

546.17  
B21

# NPo-forskning fra Miljøstyrelsen

Nr. B1 1990

## Kemisk nitratreduktion med jern(II)forbindelser



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

## Om NPo-forskningsprogrammet

*NPo-forskningsprogrammet skal tilvejebringe viden om, hvordan kvælstof (N), fosfor (P) og organisk stof (o) omsættes i jord og påvirker søer, vandløb, fjorde, hav og grundvand.*

Denne rapport er een af de ca. 50, der udsendes som et resultat af NPo-forskningsprogrammet. Med Miljøstyrelsen som ansvarlig for programmets gennemførelse er der sat ca. 70 NPo-projekter i gang ved 25-30 institutioner.

Op gennen 1970'erne og i 80'ernes begyndelse kom der en stigende erkendelse af, at udledninger af næringsstoffer kunne blive en trussel mod livet i vandløb m.v. - og af at der kunne ske en nitratforurening af grundvandet. Den eksisterende viden blev i 1984 samlet af Miljøstyrelsen i den såkaldte NPo-rapport.

Rapporten førte til, at Folketinget i 1985 vedtog de første indgreb for at begrænse forureningen med næringsstoffer - ved at stille krav om, hvordan landbruget skal opbevare og sprede husdyrgødningen.

For at skaffe en større viden om næringsstoffernes indvirkning på naturen afsatte Folketinget samtidig 50 mill. kr. til dette forskningsprogram - som løber fra 1985 og frem til udgangen af 1990.

NPo-forskningsprogrammet blev yderligere aktuelt med Folketingets vedtagelse af Vandmiljøplanen i 1987. Her vil NPo-programmets resultater indgå som et vigtigt baggrundsmateriale for vurderingen af Vandmiljøplanens virkninger.

Til at sikre den faglige og økonomiske afvejning af forskningen blev der nedsat en styringsgruppe, som således har haft det øverste ansvar for NPo-programmets gennemførelse. Desuden blev der nedsat tre koordinationsgrupper, som hver har haft det faglige ansvar for deres område: jord og luft, grundvand og overfladevand.

Rapporterne udsendes i serien »NPo-forskning fra Miljøstyrelsen« - som er opdelt i A, B og C publikationer:

- A er rapporter om jord og luft
- B er rapporter om grundvand
- C er rapporter om vandløb, søer og marine områder

Miljøstyrelsen har været sekretariat for arbejdet og har sammen med koordinationsgrupperne stået for redaktionen af denne rapportserie.

3848

**NPo-forskning fra Miljøstyrelsen  
Nr. B1 1990**

# **Kemisk nitratreduktion med jern(II)forbindelser**

Jan Sørensen, Birgit Tejg Jensen,  
Dieke Postma og Lærke Thorling

MILJØSTYRELSEN  
BIBLIOTEKET  
Strandgade 29  
1401 København K

**Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen**



## Indhold

### Sammendrag

5

### 1. Indledning

1.1. Videnskabelige artikler fra projektet 7

### 2. Materialer og metoder

2.1. "Fluidized bed" og "Batch" reaktorer 9

2.2. Nitrat og nitrit reduktion 11

2.3. Jern oxidation og -binding 11

2.4. Partikulære jernminerale 11

### 3. Resultater og diskussion

3.1. Omstrukturering af jernminerale 11

3.2. Kemodenitrifikation 13

3.3. pH effekt 16

3.4. Kinetik og overfladekatalyse 18

3.5. Signifikans af kemodenitrifikation 18

### 4. Konklusion

19

### 5. Referencer

20



## Sammen drag

Man må forvente, at nitrat kan reagere med forskellige reducerede stoffer i de dybere, iltfrie lag af grundvandsmagasinerne. De reducerede stoffer omfatter bl.a. organisk materiale og Fe(II) forbindelser såsom visse silikater og pyrit. Kendskabet til nitrat reduktionen i grundvandsmagasinerne er imidlertid meget ringe og det har været formålet med den foreliggende undersøgelse at skaffe nye oplysninger om processens forløb og reaktionsbetingelser.

Der blev i laboratorieforsøg anvendt opstillinger, hvori den kemiske reduktion af nitrat og nitrit med uorganiske jernforbindelser ( opløst ferro - jern og kompleksbundet eller adsorberet ferro - jern i forbindelse med jernmineraller ) kunne undersøges.

Der blev påvist en kemodenitrifikation ( kemisk reduktion af nitrat til kvælstof gas ) under tilstedeværelse af ferro - jernholdige silikater ( amfibolen arfvedsonit og pyroxenen augit ), men ikke under tilstedeværelsen af pyrit. Arfvedsonit viste en relativ konstant nitrat reduktion ( ca.  $5 \times 10^{17}$  mol  $\text{cm}^{-2}$   $\text{sek}^{-1}$  ) fra pH 2.0 til pH 7.5 ved en koncentration af opløst nitrat og ferro -jern på 10-20  $\mu\text{M}$  (  $25^\circ\text{C}$  ). Den kemiske nitratreduktion skyldtes dog ikke direkte silikaternes tilstedeværelse, men kunne forklares ved dannelsen af katalyserende jernhydroxider på mineralernes overflade. Jernhydroxidernes katalyse af kemodenitrifikationen blev påvist direkte i et parallelt studium af den kemiske nitrit reduktion. Det blev her påvist, at tilstedeværelsen af især det ferri - jernholdige oxyhydroxid lepidocrocit kunne stimulere den kemiske nitrit reduktion ved neutralt og svagt alkaliske pH-værdier.

