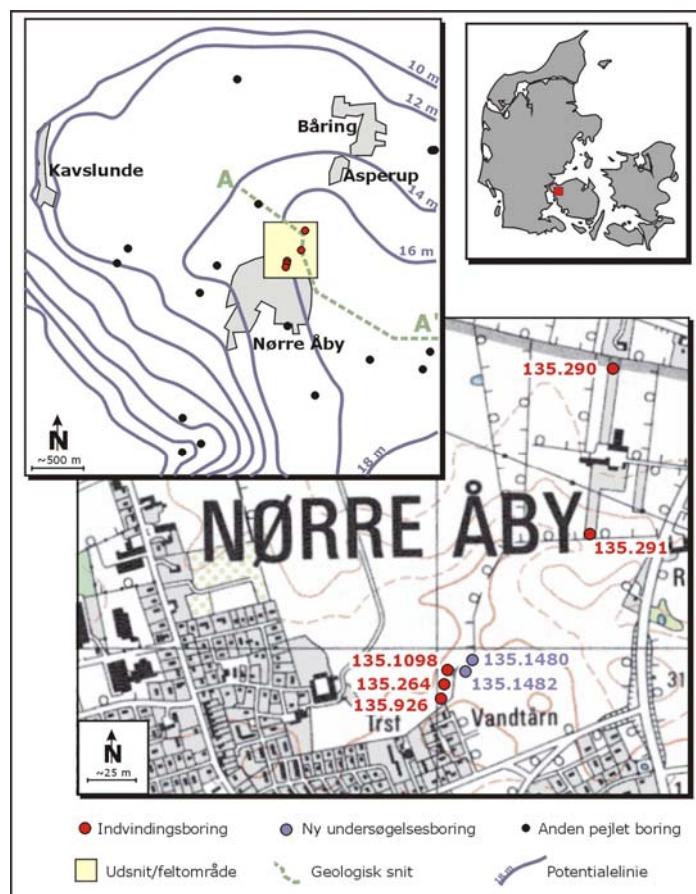
Sammenfattende kan det siges, at indvindingsboringerne i Jullerup området er filtersat i dybder fra omkring 10 til 60 meter under terræn, med en gennemsnitligt filtermidte på 37 meter under terræn. Mægtighederne af dækkende lerlag er begrænset og der optræder mange steder oxiderede vandtype (Vandtype B, tabel 2.1), med lave koncentrationer af arsen i råvandet

På baggrund af gennemgangen af de fire udvalgte områder blev det besluttet, at foretage de efterfølgende detaljerede undersøgelser ved Nørre Åby Vandværk.

5.3 Resultater fra værkstedsområdet ved Nørre Åby Vandværk

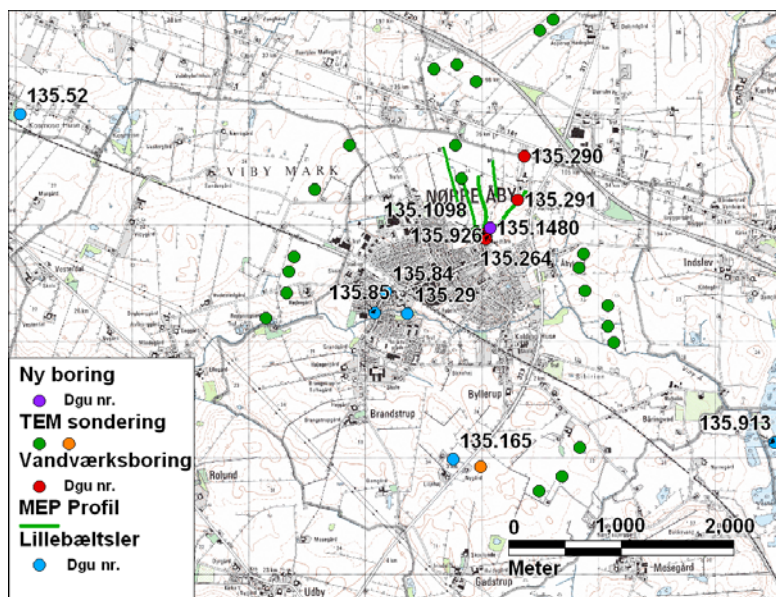
5.3.1 Geologiske forhold

Indvinding af grundvand til Nørre Åby vandværk foregår fra fem boringer, der er etableret i den nordlige del af byen (jf. figur 5.6).



Figur 5.6 Nørre Åby feltlokalitet med lokaliseringskort for indvindingsboringer (rød skrift) og nye undersøgelsesboringer (lilla skrift). Øverst i venstre hjørne er vist et potentialekort baseret på pejlinger fra 2007 (Miljøcenter Odense, 2008) samt lokaliseringskort af det generaliserede geologiske tværsnit(A-A'), der er vist i figur 5.10.

Nørre Åby områdets overfladenære aflejringer består af moræneler, -sand, smeltevandsler, samt sen- og postglaciale aflejringer af tørv og gytje (Milthers, 1940; Smed, 1962; DGU, 1979; Houmark-Nielsen, 1987; Fyns Amt, 1997; Houmark-Nielsen et al., 2006). Terrænets kote varierer mellem +20 meter og +30 meter, og det er udformet som et bølget morænelandskab med dødishuller.

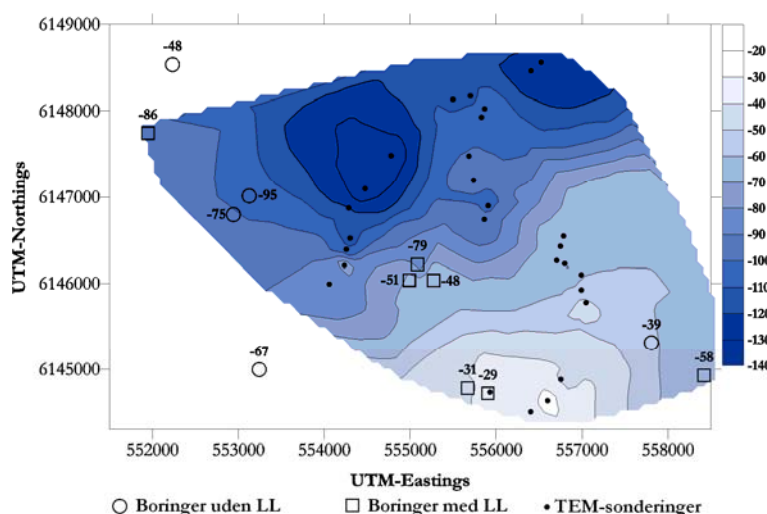


Figur 5.7. Lokalisering af boringer i feltområdet ved Nørre Åby, hvor det underliggende Lillebæltssler er anbert. I boring 135.52 er mægtigheden af Lillebæltssleret omkring 20 meter, og der er herunder truffet Palæocent Kertemindemergel. Grønne prikker angiver lokalisering af elektro-magnetiske sonderinger (TEM) og grønne linjer angiver lokalisering af multi-elektrode profiler (MEP). (Efter Gram, 2007).

Med det formål at bestemme de geologiske og hydrogeologiske forhold i området er der foretaget 23 elektromagnetiske sonderinger (TEM) og fem multi-elektrode profileringer (MEP), (Gram, 2007). Lokalisering af de ud-førte geofysiske opmålinger og boringer, der er boret ned til de prækvartære bjergarter, fremgår af figur 5.7. Den øvre afgrænsning af Lillebæltssleret kan tolkes som dybden til den gode leder i TEM sonderingerne (jf. kapitel 4). I figur 5.8 er vist den tolkede kote af den prækvartære overflade, baseret på oplysninger fra sonderinger og boringer i området.

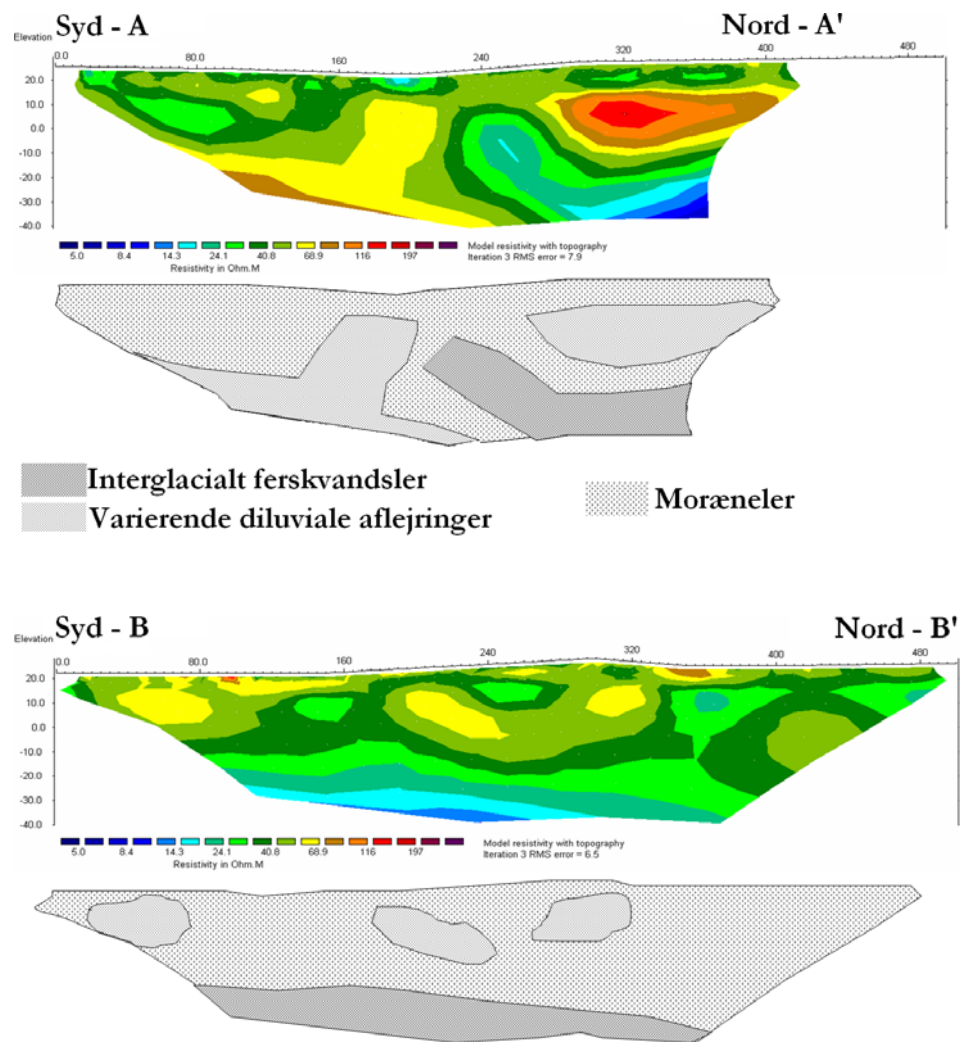
Det fremgår af figur 5.8, at de prækvartære lag træffes omkring kote -30 meter i den sydlige del af undersøgelsesområdet. Under Nørre Åby findes Lillebæltssleret omkring kote -60 til -70 meter, og mod nordvest findes formationen dybere end kote -100 meter. Den tolkede kote til den prækvartære overflade i figur 5.8 antyder således, at der i området findes en begravet dal med en nordøst-sydvest forløbende orientering, og koten af bunden i denne begravede dal findes formentlig under kote -100 meter. Orienteringen af dalen indikerer, at den er eroderet i tertiære lerforekomster af en fremrykkende is fra nordøst. Denne tolkning er senere bekræftet af endnu ikke afrapporteret SKY-TEM sondering i området (pers. komm., Gunnar Larsen, Miljøcenter Odense).

Feltlokaliteten ved Nørre Åby er lokaliseret på den sydlige flanke af denne begravede dal. De angivne koter i figur 5.8 må samtidig anses for at udgøre den hydrauliske bund med hensyn til cirkulation af fersk grundvand i området.



Figur 5.8 Tolket kote af den prækvartære overflade på baggrund af TEM sonderinger og boringsoplysninger. Den prækvartære overflade udgøres i området af Lillebæltssler. Cirkler angiver lokalisering af borer, hvor der ved de angivne bundkoter endnu ikke forekommer anboring af Lillebæltler. Kvadrater angiver lokalisering af borer, hvor Lillebæltssleret er anboret, og tal angiver koter for top Lillebæltler. Prikker angiver lokalisering af TEM sonderingerne. Den stigende dybde for den prækvartære overflade mod nordvest viser, at lokaliteten findes på den nordlige flanke af en begravet dal (Fra Gram, 2007).

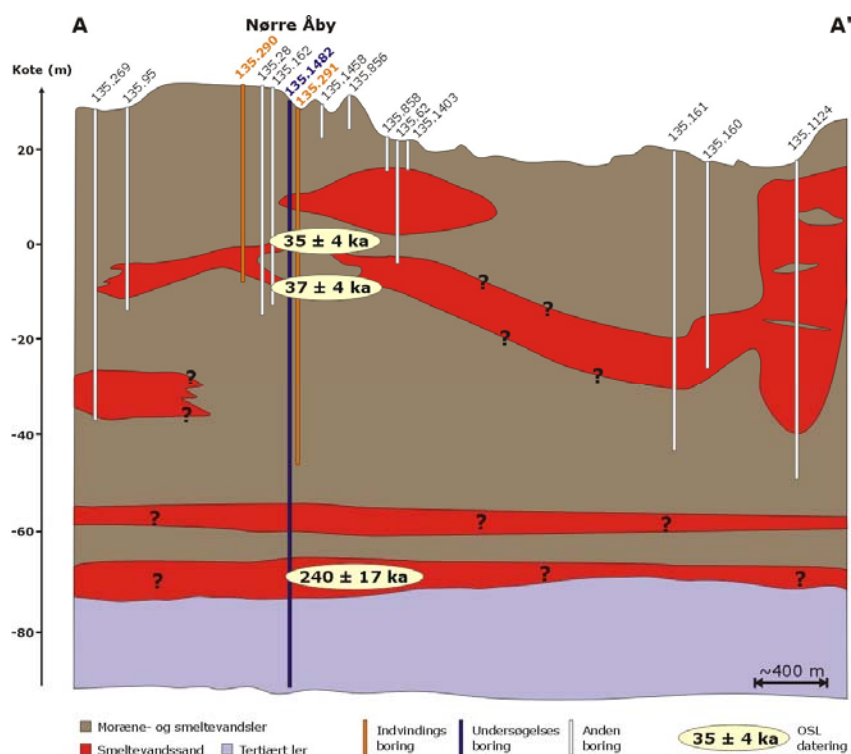
De opmålte MEP profiler i området er foretaget fra Nørre Åby og mod nord og nordøst (jf. figur 5.7). Resultaterne af disse opmålinger tyder på en betydelig glacialtektonisk påvirkning af de terrænnære lag i området (jf. figur 5.9). Litologierne i området er domineret af moræneler og smeltevandsaflejringer af sand, silt og ler.



