



Danmarks Miljøundersøgelser  
Miljøministeriet

# Ilt- og næringsstofflux- model for Århus Bugt og Mariager Fjord

Modelopsætning

*Faglig rapport fra DMU, nr. 416*

*[Tom side]*



**Danmarks Miljøundersøgelser**  
Miljøministeriet

---

# Ilt- og næringsstoffflux- model for Århus Bugt og Mariager Fjord

Modelopsætning

*Faglig rapport fra DMU, nr. 416*  
**2002**

*Henrik Fossing*  
Danmarks Miljøundersøgelser

*Peter Berg*  
University of Virginia

*Bo Thamdrup*  
Syddansk Universitet

*Søren Rysgaard*  
Danmarks Miljøundersøgelser

*Helene Munk Sørensen*  
Århus Amt

*Kurt Nielsen*  
Danmarks Miljøundersøgelser

# Datablad

Titel:	Ilt- og næringsstoffluxmodel for Århus Bugt og Mariager Fjord	
Undertitel:	Modelopsætning	
Forfattere:	Henrik Fossing <sup>1</sup> , Peter Berg <sup>2</sup> , Bo Thamdrup <sup>3</sup> , Søren Rysgaard <sup>1</sup> , Helene Munk Sørensen <sup>4</sup> , Kurt Nielsen <sup>5</sup>	
Afdelinger:	<sup>1</sup> Afdeling for Marin Økologi, <sup>2</sup> Department of Environmental Sciences, University of Virginia; <sup>3</sup> Biologisk Institut, Syddansk Universitet; <sup>4</sup> Afdeling for Natur og Miljø, Århus Amt; <sup>5</sup> Afdeling for Ferskvandsøkologi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 416	
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet	
URL:	<a href="http://www.dmu.dk">http://www.dmu.dk</a>	
Udgivelsestidspunkt:	December 2002	
Redaktionen afsluttet:	Oktober 2002	
Redaktion:	Henrik Fossing	
Faglig kommentering:	Peter Bondo Christensen	
Finansiel støtte:	Projektet er finansieret af Århus Amt, Miljøstyrelsen og DMU	
Bedes citeret:	Fossing, H., Berg, P., Thamdrup, B., Rysgaard, S., Sørensen, H.M. & K. Nielsen 2002: Ilt- og næringsstoffluxmodel for Århus Bugt og Mariager Fjord. Modelopsætning. Danmarks Miljøundersøgelser. 72 s. - Faglig rapport fra DMU nr. 416. Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.	
Sammenfatning:	Den største del af det organiske stof i havet bliver nedbrudt i havbunden. Her er en række forskellige bakterier ansvarlige for omsætningen. Gennem deres stofskifteprocesser danner bakterierne uorganiske kvælstof- og fosforforbindelser, som bliver tilgængelig for ny produktion. Men de danner også en række restprodukter som eksempelvis svovlbrinte, som har stor indflydelse på hele havmiljøet. Efter mange års forskning har vi nu et solidt kendskab til processerne i havbunden. Denne viden ligger bag en ny matematisk model, der sammenkæder de komplekse stofkredsløb i havbunden og beskriver udvekslingen af ilt og næringsstoffer mellem havbunden og vandet. Modellens opbygning beskrives i rapporten. Modellen kan endvidere beskrive, hvordan de enkelte processer ændrer sig, og hvordan ilt- og svovlbrinteforholdene i havbunden bliver, hvis belastningen med organisk stof bliver mindre eller større. Sådanne scenarier og andre scenarier, der fokuserer på betydningen af vandets iltindhold, er beregnet for Århus Bugt og Mariager Fjord. Rapporten er udarbejdet som et led i DMU's opbygning af kompetence på indenfor modelområdet.	
Emneord:	flux, model, sediment, næringsstof, ilt, kvælstof, fosfor, marin, stofomsætning, biogeokemi	
Layout/korrektur:	Pia Nygård Christensen	
Tegninger/fotos:	Grafisk Værksted, Silkeborg	
ISBN:	87-7772-698-7	
ISSN (trykt):	0905-815x	
ISSN (elektronisk):	1600-0048	
Papirkvalitet:	Cyclus Print	
Tryk:	Schultz Grafisk Miljøcertificeret (ISO 14001) og kvalitetscertificeret (ISO 9002)	
Sideantal:	72	
Oplag:	400	
Pris:	kr. 100,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)	
Internet-version:	Rapporten kan også findes som PDF-fil på DMU's hjemmeside <a href="http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrappporter/rapporter/FR416.pdf">http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrappporter/rapporter/FR416.pdf</a>	
Købes i boghandelen eller hos:	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1-3 DK-1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90 e-mail: butik@mim.dk	Miljøbutikkens Netboghandel <a href="http://www.mim.dk/butik">www.mim.dk/butik</a>



# Indhold

## Indledning 5

### 1 Stofomsætning i havbunden 9

- 1.1 Primærproduktion og organisk stoftilførsel til havbunden 10
- 1.2 Nedbrydningen af organisk stof ved bakteriel respiration (de primære processer) 11
  - 1.2.1 Respiration med ilt (aerob respiration) 13
  - 1.2.2 Respiration med nitrat (denitrifikation) 14
  - 1.2.3 Respiration med mangan og jern 15
  - 1.2.4 Respiration med sulfat (sulfatreduktion) 15
  - 1.2.5 Produktionen af metan (metanogenese) 16
- 1.3 Omsætning af produkterne fra den bakterielle nedbrydning (de sekundære processer) 16
  - 1.3.1 Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) og ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) 16
  - 1.3.2 Fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 18
  - 1.3.3 Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) og opløst reduceret mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) 19
  - 1.3.4 Partikulært oxideret jern ( $\text{FeOOH}$ ) og opløst reduceret jern ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 20
  - 1.3.5 Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), svovlbrinte ( $\text{H}_2\text{S}$ ), partikulært svovl ( $\text{S}^0$ ) og jernsulfider ( $\text{FeS}$  og  $\text{FeS}_2$ ) 21
- 1.4 Kulstofkredsløbet (koblingen mellem primære og sekundære processer) 23
- 1.5 Bioturbation og bioirrigation 24
- 1.6 Havbundens svovlbrintebufferkapacitet, iltreserve og iltgæld 25

### 2 Sediment-flux-modellens opbygning og funktion 29

- 2.1 Sediment-flux-modellens principper 29
  - 2.1.1 Modellens lagdeling 30
  - 2.1.2 Stofbalancen for modellens lag 31
- 2.2 Stoftransport 32
  - 2.2.1 Molekylær diffusion 32
  - 2.2.2 Bioturbation og bioirrigation 33
  - 2.2.3 Begravelse af opløste og faste stoffer 37
  - 2.2.4 Adsorption 37
- 2.3 Den generelle massebalance 38
- 2.4 Produktion og forbrug af stoffer i modellen 38
  - 2.4.1 De primære processer 39
  - 2.4.2 De sekundære processer 41
- 2.5 Temperaturafhængighed 43
- 2.6 Randbetingelser 43
- 2.7 Beregningsgangen i modellen 44
- 2.8 Input til modellen 45
  - 2.8.1 Input, der er fundet, før modelindkøringen begynder 47
  - 2.8.2 Input der er fundet helt eller delvist i forbindelse med indkøring af modellen 49

- 2.9 Dynamisk beregning af Hav90 året 52
  - 2.9.1 Randbetingelser i den dynamiske model 52
  - 2.9.2 Organisk stoftilførsel til sedimentet 53
  - 2.9.3 Sediment-flux-modellen simulerer HAV90 året 54
  - 2.9.4 Vurdering af sediment-flux modellens simulering af Hav90 året 59

### **3 Oversigt over handlingsscenarioer i Århus Bugt 61**

- 3.1 Scenarium 1 - den organiske stofbelastning af havbunden 61
  - 3.1.1 Scenarium 1.1 - reduceret organisk stoftilførsel 61
  - 3.1.2 Scenarium 1.2 - øget organisk stoftilførsel 62
- 3.2 Scenarium 2.1 – nedsat belastning med organisk stof, kvælstof og fosfor af vandsøjle og havbund 62
- 3.3 Scenarium 3 - iltforholdene i bundvandet 63
  - 3.3.1 Scenarium 3.1 - iltindholdet ved bunden svarer til 100% luftmætning efter 1999 63
  - 3.3.2 Scenarium 3.2 - Iltindholdet ved bunden reduceret til 50% af referencescenariet i perioden 15.7-15.9 hvert år efter 1999 63
  - 3.3.3 Scenarium 3.3 – Totalt iltsvind ved bunden i perioden 15.7-15.9. hvert år efter 1999 64

### **4 Oversigt over handlingsscenarioer i Mariager Fjord 67**

- 4.1. Scenarium 97 – stofskifteprocesser i fjordbunden og stoffluxer mellem fjordbund og bundvand i tiden før, under og efter det alvorlige iltsvind i 1997 67
- 4.2. Scenarium VMP2 og Scenarium 70 25, der beskriver effekterne af at nedsætte koncentrationen af næringsstoffer i Mariager Fjord og reducere tilførslen af organisk stof til bunden 69

### **5 Hvor kan jeg læse mere? 71**

## **Danmarks Miljøundersøgelser**

### **Faglige rapporter fra DMU**

# Indledning

## VIGTIGT

Denne rapport er en "hardcopy" af internetversionen med samme navn. Kapitlerne 1 og 2 er her gengivet fra netversionen i uændret form, men med sort/hvide figurer. Kapitlerne 3 og 4 indeholder en oversigt over de handlingsscenarier, der blev gennemregnet for hhv. Århus Bugt og Mariager Fjord.

For en mere uddybende diskussion af handlingsscenarierne inkl. figurer henvises til netversionen af rapporten (Kap. 3-6)

[http://www.dmu.dk/1\\_viden/2\\_Publikationer/3\\_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf](http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf)

Denne rapport handler om opbygningen og anvendelsen af en matematisk model til beskrivelse af den organiske stofnedbrydning i havbunden og udvekslingen af næringsstoffer og ilt mellem havbunden og vandsøjlen. Modellen er opstillet for Århus Bugt og Mariager Fjord og bygger på et modelkoncept udviklet for Young Sund, Nordøstgrønland. I forhold til den nordøstgrønlandske model er modellen i dette projekt udbygget og modificeret til tempererede fjordsystemer, og fosforkredsløbet er blevet indarbejdet i modellen.

Stofomsætningen i havbunden er siden midten af det forrige århundrede blevet studeret mange steder i verden og beskrevet i detaljer i den videnskabelige litteratur. Vi har derfor i dag et særdeles godt kendskab til de mange nedbrydningsprocesser i havbunden og deres indbyrdes kobling. Faktisk eksisterer der i dag så megen viden på området, at vi mener, at det er muligt at opstille en matematisk model, som kan beskrive 1) nedbrydningsprocesserne af organisk stof i havbunden, 2) frigørelsen af næringssaltene kvælstof og fosfor i havbunden og 3) næringssaltbalancen mellem havbunden og bundvandet, som er afgørende for, om kvælstof og fosfor optages i bunden eller frigøres til vandsøjlen.