Dannelsen af aktive ferro - jernholdige komplekser, f.eks. i blandede ferro - ferri - oxyhydroxider ( " grønne rust " ) fra opløsningen af f.eks. jernsilikaterne synes afgørende for forekomsten af en kemisk nitrat reduktion i naturlige grundvandsmagasiner. En grov beregning viser at jern silikaterne her kan betinge en kemisk nitrat reduktion af størrelsesordenen 1 - 2 mg  $\text{NO}_3^-$   $\text{l}^{-1}$   $\text{år}^{-1}$  under de forhold, der gælder i grundvandsmagasinerne i det vestjyske hedesletteområde. I relation til nitrat tilførslen med det nedsivende vand er nitrat reduktionen med jernsilikaterne næppe af større betydning. Det må formodes, at hastigheden af nitrat reduktion kan være betydeligt højere, hvis der indgår en bakteriel denitrifikation i undergrunden.





## 1. Indledning.

Nitrat reduktion i undergrunden

På basis af teoretiske overvejelser og information fra feltundersøgelser må det forventes, at nitrat reduktionen i grundvandsmagasinerne må enten helt fjerne den nedsivende nitrat eller forsinke dens transport mod dybere lag. De reducerende stoffer er formodentlig organisk materiale, jernsilikater som f.eks. arfvedsonit, jernsulfider som f.eks. pyrit, mm. Det sandsynlige produkt af nitrat reduktionen er frit kvælstof, altså en denitrifikation. Processens kvantitative betydning i grundvandsmagasinerne vil bl.a. afhænge af reaktionskinetikken samt af tilstedeværelsen af biologiske (bakterielle) eller uorganiske katalysatorer. Kendskabet til de regulerende faktorer for nitrat reduktionen i dybe jordlag og i grundvandsmagasinerne er desværre yderst begrænset. En bedre forståelse af reaktionsmekanismerne er dog af stor betydning for bl.a. at kunne fortolke profilerne af nitrat udbredelsen i magasinerne.

Kemisk eller biologisk proces?

Nitrat reduktion med uorganiske jern forbindelser

Formålet med det nærværende projekt var specifikt at tilvejebringe ny baggrundsviden for reaktionsmekanismen under en kemisk reduktion af nitrat med uorganiske jern(II) forbindelser, samt at vurdere processens betydning under de naturlige forhold. Undersøgelsen består af to dele: 1. En analyse af nitrat reduktionen med Fe(II)-holdige mineraler fra grundvandsmagasinerne. 2. En analyse af den katalytiske virkning af Fe(II)- og Fe(III)-holdige oxider, som findes i form af sekundære udfældninger i mange grundvandsmagasiner.

Undersøgelsen blev udført på hhv. Institut for Almen Geologi, Københavns Universitet, senere Institut for Teknisk Geologi, Danmarks Tekniske Højskole ( lektor Dieke Postma ), samt Institut for Genetik og Økologi, Aarhus Universitet ( lektor Jan Sørensen ). På førstnævnte institut blev udført målinger af den kemiske nitrat reduktion med ferro - jernholdige silikater og sulfider, mens der ved sidstnævnte især blev studeret den kemiske mekanisme for oxyhydroxydernes katalytiske effekt for kemodenitrifikationen.

De to delundersøgelser har resulteret i to videnskabelige artikler, der vedlægges som bilag. Artiklerne peger begge på den katalytiske virkning af bestemte jern oxyhydroxyder under kemodenitrifikationen.

### 1.1. Videnskabelige artikler fra projektet.

Nærværende rapport må nødvendigvis beskrive undersøgelsens resultater summarisk og for mere detaljerede oplysninger henvises til artiklerne, hvoraf der findes et eksemplar på Miljøstyrelsens bibliotek. I rapporten henvises til artiklerne med romertallene I og II.

I. Postma, D. Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe ( II ) - silicates and pyrite ( Manuskript, hvoraf forkortet version er accepteret for publikation i Geochimica et Cosmochimica Acta ).

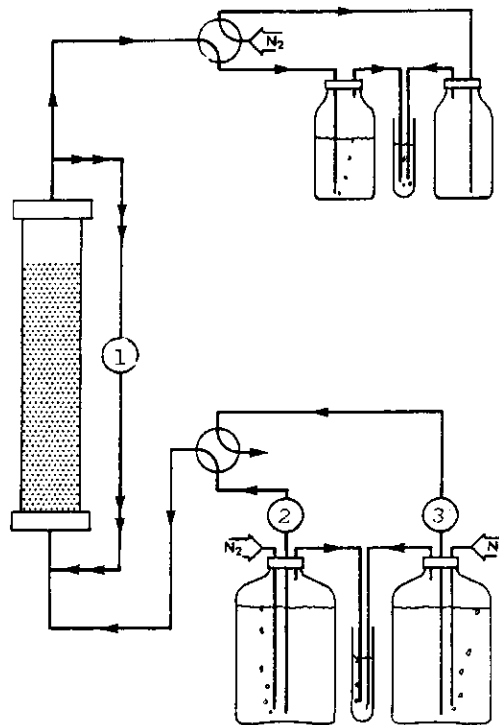
II. Thorling, L., B. T .Jensen and J. Sørensen. Stimulation by lepidocrocite (  $\gamma$ -FeOOH ) of iron ( II ) - dependent nitrite reduction to nitrous oxide at slightly alkaline conditions. ( manuskript, hvoraf revideret version er indsendt for publikation i Geochimica et Cosmochimica Acta ).

