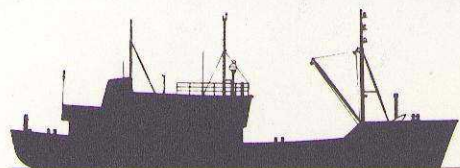


551.461  
B10-1

# miljøstyrelsen **BÆLT PROJEKTET**

September 1976



## **SEDIMENT UNDERSØGELSER** **Tekst**

# **SEDIMENT UNDERSØGELSER**

## **Tekst**

**MILJØSTYRELSEN  
BIBLIOTEKET  
Strandgade 29  
1401 København K**

# Indholdsfortegnelse

Forord	3
Institutioner, der deltager i projektet	4
Styringsgruppens sammensætning	5
Projektets personale	6
Forfattere	7

*Kapitel 1, af Steen Genders og Birger Larsen  
Sedimentundersøgelser fra farvandene mellem  
Skagerrak og vestlige Østersø*

1. Indledning	11
2. Oversigt over sedimentdata fra danske farvande	11
3. Sedimenttyper og sedimentationsforhold	12
4. Materialefordeling og materialeomsætning	18
5. Videregående undersøgelser	36
6. Referencer	38

*Kapitel 2, af Ole Krog og Ivan Zink-Nielsen  
Orienterende undersøgelser af sediment fra Lille Bælt  
for indhold af tungmetaller*

1. Indledning	47
2. Resumé	47
3. Undersøgelsens gennemførelse	47
4. Vurdering og diskussion af resultaterne	48
5. Referencer	49

## Forord

Miljøstyrelsens fem-års-undersøgelse af vand- og stofudvekslingen gennem de danske sunde og bæltter (bæltprojektet) blev påbegyndt i 1973 og gennemføres som et samarbejdsprojekt mellem

Miljøstyrelsen,  
 Institut for Fysisk Oceanografi  
 Københavns Universitet,  
 Ferskvandsbiologisk Laboratorium  
 Københavns Universitet,  
 Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser,  
 Dansk Hydraulisk Institut, ATV.,  
 Vandkvalitetsinstituttet, ATV. og  
 Isotopcentralen, ATV.

Undersøgelsen ledes af miljøstyrelsen, der med henblik på projektets styring har nedsat en styringsgruppe samt en planlægningsgruppe bestående af repræsentanter for miljøstyrelsen og de deltagende institutter/laboratorier. Projektets koordinering til tilsvarende svenske og vesttyske undersøgelser i Kattegat og den vestlige del af Østersøen såvel som til IHD-projektet og ICES/SCOR Working Group on the Study of the Pollution of the Baltic varetages af miljøstyrelsen.

Det har vist sig, at interessen for data og resultater fra den tværvidevidenskabelige undersøgelse, som bæltprojektet repræsenterer, er meget stor. Projektets styringsgruppe har derfor besluttet at udsende nærværende rapport over de undersøgelser, som bæltprojektet arbejder med, således at en videre kreds, end den projektet repræsenterer, kunne få en klar opfattelse af de undersøgelser, som gennemføres.

Undersøgelserne er af meget forskellig art, og det må

erkendes, at ikke alle emner kan beskrives på en sådan måde, at stoffet er tilgængeligt for en person uden indsigt i oceanografiske eller forureningsmæssige problemstillinger.

Nærværende rapport indeholder ingen endelige resultater eller konklusioner fra projektets undersøgelser, dels fordi året 1975 i flere henseender har været afvigende fra »normalåret«, dels fordi projektet først afsluttes i foråret 1978. Det kan dog bemærkes, at der ikke er konstateret en skadelig effekt i de åbne farvande forårsaget af udledning af næringssaltholdigt spildevand samt, at kviksølvindholdet i vandet i de åbne farvande er overraskende lavt — på grænsen til det målelige. Om dette sidstnævnte forhold kan tilskrives den stærkt reducerede udledning af kviksølv, som har fundet sted i de seneste år, eller det skal begrundes i andre forhold f.eks. bindinger til sedimentet eller unøjagtigheder ved tidligere undersøgelser, er endnu et uafklaret spørgsmål. Det skal fremhæves, at det lave kviksølvindhold i vandet ikke kan tages som udtryk for, at de åbne farvande ikke er udsat for en kviksølvbelastning eller anden form for tungmetallforurening, thi denne såvel som tidligere undersøgelser over kviksølvindholdet i dyr og sediment har påvist, at f.eks. Øresund er udsat for en kviksølvbelastning.

Endelig skal det bemærkes, at forfatterens sprog og dispositioner så vidt muligt er bevaret i rapporten. Disposition og indhold står for den enkelte forfatters eget ansvar. Indholdet i artiklerne svarer som følge heraf ikke nødvendigvis til styringsgruppens eller miljøstyrelsens opfattelse af de i artiklerne behandlede emner.

Bæltprojektets styringsgruppe i april 1976.

## Institutioner der deltager i projektet

Miljøstyrelsen  
Kampmannsgade 1  
1604 København V  
Tlf.: (01) 14 83 10

Institut for Fysisk Oceanografi,  
Københavns Universitet  
Haraldsgade 6  
2200 København N  
Tlf.: (01) TA 39 92

Ferskvandsbiologisk Laboratorium,  
Københavns Universitet  
Helsingørgade 51  
3400 Hillerød  
Tlf.: (03) 26 76 00

Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser  
Charlottenlund Slot  
2920 Charlottenlund  
Tlf.: HE 85 50

Dansk Hydraulisk Institut  
Agern Alle 3  
2970 Hørsholm  
Tlf.: (02) 86 80 33

Vandkvalitetsinstituttet  
Agern Alle 11  
2970 Hørsholm  
Tlf.: (02) 86 52 11

Isotopcentralen  
Skelbækgade 2  
1717 København V  
Tlf.: (01) 21 41 31

## Styringsgruppens sammensætning

Kontorchef Nils Ole Hansen (formand)  
Miljøstyrelsen  
Kampmannsgade 1  
1604 København V

Professor Nils Jerlov  
Københavns Universitets Institut  
for Fysisk Oceanografi  
Haraldsgade 6  
2200 København N

Professor Einer Steemann Nielsen  
Københavns Universitets Laboratorium  
for Ferskvandsbiologi  
Helsingørgade 51  
3400 Hillerød

Direktør Jørgen Møller Christensen  
Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser  
Charlottenlund Slot  
2920 Charlottenlund

Civilingeniør Leif Christensen  
Miljøstyrelsen  
Kampmannsgade 1  
1604 København V

Fuldmægtig Peter Skak-Iversen  
Miljøstyrelsen  
Kampmannsgade 1  
1604 København V

Overassistent Gunna Heidemann (sekretær)  
Miljøstyrelsen  
Kampmannsgade 1  
1604 København V

## Bæltprojektets personale

Arne Nielsen Ledende oceanograf	Miljøstyrelsens Bæltprojekt Kampmannsgade 1 1604 København V Tlf.: (01) 14 83 10	Harry Richard Petersen Laborant	Miljøstyrelsens Bæltprojekt Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser Charlottenlund Slot 2920 Charlottenlund
Torben Schelde Jacobsen Assisterende oceanograf	Miljøstyrelsens Bæltprojekt Institut for Fysisk Oceanografi Haraldsgade 6 2200 København N Tlf.: (01) TA 66 94	Kjeld Sauerberg Laborant	
Bo Lundgren (deltid) Civilingeniør		Sverre Mortensen Laborant	Miljøstyrelsens Bæltprojekt Vandkvalitetsinstituttet Agern Alle 11 2970 Hørsholm
Palle Bo Nielsen (deltid) Cand. Scient.			
Hans Henrik Kruse (deltid) Stud. Scient.			
Kjeld Moser Finmekaniker			
John Erik Eriksen Elektroniktekniker			
Jan Damgaard Nielsen Teknisk assistent			
Max Seidler Teknisk assistent			
Flemming Oppenhagen Assistent			

## Forfattere

Steen Genders  
Isotopcentralen  
Skelbækgade 2  
1717 København V

Ole Krogh  
Vandkvalitetsinstituttet  
Agern Allé 11  
2970 Hørsholm

Birger Larsen  
Instituttet for teknisk Geologi  
Danmarks tekniske Højskole  
Bygning 204  
2800 Lyngby

Ivan Zink-Nielsen  
Vandkvalitetsinstituttet  
Agern Allé 11  
2970 Hørsholm





# KAPITEL 1

## Sedimentundersøgelser fra farvandene mellem Skagerrak og vestlige Østersø

af Steen Genders, Isotopcentralen og  
Birger Larsen, Institutet for teknisk Geologi, DTH

Indholdsfortegnelse			
1. Indledning	11	4.2 Næringsstofferne kvælstof og fosfor	24
2. Oversigt over sedimentdata fra Danske Farvande	11	4.2.1 Herkomsten af næringsstofferne	24
2.1 Kort over sedimentfordelingen	11	4.2.2 Næringsstofferne kemiske form	24
2.2 Recipientundersøgelser	11	4.2.3 Omsætningen af næringsstofferne	25
2.3 Andre datasamlinger	12	4.2.4 Beskrivelse af næringsaltudvekslingen	27
3. Sedimenttyper og sedimentationsforhold	12	4.3 Sporelementer i sedimentet	27
3.1 Sedimenternes bestanddele og hovedtyper	12	4.3.1 Herkomsten af sporelementer i havet	28
3.2 Klassifikation	12	4.3.1.1 Kilderne	28
3.3 Sedimentfordeling og sedimentationsmiljøer	13	4.3.1.2 Sporelementerne i havvandet	28
3.3.1 Kystnære sandaflejringszone	13	4.3.2 Udfældningsprocesser og sedimentation	28
3.3.2 Erosionszone	13	4.3.2.1 Direkte sedimentation af partikulært bundne sporelementer	28
3.3.3 Ydre sandaflejringszone	14	4.3.2.2 Uorganisk akkumulation	29
3.3.4 Ydre sedimentfattige zone ("blandet bund")	14	4.3.2.3 Organisk akkumulation	29
3.3.5 Slikaflejringszone	14	4.3.2.4 Afgivelse fra bunden	29
3.3.6 Blandingssedimenter i fjorde og rolige bugter	14	4.3.3 Spormetalfordeling på sedimenttyper	30
3.3.7 Sammenfatning	14	4.3.4 Variabiliteten i spormetalindholdet i det øverste sedimentlag	30
3.4 Erosions- transport- og akkumulationsområder	15	4.3.5 Sporelementbinding i sedimentet	32
3.4.1 Indledning	15	4.3.5.1 Redoxpotential og sulfidfældning	32
3.4.2 Regional oversigt	15	4.3.5.2 Spormetalbinding i sedimentet	32
3.4.3 Sammenfatning	16	4.3.6 Spormetallernes fordeling og mobilitet i de øvre sedimentlag	32
3.5 Sedimentation og bioturbation	16	4.3.6.1 Sandbund	32
3.5.1 Sedimentationshastighed og bioturbation	16	4.3.6.2 Slikbund	32
3.5.2 Måling af sedimentationshastighed	16	4.3.6.3 Omlejringsprocesser i slik og lignende bundtyper	32
3.5.3 Konklusion	17	4.3.6.4 Matematiske modeller	33
4. Materialefordeling og materialeomsætning	18	4.3.7 Påvisning af tungmetalforurening	34
4.1 Organisk materiale	18	5. Videregående undersøgelser	36
4.1.1 Herkomsten af det organiske materiale i sedimentet	18	5.1 Karteringer	36
4.1.2 Fordelingen af det organiske materiale	19	5.2 Andre overvejende geologiske og biologiske undersøgelser	36
4.1.3 Den kemiske sammensætning af det organiske materiale	19	5.3 Undersøgelser af organisk stof	37
4.1.3.1 Kemisk sammensætning	19	5.4 Undersøgelser af næringsaltomsætning	37
4.1.3.2 Omsættelighed	21	5.5 Undersøgelser af spormetallers fordeling og mobilitet	37
4.1.4 Omsætningen af det organiske materiale	22	5.6 Prøvetagningsmetoder	38
4.1.5 Sammenfatning	23	6. Referencer	38



## 1. Indledning

Bæltprojektets oprindelige forskningsprogram og målsætning indeholdt ikke planer for undersøgelse af stofudvekslingen mellem sedimentet og de overliggende vandmasser. Denne stofudveksling kan være af betydning for opgørelser af materialeudvekslingen gennem de danske sunde og bæltter, idet de stoffer, for hvilke man ønsker at bestemme stofbalancen, kan optages af, såvel som afgives fra sediment.

Kemi/biologi-gruppen fandt i 1973, at en stillingtagen til eventuel undersøgelse af udvekslingen mellem sediment- og vandfase burde afvente en indsamling af den eksisterende viden og erfaring om sedimentproblematikken. Gennemførelsen af denne indsamling blev overdraget til Isotopcentralen. Nærværende rapport er resultatet af denne indsamling.

Rapporten er udarbejdet i et samarbejde mellem Birger Larsen, Institutet for teknisk Geologi, Danmarks tekniske Højskole og medarbejdere ved Isotopcentralen. Rapporten rummer referencer til en lang række videnskabelige arbejder om sedimentproblematik og henvisninger til samlinger med undersøgelsesdata. Der medtages næsten udelukkende undersøgelsesdata fra farvande mellem Skagerrak og vestlige Østersø. En væsentlig del af de rå analysedata fra dette farvandsafsnit er gengivet i et separat databind "Sedimentdata fra farvande mellem Skagerrak og vestlige Østersø", december 1975.

Nærværende rapport medtager alle oversigtskort og referencer til originalarbejder med sedimentdata og kan således læses uden brug af databindet, som kun er fremstillet i et begrænset oplag, som ikke distribueres.

## 2. Oversigt over sedimentdata fra Danske Farvande

Det er forsøgt at indsamle alle sedimentdata fra danske farvande, fordi karakteren og omfanget af de allerede eksisterende data er af væsentlig betydning for en stillingtagen til nødvendigheden og arten af supplerende og/eller videregående undersøgelser. Det er næppe lykkedes at samle alle data, men det skønnes, at langt størsteparten er medtaget i den følgende oversigt.

De foreliggende sedimentdata er fremkommet ved undersøgelser med vidt forskellige mål, som f.eks. de ældre biologiske boniteringer og de nyere forureningsundersøgelser. De enkelte data-serier har forskellig grad af tilgængelighed. I den følgende oversigt tilstræbes det generelt for hver sedimentdataserie, at redegøre for geografisk område, art, omfang, bearbejdning og kilde i form af enten publikation, udførende institutioner eller enkeltpersoner. For en del af de dataserier, der har været tilgængelige for arbejdsgruppen, men skønnes at være vanskeligt tilgængelige for en bredere kreds, er de præcise positioner og de enkelte rådata medtaget i *det separate databind*.

I den følgende gennemgang er det valgt at gruppere dataserierne i kort over sedimentfordelingen, recipientunder-

søgelser og andre publicerede eller upublicerede datasamlinger.

### 2.1 Kort over sedimentfordelingen

I bilag 2.1.1 findes en oversigt over en række kort over sedimentterne i de forskellige farvandsafsnit og på bilag 2.1.2 et skema med orienterende oplysninger om kortenes baggrund og indhold. Kun kort der helt eller delvis dækker indre danske farvande er medtaget. Udover ovennævnte kort findes der talrige enkeltoplysninger i søkortene.

Som det fremgår af bilag 2.1.1 og 2.1.2 findes der et ret omfattende kortmateriale over sedimentterne i bl.a. de indre danske farvande. For havdybder på mere end 10 m foreligger der overalt kort i 1:300.000 eller større (eksempelvis 1:70.000). I langt de fleste kort er de erkendte sedimenttyper kun beskrevet i meget generelle vendinger. Undtagelsen herfra er de nyere kort fra Kiel Bugt (no. 10 og 11 på bilag 2.1.2) og sydlige Storebælt (no. 7) samt enkelte af de mindre specialkort (no. 13).

Alle kort og prøvelokaliseringer publiceret før ca. 1950, d.v.s. før Decca o.lign. elektroniske navigationsmidler var til rådighed, er lokalt behæftet med en betydelig usikkerhed. Det begrænser deres anvendelighed ved detaljerede undersøgelser, men kortene kan give et værdifuldt overblik.

De fleste af kortene hviler på et stort erfaringsmateriale indsamlet af få personer. Det må derfor antages, at bedømmelsen af sedimenttyperne på de enkelte kort er rimelig ensartet. Det vil derfor sandsynligvis være muligt at "kalibrere" kortmaterialet ved hjælp af et mindre antal velkarakteriserede prøver. En egentlig nykortlægning af bundsedimentterne i de åbne farvande samt Limfjorden og Randers Fjord er derfor næppe nødvendig. Oplysningerne om sedimenttyper og sedimentfordeling i de fleste andre fjorde og i Smålandsfarvandet er meget mangelfulde og bør suppleres.

Kortene er en art jordbundskort og giver kun indirekte oplysninger om sedimenternes indhold af vand, organisk stof og andre stoffer af betydning for udvekslingsprocesser. Erosions- og aflejringsområder kan ikke direkte identificeres. Ved at kombinere kortoplysningerne, med søkortoplysninger og andre publicerede sedimentbeskrivelser, er det sandsynligvis muligt at udpege mange erosions- og akkumulationsområder med en rimelig sikkerhed. Afsnit 3.4 er et første forsøg herpå.

### 2.2 Recipientundersøgelser

De fleste af de undersøgelser, der omtales i nærværende afsnit, udgøres af recipientundersøgelser udført i forbindelse med lokale spildevandsplanlægninger. Sedimentundersøgelser har siden ca. 1961 (Øresund) indgået i recipientundersøgelserne. De indsamlede data er blevet benyttet i forsøg på en vurdering af et eksisterende udledningsområdes belastningsniveau og/eller som en reference for en lokal kontrol med langtidseffekten af planlagte spildevandsudløb. Afsnittet omfatter også data fra de undersøgelser af spildevandsudledningernes fjernvirkninger, der er udført af forskere fra GÖTEBORGS UNIVERSITET (bilag 2.2.2, ref. 51 og 52) og

CHALMERS TEKNISKE HØJSKOLE (bilag 2.2.2, ref. 15). Endvidere er der medtaget data fra sedimentstudier af H. VÖGG JACOBSEN DF og H (bilag 2.2.2, ref. 3, 9, 24 og 29) og B. LARSEN.

En oversigtsplan med de enkelte undersøgelseslokaliteter fremgår af bilag 2.2.1. Numrene på planen henviser til referencelisten, bilag 2.2.2, over de respektive rapporter eller originalkilder. Der er kun medtaget undersøgelser fra fjerde og marine områder. Som det fremgår af referencelisten er de mange data spredt på et stort antal undersøgelsesrapporter. Da rapporterne over de fleste af disse undersøgelser foreligger i enten meget begrænsede og/eller vanskeligt tilgængelige oplag er rådata fra disse undersøgelser medtaget i "data-bindet" hørende til nærværende rapportering. Tilladelsen hertil er venligst givet vederlagsfrit af de institutioner og/eller personer, som har ladet undersøgelserne gennemføre. For en nærmere gennemgang af dette materiale henvises til databindet "SEDIMENTDATA FRA FARVANDENE MELLEM SKAGERRAK OG VESTLIGE ØSTERSØ", december 1975.

Ved brugen af databindet pointeres det stærkt, at sammenligninger af data fra forskellige dataserier (referencer) skal ske med varsomhed. Det gælder specielt for de gamle dataseriers vedkommende såvel ved indbyrdes sammenligning som sammenligning til nyere data. Det skyldes, at analysemetoderne meget vel kan være forskellige og dermed også data for ellers ens prøver. En række af de nyere interkalibreringer (bl.a. indenfor NORDFORSK, MILJÖVÅRDSSEKRETARIATET, publ. 1975:6) har vist dette.

### 2.3 Andre datasamlinger

Udover de førnævnte kortlægninger og recipientundersøgelser findes en række beskrivelser af havbundssedimenter dækkende større eller mindre områder. Beliggenheden af disse områder fremgår af oversigtsplanerne bilag 2.3.1 og 2.3.2, mens referencer til publikationerne eller til de ikke publicerede data i offentligt eje er samlet i bilag 2.3.3.

## 3. Sedimenttyper og sedimentationsforhold

En generel oversigt over sedimenttyperne i farvandene mellem Skagerrak og vestlige Østersø kan bl.a. findes i PETERSEN (1889), SJÖSTEDT (1923), PRATJE (1948), KOLP (1965), LARSEN (1968 og 1971), SEIBOLD et al (1971) og DEN DANSKE LODS, bd. II-III.

### 3.1 Sedimenternes bestanddele og hovedtyper

Havbundens sedimenter er i varierende blandingsforhold sammensat af følgende grundkomponenter:

1. Mineral- og bjergartskorn frigjort ved erosion af ældre bjergarter. MINEROGEN komponent.
2. Organiske forbindelser (inklusive levende og døde organismer).

3. Uorganiske forbindelser dannet på stedet (f.eks. skaller, svovlkis, rustskorper m.v.). AUTHIGEN komponent.
4. Porevandet (vandet mellem kornene = interstitialvandet)

I beskrivelsen af sedimenter medtages ofte 2 blandingskomponenter i gruppen af bestanddele:

5. DETRITUS udgøres af finkornet mineralsk og organisk materiale, der optræder enten suspenderet i vandet eller som et "fnugget" letbevægeligt lag på bunden, jfr. PETERSEN og JENSEN (1911). Betegnelsen bruges dog ikke fuldstændigt entydigt i litteraturen. I BLEGVAD (1914) betegner detritus kun organisk stof, men denne indskrænkning vil ikke blive anvendt her.
6. SESTON udgøres af alt partikulært materiale i havvandet, jfr. ZEITZSCHEL (1965).

Indholdet af finkornet materiale, d.v.s. aflejret detritus, er stort set bestemmende for sedimentets indhold af organisk stof, sedimentets bindingsevne for tungmetaller m.v., samt fysiske egenskaber som porøsitet, permeabilitet og konsistens. F.eks. er 5 á 10% finkornet materiale i ellers vel-sorteret sand nok til, at sedimentet fremtræder som kohæsivt, vandrigt mudder.

Havbundssedimenter falder naturligt i 2 hovedtyper:

1. Rene sand- og grussedimenter. Denne sedimenttype har god permeabilitet, og kornene er ikke bundet til hinanden.
2. Blød bund, slik, dynd, mudder etc. Denne hovedtype har kohæsion, ringe permeabilitet og ofte relativt meget organisk stof samt højt vandindhold.

Den minerogene komponent udgør den dominerende del af danske havbundssedimenter. I de indre danske farvande stammer de minerogene komponenter hovedsageligt fra nedbrydning af moræneler og i mindre grad senglacialt sand og ler. 1 m<sup>3</sup> moræneler vil ved omlejring blive til ca. 0,25 m<sup>3</sup> havsand og på grund af det store vandindhold til 2 - 2,5 m<sup>3</sup> vandrigt slik (EXON, 1972). Generelt er den volumenmæssige tilvæksthastighed derfor væsentligt større i sliksedimenter end i sandsedimenter.

### 3.2 Klassifikation

En gennemgang af den dansksprogede litteratur viser, at rene sand- og grussedimenter benævnes ret klart og ensartet, mens benævnelsen af kohæsive, vandrige sedimenter er meget uensartet og ofte upræcis (f.eks. slam, mudder, slik, dynd, gytje, klæg, sapropel, ler m.v.).

Inden for geologien benævnes de fleste løse sedimenter efter deres mineralogi og kornstørrelse, f.eks. sand, ler-gytje, uden hensyn til det aktuelle vandindhold eller den kemiske tilstand iøvrigt. Denne klassifikationsform er ikke fyldestgørende ved studiet af udvekslingsprocesser m.v.

KOLP (1966) har udarbejdet en meget omfattende klassifikation af recente og subfossile østersøsedimenter. Den bygger i hovedsagen på dannelsesmiljø og kornfordelinger. Den synes velegnet til detaljeret kortlægning i åbne farvande,

men fordrer tidskrævende laboratoriearbejde. Klassifikationer brugt af forskere i Kiel (bedst beskrevet i SEIBOLD et al, 1971), se bilag 3.2.1, er velegnede ved en generel feltbeskrivelse af sedimenterne i åbne farvande. De meget sparsomme kvantitative oplysninger om danske fjordsedimenter, f.eks. HANSEN (1944), JARKE (1951), VILLUMSEN (1973), ENVIROPLAN (1974) viser, at der her forekommer alle blandingsforhold mellem detritus, plantestumper, skaller og sand. Det er usikkert, om der eksisterer en brugbar klassifikation af disse sedimenttyper.

I det følgende vil nedenstående betegnelser blive anvendt:

**Sand og grus:** Rene sand- og grussedimenter, der benævnes efter deres kornstørrelse, se tabel 3.2.1.

**Detritus:** Finkornet blanding af ler, silt og findelte organiske rester. Detritus optræder i suspension eller som et fnugget lag på bunden.

**Grovdetritus:** Synlige plantefragmenter.

**Slik:** Sediment der overvejende er opbygget af finkornet materiale. Det har højt vandindhold, højt indhold af organisk stof og lavt sandindhold ("mud" i SEIBOLD et al, 1971).

**Sandet slik:** Sandede bundtyper fra åbne farvande, hvor et indhold af finkornet materiale modificerer sandegenskaberne signifikant. (Sandy mud, muddy sand i SEIBOLD et al, 1971, blandet bund i PETERSEN, 1913).

**Restsediment:** Rest der er blevet tilbage ved erosion af ældre lag. Fremtræder som regel som et tyndt lag af stenet og gruset materiale over ældre dannelser (f.eks. over moræneler, kalk). Der kan ofte være et meget tyndt dæklag af sandet slik.

**Mudder:** Sandede fjordsedimenter med kohæSION.

Denne inddeling er langt fra ideel, men brugbar til referat af det foreliggende materiale.

Tabel 3.2.1 Kornstørrelsesbetegnelser

Betegnelse	Kornstørrelse i mm	
Sten	>	20
Grus, grov	20	— 6
Grus, fin	6	— 2
Sand, grov	2	— 0,6
Sand, mellem	0,6	— 0,2
Sand, fin	0,2	— 0,06
Silt	0,06	— 0,002
Ler	<	0,002

De fleste undersøgelser af havbunden bygger på enkeltprøver, der som regel er taget fra havoverfladen. For at kunne vurdere resultaterne heraf, er det nødvendigt at tage hensyn til

de enkelte havbundsmiljøers egenskaber, specielt bundens horisontale, vertikale og tidsmæssige variabilitet. Dette behandles i afsnit 3.2.1 – 3.3.6.

I åbne farvande (d.v.s. ikke de lavvandede, tilgroede fjorde) er bølgepåvirkningen de fleste steder afgørende for bundsedimentets udseende. Grænserne mellem sedimentzonerne forløber derfor stort set parallelt med dybdekurverne (se bilag 3.2.1), og bestemmes af den maksimale bølgestørrelse på stedet. Grænserne mellem de enkelte zoner er sjældent skarpe. PRATJE (1948) har opdelt havbunden i de følgende 5 sedimentationszoner, angivet med tiltagende dybde:

1. Kystnære sandaflejringszone (strandzoner).
2. Erosionszone med restsediment (abrasionsflak).
3. Ydre sandaflejringszone.
4. Ydre sedimentfattige zone (blandet bund, sandet slik eller ringe sedimentation).
5. Slikaflejringszone.

Denne inddeling har vist sig meget anvendelig i Østersøen (KOLP, 1958, 1966, WEFER, 1974, SEIBOLD, 1971, KÖGLER og LARSEN, 1969-1973) og den kan sandsynligvis også anvendes i de indre danske farvande.

### 3.3 Sedimentfordeling og sedimentationsmiljøer

#### 3.3.1 Kystnære sandaflejringszone

Den kystnære sandaflejringszone er karakteriseret ved stedvis erosion og meget store omlejringer af rent sand eller grus. Der findes en meget omfattende litteratur om de fysiske processer i denne zone. Danske forhold er beskrevet i SCHOU (1945), kemisk-biologiske processer i FENCHEL (1969), FENCHEL og REIDL (1970). Der eksisterer endvidere en stor sum af erfaringer ved kystinspektoret. I strandzonen udgør sandet et ret tyndt dække (få meter). Lokalt, hvor en materialvandringsstrøm udmunder i et akkumulationsområde, aflejres sand i store tykkelser. Sådanne akkumulationsflak er muligvis påvist lige nord for Helsingør ved Lappegrunden, (LARSEN, 1968) og ved Grønsund, men må formentlig også findes andre steder.