Modellen er konstrueret, så den reagerer på den organiske stoftilførsel til havbunden, på temperaturen og på koncentrationer af ilt, kvælstof og fosfor i bundvandet. Ændres der fx. på den organiske stoftilførsel til bunden eller kvælstofkoncentrationen i bundvandet, kan modellen anvendes til at forudsige, hvordan havbunden vil reagere på disse miljøændringer. Det kan dreje sig om at kunne forudsige, hvordan den fremtidige frigivelse eller optagelse af næringsstoffer fra havbunden vil ændre sig, eller hvor lang tid der vil gå, før ændringerne "slår igennem". Modeller af denne type er derfor et særdeles anvendeligt redskab til at beregne scenarier for udviklingen i havbundens tilstand og frigivelse af næringsstoffer som følge af ændringer i fjordens tilstand og dermed også ændret tilførsel af organisk stof til havbunden.

Inden for den biogeokemiske forskning – altså forskningen i havbundens biologiske og (geo)kemiske processer - kan ilt- og næringsstoffluxmodellen, som i denne sammenhæng med ligeså stor ret kunne kaldes en biogeokemisk eller diagenetisk model, være af stor nytte. Allerede i forbindelse med opbygningen af modellen viste det sig nødvendigt at tage højde for processer i havbunden, som var beskrevet i laboratorieforsøg, men ikke påvist i det naturlige miljø. På den måde kan modellen også bruges til at sandsynliggøre biokemiske processer i havbunden, som vi hverken har teknikker til at påvise eller måle *in situ*, men som alt andet lige må finde sted, hvis vi vil forklare de koncentrationsændringer, som vi trods alt kan observeres fra år til år. Med andre ord selvom vi ikke kan måle mange biogeokemiske processer i havbunden, er vi ved hjælp af modellen i stand til ikke alene at sandsynliggøre disse processer, men også at beregne procesraten.

Vi har først opstillet den matematiske model, som vi også kalder ilt- og næringsstoffluxmodellen eller blot "modellen", ud fra vores viden om nedbrydningsprocesserne i havbunden og sammenhængen mellem de forskellige stofkredsløb. Derefter har vi rettet modellen til ved hjælp af et omfattende datasæt fra Århus Bugt, der blev indsamlet i bugten i forbindelse med Havforskningsprogram90 (iværksat i forbindelse med Vandmiljøplanens vedtagelse i 1987).

Undersøgelserne i Århus Bugt blev gennemført i en periode på over halvandet år i begyndelsen af 1990-erne med deltagelse af forskere fra danske universiteter, sektorforskningsinstitutioner og Århus Amt, der i tæt samarbejde undersøgte alt fra stofproduktion i vandet til stofomsætningen i havbunden. Formålet med undersøgelserne var at belyse, hvordan det organiske stof, der nåede ned på bunden, blev omsat, og hvordan omsætningen påvirkede balancen af kvælstof og fosfor mellem havvandet og havbunden.

Indsamlingen af vand- og havbundsprøver blev tilrettelagt, så det i videst muligt omfang var muligt at måle stofomsætningen og kvælstof- og fosforudvekslingen mellem havbunden og bundvandet direkte. Det var også vigtigt for forskningsprojektet, at indsamlingen foregik over en lang periode og tilstrækkeligt hyppigt til, at resultatet af anstrengelserne sikrede den bedst mulige beskrivelse af årstidscyklus i Århus Bugt. Vand- og havbundsprøverne blev derfor indsamlet med 2-3 ugers interval i perioden fra 1.1.90 til 31.5.91. Det sikrede en tilstrækkelig overlapning i årscyklus til, at de observationer, der blev gjort i Århus Bugt for mere end ti år siden, i dag (både nationalt og internationalt) udgør det mest omfattende datasæt til at beskrive årscyklus i et kystnært marint økosystem.

Resultaterne af de mange undersøgelser er bl.a. beskrevet i serien: *Havforskning fra Miljøstyrelsen*. Ud over de mange dansksprogede rapporter er forskningsresultaterne også gengivet i en lang række internationale publikationer. Du finder en publikationsliste bagerst i rapporten – hvis du har lyst til at læse mere om undersøgelserne.

Denne rapport er opbygget på følgende måde:

I **Kapitel 1** gennemgår vi stofomsætningen med fokus på de processer, der forløber i havbunden. Vi præsenterer de kemiske reaktioner, der indgår i modellen og fortæller, hvordan de mange reaktioner griber ind i hinanden i det, vi kalder stofkredsløbene. Kapitel 1 fremstiller så at sige den teoretiske og praktiske viden, der ligger til grund for at kunne opstille den matematiske model, der beskriver den organiske stofnedbrydning i havbunden.

I **Kapitel 2** opstilles ilt- og næringsstofflux-modellen for Århus Bugt, og selve opbygningen og kalibreringen bliver beskrevet i detaljer. Modellens beregninger af koncentrationsprofiler i havbunden og udveksling af næringsstoffer og ilt mellem bunden og vandsøjlen er sammenlignet med resultaterne fra de omfattende undersøgelser i Århus Bugt i 1990-91.



I **Kapitel 3** gives en kort oversigt over handlingsscenarierne der blev modelleret i Århus Bugt

I **Kapitel 4** gives en kort oversigt over handlingsscenarierne der blev modelleret i Mariager Fjord

Netversionen af rapporten er mere omfattende. Ud over Kapitel 1 og 2 som er identisk med kapitlerne i denne rapport, indeholder netversionen flg. kapitler:

I **Kapitel 3** præsenterer vi virkelige og modellede observationer fra Århus Bugt for tiåret 1990-99. De virkelige observationer består af Århus Amts overvågningsdata og omfatter temperatur, primærproduktion, iltindhold og koncentrationer af nitrat, ammonium og fosfat i bundvandet. Disse data er brugt af modellen til at beregne/modellere en lang række af parametre, der ikke blev målt som fx. iltoptagelse og næringsstofudveksling mellem bund og vandsøjle.

I **Kapitel 4** har vi fremskrevet modellen ind i det 21. århundrede. Under forskellige forudsætninger har modellen beregnet, hvorledes bl.a. næringsstofflux og iltindholdet i bundvandet i Århus Bugt vil ændre sig som følge af ændret tilførsel af næringsstoffer til de marine områder og dermed lavere tilførsel af organisk stof til havbunden. Hvert handlingsscenario indledes med et resume over scenariets resultater (*skrevet i kursiv*) og følges derefter af en uddybende diskussion for den læser, der har lyst til at vide mere. De beregnede scenarier for Århus Bugt er besluttet i samarbejde med Århus Amt.

Kapitel 3 og 4 hører så at sige sammen, idet begge kapitler er en modelbeskrivelse af de biogeokemiske processer i bunden af Århus Bugt. Det samme gør Kapitel 5 og 6, som handler om Mariager Fjord.

I **Kapitel 5** er modellen fra Århus Bugt tilpasset forholdene i Mariager Fjord. Herefter er de biogeokemiske processer i bunden af fjorden modelleret med brug af overvågningsdata fra tidsrummet 1992-96. Disse overvågningsdata er indsamlet af Århus Amt og Nordjyllands Amt og omfatter ligesom i Århus Bugt temperatur, primærproduktion, iltindhold og koncentrationer af nitrat, ammonium og fosfat i bundvandet.

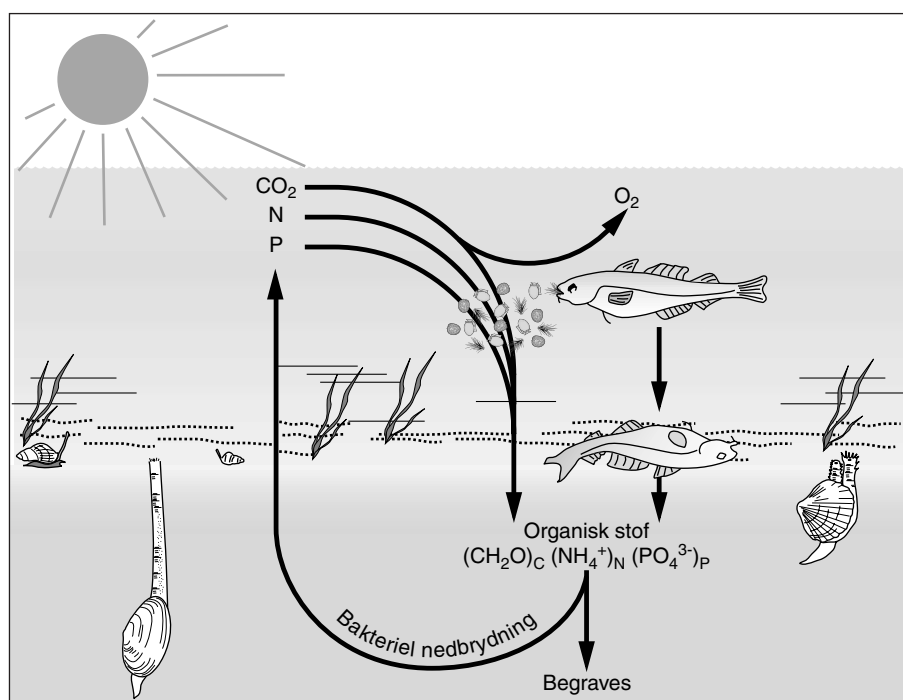
I **Kapitel 6** har vi fremskrevet sedimentprocesserne i Mariager Fjord ind i det 21. århundrede. Det første handlingsscenario fokuserer på de biogeokemiske forandringer i fjordbunden efter det omfattende iltvind i august 1997, hvor Mariager Fjord døde. Vi vurderer ud fra modelberegninger betydningen af iltsvindet for sedimentprocesserne og næringsstofbalancen mellem sediment og bundvand i årene fremover. Herefter følger to handlingsscenarier, hvor vi vurderer effekten af en nedsat belastning med kvælstof og fosfor til fjorden. Hvert handlingsscenario indledes med et resume over scenariets resultater (*skrevet i kursiv*) og følges derefter af en uddybende diskussion for den læser, der har lyst til at vide mere. De beregnede scenarier for Århus Bugt er besluttet i samarbejde med Miljøstyrelsen, Århus Amt og Nordjyllands Amt.

