

Nitratreduktion

- jordens naturlige evne til at nedbryde nitrat

Af geolog ph.d. Lone Mossin¹, geolog Henrik Olesen¹, geolog Gunnar Larsen², og geolog Charlotte Greve². 1) Hedeselskabet Miljø og Energi A/S, Afd. for Grundvandsressourcer og 2) Fyns Amt, Miljø og Arealafdelingen, Grundvandskontoret.

Ved Kerteminde er Fyns Amt ved at udarbejde en indsatsplan for grundvandet. Derfor var det relevant at se på, hvor godt sedimenterne over og i grundvandsmagasinet kunne fjerne nedsivende nitrat, og hvor mange år sedimentet forventes at kunne beskytte grundvandsmagasinet.

Der er i disse år fokus på drikkevandets kvalitet og beskyttelse. Vores brug af bl.a. pesticider, olieprodukter og andre kemiske stoffer giver risiko for, at de siver ned til grundvandsmagasinerne og forurener vores drikkevand. Også ved intensiv brug af gødning på landbrugsarealer risikerer man, at overskydende gødning siver ned mod grundvandsmagasinerne, bl.a. som nitrat. Hvorvidt nedsivende nitrat forurener grundvandsmagasinet, afhænger af de geologiske, hydrologiske og ikke mindst geo-kemiske forhold i lagene i og over grundvandsmagasinet.

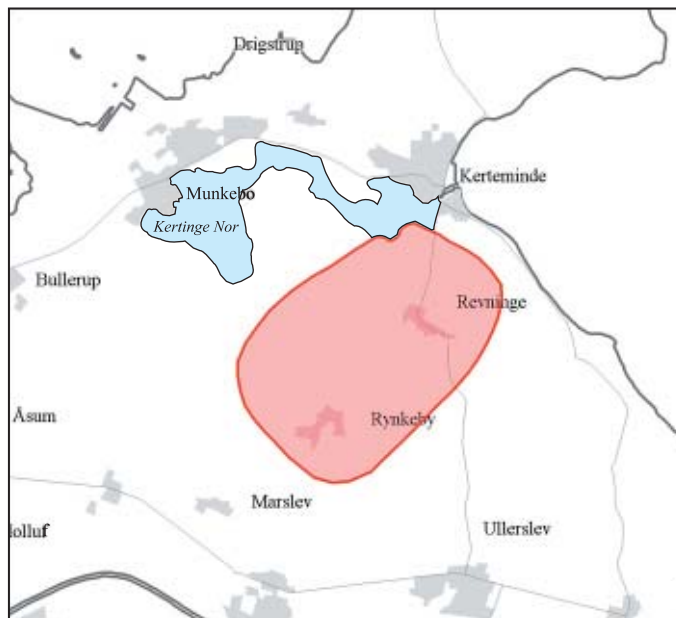
Det er derfor værd at se på de overvejelser og indledende undersøgelser, der ligger til grund for vurderingen af et områdes sårbarhed over for nedsivningen af nitrat fra overfladen.

Processerne bag nitratreduktion

Nitratreduktion foregår hovedsageligt ved, at aflejringeres indhold af tilgængeligt pyrit, organisk kulstof og ferrojern oxideres, så nitrat i nedsivende vand reduceres til frit kvælstof. Det finder sted i vandmættede, reducerede lag. Der foregår dog også nitratreduktion i den meget overfladenære del af den umættede zone, hvor bl.a. opløst organisk stof har afgørende betydning. Det skal understeges, at der reelt er tale om meget komplicerede mikrobielle og kemiske processer, som ikke er endeligt belyste.

Ud over den geokemiske sammensætning af et sediment, har størrelsen af de reaktive geokemiske komponenter også betydning. Fx har et stort pyritkorn en relativ lille overflade og er derfor meget lidt reaktivt, hvorimod et meget lille korn har

Området ved Kerteminde, hvor der er målt nitratreduktionskapacitet. Mod sydøst er området præget af en randmoræne, der fortsætter via Munketo til Fyns Hoved og Samsø. Mod nordøst er der en moræneflade. (Grafik: Christina Hoff, Fyns Amt)



en forholdsvis stor overflade, så det er derfor mere reaktivt.