Figur 5.9 Opmålte elektriske modstande i multi-elektrode profiler (MEP) og de geologiske tolkninger af samme profiler. Profilerne AA´ og BB` lokaliserings fremgår af figur 5.7. (Fra Gram, 2007).

De geologiske forhold i indvindingsoplandet nord og øst for Nørre Åby er vist i det generaliserede tværsnit A-A´ i figur 5.10. Det fremgår af figuren, at den prækvartære overflade i undersøgelsesboringen 135.1482 blev anført om-kring kote - 70 meter, svarende til omkring 100 meter under terræn.

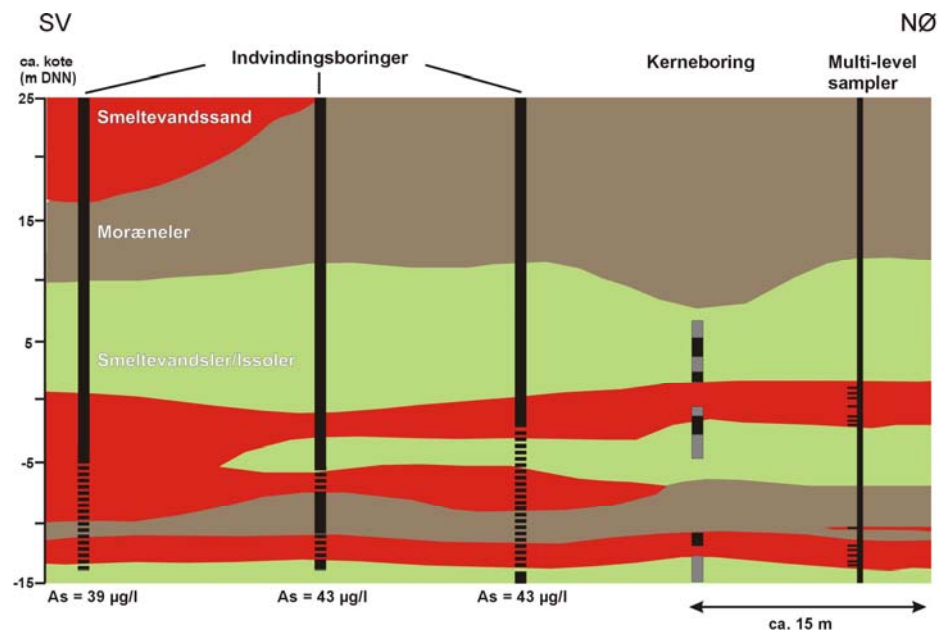
Umiddelbart over de prækvartære lag er der truffet to sandede smeltevands-aflejringer med mægtigheder på op mod 5-10 meter. Datering af disse sandlag med OSL angiver en alder på 240 ± 17 tusinde år, hvilket svarer til mellem-istiden Holstein.



Figur 5.10. Geologisk tværsnit A-A' nord for Nørre Åby. Den geografiske lokaliserings af snittet fremgår af figur 5.5. Aldre er bestemt med OSL datering af kvarts i sedimenterne.

Over de nedre sandede lag fra Holstein er der ved Nørre Åby påvist en sedimentpakke med en mægtighed på op mod 50 meter, der er domineret af moræneler med indslag af smeltevandssand og -ler. I flere borer er der i dybder fra 20 til 40 meter under terræn påvist sandlag med mægtigheder på typisk 5-10 meter. En datering af disse øvre, sandlag viser, at de er aflejret for mellem 37 ± 4 og 35 ± 4 tusinde år siden, hvilket i givet fald skulle være i forbindelse med afsmeltningen af iskapper under nedisninger i Mellem Weichsel. I den østligste del af det geologiske tværsnit A-A' ses i boring 135.1124 større mægtigheder af sandenheder i de Kvartære sedimenter, men forbindelsen til de øvre, tyndere sandlag i sekvensen under Nørre Åby er ikke kendt.

I figur 5.11 ses et snit med geologiske og boretekniske oplysninger vedrørende de tre sydligste indvindingsboringer ved Nørre Åby Vandværk samt oplysninger vedrørende de to nyetablerede undersøgelsesboringer og målte koncentrationer i råvand fra indvindingsboringerne.



Figur 5.11 Deltaljerede geologiske forhold ved Nørre Åby kildeplads. Placering af de tre sydlige indvindingsboringer er vist med placering af filtre og repræsentative koncentrationer af arsen i råvandet. Placeringen af de to undersøgelsesboringer er ligeledes vist. Kerneboring: DGU Nr. 135.1482. Multi-level sampler: DGU Nr. 135.1480.

De lokale geologiske forhold ved kildepladsen er domineret af enheder af moræneler afsat mellem enheder af smeltevandssand og -ler.

Indvindingsboringerne er filtersat i en 10-15 meter tyk enhed med relativt tynde sandlag fra omkring 25 til 40 meter under terræn. I magasinet fore-kommer enheder af moræneler og smeltevandsler. Undersøgelsesboringen til vandprøvetagning (DGU Nr. 135.1480) har filtre i to separate sandheder, hvor der er anbragt korte filtre for hver halve meter i sandlagene (jf. kapitel 4). Sedimentprøver er udtaget fra kerneboringen (DGU Nr. 135.1482).

5.3.2 Hydrogeologiske forhold ved Nørre Åby

Grundvandsmagasinerne ved Nørre Åby er artesiske. Det fremgår af potentialekortet i figur 5.6, at feltlokaliteten er lokaliseret tæt på et vandskel, og at grundvandet herfra strømmer mod sydvest, mod indvindingsboringerne ved Nørre Åby Vandværk. Grundvandsspejlet står omkring kote +15 m, hvilket ved indvindingsboringerne er omkring 10 meter under terræn. Den hydrauliske gradient er ved kildepladsen omkring 5 ‰ med en sydvestlig retning.

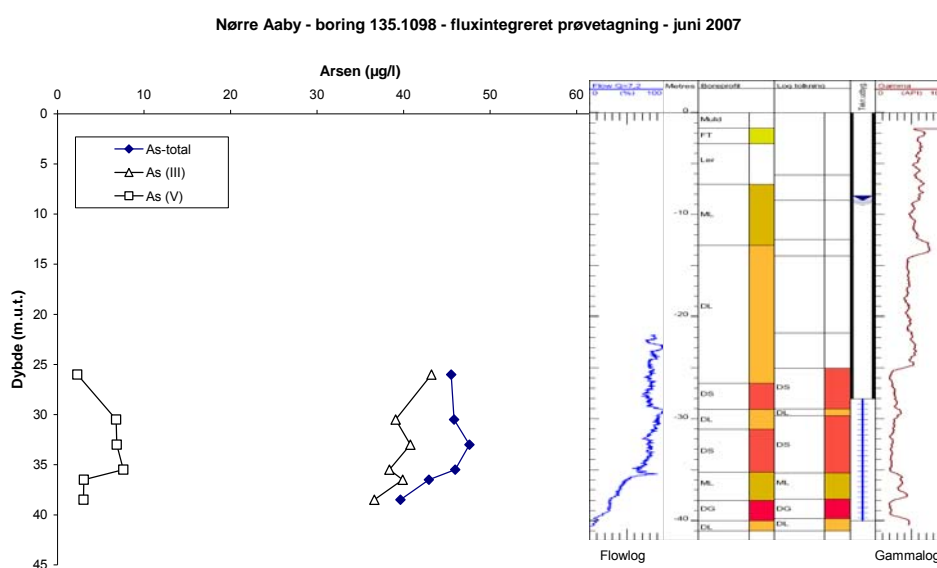
En stor del af infiltrationen til de sandlag, hvorfra der indvindes grundvand, foregår sandsynligvis fra sand i en begravet dal i de glaciale lag, der findes ved det lokale vandskel (jf. figur 5.6 og 5.10).

5.3.3 Grundvandskemiske forhold i indvindingsboringerne

Med henblik på at karakterisere de grundvandskemiske forhold ved Nørre Åby Vandværk blev der indledningsvist gennemført borehulslogning og fluxintegreret prøvetagning i de to indvindingsboringer DGU Nr. 135.264 og 135.1098.

Vandprøvernes indhold af arsen er bestemt som dets totale indhold af arsen samt koncentrationer af As(III) og As(V).

Her vises kun resultaterne fra boring DGU Nr. 135.1098, idet indstrømningen i boring 135.264 forekommer over et meget kort interval på ca. 2 meter, hvorfor der ikke optræder væsentlige forskelle i råvandets indhold af arsen i denne boring.



Figur 5.12 Resultater af fluxintegreret vandprøvetagning og borehulslogning i boring DGU Nr. 135.1098 ved Nørre Åby Vandværk.

Af figur 5.12 ses det, at der hen over filterstrækningen på ca. 12 m, fra 28 til 40 meter under terræn, forekommer en relativt jævn indstrømning til boringen. Da boringen er filtersat og udbygget med filtersand, kan en vis del af denne jævne tilstrømning eventuelt skyldes kortslutning langs filtret – f.eks. i intervallet, hvor der er filtersat hen over et lag af moræneler, hvorfor resultaterne af flow-loggen må forventes at være behæftet med en vis usikkerhed. En mere detaljeret gennemgang af flowloggen for boringen viser dog, at der visse steder – som f.eks. mellem 32,5 og 33,5 m.u.t. samt mellem 38

og 39 m.u.t. kun er en ringe tilstrømning, hvilket ses af den tilnærmelses-vist lodrette kurve for flowloggen i disse dybder. Som det fremgår af figuren, er det fortrinsvist ud for sådanne zoner uden tilstrømning, at der er udtaget vandprøver, hvilket giver en mulighed for med resultaterne at vurdere bidraget til den målte vandkvalitet fra den underliggende indstrømningszone.

Med hensyn til fordelingen af arsen i boring DGU Nr. 135.1098 giver resultatet af de fluxintegrerede vandprøver overordnet to væsentlige resultater:

- Der sker en stigning fra ca. 40 $\mu\text{g}/\text{l}$ arsen i 38,5 meter under terræn til omkring 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ arsen i 33 meter under terræn.
- Den altovervejende del af den opløste arsen findes i grundvandet som As(III), mens kun en lille del findes som As(V).

Stigningen i råvandets indhold af arsen i den nederste del af profilet i figur 5.12 sker hen over den del af filtret, der er filtersat i en mere leret sekvens (jf. gammaloggen, figur 5.12), der i det oprindelige boreprofil tolkes som moræneler. Dette kan indikere, at der sker en vis frigivelse af arsen fra laget af moræneler.

Profilet viser dog også, at der findes relativt høje koncentrationer af arsen i både sand- og gruslagene. Hvorvidt disse koncentrationer er opnået via frigivelse af arsen i selve de vandførende lag eller via diffusion fra de omsluttende lerlag opstrøms i magasinet, kan ikke vurderes ud fra de indsamlede data. Resultaterne af borehulslogningen og den fluxintegrerede vandprøvetagning, indikerer således, at der vertikalt i grundvands-magasinerne ved Nørre Åby er en vis variation i grundvandets indhold af arsen, og at denne variation kan have relation til forekomsten af mere lerede horisonter i lagfølgen.

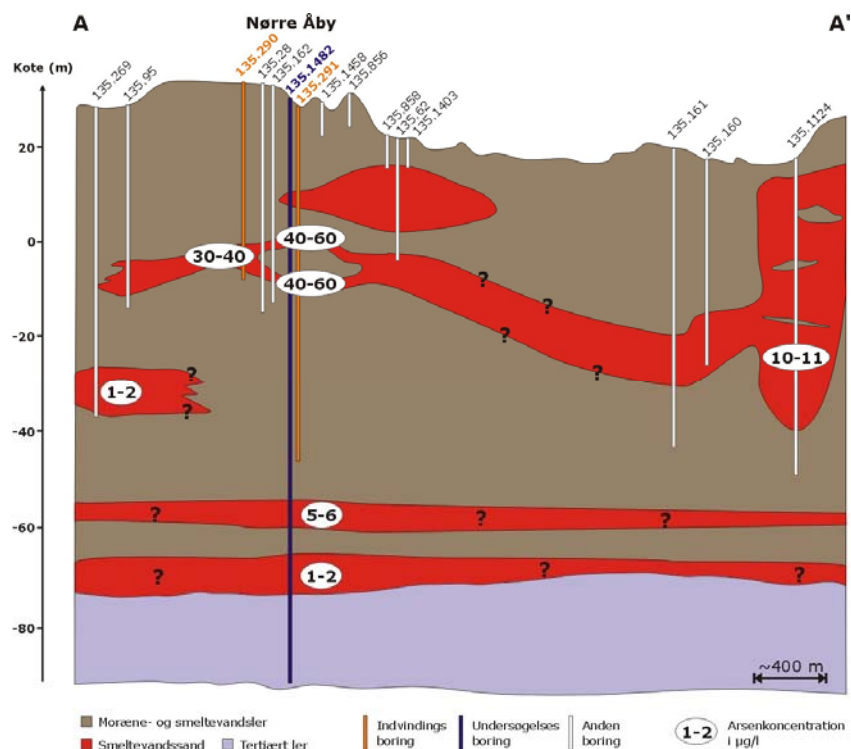
5.3.4 Grundvandskemiske forhold i oplandet

Fordelingen af arsen i indvindings- og undersøgelsesboringer omkring Nørre Åby Vandværk fremgår af figur 5.13. Grundvand fra de øvre, relativt tynde sandlag, hvorfra vandværkets boringer oppumper grundvand, indeholder mellem 30 og 60 $\mu\text{g}/\text{l}$ arsen, hvilket er i overensstemmelse med resultatet af blandingsvand fra pumpeboringerne (jf. figur 5.11).

I sandlegemet øst for kildepladsen, der må formodes at være tæt på vand-skellet, og der derfor må formodes at være et infiltrationsområde, indeholder grundvandet arsen i en koncentration på omkring 10 µg/l. De dybere sandlag indeholder generelt lavere koncentrationer af arsen, idet der ses koncentrationer af arsen mellem 1-2 µg/l og 5-6 µg/l i de to dybe filtre, der er installeret i boring DGU Nr. 135.1482.