Udviklingen af den matematiske model til beskrivelse af sedimentprocesserne er et samarbejdsprojekt mellem Miljøstyrelsen, Århus Amt og Danmarks Miljøundersøgelser og et led i DMU's udbygning inden for modelkompetenceområdet. University of Virginia har i samarbejde med Danmarks Miljøundersøgelser været hovedansvarlig for udviklingen af modellen med værdifulde og konstruktive bidrag fra Odense Universitet. Derudover har en række personer blandt andet fra Havforskningsprogram<sup>90</sup> ydet et værdifuldt bidrag ved opbygningen af modellen både ved beredvilligt at stille data og viden til rådighed og ved at deltage i faglige diskussioner i udviklingsforløbet. Deres deltagelse og engagement har været afgørende for at kunne tilpasse og verificere den matematiske model. Derfor skal der lyde en varm tak for hjælpen til Thomas H. Blackburn, Kirsten Broch, Christina Ellegaard, Ronnie Glud, Jens K. Gundersen, Lise Evald Hansen, Jens Würgler Hansen, Anders Jensen, Henning Skovgaard Jensen, Bo Barker Jørgensen, Jørgen Erik Larsen, Bente Aa. Lomstein, Morten Pejrup, Bent Sømod og Jens Rosendahl Valeur samt et hav af ikke navngivne laboranter, der gennem et slidsomt analysearbejde lagde grunden til det store datasæt. Sidst men ikke mindst takkes Tinna Christensen og Pia Nygaard Christensen for redigering af figurer og tekst til denne rapport.

Projektet har været fulgt godt på vej af en styringsgruppe bestående Henning Karup, Miljøstyrelsen; Helene Munk Sørensen, Århus Amt; Jørgen Erik Larsen, Århus Amt; Kirsten Broch, Nordjyllands Amt; Henrik Fossing, Danmarks Miljøundersøgelser og Kurt Nielsen, Danmarks Miljøundersøgelser.

# 1 Stofomsætning i havbunden

Planternes produktion af organisk stof, primærproduktionen, er grundlaget for livet i havet. Ved fotosyntesen assimilerer planterne kuldioxid ( $\text{CO}_2$ ) og producerer ilt ( $\text{O}_2$ ) samtidig med, at de optager og indbygger uorganiske næringssalte (kvælstof og fosfor) i organiske forbindelser. Det organiske stof passerer gennem fødekæden, og en stor del af primærproduktionen havner før eller siden på havbunden. Allerede mens dødt organisk stof synker ned gennem vandsøjlen mod bunden, bliver det nedbrudt gennem en række stofskifteprocesser, der frigør de bundne næringssalte. Nedbrydningen fortsætter i havbunden, og næringssaltene kan nu give ophav til en ny primærproduktion enten i vandsøjlen eller på sedimentets overflade (Figur 1.1).



Figur 1.1. Stofkredsløbet overordnet set. Planktonalger optager kuldioxid ( $\text{CO}_2$ ) ved fotosyntesen og omsætter det sammen med kvælstof (N) og fosfor (P) til organisk stof. Før eller siden når en større eller mindre del af det organiske stof ned til bunden, hvor det nedbrydes bakterielt eller begravet permanent. Ved nedbrydningen frigøres  $\text{CO}_2$ , N og P, som slipper op i vandet og igen indgår i den organiske stofopbygning.

Nedbrydningen af det organiske stof sker først og fremmest med et forbrug af ilt, og jo større stofmængde der omsættes i vandsøjlen og i havbunden, des større mængde ilt går der til nedbrydningen. En stor stoftilførsel kan derfor medføre så dårlige iltforhold i bundvandet, at der opstår iltvind og et så ringe iltindhold i havbundens øverste få millimeter, at de iltfrie nedbrydningsprocesser står for stort set hele stofomsætningen i sedimentet.

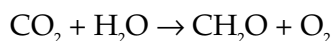
Den del af (primær)produktionen, der sammen med andet organisk stof falder ned på havbunden, påvirker især iltoptagelsen i bunden, men indirekte bliver kvælstof- og fosforudvekslingen (fluxen) mellem

bund og bundvand også påvirket. Påvirkningen afhænger naturligvis af årstiden og af vind og vejr i al almindelighed, men følger man gennem flere år næringsstofflux og iltoptagelse i havbunden ved rutinemæssige målinger, får man et godt billede af eventuelle forandringer i havmiljøet.

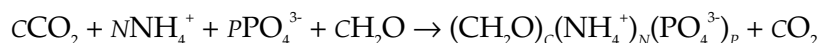
Nedenfor giver vi en grundig introduktion til de sedimentprocesser, der indgår i modellen og deres indbyrdes kobling igennem det, vi kalder stofkredsløbene. Selve ilt- og næringsstofflux-modellen beskrives i Kapitel 2.

## 1.1 Primærproduktion og organisk stoftilførsel til havbunden

Opbygningen af organisk stof (primærproduktionen) sker som bekendt gennem fotosyntesen, som i sin mest simple form ser sådan ud



I forbindelse med produktionen af organisk stof "bygges" der også kvælstof (N) og fosfor (P) ind i de organiske molekyler i varierende forhold. Et mere dækkende udtryk for primærproduktionen kan derfor skrives på denne måde



hvor  $C$ ,  $N$  og  $P$  udtrykker antallet af hhv. kulstof-, kvælstof- og fosforatomer, der indgår i den organiske forbindelse. Indholdet af N og P i det organiske stof kan også, som det er brugt i modellen (se Kapitel 2), vises i forhold til indholdet af kulstof



Det organiske stof, der er opbygget gennem fotosyntesen, vil før eller siden blive nedbrudt igen. Ved nedbrydningen af det organiske stof bliver kulstoffet frigjort som  $\text{CO}_2$ , og kvælstof og fosfor frigøres som hhv. ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) og fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), se Figur 1.1. Denne nedbrydning, omsætning eller mineralisering, om man vil, er modsatrettet fotosyntesen, når der er ilt tilstede i omgivelserne. Under iltfrie (anoxiske) forhold er det nitrat, oxiderede jern- og manganforbindelser eller sulfat, der erstatter forbruget af ilt.

Omsætningen af det døde organiske stof begynder allerede i vandsøjlen, hvor mikroorganismer og bakterier angriber det organiske stof, mens det langsomt synker ned mod bunden. Mikroorganismerne udskiller hydrolytiske enzymer, som nedbryder de organiske makromolekyler (kulhydrater, proteiner og fedtstoffer) i mindre organiske forbindelser. Bakterierne kan optage de små forbindelser over deres cellemembran og bruge dem i cellens stofskifte, hvor det organiske stof bliver nedbrudt, og kulstof, kvælstof og fosfor bliver frigjort. Ikke kun afstanden ned til bunden er afgørende for, hvor meget af det organiske stof der er nedbrudt, før stoffet når bunden. Mange andre faktorer spiller også en afgørende rolle for den organi-

ske stoftilførsel til bunden som f.eks. bakterietætheden i vandet, mængden af det organiske stof i vandsøjlen og vandets iltindhold.

I de følgende afsnit beskriver vi bl.a. med eksempler fra Århus Bugt, hvordan nedbrydningen af det organiske stof forløber i havbunden under såvel oxiske som anoxiske forhold, hvad der sker med de mange kemiske forbindelser, der bliver dannet, og hvordan nærings-saltene N og P i den forbindelse bevæger sig mellem havbunden og bundvandet.

## 1.2 Nedbrydningen af organisk stof ved bakteriel respiration (de primære processer)

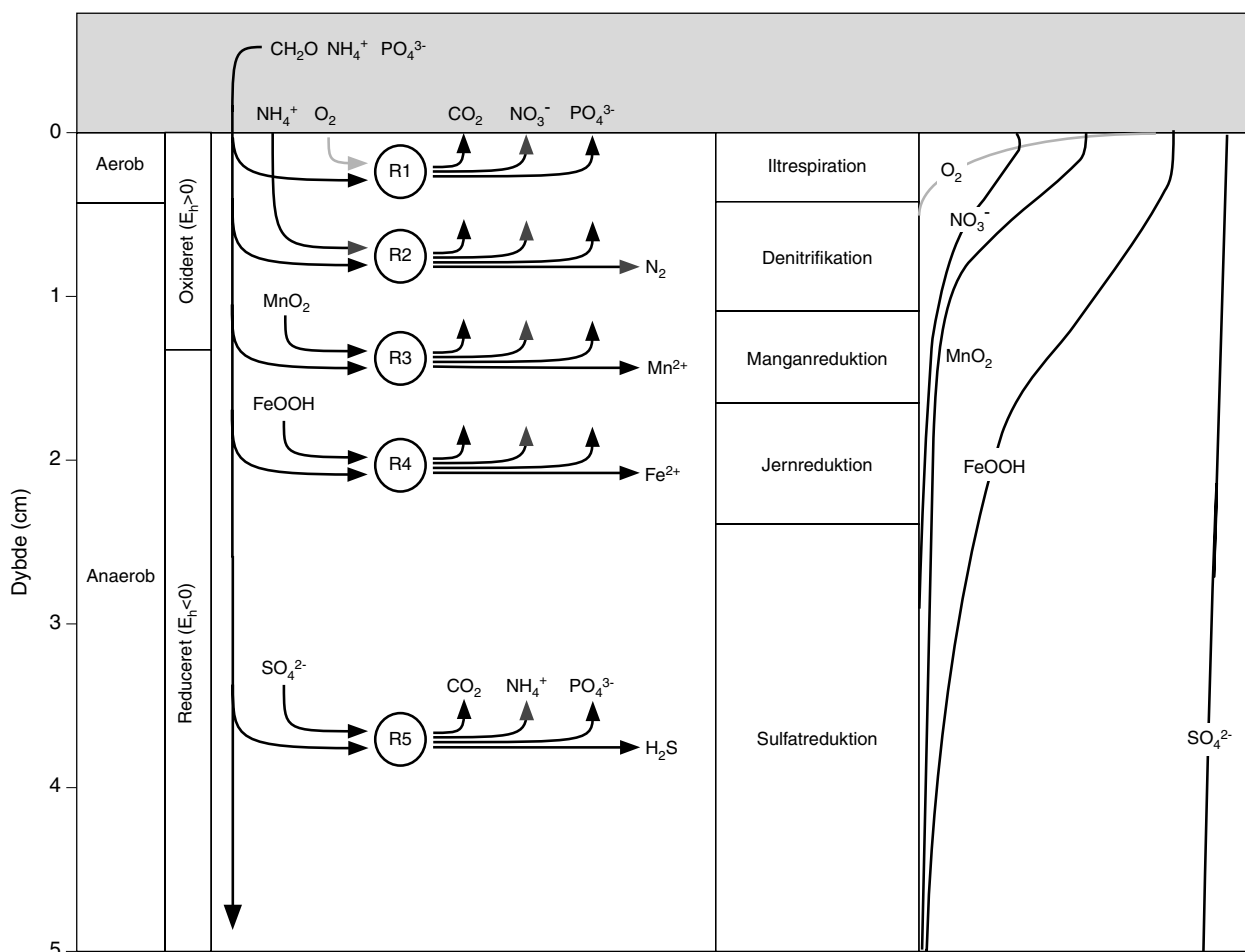
De kemiske processer, der nedbryder det organiske stof og gendanner  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{PO}_4^{3-}$ , som er de molekyler, det organiske stof blev opbygget af i forbindelse med fotosyntesen (se Figur 1.1), kalder vi de primære processer. De primære processer har det til fælles, at de forløber ved bakteriel respiration - med andre ord er processerne alle biologiske. På den måde adskiller de primære processer sig fra de fleste af de sekundære processer, som vi skal se lidt senere.

