

Fastlæggelse af redoxforhold i grundvand

Ved vurdering af et grundvandsmagasins sårbarhed overfor miljøfremmede stoffer er redoxforholdene af betydning. I forbindelse med amternes sårbarhedskortlægning er der publiceret empiriske metoder til fastlæggelse af redoxforhold. I denne artikel præsenteres den teoretiske baggrund for bestemmelse af, hvilke specier der kan sameksistere i grundvand ved forskellige redoxpotentialer, og i lyset heraf diskuteres de nuværende klassifikationsmetoder.

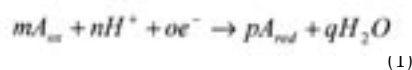
NIELS PETER ARILDSKOV

Reduktions- og oxidationsreaktioner – under et kaldet redoxreaktioner – spiller en stor rolle ved uskadeliggørelse af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand. Fx nedbrydes olie- og benzinstoffer typisk ved oxidation, mens chlorerede opløsningsmidler kan dechloreres ved reduktion.

Teorien bag stabilitetsdiagrammet

Redoxreaktioner indebærer overførsel af elektroner fra en elektrondonor til en elektronacceptor. Mange typer vidt forskellige forbindelser kan fungere som elektrondonorer, mens elektronacceptorerne i jord og grundvand som regel er ilt, nitrat, mangan, jern, sulfat eller kuldioxid. Redoxmiljøet beskrives derfor ud fra den fremherskende elektronacceptor, og man kan fx tale om nitratreducerende forhold eller »nitratzonen«, hvis vandet er påvirket af denne proces. Nøjes man således med at interessere sig for

elektronacceptoren, kan man opskrive en halvreaktion for reduktionen på formen:



Idet A_{red} betegner den reducerede form, og A_{ox} er den oxiderede form af en given specie. Den termodynamiske ligevægtskonstant for halvreaktionen er:

$$K = \frac{[A_{red}]^p [H_2O]^q}{[A_{ox}]^m [H^+]^n [e^-]^o} \quad (2)$$

Idet notationen for aktiviteter er kantede parenteser. pH er som bekendt defineret som:

$$pH \equiv -\log[H^+] \quad (3)$$

hvor H^+ -aktiviteten er en fiktiv regnestørrelse, der kvantificerer en given vandprøves tendens til at afgive H^+ -ioner (protoner), idet en lav pH viser en stor protonaktivitet. Tilsvarende udtrykkes redoxpotentialet ofte ved pe:

$$pe \equiv -\log[e^-] \quad (4)$$

hvor e^- -aktiviteten ligeledes er en fiktiv regne-

størrelse. Høje pe-værdier favoriserer tilstedeværelsen af elektronfattige (oxiderede) specier, mens lave pe-værdier favoriserer eksistensen af elektronrige (reducerede) specier.

Aktiviteten af vand samt faste stoffer er 1,0 pr. definition. Heraf følger, at (2) kan skrives som:

$$\log(K) = p \log[A_{red}] - m \log[A_{ox}] + o(pH) + o(pe) \quad (5)$$

$\log(K)$ er tabellagt for de vigtigste redoxreaktioner, så ud fra (5) kan man altså bestemme forholdet mellem aktiviteterne af den oxiderede og den reducerede form af en given specie ved fastholdt pH og pe. Grundvand har en relativt lav ionstyrke, så fejlen ved at antage molær koncentration lig aktivitet er oftest begrænset. Antager man fx, at sulfat infiltrerer i en koncentration på 0,5 mmol/l (= 48 mg/l) og kun regner med de 3 fremherskende reduktionsprodukter HS^- , H_2S og $S_2O_3^{2-}$, kan man opstille 3 ligninger på formen (5) og har desuden, at:

$$m_{HS^-} + m_{H_2S} + m_{S_2O_3^{2-}} + 2m_{S_2O_3^{2-}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{l} \quad (6)$$

Idet m betegner den molære koncentration (mol/l). Ved at løse disse 4 ligninger med 4 ubekendte kan man nu fx for pH 7 beregne fordelingen mellem de 4 specier ved en given pe-værdi. På tilsvarende vis kan der opstilles ligninger for de øvrige fremherskende elektronacceptorer. De styrende ligninger, som ligger til grund for diagrammet, er gennemgået i boks 1 til 5. De anvendte stabilitetskonstanter ses i tabel 1. Manganoxider forekommer normalt ikke i betydelige mængder i danske grundvandsmagasiner, hvorfor ligninger for manganspecier ikke er medtaget.