Aflejringerens korntørrelsesfordeling har også betydning, idet den styrer gennemstrømningshastigheden til grundvandsmagasinet. En langsom gennemstrømning giver god tid til at opnå ligevægt mellem det nedsivende vand og aflejringerne. Dvs. at der sker en god udnyttelse af sedimentets evne til at reducere nitrat. En hurtig gennemstrømning fx i sandede aflejringer eller via sprækkesystemer i leraflejringer bevirker, at der ikke er meget tid til at udnytte aflejringerens nitratreducerende egenskaber. Konsekvensen er, at lerede aflejringer forventes at yde en god beskyttelse mod nitrat, men samtidig lader de ofte kun mindre vandmængder passere. I et område, hvor der umiddelbart er et godt lerdække, skal man være opmærksom på, om der er lokale sandlag, der når til jordoverfladen, de såkaldte sandvinduer. En stor del af grundvandsdannelsen vil ske gennem disse vinduer samtidig med, at det vand, der strømmer ned der, ikke vil have tilstrækkelig opholdstid til at udnytte aflejringerens beskyttelse mod nitrat.

Placering af boringer

Ved vurdering af et grundvandsmagasins sårbarhed over for nitrat er det vigtigt at kende både udbredelsen af grundvandsmagasinet og det grundvandsdannende opland, samt hvor hurtigt og hvilken vej van-

det strømmer fra overfladen til magasinet. Som vi skal se senere, skal man kende lagenes evne til at reducere nitrat både i magasinet, og hvor grundvandet dannes. Derfor skal der placeres undersøgelsesboringer i både de grundvandsdannende områder og i selve grundvandsmagasinet.

Kendskabet til magasinerne og de grundvandsdannende oplande vil typisk stamme fra kortlægning med geofysiske metoder, boringer, prøvepumpinger, pej-

Redox

Redox dækker over to processer, reduktion og oxidation, hvor der sker en udveksling af elektroner imellem det stof, der reduceres og det stof, der oxideres. Processerne kan foregå rent kemisk, men ofte kan bakterier spille en rolle.

Redoxgrænsen er det sted i et geologisk lag, hvor redoxprocesserne er nået til fra jordoverfladen. Grænsen vil typisk kunne ses som et farveskift i sedimentet. Over redoxgrænsen, hvor der hersker ilt-rige forhold, vil rødlige og gullige farver dominere. Under redoxgrænsen, hvor der er reducerende forhold og iltfrit, vil farverne typisk være grålige og sorte.

linger og lignende. Strømningsretninger kan man finde ud fra potentialekort, men især ud fra computersimuleringer af strømningsretninger, -veje og -hastigheder. Computeren bliver fodret med en tredimensionel model af lagene, samt data for nedbør, fordampning, vandføring i vandløb, oppumpning m.m.

Det må forventes, at efterhånden som man opnår større viden om de nitrat-reducerende processer og de forskellige sedimenters nitratreduktionskapacitet, vil placering af undersøgelsesboringer til udtagning af sedimentprøver kunne optimeres og sandsynligvis begrænses til områder, der synes åbenbart sårbare på grund af manglende beskyttende dæklag.

Valg af prøver

Under borearbejdet udtages prøver for hver meter, samt hvor der sker et skift i aflejringstype. Alle prøver fryses ned, indtil de skal analyseres. Herefter udvælges en repræsentativ prøve fra hver af de aflejringstyper, som det nedsivende vand passerer, inden det når grundvandsmagasinet samt en repræsentativ prøve fra selve grundvandsmagasinet. Det er vigtigt, at der udtages prøver over og under redoxgrænsen. Det er den grænse, som adskiller den iltede og den reducerede del af sedimenterne, og den ses typisk ved, at de iltede lag er rødfarvede, mens de reducerede er grå eller blålige. Grænsen kan ligge i dæklagene over grundvandsmagasinet eller i selve grundvandsmagasinet.

En vigtig forudsætning for at kunne anvende analyseresultaterne er, at prøven repræsenterer det geologiske lag, den er udtaget fra. Da en boring kun afslører det lodrette skift i materialetype, og ikke det vandrette, kan det dog være svært at vurdere, om en prøve er repræsentativ for et lag.