Så længe der er ilt tilstede, foregår nedbrydningen af det organiske stof ved en bakteriel respiration med ilt også kaldet aerob respiration. Der er typisk ilt i vandsøjlen og i de øverste millimeter af havbunden, og når ilten forsvinder, fortsætter mineraliseringen ved anaerob respiration (dvs. ånding uden ilt). I havbunden er der en karakteristisk dybdefordeling af respirationsprocesserne, hvor åndingen med ilt sker i de øverste få millimeter af bunden, herefter følger respirationen med hhv. nitrat, oxiderede mangan- og jernforbindelser og sulfat (Figur 1.2). Længst nede i sedimentet sker omsætningen af organisk materiale ved en forgæring, hvorved der dannes metan. I ilt- og næringsstofflux-modellen lader vi respirationsprocesserne opbruge de enkelte respirationsmidler i den anførte rækkefølge. På den måde vil de forskellige respirationsprocesser fordele sig i nogenlunde afgrænsede dybdeintervaller i sedimentet.

Om vinteren, hvor stofomsætningen er lav, trænger ilt omkring 5 mm ned i bunden af Århus Bugt, om sommeren typisk 1-2 mm. Nitrat når lidt længere ned i havbunden end ilt og forsvinder altså også inden for de øverste få cm; oxideret mangan og jern trænger lidt længere ned under nitratzonen. Sulfat når så langt ned i havbunden som 1 - 4 m afhængig af den organiske belastning (Figur 1.2).

I et typisk dansk havområde som f.eks. Århus Bugt nedbryder de bakterier, der ånder med ilt, kun under halvdelen af det organiske materiale, der når ned på bunden. Resten af det organiske materiale tager de anaerobe bakterier sig af, hvis det da ikke bliver begravet dybere nede i havbunden, inden det er fuldstændigt omsat. Blandt de anaerobe nedbrydningsprocesser er den bakterielle respiration med sulfat (sulfatreduktionen) den mest betydende. I Århus Bugt forløber ca. 60% af den anaerobe organiske stofomsætning gennem sulfatrespirationen, mens resten stort set omsættes ved jernrespiration (dvs. ved bakteriers ånding med jernhydroxyd,  $\text{FeOOH}$ ). I sammenligning med ilt-, sulfat- og jernrespirationen er respirationen med  $\text{NO}_3^-$  (de-

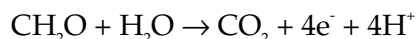
nitrifikationen) i hav- og fjordområder uden større kvantitativ betydning for mineraliseringen af det organiske stof. Denitrifikationsprocessen har derimod stor betydning for fjernelsen af kvælstof fra systemet, hvilket vil blive omtalt nedenfor.



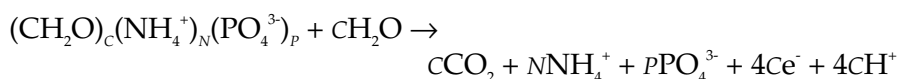
Figur 1.2. Nedbrydnings-/respirationsprocessernes fordeling i hav- og fjordbunden. Aerob respiration sker ved ånding med ilt (R1), mens alle øvrige processer er anaerobe, dvs. respirationen forløber uden ilt. Her er det nitrat (R2), manganoxid (R3), jernhydroxid (R4) eller sulfat (R5), der er åndingsmidlerne. Havbunden kan derfor teoretisk set opdeles i ind til flere zoner, der domineres af de enkelte processer: iltrespiration, denitrifikation, manganreduktion, jernreduktion og sulfatreduktion. I panelet til højre ses den typiske fordeling af respirationsmidlerne, som de kan observeres i en dansk kystnær havbund. Bemærk at koncentrationerne af de enkelte respirationsmidler er ikke tegnet i skala.

Hvor stor en del af det organiske stof, der rent faktisk bliver omsat i hav- og fjordbunden, afhænger ud over tilgængeligheden af åndingsmidlerne også af, hvor meget stof der når ned til bunden, og hvor let det er at nedbryde. Det organiske materiale, der ikke bliver nedbrudt fuldstændigt, begravnes eller deponeres i sedimentet og forsvinder på den måde ud af stofkredsløbene sammen med de indbyggede næringsstoffer.

Respirationsprocesserne er kendetegnet ved, at de frigør energi til stofskifteprocesserne ved at overføre en eller flere elektroner fra en kemisk forbindelse med høj energi til en forbindelse med lavere energi. Det er altid kulstofatomerne i det organiske stof, der afgiver elektronerne ( $e^-$ ) og derved bliver oxideret til  $CO_2$ .



Det N og P, der under fotosyntesen blev bygget ind i de organiske forbindelser, bliver ved samme lejlighed frigjort som uorganiske (nærings)salte hhv. ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) og fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

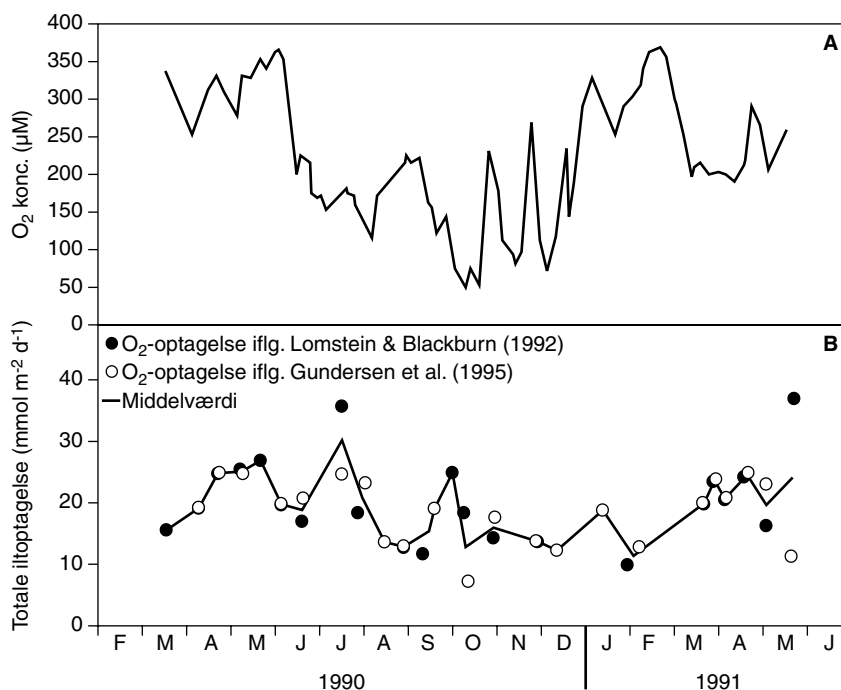


Uanset om respirationsprocessen er aerob eller anaerob, bliver der altså frigjort  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ved respirationsprocessen er det ilt, nitrat, oxideret mangan, oxideret jern eller sulfat, der optager elektronerne og derved bliver reduceret. I den forbindelse dannes der i havbunden mange forskellige reducerede kemiske forbindelser, eller affaldsprodukter om man vil, bl.a. reduceret mangan, reduceret jern og svovlbrinte.

I de følgende afsnit henviser tallene i parentes til de kemiske reaktioner, der indgår i den matematiske modelbeskrivelse. For stœkiometriens skyld er organisk stof i reaktionsligningerne i dette kapitel skrevet  $\text{CH}_2\text{O}$ .

### 1.2.1 Respiration med ilt (aerob respiration)

Bakterier producerer kuldioxid og vand gennem deres aerobe respiration af organisk stof ved en proces, der er præcist modsatrettet fotosyntesen (se Figur 1.2)



Figur 1.3. Århus Bugt, marts 1990- maj 1991. A: Bundvandets iltkoncentration (målt af Århus Amt). B: Havbundens iltoptagelse (gengivet efter målinger af Gundersen *et al.* (1995) og Lomstein & Blackburn (1992)). Bemærk, at middelværdien er udtrykt ved gennemsnittet af to målinger, når disse er foretaget inden for samme uge.

Som vist på Figur 1.3 varierer havbundens iltoptagelse i Århus Bugt året igennem. Iltoptagelsen i havbunden, som er afbildet på figuren, viser både hvor meget ilt bakterierne bruger til deres respiration (R1), og hvor meget ilt der bliver brugt i mange af de sekundære processer, som vi præsenterer i næste afsnit. Det er nemlig ikke måleteknisk muligt at adskille de forskellige iltforgørende processer i havbunden. I Århus Bugt var iltoptagelsen i forårs månederne højt, efter at der for alvor kom gang i primærproduktionen i løbet af marts måned, og nye mængder af organisk stof sedimenterede ned på bunden. Resten af året var iltoptagelsen lavere, hvilket hang sammen med forringede iltforhold i bundvandet eller mindre mængder af friskt organisk stof i de øverste millimeter af havbunden.

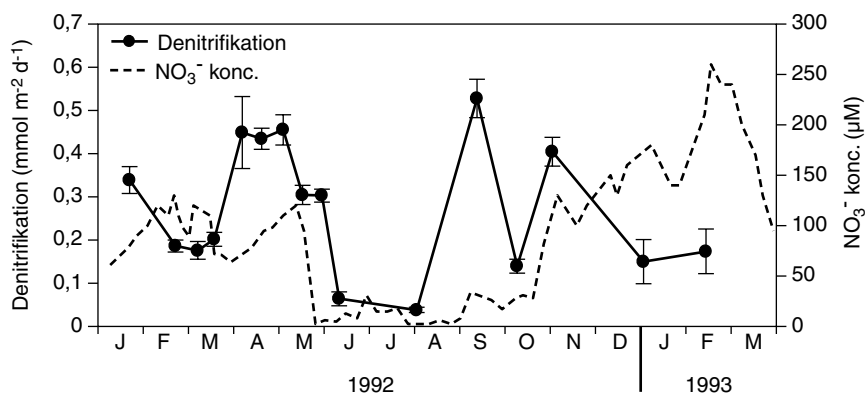
### 1.2.2 Respiration med nitrat (denitrifikation)

Ved den anaerobe respiration med nitrat danner denitrificerende bakterier atmosfærisk kvælstof, kuldioxid og vand (se Figur 1.2)



Det dannede  $\text{N}_2$  forsvinder op i atmosfæren, og kvælstoffet udgør derfor ikke længere en belastning af havmiljøet.

