

11. Geologi, geokemi, mineralogi og sorption af pesticider i unge lerholdige sedimenter

Vibeke Ernstsén (GEUS) og Per Rosenberg (GEUS)

11.1 Indledning

Undersøgelsen omfatter to lokaliteter på Sjælland, ved Gjorslev og Højstrup, og to lokaliteter i Jylland, ved henholdsvis Mammen og Grundfør. De sjællandske lokaliteter blev valgt som repræsentative for områder med unge, kalkholdige, morænelersaflejring over kalkholdige grundvandsmagasiner og de jyske lokaliteter blev valgt som repræsentative for områder med forholdsvis tynde morænelersaflejring. Det var således forventelig at de fire borer parvis ville repræsentere betydelige forskelle i en lang række egenskaber, herunder de kemiske og mineralogiske egenskaber, som ligeledes antages at have betydning for udbredelsen af pesticider og dermed deres udvaskelighed til underliggende grundvandsmagasiner.

11.2 Metode

På alle fire lokaliteter er der gennemført snegleboringer med indsamling af prøvemateriale til geologisk beskrivelse og til brug for fysiske, kemiske og mineralogiske analyser. Ved Højstrup gennemførtes en række supplerende borer til brug for en mere uddybende beskrivelse af de geologiske - og redoxmæssige forhold på en moræneflade.

Efter hjemkomsten til laboratoriet blev sedimentprøver behandlet i henhold til de planlagte analyser og således blev noget materiale lufttørret mens andet blev opbevaret i køleskab indtil brug.

En række analyser er gennemført i henhold til de metoder der findes beskrevet i KUPA rapport nr. 2 (Barlebo, 2002). Anvendte metode der ikke findes i rapporten beskrives kort i det følgende. Indholdet af fosfor i jordprøverne er ekstraheret med 0,2 N svovlsyre (H_2SO_4) hvorefter indholdet er bestemt fotometrisk (Plantedirektoratet, 1994). Kationombytningskapaciteten (CEC) er bestemt som beskrevet af Sumner og Miller (1996) idet der dog er titreret med 0,01 M HCl i stedet for en 0,01 M kaliumdiiodat-opløsning ($KH(IO_3)_2$). Ombytteligt ferrojern bestemt på naturfugtige prøver efter ekstraktion med en 3 % aluminiumchloridopløsning (Lind og Pedersen, 1976), Fe(II) er bestemt på naturfugtige prøver og Fe-total er bestemt på lufttør prøve, begge ved en fotokemisk metode under brug af 1,10 phenantrolin (Komadel og Stucki, 1988), det totale kvælstof indhold er bestemt på en LECO CHN 2000, indholdet af kalk ($CaCO_3$) er beregnet ved forskellen mellem det totale indhold af kulstof og indholdet af organisk kulstof og porestørrelsesfordelingen er efter måling med brug af N_2 på et Coulter™ Sa3100™ beregnet efter BJH metoden (Gregg og Sing, 1982). Til bestemmelse af lermineralsammensætningen i lerfraktionen ($< 2 \mu m$) blev fraktionen $< 30 \mu m$ ved gravitation separeret fra resten af prøven, efter at prøven forudgående var blevet behandlet

med ammonium acetat, pH 5, til fjernelse af kalk. Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$ blev efter adskillelse fra fraktionen $< 30 \mu\text{m}$ ved brug af partikelcentrifuge, mættet med natrium og efterfølgende vasket fri for salte ved brug af ethanol og lufttørret.

Fra den lufttørre prøve blev der fremstillet 4 præparater, med følgende egenskaber 1) magnesiummættet og lufttør, 2) magnesiummættet under tilsætning af glycerol, 3) kalium mættet og lufttør og 4) kaliummættet og opvarmet til $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

11.3 Resultater fra Gjorslev lokaliteten

11.3.1 Geologi og redoxforhold

I det vestlige hjørne af forsøgsparcellen ved Porsehuset, tilhørende Gjorslevs Gods, gennemførtes en snegleboring ned til 10 meter under terræn. Boringen (DGU arkivnr. 218.1876) består af sandet og svagt gruset moræneler ned til 9 meter under terræn hvorefter blødt, slammert bryozokalk af Danien alder fortsætter ned til bunden af boringen, figur 11.1. I følge den geologiske beskrivelse fremstår de øverste 3.5 meter er ved gulbrune og olivenbrune farver, hvorefter følger mørk gråbrun farve ned til 4.5 meter under terræn hvorefter resten af morænelers-laget beskrives som værende med mørkegrå farve. Den efterfølgende bryozokalk er ligeledes reduceret men fremstår grundet det høje indhold af kalk med en hvidgrå farve. I henhold til notater gjort i forbindelse med feltarbejdet er det imidlertid muligt at stedfæste redoxgrænsen mere præcist til 4.0 meter under terræn, idet der ved redoxgrænsen, på overgangen mellem det iltede og reducerede moræneler, forekom stærkt rødfarvede flader. I henhold til den geologiske beskrivelse er den øverste meter kalkfri, hvorefter resten af boringen fremstår stærkt kalkholdige.

11.3.2 Fysiske egenskaber

Kornstørrelsessammensætningen viser at indholdet af ler + silt varierer mellem 48 og 58 % indenfor de øverste 4 meter, hvorefter indholdet stiger svagt til mellem 62 og 65 % i de næste 3 meter, hvor indholdet falder til 52-53 %, figur 11.3. Indholdet af fint sand er omkring 25 % i den iltede, kalkfrie zone, hvorefter det aftager til omkring 21 % i resten af profilen. Mængden af mellem- og groft sand er 41-42 % i den iltede, kalkfrie zone, hvorefter det aftager og udgør omkring 35 % i den iltede og kalkholdige zone, hvorefter indeholdet i den reducerede zone varierer mellem 29 og 35 %. CEC-værdien opmår maksimale værdier (14 cmol kg^{-1}) i den iltede og kalkfrie zone, hvorefter værdien aftager gradvist ned gennem profilen til omkring 4 cmol kg^{-1} i den nedre del af den reducerede zone, hvor indholdet af kalk stiger, figur 11.4.

Det specifikke overfladeareal, der påvirkes af prøvens kornstørrelsessammensætning og mineralogiske egenskaber, er $2.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i pløjelaget hvor det forholdsvis høje indhold af organisk stof bevirker en sammenkitning af partiklerne, men stiger i de dybere dele af profilen ned til 7 meter til $11-13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ned til 7 meter, hvor overfladearealet aftager til kun $2.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i bryozokalken.

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 218.1894

Borested : Gjorslevej, Gjorslev Gods, Holtug
4660 Store-Heddinge
KUPA projekt. Ingen borerapport

Kommune : Stevns
Amt : Storstrøm

Boringsdato : 14/10 2002

Boringsdybde : 10 meter

Terrænkote : 27 meter o. DNN

Brøndbore : H. Brøker I/S, Holbæk

Prøver

MOB-nr :

- **modtaget** : 14/10 2002 **antal** : 19

BB-journr :

- **beskrevet** : 6/3 2003 **af** : TC

BB-bornr :

- **antal gemt** : 0

Formål : Undersøg./videnskab

Kortblad : 1512 INØ

Datum : ED50

Anvendelse : Sløjfet/opgivet bor

UTM-zone : 32

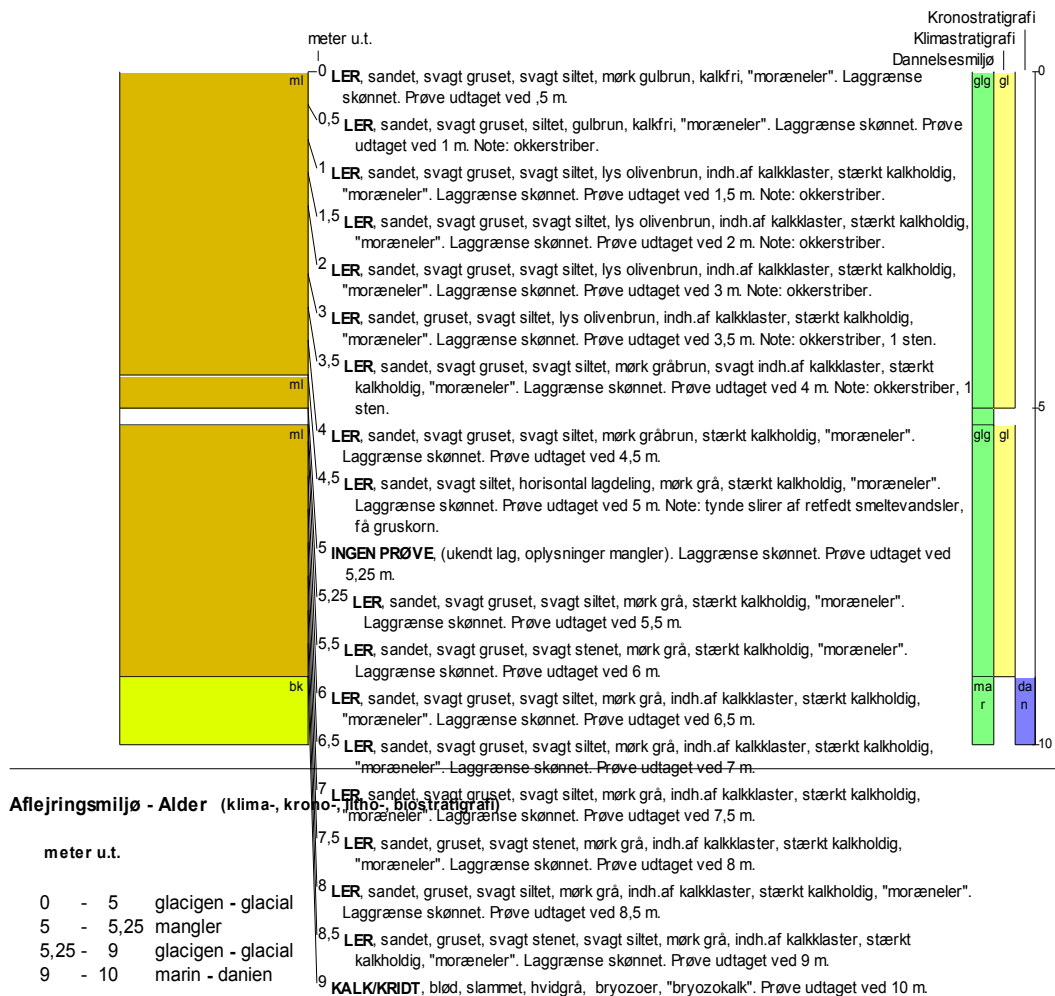
Koordinatkilde : GEUS

Boremethode :

UTM-koord. : 715323, 6139050

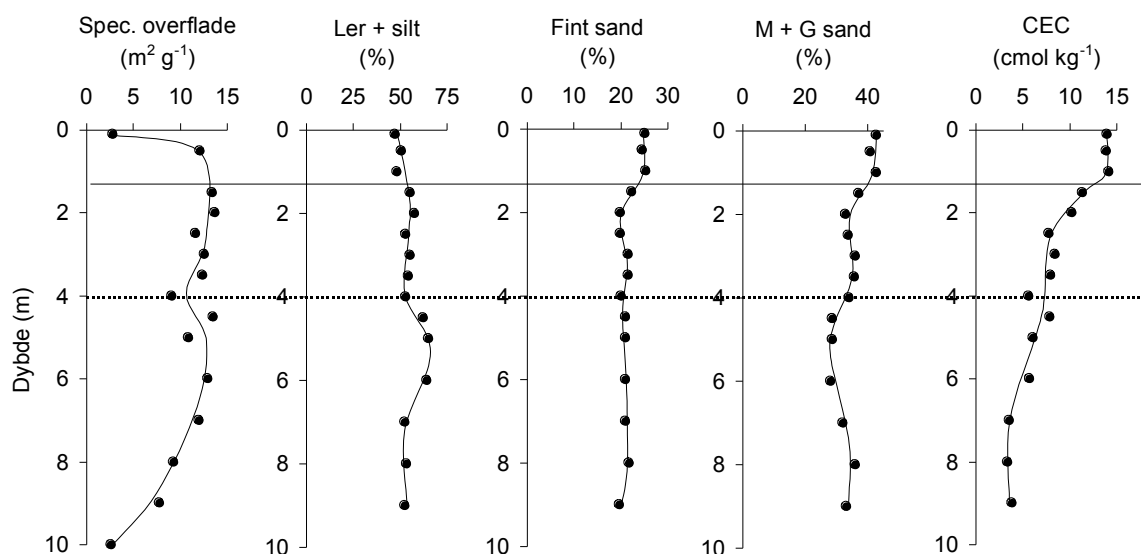
Koordinatmetode : KMS digitale kort

Notater : Bill Harrar var projektleder

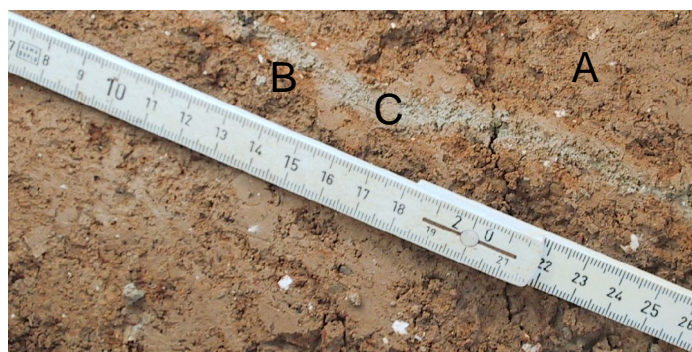


Figur 11.1. Geologiske forhold ved Gjorslev (DGU arkivnr. 218.1894).

Supplerende målinger af mikroformer i den brunfarvede matrix er ligeledes gennemført. Resultaterne gav et specifikt overfladeareal på $6.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for materiale fra overfladen af en bioporer (ormegang) i 50-80 cm dybde. Målinger af materiale fra en gråfarvet makropore samt det omgivende areal, figur 11.3, viste et specifikt overfladeareal på $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for den grå zone, $17\text{-}21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for den tilstødende jern-berigede smalle zone og $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for den tilstødende matrix. Det specifikke overfladeareal af en kraftigt rødfarvet sprækkeoverflade og den smalle overgangs zone til den reducerede ler ved redoxgrænsen var henholdsvis 22 og $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Figur 11.2. Specifikt overfladeareal, ler+silt, fint sand, mellem (M) + groft (G) sand og CEC ved Gjorslev.



