

Principper for beregning af nitratreduktion i jordlagene under rodzonen

Vibeke Ernstsén, Hans Jørgen Henriksen og Frants von Platen
Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENDRAG	7
SUMMARY	11
1 INDLEDNING	13
2 UDBREDELSE AF NITRAT	15
3 NITRATINDHOLD I DET NEDSIVENDE VAND	16
4 UDBREDELSE AF NITRATHOLDIGT VAND UNDER FORSKELLIGE GEOLOGISKE FORHOLD	17
5 REDUKTION AF NITRAT – MIKROBIELLE OG ABIOTISKE PROCESSER	22
6 NITRATREDUKTION I DEN UMÆTTEDE ZONE	24
7 NITRATREDUKTION I DEN MÆTTEDE ZONE	26
8 METODER TIL BESTEMMELSE AF REDUKTIONSKAPACITETEN	28
9 BEREGNING AF NITRATREDUKTIONSKAPACITET	30
10 KORTLÆGNING AF JORDLAGENES REDUKTIONSKAPACITETER	33
11 NITRATREDUKTION OG INDSATSPLANER MED HENSYN TIL NITRAT	36
11.1 GEOLOGISKE FORHOLD I INDSATSOMRÅDET	36
11.2 GEOKEMISKE FORHOLD I INDSATSOMRÅDET	37
11.3 GRUNDVANDSKEMISKE FORHOLD I INDSATSOMRÅDET	42
11.4 NITRATREDUKTIONSKAPACITET I INDSATSOMRÅDET	45
11.5 MODELLERING AF INDSATSOMRÅDET - NEDSIVNING OG ALDERSFORDELING	46
12 SAMLET VURDERING AF REDUKTIONSKAPACITETER INDENFOR INDSATSOMRÅDET	49
13 VIDENSBEHOV I FORBINDELSE MED KORTLÆGNING AF JORDLAGENES REDUKTIONSKAPACITETER	50
14 REFERENCER	51

Forord

De klimatiske forhold i Danmark betyder at der i dele af året forekommer et overskud af nedbør, der direkte har betydning for at kvælstof tabes, specielt i form af nitrat, fra dyrkede såvel som udyrkede arealer. Det opløste nitrat bringes så langt ned at det ikke længere kan nås af planterne. Nedvaskningen af nitrat påvirkes af jordens egenskaber og vil være hurtigst og mere fuldstændigt i vestdanske sandjordsområder med relativ stor nedbør og beskeden markkapacitet end i de lerområder, hvor markkapaciteten er større og nedbørsoverskuddet i reglen langt mindre.

Koncentrationen af nitrat i det nedsivende vand afhænger i høj grad af de klimatiske forhold, arealudnyttelsen og for dyrkede arealer desuden af landbrugspraksis og afgrødevalg. Alt andet lige vil gennemsnitskoncentrationen af nitrat være højst i vand der siver ned under landbrugsarealer og lavest i vand der siver ned under naturarealer som for eksempel hede og skov.

Koncentrationen af nitrat i jordvandet der forlader rodzonen vil blive formindsket – og nitrat vil blive reduceret – hvis den rette kombination af geologiske, hydrauliske og geokemiske forhold er til stede i jordlagene under rodzonen. Vandkvaliteten i de dybereliggende grundvandsmagasiner afhænger derfor dels af belastningen af nitrat fra overfladen dels af jordlagenes nitratreducerende egenskaber.

Nærværende rapport beskriver de forhold der antages at være af betydning for reduktion af nitrat under rodzonen og som med fordel vil kunne inddrages i forbindelse med en eventuel udpegning af indsatsområder med hensyn til nitrat.

Rapporten indgår som baggrundsmateriale for vejledningen om indsatsplaner for nitrat og der fokuseres i rapporten på de forhold der i zoneringsvejledningen (Miljøstyrelsen, 2000) beskrives ved ”dæklagenes beskyttende egenskaber”. Der søges opstillet en række værktøjer til brug for en beskrivelse af jordlagenes nitratreducerende egenskaber. Det er desuden hensigten at rapportens hovedkonklusioner vil kunne indgå i fremtidige vurderinger af husdyrbrug (svine- og fjerkræfarme på over 250 dyreenheder) i forbindelse med den generelle grundvandsbeskyttelse gennem den almindelige regulering af landbrugets aktiviteter ved VVM (vurdering af virkninger på miljøet) godkendelser.

Rapporten er udarbejdet for midler fra Miljøstyrelsen og er under udarbejdelsen blevet behandlet i en arbejdsgruppe bestående af :

Bente Villumsen, Miljøstyrelsen
Ejvind Hansen, Skov og Naturstyrelsen
Gitte Blicher-Mathiasen, Danmarks Miljøundersøgelser
Vibeke Ernsten, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.

Sammendrag

I grundvandsdannende områder vil det nedsivende vand, fra dyrkede såvel som ikke dyrkede arealer, normalt indeholde nitrat. Koncentrationen af nitrat i det nedsivende vand vil typisk være langt højere i vand fra dyrkede arealer, hvor der tilføres kvælstofholdig gødning, end fra ikke dyrkede arealer. Koncentrationen af nitrat afhænger foruden af de klimatiske forhold desuden af arealanvendelsen og under dyrkede områder ligeledes af afgrødevalg og dyrkningspraksis.

Når det nitratholdige vand forlader rodzonen vil dets videre skæbne i høj grad være bestemt af de geologiske, hydrauliske og geokemiske forhold der er til stede i de underliggende jordlag.

Hidtidige undersøgelser af kvartære sedimenter i Danmark har vist en sammenhæng mellem udbredelsen af geokemiske zoner og forekomsten af nitratholdigt vand. Således kan nitratholdigt vand forekomme i iltede jordlag med gule, gulbrune, brune og gråbrune farver mens jordlag med grå, brungrå og sorte farver normalt ikke indeholder nitrat. Overgangen fra iltede (aerobe) jordlag til reducerede (anerobe) jordlag benævnes ofte som redoxgrænsen (redoxfronten, nitratfronten eller iltningsfronten).

I størstedelen af Danmark er den iltede zone dannet ved processer i perioden efter sidste istid (Weichsel-istiden), der sluttede for ca. 12 000 år siden. I andre områder, som f.eks. bakkeøerne i Vest- og Sønderjylland har iltningsprocesserne været aktive i meget længere tid, ofte i mere end 100 000 år. I perioder, som under sidste istid, har disse områder været stærkt domineret af periglaciale forhold og desuden har erosion og jordflydningsprocesser her kunne bevirke en nedslidning og udglatning af den overfladenære, iltede zone.

Det er primært ilt, enten i gasform eller opløst i det nedsivende vand, der har reageret med jordlagenes indhold af reducerende stoffer og bevirket dannelsen af en overfladenær, og under visse geologiske situationer flere iltede zoner. I gennem de sidste ca. 60 år har det øgede forbrug af kvælstofholdig gødning i landbruget og den øgede udvaskning af nitrat fra dyrkede arealer ligeledes bidraget til iltningen af jordlagene. Forbruget af redoxkapacitet som følge af intensiv landbrugsdrift modsvarer udtrykt i iltningsækvivalenter en "belastning" med iltholdigt og nitratfattigt vand i ca. 300 år. Sammenlignet med de ca. 12 000 år med nedsivning af iltholdigt vand ses den deraf øgede udvaskning af nitrat at spille en kun ubetydelig rolle for iltningen af jordlagene. Det er derfor ilten med dannelsen af iltede geokemiske miljøer der i dag hjælper til en hurtig udbredelse af nitrat som stort set uhindret føres igennem denne zone bestemt ved vandet hastighed og strømningsmønstre.

Der foreligger ingen landsdækkende kortlægning af udbredelsen af den iltede zone. Oplysninger fra eksisterende boringsbeskrivelser samt resultaterne fra en række undersøgelser viser store geografiske forskelle knyttet til de geologiske forhold. I de unge kvartære leraflejringer findes ofte en ringe udviklet iltet zone på nogle få meter, hvor den i dele af bakkeøerne kan være mere end 50 meter dyb. Det generelle billede viser at den iltede zone i områder med unge kvartære leraflejringer er begrænset til de øvre jordlag og at det i disse områder normalt kun vil være de forholdsvis overfladenære, sekundære grundvandsmagasiner der er påvirkede af nitrat, medens de dybere, primære magasiner stadig er reducerede og

ikke indeholder nitrat. I områder med tykke sandaflejringer findes den iltede zone derimod ofte udbredt fra overfladen og ned i grundvandsmagasinerne og her kan der forekomme nitratholdigt vand til langt større dybder.

Reduktion af nitrat kræver iltfrie (anaerobe) forhold, hvor det er termodynamisk ustabil, og hvor mikrobielle og kemiske processer indgår i reduktionen af nitrat.

Den mikrobielle omdannelse af nitrat (NO_3^-) sker under dannelse af frit kvælstof (N_2) med en lang række mellemprodukter såsom nitrit (NO_2^-), kvælstofoxid (NO) og lattergas (N_2O). Ved omdannelsen optræder nitrat som elektronacceptor i en mikrobiel åndingsproces hvor organisk stof eller reduceret svovl (H_2S eller S^0), reduceret mangan eller reduceret jern indgår som elektrondonorer.

De abiotiske (kemiske eller uorganiske) reduktionsprocesser viser, afhængig af forsøgsbetingelserne, dannelse af en lang række forskellige N-produkter, herunder ammonium (NH_4^+).

Med undtagelse af den mikrobielle nitratreduktion med organisk stof som elektrondonor (denitrifikation), så er såvel procesforståelsen som kendskabet til udbredelsen af de forskellige andre mikrobielle og abiotiske nitratreduktionsprocesser forholdsvis begrænset for indeværende.

I den umættede zone vil de geokemiske forhold under rodzonen normalt ikke være egnede for at nitratreducerende processer kan forløbe og vil her være begrænset til iltfrie mikromiljøer. Mikromiljøerne opstår i forbindelse med iboende biotilgængeligt organisk stof eller tilført organisk stof, enten i opløst form eller som partikler, som gennem bl.a. makroporer transporteres fra overfladen og dybere ned i den umættede zone. Den kvantitative betydning af disse mikromiljøer for jordlagenes nitratreduktionskapaciteter samt for genopbygningen af redoxkapacitet antages at være størst i den overfladenære del af den umættede zone.

De nitratreducerende processer vil være begrænset til de reducerede dele af den mættede zone og de herskende processer vil afhænge af sammensætningen og tilgængeligheden af reducerende stoffer. Denne variation betyder at reducerede jernforbindelser (FeII) kan være dominerende i nogle områder mens organisk stof, pyrit (FeS_2) eller opløst methan (CH_4) i grundvandet kan være afgørende for iltforbruget og nitratreduktionen i andre områder.

Et manglende kendskab til processerne i dybt liggende danske sedimenter betyder at en vurdering af jordlagenes reduktionskapaciteter for indeværende må relateres til sedimenternes indhold af reducerende stoffer. Der findes ikke én metode til analyse af jordlagenes reduktionskapacitet, hvorfor analyseprogrammet må tilpasses forekomsten af forskellige reducerende stoffer i sedimenterne. Indholdet af reducerende stoffer i reducerede sedimentprøver er et mål for disses potentielle reduktionskapacitet og forskellen mellem indholdet af reducerende stoffer i de reducerede og iltede sedimenter af samme type er et mål for disses aktuelle nitratreduktionskapacitet.

I forbindelse med en vurdering af indsatsområder for nitrat vil der foruden oplysninger om sedimenternes reduktionskapaciteter kunne fremskaffes supplerende oplysninger om områdets reduktionspotentiale ved bl.a.:

- områdets geologiske forhold med udbredelsen af forskellige sedimenter baseret på boringsoplysninger, geofysiske målinger, geotekniske målinger grusgravsstudier mm. Den akkumulerede tykkelse af dæklag vil sjældent være anvendelig eller tilstrækkelig til en vurdering af et områdes redukti-

onskapacitet, specielt ikke i områder med usammenhængende dæklag og ”geologiske vinduer”.

- om udbredelsen af iltede og reducerede sedimenter baseret på eksisterende boringsoplysninger, der vidner om udbredelsen af nitrat i unge kvartære aflejringer. Udbredelsen af zoner baseres på boringsoplysninger og systematiseres i henhold til bl.a. geologiske, topografiske og morfologiske forhold under brug af gamle kort, flybilleder, jordbundskort og GEUS jordartskort m.m.
- grundvandets generelle kemiske sammensætning samt for de magasiner, der ønskes udarbejdet indsatsplaner for. Oplysninger om grundvandets indhold af redoxfølsomme stoffer, herunder nitrat, kan bruges i en vurdering af jordlagenes nitratreducerende potentiale (nitrat koncentration og dybde), hvilke af nitratreduktionsprocesserne der er aktive (bl.a. ilt og ferrojern) og hvilke reducerende stoffer, der er aktive i nitratreduktionsprocessen (bl.a. alkalinitet og sulfat).
- tykkelsen af den umættede zone
- numeriske umættet og mættet zone modeller, som udgør et væsentlig redskab i beskrivelsen af hvor og i hvilket omfang der sker en grundvandsdannelse indenfor indsatsområdet og dermed bidrage til en bedre forståelse af grundvandsdannelsens fordeling i tid og rum samt effekter af eventuelle indgreb.

Summary

Downward leaching water from the surface normally contains nitrate under farmland as well as under natural land. Often the concentrations of nitrate in the water leaching from farmland are greater than in water leaching from natural land where no nitrogen fertilisers are applied. Leaching of nitrate relates to the climatic conditions and the land use and for the farmland also to the type of crops and agricultural practice.

The fate of the nitrate in the downward leaching water depends on the geological, hydrological and geochemical conditions in the sediments present in the recharge area.

Studies of Danish sediments of the Quaternary age have demonstrated a relation between the colour of the sediments and the occurrence of nitrate, as nitrate was measured in the oxidised sediments of yellow, yellow brown, brown and greyish brown colours only.

In most parts of Denmark, the oxidised zone was formed after the Weichselian ice age, about 12 000 years ago. Other parts of Denmark remained unglaciated and here the oxidation processes may have been active for more than 100 000 years. Oxygen, either dissolved in the downward leaching water or transported by diffusion into the sediments, plays a very important role in the development of the oxidised geochemical environment and the increased input of nitrate during the latest about 60 years plays only a minor role (which is equivalent to the potential of 300 years with almost nitrate-free water).

Based on existing data, the thickness of the oxidised zone seems to vary between few meters in the young clayey till areas to more than 50 meters in sand sediments of Saalian age. This makes the deep aquifers much more vulnerable to nitrate in the old glacial deposits of Saalian age than in the clayey till areas of Weichselian age where the redox interface occurs in the aquitard above the deep aquifers.

In the unsaturated zone the denitrification processes takes place in the reduced microenvironments only and may be located around either inherited organic matter or organic matter that has been transported from the surface and deeper down into the subsurface sediments. If nitrate is introduced into a manganese/iron or sulfate-reducing zone it is thermodynamically unstable and may become reduced by either microbial or chemical processes. Low microbial denitrification potentials of most Danish sediments due to low amounts of easily decomposable carbon source draw the attention to other processes that may contribute to the reduction of nitrate. The importance of these processes is controlled by the presence of the different reduced compounds; e.g. organic matter, ferrous iron, pyrite and methane. The character and importance of these processes in the typical geological setting still needs to be studied in details.

Until a better understanding of the processes has been established the nitrate reduction capacity of the sediments will be related to the content of reduced compounds in the sediments. The content of reduced compounds in the reduced sediments makes up the potential source of reduction capacity and the difference between the content of reduced compounds in the reduced and the oxidised sediments makes up the actual reduction capacity. The difference between the

potential and the actual reduction capacity makes up a pool that is slowly or very slowly available for the reduction processes.

For a description of the reduction capacity in a recharge area following information are needed:

- contents of reduced compounds in oxidised as well as reduced sediments
- well information on the geological setting in the area and the distribution of different types of sediments
- distribution of oxidised and reduced geochemical environments related to geological -, topographical -, and morphological settings
- chemical composition of the groundwater and content of redox sensitive elements, including nitrate, dissolved oxygen, ferrous iron, and sulphate, that may sum up the redox capacity in the area, the redox condition, and the reduced compounds responsible for the nitrate reduction processes
- depth to groundwater (unsaturated soil conditions)
- numerical unsaturated and saturated zone models by which areas of recharge may be identified and the age of the groundwater calculated in order to evaluate the development in the future ground water quality.

1 Indledning

Regeringens 10-punktsprogram for beskyttelse af grundvand og drikkevand i Danmark blev fremlagt i december 1994. Af 10-punktsprogrammet fremgår det at ministeren i 1995 ville bede amterne udpege de grundvandsressourcer som i særlig grad skal sikre en fortsat grundvandsbaseret drikkevandsforsyning.

En overordnet regional kortlægning og udpegningen af områder med særlige drikkevandsinteresser gennemførtes ved 1997-revisionen af regionplanerne. I alt 15.000 km² er blevet identificeret som tilhørende denne kategori af områder.

Et udredningsarbejde på drikkevandsområdet samt en efterfølgende betænkning med anbefalinger fra drikkevandsudvalget ved udgangen af 1997 førte sammen med vedtagelsen af Vandmiljøplan II til et lovforslag, der kom til at betyde ændringer af lov om vandforsyning m.v., lov om miljøbeskyttelse og lov om planlægning. Efter ændringen af vandforsyningsloven har amterne en forpligtigelse til at gennemføre vandressourceplanlægning omfattende blandt andet udpegning af 1) områder med særlige drikkevandsinteresser 2) områder med drikkevandsinteresser og 3) områder med begrænsede drikkevandsinteresser.

Desuden skal der foretage en afgrænsning af de dele af områder med særlige drikkevandsinteresser og af indvindingsoplande til almene vandforsyninger uden for disse som er særligt følsomme over for en eller flere typer af forurening (de såkaldte følsomme indvindingsoplande)

Endvidere skal der ske en afgrænsning af områder (indsatsområder) hvor amtsrådet finder en særlig indsats til beskyttelse af vandressourcen nødvendig til sikring af drikkevandsinteresserne. Der udarbejdes en tidsplan for udarbejdelse og iværksættelse af indsatsplaner (Miljøstyrelsen, 2000).