Der skal selvsagt være  $\text{NO}_3^-$  til rådighed, for at denitrifikationsprocessen kan forløbe. Dette nitrat kan dels komme fra bundvandet og dels blive dannet i sedimentet ved oxidation af  $\text{NH}_4^+$  til  $\text{NO}_3^-$ . Oxidationen af  $\text{NH}_4^+$  venter vi med at beskrive, indtil vi når frem til afsnittet om de sekundære processer, men vi kan allerede nu røbe, at processen kræver, at der er ilt tilstede. Med andre ord, selvom der ikke er  $\text{NO}_3^-$  i bundvandet, kan denitrifikationsprocessen godt forløbe. Det kræver blot, at der er ilt i havbunden, så der kan blive dannet  $\text{NO}_3^-$  ved oxidation af  $\text{NH}_4^+$ . Ammonium er der til gengæld altid nok af i havbunden. I Århus Bugt er der stort set ikke  $\text{NO}_3^-$  i bundvandet i sommermånederne, og iltkoncentrationen er samtidig meget lav. Denitrifikationen er derfor også stærkt nedsat i denne periode (Figur 1.4). I løbet af efteråret, hvor iltkoncentrationen ved bunden stiger påny, bliver der igen dannet  $\text{NO}_3^-$ , som sammen med  $\text{NO}_3^-$  i bundvandet er med til at fremme denitrifikationsprocessen.



Figur 1.4. Nitratkoncentrationen og denitrifikationen i Århus Bugt, januar 1992–marts 1993. Koncentrationen af  $\text{NO}_3^-$  blev målt af Århus Amt. Denitrifikationen  $\pm$  std. fejl ( $n = 3$ ) er gengivet efter målinger af Nielsen *et al.* (1994).



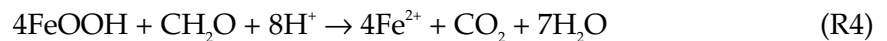
### 1.2.3 Respiration med mangan og jern

Ved respiration med manganoxid danner manganreducerende bakterier opløst reduceret mangan, kuldioxid og vand (se Figur 1.2)



I modsætning til manganoxid, der som et partikulært stof transporteres rundt i havbunden ved bioturbation, flytter  $\text{Mn}^{2+}$  sig ved diffusion. I sin oxiderede form reagerer mangan med  $\text{H}_2\text{S}$  til  $\text{Mn}^{2+}$ , hvorimod reduceret mangan hurtigt bliver oxideret til  $\text{MnO}_2$ , når  $\text{Mn}^{2+}$  møder ilt (omtales i næste afsnit).

Bakterier, der ånder med jernhydroxid, danner ved den anaerobe respiration opløst reduceret jern, kuldioxid og vand (se Figur 1.2)



Ligesom det er tilfældet for mangan, er jern i dets oxiderede form et partikulært stof og i dets reducerede form opløseligt. Reduceret jern reagerer spontant med både  $\text{MnO}_2$  og  $\text{O}_2$  og danner  $\text{FeOOH}$ . Ved reaktionen mellem  $\text{Fe}^{2+}$  og  $\text{H}_2\text{S}$  udfælder partikulært jernsulfid ( $\text{FeS}$ ), som farver sedimentet sort. Disse sekundære processer omtales i næste afsnit.

Det er metodisk meget vanskeligt at bestemme den bakterielle respiration med mangan og jern. Derfor er der til dato ikke gennemført en årstidsundersøgelse af disse respirationsprocesser hverken i Århus Bugt eller for den sags skyld andre steder i verden. I Århus Bugt er betydningen af de to respirationsprocesser dog blevet bestemt nogle enkelte gange, og disse målinger tyder på, at den bakterielle manganrespiration er af marginal betydning for den organiske stofomsætning i Århus Bugt, mens omsætningen vha. jern er ansvarlig for ca. 20% af den totale organiske stofomsætning.

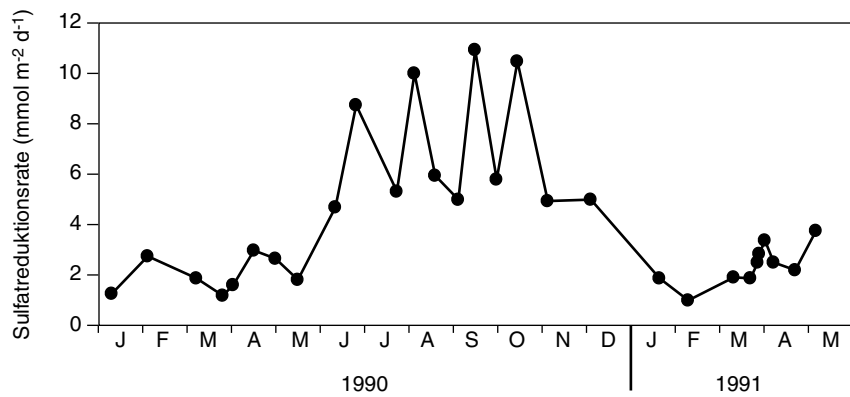
### 1.2.4 Respiration med sulfat (sulfatreduktion)

De sulfatreducerende bakterier ånder med sulfat og danner gennem deres anaerobe respiration svovlbrinte, kuldioxid og vand (se Figur 1.2)



Svovlbrinte er et ildelugtende og meget giftigt affaldsprodukt. Gennem sekundære reaktionsprocesser bliver  $\text{H}_2\text{S}$  fjernet fra havbunden, når det reagerer med de oxiderede forbindelser  $\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  og  $\text{FeOOH}$  eller udfælder som jernsulfid ved reaktionen med  $\text{Fe}^{2+}$ . Disse reaktioner omtales i næste afsnit.

Figur 1.5 viser, hvordan sulfatreduktionen varierer gennem året. Sulfatreduktionsraten er højest i sommer- og efterårsmånederne, hvilket også er det tidspunkt, hvor temperaturen i havbunden er højest. I takt med at bundvandets temperatur falder, bliver respirationen med sulfat også langsommere, og sulfatreduktionsraten er derfor lavest i vinterhalvåret.



Figur 1.5. Sulfatreduktionsraten i Århus Bugt, januar 1990–maj 1991 gengivet efter målinger af Fossing *et al.* (1992).

### 1.2.5 Produktionen af metan (metanogenese)

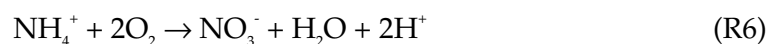
Dybest nede i sedimentet under sulfatzonen, oftest flere meter nede i havbunden, danner forgæringen af organisk stof metan,  $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Omsætningen af organisk stof gennem metanogenesen er uden betydning for stofomsætningen i den øverste del af havbunden i Århus Bugt og vil derfor ikke blive omtalt yderligere. Processen indgår af samme grund heller ikke i modellen.

## 1.3 Omsætning af produkterne fra den bakterielle nedbrydning (de sekundære processer)

I modsætning til de primære processer, som alle er bakterielle åndingsprocesser, er de fleste sekundære processer rent kemiske. Vi så i det foregående afsnit, hvordan bakterierne ved omsætningen af organisk stof udskilte en lang række stofskifteprodukter:  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  samt næringsstofferne  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{PO}_4^{3-}$  foruden en række affaldsstoffer  $\text{N}_2$  (ved denitrifikation),  $\text{Mn}^{2+}$  (ved manganrespiration),  $\text{Fe}^{2+}$  (ved jernrespiration) og  $\text{H}_2\text{S}$  (ved sulfatreduktion), se Figur 1.2. De sekundære processer tager så at sige hånd om disse produkter og gendanner bl.a. åndingsmidlerne  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$  og  $\text{SO}_4^{2-}$ . Produkterne  $\text{CO}_2$  og  $\text{N}_2$  forsvinder ved diffusion væk fra sedimentet og op i havvandet, hvor både kuldioxid og kvælstof er i ligevægt med atmosfæren. Hverken kuldioxid eller atmosfærisk kvælstof indgår i kemiske processer, der kan forstyrre modellen, og vil derfor ikke blive omtalt yderligere. Omsætningen af de øvrige stofskifteprodukter omtales herunder.

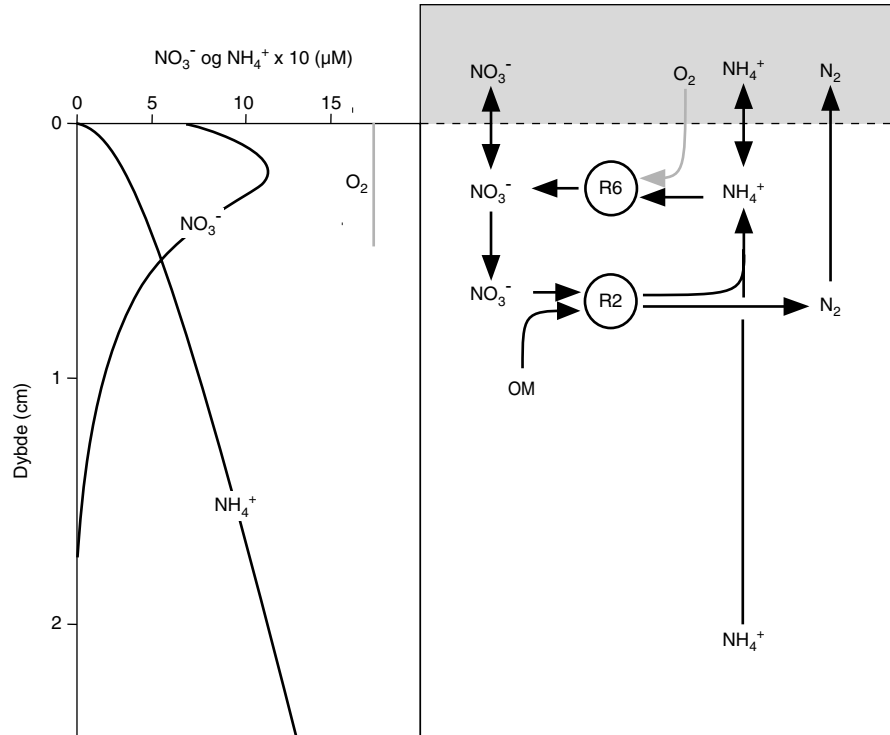
### 1.3.1 Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) og ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )

Nitrificerende bakterier er i stand til at frigøre den energi, der er bundet i  $\text{NH}_4^+$  ved at oxidere det til  $\text{NO}_3^-$ . Når bakterierne oxiderer ammonium til nitrat er elektronacceptoren ilt



Nitrifikationsprocessen forløber derfor kun, hvor der er ilt tilstede, dvs. i de øverste få millimeter af havbunden og omkring ormerør o.lign., hvor  $\text{O}_2$  kan transporteres dybere ned i bunden ved fx. irriga-

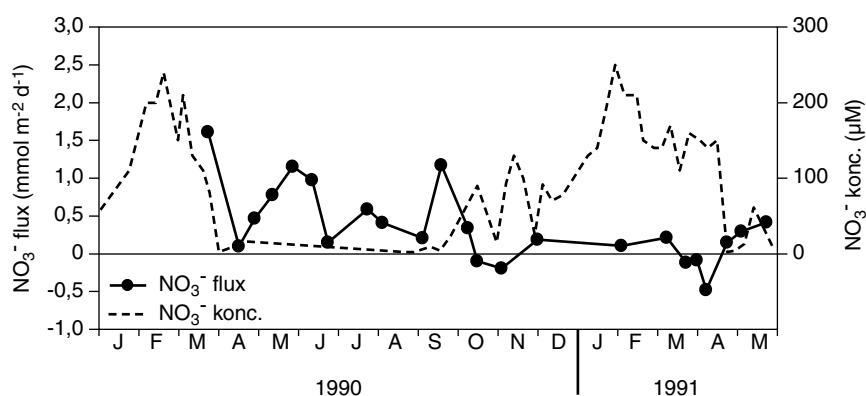
tion (Figur 1.6). Med andre ord skal det ammonium, som den organiske stofnedbrydning danner i den iltfrie del af havbunden, først diffundere op mod sedimentoverfladen eller ud mod et ormerør, før  $\text{NH}_4^+$  møder ilt og bliver oxideret til nitrat. I de tilfælde, hvor iltforholdene i havbunden er forringede, eller iltten er helt væk, kan diffusionen af  $\text{NH}_4^+$  være så intens, at  $\text{NH}_4^+$  slipper ud i bundvandet både direkte fra sedimentoverfladen eller pumpet ud af ormerør.



