Reduktionskapaciteter i sedimenter

Jordlagenes evne til at reducere nitrat – nitratreduktionskapaciteten – beregnes ofte på baggrund af analyser af jordlagenes indhold af et eller flere reducerende stoffer, eksempelvis organisk stof, pyrit og ferrojern. En ny og forholdsvis hurtig metode til analyse af sedimenters samlede indhold af reducerende stoffer gør det muligt – indenfor den samme økonomiske ramme - at opnå flere og mere detaljerede oplysninger om jordlagenes evne til at reducere nitrat.

Vibeke Ernstsen, Kenneth Ejsbøl, Ole Dyrsø Jensen & Jens Christian Storgaard

I forbindelse med bl.a. kortlægningen af grundvandsforekomster og den fremtidige beskyttelsen af grundvandsressourcerne er det vigtigt at have kendskab til jordlagenes evne til at omsætte nitrat /1/. Hidtil er jordlagenes nitratreducerende evne - eller nitratreduktionskapacitet – ofte søgt bestemt ved analyse af et eller flere reducerende stoffer, eksempelvis organisk stof, pyrit eller ferrojern, der alle spiller en vigtig rolle i forbindelse med reduktionen af nitrat i jordlagene. Analyserne er ofte begrænset til nogle få prøver fra hver boring og udvalgt fra oxiderede og reducerede jordlag i et eller flere af de dominerende geologiske lag. Jordlagenes aktuelle og tilgængelige reduktionskapacitet beregnes typisk som forskellen mellem reduktionskapaciteten i reducerede og oxiderede lag af samme geologiske type /2/. Inden for de projektøkonomiske rammer har det således ofte været vanskeligt at opnå et mere nuanceret kendskab til variationen i indholdet af reducerende stoffer i forskellige jordlag. Udviklingen af en ny analysemetode til bestemmelse af sedimenternes samlede indhold af reducerende stoffer /3/ gør det imidlertid muligt, indenfor den samme økonomiske ramme, at gennemføre flere analyser og dermed opnå et langt bedre indblik i jordlagenes geokemiske og nitratreducerende evne. I det følgende gives eksempler på metodens anvendelse ved analyse af forskellige typer sedimentprøver.