#### 3.3.2 Erosionszone

Erosionszonen er kendetegnet ved meget variable sand-, grus- og stensedimenter i et tyndt lag over moræneler eller andre ældre lag. Bunden i zonen er ofte tangbevokset. Der sker lejlighedsvis erosion i bunden. Mange af sedimenterne er rester af de borteroderede lag, d.v.s. restsediment (KOLP, 1966). Sand transporteres hen over zonen og kan aflejres i kortere tid (SEIBOLD, 1963), men aflejringen er ikke blivende. Detaljerede undersøgelser viser, at bundsedimentets sammensætning er meget variabel over små afstande (BRESSAU, 1957, WERNER, 1967, WEFER, 1973). WEFER et al. (1974) konkluderer direkte, at man ikke ved hjælp af grabprøver eller lignende kan tage repræsentative bundprøver fra denne zone. KUIJPERS (1974) mener ud fra gentagne prøvetagninger at kunne påvise meget store ændringer i overfladelagets indhold af organisk stof og tungmetaller i løbet af et år, se tabel 4.3.4.1. Det antages, at disse variationer skyldes perio-

disk aflejring, resuspension og nedbrydning af organisk detritus.

Det må antages, at store dele af havbunden i bæltet skal regnes til erosionszonen, jfr. afsnit 3.4.

### 3.3.3 Ydre sandaflejningszone

Uden for erosionszonen aflejres sand. Bunden består af vel-sorteret mellem- og finsand. Middelkornstørrelsen aftager med stigende havdybde (LARSEN, 1968). Bundoverfladen er udformet som bølgeriller (bølgeslagsmærker).

De øverste 1-20 cm af bunden omlejres under kraftig blæst (KOLP, 1958) og evt. detritus aflejret i roligere perioder skylles væk. Hyppigheden heraf og tykkelsen af det omlejrte lag ved en given vejr-situation er ikke kendt, men begge aftager med stigende vanddybde.

Så vidt det kan skønnes, er nettosedimentationsraten i denne zone som regel ikke stor, men datamaterialet er meget spinkelt. Bunddyrene foretager en meget kraftig omrodning (bioturbation) af bundmateriale specielt i zonen dybere dele, jfr. afsnit 3.5.1.

I det sydlige Storebælt og Fehmarnbælt har WERNER og NEWTON (1975) og WERNER et al (1974) påvist, at bundens sand ligger som meterhøje sandbølger eller i tynde bånd. Disse bundformer er vidnesbyrd om lejrlighedsvis sandtransport ved høje strømhastigheder. Formerne kan anvendes til skøn over såvel retningen som maximale hastigheder af bundstrømmen i området. I engelske farvande er der påvist snævre transportveje, som sandtransporten følger fra erosionsområder til akkumulationsområder. Tilsvarende fænomener er endnu ikke påvist i danske farvande med sikkerhed.

### 3.3.4 Ydre sedimentfattige zone ("blandet bund")

Imellem sandområder og slikområder – f.eks. i Østersøen – findes meget vidtstrakte arealer, hvor ældre lag kun er dækket af et få cm tykt lag sandet slik. Der sker altså ingen nettosedimentation her. Det er uvist om "den blandede" bund i de indre danske farvande også er tegn på manglende eller ringe sedimentation. Sten og skaller på bunden er ofte beklædt med rust. Den sedimentfattige zone falder tit sammen med de områder, hvor et eventuelt springlag skærer bunden. Årsagen hertil er ikke kendt, men det er muligt, at "brænding" fra interne bølger kan være en medvirkende faktor. En anden mulig forklaring er, at der ikke føres meget sand til zonen "oppe fra", samt at sliksedimenterne først lægger sig blivende på større dybder (PRATJE, 1948). I kanten af slikbassinerne forekommer ofte sandet slik. Lagtykkelsen overstiger sjældent 2 m.

I Kiel Bugt er den sandede slik karakteriseret af vekslende lag af sand og slik. Denne struktur er i varierende grad ødelagt af bioturbation. Bunden er ofte opbygget af brokker af forskellige sedimenter (WERNER, 1964 og 1970), så prøvetagning med henblik på bestemmelse af koncentrationsgradier er meget vanskelig.

I de dybe render findes ofte et tyndt lag blandings sediment, der udover sandet slik indeholder småsten, bilag 3.2.1 (WINN, 1974) eller brokker af moræneler eller plastisk ler (HANSEN og ØDUM, 1960).

### 3.3.5 Slikaflejningszone

Slikaflejringerne består overvejende af en meget vandholdig sammenflokkuleret blanding af ler, silt og organisk stof – altså aflejret detritus. Aflejningsforholdene er nærmere beskrevet f.eks. i LARSEN (1968 og 1971). Slikaflejringer findes i farvandets dybere dele (det dybeste er strømrrender), hvor bølgebevægelsen ikke påvirker bunden, samt i mindre og rolige vige.

Slikbunden er som regel plan eller hælder ganske svagt. I nærheden af strømsnævninger i submarine kanalsystemer kan lejningsforholdene være meget komplicerede (LARSEN og KÖGLER (1975), WERNER, 1964, VOLLBRECHT, 1953). Under aerobe forhold vil filtrerende og gravende bunddyr bl.a. i kraft af bioturbationen spille en stor rolle ved aflejringen og omsætningen i bunden, jfr. afsnit 3.5.1. Også fækaliepellets kan spille en stor rolle i sliksedimentet. (JANS-SON, 1972). Anaerobt eller overvejende anaerobt aflejret slik (ofte kaldet slam) er ofte meget blødt og vandholdigt i overfladen, og bioturbationen er kraftigt nedsat (RICHARDS, 1965, SEIBOLD et al, 1971). Denne type er almindelig i Østersøen. Der findes som regel et tyndt brunligt lag, når der råder aerobe forhold i overfladen af bunden. Dette lag mangler under totalt anaerobe forhold. En simpel registrering, af om det brune lag er tilstede, vil derfor være af stor interesse.

### 3.3.6 Blandings sedimenter i fjorde og rolige bugter

Der sker ikke en effektiv adskillelse af detritus og sand i lavvandede Zostera-bevoksede fjorde, og andre lavvandede beskyttede vandområder, hvor bølgevirkningen er nedsat. Man træffer derfor alle blandingsforhold af sand, detritus, grov detritus og skaller. Der er publiceret meget få kvantitative undersøgelser af disse blandings sedimenter (PRATJE, 1931, HANSEN, 1944 og VILLUMSEN, 1976). Hertil kommer upublicerede forundersøgelser for landvindingsprojekter ved Hedeselskabet (VENOV, pers. opl.), se bilag 2.3.2 og et antal recipientundersøgelser, jfr. bilag 2.2.1.

Fjordmuddrets stofomsætning afviger bl.a. fra andre marine sedimenter ved, at ålegræsset gennem sit rodsystem opsamler næringsstoffer (STEEMANN NIELSEN, 1944). Også de tidsmæssige hurtigt varierende iltforhold (MUUS, 1967 og JØRGENSEN, 1975), må spille en rolle. En hurtig "tillanding" (JOHANSEN, 1918) og store tykkelser af fjordmudder vidner om stedvis meget høje sedimentationsrater. Men generelt er vor viden om fjordsedimenter meget mangelfuld.

### 3.3.7 Sammenfatning

Der foreligger en anseelig omend langt fra komplet viden om havbundssedimenter og sedimentationsprocesser – specielt fra Kiel Bugt og dens nærmeste omgivelser. Resultaterne herfra kan sandsynligvis med forsigtighed overføres til forholdene i Lillebælt og den egentlige Østersø.

Resultaterne vedrørende erosions- og sandaflejningszonerne kan antagelig også overføres til de øvrige danske farvande. I kortet i PETERSEN (1913) er slikbunden i Kattgat betegnet blåt ler, mens den bl.a. i det sydlige Lillebælt, der er dækket af de tyske undersøgelser, betegnes som sort mudder. I ældre litteratur, f.eks. SPETHMANN (1910), antydes det,

at Kattegats slik er kalkholdigt, mens kalken overvejende er opløst i den nutidige østersøsluk (EXON, 1972 og JARKE, 1961). I Kattegat er indholdet af C-org. under 16 g/kg TS ifølge OLAUSSON et al (1972), mens den i slikområder i Kiel Bugt er 30 á 50 g/kg TS (SEIBOLD et al, 1971) og ca. 45 á 50 g/kg TS i Bornholmsbækkenet (LARSEN, 1974). Disse forhold kunne tyde på, at slik-sedimentationen i det bedre iltede Kattegat i nogen henseende afviger fra forholdene i Østersøen. Dette spørgsmål kan dog ikke afklares med de eksisterende data fra Kattegat.

### 3.4 Erosions-, transport- og akkumulationsområder

#### 3.4.1 Indledning

Som det fremgår af afsnit 3.3, er der kun visse områder i havet, hvor der sker blivende sedimentation, mens andre eroderes eller blot ikke har nogen nettosedimentation (non-deposit områder). Disse områder kan altså kun påvirke stofomsætningen ved en tidsforskydning af stoftransporterne. Koncentrationerne af de enkelte stoffer i bunden i et område uden blivende sedimentation vil derfor i princippet kun være afhængig af omsætningshastigheden. Det er endnu ikke muligt at afgøre, om sedimentationsdækkets "opholdstid" i et sådant område er stor i forhold til næringssaltenes omsætningshastighed.

#### 3.4.2 Regional oversigt

##### Storebælt

Bunden i store dele af det sydlige Storebælt udgøres af restsedimenter (WERNER og NEWTON, 1975). En række dateringer af overfladeprøver fra et slikområde syd for Sprøge viser, at der heller ikke i dette slikbassin synes at ske nogen blivende sedimentation. KROG (1965), ERLÉNKEUSER (1975) og WINN (1974) konkluderer efter grundige undersøgelser, at der ikke eller kun i ringe grad finder sedimentation sted i Storebælt syd for Reersø. Dette stemmer overens med oplysningerne i DEN DANSKE LODS, bd. III. I Jammerslandbugten lige nord for Reersø sker der næppe sedimentation af nogen betydning (VKI og IC, 1975). Ifølge væsentligt mere usikre oplysninger er det samme også tilfældet i størstedelen af Storebælt nord for Reersø (KROG, pers. medd.). Det ser altså ud til, at der ikke eller kun i ringe omfang sker blivende sedimentation i det åbne Storebælt. Der findes imidlertid et aktivt akkumulationsområde af ukendt udstrækning mellem det nordlige Langeland og Fyn (ERLÉNKEUSER, 1975). Et andet formodet akkumulationsområde er Kalundborg Fjord.

##### Kiel Bugt

Ifølge sedimentkortet i SEIBOLD et al (1971), se bilag 3.2.1, og mere detaljeret i BRESSAU (1957), er store dele af den østlige Kiel Bugt og sydlige Fehmarn Bælt erosions- eller non-deposit-områder. Ifølge HINZ et al (1971) er aflejringen af slik o.lign. indskrænket til meget smalle bånd, der næppe udgør mere end 10% af arealet af Kiel Bugt. Inden for disse områder varierer tykkelsen – og dermed den gennemsnitlige

sedimentationsrate – meget over korte afstande. I EXON (1972) findes et kort over erosions- og akkumulationsområder i den ydre del af Flensborg Fjord.

##### Lillebælt

Det sydlige Lillebælt er omfattet af oplysninger fra Kiel Bugt. I bæltets nordlige og mellemste del ligger den plastiske ler og/eller moræneleren mange steder blottet på bunden (HANSEN og ØDUM, 1960, MERTZ, 1937 og 1970, DEN DANSKE LODS, bd. III, VKI og IC, 1974). Herudover er oplysningerne meget sparsomme. Der sker næppe megen blivende sedimentation mellem Fredericia og Bredningen, men der findes flere akkumulationsområder i bæltets sydlige dele nord for Tragten og i fjordmundingerne (VKI og IC, 1974). Der er behov for yderligere undersøgelser i dette område.

##### Mecklenburg Bugt – Kadetrenden – vestlige Østersø (øst for Møn-Rügen)

I den sydvestlige del af Mecklenburg Bugt findes sandsynligvis et aktivt akkumulationsområde (RIECK, 1952, KOLP, 1961 og 1965), medens den nordlige del er erosionsområde. Ifølge KOLP (1958) er meget store dele af havbunden mellem Falster og Darss erosionsområder. Slikaflejringer i Kadetrenden synes ikke at være blivende (VOLLBRECHT, 1953, GROBA, 1953). Upublicerede undersøgelser ved Danmarks geologiske Undersøgelse viser, at der i størstedelen af Hjelm Bugt ved Møn findes ældre lag kun dækket af tynde sandlag (KONRADI, pers. medd.). I området mellem Falster og Rügen består bunden overvejende af sand hvilende på ældre sandaflejringer. Da sandtilførslen af geologiske grunde skønnes meget begrænset, sker der næppe blivende sedimentation af større betydning udenfor det store slikområde i selve Arkonabassinet.

##### Øresund

Sveriges geologiske Undersøgelse har foretaget en meget detaljeret undersøgelse af det østlige Øresund, så en vurdering må afvente resultaterne heraf. Ifølge publicerede oplysninger er laget af havsedimenter meget tyndt mellem Amager og Malmø (BROTZEN, 1940, G. LARSEN, 1966) og i den østlige del af Sundet ved Helsingør (G. LARSEN et al, 1968).

##### Kattegat

Området er kun dækket af meget generelle undersøgelser. I det sydlige Kattegat antyder talrige stenrevdannelser (MÖRNER, 1969, DEUTSCHE SEEWARTE, 1942) og forekomster af tørvemoser på bunden (KROG, pers. medd.) tilstedeværelse af store områder uden blivende sedimentation. Udfra de geologiske forhold skønnes det, at sandområderne mellem Grenå – Anholt – Læsø – Sæby næppe modtager større sandmængder, og at detritus ikke aflejres blivende i området i større mængder. Det samme gælder en række grunde i det østlige Kattegat (MÖRNER, 1969).

Der findes også akkumulationsområder i Kattegat. De vigtigste findes syd for Læsø på østsiden af de dybe render. Det er endvidere i en række meget interessante afhandlinger sandsynliggjort, at der sker en meget omfattende sedimenttransport fra Nordsøen. Dette materiale aflejres med meget



stor akkumulationshastighed (10 cm/år) i en ret smal zone på vestsiden af Dybe Rende nordøst for Læsø (HAAMER og FALT, 1975, FLODÉN, 1973, RODHE, 1973). Hvis konklusionerne i disse afhandlinger er korrekte, er der grund til at tro, at store mængder af detritus m.v. fra bl.a. Nord-europas floder aflejres i det nordlige Kattegat.

Fjordene på den vestlige side af Kattegat ser ud til at virke som ret effektive sedimentfælder.

### 3.4.3 Sammenfatning

På det foreliggende meget mangelfulde grundlag ser det ud til, at der sker en ringe eller ingen blivende sedimentation på en fjerdedel til halvdelen af Kattegats og Bælthavets bund. Det er endog sandsynligt, at andelen er endnu større i Bælthavet. I Kattegat er de formodede non-deposit områder overvejende beboet af et venussamfund og i Bælthavet et syndosmyasamfund. Begge dyresamfund karakteriseres af en høj produktion og omsætningshastighed (THORSEN, 1968).

## 3.5 Sedimentation og bioturbation

### 3.5.1 Sedimentationshastighed og bioturbation

Sedimentationshastigheden udtrykkes almindeligvis som sedimentlagets tykkelsestilvækst pr. år. Sedimentationsraten er sedimentationen målt i vægt pr. arealenhed og tidsenhed ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{år}$ ). Parameteren har den fordel, at den ikke er afhængig af sedimentets vandindhold, og at den kan anvendes på sedimentets enkelte komponenter. Sedimentationsraten anvendes ofte synonymt med sedimentationshastigheden.

Det er vigtigt at skelne blivende sedimentation fra temporær sedimentation. Eksempelvis er en sandbund fra tid til anden delvis dækket af et tyndt lag detritus, der ikke bidrager til den blivende sedimentation på stedet.

I mange sedimentationsmiljøer udgør nettosedimentationen — eller den blivende sedimentation — kun en ringe del af den mængde sediment, der temporært aflejres, men senere omlægges.

Det aflejede materiale i bundens øverste lag vil normalt blive omlægret af gravende dyr, *bioturbation*. Graden af bioturbation er meget vekslende i forskellige miljøer. Den afhænger ikke kun af den biologiske aktivitet i området, men også af varigheden af aktiviteten, omlejringshyppigheden og sedimentationshastigheden (REINECK og SINGH, 1973). I sandzonerne er bioturbationen underordnet i forhold til den opblanding, der forårsages af fysiske omlejringer. I den dybere del af den ydre sandzone og områder med sandet slik er bioturbationen som regel maksimal (WERNER, 1968), men det er sjældent, der sker en fuldstændig homogenisering af bunden. I nogle slikbunde vil specielt muslinger forårsage en kraftig bioturbation i de øverste få cm. Bundens overflade består i disse områder næsten udelukkende af små fækalielapeller (RHOADS og YOUNG, 1970). I slikbunden i den vestlige Østersø og det sydlige Bælthav synes bioturbationen ikke at være særlig omfattende. Bioturbationen antages at være kraftigst i de øverste få cm og aftager hurtigt nedefter, og bliver helt forsvindende i 20 — 30 cm's dybde, fig. 4.1.4.2. Der foreligger dog ingen systematisk viden om

omfanget specielt af den vertikale stoftransport forårsaget af bioturbationen. Bioturbationsgraden kan tildels bestemmes ved at gennemlyse sedimentskiver med røntgen. Hele dette problemkompleks trænger til nærmere undersøgelse.

Hvis niveaueændringshastigheden for sedimentoverfladen (sedimentationshastigheden) kendes, kan sedimentationsraten beregnes på basis af målinger af vandindholdets variation ned gennem sedimentet. Oplysninger herom er dog sparsomme — særlig om de øverste decimeter sediment.

### Sandbund

Renvasket, velsorteret havsand (m. glødetab  $< 1\%$ ) har en porøsitet på ca. 40% (38 — 44%) svarende til en rumvægt på ca.  $2 \text{ t}/\text{m}^3$ . Vandindholdet m.v. vil være nogenlunde konstant i de øverste meter af en homogen sandbund.

### Blødbund

I nyaflejede, finkornede sedimenter eller sandsedimenter iblandet finkornet materiale, er vandindholdet ofte væsentligt højere og mere variabelt end i rent sand. Samtidig er disse sedimenttyper mere sammentrykkelige, så vandindholdet under konsolideringen falder mere eller mindre stejlt nedad i bunden.

Generelt falder vandindholdet ligefrem proportionalt med logaritmen af dybden ( $\text{vandindhold} = K_1 - K_2 \cdot \log(\text{dybde})$ ), se f.eks. ENGELHARD (1960). Denne relation synes også at beskrive vandindholdets variation i danske slikholdige sedimenter fra 20 á 50 cm under sedimentoverfladen og nedefter. Konstanterne varierer med sedimenttype m.v. I de øverste decimeter af sedimentet tyder det begrænsede erfaringsmateriale derimod på, at vandindholdet varierer kraftigt og tilsyneladende tilfældigt. En bestemmelse af sedimentationsraten *nødvendiggør* derfor flere undersøgelser af vandindholdets variation ned gennem den øverste halve meter sediment.

### 3.5.2 Måling af sedimentationshastighed

*Sedimentfælder* er umiddelbart den simpleste metode til målinger af sedimentationsraten. Metoden har været anvendt af ZEITZSCHEL (1965) i Eckernförder Bugt og JAKOBSEN (1961) i Vadehavet. En grundig sammenligning af sedimentfælder af forskellig form og størrelse udført inden for "Sonderforschungsbereich 95" ved Kiels Universitet har imidlertid vist, at effektiviteten af fælderne er stærkt afhængig af fældens form og i mindre grad af dens størrelse. Det er endvidere fundet at fælderne i visse tilfælde selektivt udsorterer dele af det *sedimenterende materiale*. Det må derfor konkluderes, at anvendelse af sedimentationsfælder i områder med strømninger i vandet endnu er på udviklingsstadiet, men der arbejdes med problemet bl.a. i Kiel.

*Ændring i bundniveauet* (nivelement el. pejling) er en anden simpel metode. Ved gentagne pejlinger af havbunden kan sedimentationshastigheden umiddelbart beregnes. Metoden har været brugt i lavvandede områder, som f.eks. Vadehavet, OLSEN (1960). Der er mange eksempler på tilsanding af render o.lign., så der eksisterer en række brugbare målinger i Farvandsdirektoratet. Disse kilder er ikke undersøgt. JACOBI (1967) har udviklet en nøjagtig og ukompliceret

dybdemåler, der kan anvendes af dykkere. Det er antagelig hermed muligt og ret simpelt at foretage nivellemålinger i rolige farvandsafsnit. Disse kan ved senere gentagelser anvendes til sedimentationsberegninger på steder med meget hurtig sedimentation.

*Datering af horisonter i det aflejrede sediment* er en meget anvendt, indirekte, metode til bestemmelse af sedimentationshastigheden. På grund af tørlægningen af de fleste danske farvande i fastlandstiden – eller skift fra den ferske Ancyclus sø til det salte Littorina hav i Østersø-området – er aflejringen af marine sedimenter først begyndt for 8 – 9000 år siden eller senere (MÖRNER, 1969, KROG, 1965). Denne skillelinie kan udpeges i sedimentkerner. Man kan derfor bruge den totale sedimenttykkelse ned til ledehorisonten, men korrigeret for konsolidering, til et groft skøn over "langtidssedimentationsraten". I slikområder kan tykkelsen af lagene simpelt kortlægges ved hjælp af ekkolod. Sådanne kort foreligger for Flensborg Fjord (EXON, 1972), Kielerbugt (HINZ et al, 1971), dele af Storebælt (WINN, 1974) og det meste af Bornholmsbassinet (KÖGLER og LARSEN 1969-73, upubliceret). Det er imidlertid et fælles træk ved disse kort, at tykkelsen af den marine slik er meget variabel selv indenfor ganske få km. Selvom tolkningen af sedimentationsraten ud fra dette materiale er behæftet med stor usikkerhed – f.eks. manglende nutidig sedimentation i slikområdet i Storebælt (WINN, 1974) – viser materialet klart, at *punktbestemmelser af sedimentationsraten ikke kan generaliseres*. De få eksisterende snit over fjordområder (STOCKHOLM, 1968, MERTZ, 1937) antyder, at denne konklusion også gælder fjorde. Det er dog muligt, at sedimentationsraten bliver mere ensartet, når slikdækket har jævnet området, men noget bevis herfor foreligger ikke.

3-dimensional opmåling af slikområder gør det endvidere muligt at bestemme totalvolumen af slik i et farvandsområde. Ud fra bestemmelse af stofkoncentration i enkeltprøver og et skøn over det tidsrum der er sket sedimentation samt vandindholdets variation med dybden, er det muligt, at bestemme langtidssedimentationsraten i farvandet som helhed. Forarbejdet til en sådan analyse er langt fremskredet for et område nord for Bornholm.

*Kulasker* fra kulfyrede skibe er anvendt af LÜNEBURG (1971) som indikator for sedimentets alder i Flensborg Fjord.

*Pollenanalyse* er ret usikker som dateringsmetode for horisonter i marine sedimenter. Dateringsusikkerheden er ca. 1000 år (KROG, pers. medd.), men har dog været anvendt f.eks. i Storebælt (KROG, 1965), Kattegat (MÖRNER, 1969) og Østersøen v. Bornholm (MIKKELSEN, pers. medd.).

*Foraminiferfaunaens* variationer igennem tiden vil sandsynligvis kunne anvendes til orienterende dateringer af marine sedimenter ( $\pm 1000 - 2000$  år), men metoden må undersøges nærmere (KNUDSEN, pers. medd.). Det samme gælder skaller af andre organismer, f.eks. østers i Isefjorden.

*Radioaktive isotoper* anvendes også ved sedimentdateringen. Sedimenter med et organisk indhold kan *C-14 dateres*. ERLÉNKEUSER et al (1974) har fundet, at C-14 alderen bestemt på totalorganisk stof i de øverste 10 cm af sedimentet er ret høj, i områder hvorom det vides, at der sker nutidig

sedimentation. OLSSON (1972) skønner, at usikkerheden på C-14 dateringer af "nutidige" prøver er ca. 100 år. Dateringen af meget unge enkeltprøver vanskeliggøres yderligere som følge af forbrændingen af inaktivt kul til energiforsyning de sidste 150 år samt virkningerne af kernevåbenforsøgene i atmosfæren. ERLÉNKEUSER et al (1974) har dog ved hjælp af C-14 bestemmelser, for ca. hveranden cm ned gennem den øverste kvarte meter sediment, søgt at udnytte disse effekter til dateringsformål. Profilmålinger af C-14 eksisterer foreløbig kun i få boresteder fra Kiel Bugt, sydligste Lillebælt (vest for Ærø) og Bornholm Bækkenet (SUESS og ERLÉNKEUSER, 1975). Analyser af C-14 indhold kan bl.a. foretages ved Kulstof-14 Laboratoriet på Nationalmuseet. *Pb-210* isotopen har med held været brugt ved datering af limniske og marine sedimenter i intervallet 1-100 år (KOIDE et al, 1973, ROBBINS og EDGINGTON, 1975 og NIEMISTÖ og VOIPIO, 1974). Metoden har ikke været anvendt i Danmark, men de nødvendige instrumenter findes på Risø (AARKROG, pers. medd.) og Københavns Universitet.

Forsøg med datering, ved hjælp af den ved kernevåbenforsøgene skabte isotop *Cs-137* i danske søsedimenter, er ikke faldet heldigt ud (AARKROG, 1974), men er anvendt andre steder. GOLDBERG og BRULAND (1974) giver en oversigt over anvendelse af andre radioaktive isotoper til dateringsformål.

*Farvemetoder* er også en mulighed. NIELSEN (1935) har således målt sedimentationshastigheden ved Skallingen ved at genfinde et tidligere farvet lagplan. KOLP (1958) har målt tykkelsen af det omlejrte sandlag på havbunden ud for Gedser ved at iagttage ændringen i højden af en indlagt søjle af farvet sand. Metoden har også været anvendt af Vandbygningsvæsenet på strandarealer ved Vestkysten. Metoden er fortrinlig til måling af tykkelsen af det sandlag, der omlejres i uroligt vejr, men kan næppe praktiseres i andre bundtyper.

*Racemizationshastighed* af aminosyrer kan også bruges som dateringsmetode, den omtales af BADA et al (1970).

### 3.5.3. Konklusion

En kortlægning af slikbassiners tykkelse kan give en første hurtig oversigt over den arealmæssige variation i "langtidssedimentationsraten". Metoden har en del fejlkilder, men den er hurtig og kan i et vist omfang bruges til skøn over sedimentation i hele farvandsafsnit.

Lokalt vil datering i det aflejrede sediment kunne anvendes med fordel, men der mangler ofte en kalibrering.

Ved udvekslingsstudier er det vigtigt at kunne lave detaljerede dateringer af de øverste decimeter af sedimentet. Konventionel C-14 datering kan sandsynligvis kun anvendes undtagelsesvis. De detaljerede C-14-aldersprofiler, hvor iblandingen af inaktivt kul fra kulforbrænding og aktivt kul fra kernevåbensprængninger udnyttes, kan give et skøn over dybden for niveauerne omkring 1880 og 1950. Desuden giver den mulighed for at skønne mængden af "gammelt organisk stof" i sedimentet. Målefaciliteter er etableret i Danmark. Der foreligger ikke danske erfaringer med dateringer af marine sedimenter med andre kortlivede radioaktive isotoper.

## 4. Materialefordeling og materialeomsætning

I det økologiske system ved sediment-vand grænsen (det benthiske grænselag) foregår en betydelig, til dels biologisk materialeomsætning. Denne omsætning er bl.a. afhængig af mængden og arten af, indholdet af organisk materiale, der tjener som energikilde, næringsstofferne (kvælstof og fosfor) der kan begrænse omsætningen, og sporelementer (især tungmetaller) der kan være væksthæmmende. I den følgende fremstilling omtales herkomst, fordeling, art og omsætning af disse elementer.

### 4.1 Organisk materiale

#### 4.1.1 Herkomsten af det organiske materiale i sedimentet

Det organiske materiale i sedimentet kan hidrøre fra et antal kilder. Kildernes indbyrdes forhold varierer med typen af farvand og sedimentationsmiljø. Ved den groveste opdeling af kilderne kan der skelnes mellem det organiske stof, der stort set er produceret i eller på en bestemt sedimentlokalitet, og det organiske materiale, der er tilført lokaliteten udefra.

Det, der tilføres lokaliteten udefra, vil være mere eller mindre omdannede organiske produkter af enten terrigen eller marin oprindelse samt organiske stoffer fra kulturbetingskilder som spildevand og dumping af spildevandsslam. Kulturbetingede tilførsler af organisk stof sker endvidere ved dumpning af materiale fra uddybning af havne og sejlløb. Den videre spredning af det dumpede materiale vil være stærkt afhængig af de bundtopografiske og hydrografiske forhold på dumpningsstedet.

