

# Ny viden om nitratreduktion i undergrunden

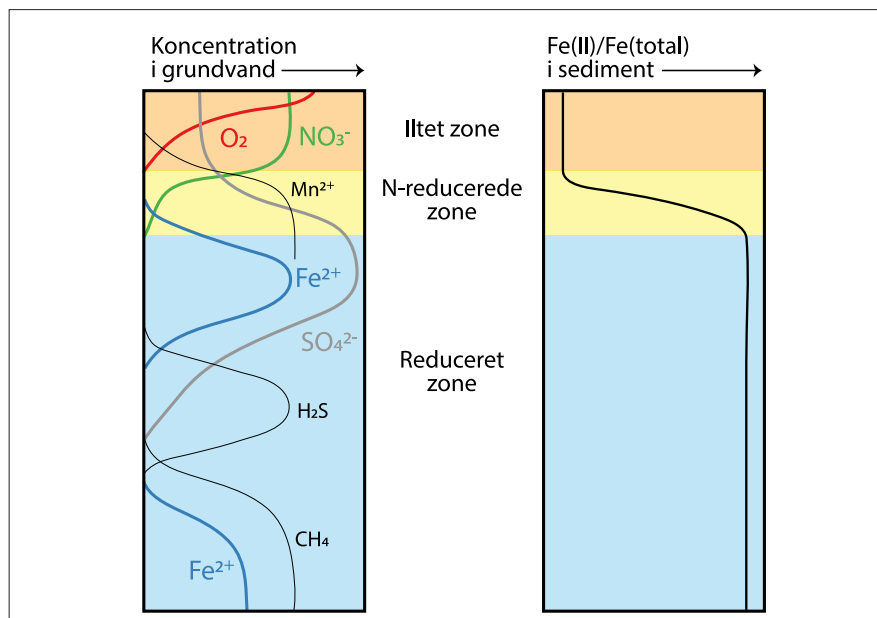
Den naturlige reduktion af nitrat i undergrunden kan variere fra mark til mark. Den er helt fraværende i iltede zoner og kan foregå med en hurtig eller langsommere omsætningsrate under iltfrie forhold i grundvandet. I MapField er det erfaret at en 3D forståelse af disse processer kræver integration af geologisk, hydrogeologisk og geokemisk viden og data.

HYOJIN KIM, RASMUS JAKOBSEN,  
JENS AAMAND & BIRGITTE HANSEN

## Redoxzoner i undergrunden

Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) der udvaskes fra rodzonen til grundvandet kan reduceres til enten  $\text{N}_2\text{O}$  eller  $\text{N}_2$  gasser afhængig af redoxforholdene i undergrunden. Redoxforholdene i grundvandet kan inddeles i tre zoner med forskellig grad af nitratreduktion /1/: 1) iltet zone; 2) nitratreducerende zone; og 3) reduceret zone. I den iltede zone, omsættes ilten ( $\text{O}_2$ ) og nitratkoncentrationen ændres ikke (orange zone i figur 1). Når ilten er helt opbrugt, begynder omsætningen af nitrat. Denne zone kaldes den nitratreducerende zone (gul zone i figur 1). I den reducerede zone, er nitraten helt væk og jern (Fe-oxider) og sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) undergår reduktion og der sker methandannelse (blå zone i figur 1).

Viden om undergrundens redoxzoner og strukturer er afgørende for at kunne vurdere hvor og hvor hurtig omsætningen af nitrat foregår i grundvandet inden vandet strømmer ud i vandløb. I den nationale kvælstofmodel som pt. bruges i forvaltningen til at beregne kvælstofretentionen (N-retentionen) for ID15-område (ca. 1500 ha) er redoxforholdene og omsætningen af nitrat meget simpelt beskrevet. Her opereres kun med en iltet zone og en reduceret zone adskilt af en redoxflade hvor der i modellen sker en momentan omsætning af nitrat. I MapField har vi arbejdet med en mere detaljeret og virkelighedstro beskrivelse af redoxzoner og omsætningsrater for nitrat ved at detailkortlægge og kombinere geofysiske, geokemiske og geologiske oplysninger.



Figur 1. Definition af redoxzoner. Redoxforholdene er karakteriseret ved forskellige koncentrationer af de redoxaktive stoffer som oxygen ( $\text{O}_2$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), jern ( $\text{Fe}^{2+}$ ), sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) og metan ( $\text{CH}_4$ ) samt sedimentets indhold af  $\text{Fe(II)/Fe(total)}$  (1/).