Forudsætninger og begrænsninger

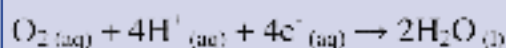
Af praktiske årsager betragtes et statisk system, hvor der fx findes en initialkoncentration af sulfat, men ikke tilføres/fjernes yderligere svovlforbindelser ved lavere redoxpotentialer. Der gøres en række forsimplede antagelser.

Tabel 1. Anvendte stabilitetskonstanter og referencer.

Konstant	$\log(K_a)$	$\log(K_b)$	$\log(K_c)$	$\log(K_d)$	$\log(K_e)$	$\log(K_f)$
Værdi	86,08	28,57	151,2	207,08	119,077	16,4
Reference	/1/	/2/	/3/	/2/	/2/	/3/
Konstant	$\log(K_g)$	$\log(K_h)$	$\log(K_i)$	$\log(K_j)$	$\log(K_k)$	
Værdi	11,3	39,2	33,65	40,8	22,96	
Reference	/3/	/3/	/2/	/3/	/1/	

Boks 1.

Reduktion af opløst ilt



$$\log(K_s) = \log \frac{1}{[O_2][H^+]^4[e^-]^4} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = -\log[O_2] - 4pH + 4pe \Leftrightarrow$$

$$[O_2] = \exp(4pH + 4pe - \log(K_s)) \Leftrightarrow$$

$$m_{O_2} = \exp(4pH + 4pe - 86,08)$$

Indeks _(aq) betegner opløste (aqueous) specier, og _(l) betegner væskeformige (liquid) specier. På tilsvarende vis anvendes indeks _(s) for faste stoffer (solid).

Grundvandet er iltmættet, indtil redoxpotentialet giver anledning til iltreduktion. Mætningskoncentrationen beregnes ud fra Henrys Lov ved 25° C og et atmosfærisk partialtryk på 0,2 atm. Der regnes ikke med iltindhold i gasfasen, og der tilføres ikke yderligere ilt til systemet.

Den totale initialkoncentration af kvælstofspecier svarer til regnvandets nitratkoncentration, der typisk er 3 mg/l. Der tilføres ikke yderligere nitrat til systemet, og der regnes ikke med kvælstoffjernelse, fx ved afgangning af frit kvælstof.

Den maksimale jern(II)-koncentration er 3 mg/l. Denne vil i realiteten være styret af mængden og reaktiviteten af jern(III) (hydr)oxiderne i grundvandsmagasinet og evt. af udfældning af jern(II)sulfider, hvis der forekommer sulfatreduktion.

Den totale initialkoncentration af sulfat er

50 mg/l. Der regnes ikke med tab/tilskud pga. udfældning/opløsning.

CO₂-partialtrykket i gasfasen er 0,03 atm. Der antages ikke at produceres yderligere CO₂ i grundvandsmagasinet eller at udveksles CO₂ med omgivelserne.

Det skal bemærkes, at ovenstående primært har indflydelse på koncentrationsniveauer og kun marginalt på distributionen af de aktuelle specier ved forskellige redoxpotentialer.

Den største begrænsning ved stabilitetsdiagrammet er, at der forudsættes termodynamisk ligevægt i grundvandsmagasinet, hvilket næppe forekommer i praksis. Alligevel er man sjældent langt fra ligevægt i grundvandsmagasiner, hvor der almindeligvis ikke forekommer pludselige betydelige ændringer i grundvandet og sedimentets sammensætning. I diagrammerne anvendes konstanter for 25°

C, der typisk opgives i tabeller. Konstanternes temperaturafhængighed er meget begrænset.