I det dybeste af disse filtre fra 92 til 95 meter under terræn er koncentrationen af klorid 370 mg/l, natrium forekommer i en koncentration på 320 mg/l, ammoniumindholdet er 0,86 mg/l, og koncentrationen af sulfat er 34 mg/l. De høje koncentrationer af klorid og natrium indikerer, at der sker en væsentlig diffusion af marine komponenter fra residualt havvand i det underliggende Paleocæne, marine ler.

I det øvre af de dybe filtre i boring DGU Nr. 135.1482 (fra 82 til 85 meter under terræn) er indholdet af klorid, natrium, ammonium og sulfat henholdsvis 160 mg/l, 200 mg/l, 0,84 mg/l og 32 mg/l. Denne vandtype må tolkes som blandingsvand med en komponent af de mellemliggende lerlag og vand med et diffusivt bidrag fra det underliggende Paleocæne, marine ler. De underliggende lerbjergarter er således ikke den direkte kilde til arsen i grundvandet ved Nørre Åby.

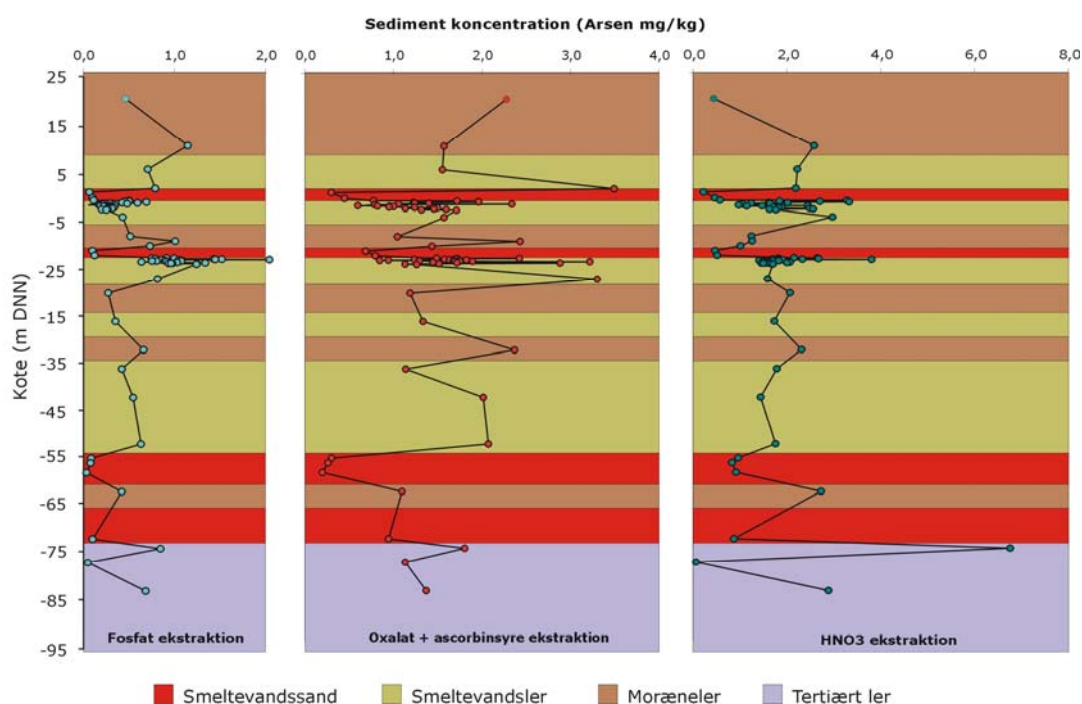


Figur 5.13 Geologisk tværsnit A-A' nord for Nørre Åby med angivelse af koncentrationsniveauer for arsen i sandlag i de glacialle sedimenter.

5.3.5 Arsen i sedimenterne

En mulig forklaring på de store variationer over dybden af grundvandets indhold af arsen (jf. figur 5.13) kan være et varierende indhold af arsen i sedimenterne. For at undersøge om dette er tilfældet, er der gennemført sekventielle sedimentkemiske ekstraktioner, med det formål at vurdere mængden af arsen i forskellige, reaktive mineralgrupper i sedimenterne. Resultaterne af de sekventielle ekstraktioner fremgår af figur 5.14. "Fosfat ekstraktion" angiver mængden af adsorberet arsen på overfladen af mineralkorn, det vil sige det arsen, der relativt let kan frigives eksempelvis i en konkurrence med fosfationer i grundvandet. Den samlede frigivelse af arsen ved oxalat og ascorbinsyre ekstraktionerne tolkes at repræsentere arsen i relativt reaktive jernoxider såsom: ferrihydrit, haematit og goethit i magasinerne. Ekstraktioner med salpetersyre (HNO_3) tolkes som mængden af arsen bundet til sulfider såsom pyrit samt Fe(II)-holdige lermineraller i sedimenterne.

Det fremgår af ekstraktionerne for arsen, at der generelt er en mindre mængde adsorberet arsen bundet til mineraloverfladerne i de sandede enheder i sedimenterne. I sand er der således påvist koncentrationer af arsen på mellem 0,06 og 0,12 mg/kg sediment, mens der i smeltevandsler ses koncentrationer, der generelt er omkring 0,7 mg/kg sediment, og i moræneleret er koncentrationerne af arsen mellem 0,5 og 1,2 mg/kg sediment.

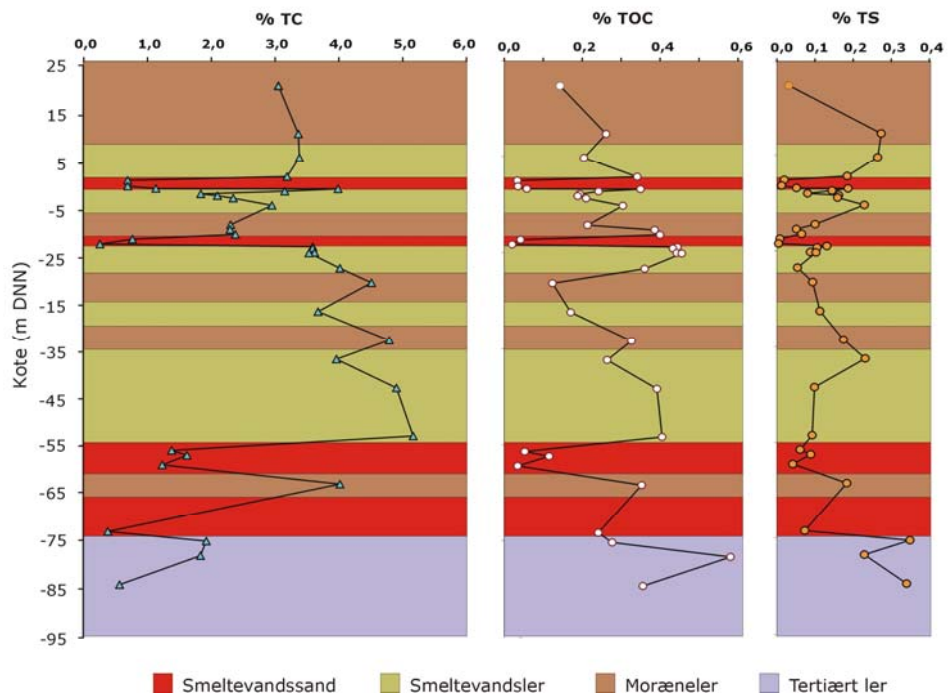


Figur 5.14 Resultater af sedimentkemiske ekstraktioner til bestemmelse af arsen.s speciering i sedimenterne. Sedimenterne er fra boring DGU Nr. 135.1482. Se tekst for yderligere forklaring.

De højeste koncentrationer i smeltevandsleret ses i kontakterne mellem smeltevandsler og smeltevandsand, hvor der optræder arsen i koncentrationer på op til 2,0 mg/kg sediment. Generelt kan det konkluderes, at der ikke er indikationer på en større mængde let adsorberet arsen i den øvre del af de Kvartære sedimenter sammenlignet med den nedre del af sedimenterne. Koncentrationerne af adsorberet arsen i det tertiære ler er mellem 0,04 og 1,0 mg/kg sediment.

Sedimenternes indhold af arsen i jernoxider (angivet som den oxalat og ascorbinsyre ekstraherbare del) er generelt højere end den adsorberede del af arsen. Denne jernoxidbundne mængde arsen optræder også relativt homogent fordelt over hele boringens dybde, med samme koncentrationsniveauer i den øvre og nedre del af de Kvartære sedimenter. I sandet optræder arsen i koncentrationer fra 0,3 mg/kg sediment til omkring 1,0 mg/kg sediment, mens der i matrix i smeltevandsleret typisk forekommer koncentrationer omkring 2,0 mg/kg sediment. I kontakten til sandlagene findes også for denne fraktion højere koncentrationer med værdier op mod 3,0 mg/kg sediment. I moræne-leret findes arsen i koncentrationer på typisk 2,0 mg/kg sediment, mens der i det tertiære ler findes arsen i koncentrationer, der generelt er mellem 1,0 og 2,0 mg/kg sediment.

Arsen associeret med sulfidminerale og Fe(II)-holdige lerminerale (HNO_3 ekstraktion, figur 5.14) optræder i relativt stabile koncentrationer på omkring 2,0 mg/kg sediment i både smeltevands- og moræneler i hele sekvensen. I sandlagene ses igen lavere koncentrationer omkring 0,5 mg/kg sediment. I det tertiære ler er der kun udtaget tre prøver, og disse viser en relativt stor variation med koncentrationer mellem 0,1 og 6,0 mg/kg sediment. Generelt for hele profilet gælder det, at sulfidminerale kan tænkes at være oparbejdede bjergartsfragmenter fra det tertiære ler.



Figur 5.15 Bestemmelse af totalt kulstofindhold, total organisk kulstof og total svovl i sedimenterne i boring DGU Nr. 135.1482.

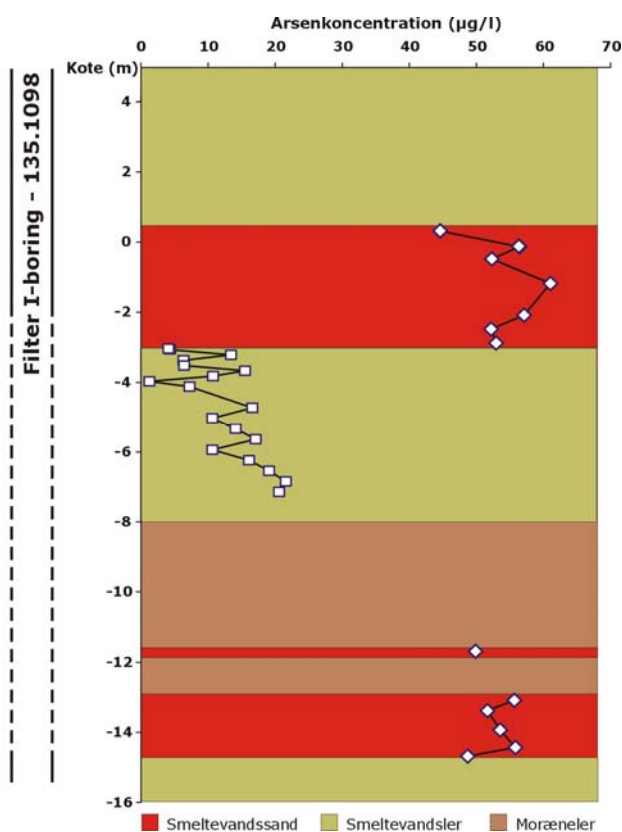
Sedimenternes indhold af organisk kulstof og svovl fremgår af figur 5.15. Det ses her, at mængden af organisk kulstof i de finkornede sedimenter typisk er mellem 0,2 og 0,4 %, mens der i de sande enheder er lavere koncentrationer, med typiske værdier mellem 0,05 og 0,1 %. I det tertiære ler er indholdet af organisk kulstof op til 0,5 %.

Indholdet af total svovl i sedimenterne er mellem 0,1 % og 0,3 %, og da indholdet af organisk bundet svovl udgør en ubetydelig del af det organiske materiale, må dette svovl hovedsagligt repræsentere uorganisk svovl bundet i mineraler, såsom pyrit (FeS_2). Fordelingen af uorganisk svovl i sedimenterne bekræfter, at der forekommer mindre mængder af pyrit, eller andre sulfid-mineraler, og at de største koncentrationer findes i det tertiære ler.

5.3.6 Arsen i grundvandet i boring 135.1480

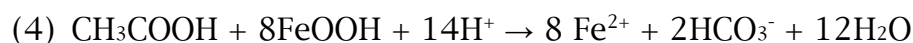
Fordelingen af grundvandets totale arsen koncentration de to øvre sandlag, og i lerlaget mellem disse sandlag fremgår af figur 5.16. Det ses, at der i det øvre sandlag er koncentration mellem 40 og 60 $\mu\text{g}/\text{l}$ og i det nedre sandlag er koncentrationerne af arsen mellem 40 og 55 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Koncentrationsniveauerne i sandlagene ved boring DGU Nr. 135.1480 er overensstemmende med observerede blandingskoncentrationer i pumpe-boringerne ved Nørre Åby vandværk. I moræneleret ses koncentrationer af arsen under 20 $\mu\text{g}/\text{l}$, og de laveste koncentrationer ses i kontakten mellem sand og ler. Forholdet mellem grundvandets indhold af arsen og jern i de to sandlag er tilnærmelsesvist lineært med et forhold på 30:1 ($\mu\text{g}/\text{l}$ pr. mg/l) (jf. figur 5.17), hvilket indikerer, at kilden til arsen kan være opløsning af jernoxider i sedimenterne. Hvis dette er tilfældet, foregår reduktion af jernoxider primært i sandlaget, hvor de højeste koncentrationer af arsen optræder.