Figur 11.3. Iltet moræneler (A) med gråfarvet sprække (C) og jernberiget rand (B) i 2.1 meters dybde ved Gjorslev.

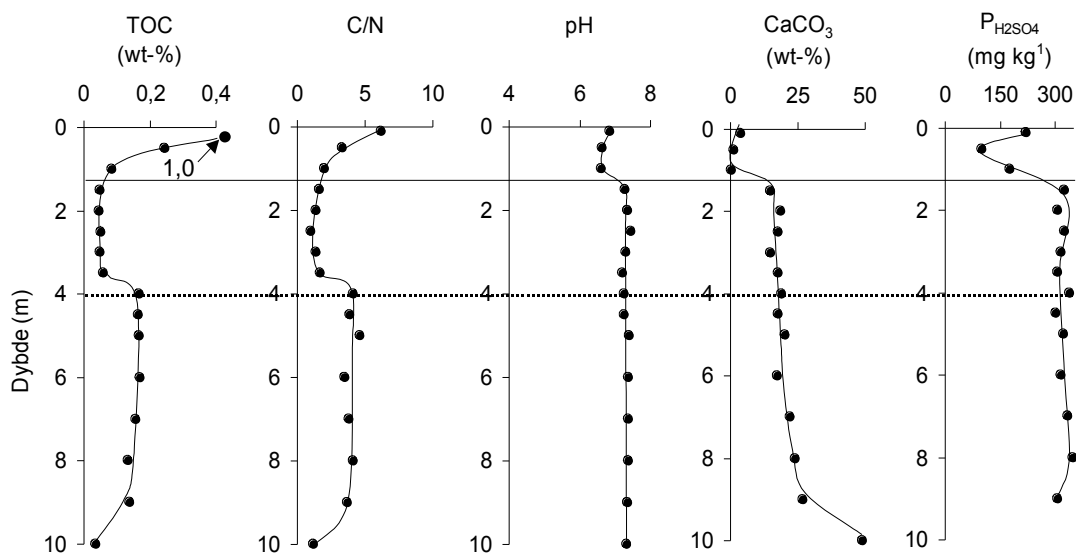
11.3.3 Kemiske egenskaber

Som allerede nævnt fremstår sedimenterne kalkfrie ned til 1 meters dybde, hvorefter indholdet af kalk stiger markant til 15 %, beregnet som CaCO_3 , figur 11.4. Indholdet er svagt stigende ned gennem den iltede og den reducerede zone og når op på 27 % i bunden af den reducerede zone, hvorefter indholdet stiger til 49 % i den efterfølgende bryozokalk. Et lille indhold af kalk svarende til 4 % CaCO_3 i pløjelaget skyldes tilførsel af jordbrugskalk.

Forbruget af kalk i den øverste meter betyder at $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ -værdierne her er målt til mellem 6.6. og 6.9, hvorefter pH-værdien stiger til mellem 7.3.og 7.4 i de efterfølgende kalkholdige sedimenter, figur 11.4.

Indholdet af fosfor er 220 mg P kg^{-1} i pløjelaget, hvorefter det aftager til $100\text{-}175 \text{ mg P kg}^{-1}$ i den iltede og kalkfrie zone, hvorefter indholdet stiger til mellem 304 og 367 mg P kg^{-1} .

Iltningen af de oprindeligt reducerede sedimenter har bl.a. betydet ændringer i fordelingen af forskellige jernpuljer, figur 11.5. Således er indholdet af ombytteligt ferrojern lavt i den iltede zone ($< 10 \text{ mg Fe kg}^{-1}$), hvorefter indholdet ses tiltage ned gennem zonen og når i den nedre del til et niveau svarende til det for den reducerede zone ($33\text{-}40 \text{ mg Fe kg}^{-1}$). I den efterfølgende bryozokalk aftager indholdet af ombytteligt ferrojern markant til 13 mg Fe kg^{-1} .



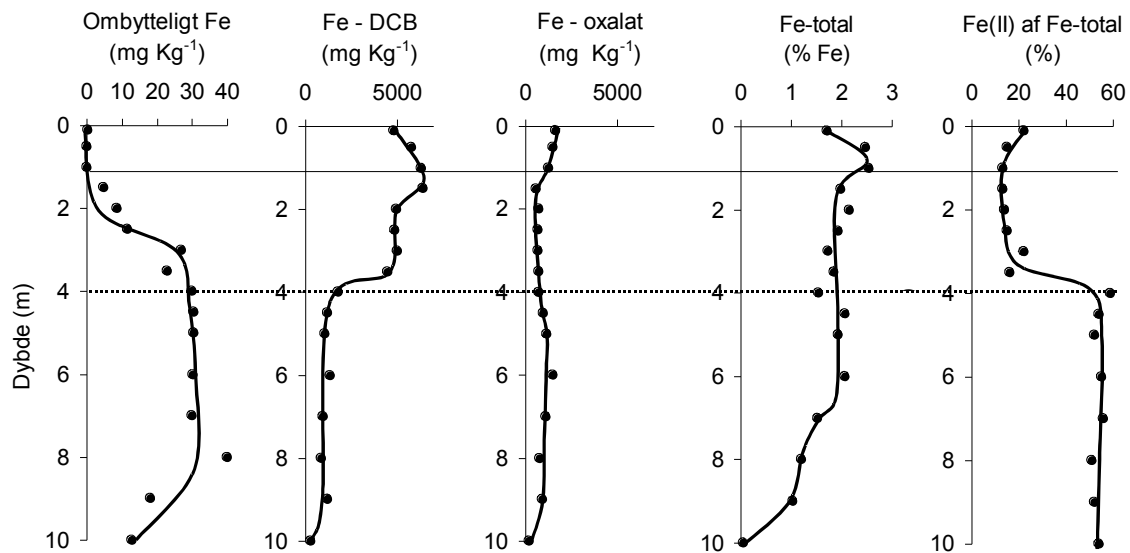
Figur 11.4. TOC, C/N, pH (målt i CaCl_2) og kalk (beregnet som CaCO_3) og fosfor (ekstraheret med svovlsyre) ved Gjorslev.

Iltningen af sedimentet har betydet en markant stigning i det samlede indhold af frie jernoxider, her udtrykt ved Fe_{DCB} , figur 11.5. I den iltede zone stiger indholdet fra $4800 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i pløjelaget til $6400 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i 1.5 meter hvorefter det ligger på omkring $5000 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i resten af den iltede zone. Indholdet aftager markant ved overgangen til den reducerede zone, der typisk indeholder omkring $1000 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i moræneleren og $300 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i bryozokalken. Mængden af $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ er svagt forøget i den iltede kalkfrie zone, hvor indholdet er målt til $1300\text{-}1600 \text{ mg Fe kg}^{-1}$, hvorefter indholdet varierer omkring $1000 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i resten af

profilen, med undtagelse af bryozokalken hvor indholdet er 180 Fe kg^{-1} . I sedimenter med kun ringe indhold af organisk stof antages Fe_{DCB} primært at inkludere krystallinske og amorf jernoxider, mens $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ normalt omfatter mængden af amorf jernoxider. Med den viste fordeling af de her to nævnte jernformer synes iltingen primært at afstedkomme en stigning i mængden af krystallinske jernoxider. Supplerende målinger af Fe_{DCB} for sprækker som vist i figur ? gav et indhold på $3900 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ for matrix, $9100 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ for den rødfarvede sprækkerand og $980 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ for den gråfarvede sprække. For de tilsvarende miljøer var indholdet af $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ henholdsvis $580 \text{ mg Fe kg}^{-1}$, $1300 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ og $200 \text{ mg Fe kg}^{-1}$.

Det totale indhold af jern (Fe-total) forekommer ikke nævneværdigt påvirket af iltingen, hvorfor den forøgede mængde Fe_{DCB} må være frigivet fra andre jernpuljer i sedimenterne. Fe-total er under 2 % Fe i den øverste meter, hvorefter indeholdet stiger til over 2.5 % i den næste 1.5 meter for dernæst at aftage til omkring 1.8 % i laget ned til 7 meter, hvor indholdet aftager yderligere til 1-1.2 % i resten af moræneleren og til 0.1 % Fe i bryozokalken. Det aftagende indhold af Fe-total med tiltagende dybde knytter sig til de mineralogiske ændringer i den del af den reducerede zone, med stadig færre ler- og silt-partikler samt stigende kalkindhold.

Iltingen af sedimenterne har foruden tilvæksten i frie jernoxider resulteret i et betydet fald i andelen af ferrojern (Fe(II)), figur 11.5. Således udgør Fe(II) 22 % i pløjelaget, 12-15 % i resten af den iltede zone og under redoxgrænsen typisk 52-55 %.



Figur 11.5. Ombytteligt ferrojern (Fe), jernoxider (Fe_{DCB} og $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$), total indhold af jern (Fe-total) og andele af ferrojern (Fe(II) af Fe-total) ved Gjorslev.

11.3.4 Mineralogiske egenskaber

Pløjelaget har et indhold af organisk stof svarende til 1 % C, figur 11.4. Herefter aftager indholdet markant til 0,09 % C indenfor den øverste meter (rodzonen) og forbliver herefter stort set uændret på ca. 0.05 % C ned til redoxgrænsen, hvor indholdet stiger til omkring 0.17 % C, for atter at aftage til 0.04 % C i bryozokalken. På baggrund af samtidige målinger af det totale indhold af kvælstof er C/N forholdet beregnet til 6 i pløjelaget, hvorefter det aftager til 2 i 1 meters dybde, hvorefter den forbliver konstant ned til redoxgrænsen hvor C/N forholdet stiger til mellem 4 og 5. Dette niveau holder sig ned gennem den reducerede moræneler. C/N forholdet aftager til 1 i den underliggende bryozokalk.

Sedimenterne på Gjorslev lokaliteten består således overvejende af mineralske partikler, der varierer i sammensætning med dybden. Den geologiske beskrivelse og resultaterne af de forskellige analyser viser at profilet umiddelbart lader sig inddele i 3 geokemiske zoner bestemt ved fordelingen af kalk, jernoxider og reducerende stoffer. Den øverste zone er kalkfri og iltet og findes udbredt ned til en meter under terræn, hvorefter følger en kalkholdig og iltet zone ned til fire meter under terræn som ved sin nedre begrænsning markerer redoxgrænsen og dermed overgangen til den tredje zone med kalkholdige og reducerede sedimenter.

Supplerende undersøgelser af den mineralogiske sammensætning af prøver udtaget i henholdsvis 1 meter, 3 meter og 7 meter viser her en dominans af kvarts. Dertil kommer varierende mængder af bl.a. feltspat, glimmer og biotit samt lermineraller og som allerede nævnt desuden jernoxider og kalk. Sammensætningen af lermineraller er i 1 meters dybde domineret af smectit samt et betydeligt indhold af veksellagsmineralet illit-smectit og mindre mængder vermikulit, illit og kaolinit. I 3 og 7 meter aftager mængden af smectit til omkring det halve af det i 1 meters dybde, og findes nu i nogenlunde tilsvarende mængder som for illit-smectit eller illit. Desuden findes mindre mængder vermikulit og kaolinit og for den reducerede zone også små mængder af chlorit.

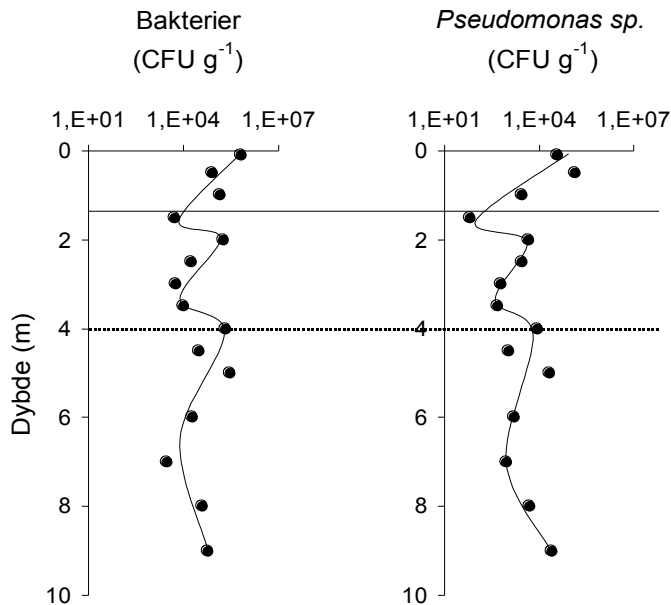
11.3.5 Mikrobiologiske undersøgelser

Indhold og fordeling af såvel total dyrkbare bakterier og antallet af *Pseudomonas* sp. fremgår af figur 11.6. Antallet af dyrkbare bakterier er størst i pløjelaget med $6 \cdot 10^5$ CFU g^{-1} , hvorefter antallet aftager og varierer uregelmæssigt med dybden, omkring $2 \cdot 10^4$ CFU g^{-1} . Det største antal *Pseudomonas* sp. er målt i pløjelaget ($4 \cdot 10^4$ CFU g^{-1}), hvorefter et aftagende og varierende antal er typisk for resten af profilet (omkring 10^3 CFU g^{-1}). Den fundne variationen med dybden for såvel det totale antal dyrkbare bakterier og antallet af *Pseudomonas* sp. udviser en høj grad af overensstemmelse.

11.3.6 Sorption af pesticider

Sorptionen af de tre pesticider, MCPA, metribuzin og glyphosat samt omdannelsesproduktet methyltriazinamin (fra tribenuronmethyl) er vist ved tilhørende k_d -værdier i figur 11.7. Sorptionen af MCPA er forholdsvis høj (k_d : 0.8) i pløjelaget hvorefter den aftager ned gennem rodzonen til 0.1, hvorefter den holder sig konstant gennem resten af den iltede zo-

ne. I en snæver zone umiddelbart under redoxgrænsen stiger sorptionen markant (k_d : 0.6), hvorefter sorptionen atter aftager i den reducerede moræneler, om end til et højere niveau end målt for den iltede moræneler (k_d : 0.4). I bryozokalken er sorptionen af MCPA bestemt ved en k_d -værdi på 0.2.