Endelig skal det nævnes, at der ofte er stor uoverensstemmelse mellem målte og beregnede redoxpotentialer, idet de beregnede værdier spreder sig over et langt større interval end de målte. Dette har imidlertid ingen praktisk betydning, så længe man ikke forholder de to størrelser til hinanden.

Grunden til uoverensstemmelserne skal ikke beskrives nærmere her. Der kan henvises til /4/. Det skal blot nævnes, at måling af redoxpotentiale med elektrode generelt er så upålidelig, at metoden stærkt må frarådes.

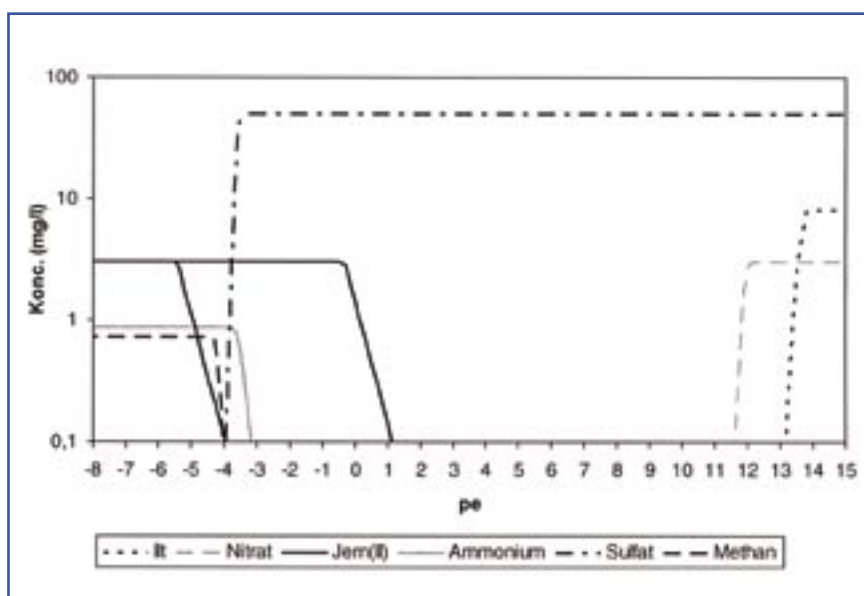
Stabilitetsdiagrammets muligheder

Stabilitetsdiagrammet giver et hurtigt overblik over, hvilke specier og redoxreaktioner der vil forekomme ved forskellige redoxpotentialer. Desuden kan man få en idé om effekten af forskellige pH-værdier. Figur 1 viser et stabilitetsdiagram for pH 7.

Der skal knyttes følgende kommentarer til stabilitetsdiagrammet: Reduktionsproduktet af nitrat er frit kvælstof. Først ved langt lavere redoxpotentiale kan der ske videre reduktion til ammonium. I et »virkeligt« grundvandsmagasin vil størstedelen af kvælstoffet afgasse til den umættede zone. Ved lave redoxpotentialer dannes ammonium således primært ved anaerob nedbrydning af organiske kvælstof forbindelser (aminosyrer). De to kurver for jern(II) repræsenterer reduktion af hhv. den mest reaktive form for jern(III) (hydr)oxid, ferrihydrit (højre), og den mindst reaktive form, goethit (venstre). Ved pH 7 kan jern(II)-dannelse således starte hvor som helst i området $-4 < pe < 1$. Sulfidspecier er ikke medtaget, da disse ikke sameksisterer med opløst jern(II) pga. udfældning af jern(II)sulfider.

Figur 1.

Stabilitetsdiagram for pH 7. Der regnes på et statisk system uden udfældning/opløsning eller udveksling af stof med omgivelserne samt følgende startbetingelser: Grundvand iltmættet, 3 mg NO₃⁻/l, 50 mg SO₄²⁻/l og CO₂-partialtryk 0,03 atm. Herudover regnes der med en maksimal Fe²⁺-koncentration på 3 mg/l. Der anvendes konstanter for 25° C. Bemærk, at y-aksen er logaritmisk.