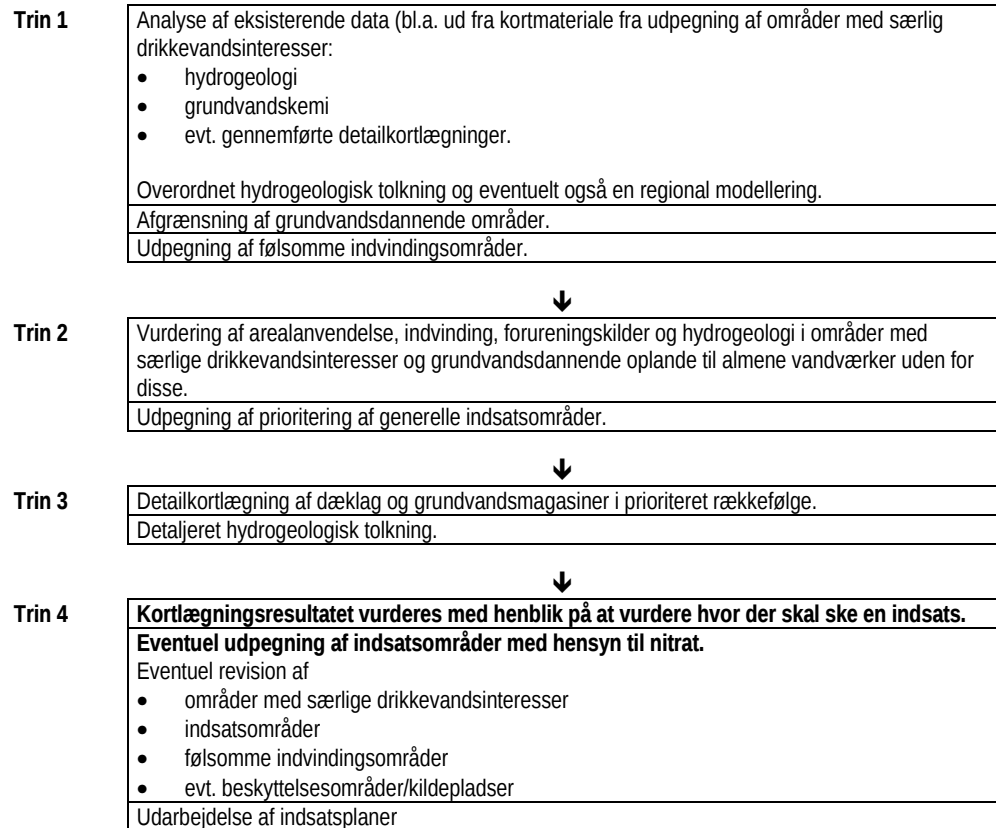
For nitrat gælder at der i forbindelse med statens udmelding til regionplan 2001 stilles krav om at amterne udpeger indsatsområder og nitratfølsomme indvindingsområder. Kriterierne for nitratfølsomme indvindingsoplande er beskrevet i Miljøstyrelsens vejledning om zoner (Miljøstyrelsen, 2000).

Indsatsområder med hensyn til nitrat er områder hvor der er et dokumenteret behov for en indsats med henblik på at begrænse nitratudvaskningen. Udpegningen af indsatsområde med hensyn til nitrat foretages indenfor indsatsområdet og med det formål at sikre en fremtidig drikkevandsforsyning. Den dokumentation som ligger til grund for udpegningen af et indsatsområde med hensyn til nitrat, skal omfatte afgrænsning af det grundvandsdannende område samt oplysninger om den geologiske lagserie som vandet passerer under nedsivningen til grundvandet (Miljøstyrelsen, 2000).

Det forventes at der kan ske en udpegning af indsatsområder med hensyn til nitrat på baggrund af eksisterende data hvor følgende tre kriterier er opfyldt; 1) grundvandsmagasinet findes i kalk, kridt eller oxideret sand 2) at det ud fra kendskab til geologien kan fastslås at der ikke er beskyttende dæklag med reduktionspotentiale og 3) at grundvandsstrømmen er kendt. Ved forhøjede indhold af nitrat i grundvand i sådanne områder, kan et indsatsområde med hensyn til nitrat fastlægges som det grundvandsdannende opland for et magasin eller det vandværk som ønskes beskyttet uden der foretages supplerende kortlægning. I alle andre

tilfælde kræver udpegning af indsatsområder med hensyn til nitrat en detailkortlægning for at fremskaffe dokumentation som beskrevet i princip for fastlæggelse af nitratsårbarhed, inkl. vandtype og egenskaber for dæklag og grundvandsmagasin (Miljøstyrelsen, 2000).

Af praktiske årsager har det vist sig nødvendigt at tilrettelægge detailkortlægningen og udarbejdelsen af indsatsplaner over en længere periode. Processen knyttet til indsatsområder er prioriteret og består af 4 trin, som findes skitseret i figur 1.

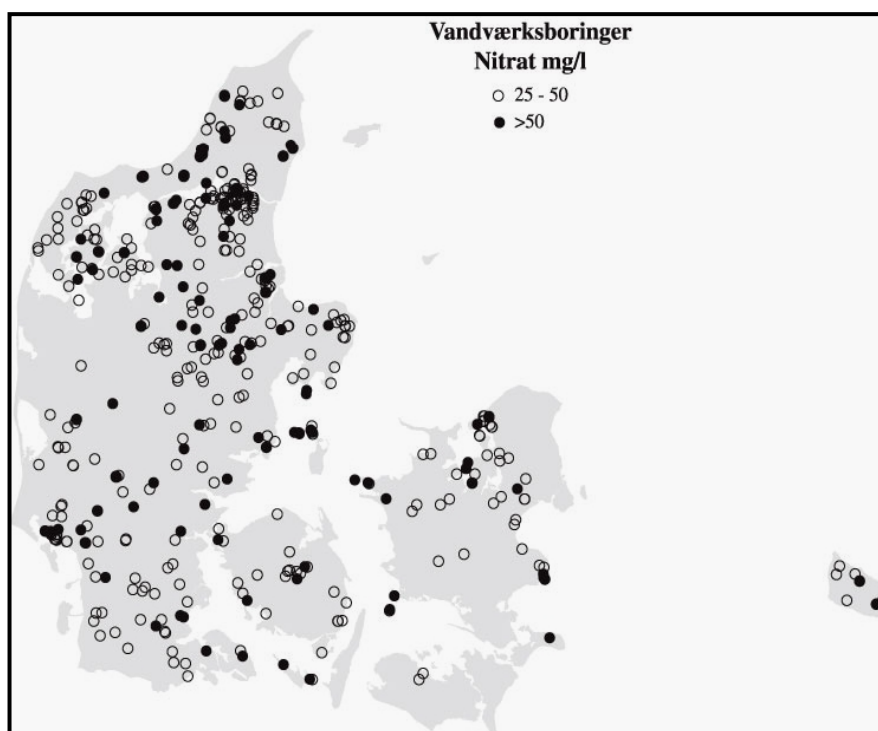


Figur 1. Flowdiagram for zonering med angivelse af de 4 trin der indgår i detailkortlægning og udarbejdelse af indsatsplaner (Miljøstyrelsen, 2000).

2 Udbredelse af nitrat

Udviklingen i indholdet af nitrat i det danske grundvand følges løbende i det danske grundvandsovervågningsprogram. I den seneste udgave af "Grundvandsovervågning 2000" viste analyser af grundvand fra GRUMO-boringer (boringer i grundvandsovervågningsområder) samt fra vandværksboringer nitratindhold under detektionsgrænsen på 1 mg nitrat pr. liter i henholdsvis 61% og 69% af boringerne. Analyserne viste endvidere at 24% af GRUMO-boringerne indeholdt mere end 25 mg nitrat pr. liter (svarende til den vejledende grænseværdi for drikkevand) og heraf indeholdt 18% mere end den maksimalt tilladte værdi på 50 mg pr. liter. For vandforsyningsboringerne var tallene henholdsvis 9% og 2% (GEUS, 2000).

De høje indhold af nitrat forekommer især i et område - "nitrat-bæltet" - der kan afgrænses af linier mellem byerne Grenå, Silkeborg, Viborg, Nykøbing Mors, Løgstør og Aalborg, figur 2. Her forekommer højtliggende og begrænset beskyttede grundvandsmagasiner. Således findes i den nordlige del af Djursland samt i væsentlige dele af Himmerland grundvandsmagasiner karakteriseret ved opsprækket kalk dækket af smeltevandssand og -grus og kun i mindre grad moræneler. Længere mod syd og vest underlejres de kvartære aflejringer af ældre tertiært ler og kun i mindre grad af vandførende kvartssandslegemer (Kristiansen og Stockmarr, 1991). I modsætning til mange andre områder vil det ofte være meget vanskeligt indenfor "nitratbæltet" at flytte indvindingen til dybere grundvandsmagasiner.



Figur 2. Nitratkoncentrationer i vandværksboringer baseret på samtlige analyser fra perioden 1990-99. Kun boringer med over 25 mg/l nitrat er medtaget. Fra GEUS (2000).

3 Nitratindhold i det nedsivende vand

I grundvandsdannende områder vil det nedsivende vand, fra dyrkede såvel som ikke dyrkede arealer, normalt indeholde nitrat. Koncentrationen af nitrat i det nedsivende vand vil typisk være langt højere i vand fra dyrkede arealer, hvor der normalt tilføres kvælstofholdig gødning, end fra ikke dyrkede arealer. Koncentrationen af nitrat vil afhænge af de klimatiske forhold samt arealanvendelsen og under dyrkede områder desuden af afgrødevalg og dyrkningspraksis.

Således viste målinger af vand fra plantage- og hedearealer i Rabis området i Jylland ofte koncentrationer af nitrat på under 1 mg nitrat pr. liter mens de typiske koncentration af nitrat under dyrkede areal indenfor samme område var ca. 100 mg pr. liter (Kristiansen et al., 1990). I et morænelersområde i Syv bæk, sydvest for Roskilde, varierede indholdet af nitrat i jordvand opsamlet ned til 1.6 meters dybde mellem få mg og op til 200 mg pr. liter under arealer med forskellige landbrugsafgrøder (kornafgrøder, raps og ærter) (Ernstsen et al., 1990).

I "Grundvandsovervågning 2000" ses gennemsnitskoncentrationen af nitrat under skov at variere mellem 5 og 10 mg pr. liter, for "naturområder" mellem 10 og 20 mg pr. liter og for landbrugsområder mellem 40 og 50 mg nitrat pr. liter (GEUS, 2000).

4 Udbredelse af nitratholdigt vand under forskellige geologiske forhold

Når det nitratholdige vand forlader rodzonen vil dets videre skæbne i høj grad være bestemt af de geologiske, hydrauliske og geokemiske forhold der er til stede i de underliggende jordlag.

Hidtidige undersøgelser af kvartære sedimenter i Danmark har vist en sammenhæng mellem udbredelsen af geokemiske zoner og forekomsten af nitratholdigt vand. Således forekommer nitrat typisk i iltede jordlag med gule, gulbrune, brune og gråbrune farver mens jordlag med grå, brungrå og sorte farver normalt ikke indeholder nitrat. Overgangen fra iltede (aerobe) jordlag til reducerede (anerobe) jordlag er beskrevet som redoxgrænsen, redoxfronten, nitratfronten og iltningsfronten.

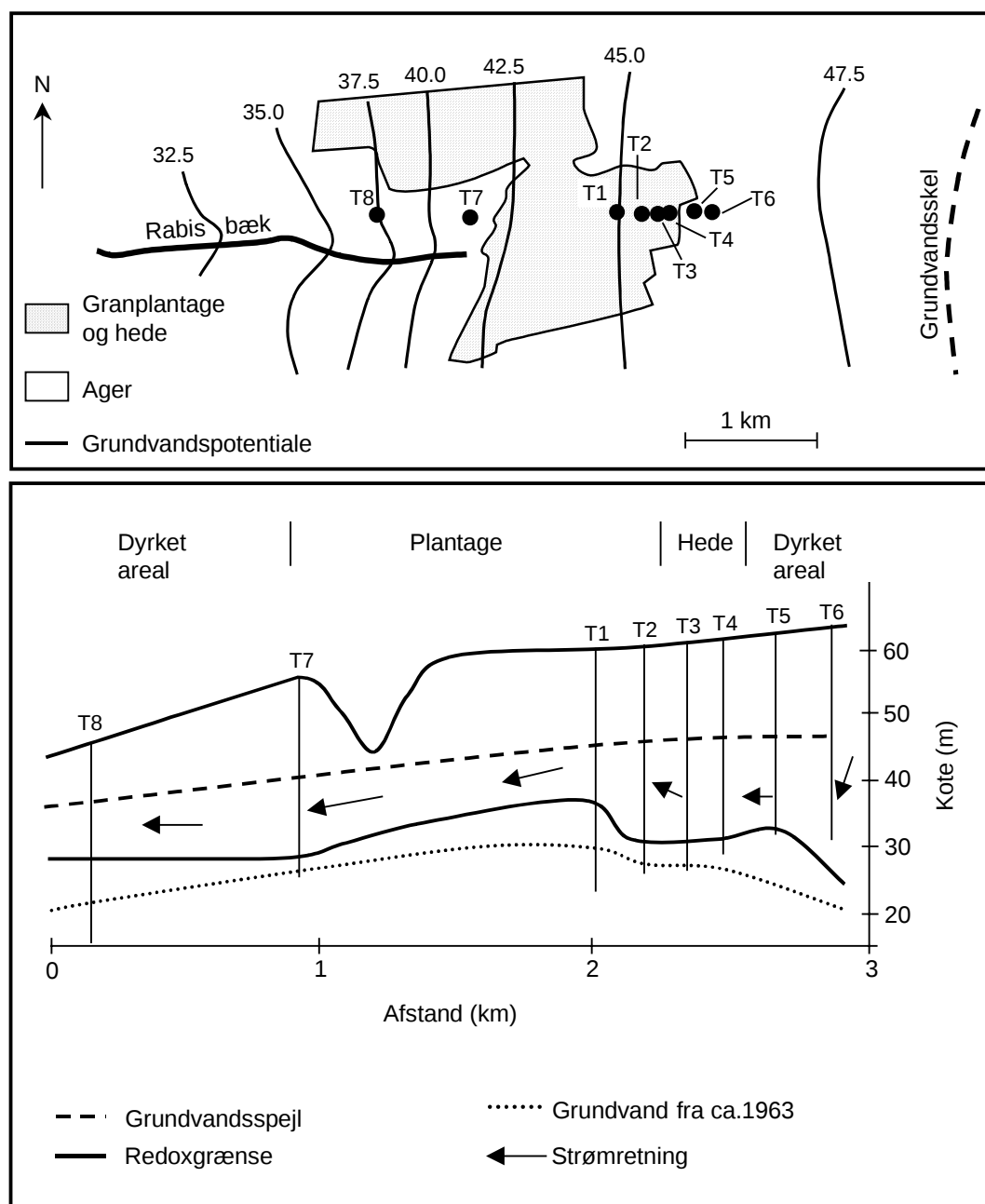
I størstedelen af Danmark er den iltede zone dannet ved processer i perioden efter sidste istid (Weichsel-istiden), der sluttede for ca. 12 000 år siden. I andre områder, som f.eks. bakkeøerne i Vest- og Sønderjylland har iltningsprocesserne været aktive i meget længere tid, ofte i mere end 100 000 år. I perioder, som under sidste istid, har disse områder været stærkt domineret af periglaciale forhold.

Primært ilt, enten i gasform eller opløst i det nedsivende vand, har reageret med jordlagenes indhold af reducerende stoffer og bevirket dannelsen af en eller flere iltede zoner. I gennem de sidste ca. 60 år har nedsivningen af nitratholdigt vand fra dyrkede arealer ligeledes bidraget til iltningen af jordlagene. Det nedsivende vand fra landbrugsarealer indeholder nitrat som i iltningsækvivalenter svarer til ca. 5 gange antallet af iltningsækvivalenter i nedsivende vand fra hede- og plantagearealer (Postma og Boesen, 1990) og de seneste 60 års intensive landbrugsdrift har derfor bidraget med en "belastning" svarende til ca. 300 år med iltholdigt og nitratfattigt vand. Sammenlignet med de ca. 12 000 år med nedsivning af iltholdigt vand ses den øgede udvaskning af nitrat at spille en kun ubetydelig rolle for iltningen af jordlagene og dannelsen af iltede geokemiske miljøer.

Der foreligger ingen landsdækkende kortlægning af udbredelsen af den iltede zone. For at få en ide om udbredelsen af den iltede zone under forskellige geologiske forhold har det derfor været nødvendigt at indhente oplysninger fra en række enkeltstående undersøgelser, der i nogen tilfælde har været gennemført i forbindelse med studier af udbredelsen af nitrat, men som oftest er gennemført med et andet formål end at studere sammenhængen mellem forekomsten af nitrat og sedimenternes farver/farvemønstre.

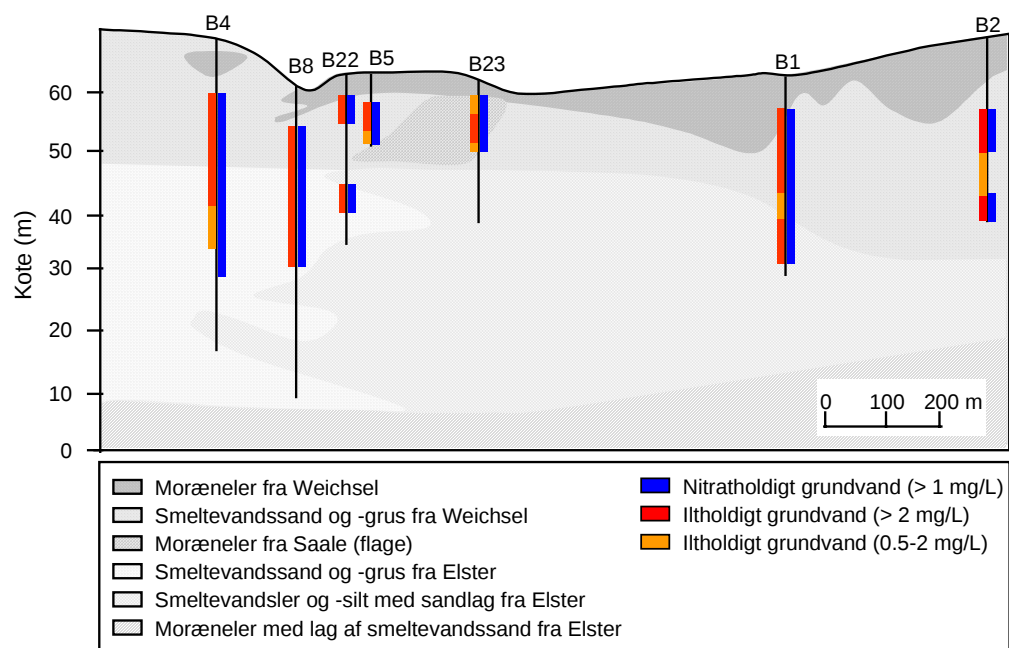
Ved Rabis bæk syd for Viborg, i et område domineret af hedesletteaflejringer fra sidste istid (smeltevandssand og -grus), er redoxgrænsen påvist i en dybde på ca. 27 meter under terræn, figur 3 (Kristiansen et al., 1990). Ved Grundfør nordvest for Århus, i et område med heterogene geologiske forhold karakteriseret ved varierende tykkelser af ler fra sidste istid aflejret ovenpå sand fra sidste og næstsiste istid er redoxgrænsen påvist i 10-12 meters dybde i moræneler og i 30-40 meter dybde sandaflejringer, figur 4 (Ernstsen og Thorling, 1997). En undersøgelse af oplysninger fra i alt 439 boringer på Fyn viste en udbredelse af den iltede zone på 4-6 meter i områder med moræneler og 12-15 meter i områder med

sandaflejringer (von Platen, ikke publiceret data). Ved en undersøgelse af moræner, ligeledes af Weichselalder, ved Syv bæk syd for Roskilde blev redoxgrænsen i moræner påvist i ca. 3 meter under terræn mens den i morænersaflejringer med indslag af sand og/eller grus blev påvist ned til 7 meters dybde, figur 5 (Ernstsen,1990; Ernstsen et al., 1990).

