

Ny feltmetode til kortlægning af redoxgrænsen

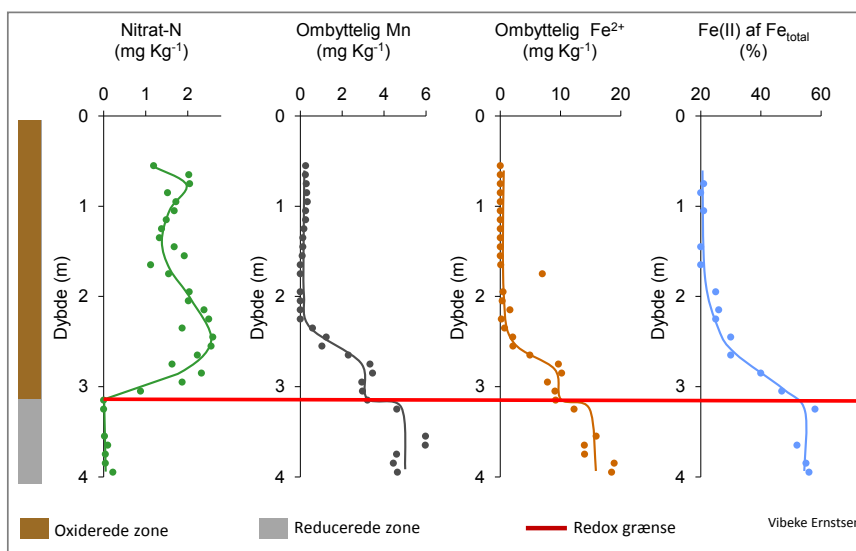
Brugen af kemiske analyser og farvebeskrivelser i forbindelse med kortlægningen af oxiderede og reducerede jordlag samt redoxgrænser, er i TReNDS-projektet blevet suppleret med en nyudviklet feltmetode til måling af jordlagenes redoxpotentiale og geokemiske miljø. I det følgende beskrives metoden og de første resultater fra 3 geologiske typeområder; hedeslette, moræneflade og bakkeø.

VIBEKE ERNSTSEN, PALLE EJLSKOV &
IVAN YÉLAMOS VELA

Geokemiske zoner, redoxgrænse og nitrat

Farven på sedimenter kan bruges til en visuel vurdering af de geokemiske forhold i jordlagene og til en opdeling i forskellige geokemiske zoner /1,2/. Dette er illustreret i morænelersprofilen i figur 1, med den oxiderede, brunfarvede zone øverst efterfulgt af den grå reducerede zone. Overgangen mellem den oxiderede og den reducerede zone beskrives som redoxgrænsen.

Analysen af redoxfølsomme stoffer såsom nitrat, mangan og jern viser, at fordelingen af disse stoffer afspejler sig i opdelingen af jordprofilen i forskellige geokemiske zoner. Nitrat findes således kun i målbare mængder i den oxiderede zone. Indholdet af ombytteligt mangan og ferrojern (Fe^{2+}), der findes i jordvandet og adsorberet til mineraloverflader, viser et modsat forløb, idet indholdet af disse to stoffer er størst i den reducerede zone. På baggrund af de kemiske analyser kan den oxiderede zone underopdeles i to geokemiske zoner. Øverst findes den oxiderede zone med højt indhold af nitrat og lavt indhold af mangan og jern, og nederst den oxiderede zone med aftagende indhold af nitrat samt stigende indhold af ombytteligt mangan og ferrojern. Den nederste del af den oxiderede zone kaldes også den suboxiske zone. I dette profil



Figur 1. Udbredelsen af forskellige geokemiske zoner i moræneler med redoxgrænsen (overgangen fra den oxiderede til den reducerede zone) og fordelingen af nitrat og to andre redoxfølsomme stoffer; mangan og jern. Ombyttelige former af mangan og jern findes opløst i jordvandet eller bundet til jordpartiklerne og Fe(II) findes i dette morænelersprofil primært bundet i lerminerale.

sker der en markant nitratfjernelse i den suboxiske zone.

I dette morænelersprofil findes redoxgrænsen i ca. 3,1 meter under terræn i de jordlag, der ligger over grundvandsmagasinerne. I andre geologiske typeområder er den oxiderede zone meget dybere, og her findes redoxgrænsen i grundvandsmagasinerne mere end 50 meter under terræn /1/.

De mest betydningsfulde redox-aktive stoffer i sedimenterne er ilt, nitrat, jern, mangan, sulfat og organisk stof. Tilstedeværelsen af

disse stoffer varierer i forskellige sedimenttyper og geokemiske miljøer. Når nitrat reduceres og omdannes til frit kvælstof ved brug af organisk stof, vil nitrat (også kaldet oxidationsmidlet) optage elektroner og blive reduceret, når elektroner frigives fra det organiske stof (også kaldet reduktionsmidlet) oxideres. Andre stoffer, bl.a. ferrojern og sulfid, kan også deltage i reduktionen af nitrat.