## 2. Materialer og metoder.

### 2.1. " Fluidized bed " og " Batch " reaktorer.

Fluidized bed reaktor til undersøgelser af nitrat reduktion

Den  $O_2$  - frie og lukkede " fluidized bed " reaktor består af dels et hurtigt feed - back cirkulationssystem, som sikrer opblanding, dels et langsomt cirkulationssystem, som tillader en kontinuær tilsætning af reaktant og udtagning af prøver ( Fig. 1 ).

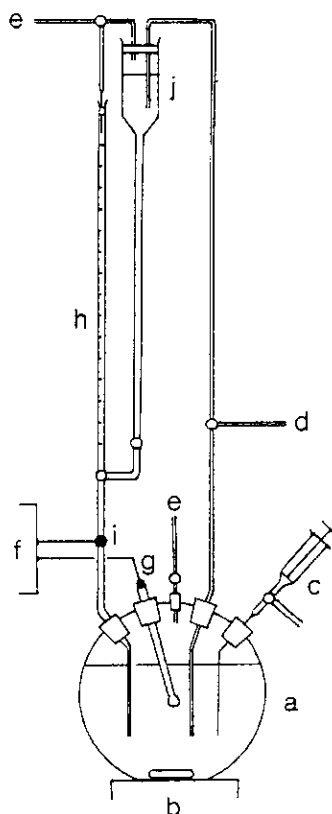


Figur 1. "Fluidized bed" reaktor med hurtigt ( pumpe 1 ) og langsomt ( pumperne 2 og 3 ) cirkulationssystem.

Lange opholdstider og højt forhold mellem mineral og vand kan herved fordelagtigt opnås i reaktionskammeret, og systemet blev anvendt til analyse af den langsomme nitrat reduktion i forsøgene med jern - silikater og pyrit.

Batch reaktor til  
undersøgelser af  
nitrit reduktion

Den  $O_2$  - frie " batch " reaktor, som alene består af et lukket kammer uden gennemflow, anvendt til analyse af den hurtigere nitrit reduktion ( Fig. 2 ).



Figur 2. "Batch" reaktor med reaktionsflaske ( a ), magnetomrører ( b ), prøvetagning ( c ), ilt udgasning ( d og e ), pH kontrol med pH meter og titrator ( f ) og pH elektrode ( g ) og basetilsætning med glasburette ( h ), ventil ( i ) og NaOH reservoir ( j ).

Kortere opholdstider ( få timer ), kan her anvendes og både stofsætning og prøveudtagninger sker direkte fra suspensionen. I disse forsøg, hvor der blev tilsat relativt høje koncentrationer af ferro - ioner, medførte bindingen af ferro - ionerne til den faste fase ofte en kraftig protonfrigørelse og dermed pH - sænkning. Der blev derfor foretaget en kontinuerlig basetilsætning ( NaOH ) for at sikre en konstant pH - værdi under forsøgene. Det undersøgte pH - område for " batch " forsøgene var 6,0 - 8,5.

## 2.2. Nitrat- og nitrit reduktion.

Analyserne af nitrat og nitrit blev foretaget spektrofotometrisk ( Grasshoff et al., 1983 ). I forsøgene med nitrit fulgtes endvidere dannelsen af lattergas ( dinitrogenoxid ) v.h.a. gaskromatografisk analyse ( II ).

## 2.3. Jern oxidation og -binding.

Koncentrationen af opløst ferro - jern i reaktionskammerene blev fulgt v.h.a. en spektrofotometrisk analyse ( Stookey, 1970; I og II ).

## 2.4. Den partikulære jernfase.

Den partikulære fase blev analyseret for overfladens form og struktur ved scanning elektron mikroskopi ( I ), overflade areal ( I ) samt krystallinitet og renhed ved røntgen diffraktionsanalyse ( II ).

## 3. Resultater og diskussion.

### 3.1. Omstrukturering af jern mineralerne.

Omstrukturering af krystallinske jern silikater (arfvedsonit og augit)

Dannelsen af opløst ferro - jern kan i dele af den danske undergrund ( f.eks. hedeslette områderne ) stamme fra opløsningen af deponerede jern - holdige mineraler som f.eks. diverse silikater ( amfiboler og pyroxener ) ( Postma and Brockenhuus - Schack, 1987 ). I disse områder er det derfor vigtigt at belyse om denne opløsningsproces er en forudsætning for en kemisk reduktion af nitrat i undergrunden. Den meget langsomme opløsningsproces kan således evt. være begrænsende for nitrat reduktionen, men de aktuelle mekanismer for processerne er endnu ukendte.