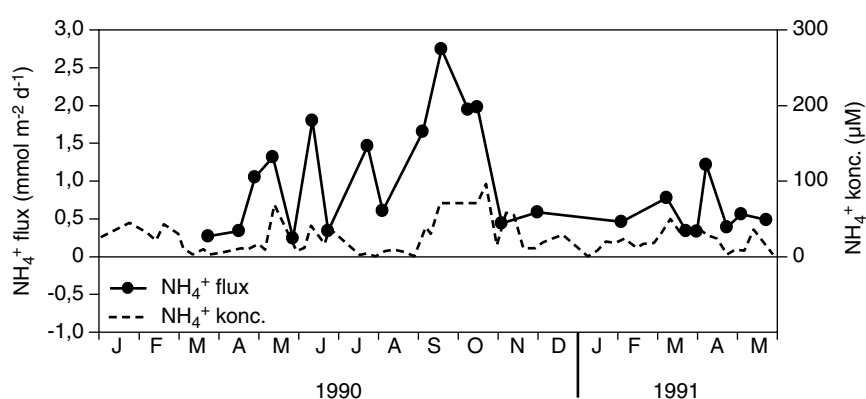
Figur 1.6. Kvælstofkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af  $\text{NO}_3^-$  og  $\text{NH}_4^+$  i havbundens øverste 2,5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overladelags tykkelse. OM svarer til organisk stof:  $(\text{CH}_2\text{O})_C(\text{NH}_4^+)_N(\text{PO}_4^{3-})_P$ . Vedr. reaktionerne R2 og R3 henvises til teksten.

Ligesom det er tilfældet med  $\text{NH}_4^+$ , kan  $\text{NO}_3^-$  udveksle mellem havbunden og bundvandet. Det er koncentrationsforskellen mellem sediment og bundvand, der bestemmer retning af kvælstoffluxen. Når først kvælstof(nærings)saltene er tilført havvandet, kan både bentisk og pelagisk plankton og andre primærproducenter optage kvælstoffet i forbindelse med deres fotosyntese og organiske stofopbygning.

Om vinteren og foråret stimulerer de gode iltforhold i sedimentet nitrifikationsprocessen. På denne årstid kan man derfor ofte se en øget eksport af nitrat ud af havbunden (Figur 1.7). Efterhånden som iltindholdet i løbet af sommeren falder, aftager også nitrifikationen. Til gengæld stiger ammoniumfluxen ud af havbunden, og  $\text{NH}_4^+$  kan på dette tidspunkt være den mest betydende kvælstofforbindelse, der eksporteres til vandfasen (Figur 1.8). Kvælstofudvekslingen mellem havbunden og vandsøjlen er resultatet af en kompleks ligevægt, der er bestemt af en række faktorer som bl.a. tilførslen af organisk materiale til sedimentet, temperaturen og vandsøjlenes indhold af ilt, ammonium og nitrat.



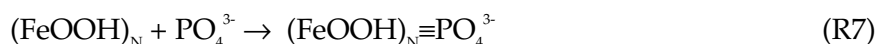
Figur 1.7. Nitratkoncentrationen og nitratfluxen i Århus Bugt, januar 1990–maj 1991. Koncentrationen af  $\text{NO}_3^-$  blev målt af Århus Amt. Fluxen af  $\text{NO}_3^-$  er gengivet efter målinger af Lomstein & Blackburn (1992).



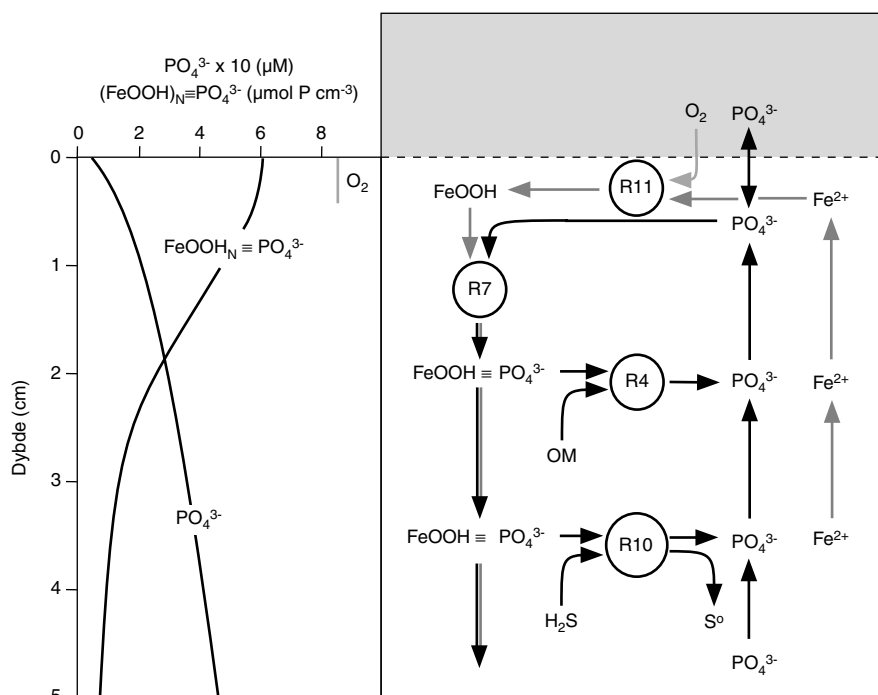
Figur 1.8 Ammoniumkoncentrationen og ammoniumfluxen i Århus Bugt, januar 1990 – maj 1991. Koncentrationen af  $\text{NH}_4^+$  blev målt af Århus Amt. Fluxen af  $\text{NH}_4^+$  er gengivet efter målinger af Lomstein & Blackburn (1992).

### 1.3.2 Fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Ved mineraliseringen bliver fosfor frigjort som uorganisk fosfat. I modsætning til alle andre kemiske forbindelser i havmiljøet ændrer fosfor ikke oxidationstrin. Det betyder med andre ord, at fosforatomet altid optræder i oxidationstrinnet +5 som orthofosfat,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Afhængig af koncentrationsforskellen diffunderer fosfat ligesom nitrat og ammonium mellem havbunden og bundvandet, men  $\text{PO}_4^{3-}$  binder sig i modsætning til  $\text{NH}_4^+$  langt bedre til sedimentet afhængig af de oxidative forhold. Det er bl.a. de oxiderede jernforbindelser i sedimentet, der binder fosfat symboliseret ved  $\equiv$  i reaktionsligningen



Som vi skal se nedenfor, slipper havbunden sit "jerngreb" i fosfatmolekylet i samme øjeblik,  $\text{FeOOH}$  bliver reduceret til  $\text{Fe}^{2+}$ , fordi det går i opløsning, og  $\text{PO}_4^{3-}$  kan straks diffundere ud i bundvandet, hvis koncentrationsgradienten ellers tillader det (Figur 1.9). Primærproducenter i havvandet og på havbunden er straks klar til at optage fosfatet i forbindelse med deres fotosyntese og opbygning af organisk stof, hvis ellers lysforholdene er tilstrækkeligt gode.

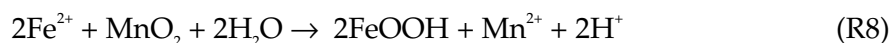


Figur 1.9. Fosforkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af  $\text{PO}_4^{3-}$  og  $(\text{FeOOH})_N \equiv \text{PO}_4^{3-}$  (jernbundet fosfat) i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overfladelags tykkelse. Den del af jernkredsløbet (se Figur 1.11), der indgår i fosforkredsløbet, er vist med grå skrift. Svovlkredsløbets påvirkning af  $(\text{FeOOH})_N \equiv \text{PO}_4^{3-}$  er vist ved R10. OM svarer til organisk stof  $(\text{CH}_2\text{O})_C(\text{NH}_4^+)_N(\text{PO}_4^{3-})_P$ . Vedr. reaktionerne R4, R7, R10 og R11 henvises til teksten.

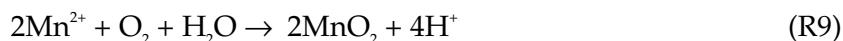
De miljømæssige forhold og reaktionsmekanismerne, der påvirker det jernbundne fosfat, omtales i afsnittet om jern.