Analysemetoder

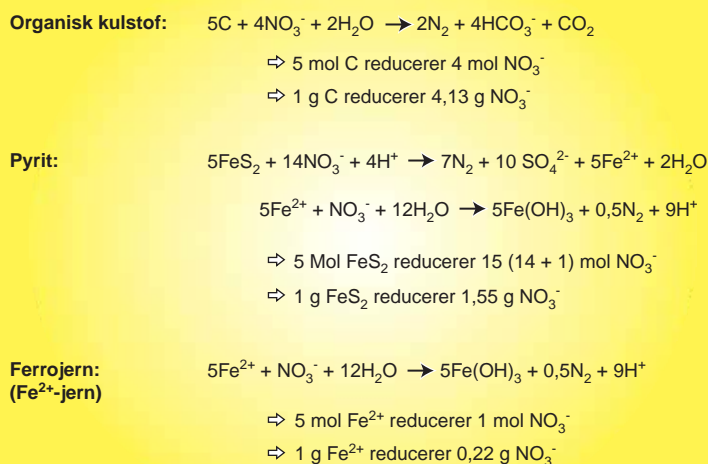
Miljøstyrelsen har angivet en metode til vurdering af den såkaldte reduktionskapacitet i jordlagene. Forskellen mellem indholdet af nitratreducerende stoffer i de reducerede og iltede sediment af samme type er et mål for nitratreduktionskapaciteten. Dvs. indholdet af de nitratreducerende stoffer pyrit, organisk kulstof og ferrojern i de iltede sediment opfattes som den del af stofferne, der reelt ikke er tilgængelig for nitratreduktion. Den tilgængelige nitratreduktionskapacitet, man beregner, er den maksimalt tilgængelige, da det er den del af nitratreduktionskapaciteten, der er forbrugt, siden laget blev aflejret. Det er dog trods alt et mere realistisk mål for reduktionskapaciteten, end hvis man bare bruger det totale indhold.

De tre relevante stoffer pyrit, organisk kulstof og ferrojern kan analyseres på flere måder, og her nævnes bare én metode for at give et indblik i, hvordan det kan gøres.

Indholdet af organisk kulstof kan analyseres ved afbrænding af prøven og opsam-

Nitratreduktion

Organisk kulstof, pyrit og ferrojern er de væsentlige stoffer der bidrager til nitratreduktionskapaciteten, og som knytter sig til sedimentet. Reduktionen af nitrat (NO_3^-) med de nævnte stoffer sker på følgende måde:



Som det ses af ligningerne, oxideres pyrit i to tempi. Først oxideres svovlet og dernæst jernet. Oxidation af ferrojern kan også forløbe, så der dannes ammoniak i stedet for frit kvælstof. Når nitratreduktionskapaciteten beregnes, skal man være opmærksom på, at det først er når iltten er reduceret væk, at det for alvor er nitraten, der reduceres. Dvs. nitratreduktion knytter sig primært til den reducerede del af den umættede zone.

ling af den frigivne mængde kulstof.

Nitratreduktionsbidraget fra organisk kulstof afhænger af reaktiviteten af det organiske materiale.

Pyritindholdet bestemmes ud fra måling af det ferrojern, som sidder i pyriten. Nitratreduktionsbidraget fra pyrit afhænger dog især af kornstørrelsen, da det styrer overfladearealet og dermed reaktiviteten.

Indholdet af ferrojern måles i en blanding af flussyre, svovlsyre og phenantrolin. Nitratreduktionsbidraget fra ferrojernet afhænger af, hvor hårdt ferrojernet er bundet i sedimentkornene.

Usikkerheder

Ved fastlæggelse af et områdes sårbarhed over for nitratbelastning er der visse usikkerheder. Først og fremmest er det som nævnt usikkert, om prøven er repræsentativ. En anden usikkerhed er, om borerne reelt er placeret, der hvor grundvandsdannelsen sker, eller om der er ikke-lokaliserede sandlommer, særligt opsprækkede dele af moræneler eller lignende, hvor hovedparten af grundvandsdannelsen faktisk sker.

Øget vandindvinding vil ændre nedsivningen til magasinet og dermed sandsynligvis sænke det nedsivende vands opholdstid i sedimenterne over grundvandsmagasinet. Derved mindskes den tid, der er til at opnå ligevægt, og den aktuelle reduktionskapacitet mindskes. Øget vandindvinding vil ofte også øge oxidationen i sedimenterne som følge af en vandspejlsænkning. Derved vil ilt "bruge af" reduktionskapaciteten og

mindskede muligheden for, at de reducerende stoffer i sedimenterne er tilgængelige for nitratreduktion fremover.