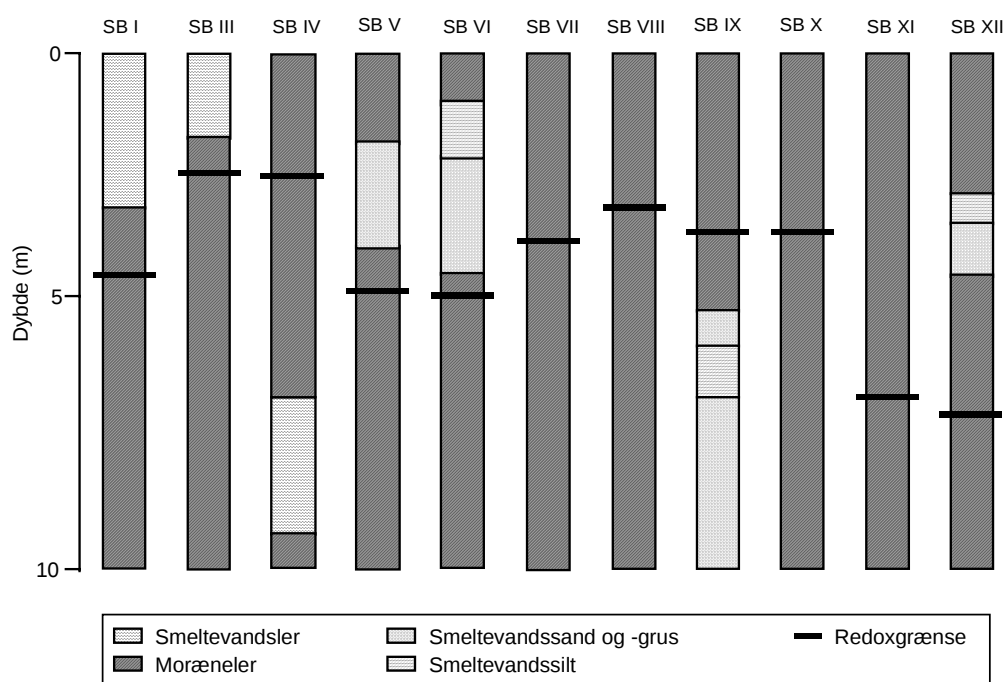


Figur 3.Principskitse, vertikalt snit gennem boretracéen i Rabis bæk opland, efter Kristiansen og Stockmarr (1991).

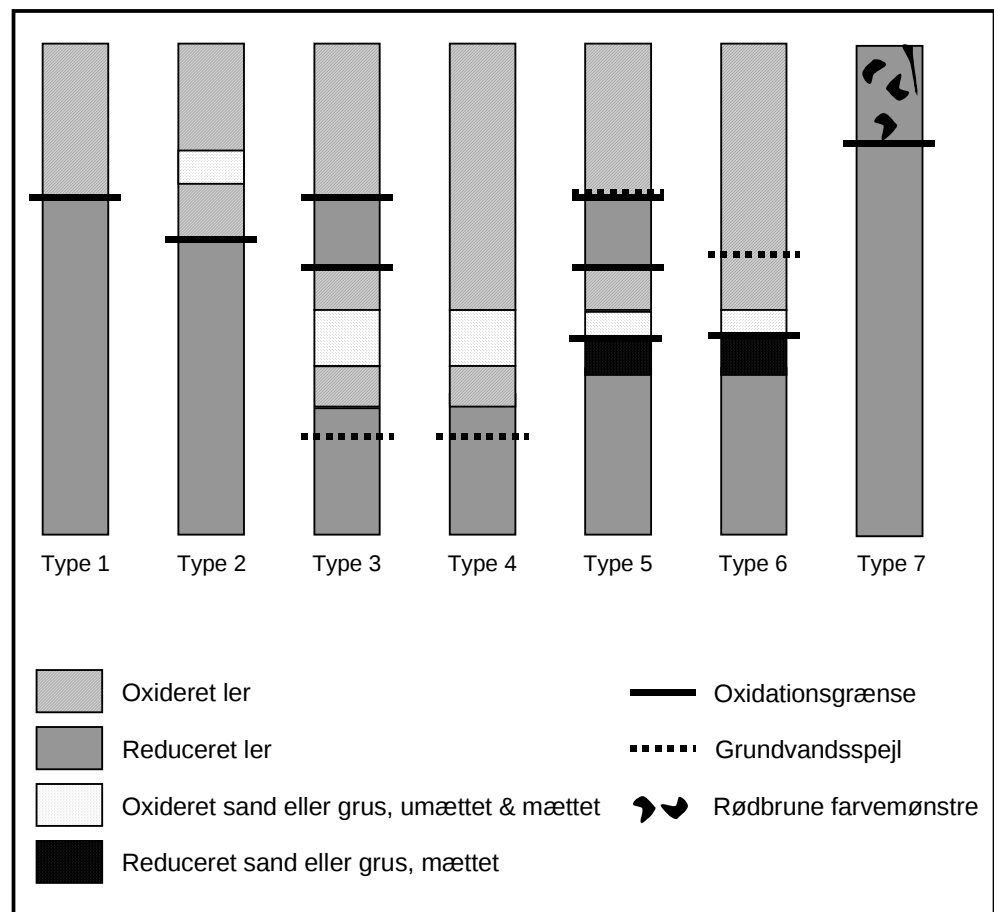
For såvel sandede som lerede aflejringer gælder det at udbredelsen af den iltede zone og placeringen af redoxfronten kan modificeres af en række lokale forhold der bl.a. er knyttet området geologiske og hydrologiske egenskaber og som er afgørende for mængden af nedsivende vand, vandets strømningsmønster og sedimenternes indhold af reducerende stoffer mm.



Figur 4. Geologisk profil ved Grundfør med udbredelse af nitrat og iltholdigt grundvand (efter Ernstsen og Thorling, 1997).



Figur 5. Sedimentprofiler for 11 borer i oplandet til Syv bæk med redoxgrænse (Ernstsen et al 1990).



Figur 6. Eksempler på forskellige morænelerstyper med forskellig geologisk opbygning og hydrologiske forhold.

Nogle eksempler på forskellige morænelerstyper er vist i figur 6. I områder med overfladenære sandlag med et kun ringe indhold af reducerende stoffer vil redoxgrænsen ofte ligge dybere end i områder uden overfladenære sandlag, type 1 og 2. Dybere permanent eller temporært umættede sandlag gør det muligt for ilt at trænge ind nedenfra hvorved der sker en iltning af lerlaget nede fra samtidig med at den iltede zone trænger ned fra overfladen, type 3. På sigt kan det bevirke at hele lerlaget over sandlaget bliver gennemiltet, type 4. Eksempler herpå kendes bl.a. fra Glimområdet sydvest for Roskilde (Ernstsen et al., 1990). Er sandlaget permanent vandmættet vil der ligeledes kunne ske en iltning af lerlaget nede fra hvis vandet i sandlaget indeholder ilt som ved diffusionsprocesser finder vej ind i det overliggende lerlag, type 5. Dette kan forekomme i områder hvor nedsivningen til sandlaget primært finder sted i mere hydraulisk aktive sedimenter uden for lerområdet, gennem de såkaldte "geologiske vinduer". Denne type kendes bl.a. fra området ved Lillebæk i den sydøstlige del af Fyn (Ernstsen, ikke publicerede data). Den samtidige iltning fra overfladen vil også her kunne føre til et gennemiltet dæklag af ler, type 6. I områder med ringe nedsivning som for eksempel hvor der forekommer smeltevandsler, vil den iltede zone normalt være af ringe tykkelse og her vil nedsivningen af ilt være markeret ved udbredelsen af rødbrune farvemønstre, type 7.

I nogle områder findes ikke blot en iltet zone men flere med gentagelser af oxiderede og reducerede lag, der har betydning for udbredelsen af nitrat samt jordlagenes evne til at reducere nitrat. Foruden de nævnte eksempler fra bl.a. Glim og Lillebæk hvor udbredelsen af flere iltede zoner forekommer indenfor de øverste ca. 10 meter viser et eksempel fra Grundfør nordøst for Århus iltede jordlag fra overfladen og ned til en dybde af 8 meter hvor reduceret sedimenter begynder at

optræde ned til 20 meters dybde. Iltede jordlag optræder derefter ned til ca. 25 meter under terræn, hvor så det geokemiske miljø atter bliver reduceret (Ernstsen og Thorling, 1997). Lertykkelsen under sådanne heterogene geologiske forhold vil derfor kun i begrænset omfang bidrage med oplysninger om områdets sårbarhed overfor nitrat.

Undersøgelser af et bakkeø-hedeslette område omkring Ulfborg i Vestjylland viste at tykkelsen af iltede sand- og grusaflejringer varierede stærkt efter de geologiske forhold. Ved Mangehøj plantage var den iltede zone trængt til ca. 60 meters dybde, mens den i andre dele af området var 5-20 meter dyb (Gravesen et. al., 1990). Udbredelsen af den iltede zone var langt mindre i de dele af bakkeøerne, der var kraftigt påvirket af underliggende miocæne aflejringer med ler, pyrit og organisk materiale, hvor den havde bredt sig ned til dybder af 3 til 12 meter (GEUS, 1996). Ved Finderup, der er beliggende på den sydvestlige del af Skovbjerg Bakkeø, indeholder de kvartære aflejringer kun ringe mængder reducerende stoffer og her er iltholdigt grundvand målt ned til 140 meters dybde. Samtidig blev der registreret nitratholdigt vand ned til ca. 80 meters dybde (Ringkøbing Amtskommune, 1995).

Specielt for bakkeøerne, hvor processerne har kunne forløbe gennem meget lang tid, vil tykkelsen af de øverste jordlag med den iltede zone foruden udbredelsen af reducerende stoffer lokalt være præget af erosion og jordflydningsprocesser, der i begge tilfælde vil resultere i en nedslidning og udglatning af den overfladenære iltede zone.

Det generelle billede for unge kvartære aflejringer viser at udbredelsen af den iltede zone er begrænset til øvre jordlag i områder domineret af tykke lerlag. I disse områder vil det normalt kun være de forholdsvis overfladenære, sekundære grundvandsmagasiner der er påvirkede af nitrat, medens de dybere, primære magasiner stadig er reducerede og ikke indeholder nitrat. I områder med tykke sandaflejringer findes den iltede zone derimod ofte udbredt fra overfladen og ned i grundvandsmagasinerne og her vil nitratholdigt vand findes på langt større dybder end for lerområder.

I ældre sedimenter, som eksempelvis de tertiære aflejringer, kan iltningsprocesserne, og dermed dannelsen af iltede jordlag, have været aktive på et langt tidligere tidspunkt end tilfældet er for det unge kvartære landskab. Et forhold der bør inddrages når udbredelsen af nitrat og nitratreduktionskapaciteter kortlægges.

De geokemiske forhold har ikke blot betydning for udbredelsen af nitratholdigt vand men har også vist sig at påvirke de hydrauliske forhold under visse geologiske forhold. Således har en undersøgelse af et morænelersområde ved Flakkebjerg i Vestsjælland vist at den hydrauliske ledningsevne over og under redoxgrænsen er væsentlige forskellige (Harrar og Nilsson, 2001). Dette forhold har stor betydning for forståelsen af strømningsforhold, grundvandsdannelse samt nitratbelastningen af såvel overfladevand som grundvand.

5 Reduktion af nitrat – mikrobielle og abiotiske processer

Nitratholdigt vand forekommer almindeligvis under oxiderede eller svagt reducerende forhold hvor mikrobiologiske eller abiologiske nitratreduktionsprocesser normalt ikke kan finde sted og hvor en eventuel nitratreduktion må være begrænset til mikromiljøer med reducerende forhold. Lokale reducerede mikromiljøer kan for eksempel opstå i og omkring partikler af organisk materiale, der findes fra dengang hvor sedimentet blev aflejret eller som efterfølgende er tilført fra overfladen gennem bl.a. makroporer og derfor er af nyere dato. Transporten af organisk stof fra overfladen vil normalt være begrænset til den umættede zone, eller dele heraf, samt til de øverste del af grundvandsmagasinerne i områder hvor den umættede zone har ringe udbredelse.

Reduktion af nitrat kræver iltfrie (anaerobe) forhold, hvor det er termodynamisk ustabil (Korom, 1992). Under disse forhold, hvor ilt ikke længere er til stede, vil de denitrificerende bakterier begynde at anvende andre elektronacceptorer, bl.a. nitrat, mangan- og jern oxider samt sulfat, i den her nævnte rækkefølge. Nyere undersøgelser har ligeledes vist at jernholdige lermineraller bør tilføjes til listen af elektronacceptorer, men indplaceringen i rækken af acceptorer mangler stadig at blive fastlagt (Stucki et al., 1987; Ernstsens et al., 1999; Koska et al., 1999).

Den mikrobielle omdannelse af nitrat (NO_3^-) sker under dannelse af frit kvælstof (N_2) med en lang række mellemprodukter som nitrit (NO_2^-), kvælstofoxid (NO) og lattergas (N_2O) (se for eksempel Ehrlich, 1990). Ved omdannelsen optræder nitrat som elektronacceptor i en mikrobiel åndingsproces hvor organisk stof eller reduceret svovl (H_2S eller S^0), reduceret mangan eller reduceret jern indgår som elektrondonorer (Ehrlich, 1990; Korom, 1992).

En mikrobiel initieret nitratreduktionsproces under iltning af pyrit (FeS_2) samt dannelse af frit kvælstof er beskrevet af Kölle et al. (1983) og mikroorganismernes anvendelse af ferrojern i mineraler som elektronkilde (i stedet for organisk stof) ved reduktion af nitrat er beskrevet af Weber (1999).

Under iltrige forhold med tilstrækkelig mængde organisk stof kan den mikrobielle aktivitet være så stor at forbruget af ilt overstiger tilgangen af ilt hvorved der fremkommer iltfrie miljøer hvor nitrat går ind og erstatter ilt som elektronacceptor. En del af puljen af biotilgængeligt organisk stof vil blive forbrugt når de iltfrie forhold etableres og derfor vil kun den resterende del af puljen kunne anvendes for denitrifikationsprocessen.

Denitrifikationsraten afhænger dels af koncentrationen dels fordeling af de primære rate-begrænsende elementer så som nitrat og ilt samt indholdet af elektrondonor hvilket som ofte er organisk stof samt reducerede former af mangan, jern og svovl.

Nitrat kan ligeledes omdannes ved abiotisk reduktionsprocesser (også beskrevet som kemisk - eller uorganisk nitratreduktion). På nuværende tidspunkt er den eller de processer der knytter sig til abiotisk nitratreduktion langt fra så undersøgte og veldokumenterede som tilfældet er for den mikrobielle denitrifikationsproces. Hidtidige resultater viser at det slutprodukt der fremkommer i forbindelse med

abiotisk nitratreduktion varierer i henhold til de forsøgsbetingelser (bl.a. typen af jernforbindelse, pH, redox forhold samt eventuelle katalysatorer) der ligger til grund for undersøgelserne (bl.a. Buresh and Moraghan, 1976; Petersen, 1979; Postma, 1990; Sørensen & Thorling, 1991).

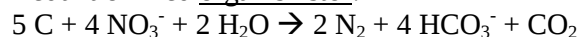
Når den kemiske nitratreduktion er knyttet til ferrojern i lerminerale vidner de foreliggende resultater om at processen katalyseres af frie jernoxider på mineraloverfladen, hvorved elektronoverførslen sikres fra lermineralet til nitrationen, der begge er negativ ladede og derfor som udgangspunkt vil frastøde hinanden (Ernstsen, 1996). Ligeledes viser forsøg med det jernholdige mineral arfvedsonite at en kemisk nitratreduktion kræver at belægninger af frie jernoxider er til stede på mineraloverfladen (Postma og Boesen, 1990).

De foreløbige resultater fra undersøgelser af nitratreduktion knyttet til jernholdige lerminerale tyder på at der i forbindelse med processen dannes ammonium (NH_4^+). Samme slutprodukt er beskrevet i forbindelse med reduktion af nitrat under tilstedeværelse af jernforbindelsen ”grøn rust” (Hansen et al., 1996).

Ammonium har en betydelig evne til at binde sig til sedimenternes indhold af lerminerale og organisk stof. For nogle minerale (bl.a. lermineralet illit) er bindingen så kraftig at ammonium bliver fikseret i krystalstrukturen, hvorfra den meget vanskelig frigives. Ammonium, der findes på ombyttelig form på lerminerale og organisk stof, vil ligesom andre adsorberede ioner tilstræbe ligevægt med indholdet af samme ion i jordvæsken. En omdannelse af nitrat til ammonium betyder at kvælstofpuljen kun bindes midlertidigt og senere vil kunne mobiliseres, hvis de rette geokemiske forhold udvikler sig i sedimenterne.

Summeret kan den mikrobielle og abiotisk nitratreduktion på nuværende tidspunkt beskrives ved bl.a. følgende processer:

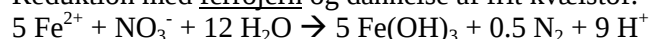
Reduktion med organisk stof:



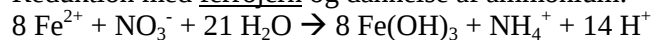
Reduktion med pyrit:



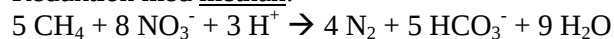
Reduktion med ferrojern og dannelse af frit kvælstof:



Reduktion med ferrojern og dannelse af ammonium:



Reduktion med methan:



6 Nitratreduktion i den umættede zone

Når vandet siver ned i jorden vil den første del af bevægelsen for det meste foregå gennem den umættet zone der i tykkelse kan variere fra dele af en meter til mange meter. I den umættede zone vil de dominerende geokemiske forhold normalt ikke være egnede for nitratreducerende processer og disse processer vil være begrænset til iltfrie mikromiljøer. Mikromiljøer, der opstår i forbindelse med iboende bio-tilgængeligt organisk stof eller organisk stof som via bl.a. makroporer er transporteret i opløst form eller som partikler fra overfladen og ned i den umættede zone. Således påviste Burford og Bremner (1975) en sammenhæng mellem mængden af vandopløseligt organisk stof og 17 amerikanske overjordes evne til at reducere nitrat. Jordprøverne var valgt ud til at repræsentere forskelle i pH, indhold af organisk stof og kornstørrelsessammensætning.

I den umættede zone vil de mikrobielle denitrifikationsprocesser hovedsagelig være begrænset til pløjelaget hvor der løbende tilføres organisk materiale i form af bl.a. døde plantedele og hvor en forholdsvis høj biologisk aktivitet i forbindelse med vandmætning vil virke fremmende for dannelsen af iltfrie forhold, hvorunder denitrifikationen finder sted. Under pløjelaget, i rodzonen, sker der ligeledes ved tilførsel af plantemateriale en berigelse af organisk stof, der som allerede nævnt er befordrende for dannelse af iltfrie mikromiljøer, eventuel i forbindelse med en midlertidig vandmætning af jordlagene. Lind (1980) fandt ved en undersøgelse af denitrifikation i 6 danske jorde at det øverste lag af lerjordene havde en dobbelt så stor denitrifikationskapacitet som det øverste lag af sandjordene, og at denitrifikationskapaciteten faldt kraftigt fra øverste (0 til max. 40 cm) til nederste lag af rodzonen (50-100 cm).