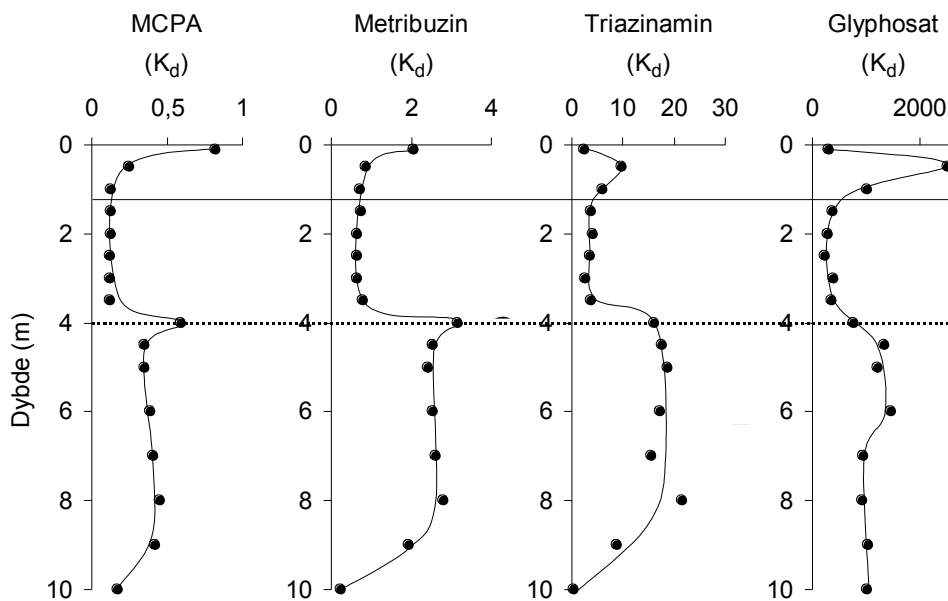
Figur 11.6. Totale antal dyrkbare bakterier og antal *Pseudomonas sp.* ved Gjørlev.

Sorptionen af metribuzin minder i forløbet meget om det der netop er beskrevet for MCPA, idet dog niveauet for sorption er højere, figur 11.7. Således blev sorptionen af metribuzin målt til en K_d på 2,1 i pløjelaget, hvorefter sorptionen aftog til en k_d -værdi på omkring 0.7 i resten af den iltede zone. K_d -værdien stiger til 3.2 umiddelbart under redoxgrænsen, for atter at aftage til omkring 2.5 i den resterende del af den reducerede zone. I bryozokalken er k_d -værdien 0.2.

I modsætning til MCPA og metribuzin er sorptionen af methyltriazinamin lavere i pløjelaget end i resten af den iltede zone. I pløjelaget er k_d -værdien målt til 2, hvorefter k_d -værdien stiger til 9 i den del af den iltede zone med høje indhold af frie jernoxider, for atter at aftage til omkring 4 i den dybere del af den iltede zone. Under redoxgrænsen stiger sorptionen med en K_d -værdi på omkring 17. I den dybe kalkholdige del af morænelerslaget begynder sorptionen at aftage (K_d : 9) for at blive 0.3 i bryozokalken.

Sorptionen af glyphosat minder i forløbet om den der netop er skitseret for methyltriazinamin, men de målte k_d -værdier dog er markant højere. k_d -værdien for glyphosat er 300 i pløjelaget hvorefter den stiger til 2500 i 0.5 meters dybde, hvorefter den aftager til omkring 300 i den resterende del af den iltede zone, hvorefter den stiger til 1300 i den øvre del af den reducerede zonen, hvor indholdet af kalk varierer mellem 17 og 20 % CaCO_3 . Ved hø-

jere indhold af kalk, som i den resterende del af den reducerede zone og i bryozokalken, er K_d -værdien omkring 1000.



Figur 11.7. K_d -værdier for MCPA, metribuzin, methyltriazinamin og glyphosat ved Gjørsløv.

11.4 Resultater fra Højstrup lokaliteten

11.4.1 Geologi og redoxforhold

Ved Højstrup er geologien og redoxudviklingen beskrevet i fem boreriger placeret langs en øst-vest orienteret profilinie med en samlet længde på 700 meter, figur 11.8. Linien udgør en del af linien nummereret -4, langs hvilken der også blev foretaget geofysisk kortlægning (se bilag 4). Den vestligste af borerigerne, HSI, (DGU arkivnr. 218.1876) er ni meter dyb, figur 11.9. Beskrivelsen af sedimentprøver fra borerigen viser siltet, sandet og svagt gruset moræneler ned til 8 meter under terræn, efterfulgt af 0.5 meter blød, slammet bryozokalk og yderligere 0.5 meter med lokal moræneler med klumper af kalk. Profilet viser iltede, brunlige farver ned til 3.5 meters dybde hvorefter resten af profilet er reduceret, med grålige farvenuancer. Det oprindelige kalkindhold forbrugt i den øverste meter og herunder fremstår sedimenterne kalkholdige. Koten for stedet er bestemt til 11.6 meter.

Borerigen HSII (DGU arkivnr. 218.1890), der er placeret 300 øst for boring HSI, er 4 meter dyb, figur 11.10. Under muldlaget, følger ret fed moræneler med til 1 meter under terræn, hvorefter sandet, siltet og svagt gruset moræneler bliver almindelig ned til 3.5 meter under terræn, hvor smeltevandsler udgør den sidste 0.5 meter af borerigen. Skiftet fra iltede, brunlige farvenuancer til reducerede grå farve falder her sammen med skiftet fra moræneler til smeltevandsler. Den øverste meter fremstår kalkfri, hvorefter følger kalkholdige sediment. Koten for stedet er bestemt til 11.5 meter.



Figur 11.8. Serie af borerer ved Højstrup. Bemærk venligst at boring DGU arkivnr. 218.1879 er den filtersatte boring svarende til boring DGU arkivnr. 218.1876, hvorfra prøverne til den geologiske beskrivelse er udtaget.

Boring HSIII (DGU arkivnr. 218.1891) er placeret 500 meter øst for boring SHI. Boringen, der er gennemført til 3 meter under terræn, viser øverst et muldlag efterfulgt af sandet, svagt siltet moræneler. Kalkfrie sedimenter forekommer ned til 1 meter under terræn og redoxgrænsen findes i 2.5 meters dybde. Koten for stedet er bestemt til 10.3 meter, figur 11.11.

Boring HSIV (DGU arkivnr. 218.1892) findes 575 meter øst for HSI. Boringen blev udført til 8.2 meters dybde, figur 11.12. Under muldlaget findes sandet, svagt siltet, moræneler ned til 4 meter, herefter følger et indslag af blød, slammet bryozokalk ned til 6.4 meter hvor sandet, siltet moræneler atter bliver almindeligt ned til 8,1 meter, kun afbrudt af et 0.2 meter tykt lag af bryozokalk. Morænelerslaget ned til 4 meter er beskrevet ved iltede, brunlige farvenuancer, hvorefter reducerede grå farvenuancer bliver herskende. Notater foretaget under feltarbejdet viser dog at redoxgrænsen er beskrevet i 3 meter under terræn. Muldlaget er beskrevet som værende kalkfrit mens resten af profilet er beskrevet som kalkholdigt. Koten for stedet er bestemt til 10.3 meter.

Den femte boring, HSV (DGU arkivnr. 218.1893), er lokaliseret 700 meter øst for HSI, figur 11.13. Boringen der er 4 meter dyb viser under muldlaget sandet, svagt siltet moræneler. Redoxgrænsen er beliggende i 2 meters dybde, dog viser feltobservationer at redoxgrænsen nærmere er beliggende i 2.6 meter under terræn. Kalkholdige sedimenter findes fra 0.25 cm dybde. Koten for stedet er bestemt til 10.9 meter.

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 218. 1876

Borested : Ca. 60m S for Vissemosevej 20, Lyderslev
4660 Store-Heddinge
200m V for Orrehøjhus, Højstrup I

Kommune : Stevns
Amt : Storstrøm

Boringsdato : 14/11 2002

Boringsdybde : 9 meter

Terrænkote : 11,58 meter o. DNN

Brøndbore : H. Brøker I/S , Holbæk
MOB-nr :
BB-journr : 189-02
BB-bornr : H7

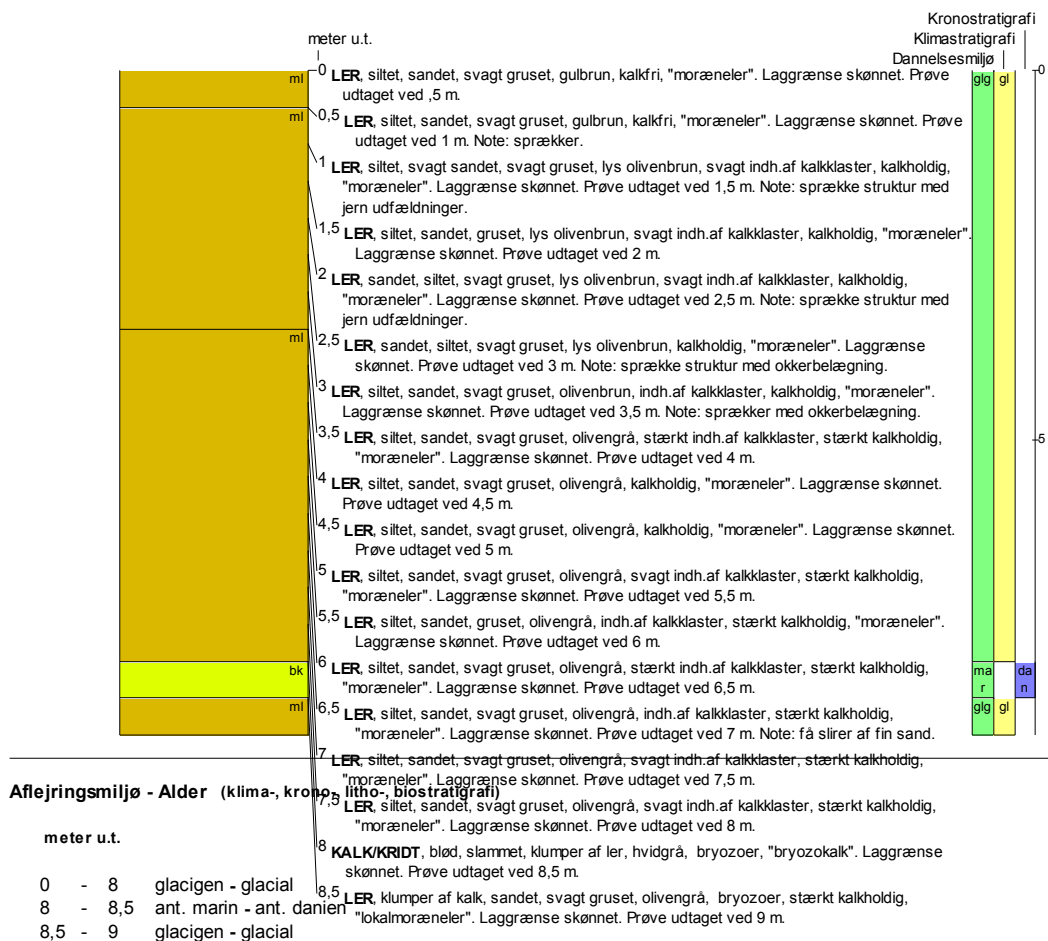
Prøver
- modtaget : 27/11 2002 **antal** : 18
- beskrevet : 7/3 2003 **af** : TC/G
- antal gemt : 0

Formål : Undersøg./videnskab
Anvendelse :
Boremethode : Snegleboring

Kortblad : 1512 ISV
UTM-zone : 32
UTM-koord. : 711196, 6128629

Datum : ED50
Koordinatkilde : Brøndbore
Koordinatmethode : KMS digitale kort

Notater : G= Ditte L Petersen, specialestuderende i geologi, KU



Figur 11.9. Geologiske forhold ved Højstrup I (DGU arkivnr. 218.1876).

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 218. 1890

Borested : Vissemosevej 20, Gevnø
4673 Rødvig Stevns
KUPA projekt. Ingen borerapport, Højstrup II

Kommune : Stevns
Amt : Storstrøm

Boringsdato : 15/10 2002

Boringsdybde : 4 meter

Terrænkote : 11,52 meter o. DNN

Brøndborer : H. Brøker I/S , Holbæk
MOB-nr :
BB-journr :
BB-bornr : 2

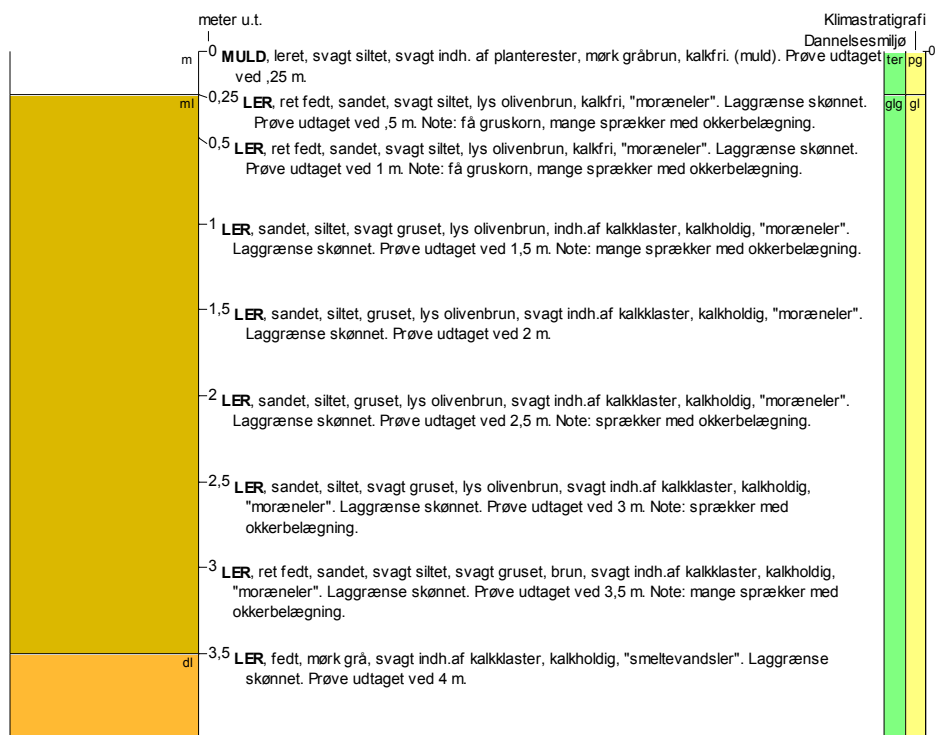
Prøver
- modtaget : 15/10 2002 **antal** : 9
- beskrevet : 6/3 2003 **af** : TC
- antal gemt : 0

Formål : Undersøg./videnskab
Anvendelse : Sløjfet/opgivet bor
Boremetode :

Kortblad : 1512 ISV
UTM-zone : 32
UTM-koord. : 711493, 6128670

Datum : ED50
Koordinatkilde : GEUS
Koordinatmetode : GPS

Notater : Bill Harrar var projektleder


Aflejringsmiljø - Alder (klima-, krono-, litho-, biostratigrafi)

meter u.t.