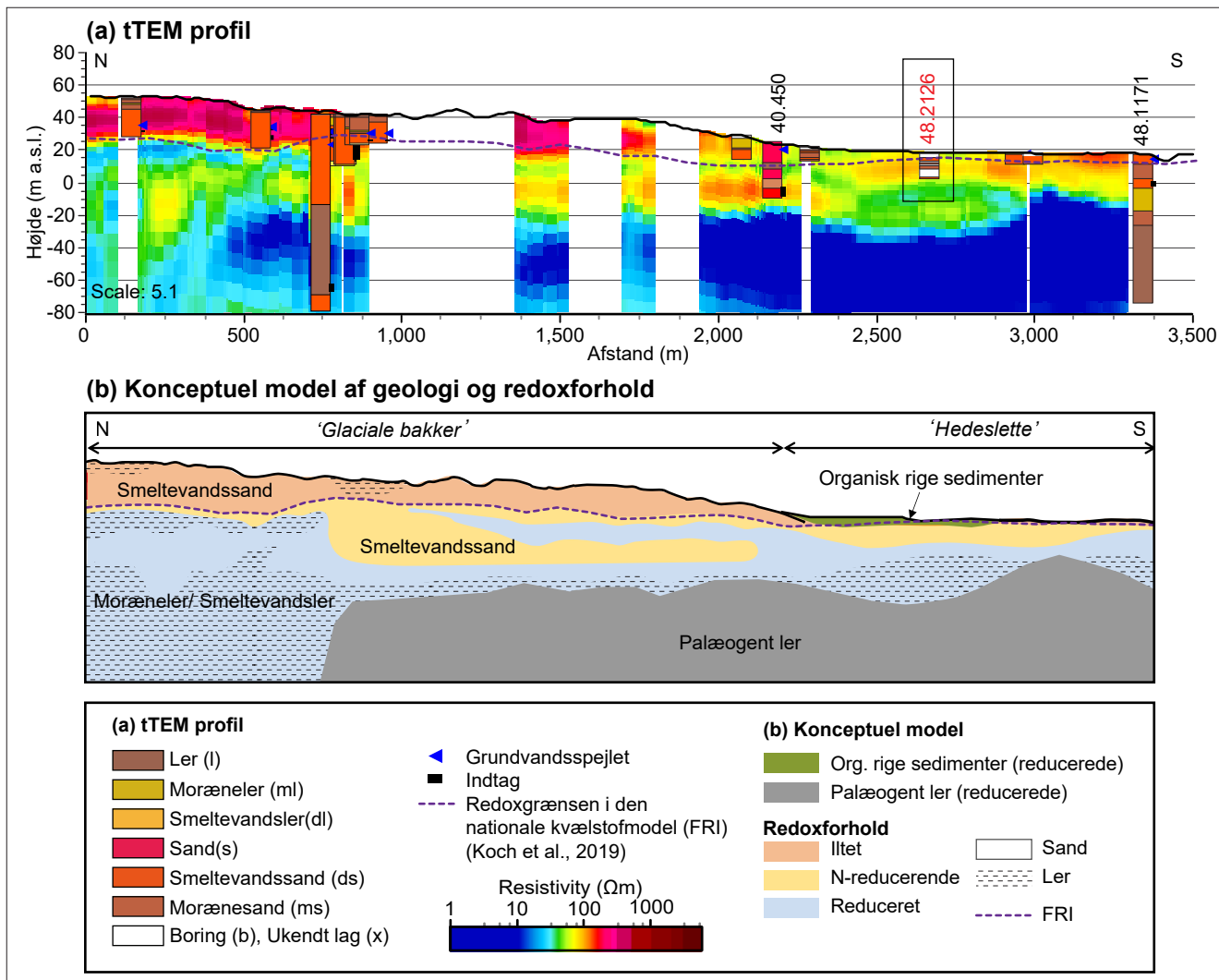
## Redoxforholdene er komplekse i undergrunden

Den detaljerede kortlægning af hydrogeologi og geokemi i MapField har vist at undergrunden er sammensat af komplekse 3D redoxzoner hvor nitraten ikke forsvinder momentant, men over dybdeintervaller af varierende mægtighed (figur 1 & 2). Mange steder er der desuden fundet nitratholdigt grundvand under overliggende reducerede jordlag, et resultat af komplekse redoxforhold og strømningsmønstre /2/ (figur 2). Denne kompleksitet kan bl.a. tilskrives den hydrogeologiske heterogene opbygning af de kvartære istidsaflejringer i undergrunden. Heterogeniteten skaber komplekse strøm-

ningsveje for vand og nitrat igennem undergrunden inden vandet løber ud i vandløb eller havet. Det er derfor vigtigt med en detaljeret geokemisk kortlægning.