Det målte redoxpotentiale er et gennemsnit af de forskellige redoxpotentialer, der skabes af de forskellige redox-aktive stoffer i sedi-



Figur 2. Til venstre et nærbillede af den nyudviklede Ejlskov-redoxprobe, i midten monteres redoxproben på boreudstyret og til højre trykkes eller bankes redoxproben ned i jordlagene. Tæt ved boringen anbringes referenceelektroden umiddelbart under jordoverfladen i et hul med en opslæmning af jord og vand.

menterne. Redoxpotentialet i jordlagene måles med en ikke selektiv inert elektrode, ofte lavet af platin, og målingen foretages over for en referenceelektrode, ofte en sølv/sølvklorid elektrode eller calomel elektrode.

Det målte redoxpotentiale kan omregnes til et standard redoxpotentiale (korrigeret til pH = 7) med reference til en standard hydrogen elektrode. Korrektionens størrelse afhænger af bl.a. pH-værdien i jordlagene og den anvendte type referenceelektrode. Korrektionen for pH er 59 mV for 1 pH-enhed. Ved pH-værdier under 7 lægges 59 mV pr. enhed til det målte felt-redoxpotentiale og ved pH-værdier over 7 fratrækkes 59 mV pr. enhed. Korrektionen for referenceelektroden er ca. 220 mV ved anvendelse af en sølvklorid elektrode og ca. 240 mV ved anvendelse af en calomel elektrode. Værdien for referenceelektroden lægges til den målte værdi for redoxpotentialet målt i felten. Standardpotentialerne kan anvendes i tolkningen af hvilke redoxprocesser, der kan forventes at finde sted i jordlagene, og i hvilken form de forskellige redoxfølsomme stoffer kan forventes at forekommer i.

Udvikling af redoxprobe til brug i boringer

Måling af redoxpotentialet bruges allerede indenfor andre fagområder, men har ikke tidligere været anvendt i forbindelse med kortlægningen af jordlagenes geokemiske egenskaber. I TReNDS er der udviklet en ny redoxprobe, der gør det muligt at gennemføre feltmålinger, hvor redoxpotentialet måles kontinuert ned gennem jordlagene. I proben (længde: 75 cm, diameter: 6,35 cm) er der indbygget en redoxelektrode af platin, der er forbundet med et kabel til en PC, hvor data opsamles i et specialdesignet program (Fig. 2). En nyudviklet elektronisk enhed sikrer

sammenhørende værdier af dybde og redoxpotentiale. Redoxpotentialet måles overfor en referenceelektrode af sølvchlorid, der etableres tæt på borestedet, tæt på jordoverfladen i en opslæmning af jord. Supplerende oplysninger om bl.a. redox, redoxpotentiale og referenceelektrode finder du i boks 1. Proben med elektroden påmonteres boreudstyret, hvorefter det trykkes eller hamres ned i jordlagene (Fig. 2). Efter etablering af boreudstyr og påmontering af redoxproben er nedramning og dataindsamling med 5 cm interval en ret hurtig proces, hvor opsamlingen af data ned til 10 meter sker på mindre end 1 time. På nuværende tidspunkt er målinger af redoxpotentialet gennemført ned til 20 meter i lerholdige sediment. Redoxproben er monteret på en ca. 4 ton borerig på larvefodder, der minimerer påvirkningen af et evt. plantedække (Fig. 2).

Redoxprofiler i forskellige typer geologi

Samhørende værdier for redoxpotentialet målt i dybden for 3 forskellige geologiske typeområder fremgår af figur 3. Målingerne er sammenholdt med oplysninger om den geologisk sammensætning og sedimentfarver fra kerneboringer, der er gennemført ca. 1/2 meter fra redoxboringen.

Under hedesletten sker der et markant fald i redoxpotentialet, fra 62 mV i 4,25 meter under terræn til -335 mV i 4,35 m under terræn, der markerer overgangen fra den oxiderede til den reducerede zone og som samtidig markerer dybden for redoxgrænsen. Redoxpotentialet varierer ned igennem den oxiderede zone. Supplerende beskrivelser viser, at jordprøverne i denne zone er brune, brunlige eller rødbrune. Det viste redoxprofil er ikke undersøgt nærmere med kemiske og mineralogiske

analyser, men årsagen til variationen i redoxpotentialet skyldes sandsynligvis lokale forskelle i sammensætningen af redoxfølsomme stoffer og hydrauliske forhold. Redoxpotentialerne i den reducerede zone varierer kun lidt.