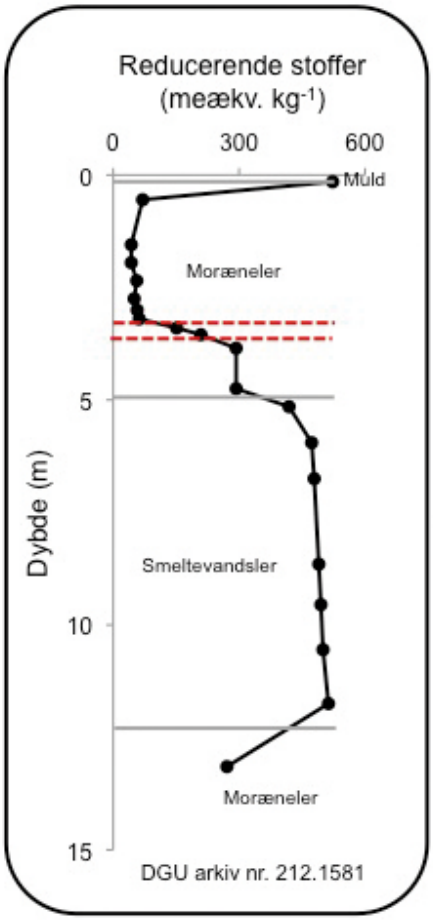
Metode og sedimentprøver

Sedimentprøvernes indhold af reducerende stoffer (og nitratreduktionskapacitet) er bestemt som beskrevet i /3/. Kort beskrevet så udføres analysen ved at ovntørret (105 °C) og sigtet (<2 mm) jord rystes i 24 timer i en sur opløsning af ceriumsulfat hvorefter mængden af ikke forbrugt cerium bestemmes ved titrering af opløsningen med ferrojernsulfat. Det samlede indhold af reducerende stoffer beregnes ved indholdet af elektroner, der kan frigives og udtrykkes som milli-elektronækvivalenter pr. kg finjord (meækv/kg). Nitratreduktionskapaciteten er undersøgt i sedimenter fra tre boringer. Den første boring er udført i moræneler med indslag af smeltevandsler og herfra er der udtaget intakte sedimentprøver ned til 14 meter under terræn. Den anden boring gennemskærer et tykt lag moræneler over miocæne aflejringer og prøverne er udtaget ved lufthæve teknik ned til 125 meter under terræn. Den tredje boring, der ligeledes er gennemført ved hjælp af lufthæve teknik gennemskærer et tykt lag af primært sandede aflejringer, der følges af paleocæne kalk/kridt aflejringer ned til 220 meter under terræn.

Resultater fra boringen ved Ringsted

Boringen er beliggende sydøst for Ringsted (DGU arkiv nr. 212.1581). Der er udtaget 20 sedimentprøver til analyse fra muldlag, moræneler og smeltevandsler ned til 12,8 meter under terræn, figur 1 og 2. Prøven fra det meget mørkebrune muldlag har et forholdsvis højt indhold af reducerende stoffer (520 meækv/kg). Under muldlaget aftager indholdet af reducerende stoffer markant på overgangen til den brune og gulbrune oxiderede zone (40-60 meækv/kg) hvorefter indholdet af reducerende stoffer atter stiger jævnt ned gennem den ca. 30 cm tykke brungrå suboxiske overgangszone til 300-400 meækv/kg i den grå reducerede moræneler. Ved overgangen til den mørkegrå smeltevandsler stiger

Figur 1. *Foto af intakte sedimentprøver fra boring DGU arkiv nr. 212.1581 sydøst for Ringsted. Øverst i billede oxiderede brune og brungule sedimenter, der gradvist bliver mere brungrå ved overgangen til den grå reducerede zone. Diameteren af prøverne er 6 cm. (Foto: Henrik J. Granat, GEUS).*



Figur 2. *Summen af reducerende stoffer i boring DGU arkiv nr. 212.1581 sydøst for Ringsted. De grå linjer viser udbredelsen af forskellige geologiske lag og de to røde linjer markerer overgangszonen mellem den oxiderede og den reducerede zone.*

indholdet af reducerende stoffer yderligere til omkring 500 meækv/kg. I den efterfølgende kalkholdige moræne aftager indholdet af reducerende stoffer atter til samme niveau som det, der er målt for den reducerede moræneler længere oppe i profilet.

Resultater fra boringen ved Bovrup

Ved Bovrup nord for Gråsten er der ved lufthæve teknik udtaget 17 sedimentprøver til analyse ned til 125 meter under terræn (DGU arkiv nr. 169.850). Sedimentprøverne er udtaget i kvartære morænelers- og smeltevandssand aflejringer samt fra miocæne aflejringer af sand, ler og silt, figur 3A og 3B. Den oxiderede zone strækker sig fra jordoverfladen og ned til 4,5 meter under terræn. Når samtlige data fra boringen sammenstilles er det indholdet af reducerende stoffer fra det miocæne lerlag, der dominerer med indhold svarende til 8500 og 9000 meækv/kg , figur 3A. Hvis, der et øjeblik ses bort fra disse høje værdier, fremkommer en variation i det tykke morænelerslag omkring den oxiderede (30-60 meækv/kg) og reducerede(310-430 meækv/kg) zone som beskrevet ovenfor for boringen ved Ringsted. Indholdet af reducerende stoffer fremstår næsten konstant ned gennem det 50 meter tykke lag af grå, reduceret moræneler. I det efterfølgende grå smeltevandssand uden brunkul aftager indholdet af reducerende stoffer (200 meækv/kg) men stiger i sandet med brunkul (420 meækv/kg) hvor indholdet er nogenlunde som for den reducerede moræneler længere oppe i boringen. I det miocæne sand med klumper af glimmerler stiger indholdet af reducerende stoffer (700 meækv/kg) medens indholdet er betydelig lavere i den sandprøve, der ikke indeholder glimmerler (100 meækv/kg). For det stærkt glimmerholdige miocæne silt stiger reduktionskapaciteten yderligere (1170 meækv/kg). Varierende indhold af såvel brunkul som glimmerler vil givet vis kunne give anledning til en betydelig variation i indholdet af reducerende stoffer i disse sedimenttyper. Indholdene af reducerende stoffer i denne boring er i god overensstemmelse med de indhold, der er bestemt for tilsvarende sedimenttyper i en boring placeret ca. 6 km sydøst herfor.