De naturlige eller i svagere grad kulturpåvirkede terrigene kilder udgøres af bl.a. floder og mindre vandløb. Humusstofferne i sedimentet i de danske farvande og specielt de frie vandmasser i Østersøen hidrører antagelig delvis fra naturlige terrigene kilder (GRIPENBERG, 1934).

Helt lokalt kan fjorde og mere indelukkede farvande, der er omkranset af tæt vækst af løvfældende bevoksning, få tilført organisk stof i form af bladene fra det årlige løvfald.

Det organiske materiale af marin oprindelse, der udefra tilføres sedimentet, hidrører fra planter og dyr i de frie vandmasser og organismer knyttet til bunden på andre lokaliteter.

For en betydelig del af de danske gennemstrømningsfarvande vil de planktoniske organismer i de frie vandmasser være en meget væsentlig kilde til det organiske stofindhold i sedimentet. Primærproduktionen af organisk stof foretages her af planktonalger. Ved fotosyntesen omdanner de kuldi-oxid, vand og næringssalte til organisk stof og ilt. STEEMANN NIELSEN et al (1960) har foretaget undersøgelser over størrelsen af denne produktion i danske farvande. I Kattegat og Storebælt svinger primærproduktionen (brutto) omkring  $100 \text{ g C/m}^2$  havoverflade/år, mens den i mere beskyttede og lavvandede områder kan blive såvel flere gange større som væsentligt lavere. Med de relativt lave vanddybder,

der optræder i størstedelen af farvandene mellem Skagerrak og den vestlige Østersø vil en del af de døde planktoniske organismer (dyre- og planteplankton) synke ned til sedimentet forholdsvis uomdannet (ZEITZSCHEL, 1965). I sammenligning med tilførslerne fra den planktoniske produktion er tilførslerne af organisk stof fra de pelagiske dyr og deres stofskifteprodukter lille. I indelukkede lavvandede fjorde kan produktionen af fritsvømmende større alger, som f.eks. søsalat dog lokalt give en tilførsel af betydning.

Blandt organismer knyttet til bunden (benthos organismer) er det hovedsageligt makrobenthosplanterne, der kan være kilde i form af "udefra tilført" organisk materiale. Makrobenthosplanterne optræder hovedsageligt i kystzonerne eller i lavvandede beskyttede farvande. På kyststrækninger med revdannelser og sten udgøres de af fastsiddende større alger. På blød bund i beskyttede farvande drejer det sig fortrinsvis om blomsterplanter, der kan have rodsystemer nede i sedimentet. Ålegræsset (*Zostera marina*) er generelt taget den mest betydende kilde blandt makrobenthosplanterne til sedimentets organiske stofindhold. Undersøgelser af ålegræssets biomasse og produktionsdynamik er bl.a. foretaget af SAND-JENSEN (1975). De viser, at ålegræsset hele tiden producerer nye blade og i samme takt afkaster gamle blade. Der kommer herfra en kontinuerlig strøm af afrevne blade, hvis samlede mængde (nettoproduktion) er flere gange større end den levende bladmasse. Størstedelen af makrobenthosplanterne tjener i modsætning til planktonalgerne ikke som direkte føde for dyrene, men underkastes først en mikrobiel nedbrydning. De kan derfor udgøre en væsentlig større direkte kilde til sedimentets organiske stofindhold end planktonalgerne. En meget væsentlig del af dette organiske materiale kommer til at indgå i den organiske fraktion i detrituslaget og kan således føres vidt omkring.

Det organiske materiale produceret på stedet udgøres af:

- Makrobenthosplanter
- Mikrobenthosplanter
- Epifauna
- Infauna

De lokalt producerede organismer, der ved den konventionelle analyse af sedimentprøver indgår som organisk stof, vil normalt kun være mikrobenthosplanter og de mindre dyr (meio og mikro) blandt infaunaen. Mikrobenthosplanterne optræder i den allerøverste zone af sedimentet. Biomassen kan være relativt lille, men produktionen kan p.g.a. den hurtige omsætning være meget høj. Eksempelvis er der i Vadehavet målt en årlig bruttoproduktion på  $100 \text{ g C/m}^2$ . På dybder mellem 12 og 30 m i Kattegat er der fundet at mikrobenthos stofproduktion om sommeren udgør ca. 45% af planteplanktonets (STEEMANN NIELSEN, 1973). I sedimentet, hvor der direkte vokser f.eks. ålegræs, kan der også indgå dele af rodsystemet herfra. Infaunaens biomasse og produktivitet afhænger meget stærkt af bundtype og sedimentationsmiljø (PETERSEN 1911, 1913).

Det bemærkes, at et øjebliksbillede af en sedimentprøves organiske stofindhold ikke isoleret kan fortælle noget om kildernes indbyrdes betydning. Hertil kræves yderligere op-

lysning om fluxen og omsætningen af det organiske materiale.

#### 4.1.2 Fordelingen af det organiske materiale

Et udtryk for mængden af organisk materiale i sedimentet kan fås ved at måle indholdet af kulstof. Kulstoffet i de organiske forbindelser kan med tilnærmelse bestemmes ved at korrigere sedimentets totalindhold af kulstof (TOC) for kulstof i karbonater. Traditionelt antages det, at marint organisk stof indeholder 56% C-org. på vægtbasis af organisk tørstof (TS), (TRASK 1939).

Tabel 4.1.2.1 Oversigt over C-org. i overfladeprøver fra danske farvande (som regel grabprøver)

Reference	Område	C-org. g/kg TS
Petersen og Boysen Jensen (1911)	Limfjorden	2,4 – 40,5
” ” ”	Roskilde bredning	102
” ” ”	Isefjorden	27 – 86
Hansen (1944)	Præstø Fjord	3 – 15,3
Olausson et al (1972)	Kattegat-Øresund	2 – 27
Larsen (1974, unpubl.)	Bornholmsbassin	8 – 57
Suess og Erlenkeuser (1975)	Bornholmsbassin	51
Seibold et al (1971)	Kiel Bugt	8 – 60
Fælleskomiteen for Flensborg Fjord (1973)	Flensborg Fjord	2 – 120

Undersøgelserne viser, at indholdet af organisk materiale varierer betydeligt både fra sted til sted og på visse steder også med årstiden, se f.eks. tabel 4.3.4.1.

Som nævnt i afsnit 3, er der en snæver sammenhæng mellem indholdet af organisk stof og sedimenttypen i øvrigt. Det organiske stof følger i det store og hele det finkornede materiale (LARSEN, 1974). Det skyldes dels, at partiklerne af organisk stof har lav vægtfylde og derfor dynamisk følger ler og silt, og dels, at en del af det organiske stof sidder adsorberet på overfladen af mineralpartikler (WAKSMANN, 1933 og BORDOVSKIY, 1965).

DARNELL (1967) finder højere indhold af organisk materiale i flodmundinger og estuarier, hvor saliniteten ændres betydeligt over et lille område. Dette hænger sammen med sedimentation af de flokke, der dannes ved mødet mellem salte og ferske vandmasser (POSTMA, 1967). BROWN's (1975) undersøgelser i Østersøen peger også på en sådan flokkulation og akkumulering af organisk materiale. Danske fjorde er eksempler herpå – se f.eks. VILLUMSEN (1976).

Det kunne forventes, at indholdet af organisk materiale aftager med dybden under sedimentoverfladen, p.g.a. nedbrydning til CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O m.m. Den vertikale fordeling i slik viser imidlertid intet fald med dybden efter de foreliggende undersøgelser fra Gotlandsbassinet (NIEMISTÖ og VOIPIO, 1974), Bornholmsbassinet (SUESS og ERLLENKEUSER, 1975 og LARSEN, unpubl.) og vestligste Østersø (ZEITZSCHEL,

Specifikke data om indholdet af organisk materiale i sedimentet fra danske farvande bestemt ved ovenstående metode er fåtallige, se tabel 4.1.2.1. Disse data suppleres af GORSHKOVA's (1963) kort over C-org. i Østersøen. I andre undersøgelser fra danske farvande bruges glødetabet som udtryk for indholdet af organisk materiale. Metoden er simpel, men behæftet med alvorlige fejlkilder jfr. afsnit 4.1.5. En del af disse data er samlet i "Sedimentdata fra farvandene mellem Skagerrak og vestlige Østersø".

1965 og ERLLENKEUSER et al, 1974). Det er usikkert om denne konklusion også gælder for andre bundtyper.

#### 4.1.3 Den kemiske sammensætning af det organiske materiale

Den kemiske sammensætning af det organiske materiale er uhyre kompleks. En generel indføring findes i EGLINTON og MURPHY (1960) og DEGENS (1967). Sammensætningen afspejler de ændringer, det sedimenterede materiale gennemgår under den tidlige diagenese. Diagenesen er betegnelsen for de mikrobiologiske og autokemiske processer i sedimentet.

##### 4.1.3.1 Kemisk sammensætning

Undersøgelser har vist, at det organiske materiale indeholder følgende grupper af forbindelser:

- aminoforbindelser, herunder proteiner og aminosyrer
- kulhydrater, sukkerstoffer
- lipider, samt nedbrydningsprodukter heraf, fedtsyrer
- heterocykliske forbindelser, herunder bl.a. klorofyl
- oxygenholdige forbindelser
- kulbrinter og asfaltforbindelser
- forbindelser stofgrupperne imellem, d.v.s. humus- og kerogenforbindelser.

Fra *farvandede mellem Skagerrak og Østersøen* kendes kun meget få data. I tabel 4.1.3.1.1 vises undersøgelser af to sedi-

mentprøver fra Bornholm Dyb og Gotland Dyb (ZSOLNAY, 1971).

Tabel 4.1.3.1.1 Indhold af let ekstraherbare organiske forbindelser i sedimentprøver fra Bornholm Dyb og Gotland Dyb

Stofgrupper	Bornholm Dyb (total 30,6 g C-org./kg TS)		Gotland Dyb (total 23,5 g C-org./kg TS)	
	Indhold mg/kg TS	% af totalt org. stof	Indhold mg/kg TS	% af totalt org. stof
Aminosyrer	4,82	0,09	4,32	0,10
Fedtsyrer	61,3	1,1	69,4	1,6
Kulbrinter	1,50	0,03	1,57	0,04

Et arbejde af ZEITZSCHEL (1965) behandler to dele af det organiske materiale nemlig klorofyl- og proteindelen. Klorofyl tilhører gruppen af heterocykliske forbindelser, og protein tilhører gruppen af aminoforbindelser.

Resultaterne er vist i tabel 4.1.3.1.2.

Tabel 4.1.3.1.2 Klorofyl og protein i sedimenter fra Eckernförder Bugten

Stofgruppe	% af totalt organisk stof
Klorofyl	0,01 – 0,17
Protein (albuminækvivalent)	0,6 – 10,3

Blandt undersøgelser i *andre farvandsområder* skal følgende fremdrages om de enkelte stofgrupper:

**Aminoforbindelser.** ERMANN et al (1965) og DEGENS et al (1961, 1963) har undersøgt aminosyreindholdet i sedimenter fra den Mexicanske Golf og kysten ud for Californien. Aminosyrer kan udgøre mere end 50% af det organiske materiale, DEGENS (1967).

De enkelte aminosyrers koncentration i afhængighed af dybden i sedimentet er mere fluktuerende i reducerende end i oxyderende sedimenter (DEGENS, 1961). Det samlede indhold af frie og bundne aminosyrer falder med dybden, jfr. afsnit 4.1.4.

**Kulhydrater.** I californiske sedimenter falder kulhydratindholdet fra 2000 mg/kg TS til 100 – 500 mg/kg TS i de øverste fire meter (PRASKNOWSKY et al, 1961 og DEGENS et al, 1963). Under reducerende forhold varierer indholdet af de enkelte sukkerarter med dybden.

**Bitumen.** Bitumen anvendes ofte som samlebetegnelse for lipider, heterocykliske forbindelser, kulbrinter og asfaltforbindelser. Bitumenindholdet rapporteres i litteraturen til fra 0,1 g/kg TS op til flere gram, og er i Bering Havet 0,3 – 0,8 g/kg TS (BORDOVSKIY, 1965). Bitumen har været genstand for stor interesse som muligt udgangsmateriale for dannelsen af olie. Begrebet bitumen er imidlertid kun vagt defineret, som det der er ekstraherbart med et givet opløsningsmiddel, f.eks. alkohol-benzen, acetone, pyridin, kloroform. De forbindelser, der ekstraheres, varierer med det brugte ekstraktionsmiddel, hvilket gør det vanskeligt eller umuligt at sammenligne analysedata fra forskellige laboratorier. En nylig afholdt interkalibrering af kemiske metoder for bestemmelse af olie i havvand og sedimenter (CARLBERG, 1975), viste en meget stor spredning i analyseresultaterne (4 – 72 mg/kg våd vægt). En standardmetode savnes.

Om bitumenfraktionens enkelte elementer skal nævnes følgende:

**Fedtsyrerne,** som er en del af lipidfraktionen, viser i følge både ZSOLNAY (1971) og COOPER (1971) dominans af forbindelser med et lige antal kulstofatomer. Indholdet falder ikke med dybden (LINDBLOM, 1961).

**Heterocykliske forbindelser** afledt af klorofyl samt forbindelser svarende til vitaminer er blevet isoleret fra sedimenter (DEGENS, 1967). Deres betydning og mængde er dog så godt som ukendt. ØSTERSØSEDIMENTGRUPPEN (1971) har dog analyseret én sedimentkerne fra Østersøen for indhold af klorofyl og karotenoider. Indholdet fluktuerer med dybden, men har maksimum i samme dybde som glødetab. GORSHKOVA (1963) rummer et kort over klorofyl og karotenoider i Østersøen.

Oxygen findes ofte i carbonyl ( $>C=O$ ) og estere ( $R-C=O$ ), som er kondenserede til humusforbindelser.

OR

*Kulbrinterne* viser i modsætning til fedtsyrene en dominans af forbindelser med et ulige antal kulstofatomer (ZSOLNAY, 1971). Kulbrinterne udgør kun nogle få ppm i sedimenter, hvilket også ZSOLNAY (1971) fandt i danske farvande, se tabel 4.1.3.1.1.

*Asfaltforbindelserne*, som dominerer bitumendelen (64% i følge BORDOVSKIY (1965)), udgøres af parafiner og naphtener. Naphtenerne forekommer som polycykliske forbindelser med en naphtalen – kerne. Blandt parafinerne finder man ulineære aromatiske forbindelser med op til fire ringe.

*Humus- og kerogenforbindelser* er en gruppe stærkt omdannede (kondenserede) stoffer, der strukturelt er opbygget af flere af de ovenfor nævnte stofgrupper. Humusforbindelserne er kondenserede aromatiske systemer med forskellige heteroringe indeholdende ilt, kvælstof og svovl. Disse kan have perifere grupper, som carboxyl, hydroxyl, acetyl, methoxy, aminogrupper m.fl. Humusstoffernes sammensætning og opbygning er dog endnu ikke kendt i detaljer. Kerogen er endnu mere kondenserede (større molekylevægt) forbindelser afledt af humusforbindelserne. Humusforbindelserne dannes i havet under diagenesen, og de er kun i kystnære områder tilført fra land, hvilket NISSENBAUM og KAPLAN (1972) har vist ved målinger af  $C^{13}$  og  $C^{12}$ -forholdet. Sedimentets indhold af humus- og kerogenforbindelser stiger stærkt ned gennem sedimentet (DEGENS, 1967). Allerede i overfladen finder DEGENS et al (1964), at 30-60% af det organiske materiale i sedimenter ud for den californiske kyst er humusforbindelser, og BORDOVSKIY (1965) finder at 40% af det organiske materiale i sedimenter fra Bering Havet er humusforbindelser. Upublicerede data fra sliksedimenter i Bornholmsbassinet viser, at over halvdelen af det organiske materiale er humusforbindelser selv i prøver fra overfladen.

#### 4.1.3.2 Omsættelighed

Ovenfor er det organiske materiale i sedimentet karakteriseret kemisk. Ved betragtning af biologiske forhold og af stofudvekslingen vand/sediment er en karakterisering (opdeling) i det let assimilerbare (let omsættelige) og den organiske rest mere relevant.

Mængden af let aerobt assimilerbart materiale kan bestem-

mes ved måling af iltforbruget, som beskrevet af en gruppe internationale eksperter (NATO SCIENCE COMMITTEE CONFERENCE, 1974). Når man måler iltforbruget som funktion af tiden fremkommer en kurve som vist i figur 4.1.3.2.1. Kurven vil have et "knæk" omkring det tidspunkt, hvor det let assimilerbare materiale er opbrugt. Strukturen af det let assimilerbare materiale kendes ikke, men DEGENS (1967) lader formode, at det kan dreje sig om proteiner og derivater heraf.

Den organiske rest består af de stærkt kondenserede (høj-molekylære) humussyre og kerogenforbindelser.

#### Eksempel

Som et eksempel betragtes afslutningsvis det organiske materiales fordeling i Bering Havets sedimenter (BORDOVSKIY, 1965). I figur 4.1.3.2.2 er i histogrammer optegnet indholdet af C-org., let hydrolyserbart materiale, humussyre, bitumen, olie og kvælstof mod sedimentets kornstørrelse. Det ses, at i Bering Havet følger de forskellige elementer samme mønster: Stigende indhold med faldende kornstørrelse, dog mindre indhold i det mest finkornede materiale.

Forklaringen på maximas placering i "siltclay" og ikke i "clay" sedimenter skal søges i Bering Havets topografi. De høje koncentrationer findes netop ved foden af kontinental-soklen, hvor strømningsforholdene skaber en forøget sedimentation. Her er sedimentet "siltclay mudder", mens det fineste sediment "clay mudder" først findes længere væk fra kysten. Det let hydrolyserbare (let assimilerbare) materiale udgør kun mellem 22 og 60% af det organiske materiale, mens humussyre og residualt organisk materiale udgør mellem 34 og 74%, jfr. figur 4.1.3.2.2. Det vil sige, at selv i disse overfladeprøver vil store dele af det organiske materiale ikke deltage væsentligt i stofudvekslingen vand-sediment.

I tabel 4.1.3.2.1 er vist de sammenhænge, der er fundet mellem de forskellige dele af det organiske materiale ved regressionsanalyse af BORDOVSKIY's (1965) data fra Bering Havet. Korrelationskoefficienten er et mål for, hvor god den lineære sammenhæng er; jo nærmere 1,00 jo bedre. Selv i dette tilfælde, hvor de grafiske fremstillinger i BORDOVSKIY (1965), lader formode, at der er en lineær afhængighed, er denne i praksis kun veldefineret i tilfældene % C-org. mod % total-N og mod % residualt organisk materiale. Der skal således udvises påpasselighed ved beregning af en parameter ud fra en anden. Det bemærkes også, at multiplikationsfaktorerne i de to første ligninger i størrelse svarer til de almindeligvis anvendte faktorer til beregning af indholdet af organisk materiale ud fra kulstofbestemmelser (HANSEN, 1944).

Til sammenligning kan nævnes, at LARSEN (upubl. data) i sedimenter fra bornholmske farvande finder % C-org. = 8,8 x % total-N med en standardafvigelse på 0,44.

Tabel 4.1.3.2.1 Korrelationsligninger mellem forskellige organiske dele af % organisk kulstof i sedimenter fra Bering Havet. (Bearbejdning af data fra BORDOVSKIY, 1965)

Korrelationsligning	Standardafvigelse	Korrelationskoefficient
% C-org. = 1,88 · % residualt org. mat. + 0,17	0,05	0,99
% C-org. = 1,72 · % humussyre + 0,17	0,21	0,90
% C-org. = 14,31 · % bitumen + 0,11	0,24	0,86
% C-org. = 90,86 · % olie + 0,31	0,35	0,70
% C-org. = 5,77 · % let hydrolyserbart - 0,48	0,23	0,88
% C-org. = 8,32 · % total-N + 0,04	0,07	0,99

#### 4.1.4 Omsætningen af det organiske materiale

I sedimentet foregår en mængde biologiske og autokemiske omdannelser af det organiske materiale. Disse processers enorme antal og det organiske materiales komplicerede sammensætning gør det umuligt at give en detaljeret og blot nogenlunde komplet beskrivelse af forholdene. Et forenklet, men dog alligevel ret kompliceret billede af omsætningen af organisk materiale er vist i figur 4.1.4.1.

Processernes delvis biologiske natur har ført til, at der skelnes mellem omsætning under iltforbrug (aerob omsætning) og uden iltforbrug (anaerob omsætning).

Generelt foregår størsteparten af den biologiske omsætning i sedimentets allerøverste centimeter. Her er antallet af individer størst (meiofauna), mens det blot fem centimeter nede i sedimentet er faldet til 5 – 20% af overfladefaunaen (ARLT, 1973). Se figur 4.1.4.2, der viser fordelingen af faunaen i sedimenter fra Greifswalder Bodden.

Også i større dybder kan der forekomme en biologisk aktivitet – jfr. afsnit 3.5.1, bioturbation – der muligvis kan medvirke ved den biologiske omdannelse af det organiske materiale i disse lag. Ved siden af fauna er bakterier den vigtigste faktor i de biologiske omsætningsprocesser i sedimentet.

En ide om omsætningshastigheden i de øverste centimeter sediment giver OPPENHEIMEK's (1960) forsøg med bakteriel nedbrydning. I løbet af 40 dage havde bakterierne nedbrudt 95% af det organiske materiale i sand og 75% af det organiske materiale i clay.

Der er idag kun begrænset kvantitativ viden om, såvel hvordan det organiske stof nedbrydes i sedimentet, som hvorvidt nedbrydningen overvejende er aerob eller anaerob, samt om hvilke mellemprodukter der er af betydning.

Vedrørende omsætningen af de i afsnit 4.1.3 nævnte stofgrupper kan nævnes følgende:

De i dødt væv værende større *aminoforbindelser*, f.eks. proteiner, hydrolyseres næsten fuldstændigt i de øverste centimeter sediment (LINDBLOM og LUPTON, 1961), og de frigierte aminosyrer nedbrydes for en del yderligere ved deaminering (se afsnit 4.2.4), medens en lille del kan indbygges i humus- og kerogenforbin-

delserne, d.v.s. den organiske rest (RITTENBERG et al, 1963).

*Kulhydraterne* iltes ved bakteriernes respiration til kuldioxid og vand. Nedbrydningen foregår hurtigst uden aerobe forhold. Også af kulhydraterne kan en lille del efterhånden indbygges i humus- og kerogenforbindelser.

*Lipidernes* skæbne kendes kun fra data vedrørende hydrolyseprodukterne: Fedtsyrer og alkoholer. Den rent kemiske omdannelse synes at være dominerende ved diagenesen af fedtsyrerne (DEGENS, 1961), og *lipidernes* er da også relativt stabile i forhold til aminoforbindelser og kulhydrater.

Omdannelse af *heterocykliske forbindelser* er sparsomt undersøgt. Den hidtil udførte forskning har været centreret på dannelsen af porfyrin ud fra klorofyl.

Omsætningen af *oxygenholdige forbindelser* følger mange komplicerede veje, der enten leder til dannelsen af CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O ved respiration eller leder til indbygning i de stærkt kondenserede humus- og kerogenforbindelser. BORDOVSKIY's (1965) analyser af sedimenter fra Bering Havet viser således et fald i organisk bundet ilt med dybden.

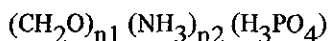
*Kulbrinterne* er kun i ringe udstrækning af biologisk oprindelse, men dannes under diagenesen, f.eks. ud fra umættede fedtsyrer og aminosyrer (ERDMAN, 1961). Disse processer bevirker et stigende indhold af kulbrinter ned gennem sedimentet (BORDOVSKIY, 1965).

*Asfalterne* synes som kulbrinter at dannes ved langsomme kemiske processer i sedimentet. De er ikke påvist dannet mikrobielt.

Da reduktionsforholdene i alle sedimenter vil være reducerende i en vis dybde (fra få mm til få cm), vil en del af materialeomsætningen foregå anaerobt via svovlkredsløbet. Bio-

logiske og uorganiske kemiske processer opbruger ilten i porevandet, efterhånden som den diffunderer ned. Herunder bliver sedimentet som regel sort af ferrosulfid. I det iltfrie sediment findes bakterier af slægten *Desulfovibrio*, der respirerer ved at reducere sulfat ( $\text{SO}_4^{--}$ ) i porevandet til  $\text{H}_2\text{S}$  under anvendelse af organisk materiale som energikilde. Forbruget af sulfat bevirker, at der diffunderer sulfat ned i sedimentet fra vandet ovenfor. Størstedelen af den dannede svovlbrinte vil efterhånden diffundere op eller blive skyllet op med bundorganismernes respirationsvand. Ved møde med iltholdigt vand oxideres svovlbrinter tilbage til sulfat eller frit svovl dels kemisk, dels gennem bakteriel oxydation, jfr. FENCHEL (1969), JØRGENSEN og FENCHEL (1974), HALLBERG et al (1975). En mindre del af sulfidet udfældes, hovedsageligt som jernsulfider. Bortset herfra påvirker svovlkredsløbet altså ikke nettoiltforbruget ved mineraliseringen af det organiske materiale, men modificerer tidsforløbet af hele processen. SHELTON og HUNTER (1975) har vist at olie, specielt de oxygenholdige forbindelser, nedbrydes hurtigst under anaerobe forhold. I et område af Limfjorden har JØRGENSEN (1975) målt, at sulfatreduktionsraten (og iltoptagelsen) i bunden varierede parallelt med temperaturen i vandet. Ved en årsvariation på  $15^\circ\text{C}$  blev påvist en variation på en faktor 3 – 6 i reduktionsraten. Som omtalt i afsnit 4.3.5 har BERNER (1967, 1974) opstillet en matematisk model for svovlkredsløbet, og JØRGENSEN (1975) afprøvet en metode til direkte målinger af den anaerobe materialeomsætning. I undersøgelsen i Limfjorden konkluderede JØRGENSEN, at 30 – 40% af mineraliseringen af organisk materiale i bunden sker via svovlkredsløbet. Indkluderes dybere sedimentlag, stiger procentdelen til op imod 65%. Det vides ikke, om disse størrelser er repræsentative for andre områder.

I modeller for omsætningen af organisk materiale er det ikke muligt at medtage alle de ovenfor nævnte stofgrupper. De hidtil kendte modeller, for nedbrydningen af organisk materiale, betragter nedbrydning i vandfasen og kalibreres ud fra næringsaltindholdet i vandet. Almindeligvis betragter man det organiske materiale som:



hvor  $n1$  og  $n2$  kan variere fra sted til sted.  $n2$  fastlægges ud fra N/P-forholdet i phytoplankton i området, og  $n1$  ud fra iltforbrugsmålinger. I områder langt fra land er det organiske materiale (ALMGREN et al, 1974):



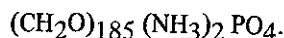
I svenske fjorde finder ALMGREN et al, 1974:



I Østersøen finder SEN GUPTA og KOROLEFF (1973):

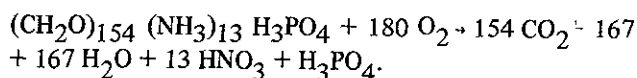


som i de dybere bassiner bliver til:

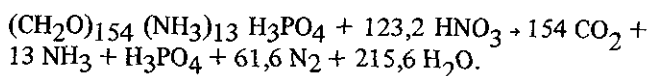


Selve nedbrydningen af det organiske materiale kan foregå under forbrug af ilt, nitrat eller sulfat efter følgende summationsprocesser:

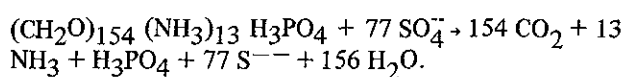
– Under forbrug af ilt (oxydation):



– Under forbrug af nitrat (denitrifikation):



– Under forbrug af sulfat (sulfatreduktion):



Nedbrydnings hastigheden falder ned gennem denne række.

Ved nitratreduktion indicerer foreløbig undersøgelse (SEN GUPTA og KOROLEFF (1973)), at den frigjorte ammoniak iltes til molekylært kvælstof.

Modeller, der beskriver en lang række komplicerede enkeltprocesser ved en enkelt summationsproces, giver ikke et korrekt billede af omsætningsprocesserne i sedimentet. F.eks. negligeres den del af det organiske materiale, som efterhånden kondenserer til humus- og kerogenforbindelserne. Det synes at være logisk, at dele det organiske materiale i let omsætteligt materiale og svært omsætteligt materiale. En boksmodel baseret herpå er vist i figur 4.1.4.3. Kun det let omsættelige materiale nedbrydes til  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . Noget af det let omsættelige materiale kondenserer til humus- og kerogenforbindelser.

Nogle af de ved diagenesen dannede organiske forbindelser er gode kompleks- og chelatdannere, og de har derfor betydning for binding/frigørelse og transport af tungmetaller.