Boks 2a.

Reduktion af nitrat

$$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{NO}_2^-] - \log[\text{NO}_3^-] + 2\text{pH} + 2\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{NO}_3^-] \exp(\log(K_s) - 2\text{pH} - 2\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{NO}_2^-} = m_{\text{NO}_3^-} \exp(28,57 - 2\text{pH} - 2\text{pe})$$

$$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{10} [\text{e}^-]^8} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{N}_2\text{O}] - \log[\text{NO}_3^-]^2 + 10\text{pH} + 8\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = [\text{NO}_3^-]^2 \exp(\log(K_s) - 10\text{pH} - 8\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{N}_2\text{O}} = [m_{\text{NO}_3^-}]^2 \exp(151,2 - 10\text{pH} - 8\text{pe})$$

$$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{N}_2]}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12} [\text{e}^-]^{10}} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{N}_2] - \log[\text{NO}_3^-]^2 + 12\text{pH} + 10\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{N}_2] = [\text{NO}_3^-]^2 \exp(\log(K_s) - 12\text{pH} - 10\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{N}_2} = [m_{\text{NO}_3^-}]^2 \exp(207,08 - 12\text{pH} - 10\text{pe})$$

Boks 2b.

Reduktion af nitrat

$$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^{10} [\text{e}^-]^8} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{NH}_4^+] - \log[\text{NO}_3^-] + 10\text{pH} + 8\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-] \exp(\log(K_s) - 10\text{pH} - 8\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{NO}_3^-} \exp(19,077 - 10\text{pH} - 8\text{pe})$$

Desuden gælder det, at den totale kvælstofkoncentration er lig med summen af ovenstående N-specier:

$$m_{\text{NO}_3^-} = m_{\text{NO}_2^-} + m_{\text{NO}_2} + 2m_{\text{N}_2\text{O}} + 2m_{\text{N}_2} + m_{\text{NH}_4^+}$$

Nitratkoncentrationer kan nu udregnes af følgende 2. grads ligning:

$$m_{\text{NO}_3^-} = m_{\text{NO}_3^-} ([m_{\text{NO}_3^-}] \exp(\log(K_s) - 2\text{pH} - 2\text{pe}) +$$

$$2[m_{\text{NO}_3^-}]^2 \exp(\log(K_s) - 10\text{pH} - 8\text{pe}) +$$

$$2[m_{\text{NO}_3^-}]^2 \exp(\log(K_s) - 12\text{pH} - 10\text{pe}) +$$

$$[m_{\text{NO}_3^-}] \exp(\log(K_s) - 10\text{pH} - 8\text{pe}))$$

Eller:

$$2(\exp(151,2 - 10\text{pH} - 8\text{pe}) - \exp(207,08 - 12\text{pH} - 10\text{pe})) [m_{\text{NO}_3^-}]^2 +$$

$$(\exp(28,57 - 2\text{pH} - 2\text{pe}) + \exp(19,077 - 10\text{pH} - 8\text{pe})) [m_{\text{NO}_3^-}] -$$

$$m_{\text{NO}_3^-} = 0$$

En pH-ændring har primært effekt på pe-området for jernreduktion. Dette skyldes, at jern(III) (hydr)oxidernes stabilitet aftager væsentligt med pH. En reduktion af pH med en enhed vil således rykke jern(II)-kurverne 3 pe-enheder til højre. Ellers er der ikke den store forskel på distributionen af de enkelte specier i det normale pH-område i grundvand (6 < pH < 8).

Hidtidige klassifikationsmetoder

Miljøstyrelsen udgav i 2000 vejledningen »Zonerings« /5/, hvor der i appendiks e angives forslag til fastlæggelse af grundvandets redoxforhold ud fra koncentrationer af forskellige specier. Disse er gengivet i tabel 2.