I det følgende afsnit beskrives først et par forsøg der illustrerer opløsningen af jern - silikaterne under iltfrie forhold i en " fluidized bed " reaktor. Blandt mulige jern - silikater blev valgt arfvedsonit, som har et højt indhold af både Fe(II) og Fe(III) og hører til gruppen af amfiboler. Blandt mineralerne i pyroxen gruppen blev valgt augit, som forekommer mere almindeligt i undergrunden.

Forsøg med arfvedsonit

En suspension af arfvedsonit ( 50 - 100  $\mu\text{m}$  kornstørrelse og  $0.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  specifik overfladeareal ) blev vist at opløses under frigivelse af ferro - jern ved pH 1.0 og uden udfældning

af sekundære jern - forbindelser ( I ). I mod-sætning hertil skete der ved pH 2.0 og ved endnu højere pH værdier både en opløsning af jern - silikatet og en sekundær udfældning på mineralets overflade, sandsynligvis af et jern - oxyhydroxyd.



Figur 3. Arvedsonit krystaller med ( a ) og uden ( b ) sekundære udfældninger (sandsynligvis ferro - jern holdigt silikat eller oxyhydroxyd).

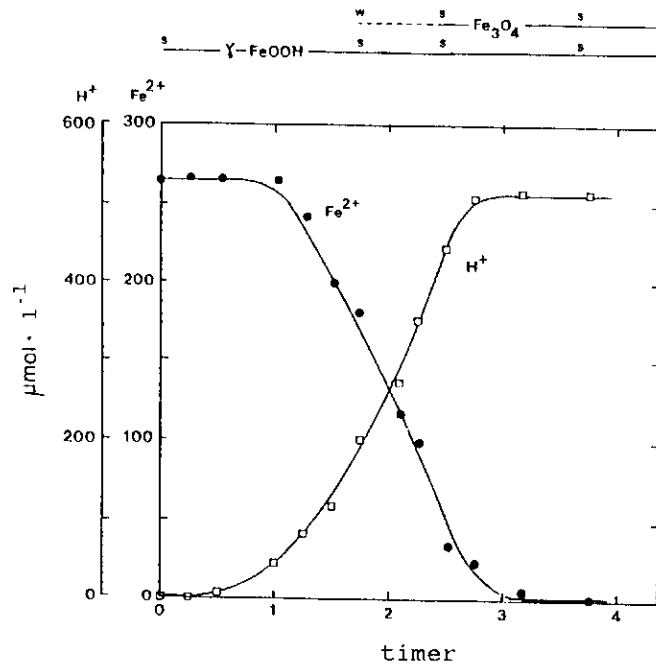
Udfældning af jern oxyhydroxyd på arvedsonit

Fig. 3 viser forekomsten af den sekundære udfældning på en arvedsonit krystal ved pH 3.0. Som beskrevet nedenfor, viste den sekundære udfældning af jern - oxyhydroxyd sig at have afgørende betydning for jern - silikaternes katalyse af en kemisk nitrat reduktion.

Omstrukturering af krystallinske jern oxyhydroxyder (lepidocrocit og goetit)

Også inden for de mange typer af jern - oxyhydroxyder kan der ske indbyrdes omstruktureringer ( f.eks. opløsning og udfældning, evt. rekrySTALLISATION ), bl.a. afhængigt af pH og koncentrationen af opløst ferro - jern. I det følgende beskrives en transformation af en krystallinsk lepidocrocit (  $\gamma$ -FeOOH ) ved neutralt - svagt alkalisk pH og relativ høj ( 0 - 200  $\mu$ M ) koncentration af opløst ferro - jern. Det viste sig her, at et eller flere af produkterne af lepidocrocit krystallernes omstrukturering var vigtig for katalysen af kemode-nitrifikationen.

Forsøg med lepidocrocit



**Figur 4.** Forbrug af opløst ferro - jern og proton udvikling i ilt - fri "batch" reaktor (konstant pH 8.0; 25°C). Reaktoren blev tilført 240 mg l<sup>-1</sup> lepidocrocit og 200 µM opløst ferro - jern. Svage ( w ) og stærke ( s ) røntgen diffraktions signaler for lepidocrocit og magnetit er vist.

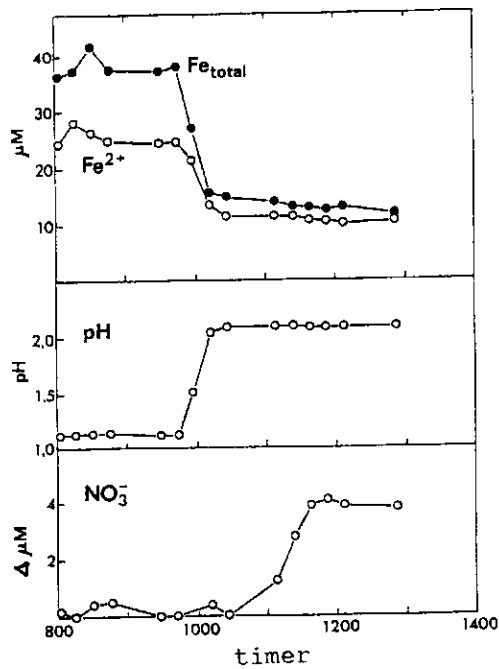
Fig. 4 illustrerer omstruktureringen af lepidocrocit under forhold, hvor mineralet under O<sub>2</sub> - frie forhold og svagt alkalisk pH ( pH 8.0 ) er suspenderet i en "batch" reaktor med relativ høj ( ca. 250 µM ) startkoncentration af opløst ferro - jern. Der sker en binding af den opløste ferro - jern samtidig med en proton udvikling ( i det støkiometriske forhold 1:2 ) og efterhånden sker der en omdannelse af mineralet til magnetit ( Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ). Under reaktionen kan der endvidere observeres en grønfarvning af suspensionen, som antyder dannelsen af de såkaldte " grønne ruster ", som er oxyhydroxyder med varierende indhold af ferro - og ferri - jern.