Gennem detaljerede geokemiske undersøgelser i 8 hydrologiske oplande (ca. 1500 ha) fandt vi tre typer redoxarkitekturer: a) homogene arkitekturer med vertikal nedsivning; b) komplekse arkitekturer med geologiske vinduer; og c) komplekse arkitekturer med skråstillede opskudte lag (figur 3) /3/. I den homogene type er den hydrogeologiske struktur homogen og lagdelt. Vand og nitrat infiltrerer derfor vertikalt fra overfladen og der udvikles kun én redoxgrænse.

Den komplekse type har et eller flere geo-



Figur 2. Eksempel på komplekse redoxforhold i et af undersøgelsesområderne (LOOP2) i MapField. Den stiplede linje er redoxgrænsen fra den nationale kvælstofmodel (FRI) /1/.

logiske vinduer med sandede aflejringer, der kan være skabt ved glacialtektoniske processer. Her ledes vand og nitrat dybere ned i undergrunden gennem det geologiske vindue. Herved kan der udvikles iltede redoxzoner under øvre reducerede redoxzoner og der opstår derfor en kompleks redoxarkitektur.

Den komplekse type med opskudte skrå-

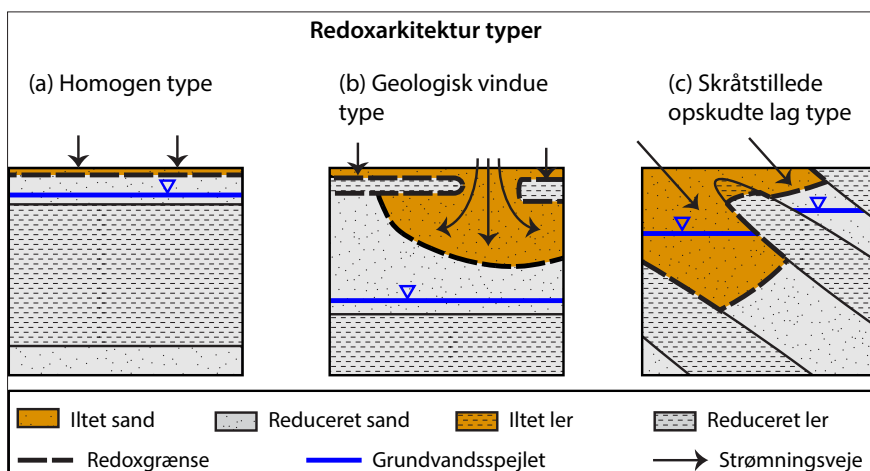
stillede sandede og lerede aflejringer skyldes sandsynligvis også glacialtektoniske processer. Her opstår typisk mange redoxzoner hvor strømningsvejene for vand og nitrat hovedsagelig er i de sandede iltede opskudte aflejringer. Tolkningen af disse komplekse redoxstrukturer bygger dermed både på informationer om geologien, og hydrogeolo-

gien samt viden om grundvandskemi og redoxforhold.

### Geokemiske undersøgelser fra centrale borer

De nye N-retentionskort udviklet i Mapfield bygger på detaljeret viden om fordelingen af reduktionszoner i 3D i undergrunden og målte omsætningsrater for nitrat. Denne viden stammer fra detaljerede geokemiske undersøgelser fra borer i oplandet som udgør en slags punktinformation. Spørgsmålet er hvordan disse data transformeres til oplandsskala i 3D? I MapField er dette gjort ved at integrere geofysisk, geologisk, hydrologisk og geokemisk viden og data i én geostatistisk analyse.