0 - 0,25 terrigen - postglacial
0,25 - 4 glacigen - glacial

Figur 11.10. Geologiske forhold ved Højstrup, HSII (DGU arkivnr. 218.1890).

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 218. 1891

Borested : Vissemosevej 20, Gevnø
4673 Rødvig Stevns
KUPA projekt. Ingen borerapport, Højstrup III

Kommune : Stevns
Amt : Storstrøm

Boringsdato : 15/10 2002

Boringsdybde : 3 meter

Terrænkote : 10,3 meter o. DNN

Brøndbore : H. Brøker I/S , Holbæk
MOB-nr :
BB-journr :
BB-bornr : 3

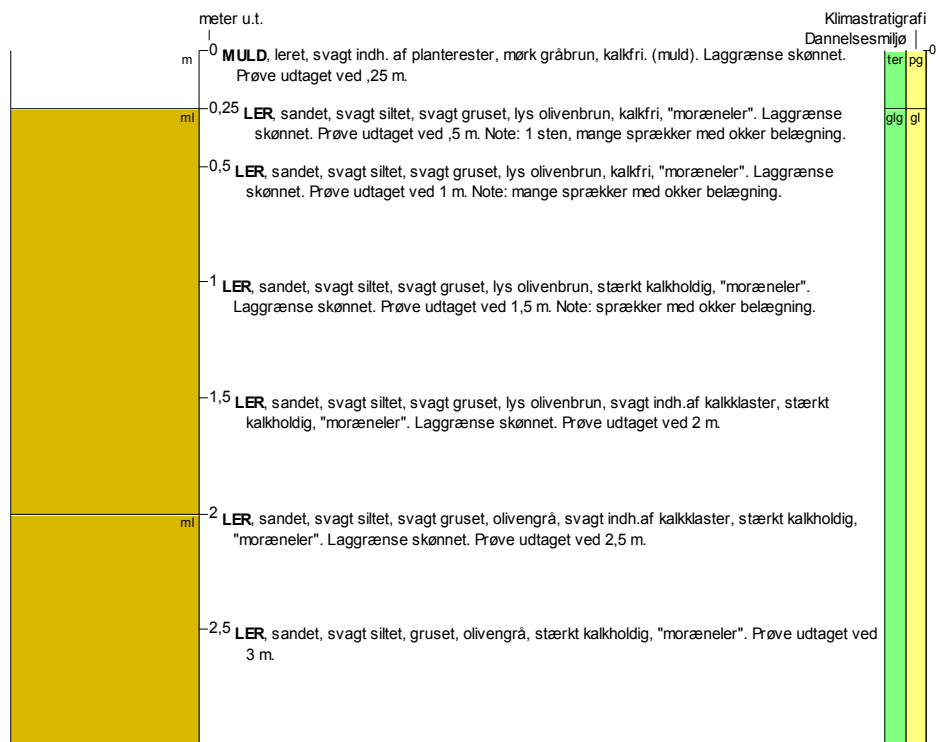
Prøver
- **modtaget** : 16/10 2002 **antal** : 7
- **beskrevet** : 7/3 2003 **af** : TC
- **antal gemt** : 0

Formål : Undersøg./videnskab
Anvendelse : Sløjfet/opgivet bor
Boremetode :

Kortblad : 1512 ISV
UTM-zone : 32
UTM-koord. : 711691, 6128698

Datum : ED50
Koordinatkilde : GEUS
Koordinatmetode : GPS

Notater : Bill Harrar var projektleder


Aflejringsmiljø - Alder (klima-, krono-, litho-, biostratigrafi)

meter u.t.

0 - 0,25 terrigen - postglacial
0,25 - 3 glacigen - glacial

Figur 11.11. Geologiske forhold ved Højstrup, HSIII (DGU arkivnr. 218.1891).

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 218. 1892

Borested : Vissemosevej 20, Gevnø
4673 Rødvig Stevns
KUPA projekt. Ingen borerapport, Højstrup IV

Kommune : Stevns
Amt : Storstrøm

Boringsdato : 15/10 2002

Boringsdybde : 8,2 meter

Terrænkote : 10,27 meter o. DNN

Brøndbore : H. Brøker I/S , Holbæk
MOB-nr :
BB-journr :
BB-bornr : 4

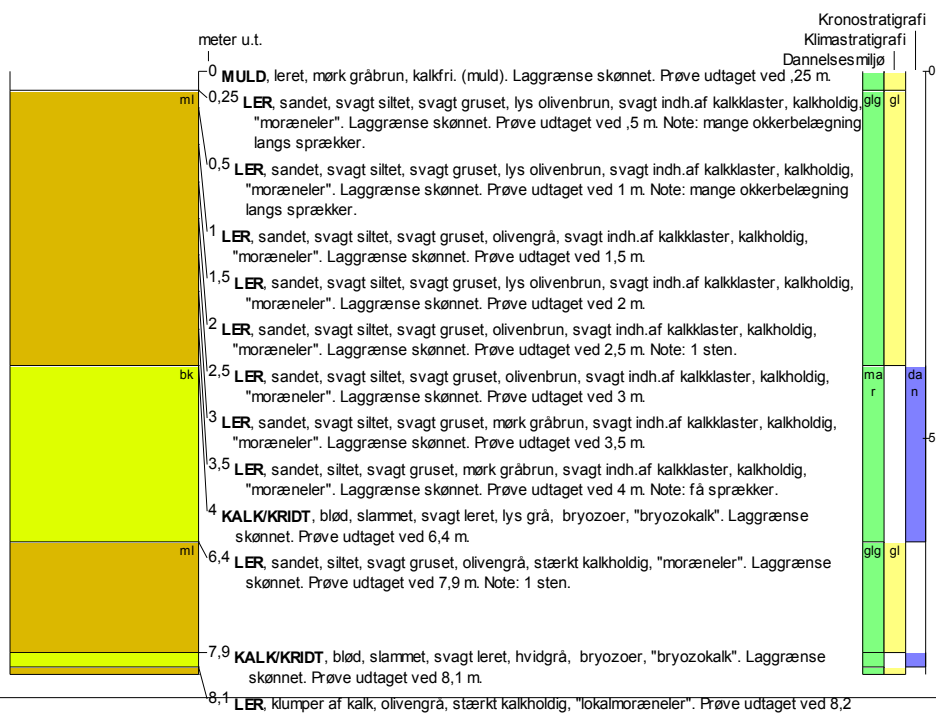
Prøver
- modtaget : 16/10 2002 **antal** : 13
- beskrevet : 11/3 2003 **af** : TC
- antal gemt : 0

Formål : Undersøg./videnskab
Anvendelse : Sløfet/opgivet bor
Boremetode :

Kortblad : 1512 ISV
UTM-zone : 32
UTM-koord. : 711765, 6128708

Datum : ED50
Koordinatkilde : GEUS
Koordinatmetode : GPS

Notater : Bill Harrar var projektleder


Aflejringsmiljø - Alder (klima-, krono-, liflo-, biostratigrafi)

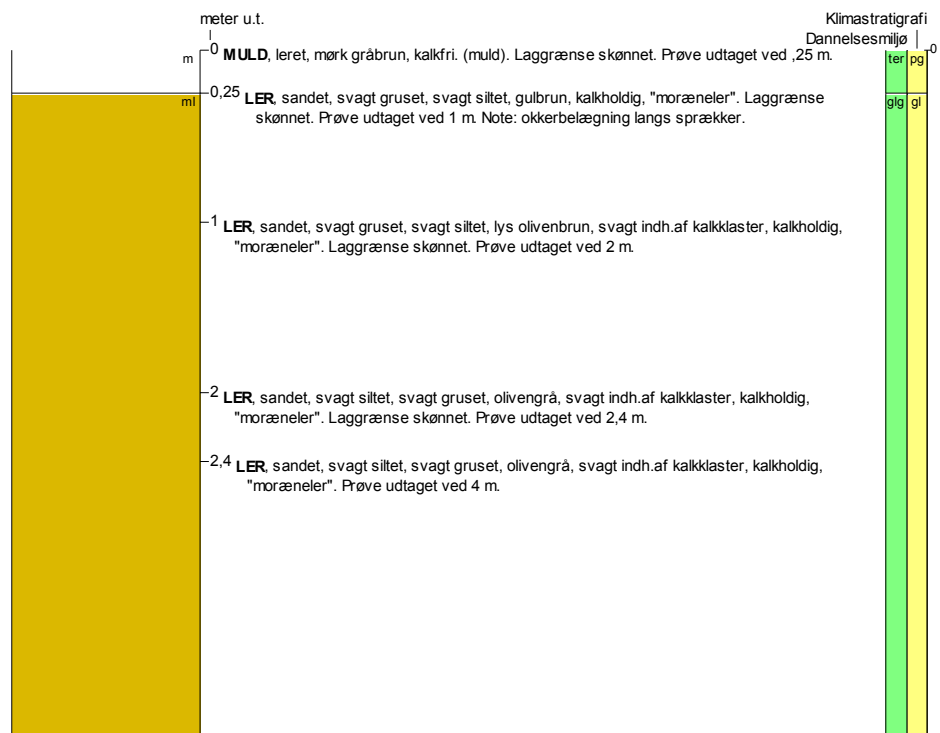
meter u.t.

0 - 0,25 terrigen - postglacial
0,25 - 4 glacigen - glacial
4 - 6,4 marin - danien
6,4 - 7,9 glacigen - glacial
7,9 - 8,1 marin - danien
8,1 - 8,2 glacigen - glacial

Figur 11.12. Geologiske forhold ved Højstrup, HSIV (DGU arkivnr. 218.1892).

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 218.1893

Borested : Vissemosevej 20, Gevnø 4673 Rødvig Stevns KUPA projekt. Ingen borerapport, Højstrup V		Kommune : Stevns Amt : Storstrøm
Boringsdato : 15/10 2002	Boringsdybde : 4 meter	Terrænkote : 10,9 meter o. DNN
Brøndbore : H. Brøker I/S , Holbæk	MOB-nr :	Prøver
BB-journr :	BB-bornr : 5	- modtaget : 16/10 2002 antal : 5
		- beskrevet : 11/3 2003 af : TC
		- antal gemt : 0
Formål : Undersøg./videnskab	Kortblad : 1512 ISV	Datum : ED50
Anvendelse : Sløjfet/opgivet bor	UTM-zone : 32	Koordinatkilde : GEUS
Boremethode :	UTM-koord. : 711889, 6128725	Koordinatmethode : GPS
Notater : Bill Harrar var projektleder		

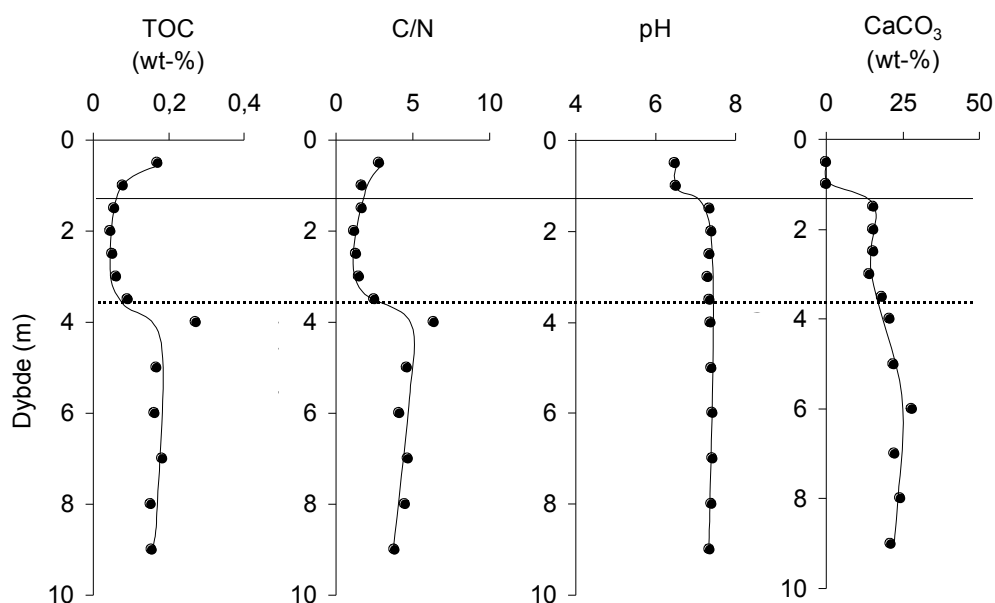

Aflejringsmiljø - Alder (klima-, krono-, litho-, biostratigrafi)

meter u.t.	
0 - 0,25	terrigen - postglacial
0,25 - 4	glacigen - glacial

Figur 11.13. Geologiske forhold ved Højstrup, HSV (DGU arkivnr. 218.1893).

11.4.2 Kemiske og mineralogiske undersøgelser

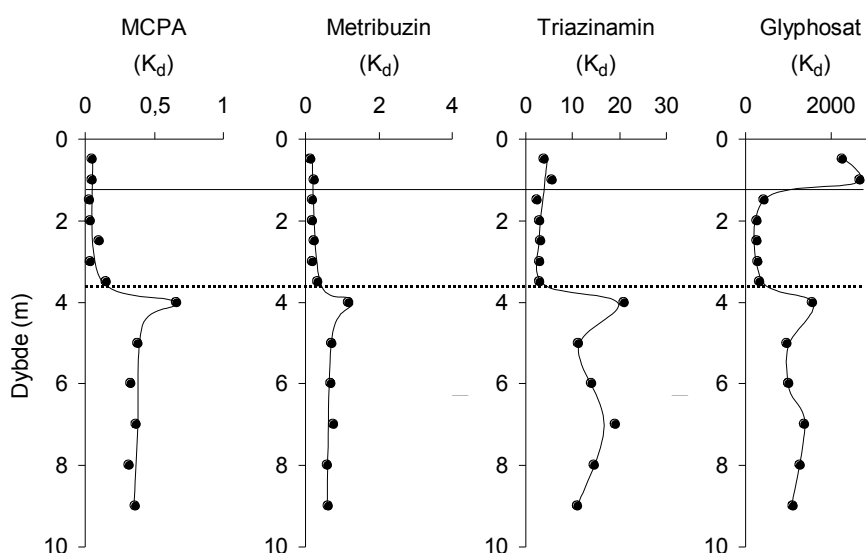
Undersøgelser af udvalgte kemiske og mineralogiske egenskaber samt sorption af pesticider er gennemført på prøver fra HSI. Indholdet af organisk stof under pløjelaget viser aftagende indhold, fra 0.18 % C i 0.5 meters dybde til 0.06 % C i 1.5 meter under terræn, hvorefter indeholdet stort set er konstant (0.05 % C) i resten af den iltede zone hvorefter indholdet stiger til omkring 0.18 % C i den reducerede zone, figur 11.14. C/N forholdet varierer kun lidt inden for den iltede zone (omkring 3), hvorefter det stiger til 6 i toppen af den reducerede zone for atter at aftage svagt med stigende dybde til omkring 5. Under den kalkfrie zone stiger indholdet af kalk til 15-18 % CaCO_3 i den iltede zone og 22-28 % CaCO_3 i den reducerede zone. Samtidig ses de laveste pH-værdier indenfor den øverste meter, med $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ på 6.5 stigende til typisk 7.4 i den kalkholdige del af profilen.