Hvis forskellen i indholdet af nitratreducerende stoffer over og under redoxgrænsen beregnes, vil man som nævnt få den tilgængelige mængde af de nitratreducerende stoffer. Men her skal man være opmærksom på, at den del, der er fjernet over redoxgrænsen, er fjernet af både ilt og nitrat, og at processerne har forløbet siden lagene blev aflejret. I Østjylland og på Øerne er det typisk sket for 18.000-

Også vandværkerne har brug for at lade idéerne gro

Gode idéer der udspringer af erfaring og ekspertise fører frem til frugtbare løsninger. Vand-Schmidt har specialiseret viden inden for:

- Vandforsyningsanlæg
- Brøndboring
- Ledningsanlæg
- Projektering/rådgivning
- Service

- ring og få gode råd og uforbindende tilbud



Vand-Schmidt a/s
 Jernbanegade 5 • 6070 Christiansfeld
 Tlf. 74 56 11 11 • Fax. 74 56 32 69



I Lundsgårds Klint syd for Kerteminde ses Kerteminde Mergelen, der udgør indsatsområdets fundament. Under det forreste væltede træ ses den gråblå mergel. Der indvindes ikke vand fra den faste mergel omkring Kerteminde, men længere sydpå mod Nyborg er mergelen så opsprækket, at der kan indvindes fra den. (Foto: Birgit Bjerre Laursen, Fyns Amt)

11.500 år siden. Dvs. at man i grundvandsbeskyttelsen arbejder med en ganske anden tidshorisont, ligesom ilt er bedre til at oxidere end nitrat, hvilket betyder, at oxidation med nitrat er mindre effektivt.

Ovenstående eksempler på usikkerheder viser sammen med en begrænset viden om de komplicerede mikrobielle og kemiske processer, der indgår i reduktion af nitrat, at beregninger af nitratreduktionskapaciteten skal bruges med omtanke. De beregnede værdier skal under alle omstændigheder vurderes sammen med de øvrige informationer om geologiske forhold i området. Hvor nitratreduktionskapaciteten bruges til tidlige estimater, skal der yderligere tages højde for usikkerheder på

sedimenternes hydrologiske egenskaber, som fx gennemstrømmeligheden og grundvandsdannelsens størrelse.

Erfaringer fra Kerteminde

I et område ved Kerteminde var det af interesse at undersøge nitratsårbarheden af nogle vigtige grundvandsmagasiner. Det skulle vurderes, hvor stor nitratbelastning aflejringerne i området kunne reducere. Derfor blev der i 2002 udført 5 borer, hvor der fra hver blev udtaget 3-4 prøver til analyser af nitratreduktionskapacitet.

Undersøelsesområdet er et morænelandskab, der i den nordlige del er en svagt kuperet moræneflade, og mod syd en række NV-SØ orienterede israndsbakker. Om-

kring israndsbakkerne er der som forventet stor geologisk variabilitet, og der er en del overfladenære sandaflejringer. Den primære grundvandsdannelse sker i den sydlige del af området, hvorfra grundvandet strømmer mod nordøst.

Områdets lagfølge består generelt øverst af to lag moræneler, der enkelte steder er adskilt af små sandlinser. Derunder er der et sandlag, som udgør områdets magasin. Under sandlaget er et lag moræneler, som hviler på Kerteminde-mergel fra Eocænperioden. De to øverste morænelag er sandsynligvis aflejret af Bælthavsfremstødet, mens det nederste er aflejret af gammelbaltiske Fremstød. Hele lagserien over Kerteminde-mergelen er således aflejret under den sidste istid, Weichsel-istiden.

Med udgangspunkt i metoden, hvor nitratreduktionskapaciteten vurderes ud fra forskellen i indholdet af nitratreducerende stoffer i den iltede og den reducerede del af sedimentet, kan det konstateres at indhold af organisk kulstof og ferrojern i dæklagene over grundvandsspejlet varierer betydeligt, mens pyritindholdet er mere konstant. Resultaterne ses i tabellen øverst på næste side. Ved hjælp af de kemiske ligninger for reduktion af nitrat, kan indholdet af de nitratreducerende stoffer omregnes til en reduktionskapacitet. Disse resultater ses i tabellen nederst på efterfølgende side.