I de områder hvor den umættede zone er tyk vil nitratreduktionen under rodzonen være begrænset til mikromiljøer, hvor der forekommer en ophobning af bio-tilgængeligt organisk stof.

I områder hvor grundvandspejlet varierer en over året vil der i en periode kunne optræde mættede forhold i dele af den tidligere umættede zone (temporært vandmættede forhold). I dette midlertidig mættede lag (med markant mindsket tilgang af ilt) vil der kunne etableres iltfrie forhold hvorunder nitratreduktion kan forekomme og hvis der samtidig tilføres bio-tilgængeligt organisk materiale vil dette forøge mulighederne for nitratreduktion betydeligt. Undersøgelser af nitratreduktion i den umættede zone i nogle tyske lerjorde viste således at opbygningen af anerobe mikromiljøer samt den tidlige fordeling heri var afgørende for reduktionens størrelse (Richter og Richter, 1991).

En sådanne nitratreduktion kan forekomme i sandede områder såvel som i lerede områder med den rette kombination af organisk stof, iltfrie forhold og nitrat.

Foreløbige laboratorieundersøgelser tyder på at der i forbindelse med kraftig mikrobiel aktivitet kan opbygges puljer af ferrojern i jernholdige lerminerale, der siden kan indgå direkte i nitratreduktionsprocessen eller indirekte medvirke til dannelsen af iltfrie forhold, der er en af forudsætningerne for en effektiv omdannelse af nitrat (Ernsten et al., 1998b). Opbygningen af puljer af elektroner i jernholdige lerminerale vil selvfølgelig være mest udtalt i lerholdige sedimenter, hvor specielt områderne i tilknytning til bl.a. makroporer og roddele må anses for

meget aktive, idet bidraget af organisk stof må anses for at være større her end i jord matrix.

Det nuværende vidensgrundlag for en yderligere vurdering af reduktionskapaciteten i den umættede zone der ligger under rodzonen og ned til grundvandsmagasinet er for danske sedimenter yderst begrænset. Det må antages at der indenfor forskellige geologiske typeområder – sand, ler m.fl. – forekommer betydelige forskelle bl.a. som følge af aflejringerne forskellige hydrauliske, geokemiske og mineralogiske egenskaber. Således tyder resultater af bl.a. en tysk undersøgelse på at der under visse forhold kan foregå en betydelig nitratreduktion i den umættede zone (Wendland et al., 1994).

7 Nitratreduktion i den mættede zone

Kravet om iltfrie forhold gælder for såvel den umættede zone som for den mættede zone hvis nitratreduktionsprocesserne effektivt skal kunne finde sted. Hvilke reduktionsprocesser, der er dominerende vil derimod afhænge af type og indhold af reducerende stoffer i den mættede zone. I den mættede zone kan de geokemiske forhold udvise meget store lokale variationer, bestemt ved arten og mængden af reducerende stoffer. På øerne og i det østlige Jylland indeholder lerlagene under redoxgrænsen store mængder reducerende stoffer i form af reducerende jernforbindelser (FeII). I de sydvestlige dele af Jylland indeholder sandlagene i de dybe dele af grundvandsmagasinerne ofte brunkulsfragmenter og pyrit (FeS_2). Stedvis kan jordlag med organiske stoffer (tørv og dynd) eller opløst methan (CH_4) være afgørende for iltforbruget og nitratreduktionen i grundvandsmagasinerne (Kristiansen og Stockmarr, 1991).

Det er imidlertid ofte kun en del af de nævnte reducerende stoffer der reelt udgør jordlagenes evne til at reducere nitrat. Således besidder en del af det organiske stof der findes aflejret sammen med de kvartære sedimenter en meget kompliceret sammensætning og ikke på en tilgængeligt form for mikroorganismerne i forbindelse med nitratreduktionsprocessen eller andre mikrobielle aktiviteter, der kan være medvirkende til skabelsen af iltfrie forhold hvorunder nitratreduktionsprocesserne kan forløbe. Det totale indhold af pyrit er ligeledes kun en indikation for hvor meget der maksimalt kan være tilgængeligt, idet den aktuelle tilgængelighed bl.a. vil afhænge af formen hvori pyrit forekommer, f.eks. som pulver eller større konkretioner, og fordelingen af pyrit. Større korn eller klumper af pyrit vil inden den er total iltet kunne blive indkapslet af jern- og manganoxider, hvorved reaktiviteten nedsættes markant. For ferrojern gør sig gældende at den del der findes adsorberet og i vandopløseligt form må forventes at være på en lettilgængelig form hvorimod ferrojern, der findes i forskellige jernholdige mineraler kun delvis vil kunne indgå direkte eller indirekte i nitratreduktionsprocesserne. For jernholdige lermineraler udgør den tilgængelige del af ferrojern omkring 40 % af det totale jernindhold (Ernstsen et al. 1990; Ernstsen, 1996). For andre jernholdige mineraler, som eksempelvis augit, pyroxener og magnetit, er puljen af ferrojern så langsomt tilgængelig, at reaktionen med nitrat ikke menes at have nogen større betydning (Postma et al., 1987; Postma, 1990).

Sammenlignet med den umættede zone er mulighederne for at genopbygge puljer af reducerende stoffer i den mættede zone ofte langt mindre eller slet ikke til stede. Kun i områder med forholdsvis terrænnære grundvandsmagasiner vil der kunne transporteres organisk materiale fra overfladen og ned i den øvre del af grundvandsmagasinerne. I en undersøgelse fra det sydlige Ontario i Canada fandt Starr og Gillham (1993) at nedvaskningen af biotilgængeligt organisk stof var begrænset til de øverste ca. 2 meter, mens der dybere ikke blev fundet tegn på øget denitrifikation som følge af tilført organisk materiale fra overfladen.

Biotilgængeligheden af organisk stof under rodzonen har ligeledes vist sig stærkt begrænsende for den mikrobielle denitrifikationsprocesser hvor organisk stof indgår som elektron donor. Lange transporttider fra jordoverfladen og til grundvandsmagasinerne vil påvirke omfanget af denne proces (Eiland og Vinther, 1993). Baggrundsværdien for nitratreduktion er for et kalkholdigt lerjordsprofil (1-20 meters dybde) beskrevet til at være i størrelsesordenen 1-2 kg kvælstof pr. ha pr.

år (Eiland og Lind, 1989). Derfor vil denne proces være mest effektiv i sedimenter med højt indhold af bio-tilgængeligt organisk stof.

Dersom jordlagene under rodzonen besidder et ringe mikrobiologisk potentiale for nitratreduktion baseret på lettilgængeligt organisk stof som elektrondonor kan det være andre processer der er dominerende ved en effektiv nitratfjernelse. Det manglende kendskab til processer i dybtliggende danske sedimenter gør at vurderingen af jordlagenes reduktionskapaciteter i høj grad relateres til sedimenternes indhold af reducerende stoffer.

Det oprindelige indhold af reducerende stoffer i grundvandsmagasinerne vil derfor gradvis blive brugt op og det med en hastighed der styres af belastningen af oxiderende stoffer, herunder bl.a. nitrat og ilt.

8 Metoder til bestemmelse af reduktionskapaciteten

På trods af et meget stort antal af forskellige analysemetoder til jord og sedimenter, findes der for indeværende ikke en standardmetode til analyse af jordlagenes nitratreduktionskapacitet.

Pedersen (1992) anvendte en metoden baseret på vådkemisk oxidation af reducerende stoffer med en blanding af kaliumdichromat og svovlsyre til at beskrive den totale nitratreduktionskapacitet (TRC-værdien) i jord og grundvand. Metoden bygger på princippet for metoden til COD (Chemical Oxygen Demand) bestemmelser og indebærer en total nedbrydning af organisk komponenter samt oxidation af reducerende stoffer (inkl. Fe(II), mangan(II) og sulfider). Resultaterne for sandede og lerholdige sedimenter viste en sammenhæng mellem den ved metoden bestemte TRC-værdi og det geokemiske miljø sedimentprøven repræsenterede. For sandede sedimenter fra grundvandsmagasinerne viste resultaterne ydermere et sammenfald mellem redoxgrænse fastlagt ud fra TRC-værdierne og den dybde hvor koncentrationerne af ilt og nitrat aftog til under detektionsgrænsen.

På baggrund af TRC-værdier og totale indhold af organisk stof (TOC) konkluderede Pedersen (1992), at TRC-værdierne i lerholdige sedimenter overvejende kunne tilskrives organisk stof, der sandsynligvis fandtes adsorberet til eller udfældet på overfladen af partiklerne. Sidstnævnte anføres som en mulig årsag til generelt større TRC-værdier for lerholdige end for sandede sedimenter og forklares ved større overfladearealer og dermed bedre adsorptionsegenskaber for lerede sedimenter end for sandede sedimenter. Gravesen et al. (1990) vurderede imidlertid i en kortlægning af potentialet for nitratreduktion i et bakkeø-hedeslette område at metoden gav realistiske TRC-værdier for sandede sedimenter med organisk stof men at den for øvrige sedimenter gav urealistisk høje værdier.

En alternativ metode til bestemmelse af jordlagenes reduktionskapaciteter under anvendelse af en svovlsur opløsning af cerium(IV)sulfat som oxidationsmiddel er beskrevet af Thömning & Calmano (1998). Metoden, der blev anvendt i forbindelse med en undersøgelse af forurenede jordprøver fra en akkumulatorvirksomhed, vides ikke anvendt til bestemmelse af danske sedimenter og jordprøvers reduktionskapaciteter.

For begge metoder gælder det, at brugen af meget kraftige iltningmidler som de her nævnte, vil resultere i et mål for sedimentets totale (eller potentielle) reduktionskapacitet. Disse værdier kan være væsentlig forskellige fra jordlagenes aktuelle reduktionskapaciteter (der er udtryk for den faktisk tilgængelige pulje) dersom tilgængelighed og kinetiske aspekter ikke inddrages. Dette kan føre til at sedimenternes reduktionskapaciteter stærkt overvurderes.

Manglen på en enkelt analysemetode til bestemmelse af jordlagenes reduktionskapaciteter betyder derfor at disse værdier fremkommer som et summeret udtryk efter analyse af sedimenternes indhold af forskellige reducerende stoffer hvor tilgængeligheden beregnes ved forskellen mellem indholdet i de endnu ikke iltede sedimenter med værdier for de tilsvarende iltede sedimenter.

Foruden de her nævnte kemiske metoder til bestemmelse af jordlagenes indhold af forskellige reducerende stoffer har en række mikrobiologiske undersøgelsesmetoder været anvendt i forbindelse med undersøgelser af jordlagenes denitrifikationskapaciteter. Disse metoder vil ikke blive nærmere omtalt her idet den mikrobielle denitrifikationsproces, som tidligere nævnt, anses af mindre betydning for jordlagene under rodzonen.

9 Beregning af nitratreduktionskapacitet

Jordlagenes evne til at reducere nitrat (der også ses beskrevet som nitratreduktionskapacitet eller reduktionspotentiale) kan som nævnt udvise store lokale forskelle såvel mellem som indenfor geologiske områder. Forskelle i sammensætningen kan bevirke at der indenfor ganske korte afstande (få cm) findes betydelige forskelle i jordlagenes evne til at reducere nitrat. Eksempelvis vil omlejret pyrit og brunkul optræde i forskellige dele af smeltevandsaflejringer. Her vil pyrit, som har en højere vægtfylde end det meste af smeltevandssandet, kunne koncentreres i områder med stærke strømstyrker og ofte findes i lag sammen med de andre tungminerale. Organisk stof, i form af brunkul, der har en lavere vægtfylde end smeltevandssandet, aflejres derimod i områder med beskeden strømstyrke (Kristiansen et al., 1990). Tilsvarende forskelle kan iagttages fra andre vandaflejrede sedimentter, eksempelvis smeltevandsler. Moræneler, der er karakteriseret ved at indeholde mange forskellige kornstørrelser og mineraler, udviser ligeledes store forskelle, hvor specielt fordelingen af organisk stof og pyrit kan bidrage til betydelige variationer i denne lerholdigt sedimenttype.

Da der for indeværende ikke findes en eller flere veldokumenterede analysemetoder til bestemmelse af jordlagenes evne til at reducere nitrat vil det derfor indtil videre være nødvendigt at basere vurderingerne heraf på målte værdier af de reducerede stoffer.

En metode tager udgangspunkt i fordelingen af reducerende stoffer i de forskellige jordlag og er i overvejende grad baseret på allerede eksisterende data, tabel 1. Indholdet af organisk stof og reducerede svovlforbindelser er analyseret for sandprøver fra oplandet til henholdsvis Rabis bæk (Kristiansen et al., 1990) og Fladerne bæk (Jacobsen, 1991). Begge områder indgår i oplandet til Skive-Karup å. Prøver af moræne- og smeltevandsler er undersøgt ved fordelingen af lettilgængeligt ferrojern, strukturelt bundet ferrojern samt organisk stof (Ernstsen, 1990; Ernstsen et al., 1990) idet forudgående undersøgelser havde vist at pyrit forekom i ganske små koncentrationer og derfor ikke blev yderligere analyseret (Ernstsen, ikke publicerede data).

På baggrund af ovennævnte undersøgelsesresultater er reduktionskapaciteten for moræneler og hedeslottesand beregnet i henhold til de procesforløb der findes beskrevet i afsnit 5 om reduktion af nitrat - mikrobielle og abiotiske processer, tabel 1. Da der ikke foreligger resultater for pyritindholdet i moræneler, er indholdet beregnet ved forskellen mellem koncentrationen af vandopløseligt sulfat i reduceret og iltet moræneler, idet stigningen i sulfatindholdet her antages at stamme fra pyrit hvor det er frigivet i forbindelse med tørringen af prøven. Der kan være pyrit, der ikke er blevet iltet under tørringsprocessen og som derfor ikke indgår i beregningerne, hvorfor de beregnede værdier for pyrit må antages at repræsentere minimumsværdier.

I moræneler består reduktionskapaciteten primært af bidrag fra organisk stof og strukturelt bundet ferrojern samt mindre mængder pyrit, og i de sandede hedeslette sedimentter er reduktionskapaciteten overvejende bestemt af bidraget fra organisk stof samt mindre mængder pyrit. Beregningerne viser en samlet reduktionskapacitet på 153-179 mol nitrat pr. m^3 for moræneler med et højt indhold af ler, 87-107 mol nitrat pr m^3 for en mindre lerholdig moræneler, og 31-158 mol nitrat pr. m^3 for den lerfattige hedeslottesand. For de her viste sedimenttyper udgør

bidraget af organisk stof en betydelig eller en overvejende del af den samlede reduktionskapacitet hvorfor selv små ændringer i indholdet af organisk stof kan betyde markante ændringer i jordlagenes beregnede reduktionskapaciteter.

Tabel 1 Beregnede reduktionskapaciteter for nogle typiske danske lerholdige sedimenter (moræneler) og sandsedimenter (smeltevandssand). Bemærk at en årlig nedsivning på 50 kg N/ha svarer til 0,357 mol NO₃⁻/ha/år.

Lerjord med 30-40 % ler (< 2µm) – Moræneler ved Sparresholm							
Forudsætning: volumenvægt: 1,6 g/cm ³ & en årlig nedsivning på 50 kg N/ha (svarende til 0,357 mol NO ₃ ⁻ pr. m ²)							
	effektiv vægt-% ^{*)}	g/m ³	mol/m ³	mol reducerende stof : mol NO ₃ ⁻	antal mol NO ₃ ⁻ /m ³	mol NO ₃ ⁻ /ha/år	antal år pr. 1 meter
Organisk stof	0,1 % C	1600	133	5:4 (hvis N ₂)	106	0,357	297
Pyrit	0,005 % S	80	2,5	2:3 (hvis N ₂)	3,7	0,357	10
Ferrojern	1,2 % Fe	19000	344	5:1 (hvis N ₂)	69	0,357	192
Ferrojern	1,2 % Fe	19000	344	8:1 (hvis NH ₄)	43	0,357	120
I alt					153-179		427-499

*) beregnet som forskellen mellem indholdet i den reducerede og den oxiderede zone. Indhold af organisk stof og ferrojern efter Ernsten (1990) og pyrit efter Ernsten (ikke publicerede data).

Lerjord med ca. 15 % ler (< 2µm) – Moræneler ved Flakkebjerg							
Forudsætning: volumenvægt: 1,6 g/cm ³ & en årlig nedsivning på 50 kg N/ha (svarende til 0,357 mol NO ₃ ⁻ pr. m ²)							
	effektiv vægt-% ^{*)}	g/m ³	mol/m ³	mol reducerende stof : mol NO ₃ ⁻	antal mol NO ₃ ⁻ /m ³	mol NO ₃ ⁻ /ha/år	antal år pr. 1 meter
Organisk stof	0,05 % C	800	67	5:4 (hvis N ₂)	53	0,357	149
Pyrit	0,003 % S	48	1,5	2:3 (hvis N ₂)	2,3	0,357	6
Ferrojern	0,9 % Fe	14400	258	5:1 (hvis N ₂)	52	0,357	145
Ferrojern	0,9 % Fe	14400	258	8:1 (hvis NH ₄)	32	0,357	90
I alt					87-107		245-300

*) beregnet som forskellen mellem indholdet i den reducerede og den oxiderede zone. Indhold af reducerende stoffer efter Ernsten (in prep).

Sandjord med 1-2 % ler (< 2µm) – Hedeslettesand i Rabis bæk området							
Forudsætning: volumenvægt: 1,5 g/cm ³ & en årlig nedsivning på 50 kg N/ha (svarende til 0,357 mol NO ₃ ⁻ pr. m ²)							
	effektiv vægt-% ^{*)}	g/m ³	mol/m ³	mol reducerende stof : mol NO ₃ ⁻	antal mol NO ₃ ⁻ /m ³	mol NO ₃ ⁻ /ha/år	antal år pr. 1 meter
Organisk stof	0,15 % C	2250	188	5:4 (hvis N ₂)	150	0,357	420
Pyrit	0,012 % S	180	5,6	2:3 (hvis N ₂)	8,4	0,357	24
Ferrojern	ca. 0 % Fe	ca. 0	ca. 0	5:1 (hvis N ₂)	0	0,357	0
					158		464

*) beregnet som forskellen mellem indholdet i den reducerede og den oxiderede zone. Indhold af reducerende stoffer efter Kristiansen et al. (1990).

Sandjord med 1-2 % ler (< 2µm) – Hedeslettesand ved Fladerne bæk							
Forudsætning: volumenvægt på 1,5 g/cm ³ & en årlig nedsivning på 50 kg N/ha (svarende til 0,357 mol NO ₃ ⁻ pr. m ²)							
	effektiv vægt-% ^{*)}	g/m ³	mol/m ³	mol reducerende stof : mol NO ₃ ⁻	antal mol NO ₃ ⁻ /m ³	mol NO ₃ ⁻ /ha/år	antal år pr. 1 meter
Organisk stof	0,03 % C	450	38	5:4 (hvis N ₂)	30	0,357	84
Pyrit	0,005 % S	75	2,3	2:3 (hvis N ₂)	3,5	0,357	10
Ferrojern	ca. 0 % Fe	ca. 0	ca. 0	5:1 (hvis N ₂)	0	0,357	0
I alt					31		94

*) beregnet som forskellen mellem indholdet i den reducerede og den oxiderede zone. Indhold af organisk stof og pyrit er beregnet efter Jacobsen (1990).