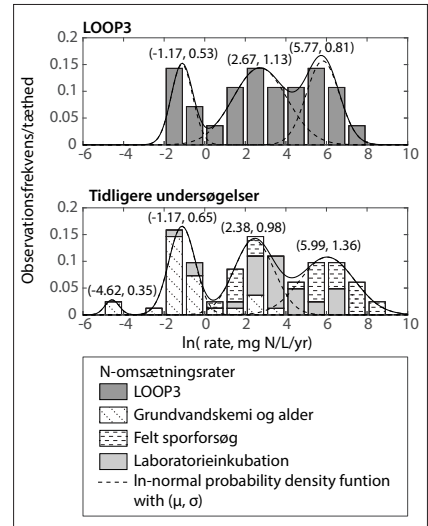
Placeringen af de geokemiske undersøgelsesboringer byggede dels på eksisterende viden fra området dels indledende geofysisk kortlægning (tTEM) og geologisk tolkning. Boringerne blev forsøgt placeret i sandede magasiner hvor risikoen for nedsivning af nitrat til grundvandet var størst.



Figur 3. Konceptuel model af redox-arkitekturtyper (Fra /3/).

I forbindelse med feltundersøgelserne blev der boret 6-10 borer indenfor hvert opland til maksimalt ca. 30 m's dybde. Boringerne blev udført af firmaet Ejliskov med Direct Push metoden med kerneprøvetagning. Prøver blev karakteriseret med hensyn til vandkemi, sedimentkemi, sedimentfarve, og litologi (figur 4; boks 1) for at få information om den rumlige fordeling af redoxzonerne. Desuden målte omsætningsrater for nitrat på sedimentprøver (boks1).

område udtaget 30-70 sedimentprøver fra 6-10 borer. Den øverste figur i figur 5 viser resultaterne fra et af undersøgelsesområderne (LOOP3)/4/. Der er stor variation (4 størrelsesordner) i de målte omsætningsrater som grupperer sig i 2-3 toppe. Den nederste figur i figur 4 viser resultatet af et litteraturstudie med resultater fra 28 forskellige undersøgelser i kvartære aflejringer fra andre steder i verdenen. Det interessante er, at der ses samme variation som i det undersøgte LOOP3 opland.



Figur 4. Øverste figur: N-omsætningsrater fra et af MapField undersøgelsesområderne (LOOP3). Nederste figur: sammenstilling af resultater fra 28 forskellige undersøgelser med brug af tre forskellige metoder. (Fra /4/)