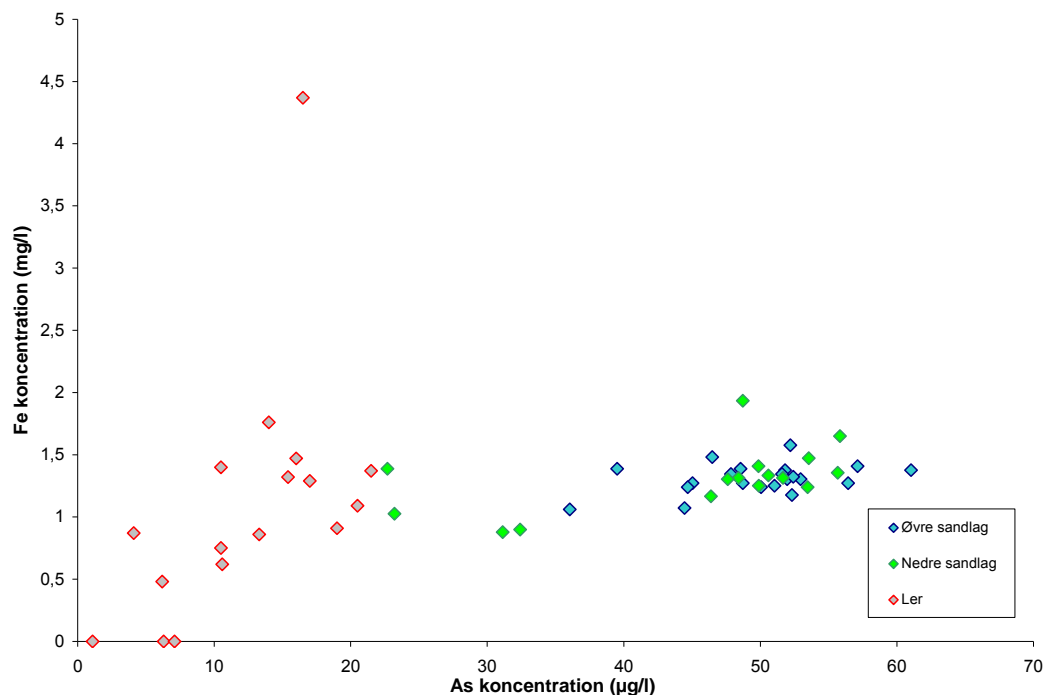
Figur 5.16 Vandkemiske analyser for arsen i grundvandsprøver fra undersøgelsesboring DGU Nr. 135.1480. Vandprøverne fra sandlagene er udtaget uden påvirkning fra pumpning (DGU Nr. 135.1098) i indvindingsboringerne tæt ved boring 135.1480. Vandprøver fra lerlaget er ekstraheret fra preserveerede kerner i laboratoriet. Prøvetagningsdato for sandlagene er den 13. marts 2008. Jf. i øvrigt kapitel 4 for prøvetagningshistorik.

Reduktanten, der betinger reduktionen af Fe^{3+} i jernoxider til opløst, reduceret Fe^{2+} i grundvandet, er mest sandsynligt opløst, organisk stof. Kulstof oxideres i processen til oxidationstrinnet +4, og optræder herefter som HCO_3^- i grundvandet. Denne redoxproces er nedenfor givet med oxidation af opløst acetat i vandet:



Acetat er en organisk forbindelse, som dannes ved nedbrydning af høj- og lavmolekylære organiske forbindelser såsom humusstoffer. De lavmolekylære organiske forbindelser findes som opløste forbindelser i grundvandet. Acetat oxideres relativt let ved reduktion af uorganiske kemiske forbindelser i grundvandsmagasiner, eksempelvis opløst ilt, nitrat og svovl (sulfat) samt oxider af jern og mangan.

Målte koncentrationer af acetat i sandlagene og i porevandet i smeltevandsleret mellem sandlagene fremgår af figur 5.18. I grundvandet i selve sandmagasinet er der ikke målelige koncentrationer af acetat i vandet, mens der i leret er acetat i koncentrationer op mod 0,15 mmol/l (9,3 mg/l). De højeste koncentrationer er påvist i kontakten mellem sandet og leret, mens der midt i leret mellem sandlagene forekommer acetat i koncentrationer omkring 0,03 mmol/l (2 mg/l).

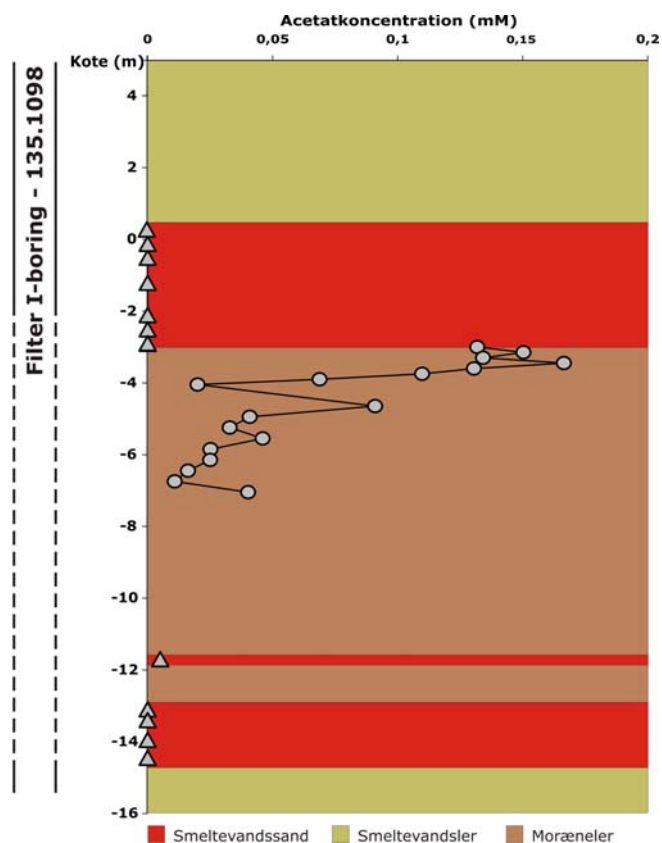


Figur 5.17 Sammenhæng mellem opløst, reduceret jern og arsen i grundvand fra boring DGU Nr. 135.1480.

Fordelingen af acetat i smeltevandsleret mellem sandlagene må tolkes således, at de højeste koncentrationer af acetat dannes, hvor aktiviteten af det omsættelige organiske materiale er højest, og at der herfra foregår en diffusion af acetat til omkringliggende områder, hvor produktionen af acetat er mindre, og hvor der foregår en omsætning ved oxidation af acetat.

Dannelse af acetat ved nedbrydning af humusstoffer i lavpermeable sedimentter, og efterfølgende diffusion ud i højpermeable sedimentter, er tidligere beskrevet i litteraturen (McMahon og Chapell, 1991). I de højpermeable formationer, kan nedbrydningsprodukter som acetat indgå i redoxprocesser, såsom reduktion af jernoxider. Koncentrationen af acetat i grundvandsmagasinerne holdes på et lavt niveau, idet den efterfølgende reduktion af Fe^{3+} i jernoxider foregår hurtigt sammenlignet med dannelsen af acetat.

Som tidlige nævnt (jf. kapitel 3) rapportere Erickson og Barnes i en række artikler (f.eks. Erickson og Barnes, 2005a; 2005b; 2005c) om forekomsten af arsen i glaciare sedimentter i Nordamerika, der kan sammenlignes med sedimentterne ved Nørre Åby og Fyn. I disse artikler vises det, at der i Nordamerika er en sammenhæng mellem filtersætning af boringer og koncentrationen af arsen i grundvandet, så der i boringer filtersat i sandlag med en relativt stor mægtighed, og relativt langt fra lerholdigt materiale, optræder de laveste koncentrationer af arsen i grundvandet. Med henvisning til McMahon og Chapelle (1991) forklares dette af Erickson og Barnes med en reduktiv opløsning af jernoxider, hvor kilden til reduktanten findes i de lerholdige sedimentter. Disse observationer er således overensstemmende med observationerne ved såvel Nørre Åby som ved Holmehaven, hvor der ses de højeste arsenkoncentrationer i de tyndeste sandlag, og hvor der må forventes en vis reaktivitet af det organiske materiale som følge af den relativt "unge" alder af sedimentterne set i forhold til tertiære aflejringer.



Figur 5.18 Vandkemiske analyser for acetat i grundvandsprøver fra undersøgelsesboring 135.1480. Vandprøverne fra sandlagene er udtaget uden påvirkning fra pumpning i indvindingsboringerne tæt ved boring 135.1480. Vandprøver fra lerlaget er ekstraheret fra serverede kerner i laboratoriet. Prøvetagningsdato for sandlagene er den 13. marts 2008. Jf. i øvrigt kapitel 4 for prøvetagningshistorik.

Der er således flere indikatorer, der peger mod at de høje indhold af arsen, der ses i de øvre sandlag ved Nørre Åby er forårsaget af reduktion af arsenholdige jernoxider i selve sandlagene. Reduktionen af jernoxider synes endvidere betinget af diffusion af reaktivt organisk materiale (her eksemplificeret ved acetat) fra under- og overlejlrede lag af smeltevandssler. Dette er i god overensstemmelse med forekomsten af høje arsenindhold i de dybere liggende sandlag ved Nørre Åby, idet disse er væsentligt ældre end de øvre lag af smeltevandssand (jf. figur 5.10). Det må således forventes, at det organiske materiale i de dybere lerlag har en relativt lav reaktivitet, og dermed ikke i væsentlig grad kan fungere som elektrondonor til reduktionen af jernoxider og frigivelse af arsen i de dybere liggende lag af smeltevandssand, der er anført i boring 135.1482. Tilsvarende ses der også ved Nr. Alslev-Roestrup Vandværk (boring 135.269, figur 5.13) lave arsenkoncentrationer på 1-2 $\mu\text{g}/\text{l}$ i det oppumpede grundvand fra et dybere liggende lag af smeltevandssand, hvilket også må tolkes som værende et resultat af relativt lavere reaktivitet af

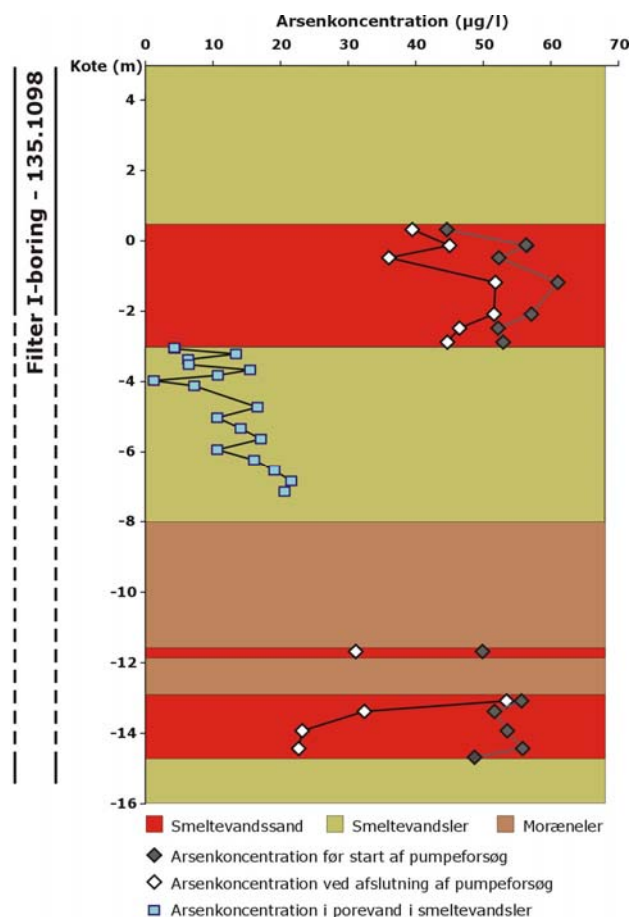
det organiske materiale med stigende dybde. En anden mulighed er dog, at sam-mensætningen af sedimenter er forskellige med hensyn til dannelse, således at der ikke forekommer issøler i de dybere del af de glaciale sedimenter. Og dermed ikke reaktivt organisk materiale.

5.3.7 Grundvandskemiske forhold under varierende oppumpning

Ved periodevise oppumpninger, måske med varierende pumpeydelse, kan der dannes grundvand med varierende koncentration af arsen, og hermed råvand med varierende blandingskoncentrationer.

Den dynamiske virkning af ovennævnte forhold blev ved Nørre Åby under-søgt ved at gennemføre et pumpeforsøg, hvor pumperne i borerne 135.264, 135.926 og 135.1098 blev stoppet i en uge (fra den 7. marts 2008 til den 14. marts 2008), hvorefter der blev udtaget vandprøver fra alle filtre i boring 135.1480.

Herefter blev oppumpning fra boring 135.1098 opstartet igen, og der blev pumpet med en konstant ydelse på ca. 17 m³/time i ca. 4 uger frem til den 15. april 2008 (jf. kapitel 4). Midtvejs (den 27. marts 2008) samt ved afslutningen af pumpeforsøget blev der udtaget vandprøver fra alle filtre i boring 135.1480. Endvidere blev der udtaget vandprøve fra prøvetagningshanen i boring 135.1098. Der blev analyseret for alle uorganiske parametre på alle prøve-tagningsdatoer, men i figur 5.19 og 5.20 er kun vist indholdet af total arsen og jern fra de to prøvetagningsdatoer den 13. marts (før oppumpning) og den 15. april (ved forsøgets afslutning) samt koncentrationer af disse parametre i porevand, der er ekstraheret fra sedimentkerner udtaget i boring 135.1482 (jf. kapitel 4).



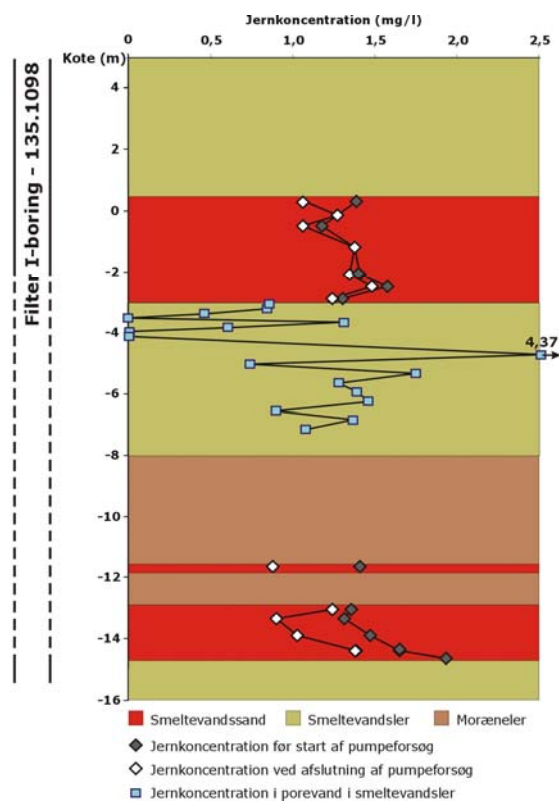
Figur 5.19 Koncentrationen af arsen i porevandet i boring 135.1480 henholdsvis før og efter et ca. 4 uger langt pumpetest i indvindingsboring 135.1098 (jf. kapitel 4 for beskrivelse af metodikken ved forsøget). Vandprøver fra lerlaget er ekstraheret fra kerner i laboratoriet.