Udfældning af blandede (ferro - ferri) jern oxyhydroxyder på lepidocrocit

**3.2. Kemodenitrifikation.**

Opløsningen af arfvedsonit og udfældningen af et jern - oxyhydroxyd ved relativt lavt til neutralt pH og omstruktureringen af jern - oxyhydroxydet lepidocrocit til magnetit ved neutralt til højt pH viste sig begge interessante

i relation til den kemiske reduktion af nitrat eller nitrit. Det kunne bl.a. demonstreres, at der i arfvedsonit suspensioner ved meget lavt pH ( pH 1.0 ) som ikke viste udfældninger af jern - oxyhydroxyd, heller ikke foregik kemisk nitrat reduktion.



Figur 5. Forbrug af ferro - jern, proton udvikling og kemisk nitrat reduktion i ilt - fri "fluidized bed" reaktor med arfvedsonit og 15  $\mu\text{M}$  opløst nitrat ( start pH 1.0; 25°C ).

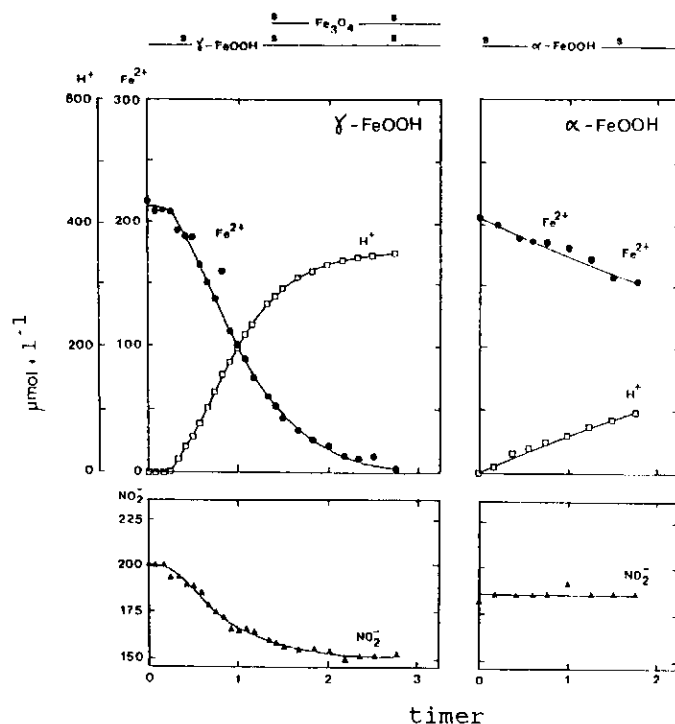
Kemisk nitrat reduktion i arfvedsonit suspensioner sker via katalyse med det udfældede jern oxyhydroxyd (ukendt sammensætning)

På fig. 5 er det således vist, at nitrat reduktionen først foregår efter pH - stigningen til ca. pH 2.0, som forårsager udfældningen af jern - oxyhydroxyd. Nitrat reagerer tilsyneladende ikke direkte med den opløste ferro - jern eller det arfvedsonit mineralets overflade under de givne forsøgsbetingelser. I andre forsøg kunne det vises at pyroxenen augit viste en lignende, stimulerende effekt på den kemiske nitrat reduktion. Det må formodes, at reaktionsmekanismen er den samme som for arfvedsonit. Derimod kunne der ikke registreres nogen kemisk nitrat reduktion med pyrit i reaktoren, hvilket sandsynligvis må skyldes fraværet af Fe(III) i pyrit mineralet og dermed fraværet af en udfældning af jern - oxyhydroxyd.

I "batch" reaktoren kunne det endvidere demonstreres, at den kemiske nitrit reduktion kun foregår ved tilstedeværelsen af mindst et be-



stemt jern - oxyhydroxyd, sandsynligvis et opløst kompleks eller en adsorberet form med blandet sammensætning af både ferro - og ferri - jern.



Figur 6. Forbrug af ferro - jern, proton udvikling og kemisk nitrit reduktion i ilt - fri "batch" reaktor ( konstant pH 8,0; 25°C ). Reaktoren blev tilført 240 mg  $\text{l}^{-1}$  lepidocrocit ( venstre diagram ) eller ghoetit ( højre diagram ), 200  $\mu\text{M}$  opløst ferro - jern og 200  $\mu\text{M}$  opløst nitrit. Stærke ( s ) røntgen diffraktions signaler for de krystallinske faser er vist.