#### 4.1.5 Sammenfatning

Sammenfattende kan det siges, at sedimentets indhold af organisk stof vokser med aftagende kornstørrelse. Dette skyldes, dels at partikler af organisk stof har lav rumvægt og dynamisk følger silt og ler, dels at meget organisk stof er adsorberet til mineral Kornenes overflade.

Et simpelt overslag viser, at det normalt kun er få % af det marint producerede organiske materiale, der indkorporeres blivende i sedimentet.

Det er konstateret, at indholdet af organisk stof er næsten konstant ned gennem sedimentet, og den biologiske aktivitet i forskellige dybder antyder, at en meget væsentlig del af omsætningen af det organiske stof sker på overfladen eller få cm herunder. En væsentlig del af det organiske materiale, der findes i slikbundssedimenter er svært omsættelige humus- og kerogenforbindelser, så vidt vides også i de allerøverste cm.



Hovedformålet, med at søge en dybere, kvantitativ forståelse af omsætningen af organisk stof i sedimentet, er at kunne vurdere, hvorvidt tilførsel af organisk materiale, (f.eks. som følge af spildevandsudledning) til et farvandsområde, kan føre til en akkumulering, der potentielt gennem omsætningen kan ændre de fysiske/kemiske/biologiske forhold i uønsket retning.

Hidtil har vurderinger af betydningen af organisk stof i sedimentet været baseret på målinger af den samlede mængde af organisk stof i sedimentet. Dette er imidlertid hovedsageligt et mål for den del af det organiske stof, der ikke er blevet omsat, og er derfor mere egnet til karakterisering af sedimentet end til vurdering af omsætningen.

Angående de anvendte metoder til bestemmelse af organisk stof skal i øvrigt bemærkes følgende: Den mest anvendte metode – glødetabsbestemmelse – er simpel, men lider under flere svagheder. 1) De anvendte glødningsstemperaturer varierer, som regel dog mellem  $500^{\circ}$  –  $600^{\circ}$ C, og glødetiden varierer fra 20 minutter og op efter. 2) Karbonater kan afgive kuldioksyd, og krystalvand kan frigøres. 3) Relation til let omsætteligt organisk materiale varierer. 4) Sulfider kan iltes.

Disse svagheder bevirker, at sammenligning af analyser fra forskellige laboratorier og af forskellige sedimenttyper er vanskelig. Kun få forskere, f.eks. NIEMISTÖ og VOIPIO (1974) har anvendt totalt organisk kulstofbestemmelse ved hjælp af CHN-analysator (kulstof, brint, kvælstof), der dog ikke er så udbredt, at det er muligt at vurdere sammenligninger af bestemmelser fra forskellige laboratorier. Metoden har imidlertid ikke glødetabsbestemmelsens svagheder, og den automatiserede analysegang forbedrer ensartetheden i resultaterne. Både glødetab og total-kulstof medtager alt det organiske materiale, såvel let omsætteligt som svært omsætteligt (humus- og kerogenforbindelser).

For at nå frem til en kvantitativ forståelse af omsætning og udveksling af organisk stof mellem sediment og vand, synes det nødvendigt at anvende dynamiske metoder. Disse metoder er dog langt fra udviklet, men må omfatte såvel kemiske som biologiske elementer.

Blandt de ønskelige elementer er undersøgelser af det organiske materiales fordeling på let omsætteligt og svært omsætteligt ved den i afsnit 4.1.3 omtalte metode – måling af iltforbruget som funktion af tiden og fastlæggelse af et tidspunkt for overgang fra højt til lavere iltforbrug. Metoden er ikke fuldt udviklet.

## 4.2 Næringsstofferne kvælstof og fosfor

### 4.2.1 Herkomsten af næringsstofferne

Næringsstofferne kvælstof og fosfor tilføres havet fra følgende primære kilder: Afstrømning fra land via grundvand og vandløb, nedfald fra atmosfæren, samt direkte med spildevand. I de indre farvande kan næringssalttilførslen med oceanvand, med en vis ret, regnes som primær kilde, idet det indstrømmende vand af atlantisk oprindelse har et højere næringssaltindhold end de udstømmende "baltiske" vandmasser. Specifikt kan sedimentet tilføres kvælstof direkte ved kvælstoffiksering, og fosfor ved sedimentation af ero-

sionsprodukter fra uforvitrede ældre aflejringer (f.eks. moræneler).

I en analyse af kvælstofkilder til svenske søer og havområder finder LANDNER (1975) at ca. 56% af den samlede tilførsel er kulturbetinget. LÖNHOLDT (1976) giver et skøn over kvælstof- og fosforindholdet i dels dansk gennemsnitsspildevand (pr. personækvivalent) og dels i den gennemsnitlige overfladeafstrømning pr. ha/år. Det er dog ikke muligt, med disse data at beregne tilførslerne til de danske farvande, fordi en væsentlig – men ukendt del – tilbageholdes eller fjernes i søer og rensningsanlæg m.v. LÖNHOLDT (1976) angiver nedfaldet fra atmosfæren til  $11 \pm 2$  kg N/ha/år, medens fosfordnedfaldet var ubetydeligt. Det er muligt, at der sker en kvælstoffiksering i rodzonen af søgræs og på overfladen af visse alger (HORNE, 1975), men der vides ikke meget herom.

Det må antages, at kun en mindre del af sedimentets kvælstof tilføres direkte fra de primære kilder, idet man normalt finder en god positiv korrelation mellem mængden af kvælstof og organisk stof, f.eks. BORDOVSKIY (1965), LARSEN (1974), NIEMISTÖ og VOIPIO (1974). Størstedelen tilføres bunden via biologiske processer ved sedimentation af seston m.v. eller gennem syntese af organisk materiale af bundorganismer (KAMP-NIELSEN og ANDERSEN, 1975), se i øvrigt afsnit 4.1.1 og fig. 4.1.3.2.2. På grund af havvandets høje ionindhold vil ionudbytteligt  $\text{NH}_4^+$  næppe forekomme i større mængder på mineraloverflader af nyaflejret ler. Kvælstof indbygget i lerminerallerne kan stedvis udgøre et signifikant tilskud til bundens kvælstof (MÜLLER, 1975).

Også fosfor vil tilføres i organisk form. Hertil kommer at det kan udfældes såvel på som sedimenteres med ferrihydroxider (HAYES, 1964) eller fældes som Ca-fosfat (SCHIPPEL et al, 1973 og ANDERSEN, 1974 pers. medd.).

### 4.2.2 Næringsstoffernes kemiske form

*Kvælstoffet* i sedimentet er for størsteparten organisk bundet. KEENEY et al (1970) angiver, at mere end 98% er organisk bundet i Wisconsin søer. KEMP og MUDROCHOVA (1972) angiver mere end 90% for Ontariet søen. Resten af kvælstoffet, d.v.s. uorganisk bundet kvælstof, findes dels mineralbundet og dels opløst i porevandet. Det mineralbundne kvælstof er dels indbygget i krystallerne og dels adsorberet på partikeloverflader. Opløst og adsorberet kvælstof kan findes som en eller flere af følgende forbindelser:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  og  $\text{N}_2$ . BRUYEVICH og ZAYTSEVA (1958) har fundet, at ammoniak er ligeligt fordelt mellem opløst og adsorberet. I ældre Randers Fjord-sedimenter finder VILLUMSEN (1976), at 10% af den totale kvælstofmængde udgøres af adsorberet ammoniak. VILLUMSEN skønner endvidere, at op til 20% af total kvælstoffet kan forekomme som ammoniak adsorberet eller indbygget i lermineralgitret. MÜLLER (1975) fandt at 2 – 8% af total-N var fikseret i lermineraller i atlantiske sedimenter. I sedimenter fra Mariager Fjord finder ENVIROPLAN (1974) mindre end 1 o/oo af kvælstoffet som opløst  $\text{NH}_4^+$  +  $\text{NO}_3^-$  +  $\text{NO}_2^-$ .

Fosfor er i modsætning til kvælstof hovedsagelig uorganisk bundet. Undersøgelser af fosfors bindingsform i marine

sedimenter kendes fra ØSTERSØSEDIMENTGRUPPEN'S (1971) arbejde. I slik sydvest for Gotland er indholdet af organisk bundet fosfor 19 – 34% af total-P, og indholdet fluktuerer med dybden. Aluminium- og jernbundet fosfor udgør 12 – 16% af total-P, mens kalciumbundet fosfor er 48 – 57% af total-P. Det i porevandet opløste fosfor er hovedsageligt orthofosfat (BRAY et al, 1973, HALLBERG et al, 1975). Det uorganisk bundne fosfor forekommer både adsorberet på lerpartikler og i mineraler (HALLBERG et al, 1975)

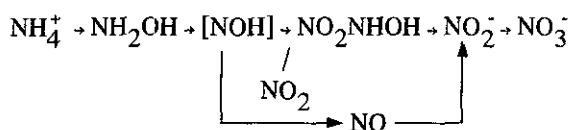
som fondelit ( $Mn^{II} Fe_4^{III} (PO_4)_3(OH)_5$ ), wavellit ( $Al_3 (PO_4)_3 (OH,F)_3 \cdot 5H_2O$ ), strengit ( $Fe^{III}PO_4 \cdot 2H_2O$ ), struvit ( $NH_4Mg PO_4 \cdot 6H_2O$ ), vivianit ( $Fe_3 (PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ) og forskellige former for apatit ( $Ca_5 (PO_4)_3 (F, OH, Cl)$ ).

Der findes imidlertid flere undersøgelser af fosforbindingen i søsedimenter. KAMP-NIELSEN (1975) finder således i sedimenter fra Esrom Sø, at 25 – 30% af total-P er organisk bundet og i Grane Langsø 43% i overfladelaget. I de samme sedimenter findes henholdsvis 54% og 7% jern- og aluminiumbundet fosfor (% af total-P). WILLIAM'S et al (1971) finder mellem 7 og 70% org. P i sedimenter fra Wisconsin søer, og den resterende del er hovedsagelig jern- og aluminiumbundet fosfor.

#### 4.2.3 Omsætningen af næringsstofferne

*Kvælstoffet* i sedimentet deltager i mange biokemiske og fysisk-kemiske processer, af hvilke de vigtigste er vist i figur 4.2.3.1.

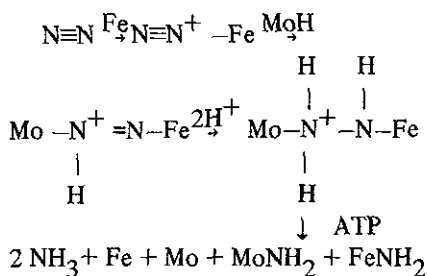
Ammoniak fra mineraliseringen af organisk materiale iltes af bakterier til nitrit og nitrat muligvis gennem følgende trin delvis efter PAINTER, 1975:



Ammoniak kan også diffundere fra sedimentet for at deltage i biologiske processer i vandfasen. KAMP-NIELSEN (1975) finder en ammoniakfrigivelse fra danske søsedimenter på mellem 3,4 og 13,7 mg N/m<sup>2</sup>/dag under anaerobe forhold, GRASSHOFF (1975, unpubl.) har i in-situ klokke-forsøg fundet afgivelser på henholdsvis 50 mg NH<sub>3</sub>-N/m<sup>2</sup>/dag og 17 mg PO<sub>4</sub>-P/m<sup>2</sup>/dag. ENGVALL'S (1973) data viser ved in-situ forsøg en ammoniakfrigivelse på mellem 12,5 og 60 mg N/m<sup>2</sup>/dag. ENGVALL finder ingen indflydelse af temperatur og mængden af organisk materiale. Dette er i modsætning til SERRUYA et al (1974), der finder en fordobling af hastigheden ved en temperaturstigning på 10°C. Man har på Ferskvandsbiologisk Laboratorium (JAKOBSEN og JØRGENSEN, (1975), KAMP-NIELSEN, pers. medd.) fundet, at man kan beskrive kvælstofudvekslingen ved den temperatur-afhængige nedbrydning af organisk materiale og total kvælstof, d.v.s.

en funktion af temperatur, iltindholdet i vandet og total kvælstof i sedimentet.

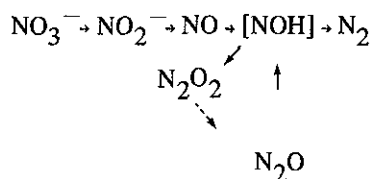
Ved kvælstoffiksering omdannes molekylært kvælstof ved en bakteriel proces til ammoniak og indbygges i organisk materiale. Det menes at foregå gennem følgende trin (PAINTER, 1975):



*Kvælstoffiksering* i sediment varetages af bakterier. De meget få kendte målinger (KAMP-NIELSEN og ANDERSEN, 1975) viser mellem 0 og 10 mg N/g tørstof/dag. HORNE (1975) m.fl. har fundet, at fiksering kan foregå ved høje koncentrationer af opløst organisk kvælstof og de nødvendige spornæringsstoffer. Betydningen af kvælstoffiksering i sedimentet i danske vandområder er så godt som uafklaret både kvantitativt og kvalitativt.

Som ovenfor nævnt iltes en del af det ved mineraliseringen frigjorte ammoniak til nitrit og nitrat. Processen, nitrifikation, er begrænset til aerobe sedimenter og foregår ifølge CHEN et al (1972) hovedsageligt på sedimentvandgrænsen. I litteraturen er rapporteret nitrifikationshastigheder op til 900 mg N/m<sup>2</sup>/dag (GRAETS et al, 1973 og KARBE, 1972) for søer og vandløb. Den kvalitative og kvantitative betydning i åbne farvandes sedimenter er uafklaret.

I iltfrie (anaerobe) sedimenter reduceres nitrat og nitrit ved denitrifikation til molekylært kvælstof. Det mest sandsynlige procesforløb er (PAINTER, 1975):



For en nærmere diskussion heraf henvises til BREZONIK (1975) og PAINTER (1975). Denitrifikationshastigheden begrænses ofte af transporten af nitrat til sedimentet. Dette afspejler sig også i en afhængighed mellem strømforholdene ved bunden og denitrifikationshastigheden i sedimentet (KAMP-NIELSEN og ANDERSEN, 1975). Denitrifikationshastigheder måles ofte i laboratoriet ved inkubering af en suspension af sediment i søvand og tilsætning af nitrat. Resultater fra sådanne forsøg siger intet om in-situ denitrifikationshastigheden, men er et mål for sedimentets kapacitet for denitrifikation under optimale betingelser. Kvælstof-15 forsøg vil antagelig kunne give et bedre udtryk for in-situ denitrifikationshastigheden.

En del af kvælstoffet nedbrydes ikke helt til uorganisk form, men recirkuleres til vandfasen som små organiske mole-

kyler, f.eks. urinstof, der kan tjene som kvælstofkilde for visse phytoplanktonorganismer (REPORTS SONDERFORSCHUNGSBEREICH 95, 1975 og SEN GUPTA, 1973).

Omsætningen af fosfor har været genstand for stor interesse, til dels på grund af hypotesen om, at fosfor generelt kunne antages at være produktionsbegrænsende. Dette synspunkt betragtes nu som ukorrekt (se f.eks. HORNE, 1975). SYERS et al (1970) har udarbejdet et omfattende review vedrørende fosfor i søsedimenter. Det fremgår heraf, at processerne, som fører til inkorporering af fosfor i sedimentet, i vid udstrækning er ukendte. Almindeligvis antages det, at uorganisk fosfor, som udgør hovedparten af fosfor i sedimentet, findes associeret til hydratiserede jern- og aluminiumoxider, calcit og lerminerale. Dannelse af diskrete jern- og aluminiumfosfater anses ikke for sandsynligt. Derimod er hydroxyapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) påvist. HALLBERG et al (1975) anfører, at fosfor i marine sedimenter findes i organisk materiale, adsorberet til hydratiserede jernoxider og lerminerale, og som diskrete minerale f.eks. fondelit, wavellit, strengit, struvit, vivianit og forskellige former for apatit.

Udvekslingen af fosfor mellem sediment og vandfase vil i høj grad afhænge af ionkoncentrationer (aktiviteter), pH- og redoxpotential-forholdene i de to faser (SYERS et al, 1973, ANDERSEN, 1974 og 1974a, SCHIPPEL, et al, 1973). Som følge heraf vil fosforomsætningen i forskellige vandområder kunne foregå på forskellig vis. Det fremgår af flere arbejder (se f.eks. HALLBERG et al, 1975, SCHIPPEL et al, 1973), at der i oxiderende sedimenter sker en netto fosfordeponering. Dette er fundet ved langtidforsøg såvel i laboratorieopstillinger som ved in-situ forsøg. Forsøgene er alle udført enten på søsedimenter eller fjordsedimenter i marine områder med lav saltholdighed. Den konstaterede nettodeponering kan imidlertid godt være resultatet af en høj bruttoomsætning af fosfor. De hidtil benyttede forsøgsmetoder har ikke kunnet demonstrere bruttoomsætningen af fosfor. Det står således i dag uafklaret, hvilken kvantitativ effekt omsætningen af fosfor i aerobe sedimenter har på forholdene i vandmasserne over sedimentet. Under reducerende forhold i sedimentet vil der ske en afgivelse af fosfor (HALLBERG et al, 1975, KAMP-NIELSEN, 1974 og 1975, BÅGANDER og SCHIPPEL, 1973). En hyppig angiven årsag hertil er, at det  $\text{Fe}^{+++}$ -associerede fosfat frigøres, dels når jernets opløselighed øges ved reduktion ( $\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ ), og dels når jernet indgår mere stabile forbindelser med svovlbrinte, som fremkommer ved sulfatreduktion (ANDERSEN, 1974, BÅGANDER og SCHIPPEL, 1973, SYERS et al, 1973). I overensstemmelse hermed har OVERBECK (1964) i reducerende brakvandssedimenter ved Rügen (i Østersøen) fundet høje Fe/P-forhold.

I ferskvandssedimenter, hvor sulfatindholdet er ringere end i brakvand og hvor pH-ændringerne i produktionsperioden kan være større, er de nævnte processers betydning for nettoudvekslingen formentlig ringere, jvf. f.eks. KAMP-NIELSEN (1974a), ANDERSEN (1974) og OVERBECK (1964).

Reaktionskinetisk foregår fosforfrigørelsen først som en meget hurtig pseudo nulte ordens reaktion, men skifter til en første ordens reaktion ved højere fosfatmængder i vand-

fasen (HALLBERG et al, 1975). KAMP-NIELSEN (1974a) finder, at frigørelsen er en diffusionsproces, idet fosfatfrigørelsen i forskellige søer er proportional med gradienten over fasegrænsen. ENGVALL (1973a) finder også stigende fosfatkoncentration i vandet ned mod fasegrænsen. BÅGANDER og SCHIPPEL (1973) finder ved in-situ forsøg, at den frigjorte mængde fosfat er proportional med mængden af let assimilerbart materiale. Dette bekræftes af KAMP-NIELSEN's (1975) undersøgelse af sæsonvariationer i næringssaltudvekslingen i Esrom Sø. Ifølge SCHIPPEL et al (1973) er fosfatfrigivelsen uafhængig af fosfatmængden i vandfasen. Dette betvivles af O.S. JACOBSEN (1976, pers. medd.). Temperaturen synes, at have en positiv effekt, mens pH og redoxpotential har ringe betydning. I Esrom Sø er det hovedsageligt kalciumbundet fosfor, der frigøres under anaerobe forhold, KAMP-NIELSEN (1975).

Modeller for udveksling af fosfor mellem sediment og vandfase i søer er bl.a. udviklet af KAMP-NIELSEN (1975a) og JØRGENSEN et al (1975). KAMP-NIELSEN (1975 a) har opstillet empiriske ligninger ud fra inkubering af uforstyrrede sedimentsøjler. Udvekslingen i  $\text{mg P/m}^2/\text{dag}$  beregnes her på basis af fosfatkoncentrationen i henholdsvis vandfasen og interstitialvandet samt temperaturen. Modellerne giver en udmærket beskrivelse af fosfatfrigivelsen i sedimenter fra Esrom Sø. Ved brug på andre vandområder skal man ved forsøg bestemme de seks indgående konstanter. Desuden må man huske, at ligningerne ikke er universelle. Ved lignende inkuberingsforsøg har JØRGENSEN et al (1975) udledt en dynamisk model. Den giver på tilfredsstillende vis en dynamisk beskrivelse af reaktionen:

$$P \text{ i sediment} \rightleftharpoons P \text{ i interstitialvand}$$

Modellen kræver bestemmelse af mindst syv konstanter for hver sedimenttype og vandområde.

BERNER (1974) har udledt en generel model for en del af omsætningen (tidlig diagenesis) i sedimentet. Ændringen i koncentrationen af et givet stof C på en given position vil foregå ved fire processer. Disse er 1) diffusion, 2) adsorption og ionbytning, 3) mikrobiel nedbrydning af organisk materiale og 4) opløsning og udfældning af minerale:

$$\frac{dC}{dt} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{sorption}} + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{biologisk}} + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{mineral}}$$

BERNER (1974) anvender kun de stationære ligninger til beskrivelse af ammoniak og sulfatindholdets variation med dybden. De udledte modeller giver en fin beskrivelse af forholdene, imidlertid indeholder de mange konstanter. BERNER (1974) har senere udvidet modellen til at omfatte andre diagenetiske processer, som f.eks. konsolidering.

Sammenfattende kan det siges, at kvælstof frigøres fra sedimentet under mineraliseringsprocessen. Under reducerende forhold hovedsageligt som ammoniak og/eller  $\text{N}_2$  og under iltende forhold måske også som nitrat og nitrit. Det er uvist, hvormeget afgivelse af opløste organiske kvælstofforbindelser betyder. Fosfor frigøres under reducerende forhold

og fældes (ved en nettobetrægtning) fra vandfasen under iltende forhold.

Rimeligt gode modeller for fosforudvekslingen i søsedimenter findes. Disse er imidlertid endnu ikke testede på marine sedimenter. Det væsentligt mere komplicerede kredsløb af kvælstof over sediment-vand grænsen har bevirket, at kvælstofomsætningen endnu ikke har været genstand for samme matematiske behandling som fosforomsætningen.

#### 4.2.4 Beskrivelse af næringssaltudvekslingen

Udvekslingen af næringssaltene fosfor og kvælstof beskrives af DAHL-MADSEN et al (1974) ved hjælp af udvekseligt fosfor og total kvælstof.

Udvekseligt fosfor findes af KAMP-NIELSEN (1974a) i søsedimenter hovedsageligt at være Al- og Ca-bundet fosfor. Udvekseligt fosfor defineres som den mængde fosfor, der er mere i det øverste ikke stabiliserede sedimentlag end i det stabiliserede sediment (JACOBSEN, 1975).

Denne definition er ikke anvendelig i marine sedimenter, hvor total-fosforindholdet ofte er konstant med dybden. Man har imidlertid på Ferskvandsbiologisk Laboratorium (KAMP-NIELSEN, pers. medd.) fundet, at selv i sedimenter, hvor fosforindholdet ikke varierer med dybden, findes gradienter i indholdet af de forskellige fosforfraktioner: Organisk bundet fosfor, kalciumbundet fosfor, aluminiumbundet fosfor og jernbundet fosfor. For tiden undersøges muligheden for

at anvende disse gradienter i modelbeskrivelsen af fosforudvekslingen.

Hovedparten af kvælstoffet i sedimentet er organisk bundet, og total-kvælstof korrelerer godt med total organisk kulstof (se afsnit 4.1.4).

### 4.3 Sporelementer i sedimentet

Sporelementer er grundstoffer, der forekommer i så små koncentrationer, at de ikke i det betragtede miljø danner selvstændige mineraler, men forekommer som en underordnet bestanddel i andre mineraler. Spormetaller vil her blive brugt som betegnelse for Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn og Ti. Sporstoffer omfatter yderligere V, As, Sb, Bi og Se. Desuden vil jern (Fe) og mangan (Mn), af praktiske grunde også blive regnet til spormetallerne, selvom der forekommer Fe og Mn mineraler i havbunden. En række sporelementer er giftige selv i meget små koncentrationer, men samtidig er flere af disse stoffer også livsnødvendige mikro-næringstoffer. En ekspertgruppe under FN-organisationerne – Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution – GESAMP har sammenstillet en liste over sporstoffer, der vides eller antages at kunne være skadelige i et marint miljø, se tabel 4.3.1, (IMCO et al, 1973, 1974, 1975 og DYRSSEN et al, 1971).

Tabel 4.3.1 Liste over potentielt skadelige uorganiske stoffer i det marine miljø. (Med få ændringer overvejende fra GESAMP)

Element	Skadelig- hedskate- gori	Naturlig konc. i havvand ppb	Element	Skadelig- hedskate- gori	Naturlig konc. i havvand ppb
H(syrer)	IIIc		Al	IVc	10
Be	IVc?	0,001	CN <sup>-</sup>	IIIc	
Ti	IVc?	2	Pb	Ia	0,02
V	IVc?	2	P	IVc	
Cr	IVc?	0,04	As	IIc	2
Fe	IVc?	10	Sb	IVc?	0,45
Cu	IVc?	2	Bi	IVc?	0,02
Zn	IIIc	2-5	Se	IIIc?	0,45
Cd	Ib	0,02	F <sup>-</sup>	IVc	1340
Hg	Ib	0,001-0,1	In	II?	< 20

Begrundelsen for at tabellens stoffer anses for potentielt skadelige er i nogle tilfælde (f.eks. Cu, CN, P og As), at der er påvist alvorlige skader på marine organismer, som følge af større udledninger. I andre tilfælde har udledning i stor skala forårsaget finkornede udfældninger, som giver skadelige slimafsondringer hos muslinger m.v. (jern- og aluminiumoxider). Desuden er nogle af stofferne kendt

for deres store giftighed, og ofte produceres disse i store mængder. Skadeligheden er klassificeret I-IV med I som mest skadelig. a betyder verdensomspændende, b regional, c helt lokalt.

Sporelementerne forekommer dels fast indbygget i mineralgitre dannet andre steder, dels opløst eller løsere bundet til

kornoverflader. Når der i det følgende tales om sporelement-indhold omfatter det kun den sidste forekomstform, hvis ikke andet anføres.

Ved recipientundersøgelser inddrages ofte sporelement-analyser på sedimentet. Det sker som et led i at opklare, om der optræder eller har optrådt væsentlige tilledninger af sporelementer med spildevand m.v. Begrundelsen for sediment-analyserne baseres normalt på følgende antagelser, jfr. f.eks. ZINK-NIELSEN (1973):

- Der sker en opkoncentrering af sporelementer i sedimentet, hvilket rent analytisk gør det lettere og billigere at spore stofferne.
- Man kan i sedimentet spore tilledningen af forurenende stoffer fra oplandet uafhængigt af særlige tidspunkter for tilledningen og delvis uafhængig af specielle vand-skiftforhold i recipienten.
- Forskellige sporelementer "fikseres" i sedimentet således, at man under visse omstændigheder har mulighed for at følge forureningen tilbage i tiden.

I det følgende fremdrages forskellige aspekter af spormetal-lernes geokemi til belysning af ovenstående antagelser. De fysiologiske og økologiske aspekter ved tilstedeværelsen/tilførslen af spormetallerne i det marine miljø vil kun undtagelsesvis blive berørt.

#### 4.3.1 Herkomsten af sporelementer i havet

##### 4.3.1.1 Kilderne

Sporelementer tilføres havet dels ved naturlige processer, dels som en følge af menneskelig aktivitet. Det naturlige tilskud i danske farvande stammer hovedsageligt fra moræner og andre istidsaflejringer. Frigørelsen sker dels ved erosion af hele jordmasser, dels ved en kemisk forvitring, der selektivt kan mobilisere bl.a. Fe og Mn (CHRISTENSEN, 1962 og ARRHENIUS, 1954) og sandsynligvis også egentlige spormetaller (HAWKES og WEBB, 1962 og TYLER, 1972). Danske moræneaflejringeres spormetalindhold varierer ikke meget, jfr. BINZER (1973). Et andet tilskud stammer fra støv, aerosoler m.v., der aflejres på havet. HOVMAND, (1975) har målt det atmosfæriske nedfald i bl.a. landdistrikter i Danmark. Som første tilnærmelse vil disse værdier, jfr. tabel 4.3.1.1.1, formodentligt også gælde for de marine områder.

Tabel 4.3.1.1.1 Atmosfærisk nedfald af tungmetaller i land-distrikter i Danmark, mg/m<sup>2</sup>/år

Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn
21	0,5	3,8	49	180	2,5	0,6	10

Der vil dog snart fremkomme supplerende materiale til belysning af det atmosfæriske nedfald, idet EICHNER (pers. medd.) har igangsat målinger heraf bl.a. i lillebæltområdet.