Efter oppumpningen havde været stoppet i en uge i begyndelsen af pumpe-forsøget, er der opbygget koncentrationer af arsen på omkring $50\text{-}60 \mu\text{g/l}$ i de to sandlinser, der er filtersat i boring 135.1480. Koncentrationen er således rimelig konstant med dybden før pumpestart. Efter en konstant oppumpning i ca. en måned, er grundvandets indhold af arsen reduceret til omkring $20 \mu\text{g/l}$ i det nedre sandlag, mens oppumpningen kun forårsager en mindre reduktion af arsenindholdet i det øvre sandlag til en koncentration på mellem $35 \mu\text{g/l}$ og $50 \mu\text{g/l}$ (jf. figur 5.19).

Observationsboringen 135.1480 er lokaliseret ca. 15 meter fra pumpeboringen 135.1098, og forskellen i variationerne i grundvandets kemiske sammensætning i de to sandlag må forklares med en bedre hydraulisk kontakt mellem pumpeboring 135.1098 og det nedre sandlag i boring 135.1480 end tilfældet er for det øvre sandlag. Denne forskel i hydraulisk kontakt mellem de to borer, kan blandt andet være betinget af, at pumpeboringen ikke er filtersat over hele det øvre

sandlags tykkelse. Den bedre hydrauliske forbindelse mellem boring 135.1098 og det nedre sandlag i boring 135.1480 betinger en større strømningshastighed for grundvandet i dette lag sammenlignet med det øvre sandlag.

Observationerne fra pumpeforsøget ved Nørre Åby stemmer generelt godt overens med redox-modellen foreslået af McMahon og Chapelle (1991), hvor det er diffusion af organisk stof til jernoxider i selve sandmagasinet, der forårsager reduktion af arsenholdige jernoxider og dermed høje arsenindhold i grundvandet.



Figur 5.20 Koncentrationen af jern i porevandet i boring 135.1480 henholdsvis før og efter et ca. 4 uger langt pumpeforsøg i indvindingsboring 135.1098 (jf. kapitel 4 for beskrivelse af metodikken ved forsøget). Vandprøver fra lerlaget er ekstraheret fra preservevede kerner i laboratoriet.

Således antyder det diffusionslignende profil, der ses for arsenkoncentrationen i det nedre sandlag ved afslutningen af pumpeforsøget (jf. figur 5.19), at årsagen til at der mobiliseres arsen i grundvandsmagasinet blandt andet skal findes i leret, der under- og overlejrer magasinet.

Er McMahon og Chapelles (1991) model gældende, vil det resulterende "redoxmiljø" i selve sandmagasinet være betinget af forholdet mellem diffusionshastigheden af letomsætteligt organisk stof fra leret og oxidations-raten for det organiske stof i grundvandsmagasinet. Såfremt grundvandet i sandlaget strømmer med tilstrækkelig høj hastighed, vil der derfor dannes et diffusionslignende profil med relativt lave arsen- og jernindhold centralt i magasinet og højere koncentrationer mod grænsefladen mellem ler og sand, hvor der sker tilførsel af organisk stof.

En yderligere indikation af, at der ved Nørre Åby sker diffusion af omsætteligt organisk stof til sandmagasinet og efterfølgende frigivelse af arsen ved reduktion af jernoxider, er at fordelingen af opløst jern med dybden i boring 135.1480 (jf. figur 5.20), svarer til den fordeling, der ses for arsen (jf. figur 5.19).

Ifølge McMahon og Chapelle (1991) og McMahon (2008) er der to mulige forklaringer på, at der kan opbygges høje koncentrationer af omsætteligt organisk materiale i lavpermeable enheder (i dette tilfælde lerlag):

- At den mikrobielle population i lerlagene er begrænset

eller

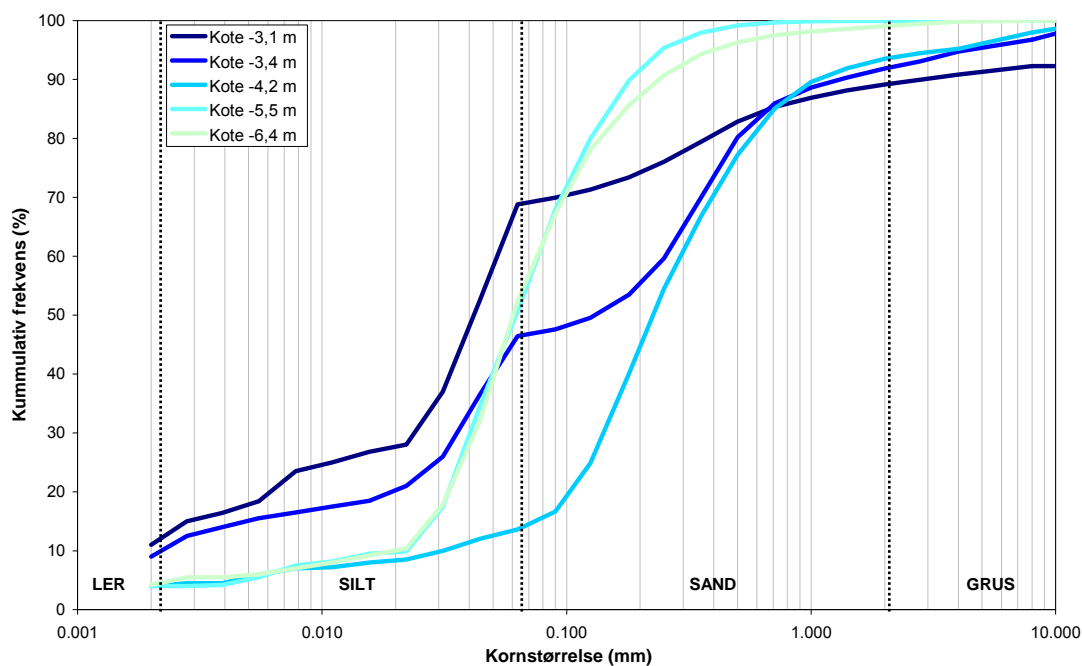
- At mange mikroorganismer ikke kan trænge ind i de finkornede lerlag som følge af porestørrelses begrænsninger.

Situationen er tilsyneladende noget mere kompleks ved Nørre Åby, idet der her også mobiliseres arsen og jern i lerlaget (jf. figur 5.19 og 5.20), blot i væsentligt lavere koncentrationer end i sandmagasinerne. Der er således ved Nørre Åby tilsyneladende mulighed for at nogle mikroorganismer kan trænge ind i lerlag og skabe jernreduktion.

Høje koncentrationer af acetat og lave koncentrationer af arsen og jern i den øvre del af det leret indikerer dog, at der særligt på grænsen mod sandlaget sker en begrænset omsætning af organisk materiale i leret, hvilket giver mulighed for diffusion af let omsætteligt organisk materiale (acetat) til sandmagasinet

og en følgende frigivelse af arsen til grundvandet ved reduktion af arsenholdige jernoxider.

At der dybere i den prøvetagede del af leret ses en tendens til et stigende arsenindhold i porevandet, skyldes formentlig, at andelen af ler er mindre i denne del af formationen (jf. figur 5.21), hvorfor der formentlig her er bedre mulighed for at mikroorganismer kan omsætte det tilgængelige organiske materiale (McMahon, 2008). Dette afspejles også i et lavere niveau for acetatindholdet i denne del af leret (jf. figur 5.18).



Figur 5.21 Kornstørrelsesfordeling i fem sedimentprøver fra kernerne udtaget i intervallet kote -3 m til kote -7,5 m.

5.3.8 En model for dannelse af arsen ved Nørre Åby

På baggrund af ovenstående iagttagelser kan der opstilles følgende konceptuelle model for hydrauliske og geokemiske processers betydning for koncentrationen af arsen i de øvre sandlag, hvorfra der oppumpes grundvand ved Nørre Åby.

Koncentrationen af arsen i grundvandet i disse relativt tynde sandmagasiner er bestemt af:

- (v) en diffusiv transport af organisk materiale (eksempelvis acetat og format) ind i sandlagene,
- (vi) en reduktiv opløsning af arsenholdige jernoxider og hermed frigivelse af arsen,

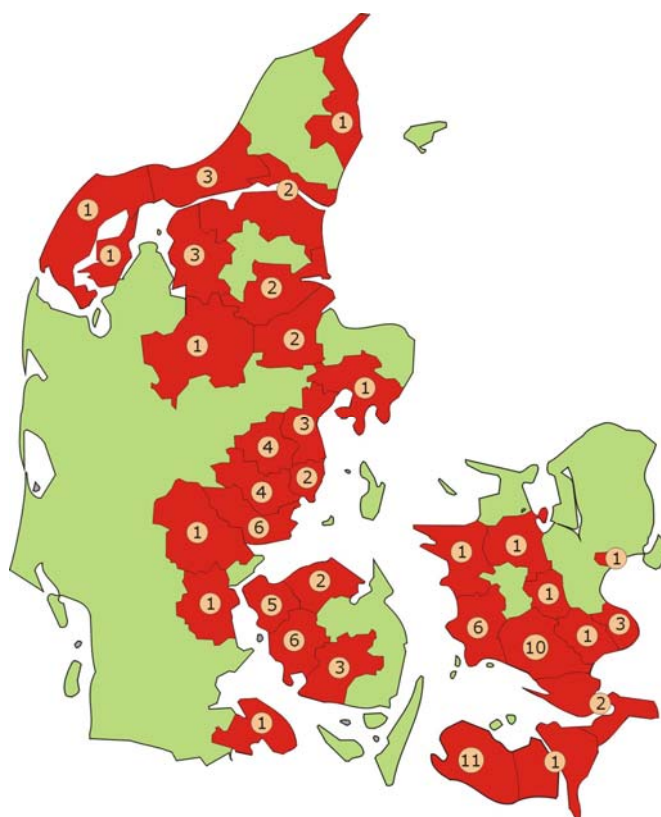
- (vii) en relativt høj reaktivitet af organisk materiale i de unge, Kvartære aflejringer sammenlignet med dybere i lagfølgen, eller en anden sammensætning af de Kvartære sedimenter,
- (viii) grundvandets advektive transporthastighed samt
- (v) koncentrationen af arsen i det infiltrerende grundvand.

6 Modeller for arsen i dansk grundvand

6.1 Løsningsmodeller baseret på en ressourcevurdering

Koncentrationer af arsen over grænseværdien i drikkevandet kan som tidligere omtalt enten afhjælpes ved en ændret udnyttelse af grundvandsressourcen eller ved indførelse af passende vandrensningsteknikker på vandværker. Med det formål at udpege områder i landet, hvor det kan komme på tale at foretage fornyede ressourcevurderinger med henblik på en reduktion af råvands indhold af arsen, er der foretaget en kortlægning af vandværker, hvorfra der de seneste år er leveret drikkevand med koncentrationer af arsen over $5 \mu\text{g/l}$. Det bedste datagrundlag for en sådan udpegning er de af kommunerne godkendte og indberettede data til den Fælles Offentlige Database for Drikkevand, der findes på GEUS.

Ifølge gældende regler skal vandværker, der årligt indvinder over 35.000 m^3 råvand, mindst hver tredje år udtage én vandprøve til analyse for drikkevandets indhold af arsen. De seneste år 2006, 2007 og 2008 er derfor benyttet i denne analyse, idet disse data indeholder oplysninger for en periode, hvor de fleste vandværker har udtaget mindst én prøve.



Figur 6.1 Fordelingen af kommuner der for perioden 2006-2008 har rapporteret om overskridelser af grænseværdien på 5 µg/l for arsen i drikkevand ved afgang fra vandværker. Tallene angiver antal vandværker med overskridelser i de enkelte kommuner.

Fordelingen af overskridelser fremgår af figur 6.1. Ifølge denne opgørelse var der i perioden 2006 til 2008 i alt 93 vandværker, fordelt i 35 kommuner, der havde mindst én overskridelse over 5 µg/l i drikkevandet ved afgang fra værket. Af de 93 vandværker havde drikkevandets indhold af arsen fra i alt 35 vandværker i mindst ét tilfælde været over 10 µg/l.

Det skal understreges, at vandværker i det benyttede udtræk kan have midlertidig dispensation for overskridelsen af grænseværdien for arsen i drikkevandet. Da datagrundlaget dækker perioden tilbage til 2006, er det også muligt, at nogle af vandværkerne i mellemtiden har fundet løsninger på problemet. Fordelingen i figur 6.1, kan således alene tjene det formål, at udpege områder i landet, hvor der kan være et behov for at foretage fornyede vurderinger af grundvandsressourcen med henblik på at opnå en reduktion af oppumpet grundvands naturlige indhold af arsen.

Med udgangspunkt i ovennævnte liste med 93 vandværker har By- og Landskabsstyrelsen den 7. maj 2009 skrevet til de 35 kommuner og bedt dem redegøre for overskridelserne. Efter en gennemgang af svarene, og opfølgende telefonsamtaler med udvalgte kommuner, konstaterede By- og Landskabsstyrelsen,

at i alt 11 vandværker beliggende i syv kommuner leverer vand, som indeholder mere end 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ arsen. Det blev af By- og Landskabsstyrelsen valgt at fokusere på overskridelser større end 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ i de seneste vandanalyser fra vandværkerne.

Med udgangspunkt i listen med de 93 vandværker, figur 6.1, kan landet overordnet inddeles i tre hydrogeologiske situationer med indvinding af grundvand med høje koncentrationer af arsen fra:

- Kalkmagasiner.
- Relativt tynde, sandede smeltevandslag i glaciale sedimenter.
- Dybe, begravede erosionsdale.

Indvinding af råvand fra kalkmagasinerne med forhøjede indhold af arsen, foretages følgende steder i landet: På Lolland og Falster, i Sydsjælland og i området omkring Limfjorden.

Indvinding af råvand fra relativt tynde, sandede smeltevandslag foretages på Vestsjælland, på Vestfyn og i Østjylland.

Indvinding af dybe, begravede dale foretages i Østjylland og muligvis på Vestsjælland.

Det er ikke her muligt at fremkomme med specifikke løsninger de enkelte steder i landet, og lokale løsningsmodeller må baseres på lokale undersøgelser af forholdene ved vandværkerne. Formålet her er at komme med nogle generelle forslag til undersøgelsesstrategier, der kan følges i sådanne undersøgelser.

6.1.1 Arsen i kalkmagasiner

Der er ikke i dette projekt gennemført undersøgelser af forholdene vedrørende arsen i kalkmagasiner, og følgende konklusioner og anbefalinger er derfor baseret på en netop afsluttet rapport "Arsen i kalkmagasiner i Danmark" (Kjøller et al., 2009). Der er i denne rapport opstillet en konceptuel model for dannelse og fordeling af arsen i kalkmagasiner. Denne vil ikke blive gennemgået detaljeret her, idet der i stedet henvises til rapporten, men hovedkonklusionerne vil blive fremhævet.