Analyserne af dæklagene ved Kerteminde viser, at indholdet af ferrojern ikke

NYHED!

ES 10-64 Ny elektrodeselektor til Terrameter

NYHED!

Vibraloc vibrationsmåleinstrument

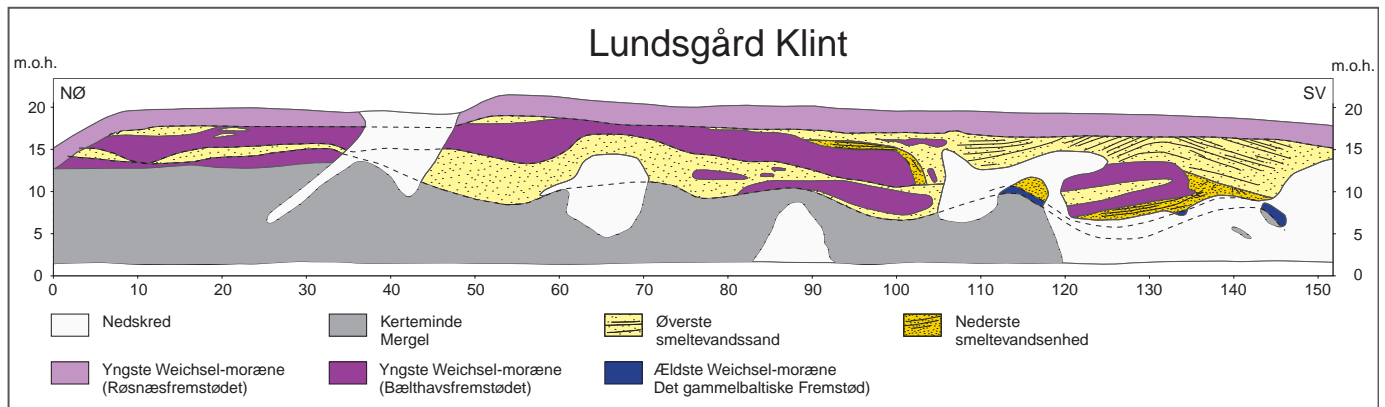
SAS 4000, SAS 1000, SAS LOG og LUND Imaging System, resistivitetssystem

WADI, VLF elektromagnetisk system, TERRALOC og RAS-24 seismograf RAMAC georadar

Dyno Nobel Danmark A/S

Telefon 43 45 15 38

Homepage www.dynonobel.dk



Lagene i området ved Kerteminde svarer nogenlunde til, hvad man kan se i Lundsgård Klint syd for Kerteminde by. Lagene er foldet af Nordøstfremstødet i sidste istid. (Grafik efter Henrik Bjørn (1991), her fra Gunnar Larsen (2001))

bidrager væsentligt til reduktionskapaciteten. I gennemsnit kan ferrojernet reducere 0,5 kg nitrat pr. m³ sediment. Bidraget fra pyrit er rimeligt konstant for alle borerne; ca. 5 kg nitrat/m³. Endelig er bidraget fra organisk kulstof meget varierende fra 2,5 til 19,0 kg nitrat/m³ sediment.

Den samlede nitratreduktionskapacitet varierer fra boring til boring fra en reduktionskapacitet på 8,1 til 24,2 kg nitrat pr. m³. Der er en gennemsnitlig reduktionskapacitet for alle borer omkring 17 kg nitrat pr. m³. Det er navnlig forskelle i det organiske indhold, der har afgørende betydning for spredningen på reduktionskapaciteterne.

Med en nitratbelastning på 100 mg/l, som er en typisk værdi for nedsivende vand fra dyrkede arealer og en grundvandsdannelse på 45 mm årligt belastes dæklagene med 0,0045 kg nitrat pr. m² pr. år. Med reduktionskapaciteter fra 8,1 til 24,2 kg nitrat pr. m³ kan det beregnes, at hver meter af morænelersdæklagene yder beskyttelse mod nedsivende nitrat i 1.800 til 5.400 år.