Spildevandsudledning (og dumpning) vil også lokalt kunne tilføre store mængder spormetaller. Således tilføres Øresund skønsomt følgende spormetalmængder fra Sjælland pr. døgn 1300 kg Zn, 190 kg Cu, 10 kg Pb, 60 kg Cr, 7,5 kg Cd (beregnet ud fra udledningen ved Kløvermarkens Pumpestation i febr. 1972, HUBERTZ OLSEN, pers. medd.). Der foreligger ikke idag en samlet opgørelse af sporelementtilførslerne med spildevand til de danske farvande.

Der er foretaget en orienterende beregning af den totale årlige sporelementbelastning af Østersøen syd for Ålandsøerne. Beregningen medtager atmosfærisk nedfald, tilførsel med floder og direkte spildevandsudledning. Beregningen antyder, at den atmosfæriske tilførsel af Cd, Cr, Mn, Zn og tildels Cu er af samme størrelsesorden som summen af de øvrige tilførsler, og at tilførslen af Pb hovedsagelig er atmosfærisk. De beregnede årlige tilførsler af Cd, Cu, Pb og Zn svarer iøvrigt meget godt til de værdier der findes, hvis sedimentationsraterne i den vestlige Østersø (ERLENKEUSER et al, 1974) antages at være repræsentative for hele Østersøen. Disse beregninger er ikke nødvendigvis repræsentative for de danske farvande og slet ikke for forholdene lokalt omkring større spildevandsudledninger. Beregningen viser imidlertid, at det atmosfæriske nedfald af visse sporelementer ikke kan negligeres som kilde.

##### 4.3.1.2 Sporelementerne i havvand

Sporelementerne tilføres havet i opløst form eller adsorberet til partikeloverflader. Ved møde med det salte vand sker der en række ionbytteprocesser m.v., hvorved sporelementerne i større eller mindre grad desorberes. ROHATGI og CHEN (1975) fandt at 40-90% af adsorberede spormetaller på renseslam blev desorberet ved ophold i saltvand. Selv ved små fortyndinger i havet vil størstedelen af de opløste spormetaller foreligge komplekst bundet til Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> og NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eller større molekyler, se f.eks. DYRSSEN og WEDBORG (1974), MARCHAND (1973) og artikler i HOOD (1970). Det naturlige indhold af sporelementer i havvand er meget lavt, se tabel 4.3.1. Indholdet synes selv i vore åbne farvande at være ret variabelt både i tid og sted (HÄGERHÄLL, 1973, SEN GUPTA, 1972). Det støttes også af engelske erfaringer (ASTON og THORNTON, 1975). En række spormetaller alene eller sammen kan virke hæmmende på planteproduktionen, når de forekommer i simpel ionform selv i de lave koncentrationer, der normalt er tilstede i havvand (NIELSEN og WIUM-ANDERSEN, 1970, og BARBER, 1973).

#### 4.3.2 Udfældningsprocesser og sedimentation

##### 4.3.2.1 Direkte sedimentation af partikulært bundne sporelementer

Graden af desorption af spormetaller ved overgang til havvand er meget afhængig af sporstoffet og typen af partikel (ler, organisk stof, limonit m.v.), de er adsorberet på. En

del vil ikke desorberes. Dette er påvist for Hg adsorberet på humus (ANDREN og HARRISS, 1975). Tilsvarende har TUREKIAN (1971) og JOHNSON et al (1969) ved studier ved Columbiafloden sandsynliggjort, at en stor del af det adsorbere Ag, Co og Zn ikke desorberes ved møde med havvand. Dette er dog ikke i overensstemmelse med laboratorieforsøg (KHARKER et al, 1968). Direkte transport og aflejring af jernhydroxyd-floks kan iagttages i mange flodmundinger, f.eks. Ringkøbing Fj. Under iltende forhold kan Mn og Fe transporteres udfældet på sedimentkornoverflader (DE GROOT, 1964).

Partiklerne med det adsorbere materiale og nyudfældet jernhydroxyd m.v. flokkulerer ved mødet med havvand. En del synes ofte at aflejres inden for få km fra udledningsstedet (TUREKIAN, 1971 og HENRIKSSON, 1971), mens andet kan føres vidt omkring. Der kan ske en separation af forskellige lerminerale og organiske partikler p.g.a. forskellig flokkulationshastighed. Det vides ikke, om dette kan bevirke en separation af forskellige sporstoffer, men det er sandsynligt.

#### 4.3.2.2 Uorganisk akkumulation

Ved ionbyttereaktioner, kompleksdannelse, medrivning m.v. kan opløste spormetaller adsorberes til ler, humusstoffer og frisk udfældede jern- og manganoxider og hydroxider i havvandet eller på bunden (KRAUSKOPF, 1956, JENNE, 1968 og LEE, 1975). Det er vanskeligt, at afgøre hvilken proces der er den dominerende i de enkelte tilfælde. Følgende kunne dog tyde på at adsorption til ferrihydroxider mange steder er den vigtigste proces. F.eks. fandt MANNHEIM (1961) den største koncentration i den iltede periferi af de dybeste Østersø-slikbassiner, selvom mængden af sulfid og organisk stof er størst i de centrale dele af bassinerne.

Den brunlige farve, der karakteriserer en oxyderet bundoverflade skyldes rustlignende jernhydroxider. Dette rustlag adsorberer mange sporelementer meget effektivt. Det er påvist, at det også kan virke katalyserende på en række reaktioner (HEM, 1975). De nævnte udfældningsprocesser er ofte særdeles pH-afhængige, men det vil føre for vidt at gå nærmere ind på det. Det er iøvrigt muligt, at der kan ske en direkte fældning af sulfider i vandet under ekstremt stagnante forhold.

#### 4.3.2.3 Organisk akkumulation

En lang række undersøgelser resumeret i GOLDBERG (1957) og MERLINI (1971) viser, at en mængde havorganismer er i stand til at optage og opkoncentrere et eller flere af stofferne Hg, Cd, Ag, Pb, Co, Ni, Zn, Cu, As, Ti, Cr, Mn, Fe, V mere end 1000 gange i forhold til havvand. I følge begrænsede danske undersøgelser synes spormetalindholdet i bunddyrene at være 2 á 4 gange så højt som i sediment regnet på tørstofbasis. Hos mange organismer er arten af de bundne ioner meget specifik og kan være forskellig hos nærtstående arter. Optagelsen kan ske dels aktivt i forbindelse med fysiologiske omsætningsprocesser, dels passivt ved ionbytningsprocesser og/eller chelateringsprocesser til organismernes overflader (MERLINI, 1971 og HAUG, 1972). En del af de optagne sporelementer vil afgives fra de levende organismer f.eks.

muslinger (PRINGLE, 1968), og alger (HÄGERHÄLL, 1973) muligvis som organiske kompleksforbindelser. En anden del vil tilføres sedimentet med den organiske del af detritus.

Sedimentationen og udfældningsprocesserne på selve bunden fremmes af bundorganismernes aktive nedpumpning af respirationsvand og af den meget effektive filtrering af vandet. F.eks. kan en normal muslingebestand på 100 – 600 stk/m<sup>2</sup> tilsammen filtrere 10 – 50 l vand pr. time (MUUS, 1967). Da visse organismer etablerer vandstrømme ned gennem sedimentet, f.eks. sandorme, er det muligt, at der kan ske en ny sedimentation af sporelementer nogle cm under havbunden.

Den samlede virkning af udfældningsprocesserne er, at en væsentlig del af sporelementerne knyttes på forskellig vis til sedimentpartiklernes overflader, rust og/eller organisk stof. Den samlede kornoverflade i sand er af størrelsesorden 10<sup>2</sup> cm<sup>2</sup>/g tørstof, mens den i silt eller detritus er 10<sup>4</sup> – 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/g tørstof. Sporelementkoncentrationen er bl.a. derfor væsentlig højere i detritus end i sand, jfr. tabel 4.3.4.1. I store træk er sporelementkoncentrationen i havbunden proportional med mængden af finkornet materiale og følger dette ved sedimentationsprocesser.

#### 4.3.2.4 Afgivelse fra bunden

Den væsentligste afgivelse af spormetaller fra sedimenter må utvivlsomt finde sted ved resuspendering af detritusmateriale, som det er beskrevet i afsnit 3.

Der foreligger ingen sikre oplysninger om, hvad der sker med tungmetaller, adsorberet til organisk stof, der nedbrydes. KUIJPERS (1974) antyder, at spormetal "overføres" til den tilbageblevne organiske fraktion. Det vides heller ikke, hvad der sker med sporelementer adsorberet til manganoxider og jernsulfid, der går i opløsning p.g.a. ændrede iltforhold (JØRGENSEN, 1975), men det antages, at de opfanges af jernhydroxydlaget (ROHATGI og CHEN, 1975).

*Mangans afgivelse* fra bunden er relativt velkendt, men næppe typisk for spormetaller. Når iltmætningen af bundvandet falder under 40% vil indholdet af opløst (og partikulært) Mn stige fra 20 µg/l til mindst 400 µg/l, d.v.s. store mængder af Mn opløses og diffunderer op fra bunden, og kan derved føres med det iltfattige vand langt omkring. I nærheden af springlaget (grænsen mellem det tunge ofte iltfattigere bundvand og overfladevandet) kan der ske udfældning af Mn således at fnug af manganoxyd kan udgøre helt op til 10 á 30 vægt% af det suspenderede materiale, SUESS (pers. medd.). Kommer det under mere oxyderende forhold, kan det iltes og udfældes igen evt. som konkretioner i de sedimentfattige områder. En anden mulighed er, at det akkumuleres i det iltfattige vand til sådanne koncentrationer, at det udfældes som mangan-rige blandingskarbonater (MANHEIM, 1961, HARTMANN, 1964, og GORSHKOVA, 1963). Det kan altså konkluderes, at mobiliteten af Mn er så høj, at koncentrationen i sedimenter ikke kan anvendes som "forureningsindikation". Andre processer, hvorved der kan afgives sporelementer fra bunden, behandles i afsnit 4.3.4.

### 4.3.3 Spormetalfordeling på sedimenttyper

En væsentlig del af de tilgængelige spormetalanalyser er summeret i SEDIMENTDATA FRA FARVANDENE MELLEM SKAGERRAK OG VESTLIGE ØSTERSØ. Materialet er ikke konsistent og analysersultaterne ikke indbyrdes sammenlignelige af følgende årsager:

1. Der er ikke analyseret samme del af sedimentprøverne p.g.a. meget varierende kemiske oplukningsmetoder. Nordforsk interkalibreringer er ved at råde bod herpå.
2. Specielt Fe-indhold kan dække over flere, helt forskellige forekomstmåder (rust eller sulfid).
3. De analyserede prøver er ofte meget mangelfuldt beskrevet, og aflejningsmiljøet kan ikke bestemmes.
4. Prøverne er meget ujævnt fordelt geografisk, og de områder, hvor effekter af spildevandsudledning kunne forventes, er selsagt overrepræsenteret.

Det er derfor ikke fundet forsvarligt, at angive en gennemsnitsværdi af spormetalkoncentrationer eller at gennemføre en egentlig statistisk behandling af materialet. Det er heller ikke fundet, at der kan foretages regionale vurderinger på det foreliggende datamateriale, før de enkelte datasæt er gennemgået meget detaljeret.

Følgende generelle træk kan dog fremdrages:

Rent sand (tørstof > 70% og glødetab < 0,5%) indeholder generelt 5 – 20 gange mindre af de fleste sporelementer end det rene slik. Alle overgange her imellem er repræsenteret. Som nævnt må det nok tilskrives forskelle i samlet indre overflade m.v. Det må dog bemærkes, at overfladen vokser mere end en faktor  $10^2$  fra rent sand til slik – d.v.s. at sandet enten indeholder signifikant mere sporelement pr. indre fladeenhed, og/eller en ringe detritusmængde. Det sidste er nok mest sandsynligt.

I de øverste tynde dæklag på steder uden blivende sedimentation er der ikke påvist nogen forøgelse af sporelementkoncentrationen. Sporelementerne må altså følge de øvrige sedimentkomponenter ved omlejring.

For at muliggøre et skøn over det forventede naturlige indhold af de enkelte sporelementer, er korrelationen mellem koncentrationen af de enkelte metaller og forskellige sedimentparametre blevet undersøgt. DE GROOT og ALLER-SMA (1975) har påvist, at Co-, Cu-, Hg- og Mn-, Fe-, indholdet vokser jævnt med tiltagende mængde af korn mindre end  $16 \mu$  (altså overvejende detritus) i Emsflodens sedimenter. Denne relation kan kun undtagelsesvis efterprøves på de foreliggende målinger.

Studenter ved Institutet for teknisk Geologi, DtH har forsøgt at korrelere de enkelte spormetaller med henholdsvis ler %, sand %, ler + silt %, C-org., glødetab, Fe % og Mn %, i det omfang de var oplyst på bl.a. data fra farvandet nord for Bornholm og farvandet ud for Göteborg samt Flensborg Fjord. Yderligere er det forsøgt at udtage prøver med konstant C-org. og varierende lerindhold og visa versa og vurdere sporelementindholdet. Der er generelt fundet en positiv lineær korrelation mellem alle komponenterne i detritus og spormetalindholdet. Korrelationskoefficienten er

dog gennemgående ret lille og spredningen stor. Et skøn af spormetalindhold ud fra disse sedimentparametre er derfor behæftet med en meget stor usikkerhed. Det synes også at være tilfældet i mange andre af datasættene, f.eks. VESTERGAARD (1976).

Der kan tænkes flere medvirkende årsager til den dårlige korrelation:

1. Analyseusikkerhed.
2. De tilstedeværende mængder jern og rester af organisk stof er ikke særlig repræsentative for de forbindelser, der oprindeligt adsorberede sporelementet fra havvandet p.g.a. nedbrydning og diagenetiske processer i øvrigt.
3. Varierende forureningsgrad i prøvematerialet.
4. Diagenetisk omlejring af komponenter (se afsnit 4.3.6).
5. Et reelt stokastisk element i fordelingen.

Med henblik på fastlæggelse af naturlige baggrundsværdier er det vigtigt, at finde frem til sedimentparametre, der er godt korreleret med sporelementindholdet. Samtidig er det nødvendigt at kende "støjniveauet" af disse baggrundsværdier. Det søges belyst i det følgende.

### 4.3.4 Variabiliteten i spormetalindholdet i det øverste sedimentlag

Der foreligger kun et sparsomt materiale til at belyse dette emne. I det nordlige Lillebælt varierede koncentrationen af en række sporelementer med en faktor 2 i tætliggende, små prøver taget samtidig inden for ca.  $125 \text{ m}^2$ , EICHNER (pers. medd.). Dette blev fundet både på sandbund (1 station) og slikbund (4 stationer).

KUIJPERS (1974) har dels målt indholdet af spormetallet i en sandbund og i en sandet slikprøve, taget med grab, dels fulgt indholdsvariationerne med tiden i det detritus, der hvirvles op fra bunden samt i seston i vandet. Et udvalg af hans resultater er gengivet i tabel 4.3.4.1. Prøvematerialet er lille og kan kun give et fingerpeg. Det ses umiddelbart, at indholdet af Pb og Zn varierer med en faktor 6, og Hg langt mere, i det øverste detrituslag, i løbet af det halve år undersøgelsen dækker. En del af variationen må tilskrives en usikkerhed i selve prøvetagningsmetodikken, men der forekommer utvivlsomt store reelle variationer. Disse kan i et vist omfang korreleres med variationer i organisk stof, men også forholdet metal/C-org. varierer kraftigt.

I prøven (0-2 cm el. dybere) af "sandet" og det "sandede slik" er mængden af de viste stoffer tydeligt lavere end i detritusprøverne og i sestonprøverne. *Det underbygger, at kun en ringe del af de tilførte stoffer lagres i de to sedimenttyper.*

Detritus og seston tjener som føde eller indtages sammen med føden af mange af bundens dyr, se f.eks. THORSEN (1968). Disse må derfor blive udsat for en sporelementbelastning nogenlunde svarende til koncentrationen i detritus. *Det er følgelig usikkert om målingen af sporelementer i sandet – og i mindre grad det sandede slik – er et godt udtryk for belastningen af bundens dyr med sporelementer.* Da de konstaterede spormetalindhold i seston- og detritusprøver fra bundtyper af sand og sandet slik imidlertid er af samme størrelsesorden, som indholdene i "slik" og "fjordmud-

der", kunne dette meget spinkle materiale antyde, at den "økologiske sporelementbelastning" er nogenlunde ens på de forskellige bundtyper.

Tabel 4.3.4.1 Indhold af C-org. og spormetaller pr. kg. tørstof i sedimentprøver fra Eckernförender Bugt, (KUIJPERS, 1974)

Prøvetype	Dato eller dybde i sedimentet	C-org.	Fe	Mn	Zn	Pb	Hg	Opløst del*)
		g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg
Seston	7.3.1972	100,0	25,3	1350	325	148	—	—
"	22.3.1972	75,7	26,0	2920	274	78	—	—
"	13.4.1972	57,5	27,9	1754	198	110	0,578	325
"	7.4.1974	62,5	14,8	1226	270	110	0,285	419
Sand, (grabprøve)	0-2 cm	1,3	1,0	32	88	5	0,056	54
	2-4 cm	1,2	1,0	32	9	7	0,065	56
	4-6 cm	0,8	1,0	16	9	5	0,078	45
Sand, overflade- prøve (detritus)**)	7.4.1972	43,8	11,7	967	157	63	0,215	391
	13.4.1972	76,1	18,8	549	92	63	0,417	209
	8.5.1972	13,5	4,4	175	133	63	0,290	61
	9.6.1972	8,1	1,2	140	38	10	0,103	72
	19.7.1972	41,2	11,4	644	220	82	9,850	230
	1.9.1972	18,0	4,2	563	300	113	0,165	64
	17.10.1972	5,9	3,9	285	70	13	0,167	69
Sandet slik (grab- prøve)	0-2 cm	5,8	3,3	131	28	13	0,080	62
	2-4 cm	5,8	3,4	61	31	13	0,109	76
Sandet slik, overflade- prøve (detritus)**)	8.5.1972	16,9	4,0	452	37	22	0,104	—
	9.6.1972	16,6	11,7	2137	152	91	0,253	136
	19.7.1972	20,6	13,3	3056	240	64	1,788	125
	25.8.1972	36,9	17,8	3402	322	115	1,340	284
	1.9.1972	18,8	6,6	662	132	80	0,168	140
	17.10.1972	28,7	18,6	2245	221	45	0,243	155

\*) Del af udgangsprøve som opløses ved behandling med 4M HNO<sub>3</sub> + 0.5M HCl

\*\*\*) Detritus er det fnuglette stof, der let hvirvles op fra sedimentoverfladen.

ISOTOPCENTRALEN (1972) har undersøgt spormetalindholdet på 12 stationer i Århus Bugt med et halvt års mellemrum. Forskel i prøvetagningsmetode gør det dog usikkert, om resultaterne fra de to prøvetagningsserier er helt sammenlignelige. FÆLLESKOMITEEN FOR FLENSBORG FJORD (1973) har gentagne prøvetagninger (2 á 3 gange) på 25 stationer i Flensborg Fjord. Prøverne er taget med grab og omfatter de øverste 3 cm af bunden, d.v.s. at de øverste få mm, hvor en eventuel kraftig variation kunne forventes, kun udgør en mindre del af analyseprøven. Eventuelle variationer bliver derfor udvisket. Prøvetagningsstationerne har ikke været afmærket i disse to undersøgelser, d.v.s., der må på-

regnes en usikkerhed på ikke mindre end 25 m i positionsbestemmelsen ved genfinding af prøvetagningsstationerne.

Med disse usikkerhedsmomenter taget i betragtning, synes også disse 2 undersøgelser at vise en signifikant korttidsvariation af bundens spormetalindhold. Tilsvarende har ASTON og THORNTON (1975) påvist kraftige variationer med årstiden og tidevandsperioden i et engelsk estuarium.

Mere indirekte grunde sandsynliggør, at de målte variationer ikke kun er lokale fænomener. F.eks. er mængden af plankton, og dermed sedimentationen af organiske partikler incl. spormetaller, varierende i løbet af året, jfr. f.eks. ZEITZSCHEL (1965). I sensommeren løsnes også store mængder



tang og ålegræs (KRISTIANSEN, 1968 og SAND-JENSEN, 1975), der i vækstperioden kan have akkumuleret tungmetal fra vandet og sedimentet (BANUS et al, 1974 og HÅGERHÅLL, 1973).

Det må derfor formodes, at såvel mængden af organisk stof på bunden, som dets spormetalindhold, varierer i løbet af året. *Variationerne må formodes at være særlig fremtrædende på overfladen af sandbund og restsedimenter, hvor detritus ikke eller kun i ringe omfang aflejres blivende.* På det foreliggende grundlag kan der ikke oplyses præcise angivelser af variationens størrelse. Som et første skøn er en variation af størrelsesorden en faktor 5 på overfladen af sand næppe helt usandsynlig.

Den samlede variation i sporelementmængden i sedimentoverfladen kunne forventes, at afspejles i en variation i sporelementindholdet i bundorganismene.

Hele dette problemkompleks trænger til en nærmere undersøgelse, før der kan sluttet noget om belastningen af et recipientområde, endsige et økosystem, ud fra enkelt-sedimentprøver af overfladelag.

#### 4.3.5 Sporelementbinding i sedimentet

##### 4.3.5.1 Redoxpotential og sulfidfældning

Medens det iltede overfladelag har redoxpotential (Eh) større end ca. 100 mV, bevirker sulfid i det iltfri porevand reducerende forhold med Eh på ned til omkring  $\div$  300 mV. Grænsen mellem det oxyderede og det reducerede sediment er ret skarp, særligt i finkornede sedimenter, og kaldes redoxpotential-discontinuity RPD (FENCHEL og RIEDL, 1970). Under reducerende forhold vil jern efterhånden reduceres til ferro og fældes som amorft FeS eller dårligt krystalliseret mackinawit (FeS), der begge farver sedimentet sort. Med tiden omdannes jernsulfidet til bl.a. svovlkis (FeS<sub>2</sub>) samtidig med, at sedimentets farve skifter fra sort til gråt (BERNER, 1970). Ved meget langsom sedimentation kan det sorte sediment mangle. Som en følge af den anaerobe stofomsætning (afsnit 4.1.4) vil mængden og reduktionshastigheden af jern normalt være den faktor, der bestemmer jernsulfidmængden.

##### 4.3.5.2 Spormetalbinding i sedimentet

De fleste spormetaller har uhyre *tungt opløselige sulfider* (Ag, Cd, Cu, Hg, Co, Ni, Pb, Zn), og det må formodes, at de i stor udstrækning udfældes sammen med jernsulfidet. Mackinawit (FeS) i malmlag kan indeholde op til 20% Co, Ni og Cu, men det vides ikke med sikkerhed, om dette også gælder sedimentært dannet jernsulfid. I de dybere dele af sedimentet må det antages, at denne binding af spormetallerne er permanent, se dog afsnit 4.3.6. I de øverste dele af sedimentet kan der senere ske en iltning af jernsulfidet — enten ved en omlejring af sedimentet i en stormperiode, jfr. f.eks. FENCHEL (1969), eller ved variationer i sedimentets iltforbrug. Eksempelvis har JØRGENSEN (1975) ved in-situ-forsøg påvist, at tykkelsen af det oxyderede lag varierede 3 cm i løbet af året, samtidig med at jernsulfidindholdet varierede en faktor 6 i slik i Limfjorden. Det vides ikke, hvad det betyder for evt. udfældede sporelementer.

En anden bindingsmekanisme er *kompleksbinding til organisk stof*. Stabiliteten af disse komplekser er faldende gennem rækken Hg, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, Fe, Zn og Mn (FÖRSTNER og MULLER, 1974). ELDERFIELD og HEPWORTH (1975), RASHID (1974) og flere arbejder, citeret i denne reference, har sandsynliggjort, at stabilitetskonstanter for komplekser af Cu, Co, Ni og Zn med *humus* er så store at disse komplekser kan eksistere i ligevægt med sulfiderne. Ifølge helt prelimære undersøgelser frigøres 10-40% af Cu- og Ni-indholdet i slikprøver fra Bornholmsbassinet, når humusforbindelserne bringes i opløsning med NaOH (kursusarbejde ved Mineralogisk Institut, DTH).

Det er muligt, at *binding ved ionbytning* eller *indbygning i mineraler* — specielt ler — også vil vise sig at være af betydning.

#### 4.3.6 Spormetallernes fordeling og mobilitet i de øvre sedimentlag

##### 4.3.6.1 Sandbund

Der foreligger meget få målinger af den vertikale spormetalfordeling i *sandbunden* (KUIPERS, 1974, jfr. tabel 4.3.4.1), og der vil *næppe bortset fra i detrituslaget, afsnit 4.3.4, forekomme nogen regelmæssig vertikal variation i spormetalindholdet i sandbunde* på grund af den lejlighedsvis omlejring af de øvre centimeter, udvaskning af detritus og luftning af porevandet. Det er muligt, at der i de lidt dybere lag kan ske en relativ berigelse af sporelementer. Herom vides meget lidt.

##### 4.3.6.2 Slikbund

Slikbund og lignende bundtyper med ringe vertikal omlejring udviser ofte — men ikke altid — *en gradvis anrigning op mod overflade af Cu, Cd, Hg, Ni, Pb og Zn i tørstoffet indenfor de øverste 10 á 30 cm.* Eksempler fra Østersøen findes på figur 4.3.6.2.1, samt i HALLBERG (1974), ERLLENKEUSER et al (1974), SUESS og ERLLENKEUSER (1975), fra Kattegat i OLAUSSON (1970 og 1972), HAAMER og FALT (1975) og fra Lillebælt i VKI (1975). Generelt findes ca. 1,5 á 3,5 gange så meget nær overfladen som i dybder under ca. 20 cm. Sjældent måles berigelsesfaktorer på henved 7. Den maximale koncentration forekommer undertiden et par cm under overfladen.

Der findes også slikbund og lign. bundtyper uden signifikant anrigning mod overfladen. Organismernes roden i bunden — bioturbation — og omrodning med trawls m.v. bevirker en ren fysisk blanding af sedimentet og dermed en udviskning af ellers potentielle sporelementgradienter. Eksempelvis har EICHNER (pers. medd.) ikke kunne påvise nogen entydig gradient i sporelementindholdet i de øverste 15 cm af formodentlig bioturberet slik i den nordlige del af Lillebælt mellem Æbelø og Tragten. Det har ikke været muligt at opspore undersøgelser, der kvantitativt belyser effekten af bioturbationen.

##### 4.3.6.3 Omlejringsprocesser i slik og lignende bundtyper

Anrigningen af spormetaller nær overfladen i slik og lignende bundtyper kan forklares ved to mekanismer, der eventuelt kan virke i kombination:

1. Berigelsen skyldes en forøget tilførsel (sedimentationsrate) af spormetaller i forhold til sedimentets øvrige komponenter – måske forurening.
2. Berigelsen skyldes naturlige omlejningsprocesser af spormetaller i sedimentet (diagenetiske og herunder biologiske processer).

ERLENKEUSER et al (1974) og SUESS og ERLLENKEUSER (1975) antager i deres undersøgelser, at anrigningen skyldes en forøget og menneskeskabt tilførsel (forurening). Altså mekanisme no. 1. De har på prøver fra Østersøen ved dateringer (C-14) af sedimentet korreleret forøgelsen af Cu, Pb, Cd og Zn i sedimentet med den stigende industrialisering – specielt kulforbrænding de sidste 100 år. De forudsætter således indirekte, at der ikke sker nogen større diagenetisk omlejring af de nævnte stoffer i sedimentet. Dette kan for blys vedkommende støttes af undersøgelser af den radioaktive Pb-210 i et totalt azoisk havbundsprofil (d.v.s uden bioturbation) udførte af Californien (KOIDE et al, 1973).

De følgende processer er alle eksempler på ovennævnte mekanisme no. 2.

*Transport i biosystemet.* Spormetaller findes noget opkoncentreret i organismer. Den biologiske aktivitet falder ned gennem bunden, se figur 4.1.4.2. De sedimentanalyser, der viser en spormetalberiget zone, kunne derfor helt eller delvis afspejle mængden af organismer. Ved sedimentationen flyttes denne biologisk aktive zone med opefter. Også fisk og andre dyr, der henter føde op af sedimentet og afleverer fæces på bunden, kan give en netto flux opefter af spormetaller.

*Methylering og bortdiffusion.* Det er påvist, at mikroorganismer – som en afgiftningsreaktion – vil methyler kviksølv og arsen (WOOD, 1974), samt muligvis bly (WONG et al, 1975). De methylerede metalforbindelser er under visse surhedsbetingelser flygtige og vil diffundere op gennem sedimentet (JERNELÖV, 1974, JERNELÖV og ÅSELL, 1975). JERNELÖV (1970) antager eksempelvis, at der methyleres Hg af størrelsesorden 0,1% af det totale Hg pr. år i det aktive sediment. Hastigheden af methyleringsprocesserne er temperaturafhængig.