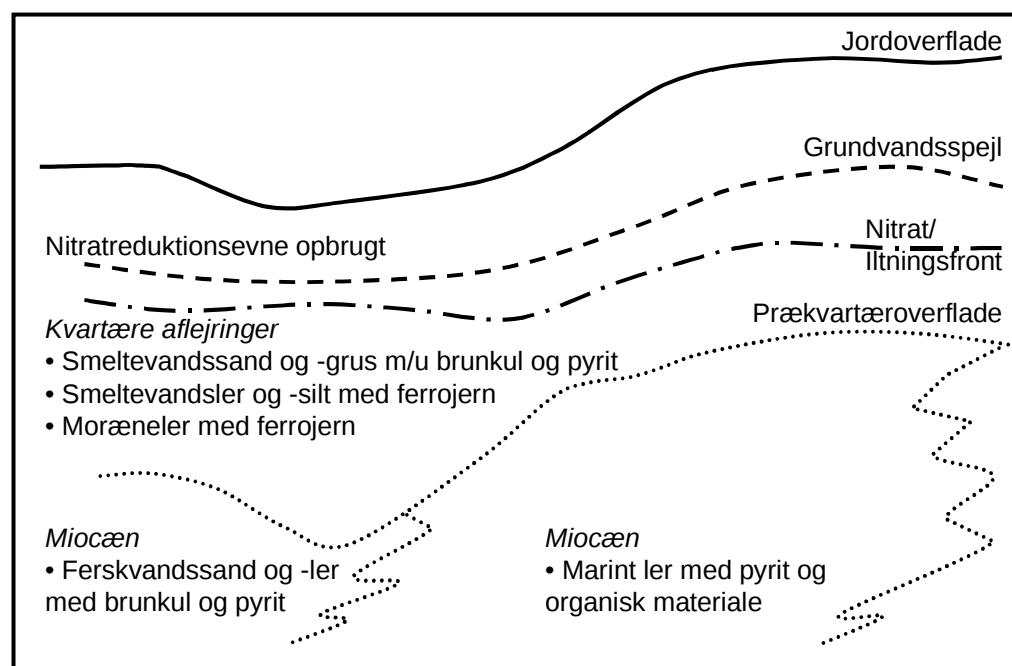
For lerholdige sedimenter er bidraget fra strukturelt bundet ferrojern stort og for moræneler med ca. 15% ler af samme størrelsesorden det beregnede bidrag fra organisk stof. For de sandede sedimenter med et meget lavt indhold af ler anses bidraget fra strukturelt bundet ferrojern af ringe betydning ligesom andre mørke mineraler (bl.a. augit, pyroxener og magnetit) ikke antages at bidrage til nitrat reduktion i nævneværdig grad på grund af den meget langsomme proceshastighed.

Beregningerne viser endvidere at en årlig udvaskning svarende til 50 kg kvælstof pr. ha vil opbruge nitratreduktionskapaciteten i et lag på 1 meter i løbet af 94 til

499 år. For mange lerjorde må antallet af år pr. meter forventes at være væsentlig større, når det tages i betragtning at en meget betydelig del af det nedsivende vand i disse områder strømmer af gennem drænsystemer og overfladenære sand- og gruslag. En undersøgelse af moræneler i oplandet til Syv bæk, syd for Roskilde viste at den overfladenære afstrømning udgjorde 65-75% af den samlede nedsivning og at kun de resterende 25-35% ville nå ned til de primære grundvandsmagasiner (Ernstsen et al., 1990).

10 Kortlægning af jordlagenes reduktionskapaciteter

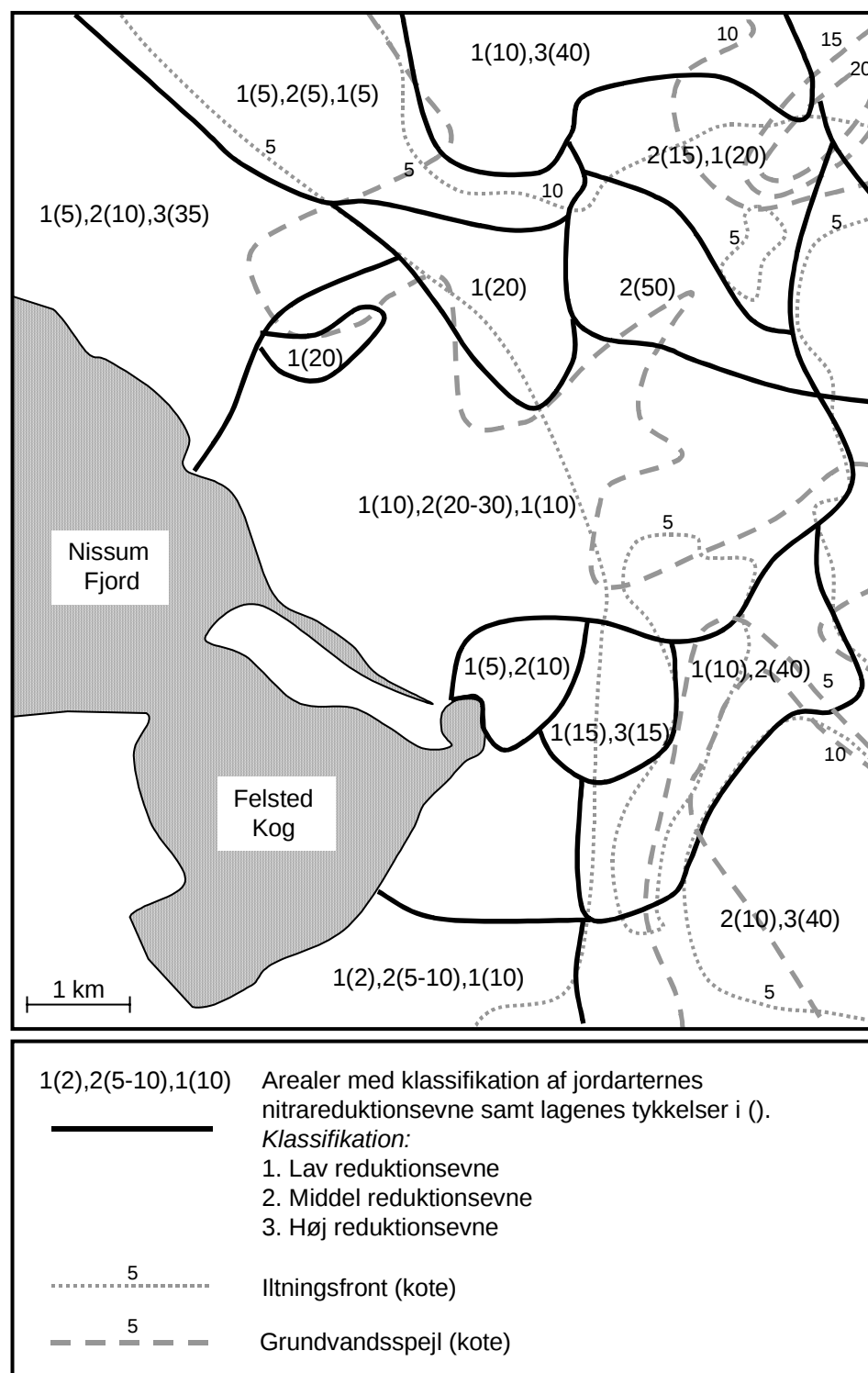
I forbindelse med NPo-forskningsprogrammet gennemførtes en regional kortlægning af potentialet for nitratreduktion i et ca. 600 km² stort bakkehedslette område ved Ulfborg i Vestjylland (Gravesen et al., 1990). De geologiske lagtyper samt deres indhold af nitratreducerende stoffer fremgår af figur 7.



Figur 7. Principskitse visende de geologiske lagtyper i Ulfborg området med deres indhold af nitratreducerende materialer efter Gravesen et al. (1990).

Nitratpotentialekortet, der beskriver jordlagenes nitratreduktionspotentiale, er bygget op over tre temaer 1) grundvandsspejlets beliggenhed, 2) nitrat/iltningsfrontens beliggenhed der angiver den dybde hvor oxiderede gule og gulbrune lag afløses af reducerede brungrå og grå lag og 3) arealer klassificeret ved jordarternes nitratreduktionskapacitet. På baggrund af disse temaer er området klassificeret efter en tretrins skala (lav – middel – høj) der tildeles jordlagene i en vertikal reservoiropdeling og horisontal er bredt ud til områder med samme opbygning og reduktionskapacitet, figur 8.

I forbindelse med udarbejdelsen af kortet var det nødvendigt at supplere det allerede eksisterende datagrundlag med oplysninger fra nye borer da de sedimentkemiske data var yderst sparsomme for området. Der blev gennemført supplerende analyser af en eller flere komponent(er) af relevans for en vurdering af forskellige geologiske materials nitratreduktionskapaciteter.



Figur 8. Udsnit af Ulfborg-kortet over nitratreduktionspotential, efter Gravesen et al. (1990).

Reduktionskapaciteten for sandsedimenterne blev udtrykt ved indholdet af organisk stof som blev bestemt ved vådkemisk oxidation af reducerende stoffer som beskrevet af Pedersen (1992). Da denne metode blev vurderet til at give urealistisk høje værdier for lerprøver blev nitratreduktionskapaciteten og kategoriseringen baseret på variationsmønstret i lerjordens totale indhold af ferrojern, idet der blev regnet med, at halvdelen ville være tilgængeligt for nitratreduktionsprocessen, jfr. bl.a. Ernstsén og Lindgreen (1985). De beregnede nitratreduktionskapaciteter (NRK) for sand og ler sedimenter fra Ulfborgområdet fremgår af tabel 2.

Jordarternes nitratreduktionskapacitet (NRK)			
NRK Kategori	Betegnelse	Tilgængelig NRK mg NO ₃ ⁻ pr. kg jord (kg N/ha/10 cm jordlag)	Sedimenttyper
0	Ingen NRK	0 (0)	Sand, oxideret, gullig-gulbrunt Ler, gulbrunt
1	Lav NRK	0-620 (0-260)	Sand, oxideret med silt og ler Sand, reduceret grå
2	Middel NRK	620-2500 (210-845)	Sand, gråt, gråsort, med brunkul og/eller pyrit Ler, gråt
3	Høj NRK	>2500 (>845)	Ler (fed), grå, med/eller uden brunkul og pyrit Glimmerler med/eller uden brunkul og pyrit

Tabel 2 Klassifikation af jordarternes nitratreduktionskapacitet (NRK). Nitratreduktionskapaciteten er angivet i enheden mg NO₃⁻ pr. kg jord (vist med normal skrift) og kg N/ha/10 cm (vist med fed skrift), efter Gravesen et al. 1990.

11 Nitratreduktion og indsatsplaner med hensyn til nitrat

Indtil der foreligger en veldokumenteret metode til analyse af jordlagenes aktuelle nitrat reduktionskapaciteter vil det være nødvendigt at vurdere indsatsområder på baggrund af den eksisterende viden om bl.a. forekomsten af reducerende stoffer samt disses formodede bidrag til jordlagenes nitratreducerende egenskaber. I det foregående afsnit er vist et eksempel på hvorledes jordlagenes reduktionskapaciteter er beregnet og senere anvendt i forbindelse med udarbejdelsen af et tematisk kort over emnet.

I forbindelse med udpegningen af indsatsområder med hensyn til nitrat vil det være nødvendigt at inddrage alle de temaer der kan bidrage ved en vurdering af områdets nitratreduktionspotentiale koblet til den geologiske -, geokemiske - og hydrologiske ramme der knytter sig til området. I det følgende gives eksempler på hvilke temaer der med fordel vil kunne indgå i en vurdering af dæklagenes nitratreduktionskapaciteter.

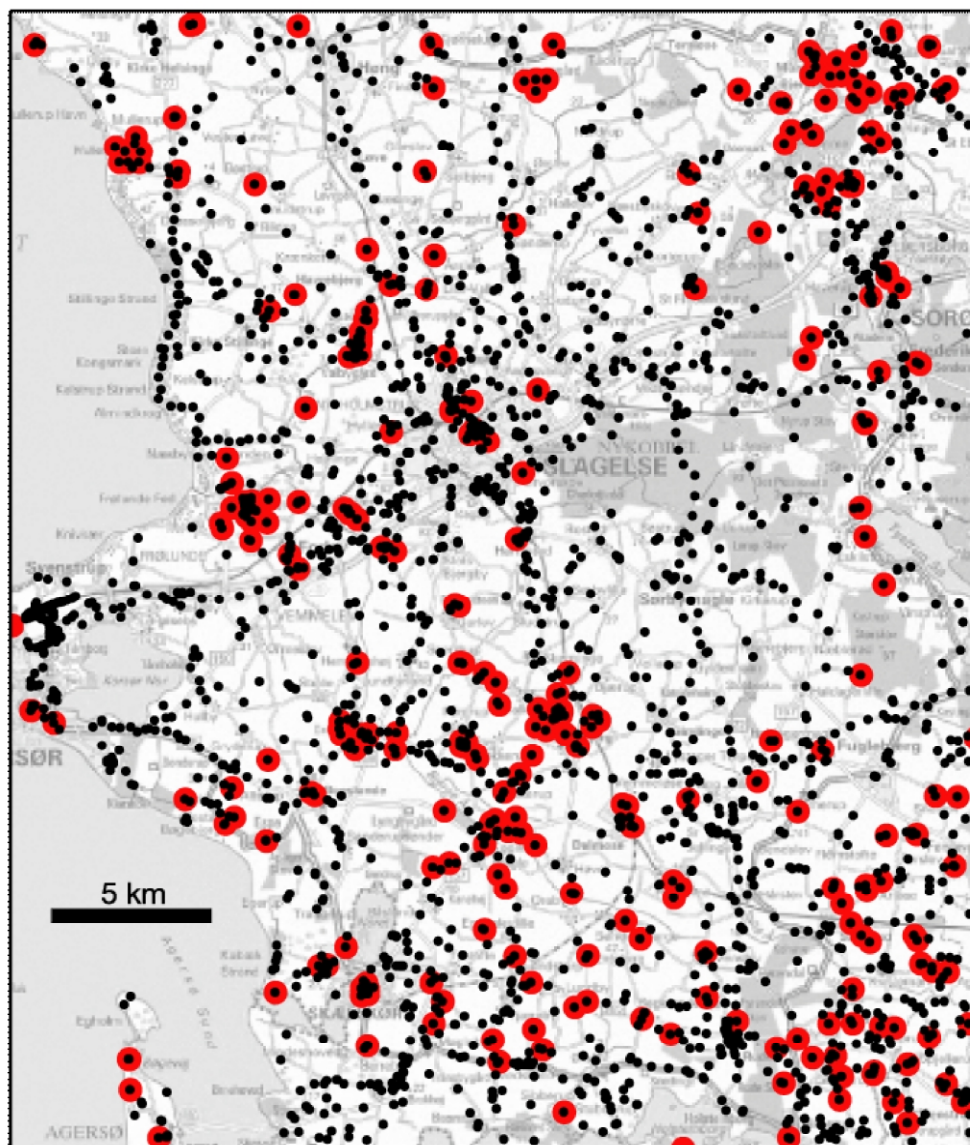
11.1 Geologiske forhold i indsatsområdet

Områdets geologiske opbygning og udbredelsen af forskellige typer sedimenter beskrives på baggrund af eksisterende borebeskrivelser, geofysiske målinger, geotekniske målinger, grusgravsstudier mm. Der vil normalt være et betydeligt antal eksisterende borebeskrivelser som kan inddrages ved den overordnede beskrivelse af de geologiske forhold i indsatsområdet. I figur 9 ses et eksempel fra Vestsjælland med oplysninger om placeringen af borer hentet fra GEUS Jupiter-database. Som det fremgår af figuren varierer tætheden af borer meget, fra områder med meget få eller ingen borer til områder med et betydeligt antal borer.

Til brug for beskrivelsen af den geologiske model for området vil det, alt andet lige, kræve et større antal borer i geologisk heterogene områder end for områder med en forholdsvis simpel geologisk opbygning. En sammenkædning mellem områdets geologiske opbygning og områdets landskabselementer kan i nogle situationer afhjælpe med at udbrede boreringsoplysningerne til større områder (Henriksen et al., 2000). Geofysiske målinger kan ligeledes være en metode til at udbrede og sammenkæde eksisterende oplysninger om områdets geologiske forhold herunder bidrage når punktoplysninger skal opskaleres til at omfatte større områder og til tolkninger i 3D.

Den akkumulerede tykkelse af dæklag vil primært være anvendelig når indsatsen knytter sig til dybe grundvandsmagasiner hvor usikkerheden på bestemmelsen af disse lag er af mindre betydning. I områder med middeldybe eller overfladenære grundvandsmagasiner kan bestemmelsen af den akkumulerede tykkelse af dæklaget være behæftet med betydelige usikkerheder og vil derfor ikke i nødvendigt omfang tilgodese lokale variationer i nedsivningen, der bl.a. skyldes usammenhængende dæklag og ”geologiske vinduer”. I oplandet til Lillebæk i den sydøstlige del af Fyn antydede en kombination af et 9 meter tykt lerdække og en iltet zone på ca. 4 meter at det underliggende sandmagasin kunne være nitratfrit. Analyser af vandprøver fra sandmagasinet viste imidlertid at de øverste 4 meter var påvirket af nitrat (10-30

mg nitrat pr. liter) og sammenholdt med oplysningerne om de geokemiske forhold i det overliggende morænelerslag må nedsivningen af dette nitratholdige vand være foregået andet steds.