Figur 11.14. TOC, C/N forhold, pH (målt i CaCl_2) og kalk (CaCO_3) ved Højstrup.

11.4.3 Sorption af pesticider

Sorptionen af MCPA er forholdsvis lav i den iltede zone med K_d -værdier på 0.05-0.15, hvorefter K_d -værdien stiger markant i den øvre del af den reducerede zone til 0.7. for atter at aftage til 0.3-0.4 i den resterende del af den reducerede zone, figur 11.15. Sorptionen af metribuzin er ligeledes lav i den oxiderede zone (0.2-0.3), hvorefter der sker en stigning i den øvre del af den reducerede zone til 1.2, hvorefter K_d -værdien aftager til 0.6-0.7 i den resterende del af den reducerede zone. Sorptionsforløbet for methyltriazinamin minder meget om det bekrevet for MCPA og metribuzin, idet dog sorptionen er højere. Således varierer K_d -værdien mellem 3 og 6 i den iltede zone og stiger til 21 i den øverste del af den reducerede zone, hvorefter K_d -værdien aftager til mellem 11 og 19 i resten af den reducerede zone. Sorptionen af glyphosat er markant højere end for de andre tre undersøgte pesticider. Således er den største sorption målt i den øvre del af den iltede zone, med K_d -værdier på 2300-2600, hvorefter sorptionen aftager markant i den resterende del af den iltede zone til mellem 300 og 400 for atter at stige til 1600 i den øverste del af den reducerede zone, hvorefter K_d -værdien forbliver mellem 1000 og 1400 i resten af den reducerede zone.



Figur 11.15. K_d -værdier for MCPA, metribuzin, methyltriazinamin og glyphosat ved Højstrup.

11.5 Resultater fra Mammen lokaliteten

Geologien på lokaliteten er beskrevet til 12 metres dybde mens kun det øvre morænelerslag er undersøgt ved forskellige analyser.

11.5.1 Geologi og redoxforhold

Geologien er beskrevet i en 12 meter dyb boring, der blev udført i umiddelbart tilknytning til udgravningens sydlige hjørne. På dette sted er geologien beskrevet ved sandet og svagt siltet moræneler ned til 4 meters dybde hvorefter følger vekslende lag af fin, mellem og

groft sand. Hele profilen fremstår gennemiltet med brunlige farvenuancer og desuden er hele profilen beskrevet som kalkfrie, figur 11.16.

11.5.2 Fysiske egenskaber

I morænelerslaget variere indholdet af ler + silt mellem 35 og 42 % i de øverste 2.9 meter, hvorefter indholdet aftager til 24-27 % i den nederste del af laget, figur 11.17. Indholdet af fint sand er nogenlunde konstant (ca. 25 %) i hele lerlaget, mens indholdet af mellem - og groft sand stiger fra 46 % i pløjelaget til 60 % i bunden af lerlaget. CEC-værdien aftager fra 10 cmol kg⁻¹ i pløjelaget til 5 cmol kg⁻¹ for den dybeste prøve udtaget i 4.1 meter.

Indholdet af grus falder jævnt fra 14 % i pløjelaget til 2 % i 2.7 meter, hvorefter indholdet variere uregelmæssigt mellem 3 og 10 % i resten af laget. Det specifikke overfladeareal er forholdsvis lavt (2 m² g⁻¹) i pløjelaget, hvorefter det stiger til maksimale værdier i 1.0 meter og 1.8 meters dybde (16 m² g⁻¹), hvor de resterende målinger indenfor de øverste 2.9 meter viser typiske værdier på omkring 10-12 m² g⁻¹. I den nederste meter, med lavere indhold af ler+silt og højere sandindhold, aftager det specifikke overfladeareal til under 10 m² g⁻¹.

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 67.1079
Borested : Storhedevejen, Mammen
8850 Bjerringbro

Kommune : Bjerringbro
Amt : Viborg

Boringsdato : 5/11 2002

Boringsdybde : 12 meter

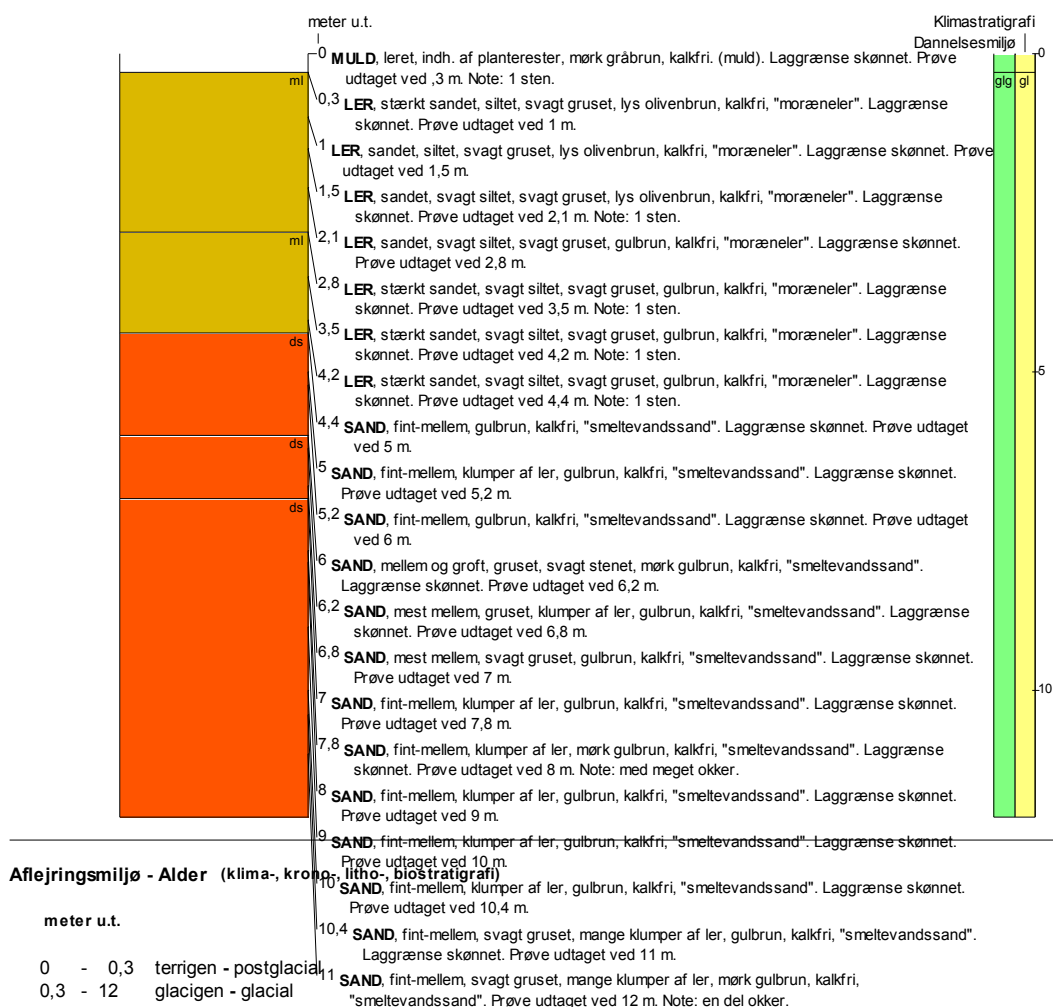
Terrænkote : 50,48 meter o. DNN

Brøndborer : Carl Bro A/S
MOB-nr :
BB-journr :
BB-bornr :

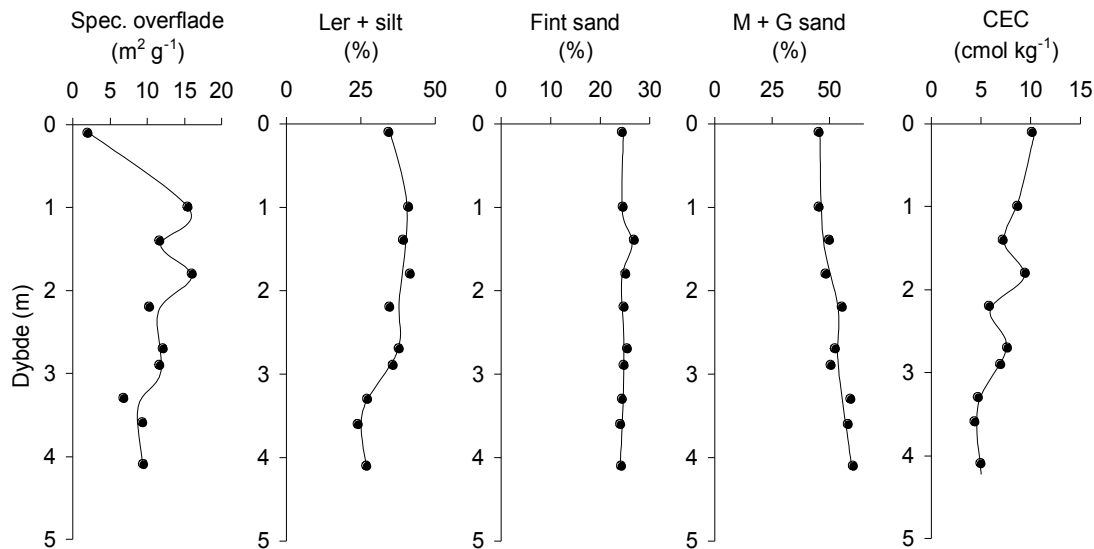
Prøver
- modtaget : 6/11 2002 **antal** : 21
- beskrevet : 11/3 2003 **af** : TC
- antal gemt : 0

Formål : Undersøg./videnskab
Anvendelse : Sløjfet/opgivet bor
Boremethode :

Kortblad : 1215 IINV
UTM-zone : 32
UTM-koord. : 539222, 6250869

Datum : ED50
Koordinatkilde : GEUS
Koordinatmetode : KMS digitale kort

Figur 11.16. Geologiske forhold ved Mammen (DGU arkivnr. 67.1079).

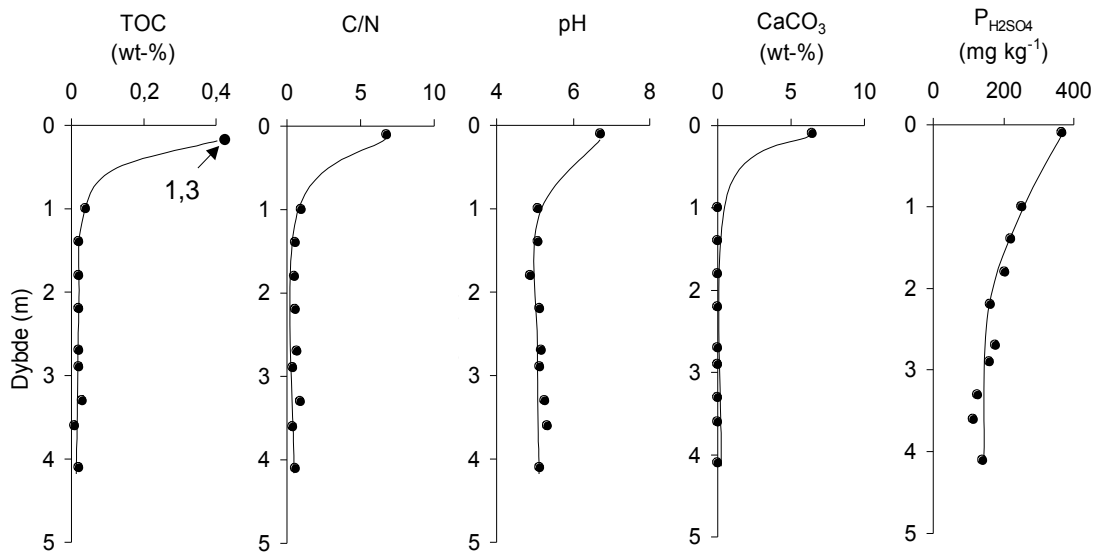
Supplerende undersøgelser af to delprøver der blev identificeret ved med forskellige farver i prøven fra 1.8 meters dybde udviste betydelige forskelle i det specifikke overfladeareal. Således havde det lyse parti et specifikt overfladeareal på $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, hvor det omkringliggende mørkfarvede materiale havde et overfladeareal på $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En nærmere undersøgelse af det lysfarvede parti, der foruden farven forekom forholdsvis let, viste en stor andel af kiselholdige diatomeer, der tilsyneladende findes spredt i moræneleren. Det stammer antagelig fra nærliggende lokale forekomster. Undersøgelser af porestørrelsesfordelingen viste desuden at næsten 90 % af porevolumenet i det lysfarvede parti var større end $20 \mu\text{m}$ mens det for det mørke omkringliggende materiale kun var omkring 50 % af volumenet.