Detaljerede feltundersøgelser af forekomst og fordeling af arsen i et kalk-magasin ved Køge har vist, at arsen her frigøres fra sedimenterne i den øvre del af kalkmagasinet. Den væsentligste kilde til arsen er her jernoxider, der er blevet reduceret i den øvre del af kalkmagasinerne, og reduktionen sker som følge af oxidation af organisk materiale, der udvaskes fra de glacielle dæklag. I Køge Ådal udgøres dæklagene af glacielle sedimenter og smeltevands-sedimenter samt postglacielle enheder af eksempelvis tørv. Den oprindelige, primære kilde til arsen har sandsynligvis været sulfider som pyrit, men disse er tidligere blevet oxideret, og arsen er nu bundet i jernoxider som en sekundær kilde. Det kan ikke udelukkes, at pyrit nogle steder i kalkmagasinerne er en væsentlig kilde til arsen til grundvandet, men hvor dette er tilfældet, vil de dannede koncentrationer af arsen sandsynligvis være relativt lave.

Om reduktion af jernoxider eller oxidation af pyrit er kilden til arsen, kan vurderes ud fra vandets almene redoxforhold, især ud fra koncentrationer af opløst, reduceret jern, der vil være relativt højt ved reduktiv opløsning af jern-oxider, eller koncentrationen af sulfat, der vil være relativt høj ved oxidation af pyrit.

Hvis arsen frigives fra dæklag over kalken, eller i den øvre del af selve kalkmagasinet, vil udbredelsen af arsen i grundvandsmagasinet være betinget af hvor dybt dette infiltrerende grundvand med arsen trækkes ned i kalkmagasinet. Derudover vil tilbageholdelse af arsen i magasinet ved sorption til kalcitminerale også spille en rolle. Nye undersøgelser har vist, at sorption af arsen til overfladen af kalcitminerale under ligevægtsbetingelser helt overvejende er betinget af redoxforholdene i grundvandsmagasinet, idet As(V) bindes stærkt til kalcit, mens As(III) stort set ikke bindes til dette mineral (Sø et al., 2008).

Alt andet lige vil dette betyde, at hvor der i et kalkmagasin oppumpes grundvand fra dybe sprækkezoner i hydraulisk kontakt med den mere højtliggende del af kalken, kan arsen i form af As(III) trækkes ned i magasinet til en indvindingspumpe. Dette synes eksempelvis at være tilfælde visse steder på den nordlige del af Lolland, hvor der i Skrivekridtet er påvist stort set jævnt fordelt høje koncentrationer af arsen i pumpeboringer (Storstøms Amt, 2006).

I områder med forhøjede koncentrationer af arsen i den øvre del af et kalk-magasin kan der muligvis lokaliseres dybere, produktionszoner med lave koncentrationer af arsen. Dette vil være tilfældet hvis der optræder horison-tale, vandstands-

lag i kalken, og såfremt grundvandsdannelsen til de dybere lag foregår i områder, hvor der ikke tilføres arsen i de terrænnære lag.

Konklusionen med hensyn til en hydrogeologisk undersøgelsesstrategi i kalkmagasiner i områder med forhøjede koncentrationer af arsen må derfor være, at undersøge dybere dele af grundvandsmagasinet, og kortlægge de grundvandskemiske forhold i dybe opsprækkede zoner i kalken. Der bør også undersøges, om der er risiko for at en øget infiltration til dybere dele af magasinet vil betyde nedtrængning af arsenholdigt grundvand til de dybere lag i kalken. En risiko ved at benytte denne strategi er, at der kan ske en mobilisering af dybt residualt saltvand, og det må derfor sikres, at dette ikke vil kunne ske.

Såfremt der kan lokaliseres en dyb produktiv zone i kalken, med relativt lave koncentrationer af arsen, men med forhøjede koncentrationer af saltvand, er der mulighed for ved en passende blanding af denne vandtype med ferskt arsenholdigt vand, at opnå en så lav koncentration af arsen i råvandet, at der efter en vandbehandling kan opnås en acceptabel vandkvalitet.

6.1.2 Oppumpning fra tynde sandlag

Resultaterne fra denne undersøgelse har vist, at hvor boringer er filtersat i relativt tynde sandlag, det vil sige med tykkelser under omkring 10 meter, er der, i hvert fald i visse dele af landet, risiko for en oppumpning af råvand med naturligt betinget høje koncentrationer af arsen over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$. Dette er tilfældet, hvor sandede smeltevandssedimenter indeholder arsenholdige jernoxider, og der findes mellemliggende, finkornede sedimenter med reaktivt organisk materiale.

En brugbar hydrogeologisk undersøgelsesstrategi i et sådant område vil derfor være generelt at undgå filtersætning i sandlag, der har mægtigheder under 10 meter. En anden mulighed er at bore så dybt som muligt i de glaciale sedimenter, idet de dybere lag kan indeholde grundvand med lavere koncentrationer af arsen. Som undersøgelsen ved Nørre Åby imidlertid har vist, er det i denne hydrogeologiske situation også muligt, at der i dybe sandlag forekommer forhøjede koncentrationer af saltvand. En løsning på dette er også her en blanding af de to vandtyper, kombineret med en vand-rensning for arsen.

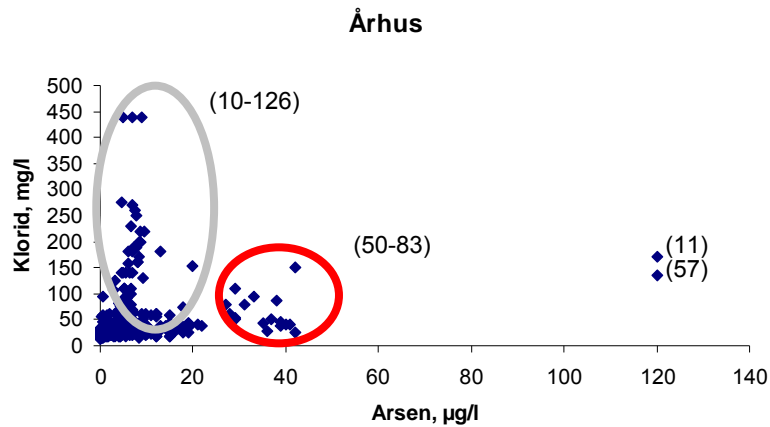
6.1.3 Oppumpning fra dybe, begravede erosionsdale

Som det er blevet påvist i undersøgelser fra det tidligere Århus Amt, optræder der i Østjylland forhøjede koncentrationer af arsen i grundvand fra begravede dale, eroderet i de her underliggende tertiære formationer af marint ler (Århus Amt, 2002). Det er blevet foreslået, at kilden til arsen i disse områder er det tertiære ler, og om dette er tilfældet, eller der også findes kilder i den Kvartære lagserie, kan undersøges ved en udvidet analyse af grundvandskemiske data-sæt fra disse områder. En sådan analyse kan i første tilfælde gennemføres ved en simpel afbildning af koncentrationen af arsen som funktion af dybden af indstrømningszoner, som det er gjort med data fra Fyn i denne undersøgelse, se kapitel 5.

En anden supplerende analysemetode er at afbilde arsen som funktion af andre ioner, der kan tænkes at blive frigjort fra det tertiære ler sammen med arsen; eksempelvis klorid, natrium eller ammonium. Frigivelsesprocessen fra det lavpermeable ler vil i givet fald være diffusion af ionerne fra leret og op i det overliggende ferskvandssystem.

Denne analysemetode er eksempelvis forsøgt benyttet ved et udtræk fra Jupiter-databasen med prøver af råvand fra Atlasbladene 88, 89, 98 og 99 ved Århus by, og prøvernes indhold af arsen og klorid fremgår af figur 6.2.

Boringerne i den markerede røde cirkel i figuren er boringer med forhøjede koncentrationer af arsen mellem 25 og 42 $\mu\text{g}/\text{l}$. Disse boringer har bund af filtrene mellem 50 og 83 m.u.t. med en gennemsnitlig filterbund på 65 m.u.t. Koncentrationerne af klorid i disse vandprøver varierer mellem få mg/l til omkring 150 mg/l. Hvor der er høje koncentrationer af klorid, kombineret med en dyb filtersætning i en dyb, eroderet dal, er der mulighed for at det tertiære ler er kilden til grundvandets indhold af arsen.



Figur 6.2 Koncentrationer af arsen og klorid i Jupiter database med prøver af råvand fra Atlasbladene 88, 89, 98 og 99. I alt 477 analyser. Tal i parenteser angiver bund af filter i boringerne i meter under terræn.

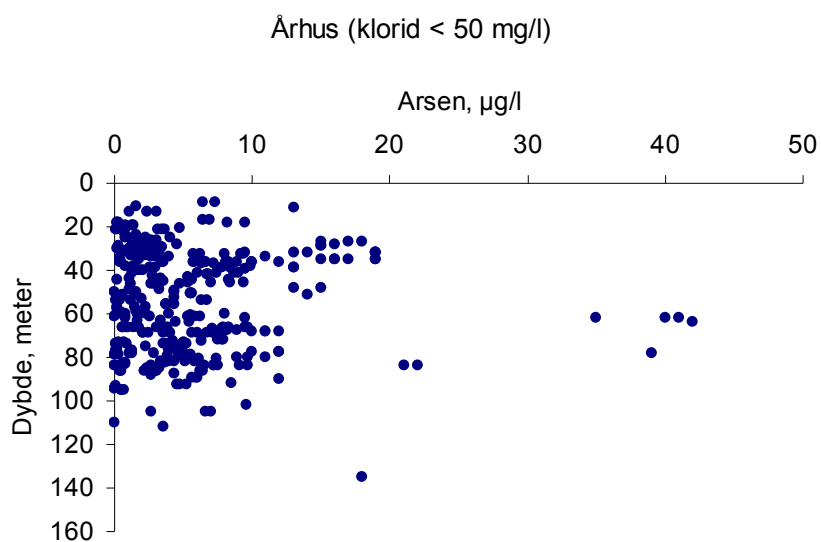
Den anden population af data markeret med den grå cirkel i figur 6.2, er boringer med en koncentration af klorid over 50 mg/l, og en koncentration af arsen under 20 $\mu\text{g/l}$. En analyse af denne del af datasættet viser, at der her forekommer forhøjede koncentrationer af klorid mellem 50 og 440 mg/l fra dybder under 50 m.u.t., og disse vandprøver indeholder koncentrationer af arsen mellem 0 og 10 $\mu\text{g/l}$. Der ses således også tegn på grundvand der er påvirket af diffusion fra det tertiære ler, men hvor den resulterende koncentration af arsen er relativt lav.

En afbildning af råvandets indhold af arsen som funktion af dybden, hvor alle data med kloridindhold over 50 mg/l er frasorteret, fremgår af figur 6.3. Det ses i denne figur, at der i Århus området forekommer grundvand med koncentrationer af arsen over 5 $\mu\text{g/l}$ og klorid under 50 mg/l i dybder fra få meter under terræn og til dybder af op til 140 m.u.t. Dette tyder på, at kilden til grundvandets indhold af arsen i hvert fald i nogle tilfælde skal findes i de Kvartære sedimenter.

De meget høje koncentrationer af arsen, på omkring 120 $\mu\text{g/l}$ i figur 6.2 findes i oppumpet grundvand fra boringer, der indeholder klorid i koncentrationer mellem 134 og 170 mg/l, men med bund af filterindtagene på henholdsvis 57 m.u.t. og 11 m.u.t. I den mest overfladenære af disse boringer, er kilden til de forhøjede kloridkoncentrationer sandsynligvis vejsalt, og ikke det tertiære ler.

Man kan spørge, hvorfor der i visse områder med underliggende tertiære marine formationer forekommer forhøjede koncentrationer af arsen sammen med forhøjede koncentrationer af klorid, natrium og ammonium, mens dette

ikke er tilfældet i andre områder? En hypotese, der kan forklare denne forskel i grundvandskemi, er forbundet med tidligere oxidation af de tertiære ler-bjergarter under den tektoniske hævnning i Neogen (Japsen et al 2002). Hvor leret er blevet hævet, og har dannet en tidligere terrænoverflade, må der have forekommet en oxidation af sulfidminerale (pyrit), der har været det primære arsenholdige mineral i disse bjergarter. Der er herved dannet en oxideret, øvre del af disse lerforekomster, hvor arsen er frigjort fra sulfider og sekundært bundet i jernoxider. Hvis der efterfølgende i Kvartærperioden forekommer en dyb, glacial erosion i det tertiære ler, dannes der områder med tertiært ler uden en øvre, oxideret zone med arsenholdige jernoxider.



Figur 6.3 Koncentrationer af arsen som funktion af dybde i 390 analyser af råvand fra Jupiter databasen. Atlasbladene 88, 89, 98 og 99.

Hvor der findes en øvre, oxideret zone med arsenholdige jernoxider, vil disse blive reduceret af organisk materiale, og arsen transporteret ud fra formationen sammen med andre ioner fra leret, såsom klorid, natrium og ammonium. Hvor den oxiderede zone er borteroderet, eller aldrig har været dannet, er den primære kilde til arsen sulfider, men da disse er stabile i et reduceret grundvandsmagasin, bliver der ikke frigjort arsen af betydning til magasinet. Der kan eventuelt forekomme en reduktion af arsenholdige jernoxider i selve sandmagasinerne, med organisk materiale der diffunderer ud fra det underliggende ler.

I områder, hvor der er en risiko for et bidrag af arsenholdigt grundvand fra underliggende tertiært ler, vil det alt andet lige være hensigtsmæssigt at filtersætte borer i den øvre del af de dybe, begravede sandmagasiner, så langt væk fra det marine ler som muligt.