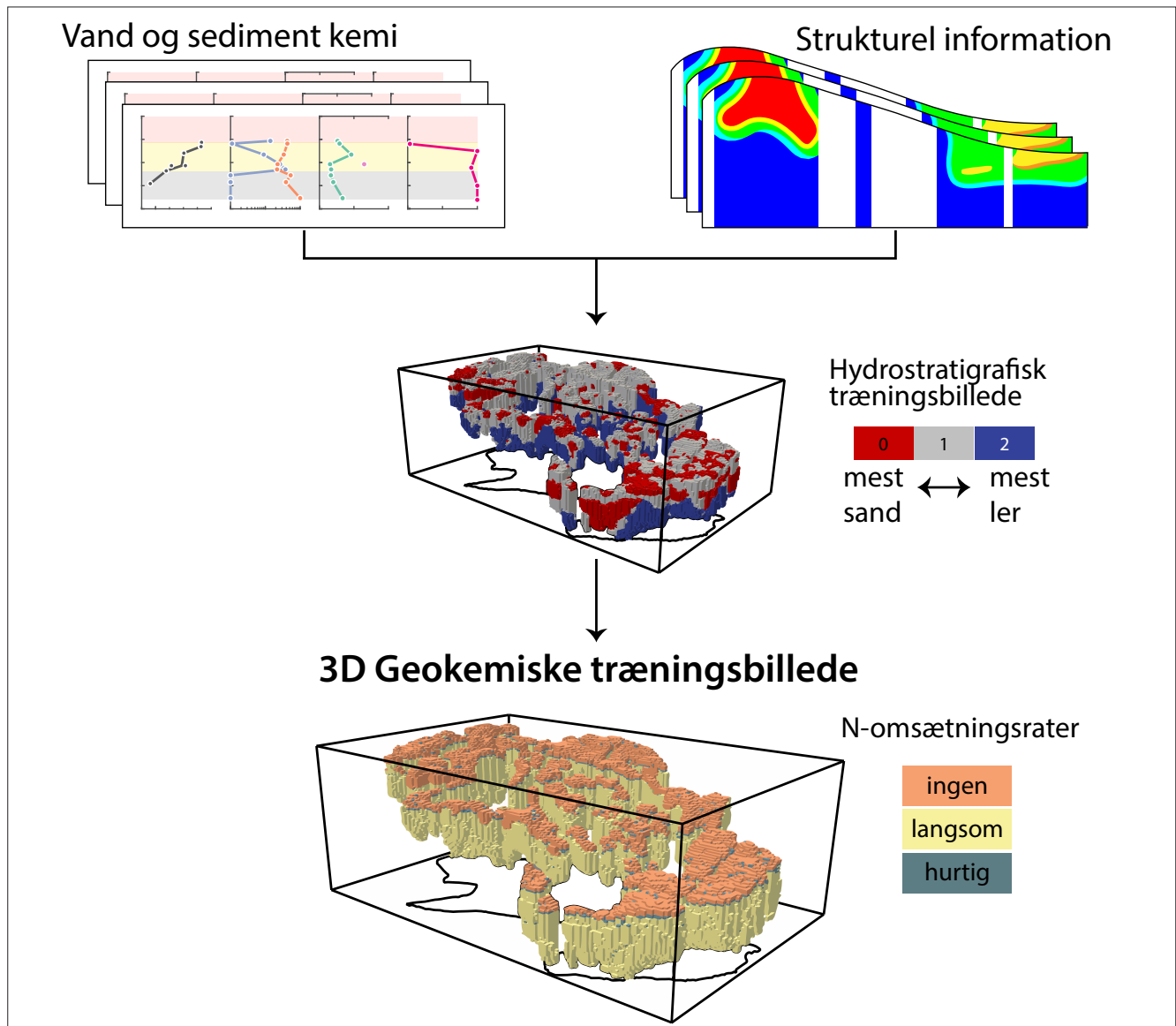
### Meget varierende N- omsætningsrater

Nitratomsætningen (denitrifikationen) i sedimenter fra forskellige redoxzoner blev bestemt ved brug af acetylenblokeringsmetoden, hvor sidste trin i denitrifikationen fra lattergas (N<sub>2</sub>O) til frit kvælstof (N<sub>2</sub>) blokeres ved tilsætning af acetylen. Ved at måle koncentrationen af akkumuleret N<sub>2</sub>O over tid fås et mål for denitrifikationsraten eller omsætningsraten. Der blev i hvert undersøgelses-

### 3D model af redoxforhold og N-omsætningszoner

De nye geokemiske data bidrog sammen med eksisterende data til udviklingen af en konceptuel model for udbredelsen af redoxzoner, omsætningszoner og -rater.

Konstruktion af det geokemiske træningsbillede som skal indeholde den konceptuelle forståelse af reduktionszonerne og omsætningsraterne for nitrat blev baseret på de ind-



Figur 5. Konceptuel model for opskalering af geokemisk information til 3D rumlig information (Fra /4/)

**Boks 1. Geokemisk felt og laboratorieundersøgelser i Mapfield.**

Indsamling af geokemiske data er baseret på sedimentprøver fra kontinuerede kerneboringer. Delstykker af kernerne er brugt til a) bestemmelse af vandkemien på porevand centrifugeret fra sedimentprøver, b) bestemmelse af omsætningsrater med acetylenblokeringsmetoden og c) Fe(II)/Fe(tot) på sedimentprøver. Fe(II)/Fe(tot) forholdet måles på prøver ekstraheret i myresyre uden adgang for ilt. Forholdet indikere om sedimentet er oxideret (ingen Fe(II)) eller reduceret (kun Fe(II)) – eller et sted i mellem som typisk repræsenterer den nitratreducerende zone. Baseret på disse vand- og sedimentkemiske resultater blev redoxforholdene for prøverne fortolket. Nitratomsætningsraterne måles ved at overføre homogeniseret sediment fra et kernestykke til tæt lukkede inkubationsflasker, fjerne ilt, tilsætte en opløsning med ~60 mg/l nitrat, tilsætte acetylen til gasfasen, og derefter følge udviklingen i N<sub>2</sub>O i gasfasen i ca. 10 dage. Herefter udledes omsætningsraten fra stigningen i N<sub>2</sub>O i den sidste lineære fase.

samlede data (figur 5). Det geokemiske træningsbillede blev dannet ved at opstille et sæt regler for det hydrostratigrafiske træningsbillede med hensyn til reduktionszoner og omsætningsrater for nitrat. Reglerne definerede dybden og udstrækningen af hver af reduktionszonerne for de forskellige hydrostratigrafiske enheder. Reglerne kunne variere fra et område til et andet indenfor samme ID15-opland. For eksempel var der brug for to forskellige træningsbilleder i LOOP3 på grund af forskellige dominerende geologiske strukturer mens der i andre områder kun var brug for et.