Resultater fra boringen ved Lyngå

Ved Lyngå sydvest for Hadsten er der ved lufthæve teknik udtaget 17 sedimentprøver til analyse ned til 175 meter under terræn (DGU arkiv nr.78.1024). I alt 16 af disse sedimentprøver er udtaget i det dybe kvartære lag, hvoraf 14 prøver består af smeltevandsand med varierende kornstørrelsessammensætning (fin, mellem, grov). De resterende prøver består henholdsvis af smeltevandsgrus eller silt. Den dybste prøve er udtaget fra prækvartær kalk/kridt (Danien). Redoxgrænsen er beliggende i 33 meter under terræn. Indholdet af reducerende stoffer er generelt lavt (<5-20 meækv/kg) i de øverste 52 meter, figur 4. Kun den olivenbrune/gråbrune sedimentprøve i 33 meter ved redoxgrænsen, har et markant højere indhold af reducerende stoffer (190 meækv/kg). I de dybere sedimentprøver stiger indholdet af reducerende stoffer gradvist ned til 93 meter under terræn (1650 meækv/kg). Samtidig tilstedeværelse af stigende mængder glimmerholdige sedimenter erkendes ved stadig mørkere sedimentfarver. Det maksimale indhold af reducerende stoffer er målt i det mørkebrune lerede silt lag (3800 meækv/kg. I de følgende prøver af gradvis mere grovkornet sand varierer reduktionskapaciteten mellem 200 og 430 meækv/kg . Indholdet af reducerende stoffer i den prækvartære lerholdige kalk/kridt af prækvartær alder er målt til 1025 meækv/kg.

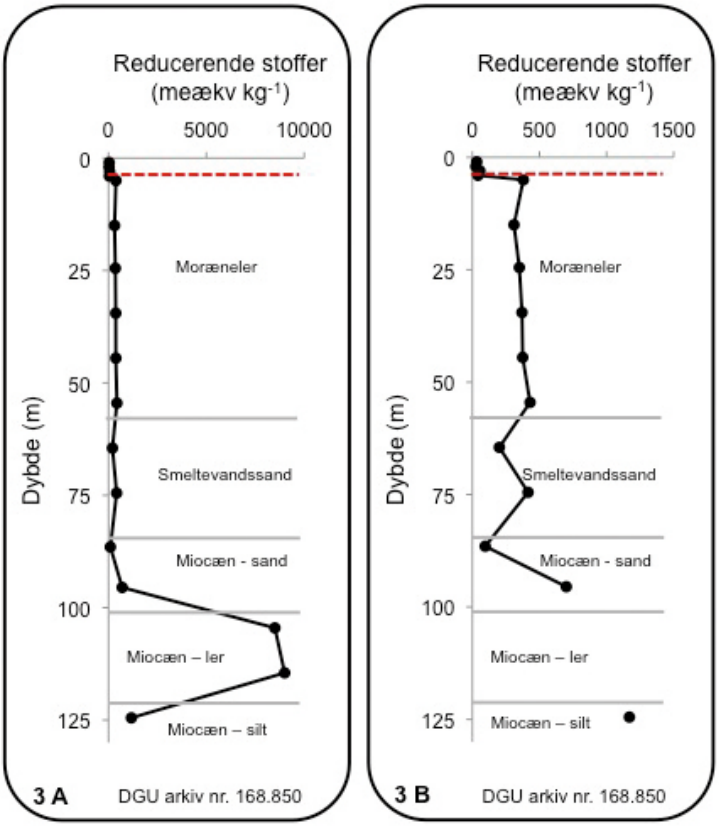
Resultaterne af analyserne fra de tre boringer er sammenstillet efter sedimenttype og sedimentfarve for de mest hyppigt forekommende sedimenttyper i tabel 1. Tabellen summerer en række nyttige oplysninger. Den giver et hurtigt overblik over variationen i indhold af reducerende stoffer for de forskellige sedimenttyper. Den er endvidere med til at tydeliggøre, hvor stor en del af de reducerende stoffer, der kan forventes at bidrage til nitratreduktionsprocessen når værdier for den reducerede zone sammenlignes med tilsvarende værdier for den oxiderede zone for en given jordtype. Tabellen anskueliggør ligeledes at farven alene spænder over meget varierende indhold af reducerende stoffer og det er nødvendigt at inddrage oplysninger om sedimenttype og sedimentalder.