7 Konklusioner

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

- I den etablerede landsdækkende projektdatabase, med oplysninger om arsen i grundvand fra 4833 filterindtag, indeholder 17 % af prøverne en koncentration af arsen over 5 $\mu\text{g/l}$. I alt 10 % af prøverne indeholder arsen i koncentrationer mellem 5 og 10 $\mu\text{g/l}$, 5 % af prøverne af råvandet indeholder arsen i koncentrationer mellem 10 og 20 $\mu\text{g/l}$, 1 % indeholder mellem 20 og 30 $\mu\text{g/l}$ og i 1 % af prøverne er koncentrationen over 30 $\mu\text{g/l}$.
- De højeste koncentrationer af arsen forekommer i magasintyper, hvor den dominerende bjergart er kalk, smeltevandssand og -grus samt mere blandede moræneaflejringer. Arsen forekommer typisk i reducerede vandtyper uden opløst ilt, med lave koncentrationer af nitrat og med opløst reduceret jern og mangan i råvandet.
- For grundvandsmagasiner af betegnelsen "kalk" i databasen forekommer der en markant geografisk fordeling, der viser højere arsenindhold i kalkmagasiner i Sydsjælland og Nordlolland. På landsplan indeholder 14 % af råvandsprøver fra kalk en koncentration af arsen over 5 $\mu\text{g/l}$. I alt 7 % af prøverne af råvand indeholder arsen i koncentrationer mellem 5 og 10 $\mu\text{g/l}$, 4 % en koncentration mellem 10 og 20 $\mu\text{g/l}$, 2 % af tilfældene er koncentrationen mellem 20 og 30 $\mu\text{g/l}$, og 1 % indeholder over 30 $\mu\text{g/l}$.
- For grundvandsmagasiner med betegnelsen sand/grus i databasen forekommer der en markant geografisk fordeling, der viser højere arsenindhold i magasiner på Lolland, på Vestsjælland, på Vestfyn og i Østjylland. På landsplan indeholder 22 % af råvandsprøver fra sand/grus magasiner koncentrationer af arsen over 5 $\mu\text{g/l}$. I alt 14 % af prøverne af råvand indeholder arsen i koncentrationer mellem 5 og 10 $\mu\text{g/l}$, 6 % en koncentration mellem 10 og 20 $\mu\text{g/l}$, 1 % af tilfældene er

koncentrationen mellem 20 og 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ og 1 % indeholder over 30 $\mu\text{g}/\text{l}$.

- For grundvandsmagasiner med betegnelsen moræne i databasen forekommer der en fordeling med de højeste koncentrationer på Vestsjælland og på Vestfyn. På landsplan indeholder 19 % af råvandsprøver fra denne type grundvandsmagasin koncentrationer af arsen over 5 $\mu\text{g}/\text{l}$. I alt 11 % af prøverne af råvand indeholder arsen i koncentrationer mellem 5 og 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, 5 % en koncentration mellem 10 og 20 $\mu\text{g}/\text{l}$, 3 % af tilfældene er koncentrationen mellem 20 og 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ og 0 % indeholder over 30 $\mu\text{g}/\text{l}$.
- En gennemgang af den internationale litteratur har vist, at arsen-holdige jernoxider oftest er den dominerende, naturlige kilde til arsen i grundvand. Arsen frigives ved en reduktiv opløsning af jernoxiderne, hvorved arsen frigives til grundvandet. Denne redoxproces foregår ofte ved oxidation af organisk materiale i sedimenterne. En anden mulig kilde til arsen i grundvandsmagasiner er ved en oxidation af sulfidminerale, såsom pyrit, der ofte indeholder mindre koncentrationer af arsen. Dette synes imidlertid ikke at være udbredt i det danske område.
- En analyse af fordelingen af arsen i grundvandet på hele Fyn har vist, at høje koncentrationer af arsen her især optræder i reduceret grundvand i relativt terrænnære, tynde sandlag.
- På den undersøgte feltlokalitet ved Nørre Åby på Vestfyn er der påvist koncentrationer af arsen på mellem 50 og 60 $\mu\text{g}/\text{l}$ i relativt tynde sandlag tæt på terræn, mens der i dybere sandlag typisk er koncentrationer af arsen under 5 $\mu\text{g}/\text{l}$.
- Såvel i områder med grundvandsmagasiner i kalk som i sandede sedimenter vil det fra større dybder visse steder være muligt at oppumpe grundvand med lavere koncentrationer af arsen. Specifikke, hydrogeologiske undersøgelser må ved de enkelte vandværker afgøre, om dette er en mulighed.
- Såfremt der er lave koncentrationer af arsen i dybere enheder af grundvandsmagasinerne, men høje koncentrationer af saltvand, kan der muligvis opnås en tilfredsstillende råvandskvalitet ved en passende blanding af de to vandtyper.

8 Referencer

- Adriano, D., C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer-Verlag, 533 sider.
- Ahrentzen, P., Bull, N., Christiansen, B., N., Heller, E., Klitten, K., Printzlau, E., Søndergaard, V., Brix, B., Andersen, S. og Jørck, M., 1987. Geo-fysik og råstøfkortlægning. Nummer 5 i Råstofkontorets kortlægnings-serie. Skov- og Naturstyrelsen, Miljøministeriet.
- Andersen, M., S., Larsen, F. og Postma, D., 2001. Pyrite oxidation in unsaturated aquifer sediments. Reaction stoichiometry and rate of oxidation. Environ. Sci. Technol., 34, 4074-4079.
- Appelo, C., A., J. og Postma, D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd udgave, A.A.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.
- Berg, M., Tran, H., C., Nguyen, T., C., Pham, H., V., Schertenleib, R., Giger, W., 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. Env. Science and Tech. 35, 21, 2621-2626.
- BGS Technical Report, 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. British Geological Survey, Vol. 1-4.
- 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.
- Christiansen, A., V., Auken, E., og Sørensen, K., 2006. *Groundwater Geophysics, a tool for hydrogeology*, chapter 6 - The transient electromagnetic method, (pp. 179-225). Springer, Berlin, Heidelberg.
- 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 Geo-chemistry, Reviews in Mineralogy Vol. 23*, ed. Hochella, M.F. og White, A.F. Mineralogical Soc.of America, 603 sider.
- DGU, 1979. *Hydrogeologisk Kortlægning - Fyns Amtskommune, Vandforsyningsplanlægning. Delrapport 3*.
- Dixit, S. og Hering, J., 2003. Composition of Arsenic (V) and Arsenic (III) Sorption ontp 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.
- Erickson, M., L. og Barnes, R., J., 2005a. Glacial Sediment Causing Regional-Scale Elevated Arsenic in Drinking Water. *Ground Water*, Vol. 43, 796-805.
- Erickson, M., L. og Barnes, R.,J., 2005b. Well charateristics influencing arsenic concentrations in groundwater. *Water Research*, 39, 4029-4039.

- Erickson, M., L. og Barnes, R., J., 2005c. Arsenic concentrations variability in public water system wells in Minnesota, USA. *Applied Geochemistry*, 21, 305-317.
- 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.
- Fyns Amt, 1997. Kortlægning af Grundvandsressourcen. Forslag til udpegning af områder med særlige drikkevandsinteresser. Maj 1997
- Fyns Amt, 2003. Grundvand 2002. Vandmiljøovervågning. Miljø- og Arealafdelingen, Fyns Amt.
- Geofysiksamarbejdet, 2002. Vejledning i udførelse af TEM målinger. Geofysisk Afdeling, Geologisk Institut, Aarhus Universitet.
- Geus, 1994. Danske aflejrings sporelement indhold. DGU Data-dokumentation Nr. 7.
- 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. TransICHE*, 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.
- Gram, M., 2007. Styrende hydrauliske og geokemiske processer for forekomsten af arsen i Danske grundvandsmagasiner. Eksamensprojekt. Institut for Miljø & Ressourcer. Danmarks Tekniske Universitet.
- Grim, R., E., 1968. *Clay Mineralogy*, 2 udgave, McGraw-Hill Book Co., New York, 596 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.
- Houmark-Nielsen, M., 1987. Pleistocene Stratigraphy and Glacial History of the Central Part of Denmark, volume 36. Bull. Geolo. Soc. Denmark.
- Houmark-Nielsen, M., Knudsen, K., L., & Noe-Nygård, N., 2006. In: Larsen G. (ed.), Naturen i Danmark - Geologien, chapter 13 - Istider og Mellemistider, (pp. 255-295). Gyldendal, 1 edition.
- 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.
- 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
- Jenne, E., A., 1977. Trace element sorption by sediments and soils sites and processes, 425-553, I W. Chappel og K. Peterson (ed.) Molybdenum in the environment. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Jessen, S., Larsen, F., Vidkjær, M., Arvin. E. og Mosbæk, H., 2005. Rensning af arsen i en traditionel vandbehandling på vandværker Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 7 2005
- Knudsen, C., 1999. Nikkel i grundvand. Danmarks Geologiske Undersøgelse. Rapport 1999/57.
- Kjøller, C., Larsen, F., Sø, H.,U. og Postma, D., 2009. Arsen i kalkmagasiner i Danmark. GEUS rapport 2009/58. www.geus/publikationer.dk.
- Larsen, G., 2002. Fyn og Øerne, Geologisk set. Geografiforlaget.

- Larsen C., L. og Larsen, F., 2003. Arsen i danske sedimenter og grundvand. *Vand & Jord*. 10. Årgang, december 2003, 147-151.
- 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.
- 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.
- McMahon, P., B., 2001. Aquifer/aquitard interfaces: Mixing zones that enhance biogeochemical reactions, *Hydrogeology Journal*, 9, 34-43.
- McMahon, P., B. og Chapelle, F., H., 1991. Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry. *Nature*, 349, 233-235.

- McMahon, P.,B. og Chapelle, F., H., 2008. Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*, 46, 259-271.
- 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 Korfiatism, 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.
- Miljøcenter Odense, 2007. Boringsregistreringer Nr. Åby. December 2007. Udarbejdet af Grontmij |Carl Bro.
- Miljøcenter Odense, 2008. Nr. Åby indsatsområde. Trin 1 kortlægning. Udarbejdet af Orbicon. Marts 2008.
- Milthers, K., 1940. Beskrivelse til geologisk ort over Danmark (i maalestok-1:100,000). C.A. Reitzel forlag.
- Murray, A., S. og Wintle, A., G., 2000. Luminiscence dating of quartz using a single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements*, 32, 57-53.
- Nygaard, E et al., 1991. Grundvand. Overvågning og Problemer. DGU Serie D Nr. 8.
- 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.
- Pierce. M., L. og Moore, C., B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16, 1247-1253.

- Postma, D. og Jakobsen, R., 1996. Redox zonation; Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄²⁻ 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. <http://www.blst.dk/Publikationer/2009/>
- Reynolds, J., M., 2002. An Introduction to Applied and Environmental Geophysics. Wiley.
- Roman-Ross G., Cuello, G., J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, 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.
- Roskilde Amt, 2005. Arsen i grundvand og drikkevand i Roskilde Amt. Udarbejdet af Watertech as.
- 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.
- Smed, P., 1962: Studier over den fynske øguppes glacielle landskabsformer. Meddelelser fra Dansk Geologisk Forening 15. 1-74.
- 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.

Sø, H., U., Postma, D., Jakobsen, R. og Larsen, F., 2008. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmo-chimica Acta* 72, 5871–5884.

Vestsjællands Amt, 2005. Svinninge-Tornved kortlægningsområde, fase 1. Indsamling og sammenstilling af eksisterende viden. Trin 3 – opstilling af aktuel tolkningsmodel. Udarbejdet af COWI.

Vestsjællands Amt, 2006. Hvidebæk kortlægningsområde, fase 1. Hoved-rapport. Trin 3 – opstilling af aktuel tolkningsmodel. Udarbejdet af COWI.

Welch, A., H. og Stollenwerk, K., G., 2002. Arsenic in Groundwater. *Geochemistry and Occurrence*. Springer, 475 sider.

Århus Amt, 2002. Arsen i grundvandet. Et fænomen i de tertiære begravede dale ?. Baggrundsrapport.

Århus Amt, 2004a. Notat om arsen i grundvandet i Århus Amt. Opdatering april 2004. J.nr. 8-56-35-0002-02. Dateret 13.04.2006

Århus Amt, 2004b. Redegørelse for grundvandsressourcerne i Århus Nord-området.

Århus Amt, 2006a. Notat om arsen i grundvandet i Århus Amt. Opdatering marts 2006. J.nr. 8-56-3-6-04. Dateret 15.05.2006.

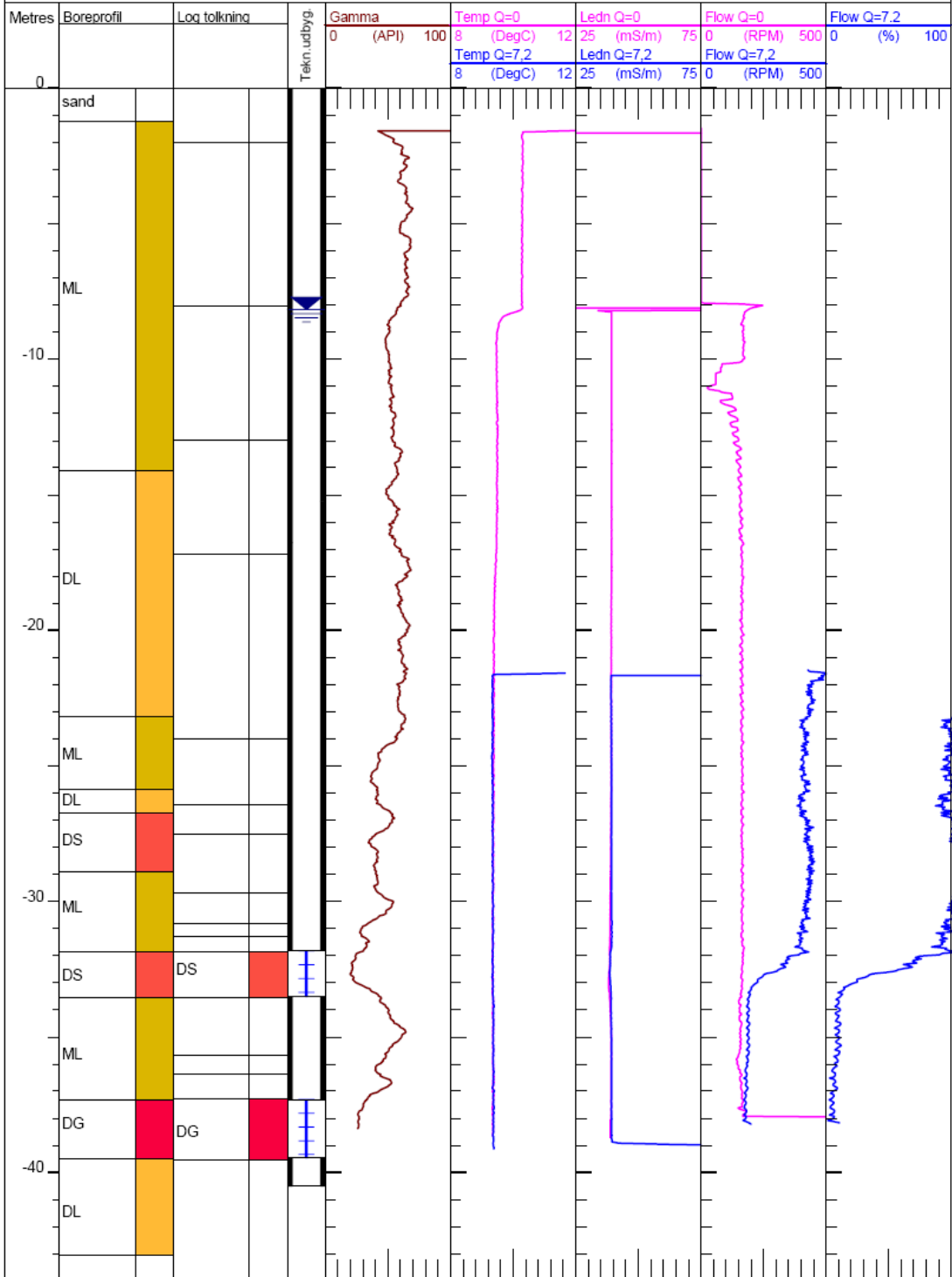
Århus Amt, 2006b. Redegørelse for grundvandsressourcerne i Århus Syd-området.