Kemisk nitrit reduktion i lepidocrocit suspensioner sker via katalyse med det udfældede blandede jern oxyhydroxyd (magnetit eller grøn rust)

På fig. 6 er vist, at der i en suspension af lepidocrocit og nitrit (pH 8.0 og forsøgsbetingelser i øvrigt som i kontrolforsøget uden nitrit, Fig. 4 ), kun sker en kemisk nitrit reduktion, hvis der er påbegyndt en omstrukturering af den faste fase til " grønne ruster " og magnetit. Det er endvidere i Fig. 6 vist, at en binding af opløst ferro - jern til en krystallinsk fase af ghoetit (  $\alpha\text{-FeOOH}$  ) ikke som ved lepidocrocit medfører dannelsen af en jern - oxyhydroxyd, der kan katalysere den kemiske nitrit reduktion. Forsøget viser endelig, at den opløste ferro - jern ikke reagerer

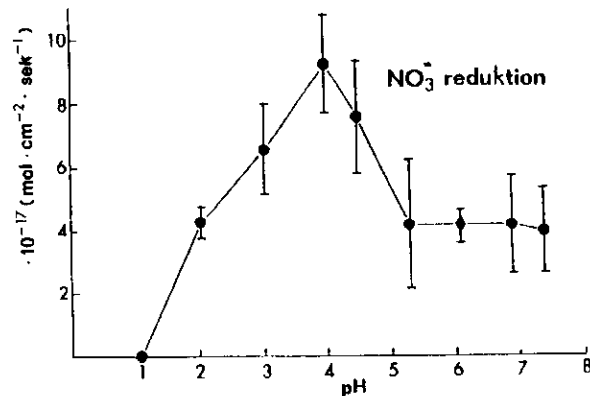
direkte med nitrit under de givne forsøgsbetingelser.

I modsætning til den kemiske nitrit reduktion kunne der i "batch" reaktor opstillingen ikke med sikkerhed påvises en kemisk nitrat reduktion, primært p.g.a. den lave reaktionshastighed i sammenhæng med den lave opholdstid i reaktoren. Det skal dog nævnes, at en kemisk nitrat reduktion under tilsvarende forsøgsbetingelser, men højere temperatur (75 °C), er blevet observeret ( Styhr Petersen, 1979 ). I disse forsøg blev der også påvist en proton udvikling og dermed et pH fald under en udfældning af et ferro - jern holdigt oxyhydroxyd. Det blev foreslået, at det aktive reduktionsmiddel under den kemiske nitrat reduktion ved neutralt til svagt alkalisk pH var et kolloidalt ferro oxyhydroxyd, snarere end den opløste ferro ion.

### 3.3. pH effekt.

Kemodenitrifikationen foregår ved alle pH-værdier, men langsomst ved neutralt pH

Den kemiske nitrat reduktion i arfvedsonit suspensionerne blev påvist ved alle de undersøgte pH værdier i området fra pH 2.0 til pH 7.5, som vist på Fig. 7. Figuren antyder et mindre maximum for nitrat reduktionen ved pH 4.0, men hastigheden ( ca.  $10^{-16}$  mol  $\text{cm}^2 \text{sek}^{-1}$  ) er dog kun ca. en faktor 2 højere end ved de øvrige pH værdier.

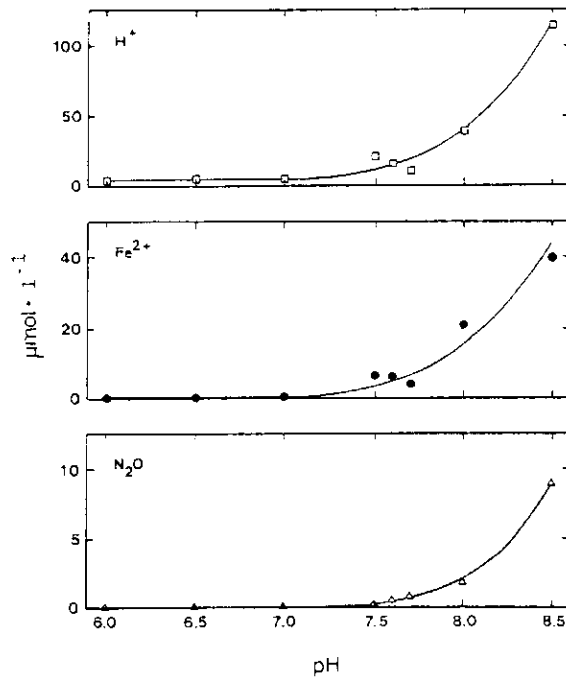


Figur 7. Hastigheden af den kemiske nitrat reduktion som funktion af pH i arfvedsonit suspensionerne. Koncentrationerne af ferro - jern og nitrat i forsøgene var ca. 10  $\mu\text{M}$ .

Nitrit viser generelt stor kemisk ustabilitet ved lave pH værdier og nitrit reduktionen blev derfor ikke nærmere undersøgt under disse for-

hold. Da nitrit kun lejlighedsvis kun lejlighedsvis kunne registreres i forsøgene med nitrat reduktion i arfvedsonit suspensioner, må det konkluderes, at nitrit reduktionen ved de lave pH værdier viste relativ høj hastighed og ikke var det begrænsende trin i kemodenitrifikationen i pH området fra 2.0 til 7.5.