Træningsbillederne for hydrostratigrafi og geokemi blev koblet sammen (figur 5). Da udbredelse af nitrat i undergrunden afhænger af hydrogeologien og vandets strømningsveje opnås der ved sammenkoblingen mere realistiske realisationer. Derudover indgår variabiliteten af omsætningsraterne for nitrat som en sandsynlighedsfordeling i beregningen af usikkerheden og præcisionen på N-retentionsskortene for grundvandet. Der kan læses mere om træningsbillederne der efterfølgende bliver brugt til geostatistisk modellering af geologi og redox/reduktionszoner i dette nummer af Vand & Jord /5/.

**Konklusioner og perspektiver**

I MapField er der opnået ny viden om den strukturelle kompleksitet af N-reduktionszoner og omsætningsrater i undergrunden. Der er også udviklet en metode hvormed geokemiske informationer fra boringer kan opskaleres til hele oplandet ved integration med geofysisk og geologisk data og viden. Detaljerede geokemiske undersøgelser er særlig vigtige i geokemiske komplekse områder hvor nitratholdigt grundvand er trængt dybt ned i undergrunden. Omsætningen af nitrat foregår ikke altid momentant men ratebestemt og langsommere indenfor en nitratreducerende zone af varierende mægtighed. Omsætningsraterne for nitrat er bestemt som potentielle omsætningsrater og der er behov for mere forskning for at kunne beskrive og måle de langsommere omsætningsrater som udviklingen i nitrat over dybden nogen steder peger på.

I alt er 8 mindre hydrologiske oplande blevet detailundersøgt i MapField, og hvert opland har vist sig at være meget forskelligt opbygget. Resultaterne fremhæver behovet for lignende undersøgelser i andre typer oplande især hvor undergrunden er komplekst opbygget. Detaljeret geokemisk kortlægning med MapField-konceptet er derfor velegnet til at

kvantificere N-retentionen i grundvandet på lokal skala hvilket der er brug for til en målrettet N-regulering af landbruget.

**Referencer**

- /1/ Hansen, B.; Voutchkova, D. D.; Sandersen, P. B. E.; Kallesøe, A.; Thorling, L.; Møller, I.; Madsen, R. B.; Jakobsen, R.; Aamand, J.; Maurya, P.; Kim, H. Assessment of Complex Subsurface Redox Structures for Sustainable Development of Agriculture and the Environment. *Environmental Research Letters* 2021, 16 (2), 025007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abda6d>.
- /2/ Kim, H.; Sandersen, P. B. E.; Jakobsen, R.; Kallesøe, A. J.; Claes, N.; Blicher-Mathiesen, G.; Foged, N.; Aamand, J.; Hansen, B. A 3D Hydrogeochemistry Model of Nitrate Transport and Fate in a Glacial Sediment Catchment: A First Step toward a Numerical Model. *Science of The Total Environment* 2021, 776, 146041. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146041>.
- /3/ Kim, H.; Høyer, A.-S.; Jakobsen, R.; Thorling, L.; Aamand, J.; Maurya, P. K.; Christiansen, A. V.; Hansen, B. 3D Characterization of the Subsurface Redox Architecture in Complex Geological Settings. *Science of The Total Environment* 2019, 693, 133583. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133583>.
- /4/ Kim, H.; Jakobsen, R.; Aamand, J.; Claes, N.; Erlandsen, M.; Hansen, B. Upscaling of Denitrification Rates from Point to Catchment Scales for Modeling of Nitrate Transport and Retention. *Environ Sci Technol* 2021, 55 (23), 15821–15830. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04593>.
- /5/ Madsen, R.B., Sandersen, P.B.E., Møller, I., Hansen, T.M., Hansen, B., Christiansen, A.V. & Kim, H. 2022: Geostatisk model af geologi og redox. *Vand & Jord*, nr. 4, s. 148-151

HYOJIN KIM (hk@geus.dk) og BIRGITTE HANSEN er hhv. forsker og seniorforsker ved Afdeling for Grundvands- og Kvartærgeologisk Kortlægning, GEUS. RASMUS JAKOBSEN og JENS AAMAND er hhv. seniorforsker og professor ved Afdeling for Geokemi, GEUS.