Da de mange kriterier giver problemer med at placere en vandtype i en bestemt kategori, er der i /6/ præsenteret et mere praktisk anvendeligt koncept, hvor grundvandets redoxforhold karakteriseres som »oxideret«, »svagt reduceret« eller »reduceret« ud fra primærparametrene nitrat og sulfat, mens totaljern, ammonium, metan og forvittringsindeks anvendes som støtteparametre. Kriterierne er gengivet i tabel 3.

Forvittringsindeks

Overordnet set bør forvittringsindekset ikke anvendes i en redoxklassifikation. Ganske vist danner alle de aktuelle reduktionsprocesser på nær iltreduktion alkalinitet (HCO₃⁻) og bevirker således alt andet lige et lavere indeks, men er vandet fx påvirket af pyritoxidation, forhøjes forvittringsindekset stærkt, hvorimod det eksempelvis mindskes ved ionbytning.

Ilt

Da detektionsgrænsen for iltelektroder generelt ligger omkring 0,5-1 mg/l, giver stabilitetsdiagrammet ikke anledning til indvendinger mod kriterierne i tabel 2 for iltzonen. I tabel 3 inddrages iltet derimod slet ikke med den begrundelse, at iltindhold ofte er »falske« og skyldes forurening i forbindelse med prøvetagning/opbevaring. Dette er korrekt, men det overses fuldstændigt, at hvis der er målt, men ikke detekteret ilt i en prøve, er den med sikkerhed anaerob. »Oxideret« i tabel 3 omfatter således både vand påvirket af iltreduktion og nitratreduktion. I øvrigt kan indhold af fx ammonium eller jern(II) jf. stabilitetsdiagrammet give en god indikation på et falsk iltindhold eller »blandingsvand«.

Nitrat

På grund af det store »redoxspring« ned til det jernreducerende område vil nitratreduktion være fremherskende selv ved lavere nitratkoncentrationer end 1 mg/l. På grund af den relativt høje detektionsgrænse for normalt anvendte målemetoder, må 1 mg/l dog anses for en rimelig grænse. Det bør bemærkes, at hverken jern(II) eller ammonium vil forekomme i nitratzonen.

Jern og sulfat

Ved normale pH værdier (6-8) forekommer opløst jern næsten udelukkende på jern(II)-formen. Som tidligere indikeret er jernoxidernes reaktivitet bestemmende for, hvor lavt et redoxpotentiale der kræves, før jern(II) dukker op i grundvandet. Som stabilitetsdiagrammet viser, kan jern- og sulfatreduktion således meget vel forekomme samtidig, men generelt forekommer sulfatreduktion først, når de mest reaktive jernoxider er opløst. Der er derfor fornuft i at samle disse to zoner (tabel 2). Imidlertid kan sulfatkoncentrationen sagtens være meget lavere end 20 mg/l under både sulfatreducerende og jernreducerende forhold, og grænsen til

methanzonen burde snarere gå ved 1 mg sulfat/l. Ammonium kan forekomme i jern- og sulfatzonen, men det behøver ikke være tilfældet. Det bemærkes, at kategorien »svagt reduceret« i tabel 3, ved karakterisering ud fra primærparametrene nitrat og sulfat alene, kan dække over nitratreduktion, jernreduktion eller sulfatreduktion. Er der derimod jern(II) i grundvandet, vil nitrat ikke forekomme i betydelige koncentrationer, da jern(II) kan reducere nitrat direkte til frit kvælstof.

Methan

Methan er mobilt i grundvand og kan derfor findes i grundvand påvirket af jern- eller sulfatreduktion, men i disse tilfælde er der ikke termodynamisk ligevægt, og hvis der stadig er sulfat i en betydelig mængde, er metanen næppe dannet på stedet. Det er i øvrigt vanskeligt at prøvetage og opbevare prøver til methanalyser korrekt, og gassen er derfor ikke nogen særlig velegnet indikatorparameter. I methanzonen vil der udover selvfølgelig methan stort set altid forekomme opløst jern(II) samt væsentlige koncentrationer af ammonium. Desuden som før nævnt kun ubetydelige mængder sulfat. »Methanzonen« i tabel 2 og »reduceret« i tabel 3 kan derfor begge omfatte grundvand påvirket af sulfatreduktion eller methandannelse.