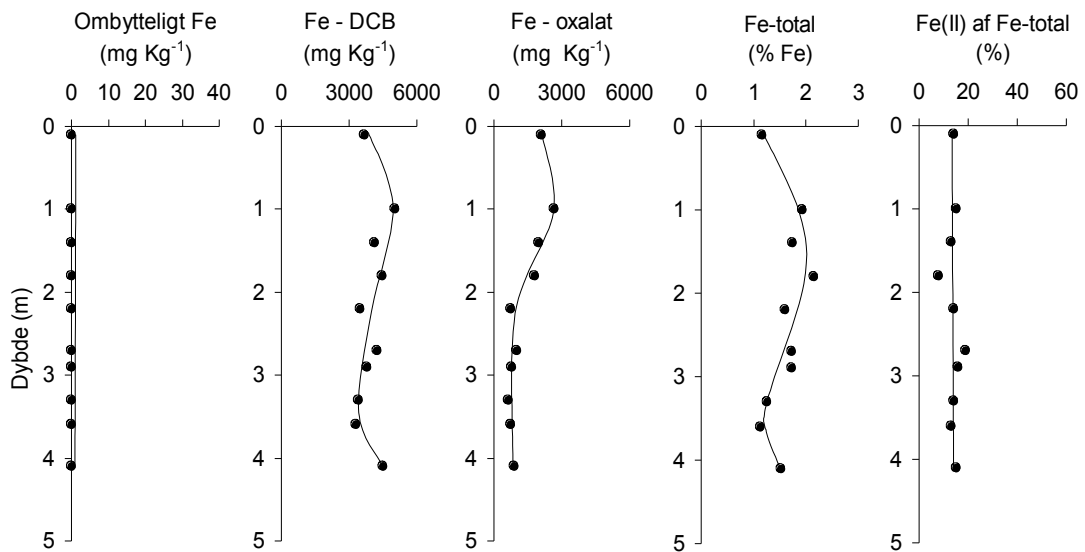
Figur 11.17. Specifikt overfladeareal, ler+silt, fint sand, mellem (M) + groft (G) sand og CEC ved Mammen.

11.5.3 Kemiske egenskaber

Alle de undersøgte sedimentprøver fremstod kalkfrie, for nær pløjelaget der indeholdt kalk i en mængde svarende til 6 % CaCO_3 , figur 11.18. Kalken i pløjelaget er tilført som del af den almindelige dyrkningspraksis, for at sikre optimale forhold for planteproduktionen. De målte pH-værdier afspejler denne fordeling af kalk, idet $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ -værdien i pløjelaget blev målt til 6.7 hvor den for den resterende del af morænelerslaget blev målt til omkring 5. Indholdet af fosfor aftager jævnt ned gennem lerlaget fra 367 mg P kg^{-1} i pløjelaget til omkring 130 mg P kg^{-1} i bunden af lerlaget.



Figur 11.18. TOC, C/N, pH (målt i CaCl_2), kalk (beregnet som CaCO_3) og fosfor (ekstraheret med svovlsyre) ved Mammen.



Figur 11.19. Ombytteligt ferrojern (Fe), jernoxider (Fe_{DCB} og $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$), total indhold af jern (Fe-total) og andele af ferrojern (Fe(II) af Fe-total) ved

Indholdet af ombytteligt ferrojern i den gennemlede moræneler var under detektionsgrænsen, figur 11.19. Indholdet af frie jernoxider, bestemt som Fe_{DCB} , er $3700 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i pløjelaget, hvorefter indholdet stiger til $5000 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ i 1 meters dybde hvorefter indholdet aftager svagt med til 3,6 meter, hvor indholdet er målt til $3300 \text{ mg Fe kg}^{-1}$. I 4 meter under terræn slutter indholdet på $4500 \text{ mg Fe kg}^{-1}$. Amorfe jernoxider ($\text{Fe}_{\text{oxalat}}$) udgør mellem 53 og 58 % af det samlede indhold af jernoxider indenfor den øverste meter, hvorefter andelen aftager til mellem 40 og 48 % i den efterfølgende meter hvorefter andelen aftager yder-

ligere til omkring 20 % i den resterende del af morænelerslaget, svarende til mindre end 1000 mg Fe kg⁻¹. Det totale indhold af jern udgør 1.4 % Fe i pløjelaget hvorefter det stiger til 1.8 % Fe i 1 meters dybde og efterfølgende variere ned gennem morænelerslaget. Andelen af ferrojern (Fell) varierer mellem 8 og 16 % ned gennem lerlaget, hvor det udgør en pulje af jern, der kun meget vanskelig lader sig ilte.

11.5.4 Mineralogiske egenskaber

Indholdet af organisk stof i pløjelaget svarer til 1.3 % C. Under pløjelaget aftager indholdet til typiske værdier under 0.02 % C, figur 11.18. Forholdet mellem C/N var 7 i pløjelaget og aftog til værdier omkring eller under 1 i den resterende del af morænelerslaget.

Sedimenterne ved Mammen består således overvejende af mineralske partikler, der på baggrund af den geologiske beskrivelse og resultaterne af forskellige analyser viser at morænelerslaget er karakteriseret ved kun ét geokemisk miljø. Dette miljø er gennemiltet og kalkfrit. Supplerende undersøgelser af prøver fra 1 og 2.9 meter viser her en kraftig dominans af kvarts. Hertil kommer bl.a. feldspat og lermineraller. Sammensætningen af lermineraller udgøres i begge dybder af 5 forskellige typer. I 1 meters dybde er smectit og veksellagsmineralet illit-smectit de mest almindelige, hvortil kommer illit og vermikulit samt en mindre mængde kaolinit. I 2.9 meter bliver smectit dominerende og udgør mere end 50 %, hvortil kommer nogen illit-smectit og illit samt mindre mængder vermikulit og kaolinit.

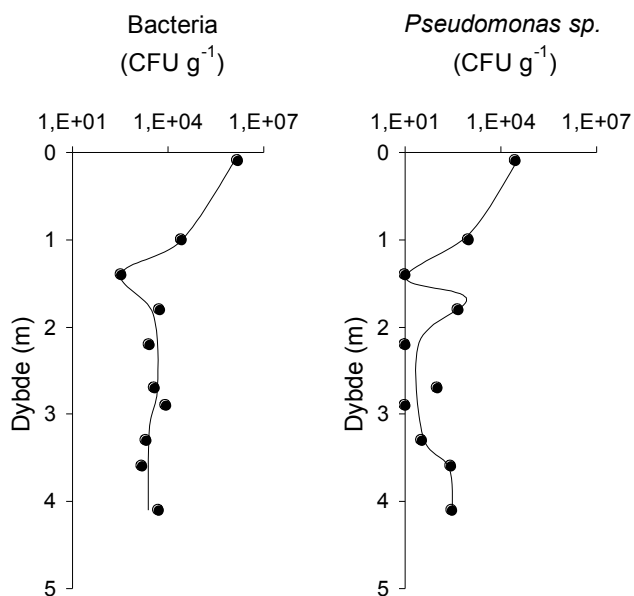
11.5.5 Mikrobiologiske undersøgelser

Det totale antal dyrkbare bakterier og *Pseudomonas* sp. fremgår af figur 11.20. Her ses antallet af dyrkbare bakterier at være størst i pløjelaget ($2 \cdot 10^6$ CFU g⁻¹) hvorefter det aftager til $3 \cdot 10^2$ CFU g⁻¹ i 1.4 meters dybde for atter at stige, hvorefter antallet atter stiger til mellem $2 \cdot 10^3$ og $9 \cdot 10^3$ CFU g⁻¹ i resten af morænelerslaget. Antallet af *Pseudomonas* sp. er ligeledes størst i pløjelaget ($3 \cdot 10^4$ CFU g⁻¹) hvorefter antallet aftager markant og ikke længere er måltbart i 1.4 meters dybde. Dybere ned stiger antallet atter og variere her mellem $3 \cdot 10^2$ og $5 \cdot 10^2$.

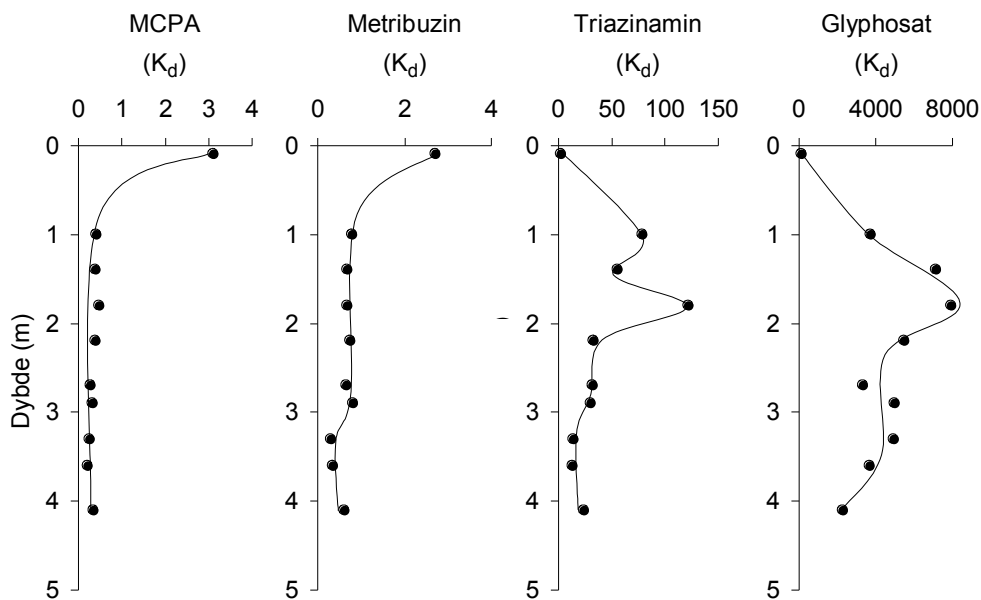
11.5.6 Sorption af pesticider

Sorptionen af MCPA er markant højere i pløjelaget (k_d : 3.2) end i resten af profilen, hvor k_d -værdien varierer mellem 0.2 og 0.4, figur 11.21. Sorptionen af metribuzin minder om den for MCPA, med en højeste k_d -værdi på 2.7 i pløjelaget og k_d -værdier på 0.3-0.8 i den resterende del af moræneleren, hvor de laveste værdier forekommer indenfor intervallet 3.3-3.7 meter. Dette interval er ligeledes forskellig fra det overliggende lag ved bl.a. indholdet af ler + silt, sand samt jernoxider. Sorptionen af methyltriazinamin er lav i pløjelaget (k_d : 3.0), hvorefter den stiger markant indenfor de næste 1.5 meters, hvor k_d -værdien er mellem 56 og 122. Herefter aftager k_d -værdien til 14-34 hvor de laveste værdier forekommer i intervallet fra 3.3-3.7 meter. Den laveste sorptionen af glyphosat er målt i pløjelaget (k_d : 153),

hvorefter sorptionen stiger markant til 8000 i 1.8 meters dybde hvorefter sorptionen atter aftager til K_d -værdier mellem 2300 og 5500, med den laveste værdi målt i 4.1 meter.



Figur 11.20. Totale antal dyrkbare bakterier og antal *Pseudomonas sp.* ved Mammen.



Figur 11.21. K_d -værdier for MCPA, metribuzin, methyltriazinamin og glyphosat ved Mammen.

11.6 Resultater fra Grundfør lokaliteten

11.6.1 Geologi og redoxforhold

På lokaliteten ved Grundfør er de geologiske forhold samt udviklingen i redoxforhold beskrevet i en 10 meter dyb boring, der blev gennemført 2 meter syd for udgravningens sydøstlige hjørne.

Den geologiske beskrivelse viser øverst et 0.3 meter muldlag, der efterfølges af sandet, siltet moræneler ned til 2.2 meter under terræn, figur 11.22. Herefter følger fint til mellem sand ned til 5.8 meter under terræn, hvorefter sand og grus bliver den dominerende jordart ned til 6.7 meters dybde, hvor der efter et 20 cm indslag af fint sand følger ret fed moræneler ned til 10 meters dybde.

Sedimenterne fremstår ved iltede brunlige farvenuancer ned til 8.2 m, hvorefter, farven under redoxgrænsen, skifter til grå farvenuancer. Fra overfladen og ned til 7.5 meters dybde er sedimenterne kalkfrie.

11.6.2 Kemiske og mineralogiske undersøgelser

Det øverste muld- og morænelerslag er analyseret efter et reduceret program, figur 11.23. Resultaterne viser at muldlaget indeholdt organisk stof svarende til 1.2 % C, hvorefter indholdet aftager markant til omkring 0.04 % C i 1.3 meter og yderligere aftager til 0.01-0.02 i den resterende del af lerlaget. C/N-forholdet er beregnet til 7 i pløjelaget, hvorefter det aftager til 1 i 1.3 meters dybde for yderligere at aftage til under 1 i resten af laget.

De målte pH-værdier er omkring 6.0 ned til 1.3 meters dybde, hvorefter værdien aftager til ca. 5.3 i resten af lerlaget. Den forhøjede pH-værdi i de øvre dele af profilen skyldes tilførsel af jordbrugskalk, der ligeledes kan erkendes ved et indhold af kalk i pløjelaget svarende til 4.0 % CaCO₃. Når et sådanne kalkindhold ikke er registreret i forbindelse med den geologiske beskrivelse kan det skyldes at kalken findes ujævnt fordelt i pløjelaget.

11.6.3 Sorption af pesticider

Sorptionen af såvel MCPA og metribuzin med dybden viser et meget parallelt forløb, med de største K_d-værdier i pløjelaget og markant aftagende værdier fra 1.3 til 2.7 meters dybde, hvorefter sorptionen forbliver lav og stort set uændret, figur 11.24. Den målte k_d-værdi i pløjelaget er henholdsvis 3.2 for MCPA hvorefter værdien aftager til 0.1-0.4. Tilsvarende er k_d-værdierne for metribuzin henholdsvis 2.4 og 0.4-0.7. For methyltriazinamin er sorptionen lav ned til 1.3 meter (k_d: 7-11) hvorefter sorptionen stiger til 54-59 ned til 2.4 meter, hvor sorptionen atter aftager til 9 i 2.8 meter under terræn. Den laveste K_d-værdi for glyphosat er ligeledes målt i pløjelaget (k_d: 345) hvorefter sorptionen stiger med k_d-værdier på 4800-5400 ned til 2.4 meter under terræn, hvorefter k_d-værdien aftager til 2300 i 2.7 meters dybde.