Ved neutrale til svagt alkaliske pH værdier viser nitrit større kemisk stabilitet og det var derfor interessant, at der her kun kunne påvises en betydelig reduktion under tilstedeværelsen af en passende katalysator.



**Figur 8.** Hastigheden af forbruget af ferro - jern, proton udviklingen og den kemiske nitrit reduktion (her vist som lattergas udvikling) som funktion af pH i lepidocrocit suspensionerne. Koncentrationerne af ferro - jern og nitrit var i starten af forsøgene ca. 200 μM.

Fig. 8 viser den kemiske nitrit reduktion i lepidocrocit suspensionerne som funktion af pH i det neutrale til svagt alkaliske område. Nitrit reduktionen er her udtrykt ved dannelsen af lattergas, som er hovedproduktet under processen. Figuren viser en klar sammenhæng mellem nitrit reduktionen og de processer, der indgår i omstruktureringen af lepidocrociten til de "

grønne ruster " og magnetit ( ferro - jern binding og proton udvikling ).

#### 3.4 Kinetik. Overfladekatalyse

Overfladekatalyse af kemodenitrifikationen: kompleksbundet eller adsorberet ferro - jern er mere reaktivt end opløst ferro - jern

Observationen af at den kemiske reduktion af nitrat og nitrit først forekommer efter en binding af ferro - jern og en omstrukturering af den faste fase, hhv. arvidsonit ( ' og augit ) eller lepidocrocit, antyder at dannelsen af et opløst ferro - holdigt kompleks eller en adsorberet ferro - jern forbindelse er en forudsætning for kemodenitrifikationen. En mikro - krystallinsk ferro - holdig silikat ( sml. " ler mineral " ) ( I ) eller en oxyhydroxyd ( sml. " grøn rust " ) ( II ) var sandsynligvis den aktive komponent. Det er da også kendt at ferro - jern, der er bundet til oxyhydroxyder, er et langt kraftigere reduktionsmiddel end den frie ferro - ion.

#### 3.5. Signifikans af kemodenitrifikationen i undergrunden.

Med alle de forbehold, der må gælde for anvendelsen af laboratorieforsøgenes resultater til vurdering af processernes betydning under naturlige forhold, skal der i det følgende gives kvantitativt skøn over jernmineralernes betydning for den kemiske nitrat reduktion i et grundvandsmagasin ( Karup - bassinet i Vestjylland; I ).

Betydning af kemodenitrifikationen i grundvandsmagasiner (en vurdering fra Karup bassinet)

Det antages her, at mineralerne arvidsonit og augit er repræsentative for jern - silikaterne i hedeslette områderne. Hvis det yderligere antages, at jernsilikaterne har en gennemsnitlig diameter på 0.1 mm ( kugleform ) og udgør ca. 1 % af sandet på vægtbasis, vil den målte hastighed for kemisk nitrat reduktion i reaktorerne i laboratoriet ( ca.  $4 \times 10^{17}$  mol  $\text{cm}^{-2}$   $\text{sek}^{-1}$  arvidsonit og  $25^\circ\text{C}$  ) antyde en naturlig kemodenitrifikation i størrelsesordenen  $2 \times 10^{-5}$  mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{år}^{-1}$  for grundvandet. Det relative overfladeareal på jernsilikaterne er imidlertid større end det geometriske ( ca. en faktor 5 ), men da temperaturen samtidig kun er ca.  $8^\circ\text{C}$  i undergrunden, skal den anslåede kemodenitrifikation samlet korrigeres med en faktor 2 - 3. En mere realistisk hastighed for processen er således ca.  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{år}^{-1}$ .

Det skal nævnes, at en sandprøve fra Karup - bassinet inkuberet i laboratoriet under ilt - frie forhold og  $25^\circ\text{C}$ , viste en hastighed for kemodenitrifikationen på ca.  $9 \times 10^{-5}$  mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{år}^{-1}$  ( Hinsby, 1988 ). Hvis dette sammenfald af beregnede og målte hastigheder er mere end tilfældigt, kan det forventes at jern silikaterne i undergrunden kan betinge en kemo-

Kemodenitrifikation synes af mindre betydning end den biologiske denitrifikation

denitrifikation i størrelsesordenen 1 - 2 mg  $\text{NO}_3^-$   $\text{l}^{-1}$   $\text{år}^{-1}$ . Når man tager i betragtning, at nitrat koncentrationen i det nedsivende vand ofte er højere end 50 mg  $\text{l}^{-1}$ , synes den kemiske nitrat reduktion generelt at være af ringe betydning i grundvandsmagasinerne. Den vil således kun være markant i ikke - kulturpåvirkede områder med lavt nitrat input fra udvaskningen i den ovenliggende jord eller i landbrugsområder, hvor nitratsens opholdstid i undergrunden er meget lang ( I ).

#### 4. Konklusion.

Som konklusion på undersøgelsen synes den kemiske nitrat reduktion med uorganiske jern forbindelser i grundvandsmagasinerne at være af mindre betydning i forhold til anden form for kemodenitrifikation, f.eks. med organiske forbindelser, eller den biologiske denitrifikation ved bakterierne. Det er i undersøgelsen påvist, at reduktion af både nitrat og nitrit er langsom eller uden betydning, hvis det reducerende stof er enten jern(II) ioner eller jern(II) mineraler, og at en kemodenitrifikation med disse forbindelser kun forekommer under samtidig tilstedeværelse af Fe(II) og Fe(III), som katalyserer processen.