Tak

Forfatteren takker lektor Rasmus Jakobsen, Miljø & Ressourcer DTU, for gennemlæsning af manuskriptet og konstruktiv kritik.

Boks 3.

Reduktion af jern(III) (hydr)oxider

a) Reduktion af ferrihydrit, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, som er det mest reaktive jern(III) (hydr)oxid-mineral:

$$\text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+_{(aq)} + e^-_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}(l)$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3[\text{e}^-]} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{Fe}^{2+}] + 3\text{pH} + \text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \exp(\log(K_s) - 3\text{pH} - \text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$\underline{m_{\text{Fe}^{2+}}} = \underline{\exp(16,4 - 3\text{pH} - \text{pe})}$$

b) Reduktion af goethit, FeOOH , som er det mindst reaktive normalt forekommende jern(III) (hydr)oxid-mineral:

$$\text{FeOOH}(s) + 3\text{H}^+_{(aq)} + e^-_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3[\text{e}^-]} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{Fe}^{2+}] + 3\text{pH} + \text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \exp(\log(K_s) - 3\text{pH} - \text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$\underline{m_{\text{Fe}^{2+}}} = \underline{\exp(11,3 - 3\text{pH} - \text{pe})}$$

Tabel 2. Inddeling i vandtyper i henhold til Miljøstyrelsens Zoneringsvejledning /5/. Enhed mg/l.

Specier	Vandtype			
	Iltzonen	Nitratzonen	Jern- og sulfatzonen	Methanzonen
O_2	>1 ^a	<1 ^a	<1 ^a	<1 ^a
NO_3^-	>1	>1	<1	<1
Total-jern	<0,2	<0,2 ^b	>0,2	>0,2
SO_4^{2-}	>20	>20	>20	<20
CH_4	<0,1	<0,1	<0,1	>0,1
Forvittringsindeks ^c	>1	>1	<1	<1

^a: Det angives, at den praktiske grænse måske burde være 3 mg/l, da der kan være usikkerhed forbundet med at måle ilt.

^b: Er fejlagtigt angivet til »>0,2« i vejledningen.

^c: Forvittringsindeks = $((\text{Ca}^{2+} [\text{mækvl}] + \text{Mg}^{2+} [\text{mækvl}]) / \text{HCO}_3^- [\text{mækvl}])$. Dimensionsløs.

Boks 4.
Sulfatreduktion

$$2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 10\text{H}^+(\text{aq}) + 8\text{e}^-(\text{aq}) \rightarrow 5\text{S}(\text{O})_2^{2-}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^{10} [\text{e}^-]^8} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] - \log[\text{SO}_4^{2-}]^2 + 10\text{pH} - 8\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]^2 \exp(\log(K_s) - 10\text{pH} - 8\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{SO}_4^{2-}]^2 \exp(39,3 - 10\text{pH} - 8\text{pe})$$

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 9\text{H}^+(\text{aq}) + 8\text{e}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HS}^-(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^9 [\text{e}^-]^8} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{HS}^-] - \log[\text{SO}_4^{2-}] - 9\text{pH} - 8\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{HS}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] \exp(\log(K_s) - 9\text{pH} - 8\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{HS}^-} = [\text{SO}_4^{2-}] \exp(33,65 - 9\text{pH} - 8\text{pe})$$

$$5\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 18\text{H}^+(\text{aq}) + 8\text{e}^-(\text{aq}) \rightarrow 11\text{S}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\log(K_s) = \log \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^5 [\text{H}^+]^{18} [\text{e}^-]^8} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log[\text{H}_2\text{S}] - \log[\text{SO}_4^{2-}]^5 + 10\text{pH} + 8\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{SO}_4^{2-}]^5 \exp(\log(K_s) - 10\text{pH} - 8\text{pe}) \Leftrightarrow$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{SO}_4^{2-}]^5 \exp(40,8 - 10\text{pH} - 8\text{pe})$$