*Diffusion af metalkomplekser.* BROOKS et al (1968), PRESLEY et al (1972) og ELDERFIELD og HEPWORTH (1975) har påvist, at koncentrationen af Cu, An, Co, Ni, Pb, Fe i porevandet er væsentlig højere ( $10^{21}$  –  $10^2$  gange større), end hvad der kunne forventes udfra opløselighedsproduktet af deres sulfider. Da koncentrationen ligger en faktor 3 á 1000 højere end i havvandet over bunden, må der ske en diffusion (DUURSMA og BOSCH, 1970). ELDERFIELD og HEPWORTH (1975) skønner, at denne flux i Conway-estuariet i Wales for visse sporelementer udgør op til ca. 20% af tilførslen ovenfra.

Det er usikkert i hvilken form, spormetallerne foreligger i porevandet. GARDNER (1974) mener, at det antagelig kun er en ubetydelig del af det opløste metal, der foreligger som komplekser af simple organiske stoffer. Det bedømmes udfra målte koncentrationer af opløste organiske stoffer og spormetaller, og chelatforbindelsernes stabilitetskonstanter. Det er sandsynligt, at mængden af opløste højmolekylære organiske stoffer ( $\approx$  humus) er tilstrækkelig til, at "metalthuma-

ter" kan medvirke til at holde metal i opløsning. GARDNER's (1974) beregninger synes at vise, at bisulfid- og polysulfidkomplekser kan holde en del tungmetal i opløsning. Der vides meget lidt herom. Det må dog anses for sandsynligt, at sulfidkomplekserne overvejende dannes ved oxydering af  $H_2S$  ved overgangen fra oxyderet til reduceret sediment.

HALLBERG (1972 og 1974) har fremsat følgende hypotetiske proces, der også kan forøge totalkoncentrationen i sporelementer nær overfladen: Ved anaerob nedbrydning af organisk stof, dannes en række intermediære forbindelser med stor metalbindingsevne (se dog GARDNER's resultat ovenfor). Disse forbindelser diffunderer op over RPD, hvor de vil kunne optage metalioner og derved hindre, at metalionerne diffunderer ned under RPD og fældes.

Generelt kan det siges, at målinger af koncentrationer i porevand antyder, at der selv i sulfidholdigt porevand findes overraskende meget spormetal i opløsning, 3-1000 gange så meget som i havvand. Det er derfor sandsynligt, at opløste metalkomplekser kan diffundere op fra den reducerede zone og evt. udfældes og anriges sammen med jernhydroxider o.lign. nær overfladen. Under anoxiske forhold kan de muligvis diffundere op i vandet og føres væk. De meget varierende mængdeforhold mellem Cu, Zn og Mo i Gotland Dybs sedimenter og afgivelse af Cu fra sedimenter under forsøg i Skærgården (HALLBERG, 1974) kunne tyde på, at en sådan proces er aktiv.

*Mangans geokemi* i havet afviger noget fra de øvrige metaller. Mangan bundfældes under oxyderende omstændigheder som vandholdigt mangandioxyd ( $MnO_2$ ) ofte sammen med rustlignende Fe-hydroxider. Hvis de tungtopløselige  $Mn^{4+}$ -forbindelser, ved overlejrende videre sedimentation, bringes under reducerende forhold, reduceres  $Mn^{4+}$  til de relativt letopløselige  $Mn^{2+}$ . Porevandet i det reducerede sediment får derved en ret høj  $Mn^{2+}$ -koncentration (10 mg/l).  $Mn^{2+}$  diffunderer derfor opefter, hvor det evt. udfældes i den iltede zone som  $MnO_2$ . Der kan herved ske en kraftig anrigning af mangan i de øverste centimeter af sedimentet (LYNN og BONATTI, 1965, HARTMANN, 1964). Et millimeter tykt lag på levende Astarte-muslinger vidner om en ret hurtig forløbende proces.

Udseendet af limonitkonkretioner i Østersøens nordlige dele tyder på, at tilsvarende processer kan være af betydning for mobiliteten af jern (WINTERHALTER, 1966).

Sammenfattende kan siges, at en berigelse af sporelementer i de overfladenære sedimentlag ikke nødvendigvis kan tilskrives forurening alene. Tilsvarende kan en forurening – af moderat omfang – evt. skjules p.g.a. bioturbationens udjævnende virkning.

#### 4.3.6.4 Matematiske modeller

Matematiske modeller af sporelementers optagelse og fordeling i bunden, har bl.a. været anvendt til beskrivelse af:

- a. Mangans migration i bunden (MICHARD, 1975).
- b. Optagelse og fordeling af radioaktive isotoper (LERMAN og LIETSKE, 1975 og arbejder refereret heri).
- c. Forløbet af en kviksølvforurening i søer vurderet udfra sedimentdata (HÅKANSSON, 1975) eller en mere om-

fattende "boxmodel" for hele økosystemet (JERNE-LÖV og ÅSELL, 1975).

Endvidere kan BERNER's (1974) kinetiske model for en diagenetisk stofudveksling evt. også udbygges til at omfatte sporelementer.

De fleste modeller beskriver sporstoffernes fordeling som følge af sedimentation af fast stof, koncentrationsgradienter i porevand, adsorptions- og diffusionsprocesser, samt i visse tilfælde naturlig konsolidering af radioaktiv disintegration. DUURSMA og EISMA (1973) har beskrevet en ret enkel metode til at skønne diffusionskoefficienter i sediment.

Ved anvendelse på bundtyper med stor biologisk aktivitet er flere af modellerne behæftet med en svaghed, idet sporelementernes fordeling alene beskrives ved endimensionale betragtninger over kemiske-fysiske processer. De medtager ikke effekten af bioturbationen og tilstedeværelsen af talrige organismer med "åndingsrør". Det giver en væsentlig større kontaktflade mellem havvand og sediment. HÅKANSSON (1975) kommer uden om dette problem ved at samle alle de fysiske og kemiske migrationsprocesser, beskrevet i afsnit 4.3.2, i én faktor "bioturbation". Denne beskriver blot, hvor stor en del af det pågældende stof, der tidligere har ligget højere – respektive lavere end det betragtede niveau i sedimentet. Det antages, at disse migrationsprocesser aftager logaritmisk ned gennem de øverste 5 á 10 cm sediment og overvejende transporterer stof opad, men der bringes intet bevis herfor. Det bemærkes, at ordet "bioturbation" i nærværende rapport kun bruges om dyrenes roden i bunden, medens HÅKANSSON's brug af ordet dækker væsentlig flere fysiske og kemiske processer.

Sammenfattende kan det siges, at det i svagt bioturbere sediment vil være muligt at opstille brugbare modeller. Det er vanskeligt at vurdere brugbarheden af HÅKANSSON's model, i områder med kraftigere bioturbation, med den nuværende viden.

#### 4.3.7 Påvisning af tungmetalforurening

For at kunne vurdere om der et givet sted er sket en forurening, er det nødvendigt at skønne det naturlige koncentrationsniveau i det pågældende sediment.

En kraftig forurening, tæt omkring større udledningssteder, kan ret let påvises, se f.eks. HENRIKSSON (1971). Det er derimod vanskeligt, at udskille en svag regional forurening på grund af den store naturlige variabilitet. ERLÉNKEUSER et al (1974) skønner, at der, forudsat der ikke er sket opadvandring i bunden, er sket følgende forøgelse af tilført spormetal i den vestlige Østersø i forhold til de "naturlige" tilførsler:

Cd x 7 svarende til et forureningsbidrag på 0,58 mg Cd/m<sup>2</sup>/år  
 Pb x 4 svarende til et forureningsbidrag på 22 mg Pb/m<sup>2</sup>/år  
 Zn x 3 svarende til et forureningsbidrag på 80 mg Zn/m<sup>2</sup>/år  
 Cu x 2 svarende til et forureningsbidrag på 12 mg Cu/m<sup>2</sup>/år

Det er vanskeligt at vurdere troværdigheden af disse størrelser, men en generel vurdering af hele materialet antyder, at forureningsbidraget nok ligger i overkanten, jfr. tabel 4.3.7.1.

Kravet til vurderingsmetoden må altså være, at udskille forureningsberigelse af denne størrelse fra den naturlige variabilitet, jfr. afsnit 4.3.4.

En given spormetaltilførsel til et farvand vil ikke afspejles ens i forskellige sedimentmiljøer. En funden koncentration vil have forskellig betydning.

Nedenstående 4 typer af sedimentmiljøer kan forsøgsvis udskilles. De vil i praksis have flydende overgange:

1. *Sand*, der jævnlige flyttes omkring og udvaskes. Sporelementkoncentrationerne er lave, men belastningen af økosystemet kan være høj, uden at det nødvendigvis kan ses i sedimentanalyserne, jfr. afsnit 4.3.4.
2. *Områder uden blivende sedimentation*. Spormetalindholdet er horisontalt meget variabelt. Ofte er der kraftig bioturbation. Kerneprøver kan omfatte gamle lag, uden at det ses. Sporelementindholdet afhænger af det øjeblikkelige detritusindhold, det vil sige på længere sigt af den helt ukendte, gennemsnitlige opholdstid af materialet. Alger m.v. kan påvirke sporelementhusoldningen. Belastningen af økosystemet kan være høj, uden at det kan ses på sedimentanalyserne, jfr. afsnit 4.3.4.
3. *Slik, sandet slik og fjordmudder med kraftig bioturbation*. Den horisontale variation er antagelig moderat. Et eventuelt forureningstilskud blandes og udvaskes i en grad, der afhænger af sedimentationshastighed og intensitet af bioturbationen m.v. Spormetalindholdet er formodentlig et rimeligt godt skøn for den biologiske belastning. Stedvis er der meget varierende iltningforhold, og dermed nok også en hyppig ændring af sporelementernes bindingsforhold, jfr. afsnit 4.3.5.
4. *Slik og fjordmudder uden eller med kun moderat bioturbation*. Sporelementindholdet afspejler i rimelig grad sedimentationsraten af disse og formodentlig også belastningen af økosystemet. Det er muligt, at sporelementmobiliteten, jfr. afsnit 4.3.6, vil komplicere tolkningen af sporelement-profiler. Mangans mobilitet er så høj, at en Mn-forurening næppe kan påvises.

Der er blevet foreslået adskillige metoder til udskillelse (påvisning) af en forureningsbetinget spormetalbelastning. Metoderne forudsætter alle en direkte eller indirekte fastlæggelse af lokalitetens "ukontaminerede koncentrationsniveau". Metoderne kan grupperes i følgende 4 typer:

1. *Morænenes spormetalindhold brugt som basisværdi*, er blevet benyttet som følge af, at moræne er moderbjergart for de marine sediment. På grund af den selektive mobilisering af spormetaller ved forvitring, jfr. afsnit 4.3.1.1, vil morænestandarder sandsynligvis give for lave gennemsnitsværdier for de afledte marine sediment. Et gennemsnit af ældre marine aflejringer (skifre m.v.) er muligvis bedre (tabel 4.3.7.1). Det er en svaghed ved skøn af denne type, at de ikke tager hensyn til den store naturlige forskel, der er imellem forskellige sedimenttyper, jfr. afsnit 4.3.3.

2. *Statistiske bearbejdnings*, hvor det forsøges at udskille forurenede prøver som ekstremværdi i en statistisk fordeling af alle værdier for pågældende stof fra et

farvandsområde. Også denne fremgangsmåde har normalt den svaghed, at der ikke skelnes mellem forskellige sedimenttyper.

Tabel 4.3.7.1 Gennemsnitlige sporelementkoncentrationer

Beskrivelse af analysemateriale	Fe g/kg	Mn mg/kg	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Pb mg/kg	Co mg/kg	Hg mg/kg	Cd mg/kg	Ref. no.
Jordskorpen*)	56	950	100	75	55	75	13	25	0,08	0,2	1
Moræneler korn*) < 0,03 mm, 67 prøver. ( ) angiver spredning	—	680 (275)	92 (19)	45 (13)	41 (19)	105 (32)	28 (8)	15 (9)	—	—	2
Sort marint ler*) (miocæn), 50 prøver. ( ) angiver spredning.	—	188 (80)	104 (39)	47 (13)	18 (3)	93 (27)	25 (12)	16 (8)	—	—	3
Skifre*)	47	850	100	95	57	80	20	20	0,04	0,3	4
Sandsten og Sand*)	15	—	35	2	—	30	7	0,3	—	0,03	4
Danske fjorde og bæltter m. glødetab > 50 g/kg	25— 30	—	20— 30	25— 30	20— 30	100— 200	20— 40	—	0,3— 0,4	1—2	5
Danske fjorde og bæltter m. glødetab < 50 g/kg	5— 1,5	—	5— 10	5— 10	5— 10	20— 30	10— 20	—	0,4	0,5— 1,0	5

- Ref. 1. Delvis efter KRAUSKOPF, K.B. Introduction of Geochemistry. New York, 1967.  
 2. BINZER, K. Trace Elements in Danish Tills. Bull. Geol. Inst. Uppsala. Vol. 5, 1973, s. 110–115.  
 3. DINESEN, B. DtH, pers. medd.  
 4. Overvejende fra TUREKIAN, K.K. and WEDEPOHL, K.H. Distribution of the Elements in some major Units of the Earth's Crust. Geol. Soc. Amer. Bull. Vol. 72, 1961, s. 175–192.  
 5. ZINK-NIELSEN, I. Kemiske sedimentundersøgelser. Dansk Kemi. Årg. 54, 1973, s. 67–70.

\*) Oplukket ved behandling med flussyre (total oplukning). Øvrige prøver er kun oplukket med mindre kraftige syrer. Orienterende undersøgelser på Mineralogisk Institut, DtH antyder, at flussyreoplukningen frigør ca. 30% mere end almindelig syreoplukning.

3. *Sammenligning af topprøver med dybere liggende prøver* fra samme lokalitet, kan evt. anvendes. Denne metodes begrænsninger er behandlet i afsnit 4.3.4. Metoden kan udbygges ved at vurdere variationen i mængdeforholdet mellem de enkelte spormetaller (SUESS og ERLLENKEUSER, 1975).

4. *Sammenligning med formodede ukontaminerede sedimentter i samme generelle område.* Variationen mellem de enkelte sedimenttyper kan tilnærmet beskrives ved forholdet mellem sorbent (C-org., ler, glødetab, el. lign.) og adsorberet metal. Resultater der afviger kraftigt fra det gennemsnitlige forhold kan skyldes kontaminering af prøverne, (EDGREN, 1975). VESTER-

GAARD (1975, 1976) og IC (1976) fandt at forholdet mellem organisk stof og spormetalindhold varierede fra område til område. Dette antyder, at metoden kan anvendes til at sammenligne spormetalbelastninger regionalt.

Der findes altså ikke en helt tilfredsstillende metode til at skønne det "naturlige" niveau for sporelementkoncentration og dermed for en påvisning af moderate forureninger.

Er der fare for, at sedimentets deponeringskapacitet for spormetaller overbelastes?

JØRGENSEN (1975) skønner, at der i 10 cm's dybde i en slambund fra Limfjorden var reduceret en sulfatmængde

svarende til ca. 100 gange udgangsmængden i porevandet ved den anaerobe nedbrydning af organisk stof. Selv om der er akkumuleret op til 8 vægt% svovlkis, er det kun en ringe del af den producerede  $H_2S$ , der er bundet i sedimentet. Der er altså en meget stor ubrugt "sulfidfældningskapacitet" i slik-sedimenter. Mætningsforsøg med humusforbindelser (RASHID og LEONARD, 1973, SWANSON et al, 1966) viser, at disse stoffer kan adsorbere metaller i mængder op til 2 – 20% af deres vægt. Der er altså rigelig kapacitet til deponering af spormetaller. Det er derimod usikkert, hvor meget det biologiske system, i sedimenterne og specielt i vandet, vil kunne bære.

Denne fremstilling har kun beskrevet visse aspekter af spormetallernes fordeling og binding i sedimenterne. Som det fremgår, er der store huller i vor viden om disse stoffer – specielt hvad angår "koblingen" mellem bundens sporelementer og organismene. Hertil kommer virkningen af de talrige syntetiske og naturlige stoffer, som vi dårligt nok aner noget om.

## 5. Videregående undersøgelser

Som det fremgår af de foranstående afsnit, kan der ikke, med de foreliggende data og den foreliggende viden om udvekslingsprocesserne, umiddelbart opstilles et kvantitativt mål for stofudvekslingen mellem sediment- og vandfase i de danske farvande. Det gælder både organisk stof, næringssalte og spormetaller. Før det kan gøres, må der foretages videregående undersøgelser.

Det hørte ikke med til opgaveformuleringen for denne rapportering at fremkomme med forslag til eventuelle videregående undersøgelser. Arbejdsgruppen vil desuagtet pege på et antal emner, som den mener, burde gøres til genstand for undersøgelse, før stofudvekslingen i de danske farvandsafsnit kan kvantificeres.

Den efterfølgende beskrivelse af undersøgelsesemner skal ikke betragtes som værende udtømmende, idet formuleringen naturligt er begrænset af arbejdsgruppens faglige know-how. Der ligger heller ikke i den anførte rækkefølge en prioritering af de enkelte undersøgelsesemner indbyrdes.

Før de enkelte emner kan underkastes videregående undersøgelser, bør de projektformuleres af arbejdsgrupper sammensat af enkeltpersoner med den relevante specialviden – således at den nødvendige faglige bredde er tilstede.

### 5.1 Karteringer

En rimelig ensartet kortlægning af bundtyper er en forudsætning for en arealmæssig generalisering af punktmålinger. Det fremgår af afsnit 2, at der eksisterer sedimentkort over de fleste danske farvandsafsnit. Kortenes indhold er dels ikke indbyrdes sammenlignelige og dels ikke tilstrækkeligt oplyste. Der kan opnås væsentlige forbedringer ved at sammenholde det eksisterende materiale med supplerende undersøgelser. Der kan peges på følgende opgaver:

1. De eksisterende data sammenholdes med henblik på udarbejdelse af orienterende oversigtskort, der afgrænser mere eller mindre sikre *erosions*-, *non-deposit*- og *akkumulationsområder*. Disse kort skal naturligvis justeres efter en eventuel gennemførelse af de nedennævnte undersøgelser.
2. De eksisterende sedimentkort efterprøves og "kalibreres" ved hjælp af skønsmæssigt 300 velkarakteriserede prøver, der enten tages med grab eller bedre som korte kærneprøver (f.eks. kastengreiferprøver). Eventuelle forskelle mellem Kattegat- og Østersø-slik undersøges i forbindelse hermed.
3. En egentlig kortlægning af sedimentfordelingen er ønskelig i Lillebælt, Smålandsfarvandet og det vestlige Øresund og i de fleste fjorde.
4. Med henblik på at skaffe et overblik over langtids-sedimentationsraten foreslås det, at slikområderne specielt i det sydlige Kattegat og Bælthavet kortlægges 3-dimensionalt ved hjælp af ekkolod og lignende. Disse opmålinger bør suppleres med få kærneprøver udtaget til dateringsformål og bestemmelse af vandindhold.
5. I erosionsområder og områder med kraftig sandtransport er 3-D kortlægning ved ekkolod uegnet. Her kan kortlægningen i stedet med fordel gennemføres med "side scanning sonar". Ved kortlægning af disse områder kan samtidig fås information om udstrækningen af potentielle voksesteder for bentiske alger i dybdeintervaller, der ikke kan nås ved luftfotografering.
6. Der bør udarbejdes simple kriterier til identifikation af de 4 sedimentmiljøer omtalt i afsnit 4.3.7.
7. Der gennemføres en kortlægning af områder, hvor der permanent eller periodisk optræder reducerende forhold ved sedimentoverfladen. Dette har bl.a. betydning for afgivelse af kvælstof og fosfor og for vurderingen af bunddyrenes livsbetingelser. I disse områder følges bundoverfladens iltningforhold. Det kan f.eks. gøres ret enkelt ved at udtage en simpel rørprøve til registrering af om sedimentoverfladen er iltet eller ej (brunt eller sort overfladelag). Dette bør foretages så hyppigt som praktisk muligt (f.eks. 1 gang månedligt).

### 5.2 Andre overvejende geologiske og biologiske undersøgelser

1. For bedre at kunne vurdere fundne stofkoncentrationer i sedimentet (specielt vertikale profiler), må der udarbejdes en simpel metode til at vurdere *graden af bio-turbation* ud fra en observation af bundfaunaen på stedet. Denne opgave skal løses i tilknytning til ovenstående afsnit 5.1, pkt. 1-6.
2. Detailundersøgelse af stofkoncentrationsgradienter, sedimentstrukturer og "mikrofordeling af redoxforhold" m.v. i et antal boksprøver. Undersøgelserne skal udføres med henblik på at belyse bl.a. fosforafgivelse (-omsætning) under generelt oxyderende forhold. Disse undersøgelser skal måske indledes som akvarieforsøg.
3. Ved en geologisk tolkning af boreprøver søges udvalg-

te fjorde og andre aflejningsområders nuværende biologiske og kemiske tilstand sammenlignet med forholdene i tidligere tider. For bedre at forstå de konstaterede ændringer i Østersøens hydrografi, må der lægges vægt på at afklare, om vertikale variationer i f.eks. rester af flora, fauna, organiske fraktioner m.v. kan relateres til kendte korttids- og langtidsvariationer i klimatiske forhold. Undersøgelsen vil fordrer såvel geologisk som geokemisk og biologisk ekspertise.

4. Med henblik på belysning af grovdebris' rolle i omsætningen af organisk stof, foreslås der gennemført en sammenstilling af den eksisterende viden om udbredelse og omsætning af bentiske alger og marine blomsterplanter (bl.a. *Zostera marina*) i danske farvande.
5. Sker der i forskellige farvandsafsnit en netto-transport af stof (organisk stof, spormetaller) ved løsevne alger og/eller afkastede blade fra f.eks. *Zostera marina*? I hvilke danske farvande har eller kan det have væsentlig betydning? Hvor hurtigt sker omsætningen af denne form for organisk stof?

### 5.3 Undersøgelse af organisk stof

For at nå frem til en kvantitativ forståelse af nedbrydning og udveksling af organiske stoffer, er det tvingende nødvendigt at anvende dynamiske metoder. Disse foreligger imidlertid ikke udarbejdet som metoder til rutinemålinger. På lidt kortere sigt kunne følgende opgaver tages op:

1. Det er meget væsentligt at få fremskaffet informationer om sedimentets indhold af *let omsætteligt* og *svært omsætteligt* organisk materiale. Det er muligt, at den grove information om omsætteligheden bedst kan fås ved laboratiormålinger af sedimentprøvens iltforbrug som funktion af tiden, jfr. afsnit 4.1.3. Der må dog tages hensyn til den benthiske fotosyntese.
2. I en undersøgelse i Limfjorden konkluderede JØRGENSEN (1975), at en meget væsentlig del af mineraliseringen af organisk stof i sedimentet sker via sulfatkredsløbet. Der bør derfor søges gennemført (in-situ?) forsøg med målinger af sulfatreduktions-hastigheden på forskellige andre marine sedimenttyper.
3. Omsætnings-hastigheden af de forskellige organiske stofgrupper er kun dårligt kendt. Forsøg i laboratoriet, om muligt in-situ, med organiske forbindelser, der er mærket med radioaktive eller stabile isotoper, vil kunne give en væsentlig forbedring af kendskabet her til.

Forsøgene må tilrettelægges således, at de også belyser de termodynamiske egenskaber. Undersøgelserne af de termodynamiske egenskaber har dog primært interesse for "nylig sedimenteret organisk materiale".

4. Til uddybning af de ovennævnte undersøgelser må det organiske materiale – specielt i detritus – underkastes *strukturkemiske analyser*, der ihvertfald skal omfatte protein, kulhydrat og fedt. Undersøgelserne bør om muligt laves på askefri basis, jfr. afsnit 4.1.2.

### 5.4 Undersøgelser af næringssaltomsætning

Der foreligger ikke i dag nogen kvantitativ viden om kvælstofomsætningen mellem sediment og vandfase i marine danske vandområder. Der eksisterer nok laboratiormetoder til måling af såvel kvælstoffiksering, denitrifikation som nitrifikation, men den nødvendige viden kan formentlig kun indhentes ved gennemførelse af in-situ forsøg. Udnyttelse af kvælstof-15 teknik synes her at kunne være fordelagtig. Sådanne undersøgelser er iværksat ved Zoologisk Institut, Økologisk afdeling, Århus Universitet.

Der findes rimeligt gode modeller til en kvantitativ beskrivelse af fosforudvekslingen fra søsedimenter. Det bør undersøges om disse også kan bruges til beskrivelse af udvekslingen fra de marine sedimenter.

### 5.5 Undersøgelser af spormetallers fordeling og mobilitet

Det fremgår af afsnit 4.3, at der er store mangler i kendskabet til de processer, der styrer sporelementernes bevægelse i det marine miljø:

1. For at kunne fastlægge "naturlige baggrundsværdier" for sporelementindholdet i forskellige sedimenttyper, må der (om muligt) opsøges sedimentparametre, der er godt korreleret med sporelementindholdet, jfr. afsnit 4.3.7.
2. For at kunne vurdere signifikansen af enkeltprøver, bør den eventuelle *periodiske variation* af sporelementindholdet i/på forskellige sedimenttyper undersøges. Denne variation vil nok hovedsageligt være knyttet til sedimentets organiske stoffraktion (specielt detritus). Dels fordi der er en årtidsbestemt variation i kilderne til detrituslagets organiske del og dermed sammensætningen, og dels fordi nogle bundtyper ikke har blivende sedimentation (bundtype af sand eller restsediment).
3. Der findes ikke i dag en sikker forklaring på årsagen til de vertikale koncentrationsgradienter, der kan måles i visse sedimenttyper (slikbund o. lign. med ringe vertikal omlejring). Det er sandsynliggjort, at spormetaller, bundet nede i sedimentet under bestemte kemisk-fysiske forhold, kan mobiliseres som f.eks. organiske metal-komplekser i porevandet og diffunderer op mod sedimentoverfladen og udfældes her under iltende forhold. Det er ikke muligt, at relatere sporelementkoncentrationer i sådanne sedimenter til "forurening" før der er etableret et bedre kendskab til *sporelementernes mobilitet* (diagenesen) i de øvre sedimentlag (0 – ca. 30 cm). Med henblik herpå må der udføres undersøgelser af danske sedimenter (fjordsedimenter, Lillebælt, Øresund). Ved disse undersøgelser skal der bl.a. måles koncentrationsgradienter i porevandet i sedimentet og i vandmassen umiddelbart over sedimentoverfladen. Det er i øvrigt at forvente, at disse undersøgelser af "*diagenetisk flux*" fordrer udnyttelse af kunstige, radioaktive sporstoffer, eksempelvis Cd, Cr, Cu, Co, Hg, Mn, Ni, Pb og Zn.

4. I forbindelse med ovennævnte undersøgelser må de organiske metalbærende grupper identificeres og deres kompleksdannelsekapacitet og stabilitet under de relevante fysiske og kemiske forhold undersøges. Specifiteten overfor forskellige metaller må ligeledes undersøges.
5. Det kan ikke udelukkes, at den naturlige variation af spormetalindhold i havsedimenter umuliggør en sikker påvisning af en moderat forurening. Der må derfor efterprøves andre økologisk relevante forureningsindikatorer.
6. Det indbyrdes forhold mellem tilførslerne fra naturlige kilder, atmosfærisk nedfald og spildevand for forskellige farvandsafsnit må undersøges. Det vil muligvis fordre supplerende feltmålinger af bl.a. det atmosfæriske nedfald.

## 5.6 Prøvetagningsmetoder

Det er et fælles træk ved mange af de hidtil udførte undersøgelser, at de benyttede *in-situ* prøvetagningsmetoder i en eller flere henseender er mangelfulde. Specielt ved prøvetagninger til analyse af porevand savnes der en teknik, så temperatur- og reduktionsforholdene *in-situ* bevares under hele proceduren.

Til korttidsbestemmelser (et år og mindre) af sedimentationsraten savnes der en "fælde", som hverken giver en selektiv opsamling eller problemer med resuspension.