Såfremt beskyttelsen alene vurderes ud fra pyritindholdets reduktionskapacitet, der varierer fra 3,7 til 7,3 kg nitrat pr. m³ kan det beregnes, at hver meter af de reducerede morænelerslag yder beskyttelse mod nedsivende nitrat i 800 til 1.600 år.

Det skal understreges, at de tidlige overslag er gældende, såfremt al den målte reduktionskapacitet er reaktiv og tilgængelig for de nedsivende stoffer, og at tilstrømningen sker som jævn, lodret stemmelstrømning i lagene dvs. uden foretrukket strømretning, hvor vandbevægelsen er hurtig, ligesom det forudsættes, at tiden for den reaktionskinetiske ligevægt er lille i forhold til opholdstiden. Alle disse forudsætninger kan jo reelt ikke opfyldes. Det kan bl.a. diskuteres, hvorvidt opholdstiden er tilstrækkelig til, at det organiske stofs bidrag til reduktionskapaciteten udnyttes fuldt ud.

Der er heller ikke opstillet en endelig geologisk model for området ved Kerteminde, hvorpå der er foretaget strømning-beregninger, så strømningmønstret,

strømningshastigheder og opholdstider er endnu ikke afklaret tilfredsstillende.

Men alt i alt giver beregningerne indikationer på, at aflejringerne i Kertemindeområdet er effektive i forhold til nitratreduktion, således at grundvandsmagasinet er godt beskyttet mod nitratforurening.

En brugbar metode

En vurdering af et områdes sårbarhed overfor nitrat kræver således indsigt i de geologiske og hydrologiske forhold, men også i aflejringernes geokemiske forhold. Der er adskillige usikkerheder ved vurdering af aflejringernes evne til at reducere nitrat. Nogle vil kunne imødekommes ved at tilrettelægge undersøgelserne grundigt,

dvs. ved placering af borer og udvælgelse af prøver. Men en del usikkerhed er knyttet til ændringer i det geologiske materials sammensætning, som er en naturlig ting. Derfor skal alle relevante informationer om et områdes geologi inddrages ved sårbarhedsvurderingen.

Efterhånden som der gennemføres flere undersøgelser af nitratreduktionskapaciteten i forskellige danske sedimenter, bliver det forhåbentligt muligt at opnå en større forståelse af de komplicerede mikrobielle og kemiske processer. Det bliver måske muligt – alene ved en sammenligning af et givent sediment med sedimenter med kendt reduktionskapacitet – at vurdere nitratreduktionskapaciteten i et område. ■

| | Tilgængeligt kulstofindhold kg pr. m ³ | Tilgængeligt pyritindhold kg pr. m ³ | Tilgængeligt ferrojernet kg pr. m ³ |
|---------------|--|--|---|
| Bor. 137.901 | 2,3 | 2,4 | 1,8 |
| Bor. 137.906 | 3,3 | 4,7 | 4,5 |
| Bor. 137.907 | 0,6 | 3,2 | 2,7 |
| Bor. 146.2415 | 2,7 | 2,7 | 2,2 |
| Bor. 146.2416 | 4,6 | 3,2 | 1,1 |

Nitratreducerende stoffer i dæklagene, fra 5 borer ved Kerteminde. Værdierne er forskellen mellem indhold af stof i de oxiderede og i de reducerede lag. (Grafik: UVH)

| | Kulstofs reduktionskapacitet kg nitrat pr. m ³ | Pyrits reduktionskapacitet kg nitrat pr. m ³ | Ferrojernes reduktionskapacitet kg nitrat pr. m ³ |
|---------------|--|--|---|
| Bor. 137.901 | 9,5 | 3,7 | 0,4 |
| Bor. 137.906 | 13,6 | 7,3 | 1,0 |
| Bor. 137.907 | 2,5 | 5,0 | 0,6 |
| Bor. 146.2415 | 11,1 | 4,2 | 0,5 |
| Bor. 146.2416 | 19,0 | 5,0 | 0,2 |

Nitratreduktionskapacitet beregnet ud fra indhold af nitratreducerende stoffer, fra 5 borer ved Kerteminde. 1 kg kulstof reducerer 4,13 kg nitrat, 1 kg pyrit reducerer 1,55 kg nitrat, 1 kg ferrojern reducerer 0,22 kg nitrat. (Grafik: UVH)