BORERAPPORT
DGU arkivnr : 79.1327
Borested : Herstvej, Hæst, Grundfør
8380 Trige

Kommune : Århus
Amt : Århus

Boringsdato : 4/11 2002

Boringsdybde : 10 meter

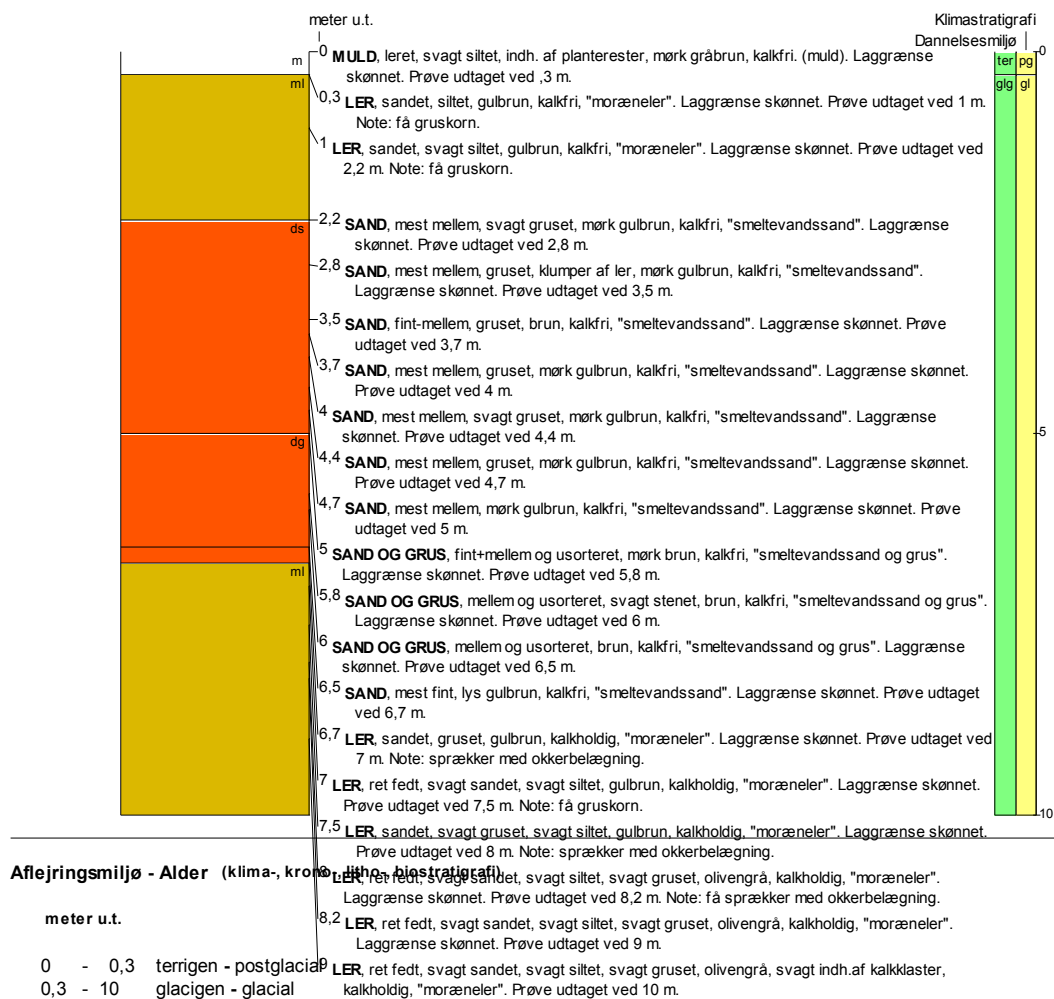
Terrænkote : 60,53 meter o. DNN

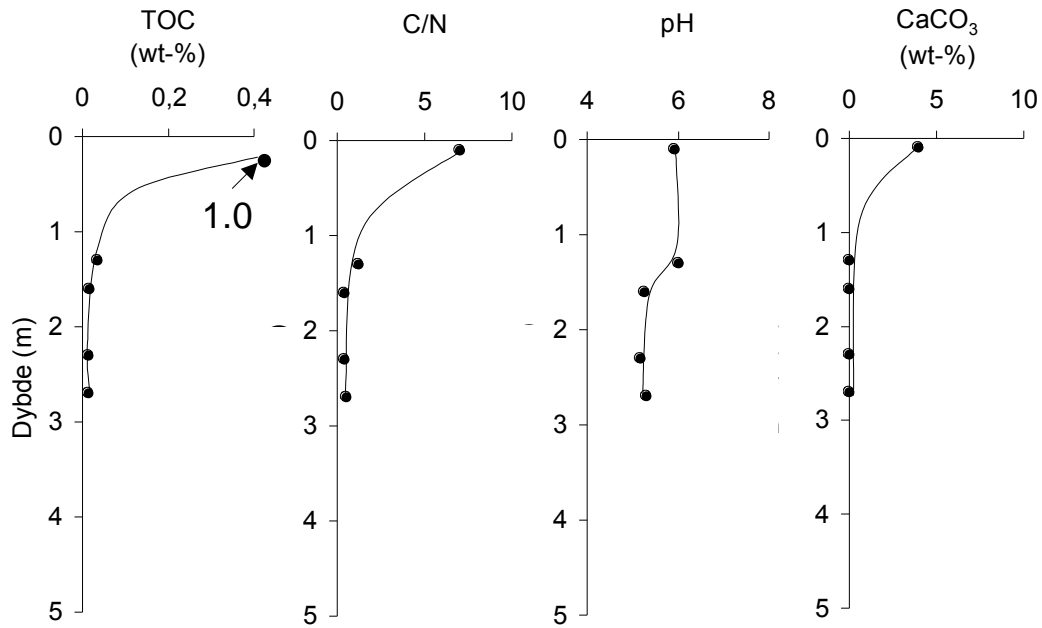
Brøndbore : Carl Bro A/S
MOB-nr :
BB-journr :
BB-bornr :

Prøver
- modtaget : 4/11 2002 **antal** : 20
- beskrevet : 6/3 2003 **af** : TC
- antal gemt : 0

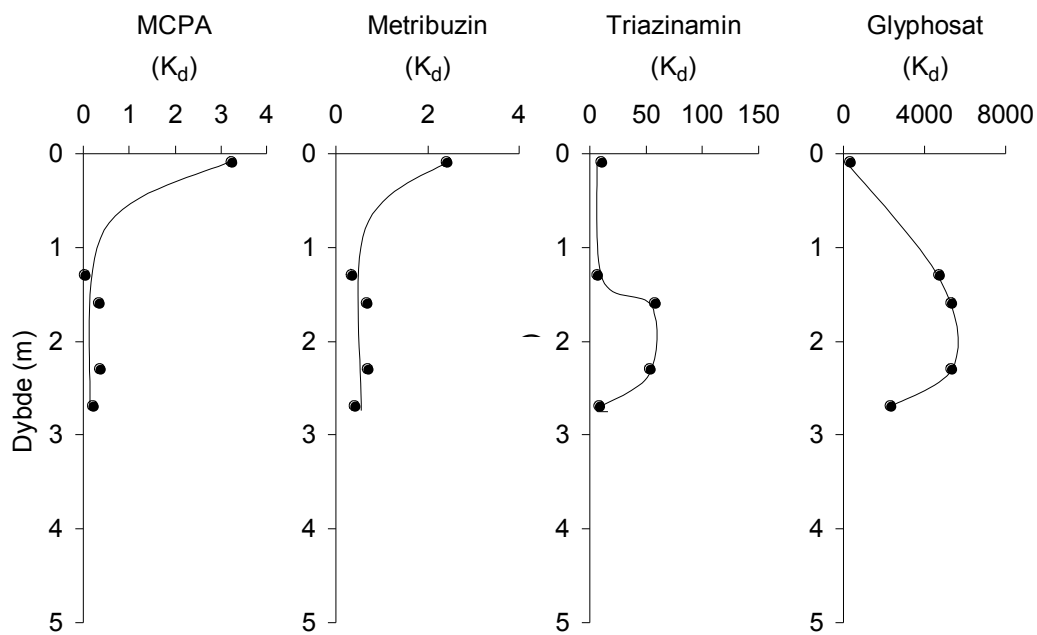
Formål : Undersøg./videnskab
Anvendelse : Sløjfet/opgivet bor
Boremethode :

Kortblad : 1315IIISV
UTM-zone : 32
UTM-koord. : 570206, 6237259

Datum : ED50
Koordinatkilde : GEUS
Koordinatmetode : KMS digitale kort

Figur 11.22. Geologiske forhold ved Grundfør (DGU arkiv nr. 79.1327).



Figur 11.23. TOC, C/N forhold, pH (målt i CaCl₂) og kalk (CaCO₃) ved Grundfør.



Figur 11.24. K_d-værdier for MCPA, metribuzin, methyltriazinamin og glyphosat ved Grundfør.

11.7 Korrelation mellem sorption og målte parametre

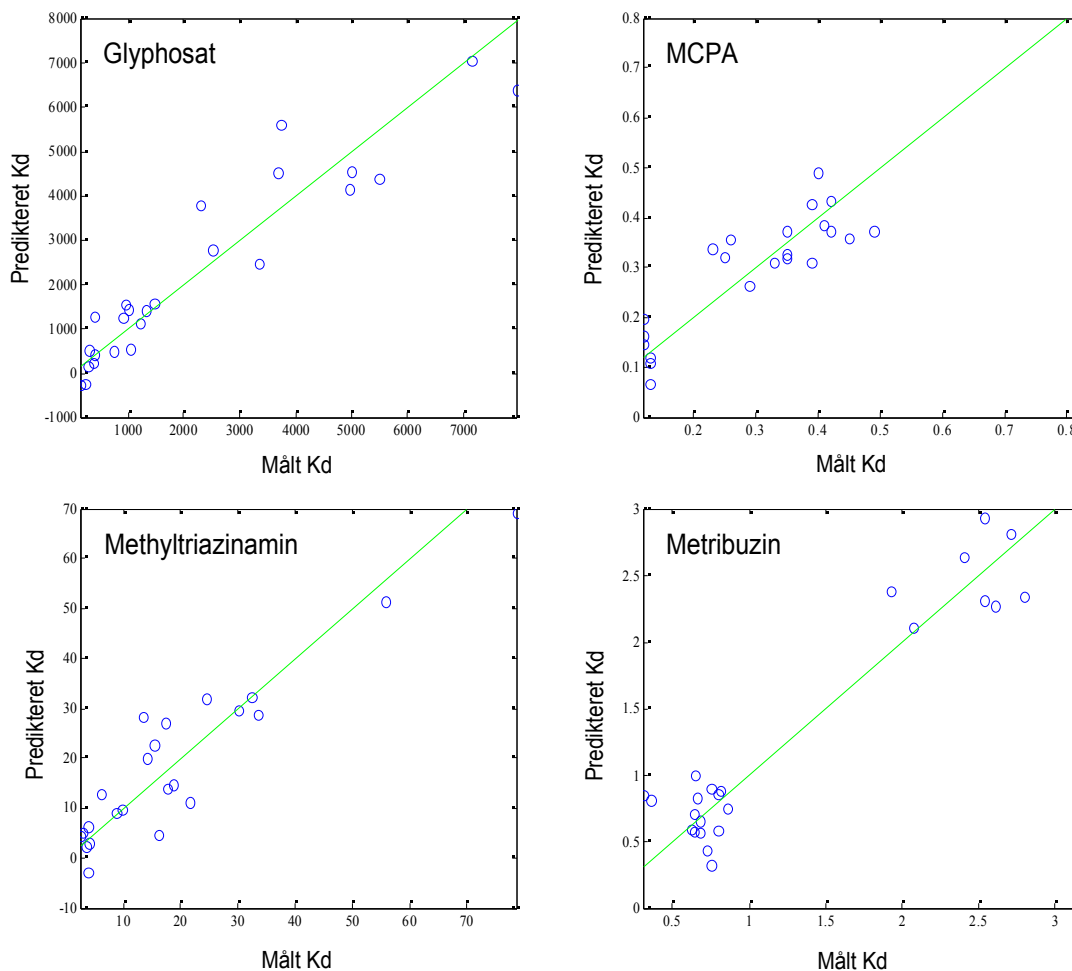
Datamaterialet fra de to lokaliteter Gjorslev og Mammen er anvendt som input til en multivariat korrelationsanalyse (Partial Least Squares Regression) til brug for en beskrivelse af de parametre der er afgørende for sorptionen af de fire undersøgte stoffer, tabel 11.1.

På baggrund af det foreliggende datamateriale viste det sig muligt at relatere sorptionen af glyphosat til i alt 11 parametre som tilsammen forklare 89 % af den fundne variation i K_d . Sorptionen af glyphosat viste sig stærkt knyttet til indholdet af finsand, frie jernoxider (Fe_{oxalat}) samt det specifikke overfladeareal, der alle ved stigende indhold virker til en øget sorption. Derimod tyder korrelationsanalysen på at stigende pH-værdi i jordlagene samt stigende indholdet af frie manganoxider (Mn_{CBD}) og phosphor ($P_{H_2SO_4}$) virker til en mindsket sorption af glyphosat. Sorptionen af MCPA kan forklares med 86 % ved inddragelse af i alt 10 parametre. Det er især organisk stof (TOC), N_{total} , Fe_{oxalat} , $Fe(II)$ samt i lidt mindre grad også finsand der bidrager til en stigende sorption af MCPA ved stigende indhold mens stigende pH-værdi, stigende indhold af manganoxid (Mn_{oxalat}) og stigende specifikt overfladeareal bidrager til aftagende sorption. Den negative korrelation til overfladearealet er i god overensstemmelse med den positive korrelation til TOC, idet det organiske indhold bidrager til dannelse af aggregater, hvorved det samlede ydre overfladeareal – som her målt – aftager. Sorptionen af methribuzin synes knyttet til langt færre parametre, idet der ved blot 3 parametre opnås en forklaring i den målte sorption på 87 %. Her er det indholdet af organisk stof samt indholdet af ferrojern, der er ved øgede indhold bidrager til en sorption af methribuzin mens stigende indhold af jernoxider (Fe_{CBD}) bidrager til aftagende sorption af methribuzin. Sorptionen af methyltriazinamin lader sig beskrive for 89 % ved i alt fire parametre, hvor det specifikke overfladeareal samt indholdet af frie jernoxider (Fe_{oxalat}) bidrager til øget sorption, hvorimod stigende pH-værdi i jordlagene samt stigende CEC-værdier mindsker sorptionen af methyltriazinamin.

Tabel 11.1. Parametre af betydning for sorption (K_d) af glyphosat, MCPA, methribuzin og methyltriazinamin samt forklarings-% bestemt ved korrelationsanalyse. Værdien af parameteren er følgende: +:0-0,1; ++:0,1-0,2; +++:>0,2; -: 0; --: -0.1- -0,2 og ---:>-0,2.