Omregning af analysedata til reduktionskapaciteter

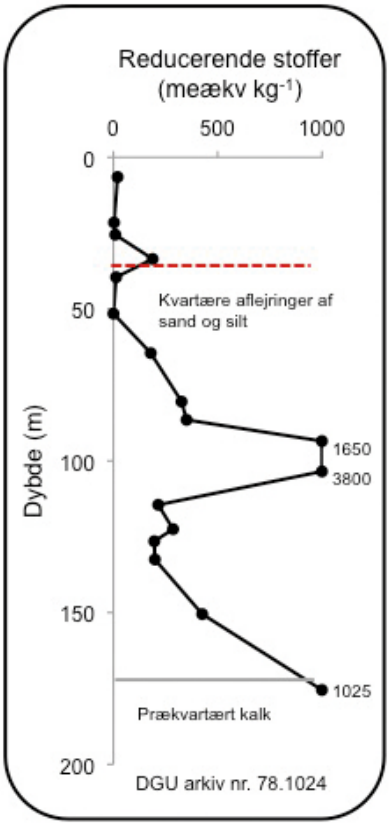
De kvantitative forhold ved redoxprocesser kan beskrives ved det antal elektroner, der overføres fra elektrondonor til elektronaccep-

Tabel 1. *Indhold af reducerende stoffer i finjord (< 2mm) og forskellige sedimenttyper med forskellige farver. Alle farvebeskrivelser er i henhold til Munsell Soil Color Charts.*

Geologi og sedimentfarve	Moræne-	Smeltevands-		Miocæn			
	ler	ler	sand	ler	silt	sand	sand med glimmerler
	Reducerende forbindelser (meækv/kg)						
Gullig brun	30-60						
Brun	45		10				
Gråbrun	150-210		<5-300				
Olivenbrun			190-330				
Lys grå			<5-10				
Grå eller mørkegrå	270-430	470-510	200-430			100	700
Mørkebrun eller sort			1650	8500-9000	1170		



Figur 3. *Summen af reducerende stoffer i boring DGU arkiv nr. 168.850 ved Bovrup. De grå linjer viser udbredelsen af forskellige geologiske lag og den røde linjer markerer overgangen fra den oxiderede zone til den reducerede zone. Figur 3A viser samtlige resultater medens der i figur 3B fokuseres på sedimentprøver med indhold af reducerende stoffer under 1500 meækv/kg.*



Figur 4. *Summen af reducerende stoffer i boring DGU arkiv nr. 78.1024 Lyngå. Den grå linje markerer overgangen mellem kvartære lag, der er domineret af sandlag med vekslende kornstørrelsessammensætning, og de prækvartære kalk/kridt lag. Den røde linje markerer overgangszonen mellem den oxiderede og den reducerede zone.*

tor i forskellige redoxprocesser. Det specifikke antal elektroner, der indgår i processerne benævnes elektronækvivalenter. Ved at anvende elektronækvivalenter og molekylvægte er det muligt at omsætte analysedata til nitratredutionskapaciteter. Således medgår der 5 elekronækvivalenter til reduktion af et mol nitrat (NO_3^-), når det omdannes til frit kvælstof (N) svarende til et forbrug på 5 meækv til reduktion af 1 millimol nitrat = 62 mg nitrat.