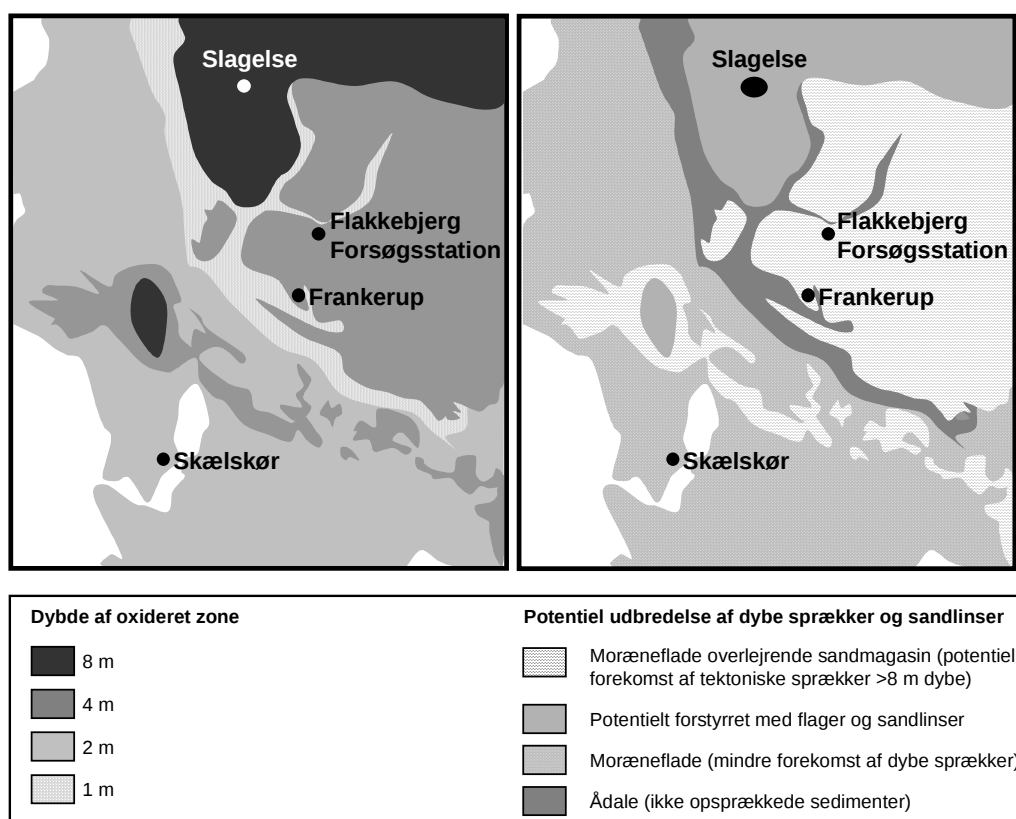
Figur 9. Samtlige borer i Vestsjælland fra Jupiter databasen (sorte pletter, i alt 2773) og borer med farvebeskrivelser til brug for en afgrænsning af den iltede zone (røde pletter, i alt 374).

11.2 Geokemiske forhold i indsatsområdet

Den eksisterende viden om udbredelsen af nitrat foreskriver at nitrat ofte er knyttet til oxiderede, ofte gule, gulbrune, brune og gråbrune sedimenter mens sedimenter med grå, gråbrune og sorte farver vil fremstå nitratfrie. Farvebeskrivelserne er ikke noget mål for indholdet af nitrat men antyder blot mulighederne for at finde nitratholdigt vand i de pågældende aflejringer.

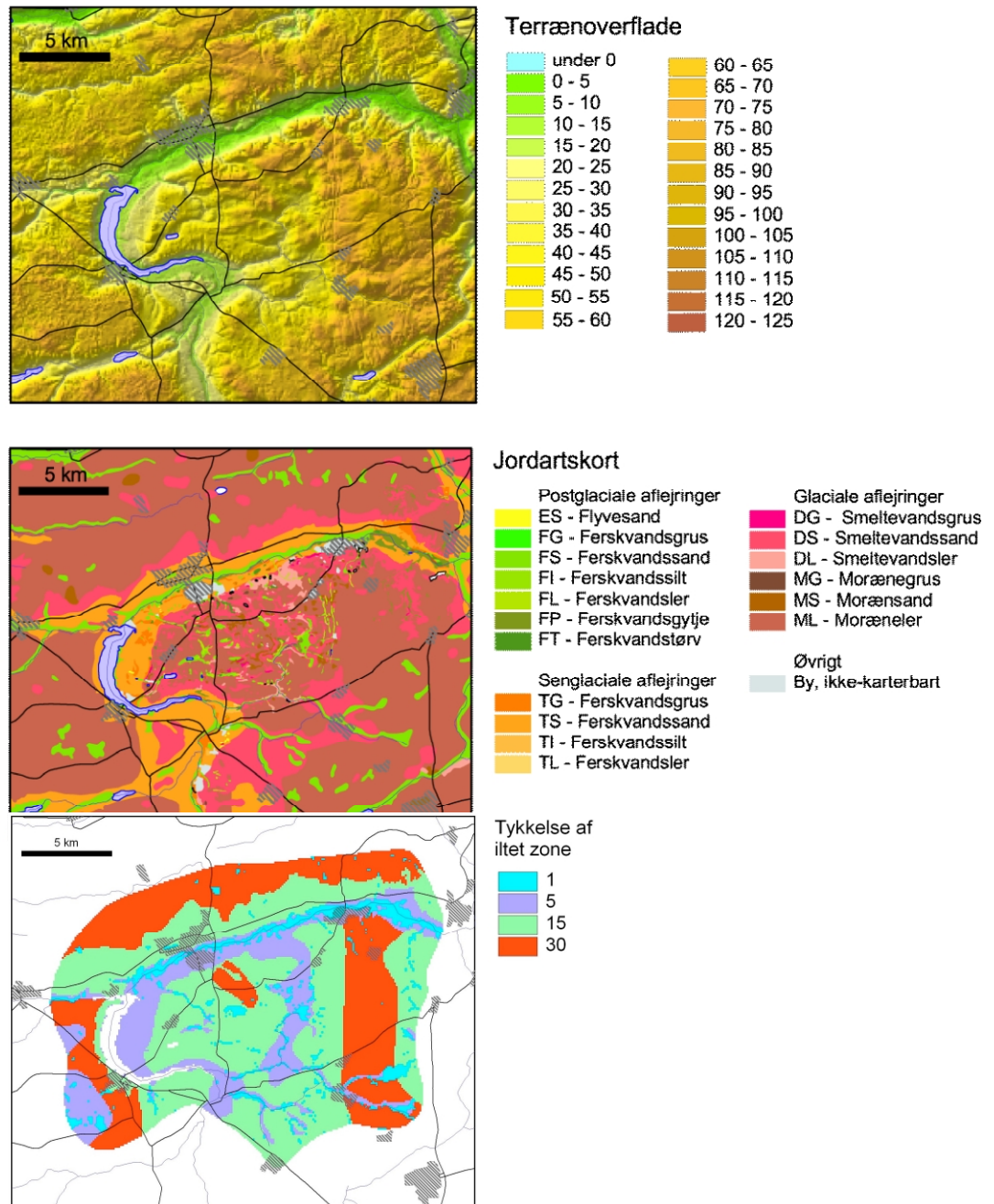
En gennemgang af eksisterende boredata fra oplandet til Vårby å viste at kun ca. 10% af borebeskrivelserne indeholdt en farvebeskrivelse der kunne anvendes til at afgrænse den iltede zone, figur 9. Tilsvarende erfaringer haves fra bl.a. områder ved Svendborg på Fyn og Bjerringbro i Midtjylland, hvor 10-20% af samtlige eksisterende borer var anvendelige i beskrivelsen af den iltede zone. En

medvirkende årsag hertil er blandt andet et for lille antal farvebeskrivelser per boring samt for korte borer, der begge gør det vanskeligt rimelig præcis at foretage en afgrænsning af iltede og reducerede redoxmiljøer for boringen. Eksemplet fra Vestsjælland viser ydermere at der forekommer store områder, hvor der i borebeskrivelserne ikke/stort set ikke findes oplysninger om sedimenternes farvesammensætning og hvor boringsbeskrivelserne ikke kan indgå i kortlægningen af de geokemiske forhold. I disse områder vil det være nødvendigt at gennemføre et passende antal borer med indsamling af jordprøver til beskrivelse.



Figur 10. Tolket tykkelse af den iltede zone i Vestsjælland og potentiel udbredelse af dybe sprækker og lokale sandlinser (efter Henriksen et al., 2000).

På baggrund af de i figur 9 viste data blev der fremstillet et kort med typiske dybder for den iltede zone indenfor oplandet til Vårby å samt tilgrænsende områder. De tolkede iltningdybder blev bl.a. relateret til fordelingen af landskabselementer, de geologiske forhold samt fordelingen af jordarter indenfor området. Til brug for en senere modellering blev området inddelt i 4 klasser, der repræsenterer iltningdybder fra 1 til 8 meter, figur 10. Iltningdybder på maksimalt 1 meter blev anvendt for de vandløbsnære områder og iltningdybden på 8 meter blev knyttet til et gammelt randmorænekompleks (Henriksen et al., 2000).

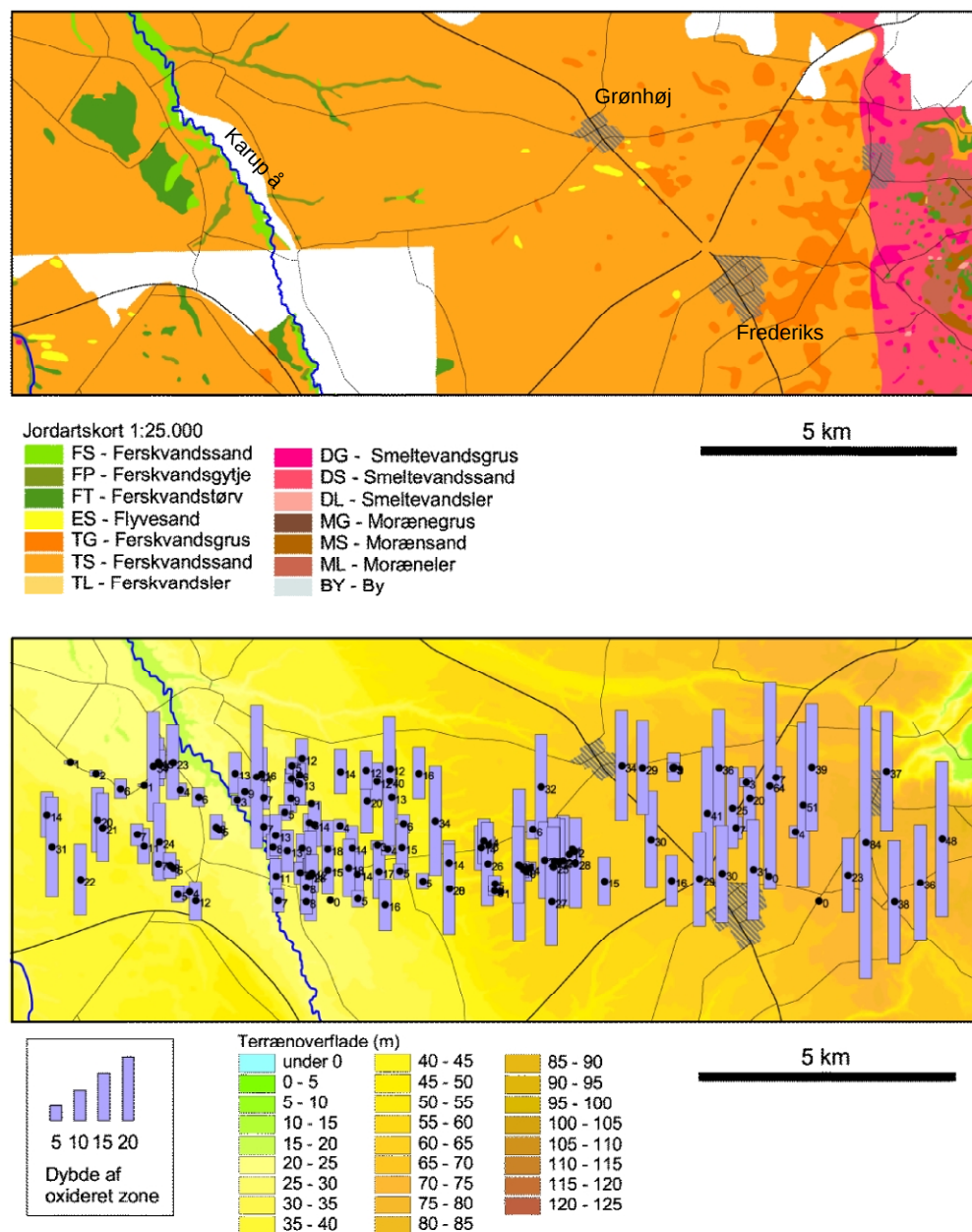


Figur 11. Topografiske forhold, GEUS jordartskort og dybde af den iltede zone i Bjerringbro-området.

En gennemgang af Bjerringbroområdet, der geologisk set består af tykke sandlag med spredte linser af silt og ler dækket af moræneler af varierende tykkelse viser store lokale forskelle i udbredelsen af den iltede zone, figur 11. Her blev dybden af den iltede zone indledningsvis opdelt i tre klasser på henholdsvis 5, 15 og 30 meter. Klassen med dybder ned til 5 meter blev efterfølgende delt op i to klasser, den ene med iltede zoner mellem 1 og 5 meter og den anden med iltede zoner mindre end 1 meter. Sidstnævnte klasse kom primært til at omfatte vådområder og lave vandløbsnære arealer der blev bl.a. baseret på oplysninger fra gamle målebordsblade.

Udviklingen i redoxdybder i Karup hedesletteområde, med keglendannelsen i øst og gradvis mere finkornede sedimenter gennem den proximale og distale hedeslette længere mod vest er vist i figur 12. På baggrund af de eksisterende boringsdata

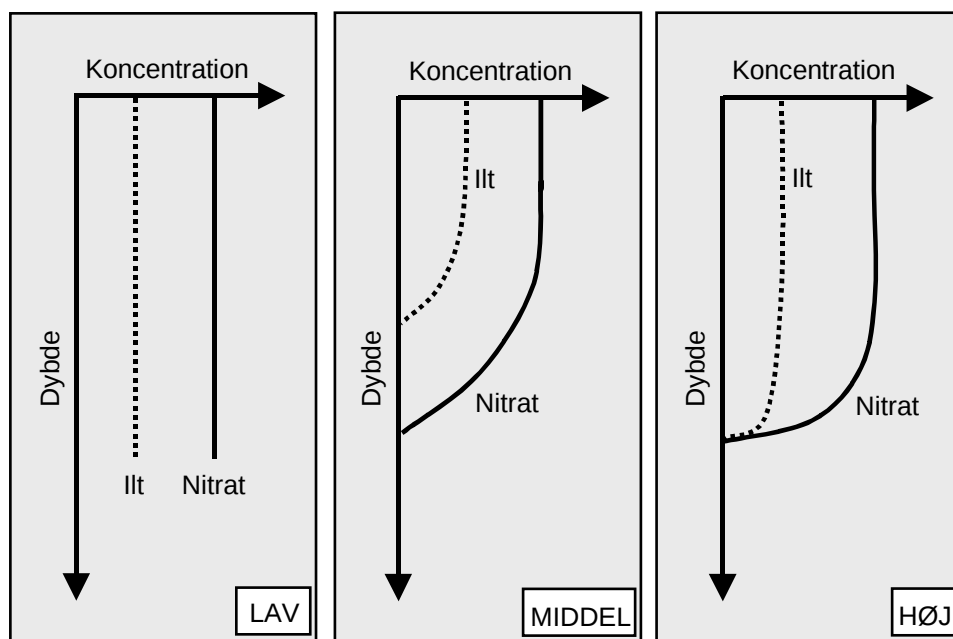
fremstår den iltede zone mest veludviklet på den grovkornede kegleddannelse ved hovedopholdslinien for Weichselisens udbredelse hvorefter den iltede zone aftager med stigende afstand fra hovedopholdslinien. Enkelte boringer med markant afvigende iltningsdybder kan bl.a. skyldes lokale forskelle i forekomsten af reducerende stoffer og/eller mængden af nedsivende vand.



Figur 12. GEUS jordartskort og dybde af den iltede zone på Karup hedslette.

Den her viste opdeling i klasser giver et overordnet mønster for udbredelsen af iltede zoner, men tager ikke hensyn til mindre landskabselementer og topografiske variationer der kan have betydning for redoxudviklingen på lokal skala, som eksempelvis de talrige afløbsløse huller der findes på det gamle randmorænestrøg omkring Slagelse eller på morænelersfladen i den sydlige del af området. Småformer kan i forbindelse med udarbejdelsen af indsatsplaner eller i forbindelse med VVM godkendelser have en stor betydning, hvorfor metoden bør tilpasses til

brug på lokal skala. Denne skala vil ofte ikke kunne tilgodeses ved eksisterende borningsoplysninger.



Figur 13. Fordelingen af nitrat og ilt i områder med lav, middel eller høj nitratreduktionskapacitet.

Ofte vil det være nyttigt at inddrage oplysninger om områdets geologiske, topografiske og morfologiske forhold. Disse typer basisoplysninger kan være med til at systematisere de relativ få oplysninger der fremkommer ved brugen af eksisterende boreoplysningerne.

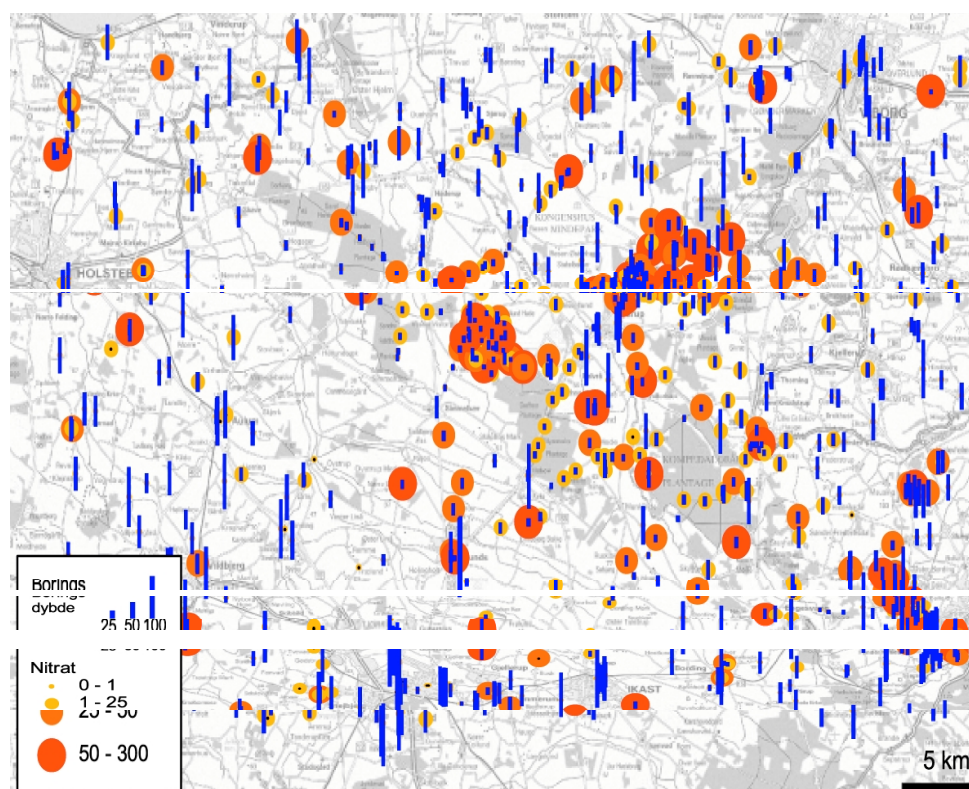
For at øge datagrundlaget kan andet tilgængeligt materiale inddrages, herunder gamle kort, der som allerede nævnt i visse områder kan bidrage med værdifulde oplysninger om udbredelsen af bl.a. lavtliggende mose og vådbundsområder. Disse kort viser forholdene forud for de gennemgribende dræningsaktiviteter, der siden blev igangsat og kan dermed give en indikation af hvor der findes lavbundslande med ringe udviklet oxideret zone. De efterfølgende dræningsaktiviteter kan selvfølgelig have medført markante ændringer i udbredelsen i den iltede zone, men vil dog for mange områder tilføje nye informationer om områdets specielle karakter. Almindelige jordbundskort samt GEUS jordartskort (Hermansen og Jakobsen, 1998) er andre datakilder der kan indgå i vurderingen af udbredelsen af bl.a. vådområder. Jordartskort kan ligeledes finde anvendelse ved afgrænsningen af bl.a. områder med smeltevandssler hvor nedsivningen af vand er lille samtidig med at den iltede zone en ofte ringe udbredelse.