BILAG 1

Resultater af borehulslogging i boring 135.1098,
boring 135.264 og boring 135.926

Well Name: 135.264
 Location: Nørre Aaby
 Reference: Terræn (kote +24 m)

Logging udført den 15. maj 2007 af GEUS v/Per Jensen

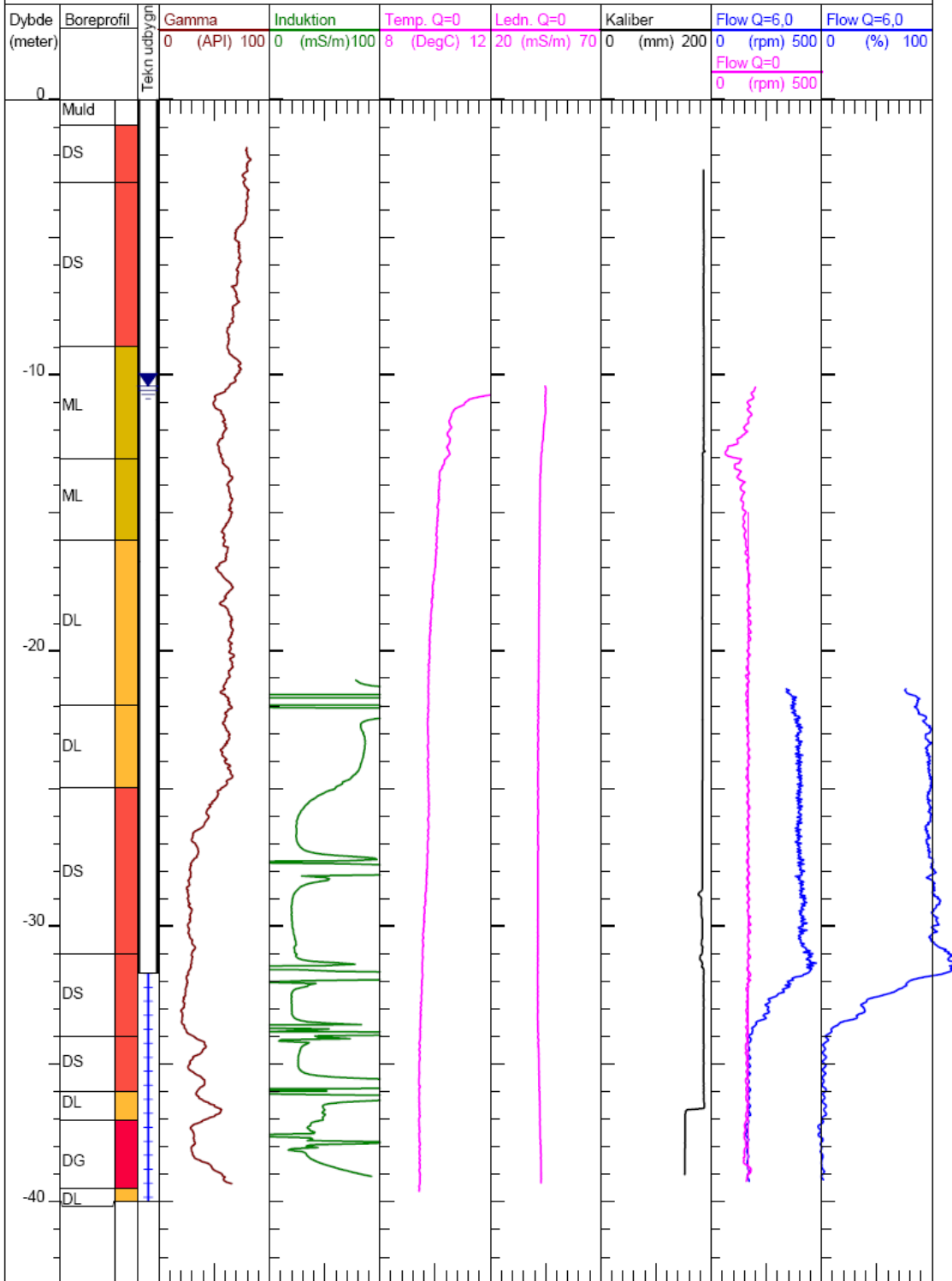


Well Name: 135.926

Location: Nørre Aaby Vandværk

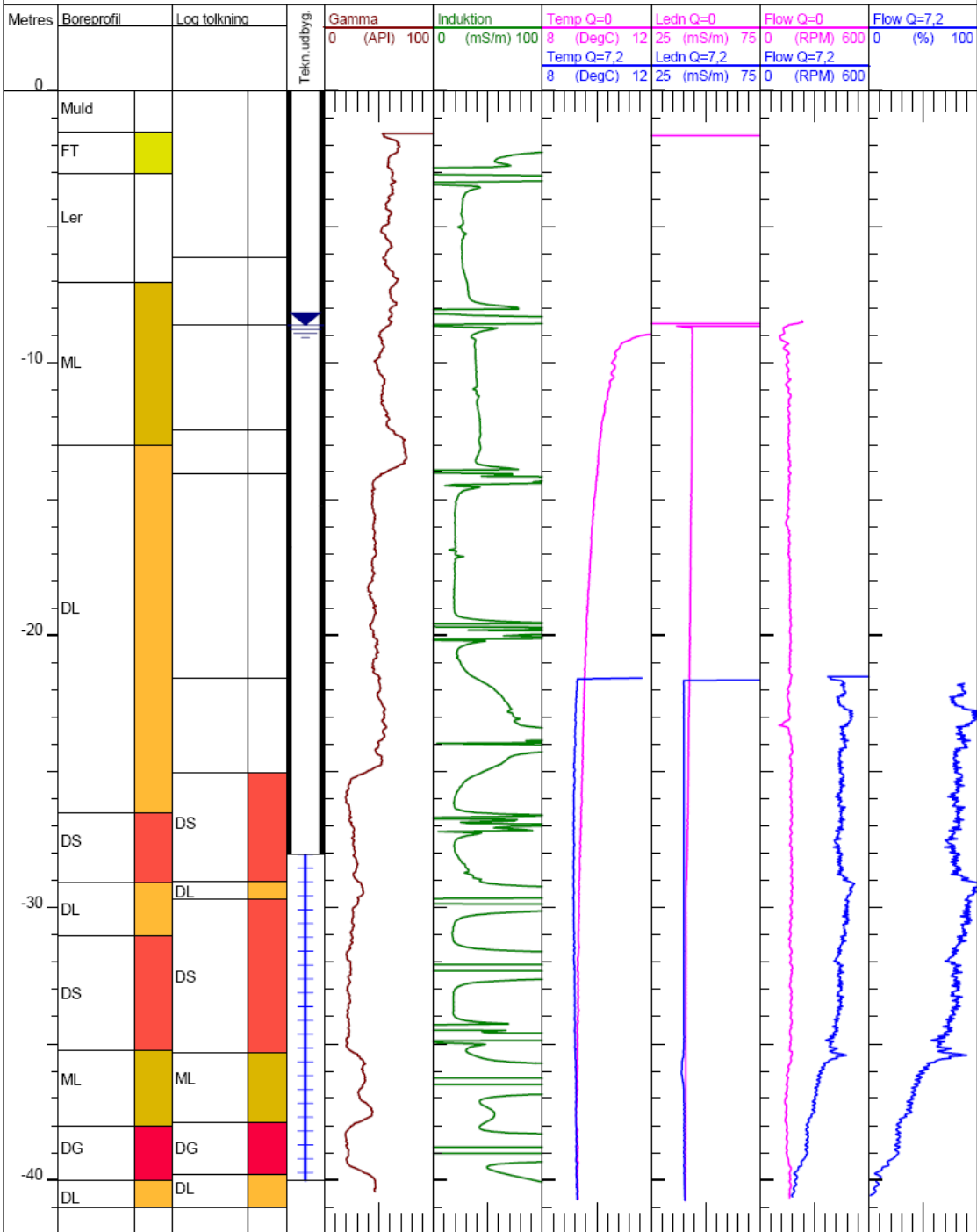
Reference: Terræn (kote +24 m)

Logging udført den 20. juni 2007 af GEUS v/Per Jensen



Well Name: 135.1098
 Location: Nørre Aaby
 Reference: Terræn (kote +25)

Logging udført af GEUS 14. maj 2007 v/Per Jensen



BILAG 2

Resultater af vandkemiske analyser

Boring 135.1480

Porevandsprøver - Multilevelsampler

Arsenanalyser


Dato: 27.03.200			Kationer								Anioner				Arsen			C forbindelser	
Filte	Dybde	Kote	pH	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	Mn	Alk	Cl	NO3	SO4	(tot)	(III)	(V)	TOC	CH4
	mut	meter		mg/l								µg/l			mg/l				
F13	24,66	1,14	7,2	76,4	13,6	19,3	4,1	0,905	1,4	0,361	334	20,3	<0,05	9,8	48,55			1,1	
F12	25,11	0,69	7,2	79,1	14,3	18,7	4,3	1,032	1,3	0,367	338	20,3	<0,05	11,3	47,84			3,1	
F11	25,46	0,34	7,2	76,6	12,9	16,9	4,0	0,960	1,3	0,375	320	19,5	<0,05	15,6	48,71			2,3	
F10	26,16	-0,36	7,2	76,2	13,4	16,0	3,9	0,961	1,3	0,363	327	19,7	<0,05	14,6	51,03			3,3	
F9	27,06	-1,26	7,3	78,1	12,6	16,0	4,0	0,936	1,3	0,373	313	19,4	<0,05	16,9	51,96			1,2	
F8	27,46		7,3	76,7	12,4	16,0	3,9	0,998	1,3	0,369	331	19,7	<0,05	16,0	52,4			1,8	
F7	27,86	-2,06	7,2	76,9	12,2	16,4	3,9	0,915	1,2	0,389	315	19,0	<0,05	18,0	50,05			2,3	
F6	36,66	-10,9	7,2	76,0	12,5	16,5	3,8	0,905	1,2	0,359	320	20,5	<0,05	15,2	46,39			2,3	
F5	38,06	-12,3	7,3	78,3	13,6	17,0	4,3	0,965	1,3	0,377	330	20,6	0,1	10,8	48,4			2,5	
F4	38,36	-12,6	7,2	78,7	13,0	16,9	4,1	1,073	1,3	0,390	323	19,6	<0,05	15,0	47,6			1,6	
F3	38,91	-13,1	7,2	75,6	12,7	16,5	4,0	0,948	1,3	0,374	323	19,6	<0,05	15,2	49,88			1,8	
F2	39,41	-13,6	7,2	80,1	13,1	17,0	4,3	1,063	1,3	0,385	324	19,5	<0,05	14,9	50,59			1,7	
F1	39,66	-13,9		Tør															

Boring 135.1480

Porevandsprøver - Multilevelsampler

Arsenanalyser

Dato: 15.04.200			Kationer								Anioner				Arsen			C forbindelser	
Filte	Dybde	Kote	pH	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	Mn	Alk	Cl	NO3	SO4	(tot)	(III)	(V)	TOC	CH4
	mut	meter		mg/l								µg/l			mg/l				
F13	24,66	1,14	7,3	82,9	14,49	19,4	4,5	1,135	1,4	0,414	338	20,3	<0,05	10,0	39,5	35,65	3,85	1,5	0,0030
F12	25,11	0,69	7,3	82,1	14,07	18,0	4,4	1,094	1,3	0,400	331	20,3	<0,05	11,2	45,02	41,6	3,42	1,6	0,0025
F11	25,46	0,34	7,3	81,7	13,65	18,2	4,3	1,027	1,1	0,420	332	19,5	<0,05	13,7	36,04	16,17	19,87	1,7	0,0027
F10	26,16	-0,36	7,2	83,6	14,07	17,1	4,4	1,104	1,4	0,393	323	20,1	<0,05	13,0	51,8	47,26	4,54	1,4	0,0027
F9	27,06	-1,26	7,2	81,8	13,02	17,0	4,3	1,027	1,3	0,400	328	19,7	<0,05	15,2	51,59	46,39	5,2	1,3	0,0031
F8	27,46		7,3	82,7	13,12	16,8	4,3	1,001	1,5	0,407	317	19,5	<0,05	16,2	46,47	40,09	6,38	1,5	0,0024
F7	27,86	-2,06	7,3	82,3	13,44	18,3	4,3	1,019	1,2	0,423	346	19,4	<0,05	16,6	44,68	33,64	11,04	1,0	0,0032
F6	36,66	-10,9	7,3	81,5	13,65	18,4	4,2	1,073	0,9	0,435	332	20,0	<0,05	14,0	31,13	12,88	18,25	1,8	0,0029
F5	38,06	-12,3	7,2	78,4	13,75	17,3	4,2	0,985	1,2	0,371	333	20,6	<0,05	10,6	53,45	42,37	11,08	1,4	0,0026
F4	38,36	-12,6	7,3	81,2	13,54	18,8	4,3	1,083	0,9	0,420	336	20,2	<0,05	14,4	32,41	14,29	18,12	1,7	0,0020
F3	38,91	-13,1	7,3	80,2	13,65	19,4	4,2	1,094	1,0	0,411	346	20,1	<0,05	14,0	23,2	4,75	18,45	1,7	0,0033
F2	39,41	-13,6	7,4	78,1	13,23	18,6	4,1	1,073	1,4	0,378	328	20,1	<0,05	14,1	22,68	7,92	14,76	2,4	0,0020
F1	39,66	-13,9		Tør															



Miljøministeriet
By- og Landskabsstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

Telefon 72 54 47 00
blst@blst.dk
www.blst.dk