### 1.3.3 Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) og opløst reduceret mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ )

Ligesom det er tilfældet, når manganreducerende bakterier ånder med partikulært manganoxid (se R3), bliver der også dannet  $\text{Mn}^{2+}$ , når  $\text{MnO}_2$  reagerer med  $\text{Fe}^{2+}$

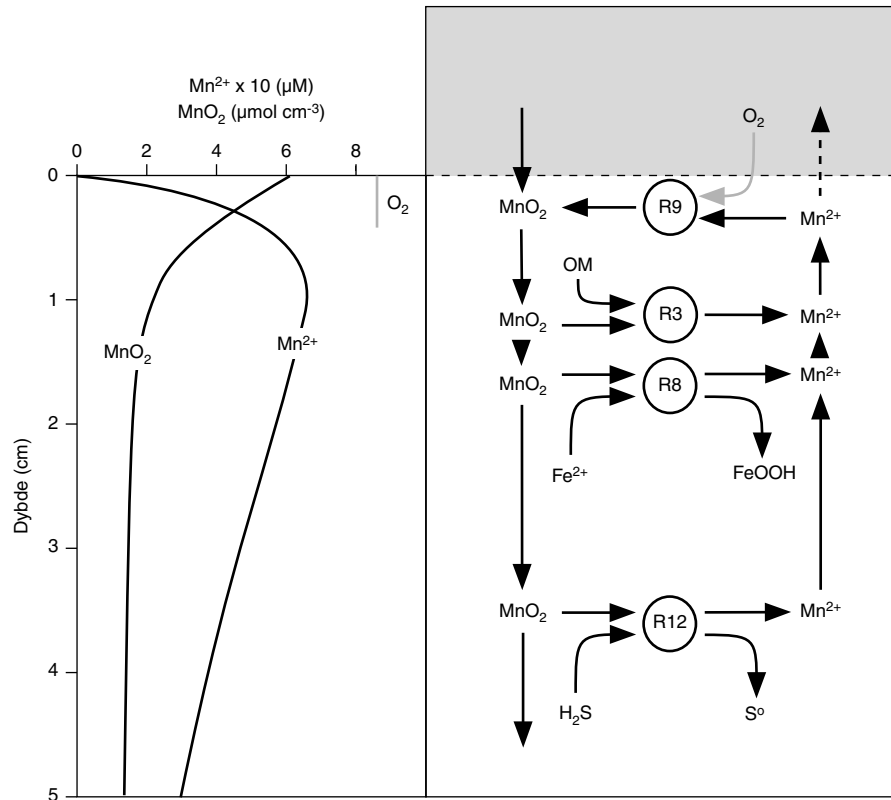


Efter at  $\text{Mn}^{2+}$  er dannet ved reduktion, kan det ved mødet med ilt atter blive oxideret til  $\text{MnO}_2$



Processen forløber især lige under sedimentoverfladen, hvor  $\text{Mn}^{2+}$  hurtigt udfælder som manganoxid ved mødet med ilt (Figur 1.10). Formodentlig har manganoxid i bunden af Århus Bugt ingen betydning for oxidationen af  $\text{Fe}^{2+}$  (R8) eller for iltforbruget (R9).

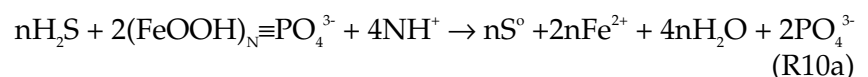
Dyr, som pumper vand ud og ind af havbunden (irrigation), påvirker også  $\text{Mn}^{2+}$  koncentrationen i sedimentet ved dels at fjerne  $\text{Mn}^{2+}$  dels ved at føre  $\text{O}_2$  lidt dybere ned i havbunden end iltten når ved almindelig diffusion. Vi vil diskutere betydningen af irrigation og bioturbation for stofomsætningen sidst i dette kapitel.



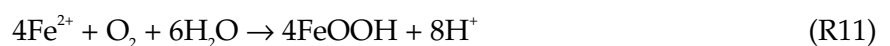
Figur 1.10. Mangankredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af  $\text{MnO}_2$  og  $\text{Mn}^{2+}$  i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overfladelags tykkelse. Mangankredsløbets sammenfald med jern- og svovlkredsløbene er vist med hhv. R8 og R12. OM svarer til organisk stof  $(\text{CH}_2\text{O})_C(\text{NH}_4^+)_N(\text{PO}_4^{3-})_P$ . Vedr. reaktionerne R3, R8, R9 og R12 henvises til teksten.

### 1.3.4 Partikulært oxideret jern ( $\text{FeOOH}$ ) og opløst reduceret jern ( $\text{Fe}^{2+}$ )

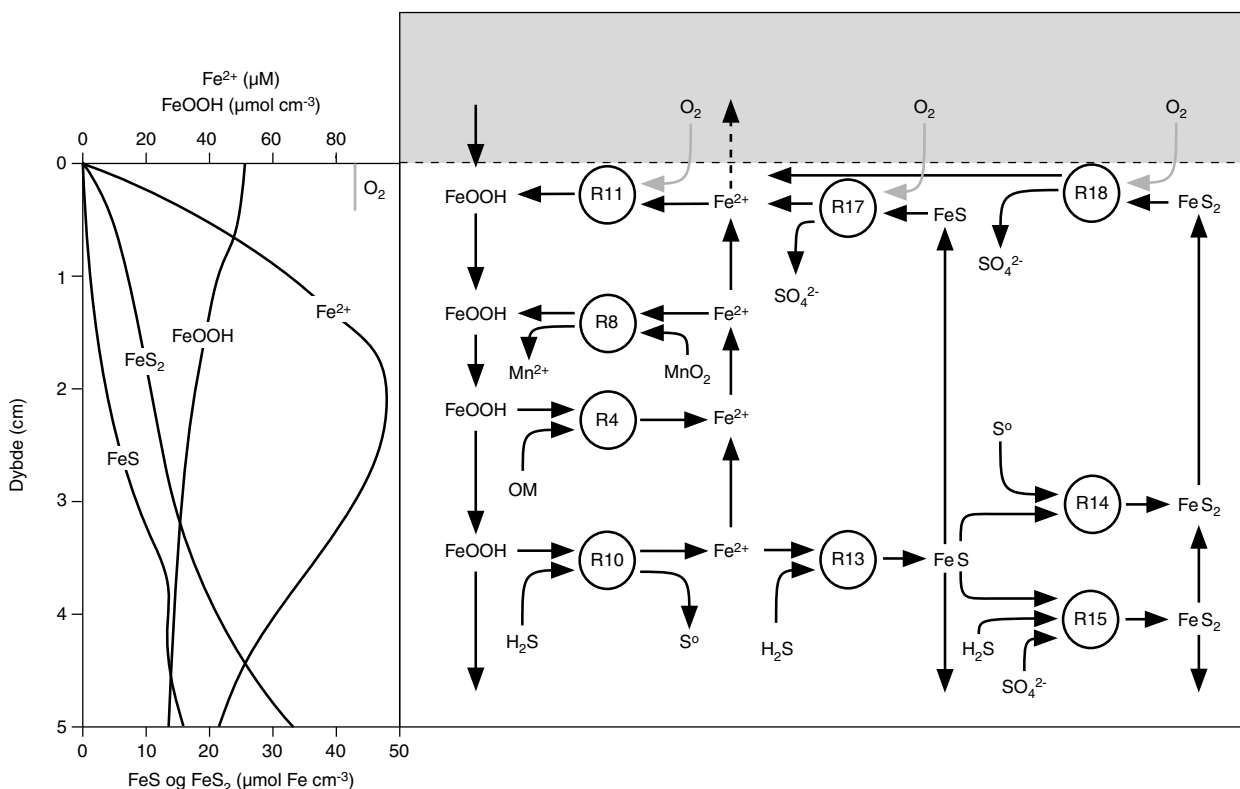
Den brunlige farve, som ofte kendetegner sedimentets overfladelag, skyldes de oxiderede jernforbindelser, som findes i partikulær (immobil) form i havbundens øverste få cm, dvs. i og umiddelbart under havbundens iltede zone (Figur 1.11). Oxideret jern bliver som nævnt brugt af jernreducerende bakterier som åndingsmiddel ved nedbrydningen af organisk stof (R4), men økologisk set spiller de oxiderede jernforbindelser en mindst lige så stor rolle ved tilbageholdelsen af fosfat i havbunden (se Figur 1.9 og R7). Når de jernreducerende bakterier reducerer  $\text{FeOOH}$ , bliver det bundne fosfat frigjort. Fosfatfrigørelsen finder også sted, når svovlbrinte reagerer med  $\text{FeOOH}$  ved en ikke-biologisk reaktion



Det reducerede jern ( $\text{Fe}^{2+}$ ) bliver øjeblikkeligt omdannet til  $\text{FeOOH}$ , hvis det kommer i kontakt med  $\text{O}_2$  f.eks. i havbundens iltede zone eller slipper ud i bundvandet



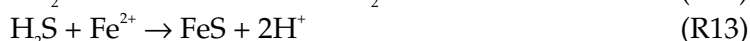
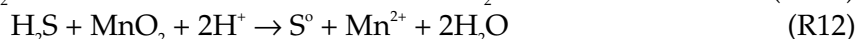
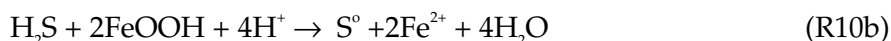
Ligesom det er tilfældet med manganoxid, reagerer jern også med  $\text{H}_2\text{S}$ , som omtalt i næste afsnit.



Figur 1.11. Jernkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af FeOOH, Fe<sup>2+</sup>, FeS og FeS<sub>2</sub> i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overladelags tykkelse. Jernkredsløbets sammenfald med mangankredsløbet er vist ved R8, mens sammenfald med svovlkredsløbet er vist ved R10, R13, R14, R15, R17 og R18. OM svarer til organisk stof (CH<sub>2</sub>O)<sub>C</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>N</sub>(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)<sub>P</sub>. Vedr. R-reaktionerne henvises til teksten.

### 1.3.5 Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), svovlbrinte (H<sub>2</sub>S), partikulært svovl (S<sup>0</sup>) og jernsulfider (FeS og FeS<sub>2</sub>)

Svovlbrinte er, som vi har set det, åndingsproduktet fra de sulfatreducerende bakteriers omsætning af organisk stof. Produktionen af H<sub>2</sub>S foregår i den reducerede del af sedimentet, og H<sub>2</sub>S diffunderer derfra op mod sedimentoverfladen (Figur 1.12). Inden svovlbrinte når den iltede zone i sedimentet, kan både oxiderede jern- og manganforbindelser oxidere H<sub>2</sub>S til partikulært svovl, eller H<sub>2</sub>S kan binde sig midlertidigt i sedimentet som partikulært jernsulfid (FeS)