## 5. Referencer

Grasshoff, K., M. Eberhardt and K. Kremling ( eds. ). 1983. Methods for seawater analysis, 2nd ed. Verlag Chemie, 419 p.

Hinsby, K. 1988. Nitratreduktion og grundvandskemi i et sandet grundvandsmagasin med frit vandspejl i Karup - bassinet. Speciale, Københavns Universitet, 153 p.

Postma, D. and B. S. Brockenhuus - Schack. 1987. Diagenesis of iron in proglacial sand deposits of late and post - weichselian age. J. Sed. Petrol. 57: 1040 - 1053.

Stokey, L. L. 1970. Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron. Anal. Chem. 42: 779 - 781.

Styhr Petersen, H. J. 1979. Reduction of nitrate by iron (II). Acta Chemica Scand. 33: 795 - 796.









## Registreringsblad

**Udgiver:** Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K.

**Serietitel, nr.:** NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B1

**Udgivelsesår:** 1990

**Titel:**

Kemisk nitratreduktion med jern(2)forbindelser

**Undertitel:**

**Forfatter(e):**

Sørensen, Jan; Jensen, Birgit Tejg;  
Postma, Dieke; Thorling, Lærke

**Udførende institution(er):**

**Resumé:**

Den kemiske nitrat- og nitritreduktion til kvælstofgas (kemo-denitrifikation) med uorganiske jernforbindelser blev undersøgt i laboratorieforsøg. Studierne viste, at kemodenitrifikation med opløst, ionformigt ferrojern er af ringe kvantitativ betydning i forhold til den hurtigere reaktion med overfladebundet ferrojern i blandede ferro- og ferriholdige oxyhydroxyder. Naturlige jern-silikater kan indeholde de katalyserende oxyhydroxyder, men synes dog at være af mindre betydning for nitratreduktionen i grundvandsmagasinerne.

**Emneord:**

denitrifikation; analysemetoder; grundvand;  
nitrogen CAS 7727-37-9; jern CAS 3439-89-8

**ISBN:** 87-503-8549-6

**ISSN:**

**Pris:** 45,- (inkl. 22 % moms)

**Format:** AS5

**Sideantal:** 24 s.

**Md./år for redaktionens afslutning:** juni 1990

**Oplag:** 400

**Andre oplysninger:**

Rapport fra koordinationsgruppe B for grundvand

**Tryk:** Luna-Tryk ApS, København

# NPo-forskning fra Miljøstyrelsen

Rapporter fra koordinationsgruppe B for grundvand

- Nr. B 1 : Kemisk nitratreduktion med jern(II)forbindelser
- Nr. B 2 : Nitratreduktion i moræner
- \*Nr. B 3 : Nitratreduktion og organisk stof i grundvandsmagasiner
- \*Nr. B 4 : Nitrat og fosfat i grundvand/drikkevand fra områder i Danmark
- \*Nr. B 5 : Transport og omsætning af N og P i Rabis Bæks opland
- \*Nr. B 6 : Transport og omsætning af N og P i Langvad Å's opland. I
- Nr. B 7 : Transport og omsætning af N og P i Langvad Å's opland. II
- \*Nr. B 8 : Processes of nitrate reduction in a sandy aquifer
- \*Nr. B 9 : Afstrømning og transport til Rabis og Syv Bæk
- \*Nr. B10 : Geokemiske processer i et grundvandsmagasin
- \*Nr. B11 : Grundvandsbelastning fra to landbrug på sandjord
- \*Nr. B12 : Fluktuationer i grundvandets nitratinhold
- \*Nr. B13 : Flow and transport modelling - Rabis field site
- \*Nr. B14 : Drainage flow modelling - Syv field site
- \*Nr. B15 : Regional model for næringssalttransport - og omsætning
- \*Nr. B16 : Kortlægning af potentialet for nitratreduktion
- \*Nr. B17 : Klimastationer i NPo-værkstedsområder
- \*Nr. B18 : Grundvandsmoniteringsnet i Danmark

De med \* mærkede titler er ikke trykt på udgivelsesdagen for denne rapport, men forventes trykt i løbet af 1990.

# Kemisk nitratreduktion med jern(II)forbindelser

B21

B-forskning nr. B1 1990

Den kemiske nitrat- og nitritreduktion til kvælstofgas (kemodenitrifikation) med uorganiske jernforbindelser blev undersøgt i laboratorieforsøg. Studierne viste, at kemodenitrifikation med opløst, ionformigt ferrojern er af ringe kvantitativ betydning i forhold til den hurtigere reaktion med overfladebundet ferrojern i blandede ferro- og ferriholdige oxyhydroxyder. Naturlige jernsilikater kan indeholde de katalyserende oxyhydroxyder, men synes dog at være af mindre betydning for nitratreduktionen i grundvandsmagasinerne.



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

**Pris kr. 45.- inkl. 22% moms**

ISBN nr. 87-503-8549-6

Miljøstyrelsen