Parameter	Glyphosat	MCPA	Metribuzin	Methyltriazinamin
Specifikt overfladeareal	++	--		+++
Finsand	+++	++		
TOC	--	+++	+++	
N_{total}	-	+++		
$P_{H_2SO_4}$	--			
pH_{CaCl_2}	---	--		---
Fe_{oxalat}	+++	+++		+++
Fe_{CBD}			---	
$Fe(II)$	+	+++	+++	
Fe_{total}	-	--		
Mn_{oxalat}		---		
Mn_{CBD}	---			
CEC	-	--		---
Variation forklaret ved de her viste parametre (%)	89	86	87	89

Ved korrelationsanalysen er den målte sorption (K_d) af de fire stoffer sammenholdt med den predikterede værdi er ligeledes vist i figur 11.25. Sammenstillingen for glyphosat viser en god spredning indenfor de målte værdier og desuden en god overensstemmelse mellem de målte og predikterede værdier indenfor hele K_d -intervallet. Det samme gælder for methyltriazinamin efter at en enkelt værdi på over 100 er taget ud af data sættet. Værdien er repræsentativ for et jordlag med høje indhold af diatoméjord. Datasættet for MCPA har tendens til at være opdelt i tre grupper, repræsenterende meget lave, mellem og høje K_d -værdier, hvor antallet af observationer er markant større for de to førstnævnte grupper end for den sidste gruppe. Når data som her fordeler sig i tre grupper, svarer det regressionsmæssigt til at antallet af observationer begrænser sig til 3. Ser man imidlertid på udbredelsesretningen i den midterste gruppe, ses det at tendensen her følger tendensen i datasættet, hvilket betyder at regressionsmodellen overordnet set er generelt gældende indenfor det viste variationsområde. Dette betyder at K_d værdier i intervallet til omkring 0.8 kan predikteres rimeligt sikkert, i modsætning til K_d værdier over 0.8 som målt i pløjelaget ved Mammen, hvorfor denne værdi er pillet ud af det i figur 11.25 viste datasæt for MCPA.



Figur 11.25. Målte og predikterede K_d værdier for glyphosat, MCPA, methyltriazinamin (MTA) og metribuzin (MTB).

Datasættet for metribuzin viser en tendens til gruppering efter henholdsvis forholdsvis lave og forholdsvis høje værdier, men trods dette repræsenterer det anvendte datasæt en forholdsvis god overensstemmelse mellem de målte og predikterede værdier. De overvejelser der blev gjort for grupperingen i MCPA er endnu mere gældende for metribuzin hvor der ikke er nogen mellemgruppe.

11.8 Sammenfatning og konklusion

De fire profiler repræsenterer to typiske morænelerstyper. De to sjællandske lokaliteter er karakteriseret ved et forholdsvis tykt lerlag over et kalkmagasin og de to jyske lokaliteter er karakteriseret et forholdsvis tyndt morænelerdække over sand.

På hver af de sjællandske lokaliteter, Gjorslev og Højstrup, findes tre overordnede geokemiske miljøer. Under pløjelaget fremstår den første zone oxideret og kalkfri med forholdsvis lave pH-værdier samt lave indhold af ombytteligt og strukturelt bundet ferrojern. Herunder følger en oxideret og stærkt kalkholdig (20-25 % CaCO_3) zone karakteriseret ved forholdsvis høje pH-værdier, forholdsvis lave indhold af organisk stof og generelt lave indhold af ferrojern, idet indholdet af ferrojern dog ses at stige ned gennem zonen. Herunder følger, umiddelbart under redoxgrænsen, en reduceret zone, der fremstår stærkt kalkholdig (25-50 % CaCO_3) med forholdsvis høje indhold af såvel ombyttelig som strukturelt bundet ferrojern samt et, til sammenligning med den oxiderede og kalkholdige zone, stigende indhold af organisk stof. Et tiltagende indhold af kalk i den reducerede zone ved Gjorslev påvirker indholdet af bl.a. organisk stof og forskellige former af jern.

På begge lokaliteter er den øverste zone omkring 1 meter dyb hvorefter følger den anden zone, der når ned til en dybde på henholdsvis 4 meter ved Gjorslev og 3.5 meter ved Højstrup. Supplerende borer ved Højstrup langs en 700 meter øst-vestlig orienteret profilinie, viste her at den iltede zone varierede i mægtighed med ca. 1 meter, fra 2.6 meter til 3.5 meter under terræn. Disse variationer i udbredelsen af den iltede zone på morænelersfladen afspejler forskellige i bl.a. de geologiske forhold, det oprindelige indhold af reducerende stoffer og mængden af nedsivende vand på det pågældende sted (Ernstsen m. fl., 2001). Mægtigheden af den iltede zone, som beskrevet ved Gjorslev og Højstrup, er typisk for mange andre sjællandske og fynske lokaliteter (Ernstsen, 1998).

På de jyske lokaliteter, Mammen og Grundfør, findes kun en geokemisk zone og den modsvarer den øvre iltede og kalkfrie zone på de to sjællandske lokaliteter. Forholdene ved Mammen og Grundfør bestemt ved bl.a. 1) bedre mulighed for dræning ved sandlaget under lerlaget, 2) en længere isfri periode samt 3) et lavere oprindeligt indhold af kalk har resulteret i at hele det øverste lerdække er gennemiltet, og zonen er derfor tykkere end på Stevns. Forholdene på de jyske lokaliteter har bl.a. bevirket i en effektiv udnyttelse af det oprindelige indhold af reducerende stoffer og bufferkapacitet, hvilket i dag ses ved henholdsvis lave indhold af Fe(II) og lave pH-værdier ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$: ca. 5) i jordlagene under pløjelaget. Til sammenligning er pH-værdien omkring to enheder højere på de sjællandske lokaliteter.

Indenfor de overordnede geokemiske zoner forekommer der på alle fire lokaliteter mikro-miljøer i den iltede zone, hvor de kemiske og mineralogiske forhold afviger markant fra de generelle forhold, der beskrives gennem analyser af bulkprøver. Således findes der som bl.a. her nævnt i forbindelse med beskrivelsen af lokaliteten ved Gjorslev, samt i bilag 1 omhandlende de jordbundsmæssige forhold, lyse, gråfarvede farvemønstre knyttet til makroporer, hvor indholdet af bl.a. jernoxider er markant lavere end i den tilstødende jernberigede rand og matrix. Dette betyder ligeledes at co-varierende egenskaber, bl.a. det specifikke overfladeareal, ligeledes vil kunne variere ganske betydeligt over meget korte - nogle få millimeter - afstande og dermed påvirke omsætningen og sorptionen af pesticider.

Sorptionen af de tre pesticider MCPA, metribuzin og glyphosat samt omdannelsesproduktet methyltriazinamin (fra tribenuronmethyl) bestemt på bulkprøver afspejler i høj grad fordelingen af forskellige forskellige geokemiske miljøer med tilhørende forskellige mineralogiske egenskaber. For MCPA er sorptionen forholdsvis høj i pløjelaget, hvor den ved Gjorslev er bestemt ved en k_d -værdi på 0.8 og på de to jyske lokaliteter ved en K_d -værdi på lidt over 3. På alle lokaliteter varierer sorptionen i den iltede zonen mellem 0.1 og 0.4, hvor den i den reducerede zone er bestemt til mellem 0.4 og 0.7. Denne fordeling af K_d -værdier er i god overensstemmelse med de ved korrelationsanalysen fastlagte parametre, der indgår i beskrivelsen af sorptionen af MCPA. Her viste netop TOC og Fe(II) sig som nøgleparametre for sorptionen af MCPA. I rodzonen findes høje indhold af TOC og i den reducerede zone forholdsvis høje indhold af TOC og Fe(II). Den lave sorption relateret til Mn_{oxalat} er ligeledes i overensstemmelse med at det primært findes i den iltede zone.

Sorptionen for metribuzin viser ligeledes høje værdier for pløjelaget med k_d -værdier på 2.1-2.7, hvorefter sorptionen aftager i resten af den iltede zone til k_d -værdier mellem 0.2 og 0.8. Under redoxgrænsen stiger k_d -værdien til mellem 2.5 og 3.2 ved Gjorslev mens den ved Højstrup varierer mellem 0.6 og 1.2. Fordelingen af K_d -værdier efter de forskellige geokemiske miljøer stemmer godt overens med de styrende parametre bestemt ved korrelationsanalysen, hvor indholdet af TOC og Fe(II) bidrager positivt og frie jernoxider (Fe_{CBB}) til sorptionen. Det høje indhold af TOC og kombinationen af TOC og Fe(II) i den reducerede zone bidrager til de forøgede værdier her, mens kombinationen af lave indhold af TOC, Fe(II) og generelt høje indhold af frie jernoxider i den iltede zone er medvirkende årsag til de forholdsvis lave værdier her.

Sorptionen af glyphosat er forholdsvis lav i pløjelaget (med k_d -værdier fra 153 til 345) hvorefter sorptionen på de sjællandske lokaliteter stiger markant indenfor den øverste halve meter til en k_d -værdi på omkring 2500. I resten af den iltede zone er k_d -værdien på disse lokaliteter omkring 300, hvorefter sorptionen stiger i den reducerede zone til en k_d -værdi på 1000-1400, bl.a. bestemt af kalkindholdet. På de jyske lokaliteter stiger sorptionen ligeledes markant under pløjelaget, til typiske k_d -værdier på omkring 5000, for størstedelen af lerlaget. I de diatomholdige prøver ved Mammen var sorptionen endog højere og bliver egentlig højere end en sikker bestemmelse gør mulig ved brug af den anvendte metode. Korrelationsanalysen viste at en lang række parametre havde betydning for sorptionen af glyphosat. Den forholdsvis lave sorption i pløjelaget kan således forklares ved bl.a. det forholdsvis høje indhold af organisk stof og svovlsyre-ekstraherbart fosfor, hvorefter stigende indhold af jernoxider i form af Fe_{oxalat} og samtidige stigende overfladearealer samt relativt

lave pH-værdier i den iltede kalkfrie zone bidrager til en øget sorptionen her. Ved Mammen bidrager bl.a. indholdet af diatome-jord karakteriseret ved et forholdsvis stor overfladeareal samtidig med forholdsvis lave pH-værdier og høje indhold af frie jernoxider ($\text{Fe}_{\text{oxalat}}$) til en større sorption her end i den tilsvarende oxiderede og kalkfrie zone på de sjællandske lokaliteter. Samtidig med bl.a. aftagende indhold af $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ og stigende pH-værdier aftager K_d -værdien for den resterende del af den oxiderede zone på de sjællandske lokaliteter, hvorefter K_d -værdien i den reducerede zone stiger bl.a. som følge af et aftagende indhold af manganoxider (Mn_{CBD}) samt stigende indhold af Fe(II). Et aftagende indhold af Fe(II) samtidig med stigende indhold af kalk som ved Gjorslev kan være medvirkende årsag til de med dybden aftagende K_d -værdier her.

Sorptionen af methyltriazinamin var ligeledes lavere i pløjelaget end i resten af den iltede zone. På de sjællandske lokaliteter betød det en stigning fra en k_d -værdi på 2 i pløjelaget til mellem 3 og 9 i den iltede zone og 11-17 i den reducerede zone. På de jyske lokaliteter varierede k_d -værdien mellem 3 og 11 i pløjelaget og typisk mellem 14 og 59 i for efterfølgende del af den iltede zone. En højere sorption blev målt i de diatome-holdige sedimenter ved Mammen (k_d -værdi: 56-122) og lidt lavere sorption i bunden af morænelerslaget ved Grundfør (k_d -værdi: 9). Korrelationsanalysen viste en positiv sammenhæng mellem sorptionens størrelse og det specifikke overfladeareal samt indholdet af frie jernoxider ($\text{Fe}_{\text{oxalat}}$) og en negativ sammenhæng med jordens pH og CEC-værdi. Det lave specifikke overfladeareal i pløjelaget som følge af det organiske stofs evne at kitte de mineralske partikler sammen og danne mikroaggregater er antagelig årsagen til den lave sorption i pløjelaget, hvorefter indholdet af bl.a. frie jernoxider og lave pH-værdier er medvirkende til de stigende K_d -værdier i den kalkfrie del af den iltede zone, hvorefter det specifikke overfladeareal i stigende grad kommer til at bestemme sorptionen dybere nede.

I nærværende undersøgelse af unge morænelersaflejringer har den metodiske tilgang været feltbeskrivelse, laboratorieanalyser af en række fysiske, kemiske, mineralogiske og mikrobiologiske parametre med efterfølgende korrelationsanalyse, hvilket har vist sig særdeles effektivt i analysen af hvilke forhold i jorden/sedimentet der er bestemmende for sorptionen af forskellige pesticider/nedbrydningsprodukter. Datamaterialet vil med fordel kunne anvendes ved udvælgelsen af relevante analyse-parametre samt indgå i analysen af danske lertyper indsamlet fra forskellige dele af Danmark. Desuden vil resultaterne kunne anvendes i forbindelse med undersøgelsen af forskellige domæner - makroporer og matrixjord - der er karakteristiske for mange danske lerholdige jorde og sedimenter.

11.9 Litteratur

Barlebo, H.B. (ed). 2002. Undersøgelles- og analysemetoder anvendt i forbindelse med undersøgelser af sandlokaliteter: Hvilke metoder er anvendt, og hvilke overvejelser er gjort ?. Danmarks- og Grønlands Geologiske Undersøgelse og Danmarks JordbrugsForskning, Koncept for udpegning af pesticidfølsomme arealer, rapport 2. 62 sider.

Ernstsen, V. 1998. Clay minerals of clayey subsoils of Weichselian age in the Zealand-Funen area, Denmark. Bulletin of the Geological Society of Denmark, 45:39-51.

Ernstsen, V. H.J. Henriksen og F. von Platen. 2001. Principper for beregning af nitratreduktion i jordlagene under rodzonen. Arbejdsrapport nr. 24. Miljøstyrelsen. 54 sider. <http://www.mst.dk/udgiv/publikationer/2001/87-7944-713-9/html/>

Gregg, S.J. og Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. 303 sider.

Komadel, P og J.W. Stucki. 1988. Quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10 phenanthroline: III. A rapid photochemical method. Clay and Clays Minerals, 36:379-381.

Lind, A.-M. og M. B. Pedersen. 1976. Nitrate reduction in the subsoil. II. General description of boring profiles, and chemical investigations on the profile cores. Danish Journal of Plant and Soil Science 80, 82-99.

Plantedirektoratet. 1994. Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser.

Sumner, M.E. og W.P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. I D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis: Chemical methods. Part 3. ss. 1201-1230. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.