Hvis antallet af observationer er for lavt sammenlignet med de ønskede for området, vil det være nødvendigt at gennemføre supplerende borer til udtagning af sedimentprøver, hvis egenskaber beskrives med bl.a. sammensætning og farve inkl. farvemønstre. Hvis indsatsområdet dækker flere landskabselementer (geomorfologiske elementer) vil det foruden udbredelsen af redoxmiljøer inden for det enkelte element være nyttigt supplere med borer på overgangen fra et landskabselement til et andet.

11.3 Grundvandskemiske forhold i indsatsområdet

Grundvandets kemiske sammensætning kan ligeledes bidrage i forbindelse med vurderingen af jordlagenes nitratreducerende evne og være et væsentlig supplement til de oplysninger om udbredelsen af den iltede zone som er baseret på boringsbeskrivelser.

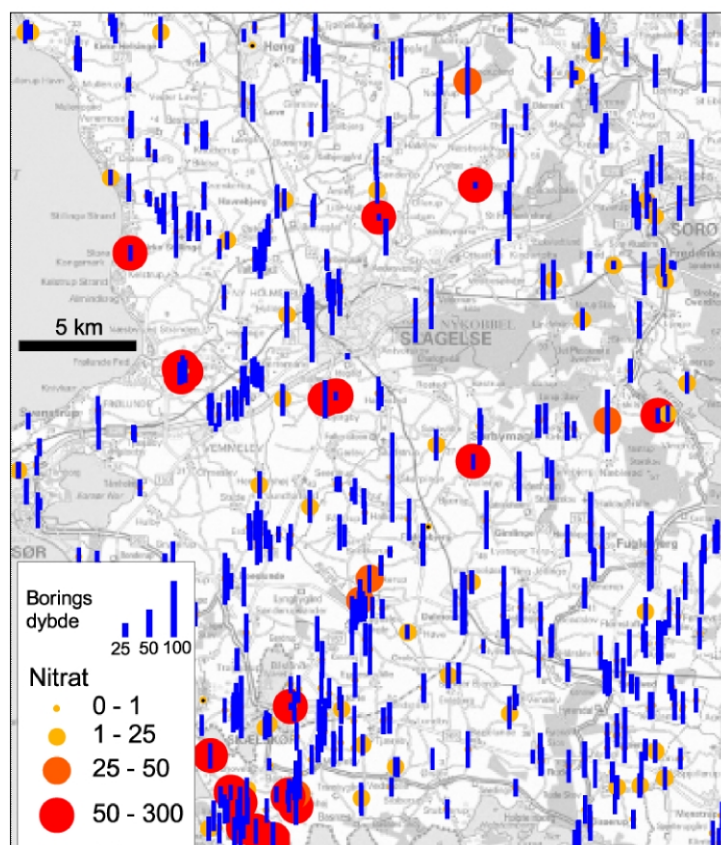
Indhold og fordeling af nitrat vil give et groft billede af jordlagenes evne til at reducere nitrat. Områder med høje nitratkoncentrationer ned til stor dybde vil normalt være karakteristisk for områder med ringe eller manglende reduktionskapacitet hvorimod områder med høje nitratkoncentrationer i ringe dybde vil være typisk for områder med høje nitratreduktionskapaciteter, figur 13. Under skov og naturarealer kan dette mønster være mindre udtalt idet koncentrationen af nitrat i det nedsivende vand generelt er lavere end under landbrugsarealer. Fordelingen af nitrat i grundvandet på Karup hedeslette viser ofte høje nitratkoncentrationer til stor dybde, figur 14. Til sammenligning viser udbredelsen af nitrat i oplandet til Vårby å samt tilgrænsende områder at langt de fleste borer ikke indeholder eller kun indeholder ringe koncentrationer af nitrat, figur 15.



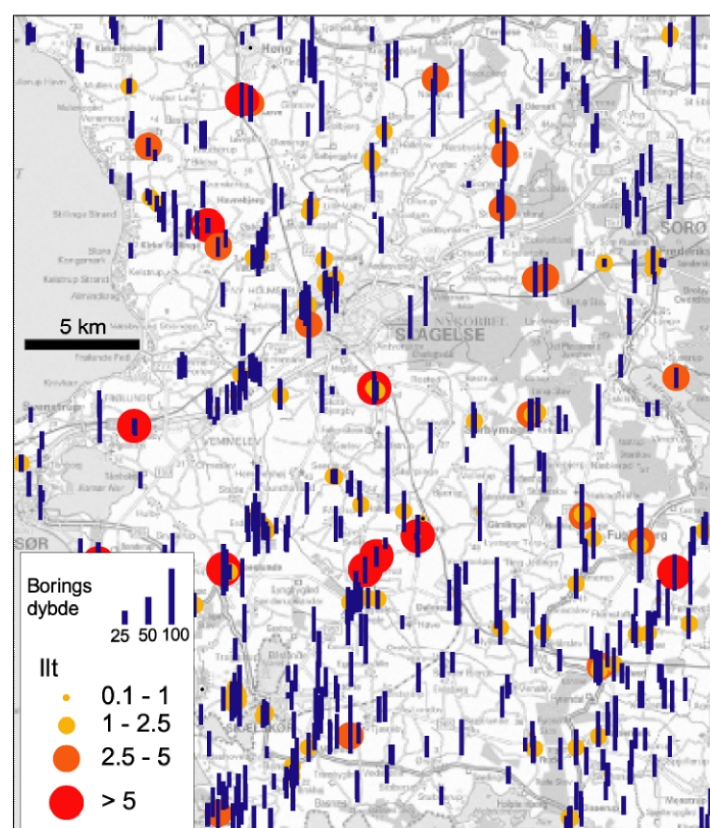
Figur 14. Nitratkoncentrationer (mg/l) i grundvand fra Karup området.

Som supplement til fordelingen af nitrat kan forekomsten af andre redoxfølsomme stoffer, som eksempelvis ilt, mangan, jern, sulfat og metan, være nyttige i videnopbygningen om sedimenternes reduktionskapaciteter. Således vil nitrat og ilt ofte forekomme samtidigt.

Når iltten aftager ses en begyndende nitratreduktion og i sedimenter med høje koncentrationer af reducerende stoffer vil indholdet af ilt og nitrat aftage inden for et snævert interval, figur 13. I sedimenter med mindre indhold af reducerende stoffer kan være flere meters forskel mellem den dybde hvori iltten forsvinder og den dybde hvori nitratreduktionen sætter ind, figur 13. I nogle områder er

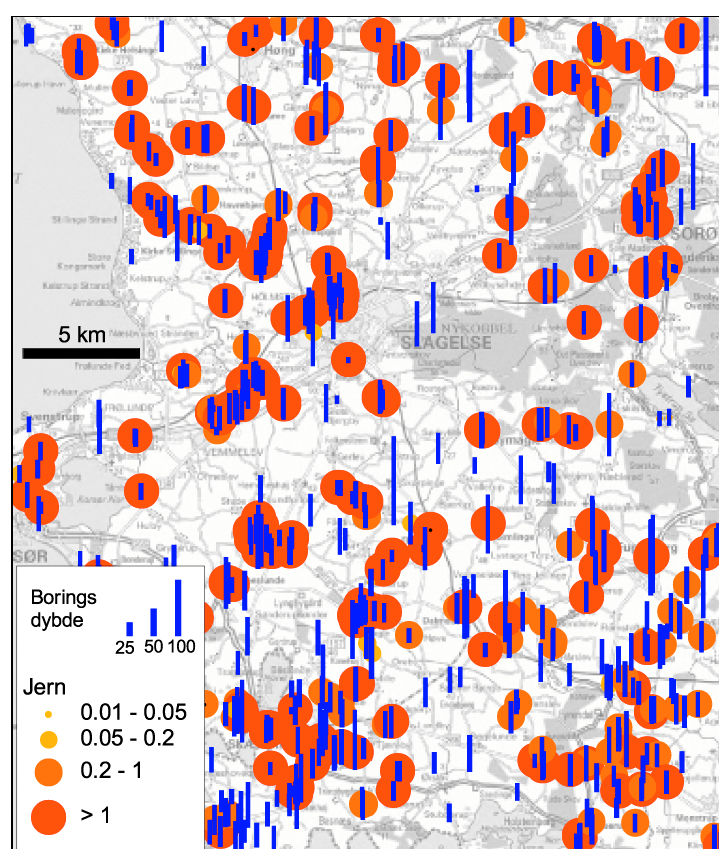


Figur 15. Nitratkoncentrationer (mg/l) i grundvand fra Vestsjælland



Figur 16. Opløst ilt i (mg/l) grundvand fra Vestsjælland

reduktionskapaciteten så begrænset at nitratkoncentrationen i det vand, der forlader rodzonen vil være nogenlunde den samme som i grundvandsmagasinet, figur 13. Når ilt ikke længere findes i målbare koncentrationer vil indholdet af mangan normalt stige betydeligt og nå et niveau, bestemt af bl.a. sedimenternes mineralogiske sammensætning. Tilsvarende vil der normalt indtræffe en stigning i indholdet af ferrojern når nitrat ikke længere forekommer i målbare mængder og ofte ses nitratholdigt grundvand afløst af nitratfrit grundvand med ferrojern. Med henblik på afgrænsning af geokemiske miljøer sættes forekomsten af ferrojern lig med tilstedeværelse af reducerede forhold (Schüring et al., 2000) og tjener som en god indikation for hvornår de geokemiske forhold er til stede for nitratreduktion – men udtrykker på ingen måde omfanget af de nitratreducerende processer. Til sammenligning med udbredelsen af nitrat, figur 15, er fordelingen af ilt og ferrojern i Vårby området vist i figur 16 og figur 17. Der er en generel god overensstemmelse mellem den forventede og den faktuelle fordeling af redoxfølsomme stoffer. Eventuelle afvigelser kan bl.a. skyldes at vandet stammer fra filtre, der repræsenterer flere redoxmiljøer.

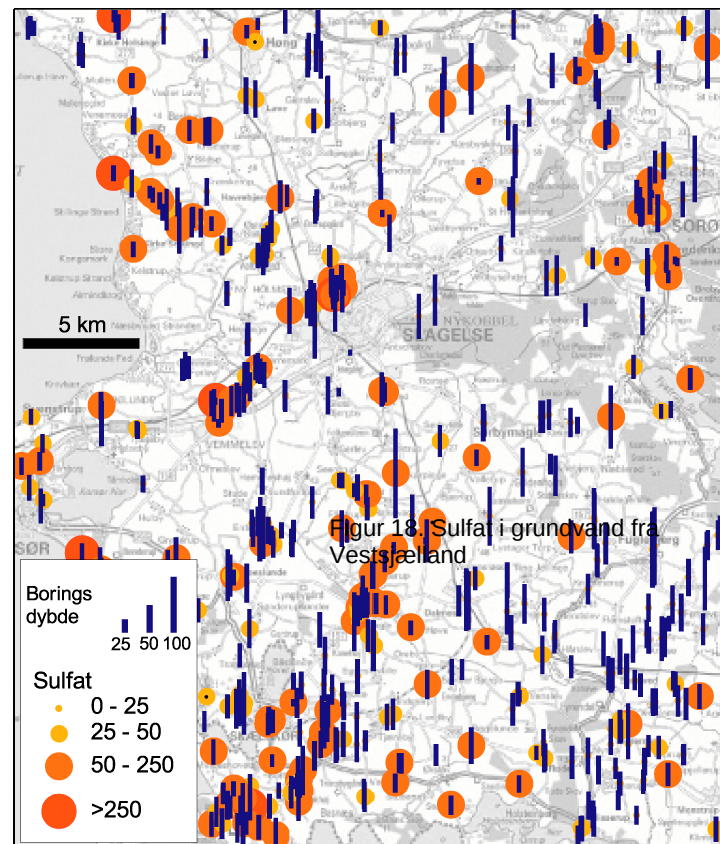


Figur 17. Opløst ferrojern (mg/l) i grundvand fra Vestsjælland

Grundvandet kan ved dets kemiske sammensætning antyde hvilke reducerende stoffer der er aktive i nitratreduktionsprocessen. Forhøjede koncentrationer af sulfat, hvis der da ikke er tale om marint vand, tyder på at pyrit er en aktiv komponent i nitratreduktionsprocessen. Til sammenligning med fordelingen af nitrat, ilt og ferrojern fremgår fordelingen af sulfat for Vårby området af figur 18. Nitratreduktion ved organisk stof vil normalt betyde forøgede indhold af alkalinitet, men hvor nitratreduktionen ligeledes samtidig forløber med pyrit kan det være vanskeligt at se forøgelsen i alkaliniteten.

Indholdet af redoxfølsomme komponenter giver således et øjebliksbillede af hvorledes forholdene er i nogle udvalgte grundvandsmagasiner og kan derfor ikke indgå i en beregning af jordlagenes reduktionskapaciteter. Det vil være nødvendigt

at foretage en monitoring af grundvandskvaliteten over tid og i flere dybder for at kunne følge udviklingen i grundvandskvaliteten og dermed også i jordlagenes evne til at reducere nitrat og deres robusthed overfor en nitratpåvirkning.



Figur 18. Sulfat (mg/l) i grundvand fra Vestsjælland

11.4 Nitratreduktionskapacitet i indsatsområdet

De sedimentkemiske data er oftest yderst sparsomme og det samme gælder for indeværende også kendskabet til jordlagenes nitratreduktionskapaciteter udtrykt ved indholdet af reducerende stoffer eller ved mikrobielle parametre (denitrifikationsrater). Oplysningerne om indholdet af reducerende stoffer kan kun i beskedent omfang trækkes fra eksisterende geologiske boreoplysninger, hvor bl.a. brunkul og pyrit normalt noteres - begge betydningsfulde komponenter i nitratreduktionsprocessen.

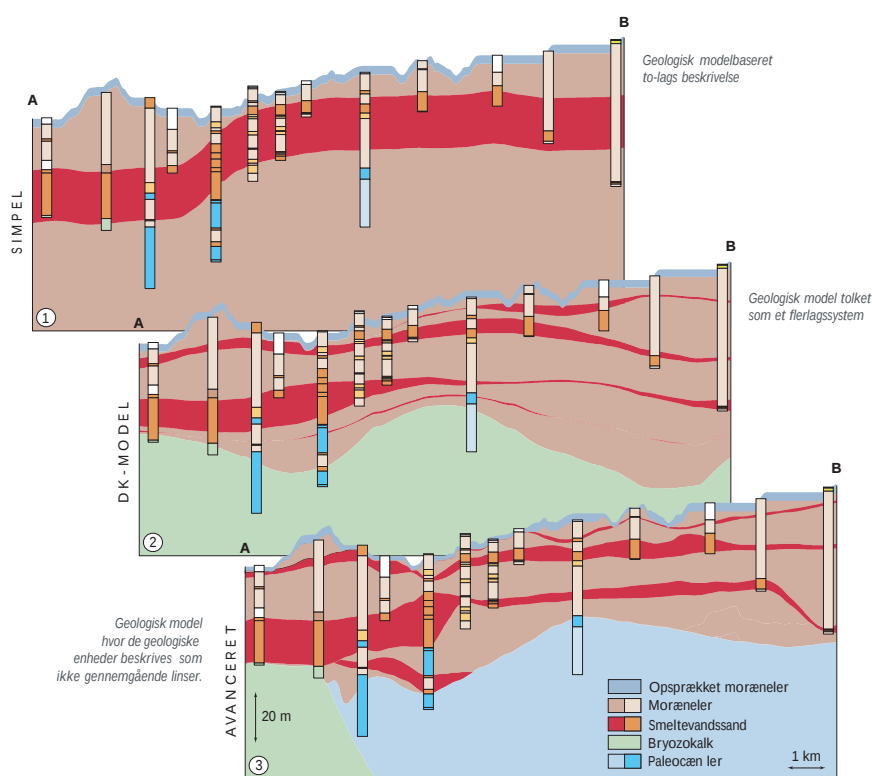
Det vil derfor ofte være nødvendigt at gennemføre et passende antal borer med prøveudtagning med henblik på analyse i laboratoriet af de jordlag der er karakteristiske for indsatsområdet. Analyseprogrammet tilpasses sedimenttypen. For sandsedimenter med organisk stof som eneste indhold af reducerende stof synes analyser af TOC indholdet at være tilstrækkeligt, eventuelt erstattet af analyser ved vådkemisk oxidation med kaliumdichromat (Gravesen et al., 1990).

Sidstnævnte metode giver urealistisk høje nitratreduktionskapaciteter for siltede og lerede sedimenter og derfor må der for disse sedimenttyper anvendes langt flere analysemetoder inkl. måling af organisk stof, pyrit, ferrojern og det totale jernindhold samt evt. andre væsentlige reducerende stoffer så som methan. Det samme gælder for en lang række sedimenttyper, f.eks. kalksedimenter, fede tertiære lere og en række bornholmske bjergarter.

Da de reducerende stoffer, der findes i sedimenterne, kan være vanskeligt tilgængelige for nitratreduktionsprocessen vil det ofte være nødvendigt at gennemføre analyser på sedimentprøver af samme type udtaget fra iltede og reducerede jordlag indenfor indsatsområdet. Indholdet af reducerende stoffer i de reducerede sedimenter bruges til at beskrive den potentielle nitratreduktionskapacitet medens forskellen mellem indholdet i den reducerede og den oxiderede zone bruges i beskrivelsen af den aktuelle reduktionskapacitet. Denne skelnen mellem potentiel og aktuel nitratreduktionskapacitet er meget væsentlig idet den aktuelle kapacitet tager højde for en måske kun delvis udnyttelse af de reducerende stoffer.