## 6. Referencer

- ALMGREN, T., DANIELSON, L.G., DYRSSEN, D., JOHANSON, T. and NYQUIST, G. Release of inorganic matter from sediments in a stagnant bassin. *Thalossia Jugoslavica*. 1974.
- ANDERSEN, J.M. Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. 1974.
- ANDERSEN, J.M. 1974a. Nitrogen and phosphorus budgets and the role of sediments in six shallow Danish lakes. *Arch. Hydrobiol.* Vol. 74, no. 4, 1974, s. 528-550.
- ANDREN, A.W. and HARRISS, R.C. Observation on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 39, 1975, s. 1253-1258.
- ARLT, G. Vertical and horizontal microdistribution of the meiofauna in the Greifswalder Boden. *Oikos, Supplementum*. Vol. 15, 1973, s. 105-111.
- ARRHENIUS, O. Den kemiska denudationen i Sverige. *Socket. Hdl. I, Bd. 8, no. 11*, 1954, s. 147-166.
- ASTON, S.R. and THORNTON, I. The application of regional geochemical reconnaissance surveys in the assessment of water quality and estuarine pollution. *Water Research*. Vol. 9, 1975, s. 189-195.
- BADA, J.L., LUYENDYK, B.P. and MAYNARD, J.B. Marine sediments dating by racemization of aminoacids. *Science*. Vol. 170, 1970, s. 730-732.
- BANUS, M., VALIELA, I. and TEAL, J.M. Export of lead from salt marshes. *Marine Poll. Bull.* Vol. 5, 1974, s. 6-9.
- BARBER, R.T. Organic ligands and phytoplankton growth in nutrient rich seawater. Singer, P.C.: Trace metals and metal-organic interactions in natural waters. Ann Arbor, Mich. 1973, s. 321-338.
- BARNER, U. Untersuchungen an Sedimenten vom südausgang des Grossen Belts. *Meyniana*. Vol. 15, 1965, s. 1-28.
- BERNER, R.A. Diagenesis of iron sulfide in recent marine sediments. Lauff, G.H.: *Estuaries*. AAAS, no. 83, 1967, s. 268-272.
- BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.* Vol. 168, 1970, s. 1-23.
- BERNER, R.A. Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments. Goldberg, E.D.: *The Sea*. Vol. 5. Marine Chemistry. 1974, s. 427-450.
- BERNER, R.A. Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments. *Amer. J. Sci.* 1974.
- BETÆNKNING af 3. juni 1942. Betænkning afgivet af Ministeriet for Offentlige Arbejder under 16. april 1937 nedsatte Kommission vedr.: Foranstaltninger til sikring af Limfjordstangerne og Thyborøn Havn og Kanal. København 1942.
- BINZER, K. Trace elements in Danish tills. *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala*. Vol. 5, 1973, s. 110-115.
- BLEGVAD, H. Undersøgelser over næring og ernæringsforhold hos havbundens invertebrate dyresamfund i danske farvande. *Ber. Den danske biologiske Station*. Vol. 22, 1914, s. 37-124.
- BORDOVSKIY, O.K. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. *Marine Geology*. Vol. 3, 1965, s. 3-114.
- BRAY, J.T., BRICKER, O.P. and TROUP, B.N. Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments: Oxidation effects during sampling procedure. *Science*. Vol. 180, no. 4093, 1973, s. 1362-1364.
- BRESSAU, S. Abrasion, Transport und Sedimentation in der Beltsee. *Die Küste*. Vol. 6, 1957, s. 64-102.
- BREZONIK, P.L. Denitrification in natural waters. Proceedings of Conference on Nitrogen as a Water Pollutant. IAWPR Specialized Conference. Copenhagen, Denmark. 18-20th August 1975. Volume 2.
- BROOKS, R.R., PRESLEY, B.J. and KAPLAN, I.R. Trace elements in the interstitial waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 32, 1968, s. 397-414.
- BROTZEN, F. Flintrännans och Trindeltrännans Geologi (Öresund). *Sveriges Geol. Undersök. C 435*. 1940, s. 1-33.
- BROWN, M. High molecular-weight material in Baltic seawater. *Marine Chemistry*. Vol. 3, no. 3, 1975, s. 253-258.
- BRUYEVICH, B.V. and ZAYTSEVA, Ye. D. On the chemistry of Bering Sea sediments. *Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSSR*. Vol. 26, 1958 (russisk).
- BÅGANDER, L.E. and SCHIPPEL, F. Chemical dynamics of Baltic sediments – phosphate and sulphate. Contributions from the Askö Laboratory University of Stockholm. Vol. 2, no. 1, 1973, s. 25-49.

- CARLSBERG, S.R. Intercalibration of chemical methods for determination of oil in sea-water and sediments. 3rd Soviet-Swedish Symposium on the Baltic Sea Pollution. Stockholm. 15th-21st September, 1975.
- CHEN, R.L., KEENEY, D.R. and KONRAD, J.G. Nitrification in sediments of selected Wisconsin lakes. *J. Environ. Quality*. Vol. 1, no. 1, 1972, s. 151-154.
- CHRISTENSEN, W. Den geokemiske udvikling i de øvre jordlag i Danmark. *Medd. Dansk geol. Foren.* Vol. 15, 1962, s. 112-122.
- COOPER, J.E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. *Nature*. Vol. 193, 1961, s. 744-746.
- DAHL-MADSEN, K.I., JØRGENSEN, S.E., LØNHOLDT, J. og KAMP-NIELSEN, L. Fælles sø-projekt, FSP. Slutrapport 1974.
- DARNELL, R.M. Organic detritus in relation to the estuarine ecosystem. Lauff, G.H.: *Estuaries*. AAAS, No. 83, 1967, s. 376-382.
- DEGENS, E.T. Diagenesis of organic matter. Larsen, G. and Chilingar, G.V.: *Diagenesis in sediments*. 1967, s. 343-390.
- DEGENS, E.T., PRASHNOUSKY, A., EMERY, K.O. and PIMENTA, J. Organic materials in recent and ancient sediments. 2. Amino acids in marine sediments of Santa Barbara Basin, California. *Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh.* 1961, s. 413-426.
- DEGENS, E.T., EMERY, K.O. and REUTER, J.H. Organic materials in recent and ancient sediments. 3. Biochemical compounds in San Diego through, California. *Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh.* 1963, s. 231-248.
- DEGENS, E.T., REUTER, J.H. and SHAW, N.F. Biochemical compounds in offshore California sediments and sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 28, 1964, s. 45-66.
- De GROOT, A.J. Origin and transport of mud (fraction < 16 microns) in coastal waters from the western Scheldt to the Danish frontier. Straaten, L.M.J.U.: *Deltaic and shallow marine deposits*. 1964, s. 93-100.
- De GROOT, A.J. and ALLERSMA, E. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. Krenkel, P.A.: *Heavy metals in the aquatic environments*. 1975, s. 85-95.
- DEN DANSKE LODS. Vol. I-III.
- DEUTSCHE SEEWARTE. "Oberkommando der Kriegsmarine". Atlas des bodenbeschaffenheit des Meeres. 8 lieferung: Mittlere Ostsee, Finnischer Meerbusen, Bottnischer Meerbusen, Gewässer Zwischen Ost- und Nordsee. Ca. 1942.
- DUURSMA, E.K. and BOSCH, C.J. Theoretical, experimental and field studies concerning diffusion of radioisotopes in sediments and suspended particles of the sea. Part B. Methods and experiments. *Netherlands J. Sea Res.* Vol. 4, 1970, s. 395-469.
- DUURSMA, E.K. and EISMA, D. Theoretical, experimental and field studies concerning reactions of radioisotopes with sediments and suspended particles of the sea. Part C. Application to field studies. *Netherlands J. Sea Res.* Vol. 6, 1973, s. 265-324.
- DYRSSEN, D., PATTERSON, C. UI. J. and WEICHAERT, G.F. Inorganic chemicals. *FAO Fisheries Rep.* 99, suppl. 1. (FIRM/R99, suppl. 1.) 1971.
- DYRSSEN, D. and WEDBORG, M. Equilibrium calculations of the speciation of elements in sea-water. Goldberg, E.D.: *The Sea*. Vol. 5. Marine Chemistry. 1974, s. 181-196.
- EDGERTON, H.E., SEIBOLD, E., VOLLBRECHT, K. and WERNER, F. Morphologische untersuchungen am Mittelgrund (Eckernförder Bucht, westliche Ostsee). *Meyniana*. Vol. 16, 1966, s. 37-50.
- EDGREN, M. Sediment as indicator of pollution. 3rd Soviet-Swedish Symposium on the Baltic Sea Pollution. Stockholm. September 1975.
- EGLINTON, G. and MURPHY, M.T.J. *Organic Geochemistry*. 1969.
- ELDERFIELD, H. and HEPWORTH, A. Diagenesis, metals and pollution in estuaries. *Mar. Poll. Bull.* Vol. 6, no. 6, 1975, s. 85-87.
- ENGELHARD, W.V. Der Porenraum der Sedimente. 1960, 205 s.
- ENGVALL, A.-G. Notes on manganese, iron and phosphate release from a nearshore Baltic sediment. *Contributions from the Askö Laboratory, University of Stockholm*, Vol. 2, no. 1, 1973, s. 73-82.
- ENGVALL, A.-G. Ammonia release from a reduced sediment. *Contribution from the Askö Laboratory, University of Stockholm*. Vol. 2, no. 1, 1973a, s. 61-72.
- ENVIROPLAN. Mariager Fjord, recipientundersøgelse. 1973-1974. Dec. 1974.
- ERDMAN, J.G. Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 22, 1961, s. 16-36.
- ERDMAN, J.G., MARTET, E. and HANSEN, W.E. Survival of amino acids in marine sediments. *Science*. Vol. 124, 1956.
- ERLENKEUSER, H. Reports Sonderforschungsbereich 95, Wechselwirkung Meeresboden, Jahresb. 1974. 1975.
- ERLENKEUSER, H., SUESS, E., and WILLKOMM, H. Industrialization affects, heavy metals and carbon isotope concentrations in recent Baltic Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 38, 1974, s. 823-842.
- EXON, N. Sedimentation in the outer Flensborg Fjord area (Baltic Sea) since the last glaciation. *Meyniana*. Vol. 22, 1972, s. 5-62.
- FENCHEL, T. The ecology of marine microbenthos IV. Structure and function of the benthic ecosystem, its chemical and physical factors and the microfauna communities with special reference to the ciliated Protozoa. *Ophelia*. Vol. 6, 1969, s. 1-182.
- FENCHEL, T. and RIEDL, R.J. The sulfide system: A new biotic community underneath the oxidized layer of marine sand bottoms. *Mar. Biol.* Vol. 7, 1970, s. 255-268.
- FLEMMING, B. and WEFER, G. Tauchbeobachtungen an Wellen-rippeln und Abrasionserscheinungen in der Westlichen Ostsee südöstlich Bokniseck. *Meyniana*. Vol. 23, 1973, s. 9-18.
- FLODÉN, T. Notes on the bedrock of the eastern Skagerrak with remarks on the Pleistocene deposits. *Stockholm Contributions in Geology*. Vol. 24, no. 5, 1973, s. 79-102.
- FORURENINGSRÅDET. Kommuneundersøgelsen 1970. En redegørelse for spildevandsforhold og affaldsbehandling



i Danmark. Forureningsrådet-sekretariatet. Rapport no. 1, December 1970.

FÖRSTNER, E. und MÜLLER, G. Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Berlin 1974. 225 s.

FÆLLESKOMMITEEN for FLENSBORG FJORD, 1973. Undersøgelser af Flensborg Fjord. Delrapport no. 5. Sedimentundersøgelser.

GARDNER, L.R. Organic versus inorganic trace metal complexes in sulfidic marine waters – some speculative calculations based on available stability constants. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 38, 1974, s. 1297-1302.

GOLDBERG, E.D. Biogeochemistry of trace metals. Treatise on marine ecology and paleontology. *Geol. Soc. Amer. Mem.* Vol. 67, I, 1957, s. 345-358.

GOLDBERG, E.D. and BRULAND, K. Radioactive geochronologies. Goldberg, E.D.: *The Sea*. Vol. 5: Marine Chemistry. 1974, s. 451-489.

GORSHKOVA, T.I. Bottom deposits of the Baltic Sea. *Baltica*. Vol. 1, 1963, s. 189-209. (Russisk, oversættelse til svensk ved Inst. teknisk Geologi, DtH).

GRAEBZ, D.A., KEENEY, D.R. and ASPIROS, A.B. Eh status of lake sediment-water systems in relation to nitrogen transformations. *Limnol. and Oceanogr.* Vol. 18, 1973, s. 908-917.

GRASSHOFF, K. Reports Sonderforschungsbereich 95, Wechselwirkung Meer- und Meeresboden, Jahresb. 1974. 1975.

GRIPENBERG, S. A study of the sediments of the North Baltic and adjoining seas. *Fennia*. Vol. 60, no. 3, 1934.

GROBA, E. Neue ergebnisse morphologischer und geologischer Untersuchungen in der mittleren und südlichen Ostsee. *Freiberger Forschungshefte C. Hf.* 5, 1953, s. 41-46.

HAAMER, J. och FÄLT, L.-M. Undersökning av botten-sediment och strömmar inom en zon mellan Marstrand och Skagen. *Chalmers Tekniska Högskola, Göteborgs Universitet, Geologiska Institutionen. Publ. B 40*, 1975, s. 62.

HÄGERHALL, B. Marine botanical-hydrographical trace element studies in the Öresund area. *Botanica Marina*. Vol. 16, 1973, s. 53-64.

HALLBERG, R.O. Sedimentary sulfide mineral formation – An energy circuit system approach. *Mineral. Deposita (Berl.)*. Vol. 7, 1972, s. 189-201.

HALLBERG, R.O. Paleoredox conditions in the eastern Gotland Basin during the recent centuries. *Merentutkimus-lailoksen Julkaisu/Havsforskningsinst. Skr. no. 238*, 1974, s. 3-16.

HALLBERG, R.O., BÅGANDER, L.E. and ENGVALL, A.-G. Dynamics of phosphorus, sulfur and nitrogen at the sediment water interface. Paper presented at the Second International Symposium on Environmental Biochemistry. Burlington Ontario, Canada. April 8-11, 1975. 22 s.

HANSEN, K. Investigations of the geography and natural history of the Præstø Fjord, Zealand. 1. Introduction and the Bottom deposits. *Folia Geographica Danica*. Vol. III, no. 1, 1944, s. 46.

HANSEN, S. og ØDUM, H. Lerblokke som bundsediment i danske farvande. Danmarks geologiske Undersøgelse. IV. ræk. Bd. 4, no. 2, 1960, s. 24.

HARTMANN, M. Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. *Meyniana*. Vol. 14, 1964, s. 3-20.

HAUG, A. Akkumulering av tungmetaller i marine alger. Symposium om tungmetallforurensninger, Hurdalssjø Hotel, 14-16 februar, 1972. Norges naturvid. Forskningsråd m.fl. 1972, s. 198-206.

HAWKES, H.E. and WEBB, J.S. Geochemistry in mineral exploration. New York 1962, 413 s.

HAYES, F.R. The mud-water interface. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* Vol. 2, 1964, s. 121.

HEM, J.D. Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment. (Discussion). Krenkel, P.A.: Heavy metals in the aquatic environment. 1975, s. 149-153.

HENRIKSSON, R. Kvicksilversituationen i Öresund. Öresundsvattenkommitténs undersökningar 1965-1970. 1971, s. 173-194.

HINZ, K., KÖGLER, F.-C. RICHTER, I., and SEIBOLD, E. Reflexionsseismische Untersuchungen mit einer pneumatischen Shallquelle und einem Sedimentecholot in der westlichen Ostsee. *Meyniana*. Vol. 21, 1971, s. 17-24.

HOOD, D.W. Symposium on organic matter in natural waters. *Un. Alaska Inst. Mar. Sci. Occ. Publ.* 1, 1970, 625 s.

HORNE, A.J. Nitrogen fixation – A review of this phenomenon as a polluting process. *Proceedings of Conference on Nitrogen as a Water Pollutant. IAWPR Specialized Conference*, Copenhagen. 18-20th August 1975.

HOVMAND, M. Atmosfærisk tungmetalledfald i Danmark. Nordisk Jordbruksforskeres Forening Seminar på Ladelunds Landbrugsskole. 21-23 oktober, 1975.

HÅKANSON, L. Kvicksilver i Vänern – nuläge och prognos. Naturvårdsverkets limnologiska undersökning. Rap. no. 80, 1975, 121 s.

IMCO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. (GESAMP). 1973. Rep. Fifth Ses., Vienna 18-23 June, 1973. Rep. Sixth. Ses., Geneva 22-28 March, 1974. Rep. Seventh Ses., London 24-30 April, 1975.

ISOTOPCENTRALEN. Recipientundersøgelser i Århus Bugt 1971-72. December 1972.

ISOTOPCENTRALEN. Kvicksølv i danske farvande. Rapport til Miljøstyrelsen. Februar 1976.

ISOTOPCENTRALEN og INSTITUTTET FOR TEKNISK GEOLOGI, DtH. Oversigt over sedimentdata fra farvandet mellem Skagen og vestlige Østersø. Rapport til Miljøstyrelsen. 1975.

JACOBI, O. Udvikling af metode til undervands fotogrammetri. Laboratoriet for Landmåling. Medd. no. 5, 1967.

JACOBSEN, O.S. Udtømning af mobilt phosphor fra danske søsedimenter. Naturvårdsverket. Fjærde sediment-symposiet. Naturvårdsverket, Uppsala, november 1975.

JACOBSEN, O.S. and JØRGENSEN, S.E. A submodel for nitrogen release from sediments. *Ecological Modelling*. Vol. 1, 1975, s. 147-151.

JAKOBSEN, B. Vadehavets sedimentomsætning belyst med kvantitative målinger. *Geogr. Tidsskr.* Vol. 60, 1961.

JANSSON, B.-O. Ecosystem approach to the Baltic problem. *Bull. Ecol. Res. Comm. NFR*. Vol. 16, 1972, s. 82.

- JARKE, J. Die sedimentation in der Schleswig-Holsteinischen Förden. Karl Gripp Festschrift. Schr. Naturw. Ver. Schleswig-Holstein XXV, 1951.
- JARKE, J. Beobachtungen über Kalkauflösung an Schalen von Mikrofossilien in Sedimenten der westlichen Ostsee. Deutsche Hydr. Zeit. Vol. 14, 1961, s. 6-11.
- JENNE, E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. Barker, A.: Trace Inorganics in Water. Advan. in Chem. Ser. 73, 1968, s. 337-387.
- JERNELÖV, A. Release of methyl mercury from sediments with layers containing inorganic mercury at different depths. Limnol. and Oceanogr. Vol. 15, 1970, s. 958-960.
- JERNELÖV, A. Heavy metals, metalloids and synthetic organics. Goldberg, E.D.: The Sea. Vol. 5. Marine Chemistry. 1974, s. 799-815.
- JERNELÖV, A. and ÅSÉLL, B. The feasibility of restoring mercury-contaminated waters. Krenkel, P.A.: Heavy metals in the aquatic environment. 1975, s. 299-309.
- JOHANSEN, A.C. Randers Fjords naturhistorie. 1918, 520 s.
- JOHNSON, V., CUTSHALL, N. and OSTERBERG, C. Retention of Zn-65 by Columbia river sediment. Water Resources Research. Vol. 3, 1969, s. 99-102.
- JØRGENSEN, B.B. Sedimentets svovlkredsløb og iltbalance i Limfjordens østlige bredninger. Upubl. rapport til Limfjordskommiteen. November 1975, 84 s.
- JØRGENSEN, B.B. and FENCHEL, T. The sulfur cycle of a marine sediment model system. Marine Biology. Vol. 24, 1974, s. 189-201.
- JØRGENSEN, S.E., KAMP-NIELSEN, L. and JACOBSEN, O.S. A submodel for mud-water anaerobic exchange of phosphate. Ecological Modelling. Vol. 1, 1975, s. 136.
- KAMP-NIELSEN, L. Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and the factors affecting the exchange rates. Arch. Hydrobiol. Vol. 73, no. 2, 1974, s. 218-237.
- KAMP-NIELSEN, L. Seasonal variations in sediment-water exchange of nutrient ions in lake Esrom. Verh. Internat. Verein. Limnol. Vol. 19, 1975.
- KAMP-NIELSEN, L. A kinetic approach to the aerobic sediment-water exchange of phosphorus in lake Esrom. Manuskript 1975a.
- KAMP-NIELSEN, L. and MØLLER ANDERSEN, J. A review of the literature on sediment-water exchange of nitrogen compounds. Proceedings of Conference on Nitrogen as a Water Pollutant. IAWPR, Specialized Conference, Copenhagen 18-20th August, 1975.
- KARBE, L. Sauerstoffgehalt und Stickstoffumsatz in einem Saprobiell stark belasteten Flusswasser. Verh. Internat. Verein. Limnol. Vol. 18, 1972, s. 911-918.
- KEENEY, D.R., KONRAD, J.G. and CHESTERS, G. Nitrogen distribution in some Wisconsin lake sediments. J. Wat. Poll. Con. Fed., Vol. 42, 1970, s. 411-417.
- KEMP, A.L. and MUDROCHOVA, A. Distribution and forms of nitrogen in a lake Ontario sediment core. Limnol. and Oceanogr. Vol. 17, 1972, s. 855-867.
- KHARKAR, D.P., TUREKIAN, K.K. and BERTINE, K.K. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 32, 1968, s. 285-298.
- KOIDE, M., BRULAND, K.W. and GOLDBERG, E.D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 37, 1973, s. 1171-1187.
- KOLP, O. Sedimentsortierung und -umlagerung am Meeresboden durch Wellenwirkung. Petermanns Geogr. Mitteilungen. Jahrg. 102, no. 3, 1958, s. 173-178.
- KOLP, O. Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Mecklenburger Bucht. Petermanns Geogr. Mitteilungen. Hf. 4, 1961, s. 249-254.
- KOLP, O. Paläogeographische Ergebnisse der Kartierung des Meeresgrundes der westlichen Ostsee zwischen Fehmarn und Arkona. Beiträge zur Meereskunde. Hf. 12-14, 1965, s. 19-57.
- KOLP, O. Die Sedimente der westlichen und südlichen Ostsee und ihre Darstellung. Beiträge zur Meereskunde. Hf. 17-18, 1966, s. 11-52.
- KRAUSKOPF, K.B. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-waters. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 9, 1956, s. 1-32.
- KRAUSKOPF, K.B. Introduction to geochemistry. New York, 1967.
- KRISTIANSEN, Å. Den fastsiddende vegetation. Böcher m.fl.: Danmarks Natur. Bd. 3, 1968, s. 48-73.
- KROG, H. On the post-glacial development of the Great Belt. Baltic. Vol. 2, 1965, s. 47-57.
- KUIJPERS, A. Trace elements at the depositional interface and in sediments of the outer parts of the Eckernförder Bucht, western Baltic. Meyniana. Vol. 26, 1974, s. 23-38.
- KÖGLER, F.-C. og LARSEN, B. Upubliceret materiale bestående af kort over tykkelsen af marine sedimenter i Bornholmbækkenet og sedimentanalyser (1969-1973).
- LANDNER, L. Sources of nitrogen as a water pollutant: Industrial waste water. Proceedings of Conference on Nitrogen as a Water Pollutant. IAWPR Specialized Conference, Copenhagen, 18-20th August, 1975.
- LARSEN, B. Havets geografi. Böcher m.fl.: Danmarks Natur. Bd. 3, 1968, s. 9-23.
- LARSEN, B. Sedimentgeologiske forhold i danske farvande. Recipientforhold-vand. Forureningsrådet-sekretariatet. Publ. 12, 1971, s. 234-244.
- LARSEN, B. Senkvartære sedimenter i Bornholmbækkenet, Østersøen. Uppsalasymposiet 1974: Senkvartär utveckling i Östersjöbäcknet. Kvartär Geologiska avdelingen, Uppsala Universitet. 1974, s. 28-38.
- LARSEN, G. Geologiske resultater af bundundersøgelserne i Øresund. Medd. Dansk Geol. Foren. Vol. 16, 1966, s. 260-265.
- LARSEN, G., CHRISTENSEN, O.B., BANG, I. og BUCH, A. Øresund, Helsingør-Hälsingborg linien. Danmarks geologiske Undersøgelse. Rapp. no. 1, 1968.
- LEE, G.F. The role of hydrous metal oxides in the transport of metals in the environment. Krenkel, P.A.: Heavy metals in the aquatic environment. 1975, s. 137-147.

- LERMAN, A. and LIETZKE, T.A. Uptake and migration of tracers in lake sediments. *Limnol. and Oceanogr.* Vol. 20, 1975, s. 497-510.
- LINDBLOM, G. The distribution of major organic nutrients in marine sediments. Oppenheimer, C.H.: Symposium on Marine Microbiology. 1963, s. 205-212.
- LINDBLOM, G. and LUPTON, M.D. Microbial aspects of organic geochemistry. *Develop. Ind. Microbiol.* Vol. 2, 1961, s. 9-22.
- LIVINGSTONE, D.A. and BOYKIN, J.C. Vertical distribution of phosphorus in Linsley Pond mud. *Limnol. and Oceanogr.* Vol. 7, 1962, s. 57-62.
- LÜNEBURG, H. Einige Charakteristica Jungpleistocäne Sedimente sowie recenter Tone und Silte im Flensburg Aussenfjord und im Südabschnitt des Kleinen Beltes. *Folia Geographica Danica.* Vol. 10, no. 3, 1971, s. 31.
- LYNN, D.C. and BONATTI, E. Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments. *Mar. Geol.* Vol. 3, 1965, s. 457-474.
- LØNHOLDT, J. *Kilder.* Vand. No. 1, 1976, s. 6 og 8.
- MANNHEIM, F.T. A geochemical profile in the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 25, 1961, s. 52-70.
- MARCHAND, M. Considerations sur les forme physico-chimiques du Co, Mn, Zn, Cr, Fe, dans une eau de mer enrichie ou non de matière organique. *Jour. du Conseil.* Vol. 35, 1973, s. 130-142.
- MERLINI, M. Heavy metal contamination. Hood, D.W.: *Impingement of man on the oceans.* 1971, s. 461-486.
- MERTZ, E.L. Geologiske profiler gennem danske sunde og fjorde. Danmarks geologiske Undersøgelse. II. ræk., no. 60, 1937, s. 143.
- MERTZ, E.L. A short outline of the geological conditions at Lillebælt. Motorway Bridge across Lillebælt, II. Udg. af Chr. Ostenfeld & W. Jønson, København 1970.
- MICHARD, G. Chimie du manganese a l'interface eau sediment. *Mineral. Deposita (Berl.).* Vol. 10, 1975, s. 315-322.
- MUUS, B.J. The fauna of Danish estuaries and lagoons distribution and ecology of dominating species in the shallow reaches of the mesohaline zone. *Medd. Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser.* Ny ser. Vol. 5, no. 1, 1967, s. 316.
- MÜLLER, P.J. Diagenese stickstoffhaltiger organischer Substanzen in oxischen und anoxischen marine Sedimenten. *Meteor. Forsch.-Ergebnisse.* Vol. 22, 1975, s. 1-60.
- MÖRNER, N.A. The late quaternary history of the Kattegat sea and the Swedish west coast. *Sveriges Geol. Undersök.* C 640, 1968.
- NATO Science Committee Conference. "The Benthic Boundary Layer". Les Arcs, France. 4-9th November, 1974. Working Group B. Metabolism at the Benthic Boundary.
- NIELSEN, E. STEEMANN. Havets planteverden. *Skr. Komm. Danmarks Fiskeri- og Havunders.* 1944.
- NIELSEN, E. STEEMANN. *Hydrobiologi.* Lyngby 1973.
- NIELSEN, E. STEEMANN og HANSEN, V.K. Undersøgelser over planteplanktonets stofproduktion i de danske farvande. *Fiskeriundersøgelser.* 1960, s. 27-38.
- NIELSEN, E. STEEMANN and WIUM-ANDERSEN, S. Cobber ions as poison in the sea and in freshwater. *Marine Biology.* Vol. 6, 1970, s. 93-97.
- NIELSEN, N. Eine Methode zur exakten Sedimentationsmessung. *Kgl. Danske Vid. Selsk. Biol. Medd.* XII, 1935.
- NIEMISTÖ, L. and VOIPIO, A. Studies on the recent sediments in the Gotland Deep. *Merentutkimuslait. Julk.* Vol. 238, 1974, s. 17-32.
- NISSENBAUM, A. and KAPLAN, I.R. Chemical and isotopic evidence for the in-situ origin of marine humic substances. *Limnol. and Oceanogr.* Vol. 17, 1972, s. 570-582.
- NORDFORSK. Interkalibrering af sedimentkemiske analysemetoder II. *Nordforsk Miljøvårdssekr. Publ.* 1975:6.
- NYQUIST, B. Synoptisk inventering av lösa alger längs svenska Östersjökusten. Askö Laboratoriet, Stockholms Universitet. 1969, 27 s., (upubliceret manuskript).
- OLAUSSEN, E. Water sediment exchange and recycling of pollutants through biogeochemical processes. *Medd. Marineol. Lab. Göteborg.* No. 3, 1970.
- OLAUSSEN, E., BÄCKMAN, E., GUSTAFSSON, O., KARLSSON, L.-G. SUNDSTRÖM, B. och SVENSSON, R. Sedimentundersökningar på västkusten: Förändringar och konstans. *Medd. Marineol. Lab. Göteborg.* No. 4, 1972, 25 s.
- OLSEN, H.A. The influence of the Rømø Dam on the sedimentation in the adjacent part of the Danish wadden sea. *Congr. Int. Geograph. Norden* 1960, s. 59-77.
- OLSSON, I.U. The pretreatment of samples and the interpretation of the result of 14-C determinations. *Acta. Univ. Oul. A 3, Geol.* 1, 1972, s. 9-37.
- OPPENHEIMER, C.H. Bacterial activity in marine sediments. *Geochemical Symposium Gostoptekhizdat, Moscow.* 1960.
- OVERBECK, J. Der Fe/P-Quotient des Sedimentes als Merkmal des Stoffumsatzes in Brackwässern. *Helgoländer Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen.* Vol. 10, no. 1-4, 1964, s. 430-447.
- PAINTER, H.A. Microbial transformation of inorganic nitrogen. *Proceedings of Conference on Nitrogen as a Water Pollutant. IAWPR Specialized Conference, Copenhagen.* 18-20th August, 1975.
- PETERSEN, C.G.J. Det videnskabelige udbytte af kanonbaaden "Hauchs" togter i de danske have indenfor Skagen. København 1889, 464 s.
- PETERSEN, C.G.J. Havets bonitering II: Om havbundens dyresamfund og om disses betydning for den marine zoogeografi. *Ber. Danske biologiske Station.* Vol. 21, 1913, s. 42.
- PETERSEN, C.G.J. og JENSEN, P.B. Havets bonitering I: Havbundens dyreliv, dets næring og mængde. *Ber. Danske biologiske Station.* Vol. 20, 1911, s. 77.
- POSTMA, H. Sediment transport and sedimentation in the estuarine environment. Lauff, G.H.: *Estuaries.* AAAS, publ. no. 83, 1967, s. 158-179.
- PRATJE, O. Die Sedimente des Kurischen Haffes, die Umwelt in den Absätzen eines Strandsees. *Fortschritte der Geologie und Paläontologie.* Vol. 10, no. 30, 1931, s. 1-141.
- PRATJE, O. Die Bodenbedeckung der südlichen und mittleren Ostsee und ihre bedeutung für die Ausdeutung fossiler Sedimente. *Deutsche Hydr. Zeit.* Vol. 10, 1948, s. 45-61.
- PRESLEY, B.J., KOLODNY, Y., NISSENBAUM, A. and

KAPLAN, J.R. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich inlet. II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 36, 1972, s. 1073-1090.