Redoxprofilen i området domineret af moræner viser et markant fald fra 3,27 m (-265 mV) til 3,31 m (-461 mV). Den oxiderede zone findes udbredt ned til 3,3 m, som så også markerer placeringen af redoxgrænsen. Ligesom for det sandede hedesletteprofil viser værdierne for den lerdominerede profil også en del variation inden for den oxiderede zone, mens variationerne i redoxpotentialet i den reducerede zone er langt mere afdæmpet. Også her er det sandsynligvis sammensætning og mængden af de reducerende stoffer samt de hydrauliske forhold, der er betydende for variationen.

Redoxprofilen i det lerholdige sediment på bakkeøen er oxideret og fremstår med varierende redoxpotentialer ned til 4,4 m, hvor redoxpotentialet aftager fra -341 mV til -438 mV inden for blot 5 cm. I den reducerede zone er variationerne i redoxpotentialerne mere afdæmpede og varierer omkring -425 mV ned til ca. 6 m, hvorefter redoxpotentialet aftager yderligere til omkring -575 mV. Faldet i redoxpotentialet fra 1,4 m til 2,0 m er sammenfaldende med et jordlag med vekslende grå og røde farvemønstre skabt i forbindelse med midlertidig vandmætning. Også her synes fordelingen af reducerende stoffer i såvel

Boks 1. Redox, redoxprocesser, redoxpotentiale og redox standartpotentiale

Ordet redox er sammensat af forkortelserne for de to processer reduktion og oxidation og beskriver en udveksling af elektroner /3/. For at processen kan forløbe, skal der være et stof til stede, der vil afgive elektroner, ligesom der skal være et stof til stede, der vil modtage elektroner.

Processen kan beskrives som $Ox + ne^- \rightarrow Red$, hvor Ox er oxidationsmidlet, n er antal og e⁻ er elektroner. Processer, der involverer både en oxidation og en reduktion, kaldes for en redoxproces. Stoffernes evne til at afgive eller modtage elektroner defineres ved redoxpotentialet. Redoxpotentialet har en positiv værdi, når der er et overskud af oxiderende forbindelser og en negativ værdi, når der er et overskud af reducerende forbindelser.

sammensætning som mængde samt hydrauliske forhold at spille en rolle for de målte redoxpotentialer. Overgangen fra den oxiderede til den reducerede zone på denne lokalitet er ikke så skarp som bekræftet for redoxprofilerne i hedeslettesand og moræneler. Dette skyldes antagelig et lavere indhold af reducerende stoffer sammenlignet med de to andre aflejringstyper.

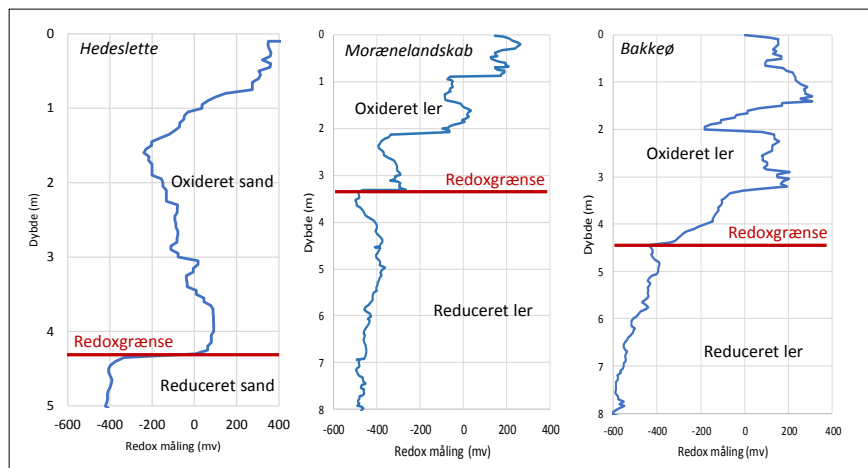
Data nu og i fremtiden

De tre eksempler fra de tre geologiske typeområder viser, at der specielt inden for den oxiderede zone forekommer en del variation, der kun vil kunne forklares ved supplerende analyser af jordprøver, der er indsamlet umiddelbart ved siden af redoxprofilen. Kombinationen af redoxprofiler og geologiske beskrivelser, måske sammen med kemiske og mineralogiske analyser, vil være nyttige i forbindelse med udarbejdelsen af en protokol til brug for tolkningen af redoxpotentialer. Det gælder også for forståelsen af de redoxpotentialer, der er indsamlet fra den reducerede zone. I de viste eksempler er de ukorrigerede feltmålinger af redoxpotentialerne i den reducerede zone omkring -400 mV i hedeslettesand, omkring -500 mV i reduceret moræneler, mens den er -600 mV i det reducerede ler på bakkekøen.