11.5 Modellering af indsatsområdet - nedsivning og aldersfordeling

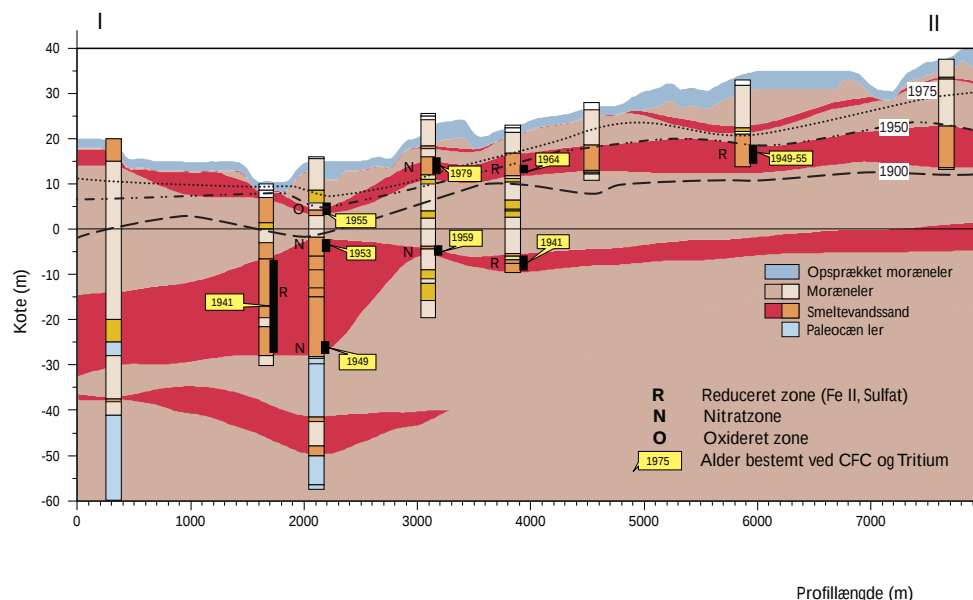
En detaljeret modellering af grundvandsdannelsen indgår i udarbejdelsen af indsatsplaner. Da indsatsplanerne i praksis kan afhænge af et nærmere kendskab til indvindingsoplandenes placering og da stoftransportmodelleringen af nitratomsætningen i grundvand i mange tilfælde udføres ved en simpel partikelbanesimulering, vil en robust metode til vurdering af nitratpåvirkning være ved brug af en kombination af numerisk grundvandsmodel og partikelbanesimulering i indsatsområderne, figur 19. Dette vil ligeledes kunne give baggrund for vurderinger af konsekvenser af forskellige indsatser og reguleringer i f.eks. gødningstilførsel og arealanvendelse indenfor indsatsplanens område. Usikkerheder på indvindingsoplande, grundvandsdannelser og partikelbanesimuleringer bør indgå i modelleringen af området.



Figur 19. Eksempel på numerisk modellering for indsatsområde med strømning og partikel-banemodell. Figuren til højre viser tre alternative geologiske modeller for området med henblik på en vurdering af betydningen af "geologiske usikkerheder" i forbindelse med opholdstidsvurderinger.

Ud fra grundvandsdannelser, aldersfordelinger og viden om nitratreduktionskapacitet giver ovenstående metodik mulighed for vurdering af nitratpåvirkning af grundvandet, figur 20 og 21. I mange tilfælde vil denne vurdering være tilstrækkelig til at der kan udarbejdes en indsatsplan for et givent område. I visse

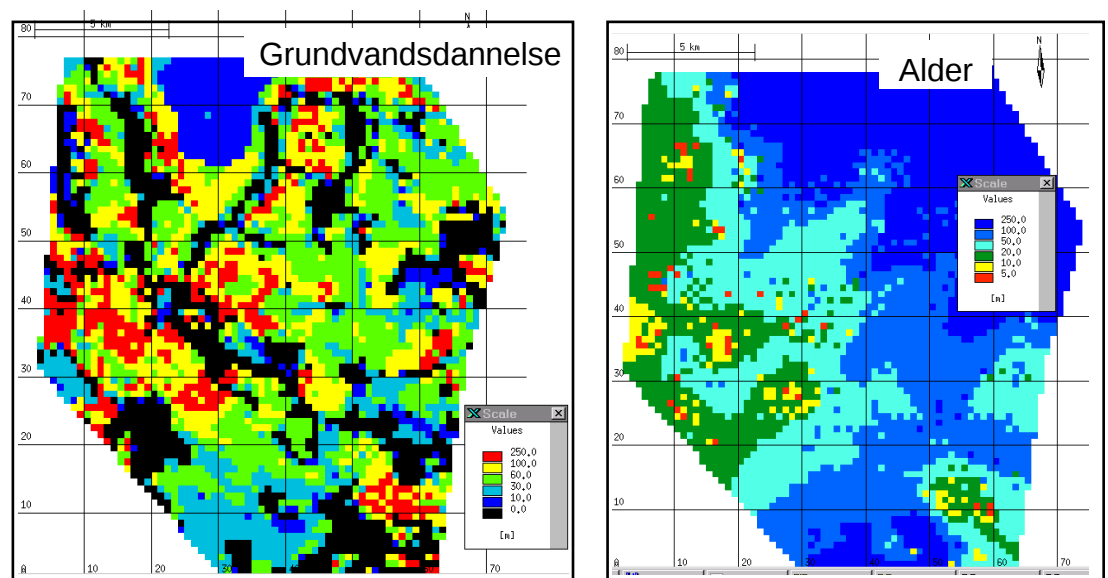
situationer vil der desuden være behov for en nærmere vurdering af opholdstider eller partikelbaner i systemet af hensyn til afgrænsning af de enkelte indvindingsoplande, herunder usikkerheden på fastlæggelse af disse på det nuværende datagrundlag (usikkerheder på input f.eks. nedbør, geologi/struktur og parameterverdier kan indgå i en sådan usikkerhedsvurdering ved brug af stokastiske metoder).



Figur 20. Et eksempel på partikelbanesimulering for Vårby å oplandet med simuleringer af alder i forskellige grundvandsmagasiner. Af figuren ses desuden redoxforhold og CFC årstal.

I de tilfælde hvor ovenstående metodik ikke er tilstrækkelig (f.eks. såfremt reduktionskapaciteten ikke giver anledning til forenklet "on/off" betragtning eller hvis det er nødvendigt af hensyn til forureningssituationen) vil det være nødvendigt at foretage en mere detaljeret modellering ved hjælp af stoftransportmodel og evt. reaktiv model. Der skal i såfald anvendes et koncept til vurdering af nitratreduktionskapaciteten i umættet og mættet zone, der som input dels har beregninger af N-udvaskningen fra rodzonen (f.eks. ved hjælp af Daisy), og dels indebærer en detaljeret bestemmelse af strømningsveje og opholdstider i forskellige geokemiske miljøer, som muliggør enten en vurdering af nitratreduktionen baseret på strømnings- og partikelbane eller stoftransportsimuleringer med en numerisk grundvandsmodel. Som output giver dette koncept nitratkoncentrationer i grundvand i såvel øvre som dybere magasiner, når nitratreduktionskapaciteten i forskellige geologiske lag og geokemiske miljøer tages i betragtning.

Der er tidligere i forbindelse med et NPo projekt opstillet regionale modeller for oplandene til Karup å og Langvad å (Storm et. al., 1990; Styczen et. al, 1999). Ligeledes er der foretaget modellering af nitratreduktion i et frit magasin i Rabis bæk oplandet med PHREEQ (Postma et al. 1991), en geokemisk model som i dag også er bygget ind i MIKE SHE. En nærmere beskrivelse af retningslinier for strømning- og stoftransportmodellering findes i Henriksen et al. (2001).



Figur 21. Simuleret grundvandsdannelse (mm/år) til primært magasin og simuleret grundvandsalder (år) for oplandet til Vårby å.

12 Samlet vurdering af reduktionskapaciteter indenfor indsatsområdet

Jordlagenes evne til at reducere nitrat under rodzonen indenfor indsatsområdet er baseret på viden knyttet til jordlagenes aktuelle nitratreduktionskapacitet summeret fra jordoverfladen og ned til grundvandsmagasinet og mængden af nedsivende vand. Disse to forhold repræsenterer henholdsvis robustheden af jordlagene (puljen af reducerende stoffer) og belastningen med oxiderende stoffer, der samlet udtrykker hvor hurtigt områdets nitratreduktionskapacitet vil blive opbrugt og dermed udviklingen i grundvandets kvalitet. Disse forhold undersøges inden for de geologiske, geokemiske og hydrogeologiske rammer der er relevante for indsatsområdet, figur 22.

- Topografiske kort
- Geomorfologiske kort (landskabselementer)
- Jordklassificering
- GEUS Jordartskort
- Geologiske oplysninger fra borer, grusgrave mm.
- Geofysiske opmålinger
- Sedimenternes redoxforhold fra bl.a. boringsoplysninger
- Målebordsblade med oplysninger om bl.a. vådområder
- Sedimenternes indhold af reducerende stoffer
- Grundvandets kemiske sammensætning
- Tykkelse af umættet zone
- Numeriske umættet og mættet zone model
-

Figur 22. Koncept for beregning af nitratreduktionskapaciteter.

Med udgangspunkt i det ret begrænsede datamateriale om nitratreduktionsværdier under forskellige geologiske forhold, vil det for nærværende almindeligvis være nødvendigt at fremskaffe supplerende oplysninger om jordlagenes indhold af reducerende stoffer. Den aktuelle nitratreduktionskapacitet vurderes ved indholdet af reducerende stoffer i iltede og reducerede jordlag.

13 Vidensbehov i forbindelse med kortlægning af jordlagenes reduktionskapaciteter

På baggrund af det eksisterende vidensgrundlag, der bl.a. knytter sig til NPo forskningsprogrammets resultater, har det været muligt at afstikke rammerne for en vurdering af jordlagenes reduktionskapaciteter. Vidensgrundlaget knytter sig primært til forskellige geologiske områder og det vil derfor være ønskeligt at, der i forbindelse med arbejdet omkring indsatsplaner, opbygges en supplerende viden til brug for en mere nuanceret vurdering af danske sedimenteres reduktionsegenskaber på lokal skala.

Det vil således være ønskeligt at der opbygges viden vedrørende:

- nitratreduktionskapaciteten i den umættede zone med speciel vægt på den del der strækker sig fra pløjelaget og ned til grundvandszonen
- jordlagenes evne til at genopbygge reduktionskapacitet,
- metode til analyse af jordlagenes reduktionskapaciteter,
- sedimentkemiske data, der tager hensyn til regionale forskelle og samt forskellige geologiske typer (bl.a. kalksedimenter, fede tertiære lere og en række bornholmske bjergarter). For indeværende findes sedimentkemiske data kun for få ler- og sandlokaliteter,
- abiotisk (kemisk), evt. kemisk og mikrobiel koblede nitratreduktionsprocesser i sedimenter under rodzonen. Det vil være væsentlig at undersøge hvilke reducerende stoffer der indgår direkte i omdannelsen af nitrat og hvilke der stimulerer miljøet for en omdannelse af nitrat. Uden dette detailkendskab vil det være vanskeligt at kortlægge de processer, der i dag kendes som ”dæklags beskyttende egenskaber”
- opskaleringsteknikker, hvor punktobservationer eller lokale oplysninger søges anvendt på større områder
- retningslinier for modellering med henblik på dimensionering af indsatsplaner, hvor specielt fastlæggelse af nøjagtighedskriterier, metoder til kvantificering af usikkerheder samt anvendelse af stoftransportmodeller inddrages med henblik på en vurdering af udvaskningen fra rodzonen, den umættede og mættede zone.

14 Referencer

- Burford, J.R. og Bremner, J.M. 1975. Relationships between the denitrification capacities of soils and total, water soluble and readily decomposable organic matter. *Soil biology and Biochemistry*, 7:389-394.
- Buresh, R.J. og Moraghan. 1976. Chemical reduction of nitrate by ferrous iron. *Journal of Environmental Quality*, 5:320-325.
- Ehrlich, H.L. 1990. *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, Inc., New York & Basel. 646 s.
- Eiland, F. og Lind, A.-L. 1989. Jordprofilers kemiske og mikrobiologiske egenskaber i relation til nitratreduktion. Nitratreduktionsprocesser i jord og grundvand, DVJK. 25 s.
- Eiland, F. og Vinther, F. P. 1993. Microbial nitrate reduction in loamy agricultural subsoils of Denmark. I 1993 International symposium on surface microbiology (ISSM-93), 19-24 september 1993, Bath, United Kingdom. D-16.
- Ernstsen, V. 1990. Nitratreduktion i moræner. NPo forskningsprogrammet, Miljøstyrelsen, nr. B2. 56 s.
- Ernstsen, V. 1996. Reduction of nitrate by Fe^{2+} in clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 44: 599-608.
- Ernstsen, V., Binnerup, S.J. og Sørensen, J. 1998a. Reduction of nitrate in clayey subsoils controlled by geochemical and microbial barriers. *Geomicrobiology Journal* 15: 39-51.
- Ernstsen, V., Gates, W.P. og Stucki, J.W. 1998b. Microbial reduction of structural iron in clays – A renewable source of reduction capacity. *Journal of Environmental Quality* 27:761-766.
- Ernstsen, V., Gravesen, P., Nilsson, B., Brusch, W., Fredericia, J. & Genders, S. 1990. Transport og omsætning af N og P i oplandet til Langvad å. Danmarks Geologiske Undersøgelse, rapport nr. 44. 63 s. + bilag.
- Ernstsen, V. and Lindgreen, H. 1985. Uorganisk nitratreduktion og - reduktionskapacitet i et morænersprofil. Slutrapport for delprojekt 2.5 i sårbarhedsprojektets 2. etape. Danmarks Geologiske Undersøgelse, rapport nr. 33. 61 s.
- Ernstsen, V. and Thorling, L. 1997. Geokemiske miljøer og nitrat i et komplekst opbygget grundvandsmagasin ved Grundfør. ATV møde om Grundvandsforskningen i Danmark 1992-96. 29-39.
- GEUS. 1996. Grundvandsovervågning 1996. Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse. 60 s.
- GEUS. 2000. Grundvandsovervågning 2000. Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse, 137 s.

- Gravesen, P., Kristiansen, H., Kelstrup, N., Petersen, K.S. 1990. Kortlægning af potentialet for nitratreduktion - Ulfborgområdet. NPo rapport nr. B16. Miljøstyrelsen. 60 s.
- Hansen, H.C., Kock, C.B., Nancke-Krogh, H., Borggaard, O.K., Sørensen, J. 1996. Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust. *Environmental Science & Technology* 30:2053-2056.
- Harrar, B. og Nilsson, B. 2001. Karakterisering af 3-D strømning og transport i sprækket moræner: Design af systemer til grundvandsmonitoring. I kompendium fra temamøde den 8. maj 2001 om "Spækker i moræner, hvordan den nye viden kan anvendes" arrangeret af Geocenter København og Amternes Videncenter for Jordforurening, 25-30.
- Henriksen, H.J., Barlebo, H.C., Ernstsén, V., Hansen, M., Harrar, B., Jakobsen, P.R., Klint, K.E. og Trolborg, L. 2000. Anvendelse af regionale pesticidmodeller som prognoseværktøj. Pesticider og grundvand. Temanummer fra Grundvandsgruppen, Miljøforskning 42:40-42.
- Henriksen, H.J., Sonnemborg, T., Christiansen, H.B., Refsgaard, J.C., Harrar, B. og Rasmussen, P. og Bruun, A. 2001. Retningslinier for opstilling af grundvandsmodeller. Baggrundsrapport udarbejdet for Miljøstyrelsen 86. Arbejdsrapport fra miljøstyrelsen nr. 17, 2001. 86 s.
- Hermansen, B. og Jacobsen, P.R. 1998. Danmarks digitale jordartskort 1:25.000, version 1.0. Beskrivelse til CD-rom.
- Jacobsen, O.S., Larsen, H.V., Andreasen, L. 1990. Geokemiske processer i et grundvandsmagasin. NPo rapport nr. B10. Miljøstyrelsen. 48 s.
- Kristiansen, H., Brusch, W., Gravesen, P., og Genders, S. 1990. Transport og omsætning af N og P i Rabis bæks opland. NPo rapport nr. B5. Miljøstyrelsen. 72 s.
- Kristiansen, H. og Stockmarr, J. 1991. Hvordan påvirker nitrat- og fosfatkoncentrationerne i det nedsivende vand grundvandet i forskellige hovedreservoirtyper?. I Frier, J.-O. og Christensen, J. R. (eds.). Kvælstof, fosfor og organisk stof i jord- og vandmiljøet. Rapport fra konsensuskonference. Undervisningsministeriets Forskningsafdeling. 8-1 til 8-28.
- Korom, S.F. 1992. Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Research*, 28: 1657-1668.
- Koska, J.E., Haelele, E., Viehweger, R., og Stucki, J.W. 1999. Respiration and dissolution of iron(III)-containing clay minerals by bacteria. *Environmental Science & Technology*, 33:3127-3133.
- Kölle, W., Werner, P., Strebel, O. og Böttcher, J. 1983. Denitrifikation in einem Reduzierenden Grundwasserleiter. *Vorn Wasser*, 61: 125-147.
- Lind, A.-M. 1980. Denitrification in the root zone. *Danish Journal of Plant and Soil Science*, 84:101-110.
- Miljøstyrelsen. 2000. Zonering. Detailkortlægning af arealer til beskyttelse af grundvandsressourcen. Vejledning nr. 3, 2000. 156 s.

- Pedersen, J. K. 1992. Nitratreduktion i jord og grundvand. Ph.D. afhandling. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole. 273 s.
- Petersen, H.J.S. 1979. Reduction of nitrate by iron(II). *Acta Chemica Scandinavica* A:795-796.
- Postma, D. 1990. Kinetics of nitrate reduction in a sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica* 54:903-908.
- Postma, D. og Boesen, C. 1990. Processes of nitrate reduction in a sandy aquifer. NPo rapport nr. B8. Miljøstyrelsen. 24 s.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F. 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer – water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research*, 27: 2027-2045.
- Postma, D. og Brockenhuus-Schack, S. 1987. Diagenesis of iron in postglacial sand deposits of late- and post-Weichselian age. *Journal of Petrology* 57:1040-1053.
- Richter, G.M. og Richter, J. 1991. Verlagerung und Abbau von Nitrat in der ungesättigten Zone unterhalb des Wurzelraumes. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 66:1003-1006.
- Ringkøbing Amtskommune. 1995. Grundvand 1995. 38 s. + bilag.
- Starr, R.C. og Gillham, R.W. 1993. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31:934-947.
- Storm, B., Styczen, M., Clausen, T. 1990. Three-dimensional modeling of nitrate transport in a catchment. NPo rapport B-abstracts. Miljøstyrelsen. 223-240.
- Stucki, J.W., Komadel, P. og Wilkinson. 1987. Microbial reduction of structural iron in smectites. *Soil Science Society of America Journal* 51:1663-1665.
- Styczen, M., Thorsen, M., Refsgaard, A., Christiansen, J.S. og S. Hansen. 1999. Non-point pollution modelling at different scales and resolution based on MIKE SHE. Præsenteret på DHI software conference, juni 1999.
- Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. og Duijnsveld, W.H.M. (eds.) 2000. Redox. Fundamentals, processes and applications. Springer. 251 s.
- Sørensen, J. og L. Thorling. 1991. Stimulation by lepidocrocite (γ -FeOOH) of Fe(II)-dependent nitrite reduction. *Geochimica et Cosmochimical Acta* 55:1289-1294.
- Thöming, J. og Calmano, W. 2000. Applicability of single and sequential extractions for assessing the potential mobility of heavy metals in contaminated soils. I Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. og Duijnsveld, W.H.M. (eds.) 2000. Redox. Fundamentals, processes and applications. Springer. 251 s.
- Weber, K.A. 1999. Biologically-catalyzed nitrate-dependent oxidation of soil-phase Fe(II) compounds at circumneutral pH. I Abstracts with program from 1999 annual meeting & exposition, Geological Society of America, 25-28 oktober 199, Denver, Colorado, USA.

Wendland, F., Albert, H., Bach, M. og Schmidt, R. 1994. Potential nitrate pollution of groundwater in Germany: A supraregional differentiated model. *Environmental Geology* 24:1-6.