Værdierne i tabel 1 kan således omregnes til reduktionskapaciteter med enheden mM nitrat/kg finjord blot ved at dividere værdierne med 5. Og ganges dette nye beregnede tal med 62 fås hvor mange mg nitrat 1 kg finjord kan reducere. Under hensyntagen til jordlagenes volumenvægte og N-belastningen kan den totale reduktionskapacitet beregnes pr. m3 jord, eller som antal år det vil tage at opbruge kapaciteten ved en given belastning.

Er indholdet af reducerende stoffer bestemt til 100 meækv/kg svarer det til en reduktionskapacitet på 1,24 g nitrat pr. kg finjord. Under antagelse af at 1 m^3 jord vejer 1600 kg betyder det en samlet reduktionskapacitet på 1984 g nitrat pr. m^3. Ved en belastning på 50 kg N pr. ha svarende til 22 g nitrat pr m^2 vil denne m^3 jord således rumme reduktionskapacitet til 90 år ved en uændret belastning og under forudsætning af at hele puljen af reducerende stoffer kan udnyttes.

Ved beregninger af reduktionskapaciteter for meget grovkornede sedimenttyper (eksempelvis meget dårligt sorteret smeltevandsgrus og groft usorteret smeltevandssand og grus) anbefales det at værdien for indholdet af reducerende stoffer i finjorden (< 2mm) korrigeres i henhold til hvor meget denne fraktion udgør af hele sedimentprøven. Denne korrektion kan foretages på baggrund af eksisterende data (erfaringsværdier) eller på baggrund af nye data fra kornstørrelseskurver for den pågældende sedimenttype.

Konklusion

Den nye og forholdsvis hurtige analysemetode har vist sig meget anvendelig til brug for analyse af jordlagenes indhold af reducerende stoffer. I forbindelse med kortlægningen af jordlagenes nitratreducerende egenskaber vil det være muligt at opnå langt flere data inden for den samme økonomiske ramme. Det bedre datagrundlag gør det muligt bedre at beskrive såvel variationen som fordeling af nitratreduktionskapaciteter ned igennem profiler og geologiske enheder. De detaljerede profiler danner ligeledes et godt udgangspunkt for udvælgelsen af sedimentprøver der skal underkastes yderligere analyser for at belyse sammensætningen af de reducerende stoffer, herunder indholdet af organisk stof, pyrit og ferrojern.

Referencer

/1/ Hansen, B., L. Mossin, Ramsay, L., L. Thorling og V. Ernstsen. 2009. Kemisk grundvandskortlægning. GEO-Vejledning 6. De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland.

/2/ Ernstsen, V. 2001. Principper for beregning af nitratreduktion i jordlagene under rodzonen. http://www.mst.dk/udgiv/publikationer/2001/87-7944-713-9/html/. Miljøstyrelsen.

/3/ Ernstsen, V., Jørgensen, N. og C. R. Lynge. 2005. Metode til analyse af reducerende stoffer i sedimenter. Miljøprojekt nr. 1024. Miljøstyrelsen.

Vibeke Ernstsen (ve@geus.dk) er seniorforsker og laboratorieansvarlig for uorganisk kemisk laboratorium ved GEUS. Kenneth Ejsbøl (keejs@nst.dk) er geolog ved Naturstyrelsen Ribe; Ole Dyrsø Jensen (oldje@nst.dk) er geolog ved Naturstyrelsen Aarhus og Jens Christian Storgaard (jecst@nst.dk) er geolog ved Naturstyrelsen Roskilde.