Udviklingen af denne nye metode er for nærværende nået til et niveau, hvor det er variationen i de ukorrigerede redoxpotentialer kombineret med blivende lave værdier, der kan bruges til at fastlægge redoxgrænsen. På længere sigt vil en nærmere analyse af de indsamlede redoxpotentialer, kombineret med andre typer analyseresultater, givetvis kunne bidrage til detaljerede beskrivelser af mulige processer og udbredelsen af forskellige stoffer i de geokemiske miljøer i de geologiske områder, inkl. sekvenser af redoxzoner.

Fremtidig anvendelse af redoxprobe

Med redoxproben er det muligt at indsamle detaljeret viden om redoxforholdene i undergrunden samt den vertikale variation over små afstande. Som beskrevet ovenfor, er der behov for yderligere analyser til tolkning af hvorledes eksempelvis de målte variationer i redoxpotentialen inden for den oxiderede zone skal tolkes, men overgangen mellem den oxiderede og reducerede zone ser ud til at være godt bestemt med proben. Redoxproben åbner derfor for en meget mere detaljeret



Figur 3. Profiler med redoxpotentialer (mV) målt med Ejlskov redoxproben under hedeslette, morænelersflade og bakkekø. Over redoxgrænsen findes de oxiderende sediment (oxiderede zone) og under redoxgrænsen findes reducerende sediment (reducerede zone). Datapunkter med intervaller på 5 cm. Redoxmålingerne beskriver de rå og ukorrigerede redoxpotentialer, der blev indsamlet i felten. Disse redoxmålinger kan ikke umiddelbart sammenholdes med korrigerede standard-redoxpotentialer fra litteraturen.

kortlægning af de overordnede redoxforhold i de dybere jordlag, end det tidligere har været praktisk muligt.

Redoxtolkninger fra den nationale boringsdatabase Jupiter, er i TREnds anvendt til udvikling af et nyt højopløseligt kort over dybden til redoxgrænsen, som beskrevet i /4/, hvor det også er illustreret, hvordan data indsamlet med redoxproben kan benyttes til fremtidige opdateringer af kortet. Nye data over redoxforholdene vil således kunne anvendes til en løbende opdatering af det nationale redoxkort. Ligeledes vil indsamling af ekstra data være relevant ved en fremtidig opdatering af det nationale nitrat-retentionskort /5/, ikke mindst i områder hvor variationen i redoxforholdene er stor, eller hvor indsatsbehovet over for nitrat er stort. En bedre rumlig opløsning er endvidere relevant som support til udformning af lokale indsatser.

Kendskab til redoxgrænsens placering under en mark er i sig selv ikke tilstrækkeligt til at vurdere, hvor stor nitratreduktionen for marken er. Dette skyldes, at nitraten først skal transporteres over redoxgrænsen, før der sker en nitratomsætning. Der er derfor også behov for viden om vandets – og dermed nitrats transportveje. Kendskabet til redoxgrænsens placering skal altså kombineres med de faktiske strømningsforhold hele vejen fra rødzone til udløb i overfladevandet. Disse forhold kan ikke måles direkte eller estimeres ved at betragte den enkelte mark. Det er derfor nød-

vendigt at foretage en samlet vurdering inden for et opland, hvor man på basis af målinger i vandløb, redoxgrænsens placering og beregnede strømningsveje kan differentiere mellem områder med varierende, naturlig omsætning af nitrat.

Referencer

- 1/ Ernsten, V., Henriksen, H.J. og von Platen, F. 2001. Principper for beregning af nitratreduktion i jordlagene under rødzone. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 24.
- 2/ Ernsten, V., Ejsbøl, K., Jensen, O.D. og Storgaard, J.C. 2012. Reduktionskapacitet i sediment. Vand og Jord. 19: 67-70.
- 3/ Schüring, J.S., Schulz, H.D., Fischer, W.D., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M. (red.) 2000. Redox. Fundamentals, processes and applications. Springer.
- 4/ Koch, J., Stisen, S., Refsgaard, J.C., Ernsten, V., Jakobsen, P.R. og Højbjerg, A.L. 2019. Nyt nationalt redoxkort i høj opløsning. Vand og Jord, nr 1:26-29
- 5/ Højberg A.L., Windolf J., Duus Børgesen C.D., Trolborg T., Tombjerg H., Blicher-Mathiesen G., Kronvang B., Thodsen H. og Ernsten V. 2015. National kvælstofmodel. Oplandsmodel til belastning og virkemidler. Metoderapport. 111 sider.

VIBEKE ERNSTEN (ve@geus.dk) er seniorforsker ved GEUS
 PALLE EJLSKOV (pej@ejlskov.com) er direktør, og IVAN YÉLAMOS VÉLA (iyv@ejlskov.com) geofysiker og udviklingskoordinator begge ved Ejlskov A/S