Dokumenter gælder det, at den totale svovlkoncentration er lig med summen af ovenstående S-specier:

$$m_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} + m_{\text{SO}_4^{2-}} = 2m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{HS}^-} + m_{\text{H}_2\text{S}}$$

Heraf få sulfatkoncentrationen:

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} = 2(m_{\text{SO}_4^{2-}})^2 \exp(39,2 - 10\text{pH} - 8\text{pe}) +$$

$$m_{\text{HS}^-} \exp(33,65 - 9\text{pH} - 8\text{pe}) +$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} \exp(40,8 - 10\text{pH} - 8\text{pe})$$

Ved at løse denne 2. grads ligning fås sulfatkoncentrationen, hvorefter koncentrationer af de øvrige svovlspecier kan udregnes af de ovenfor tilfældige ligninger.

Boks 5.
Reduktion af (gasformig) CO₂

$$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 8\text{e}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\log(K_s) = \log \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^8 [\text{e}^-]^8} \Leftrightarrow$$

$$\log(K_s) = \log P_{\text{CH}_4} - \log P_{\text{CO}_2} - 8\text{pH} - 8\text{pe} \Leftrightarrow$$

$$\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}_2}} = \exp(\log(K_s) - 8\text{pH} - 8\text{pe})$$

$$P_{\text{CO}_2(\text{aq})} = P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CH}_4} \Leftrightarrow P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2(\text{aq})} = P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{\exp(22,96 - 8\text{pH} - 8\text{pe}) - 1}$$

$$m_{\text{CH}_4} = K_H P_{\text{CH}_4} = 0,0015 \frac{\text{mol}}{\text{l atm}} P_{\text{CO}_2}(\text{atm})$$

P betegner gassens partialtryk i gasfasen. Koncentrationen af opløst CH₄ beregnes ud fra partialtrykket via Henrys lov. Bemærk, at K_H betegner Henrys konstant.

REFERENCER

- /1/ Snoeyink, V.L. og Jenkins, D. 1990. Water Chemistry. John Wiley & Sons.
- /2/ Parkhurst, D.L. og Appelo, C.A.J. Database, PHREEQC for Windows, version 1.5.08.
- /3/ Sposito, G. 1989. The Chemistry of Soils. Oxford University Press.
- /4/ Appelo, C.A.J. & Postma, D. 1993. Geochemistry, groundwater and pollution, Balkema.
- /5/ Miljøstyrelsen. 2000. Zonering. Vejledning nr. 3.
- /6/ Flyvbjerg, J., Pratt, A., Hansen, L.K. og Vahman, M. 2001. Kortlægning af grundvandstyper i Københavns Amt. VANDteknik 4, maj 2001, s. 168-174.

NIELS PETER ARILDSKOV er civilingeniør med speciale i uorganisk grundvandskemi og Ph.d. i pesticiders nedbrydning under grundvandsforhold. Ansæt som grundvandskemiker hos COWI, Parallevej 2, 2800 Kongens Lyngby. E-mail: NPA@COWI.dk.

Tablet 3. Alternativ klassifikation af vandtyper 161.

Primær parameter	Sekundær parameter	Enhed	Vandtyper		
			Oxideret	Svagt reduceret	Reduceret
NO ₃ ⁻		mg/l	≥1	<1	<1
SO ₄ ²⁻		mg/l	>20	>20	≤20
	Total-jern	mg/l	≤0,7	>0,7	>0,7
	NH ₄ ⁺	mg/l	≤0,1	>0,1	>0,1
	CH ₄	mg/l	<0,1	<0,1	≥0,1
	Forvittringsindeks		>1,1	>1,1	≤1,1