PRINGLE, B.H. Trace metal accumulation by estuarine molluscs. *J. Sanit. Engng. Div. Amer. Soc. Civ. Engrs.* Vol. 94, no. 3, 1968, s. 422-475.

PRASHNOWSKY, A., DEGENS, E.T., EMERY, K.O. and PIMENTA, J. Organic materials in recent and ancient sediments. I. Sugars in marine sediments of Santa Barbara Basin, California. *Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh.* 1961, s. 400-413.

RASHID, M.A. Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids. *Chemical Geology*. Vol. 3, no. 2, 1974, s. 115-124.

RASHID, M.A. and LEONARD, J.D. Modifications in the solubility and precipitation behavior of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chemical Geology*. Vol. 2, 1973, s. 89-98.

REICK, K.W. Seegrund kartierung der Lübecker Bucht. *Die Küste*. Vol. 2, 1952.

REINECK, H.-E. and SINGH, I.B. Depositional sedimentary environments. Berlin 1973., 439 s.

REPORTS Sonderforschungsbereich 95. Wechselwirkung Meer-Meeressboden. Jahresb. 1974. Universität, Kiel. No. 9, 1975.

RHOADS, D.C. and YOUNG, D.K. The influence of deposit-feeding organisms on sediment stability and community trophic structure. *J. Mar. Res.* Vol. 28, 1970, s. 150-178.

RICHARDS, F.A. Anoxic basins and fjords. Riley, J.P. and Skirrow, G.: *Chemical Oceanography*. London. 1965, s. 197-225.

RITTENBERG, S.C., EMERY, K.O., HÜLSEMAN, J., DEGENS, E.T., FAY, R.C., REUTER, J.H., GRADY, J.R., RICHARDSON, S.H. and BRAY, E.E. Biogeochemistry of sediments in experimental moxhole. *J. Sediment. Petrol.* Vol. 33, 1963, s. 140-172.

ROBBINS, J.A. and EDGINGTON, D.N. Determination of recent sedimentation rates in lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 39, 1975, s. 285-304.

ROHDE, J. Sediment transport and accumulation at the Skagerrak-Kattegat border. Göteborgs Universitet, Oceanografiska Institutionen. Rep. no. 8, 1973, 32 s.

ROHATGI, N. and CHEN, K.Y. Transport of trace metals by suspended particulates on mixing with sea-water. *J. Wat. Poll. Con. Fed.* Vol. 47, no. 8, 1975, s. 2298-2316.

SAND-JENSEN, K. Biomass, net production and growth dynamics in an eelgrass (*Zostera Marine L*) population in Vellerup Vig, Denmark. *Ophelia*. Vol. 14, november 1975.

SCHIPPEL, F.A., HALLBERG, R.O. and ODÉN, S. Phosphate exchange at the sediment-water interface. *Oikos, Supplementum*. Vol. 15, 1973, s. 64-67.

SCHOU, A. Det marine forland. Disp. København 1945, 235 s.

SCHWARZ, A. Der tierische Einfluss aus die Meeressedimente (besonders auf die Beziehungen zwischen Frachtung,

Ablagerung und Zusammensetzung von Watten Sedimenten). *Natur und Museum*. Vol. 62, 1932, s. 305-310.

SEIBOLD, E. Geological investigation of near-shore sand-transport. Sears, M.: *Progress in oceanography*. 1, 1963, s. 1-70.

SEIBOLD, E. et al. Marine geology of Kiel Bay, Sedimentology of parts of Central Europe. Guidebook. VIII Inter. Sedim. Congress 1971.

SEN GUPTA, R. On some trace metals in the Baltic. *Ambio*. Vol. 1, no. 6, 1972, s. 226-230.

SEN GUPTA, R. A study on nitrogen and phosphorus and their interrelationships in the Baltic. Institution of Oceanography, University of Gothenburg, Göteborg, Sverige. 1973.

SEN GUPTA, R. and KOROLEFF, F. A quantitative study of nutrient fractions and a stoichiometric model of the Baltic. *Estuarine and Coastal Marine Science*. Vol. 1, no. 4, 1973, s. 335-360.

SERRUYA, C., EDELSTEIN, M., POLLINGER, V. and SERRUYA, S. Lake Kinneret sediments: Nutrient composition of the pore water and mud water exchange. *Limnol. and Oceanogr.* Vol. 19, 1974, s. 489-508.

SHELTON, T.B. and HUNTER, J.V. Anaerobic decomposition of oil in bottom sediments. *J. Wat. Poll. Con. Fed.* Vol. 47, no 9, 1975, s. 2256-2270.

SJÖSTEDT, L.G. Undersökningar över Öresund. IX. En orientering över Bottenförhållandena i Öresund och södra Östersjön. *Lunds Univer. Årsk. NF Af.* 2, Bd. 19, no. 5, 1923, s. 29.

SPETHMANN, H. Studien über die Bodenzusammensetzung der baltischen Depressionen vom Kattegat bis zur Inseln Gotland. *Wiss. Meeresunt. Komm. Untersuch. Deutsch. Meere in Kiel. Abt. Kiel. NF.* Vol. 12, 1910, s. 303-314.

STOCKHOLM, N.K. Senglaciale søaflejringer øst for Ålborg ved Limfjordstunnelens søndre rampe. *Medd. Dansk geol. Foren.* Vol. 18, 1968, s. 295-305.

SUESS, E. and ERLÉNKEUSER, H. History of metal pollution and carbon input in Baltic sea sediments. *Meyniana*. Vol. 27, 1975, s. 63-75.

SWANSON, V.E., FROST, I.C., RADER, L.F. and HUFFMAN, C. Metal sorption by northwest Florida humate. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pat.* 550-C, 1966, s. C174-C177.

SVENSKE MARINEN. Maringeologiska karta, kvartära och nutidiga utavlagringar. Udg. af Generalstabens lithografiska Anstalt, Stockholm 1972.

SYERS, J.K. et al. Phosphate chemistry in lake sediments. *J. Environ. Quality*. Vol 2, No. 1, 1973.

THORSON, G. Havbundens dyreliv. Böcher m.fl.: Danmarks Natur. Bd. 3, 1968, s. 82-218.

TRASK, P.D. Organic content of recent marine sediments. *Trask, P.D.: Recent marine sediments*. 1939, s. 428-453.

TUREKIAN, K.K. Rivers, tributaries and estuaries. Hood, D.W.: *Impingement of man on the oceans*. 1971, s. 9-73.

TUREKIAN, K.K. and WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* Vol. 72, 1961, s. 175-192.

TYLER, G. Heavy metals pollute nature may reduce productivity. *Ambio*. Vol. 1, 1972, s. 52-59.

VANDKVALITETSINSTITUTTET og ISOTOPCENTRALEN. Lillebælt 1973. Januar 1974.

VANDKVALITETSINSTITUTTET og ISOTOPCENTRALEN. Recipientundersøgelse i den sydlige del af Jæmmerland Bugt. September 1975.

VESTERGAARD, P. Tungmetal-indholdet i strandengsjorder ved to danske kystlaguner. Institut for Økologisk Botanik, Københavns Universitet. 1975, 41 s.

VESTERGAARD, P. Kemisk analyse af strandengsjorder som hjælpemiddel ved kortlægning af vandforurening. Vand. No. 1, 1976, s. 18-20.

VOLLBRECHT, K. Bemerkungen zur Schlicksedimentation in der Kadettrinne. Geologie. Vol. 3, 1953, s. 369-376.

WAKSMAN, S.A. On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus. Soil Science. Vol. 36, No. 2, 1933, s. 125-147.

WEFER, G., Tauchgruppe Kiel. Topographie und sedimente im "Hausgarten" des Sonderforschungsbereichs 95 der Universität, Kiel. Meyniana. Vol. 26, 1974, s. 3-8.

WERNER, F. Sedimentkerne aus den Rinnen der Kieler Buch. Meyniana. Vol. 14, 1964, s. 52-65.

WERNER, F. Sedimentation und Abrasion am Mittelgrund (Eckenförder Bucht, westl. Ostsee). Meyniana. Vol. 17, 1967, s. 101-110.

WERNER, F. Gefügeanalyse feingeschichteter Schlicksedimente der Eckernförder Bucht. (Westliche Ostsee). Meyniana. Vol. 18, 1968, s. 79-105.

WERNER, F., ARNTZ, W.E., Tauchgruppe Kiel. Sedimentologie und ökologie eines ruhenden riesenrippenfeldes. Meyniana. Vol. 26, 1974, s. 39-62.

WERNER, F. and NEWTON, R.S. The pattern of large-scale bed forms in the Langeland Belt. (Baltic Sea). Mar. Geol. Vol. 19, 1975, s. 29-59.

WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., ARMSTRONG, D.E. and HARRIS, R.F. Characterization of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments. Soil Science, Soc. Amer. Proc. Vol. 35, 1971, s. 556-561.

WILLUMSEN, A. Geokemiske og sedimentologiske undersøgelser af sen- og post-glaciale aflejringer i Randers-området. Licentiatafh. v. Århus Univ. Danmarks geologiske Undersøgelse, Skr. II. ræk., marts 1976.

WINN, K. Present and postglacial sedimentation in the Great Belt Channel (western Baltic). Meyniana. Vol. 26, 1974, s. 63-101.

WINTERHALTER, B. Iron-manganese concretions from the Gulf of Bothnia and the Gulf of Finland. (Finsk m. engelsk resumé). Geotekn. Julk. No. 69, 1966, s. 1-77.

WONG, P.T.S., CHAU, Y.K. and LUXON, P.L. Methylation of lead in the environment. Nature. Vol. 253, 1975, s. 263-264.

WOOD, J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment. Science. Vol. 183, 1974, s. 1049-1052.

ZEITZSCHEL, B. Zur sedimentation von Seston, eine Produktionsbiologische untersuchung von Sinkstoffen und Sedimenten der westlichen und mittlere Ostsee. Kieler Meeresforsch. Vol. 21, 1965, s. 55-80.

ZINK-NIELSEN, I. Kemiske sedimentundersøgelser. Dansk Kemi. Årg. 54, 1973, s. 67-70.

ZSOLNAY, A. Diagenesis as a function of redox conditions in nature: A comparative survey of certain organic and inorganic compounds in an oxic and anoxic Baltic basin. Kieler Meeresforsch. Vol. 27, No. 2, 1971, s. 135-165.

ØRESUNDSKOMMITEEN. Øresundsvatten. 1973.

ØSTERSØSEDIMENTGRUPPEN. Analyseresultater. 1971. (Upublicerede, henv. til Isotopcentralen).

AARKROG, A. Radioaktiv forurening af havet. Fisk og Hav. 74. Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser. Skr. No. 34, 1974, s. 3-11.

## KAPITEL 2

### Orienterende undersøgelser af sedimentet fra Lille Bælt for indhold af tungmetaller

*af Ivan Zink-Nielsen og  
Ole Krogh, Vandkvalitetsinstituttet.*

Indholdsfortegnelse	
1. Indledning	47
1.1. Baggrund	47
1.2. Formål	47
2. Resumé	47
3. Undersøgelsens gennemførelse	47
3.1. Undersøgelsesområdet	47
3.2. Tidsplan	47
3.3. Prøvetagningsstationer	47
3.4. Prøvetagningsmetodik	47
3.5. Analyseresultater	48
4. Vurdering og diskussion af resultaterne	48
5. Referencer	49



# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

De tre amtskommuner omkring Lillebælt iværksatte i 1973 en orienterende undersøgelse af bæltet.

På grund af områdets kompleksitet og udstrækning samt af hensyn til, at der ønskedes en koordination af eventuelt mere vidtgående undersøgelser med det af miljøstyrelsen planlagte bæltprojekt, blev hovedvægten lagt på en undersøgelse af bundfaunaforholdene, således som foreslået i en rapport fra Vandkvalitetsinstituttet (VKI), (VKI, februar 1973).

Samtidig med bundfaunaundersøgelsen blev der udtaget ca. 130 sedimentprøver, der analyseredes for tørstof og glødetab, hvorefter prøverne blev opbevaret på VKI's "sedimentbank" med henblik på en senere mere omfattende kemisk analyse, såfremt dette skønnedes ønskeligt. Derudover blev der på 5 udvalgte lokaliteter foretaget en bestemmelse af kviksølv på 5 kerneprøver i 3 dybder. Resultaterne af de foretagne analyser er anført i en rapport fra Isotopcentralen og VKI, (VKI-IC, 1973).

## 1.2 Formål

Formålet med den her rapporterede undersøgelse har været at opnå en orientering vedrørende koncentrationerne af tungmetallerne Fe, Zn, Pb, Cu og Cd i sediment fra forskellige områder i Lillebælt ved analyse af et udvalgt antal af de i 1973 udtagne sedimentprøver.

## 2. Resume

I sommeren og efteråret 1973 blev der på foranledning af Vejle, Sønderjyllands og Fyns Amtskommuner udført en orienterende undersøgelse i Lillebælt, bl.a. omfattende udtagelse af ca. 130 sedimentprøver, der blev analyseret for tørstof og glødetab.

I januar 1975 er der på sedimentprøver fra 18 af de i 1973 udvalgte stationer foretaget en analyse for tungmetallerne jern, zink, kobber, bly og cadmium. På kerneprøver fra 5 af disse lokaliteter er der foretaget bestemmelse af de anførte tungmetaller, idet analyserne er udført i 3 forskellige dybder i sedimentet.

Placeringen af de 18 stationer er:

9 i Tragten, 2 i Snævringen, 3 i Bredningen og 4 i området nord (2) og øst (2) for Als. De 5 stationer, hvor der er analyseret på kerneprøver, er placeret i Tragten (1), Snævringen (2), Bredningen (1) og nord for Als (1).

Resultaterne er sammenholdt med resultaterne af en sedimentundersøgelse i det nordlige Lillebælt, udført af VKI for Vejle Amtsvandløbsvæsen i 1972.

Resultaterne er endvidere sammenlignet med resultaterne fra analyser af tilsvarende sedimenttyper andre steder i

danske farvande. Denne sammenligning viser, at gennemsnitsværdien af Lillebæltanalyserne svarer til gennemsnittet andre steder.

Resultaterne er anført både som mg metal pr. kg tørstof og som mg metal pr. kg glødetab for at muliggøre en sammenligning af metalindholdet i forskellige sedimenttyper.

Rapporten indeholder en vurdering af metalforekomsterne i et længdeprofil igennem Lillebælt. Under hensyntagen til de forskellige sedimenttyper, der findes i bæltet, og under hensyntagen til gennemsnitsværdierne for de forskellige sedimenttyper, konstateres der forhøjede indhold af jern i prøver syd for Fredericia samt i prøver øst og syd for Fænø (Bredningens nordlige del) og forhøjede indhold af zink, bly og kobber i prøver øst og syd for Fredericia.

## 3. Undersøgelsens gennemførelse

### 3.1 Undersøgelsesområdet

Undersøgelsesområdet har været Lillebælt, afgrænset mod nord af linien Æbelø-Juelsminde og mod syd af en linie fra Søby på Ærø til Pøl Huk på Als. Undersøgelsen har ikke omfattet fjordene i bæltet, men der er udtaget enkelte prøver i fjordenes udmunding i Lillebælt.

Undersøgelsen har fortrinsvis været koncentreret om området med vanddybder større end 10 meter.

### 3.2 Tidsplan

Hovedparten af prøverne er udtaget i uge 25, 1973 (juni 1973). Supplerende prøver er indsamlet i uge 33, 1973 (august 1973). Analysen for tungmetaller i sedimentprøver, der er udtaget fra de i afsnit 3.3 anførte udvalgte stationer, er foretaget i januar 1975.

### 3.3 Prøvetagningsstationer

Beliggenheden af stationerne, 90, 89, 85, 83, 67, 63, 62, 43, 29, 2, 5, 19, 17, 7, 9, 14, 12 og 10, hvorfra sedimentet i januar 1975 er analyseret for tungmetallerne Fe, Zn, Cu, Pb og Cd, fremgår af BILAG 1, figur 1 og 2. Analysen for de nævnte tungmetaller er foretaget på sediment fra overfladelaget (se afsnit 3.4), mens der på stationerne 2, 29, 43, 63 og 83 er analyseret for de nævnte tungmetaller i flere dybder. Af hensyn til den senere vurdering skal det bemærkes, at stationerne i Snævringen ligger relativt nær land, hvorfor sedimentet herfra ikke med sikkerhed er kvartært. De på BILAG 1, figur 2, med L mærkede stationer betegner prøvetagningsstationer, fra hvilke der i september 1972 blev udtaget sedimentprøver i forbindelse med den orienterende undersøgelse af sediment og bundfauna i Horsens Fjord, Vejle Fjord, Kolding Fjord og nordlige del af Lillebælt, (VKI, februar 1973).

### 3.4 Prøvetagningsmetodik

Størstedelen af sedimentprøverne er udtaget med en Van



Veen bundhenter. Hvor bunden ikke er for hård, er det med forsigtighed og nogen øvelse muligt at få næsten uforstyrrede prøver op. Prøverne til kemisk analyse er udtaget som en delprøve af de øverste 0 - 3 cm.

Med henblik på at undersøge den vertikale fordeling af sedimentets indhold af forskellige analysevariable blev der på udvalgte stationer (se afsnit 3.3) udtaget kerneprøver. Disse prøver blev udtaget med en cylinderbundhenter. Bundprøven blev presset ud af cylinderen med et stempel og skåret i centimetertykke skiver til senere analyse.

De udtagne prøver anbragtes i plastkrukker med skruelåg og blev hurtigst muligt sendt til VKI's laboratorium i termokasser, hvor temperaturen ikke oversteg + 4°C.

Ved ankomst til laboratoriet blev en del af det våde sediment udtaget til henholdsvis kviksølvanalyse og tørstof/glødetabsbestemmelse, mens resten blev tørret ved 103°C i et døgn. De tørrede sedimentprøver nedknustes i agatmørtel og blev derpå anbragt i 25 ml plastbeholdere på VKI's sedimentbank. Herfra blev der i januar 1975 udtaget delprøver til analyse for tungmetaller. Den anvendte analysemetodik er beskrevet i BILAG 4.

### 3.5 Analyseresultater

Samtlige analyseresultater er anført i BILAG 2 og afbildet i diagramform i BILAG 3.

## 4. Vurdering og diskussion af resultaterne

Ved vurdering af blandt andet sedimenternes indhold af tungmetaller har det vist sig formålstjenligt (se Overbeck 1964) at inddele sedimenterne i 2 hovedkategorier ud fra glødetabs størrelse, hvor grænseværdien mellem de to kategorier af Overbeck er sat til 50 g/kg tørstof.

Det fremgår af analyseresultaterne (se f.eks. BILAG 2), at sedimentet fra undersøgelsesområdet omtrent ligeligt fordeler sig mellem de to kategorier.

VKI har i perioden 1972 - 1974 foretaget undersøgelser af marine sedimenter fra forskellige områder i Danmark. Til brug ved vurderingen af de foreliggende tungmetalanalyser på sediment fra Lillebæltområdet er der i tabel 4.1 og tabel 4.2 foretaget en sammenligning mellem de opnåede resultater fra denne undersøgelse og en del af resultaterne fra tidligere foretagne sedimentundersøgelser under hensyntagen til sedimenternes glødetabstal som anført ovenfor.

Det fremgår af tabel 4.1 og tabel 4.2, at de undersøgte sedimenter i det store og hele har et indhold af tungmetaller, som svarer til indholdet i sedimenter fra andre områder. Der må ved vurderingen tages hensyn til, at der er foretaget sammenligning af sedimentkemi i vandsystemer med uensartet spildevandstilførsel og hydraulisk belastning.

Tabel 4.1 Indhold af tungmetal i sedimenter (overvejende sand).

Analysevariabel	Enhed	Lillebælt (middel 15 st)		Holbæk Fjord (middel 4 st) (Birklund, 1975)		Flensborg Fjord (middel 8 st) (VKI, 1973)		Alm. dansk moræne (Simonsen & Pauly, 1971)
		$\bar{x}$	$\pm s_t$	$\bar{x}$	$\pm s_t$	$\bar{x}$	$\pm s_t$	
Tørstof	g/kg tot	701	99	615	113	655	170	—
Glødetab	g/kg TS	26	9,8	35	15	24	16	< 50
Fe	g/kg TS	9,1	7,3	—	—	—	—	12
Zn	mg/kg TS	37	18	74	37	92	74	75
Cu	mg/kg TS	9,3	6,3	17	8	21	21	30
Pb	mg/kg TS	21	12	20	9	28	27	35
Cd	mg/kg TS	< 0,5		1,7	0,6	0,54	0,59	1

$\bar{x}$  = middeltallet

$s_t$  = standardafvigelsen

Tabel 4.2 Indhold af tungmetaller i sedimenter (overvejende slik).

Analyse- variabel	Enhed	Lillebælt			Horsens Vejle, Kol- ding Fjord			Roskilde- Isefjord			Holbæk Fjord			Flensborg Fjord		
		(middel 12 st)			(middel 8 st) (VKI, feb. 73)			(middel 15 st) (VKI, maj 74)			(middel 9 st) (Birklund 75)			(middel 36 st) (VKI, 1973)		
		$\bar{x}$	$\pm$	$s_t$	$\bar{x}$	$\pm$	$s_t$	$\bar{x}$	$\pm$	$s_t$	$\bar{x}$	$\pm$	$s_t$	$\bar{x}$	$\pm$	$s_t$
Tørstof	g/kg tot	264	100		279	48		—	—		303	60		322	88	
Glødetab	g/kg TS	130	30		130	32		136	58		110	28		125	38	
Fe	g/kg TS	20,7	4,5		28	2		—	—		—	—		—	—	
Zn	mg/kg TS	188	42		212	39		141	73		149	37		193	122	
Cu	mg/kg TS	33	7		48	20		25	9		33	8		45	37	
Pb	mg/kg TS	73	17		51	12		26	13		45	11		63	42	
Cd	mg/kg TS	< 0,5			2,3	0,4		2,0	1,0		2,6	0,6		1,46	0,66	

$\bar{x}$  = middeltallet

$s_t$  = standardafvigelsen

Sedimenternes indhold af de undersøgte tungmetaller fremgår af BILAG 3, figurerne 1-8. Figurerne 1, 5 og 6 i BILAG 3 viser, hvorledes sedimenternes indhold af de undersøgte tungmetaller varierer med gennem bæltet. Det fremgår heraf, at sedimentets karakter i Snævringe (Fredericia – Middelfart – Fænø -området) afviger væsentligt fra sedimentet både nord og syd herfor. På grund af strømforholdene i Snævringen er der ikke store muligheder for aflejring af finkornet materiale her, hvilket fremgår af det høje tørstofindhold og de lave glødetabstal. Som følge heraf er sedimentets absolutte indhold af tungmetaller (det vil sige på tørstofbasis) også lavt i sedimentprøverne fra Snævringen. Som anført i afsnit 3.3 kan prøverne herfra dog ikke anses for repræsentative for sedimentet i hele Snævringe.

Da tungmetallerne har stor affinitet til sedimentets indhold af ler og organisk stof, vil en angivelse på basis af glødetabet give et bedre grundlag for sammenligning af tungmetalindhold i sedimenter med varierende mængder af ler og organisk stof.

Figurerne 2, 7 og 8 i BILAG 3 viser sedimentets indhold af tungmetaller på glødetabsbasis. Heraf fremgår at sedimentet fra st. L62, L66, L63 & 29 (området syd for Fredericia) er meget jernholdigt, ligesom sediment fra st. L88 og 62 (området øst og syd for Fænø) indeholder relativt meget jern. For zink, bly og kobbers vedkommende konstateres de relativt højeste koncentrationer i sediment fra st. 17, 19 og 29 (området øst og syd for Fredericia), st. 43 (Kolding Fjords udmunding i Lillebælt) samt st. 62 (området syd for Fænø). Kun i eet tilfælde, st. 14 (en prøve i Vejle Fjords

udmunding i Lillebælt), er der konstateret et måleligt indhold af cadmium.

Resultaterne fra undersøgelse af kerneprøverne fremgår af figurerne 3 og 4 i BILAG 3. Resultaterne er gengivet på henholdsvis tørstof- og glødetabsbasis jfr. det ovenfor anførte.

I de fleste tilfælde konstateres de største koncentrationer af tungmetaller i de øverste sedimentlag både absolut (på tørstofsbasis) samt i forhold til glødetabets størrelse. Sedimentets indhold af tungmetaller aftager normalt med dybden. Dette gør sig kraftigt gældende for tungmetallerne bly, kobber og zink, hvorimod der kun er konstateret svagt faldende jernkoncentrationer med dybden.

## 5. Referencer

BIRKLUND, JØRGEN: En økologisk undersøgelse af makrofaunaen i Holbæk Fjord. Licentiatprojekt ved Københavns Universitet 1975. (Udført på Vandkvalitetsinstituttet, ATV).

OVERBECK, JÜRGEN: Der Fe/P-Quotient des Sediments als Merkmal des Stoffumsetze in Brackwässern. Helgol. Wiss. Meeresunters. 1964, p. 430-447.

SIMONSEN, A. og H. PAULY: Metalindhold i slam fra spildevandsrensning fra anlæg i Københavnsområdet. Mineralogisk Institut, Danmarks tekniske Højskole, Lyngby, 1971.

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV: Vandkvalitetsundersøgelse i Odense Fjord, Seden Strand, Kerteminde Fjord og Kertinge Nor. Rapport fra VKI, 1972.

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV: Fælleskomitéen for Flensborg Fjord. Undersøgelser af Flensborg Fjord. Delrapport nr. 5. Sedimentundersøgelser, 1973.

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV: Sediment- og bundfaunaundersøgelse. Orienterende undersøgelse af sediment og bundfauna i Horsens Fjord, Vejle Fjord, Kolding Fjord og nordlige del af Lillebælt. Rapport fra VKI, februar 1973.

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV: Lillebælt 1973. Orienterende undersøgelse af Lillebælt 1973. Rapport fra VKI og Isotopcentralen, 1973.

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV: Bundfauna og sedimentkemi i Roskilde Fjord og Isefjord. Delrapport II til Frederiksborg, Københavns, Roskilde og Vestsjællands Amtskommuner. VKI, maj 1974.

ZEITZSCHEL, B: Zur Sedimentation von Seston, eine produktionsbiologische Untersuchung von Senkstoffen und Sedimenten der Westlichen und Mittleren Ostsee. Kieler Meeresforschung, 21, 1945.

Fu 00-103 a  
ISBN 87-503-2025-4  
Pris kr. 25,00 incl. moms  
JJ Trykteknik A/S