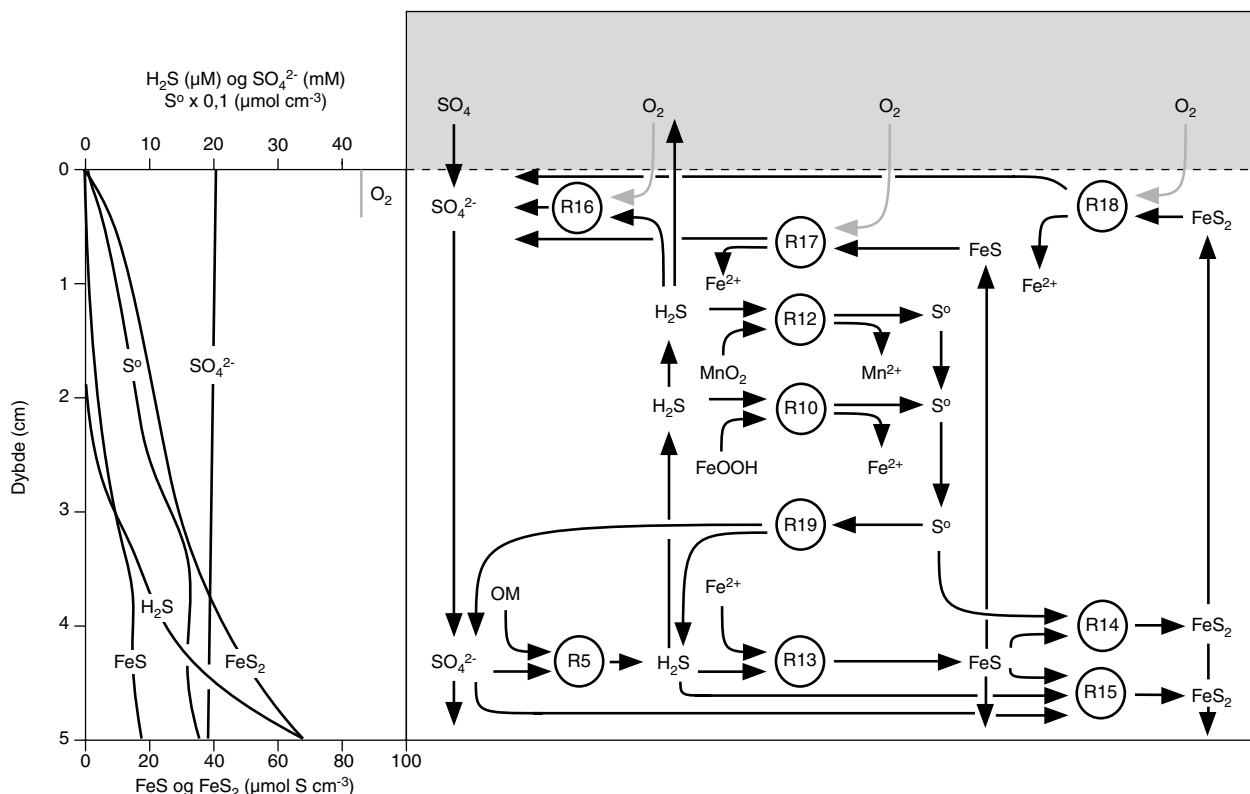
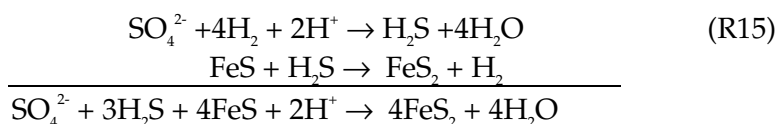


En del af jernsulfiden reagerer med det dannede partikulære svovl og danner pyrit (FeS<sub>2</sub>), som dybere i havbunden er med til at give sedimentet dets lyse grå farve



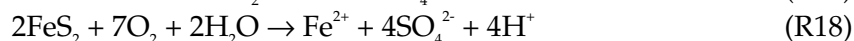
En anden betydende reaktionsvej for pyritdannelsen er reaktionen mellem FeS og H<sub>2</sub>S. Ved denne proces dannes også brint (H<sub>2</sub>), som de sulfatreducerende bakterier fjerner på samme måde, som de er i

stand til at omsætte organisk stof. De to processer udtrykker vi ved bruttoprocessen (R15)

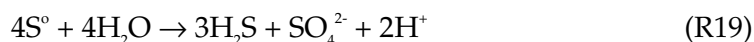


Figur 1.12. Svovlkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  og  $\text{FeS}_2$  i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overfladelags tykkelse. Svovlkredsløbets sammenfald med mangankredsløbet er vist ved R12, mens sammenfald med jernkredsløbet er vist ved R10, R13, R14, R15, R17 og R18. OM svarer til organisk stof  $(\text{CH}_2\text{O})_C(\text{NH}_4^+)_N(\text{PO}_4^{3-})_P$ . Vedr. R-reaktionerne henvises til teksten.

Kommer sulfid i kontakt med ilt i de øverste få millimeter af havbunden, bliver det oxideret til sulfat, som igen kan bruges i den bakterielle respiration



Den sidste proces af betydning i det marine stofkredsløb er omsætningen af den del af det partikulære svovl, der ikke reagerer med  $\text{FeS}$  (R14). Når  $\text{H}_2\text{S}$ -koncentrationen i havbunden holdes lav ved at svovlbrinte hele tiden bliver fjernet f.eks. ved (R10), bliver  $\text{S}^0$  omsat ved en såkaldt disproportionering. Det svarer til en uorganisk forgæring. Med andre ord, det partikulære svovl bliver ved en og samme reaktion både oxideret (til  $\text{SO}_4^{2-}$ ) og reduceret (til  $\text{H}_2\text{S}$ )



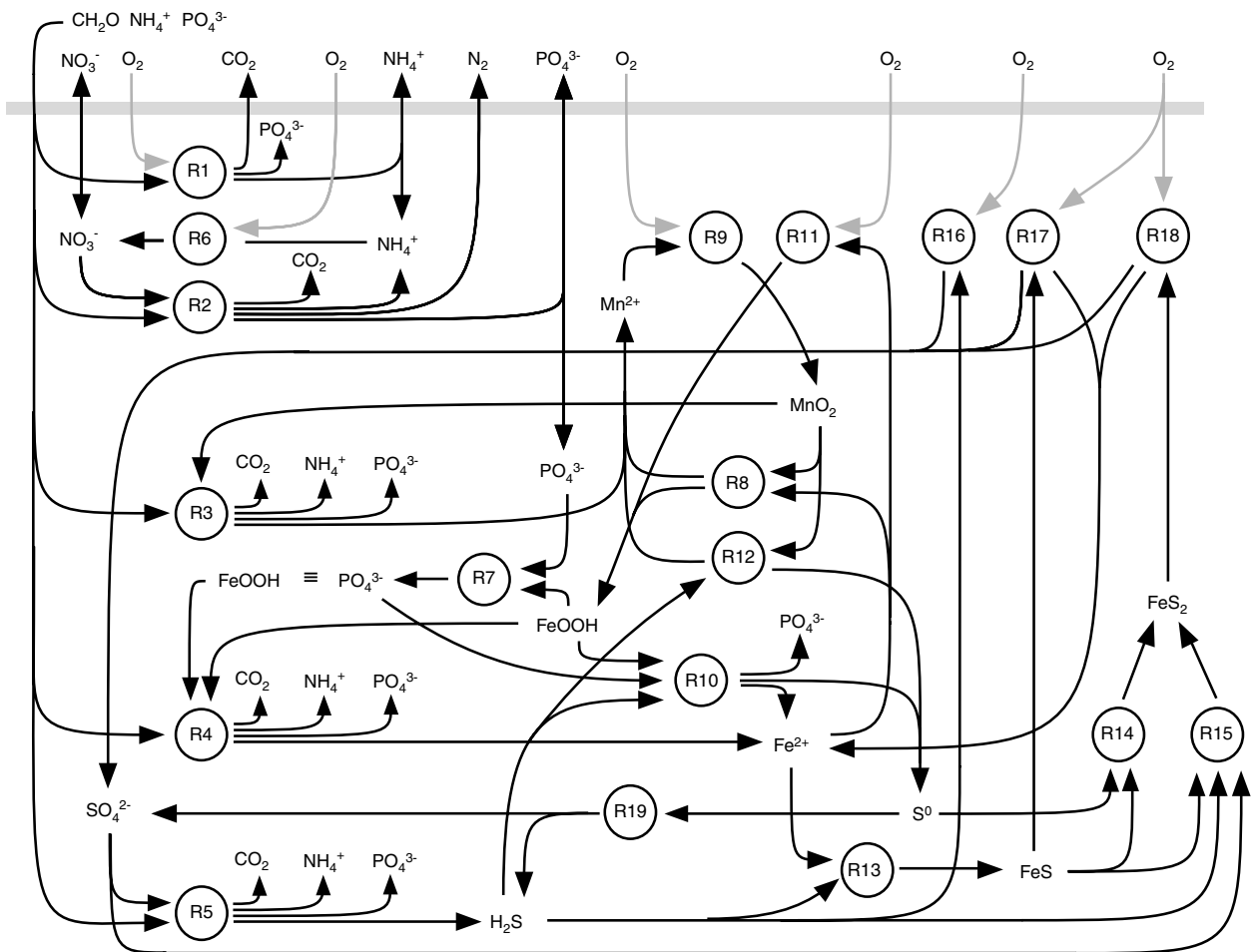


I Århus Bugt, Mariager Fjord og andre kystnære sedimenter vokser omfanget af sulfatreduktionen og dermed produktionen af svovlbrinte gennem sommerhalvåret og topper i sensommeren og det tidlige efterår, hvor den samlede mineralisering af organisk materiale er størst (se Figur 1.5). I denne periode reagerer  $H_2S$  med en stor del af de oxiderede jern- og manganforbindelser (se R10 og R12), og  $H_2S$  binder sig i sedimentet ved reaktion med reduceret jern (se R13). På den måde bruger  $H_2S$ -puljen mere og mere af havbundens oxiderede jern- og manganpuljer, og udstrækningen af sedimentets brune (oxiderede) zone bliver stadigt tyndere. Hvis svovlbrinten i løbet af sommerhalvåret når at bruge hele havbundens beholdning af oxideret jern og mangan, vil  $H_2S$  kunne nå helt op i det iltholdige sediment, hvilket vil medføre et betydeligt iltforbrug (R16). Når først ilten i havbunden er væk, vil  $H_2S$  slippe uhindret ud i bundvandet, og der vil hurtigt opstå iltvind, og bunddyrene vil blive slået ihjel af det meget giftige svovlbrinte.

#### **1.4 Kulstofkredsløbet (koblingen mellem primære og sekundære processer)**

Et fælles træk for kvælstof-, mangan-, jern- og svovlkredsløbene er, at organisk stof indgår i alle kredsløbene, og at det er nedbrydningen af det organiske stof, der er den energigivende proces og drivkraften i alle stofkredsløbene. Det er derfor ikke helt rigtigt at beskrive stofkredsløbene, som om de er uafhængige af hinanden - men det letter forståelsen. Både de kemiske reaktioner (R1 til R19) og figurerne over stofkredsløbene (Figur 1.6, Figur 1.9, Figur 1.10, Figur 1.11, Figur 1.12) viser jo med al tydelighed, at mange af de kemiske forbindelser i havbunden er fælles for flere af stofkredsløbene, tag blot ilt som et eksempel. Ilt indgår ikke alene ved nedbrydningen af det organiske stof (R1), men også i alle kredsløbene ved oxidationen af flere nedbrydningsprodukter (R6, R9, R11, R16, R17 og R18).

Fællesnævneren for omsætningen af organisk stof – det organiske stofkredsløb – kan derfor præsenteres ved at beskrive alle kredsløbene (Figur 1.6, Figur 1.9, Figur 1.10, Figur 1.11, Figur 1.12) og de tilknyttede reaktioner (R1 til R19) i én sammenhæng. Det giver selvfølgelig et væsentligt mere komplekst billede af processerne i havbunden, men hvad vigtigere er, en langt mere præcis og rigtig beskrivelse af stofomsætningen i havbunden (Figur 1.13). Det er netop en sådan beskrivelse, der er målet for udviklingen af ilt- og næringsstoffluxmodellen.



Figur 1.13. Den komplekse sammenhæng mellem stofkredsløbene i hav- og fjordbunden omfattende kvælstof (se også Figur 1.6), fosfor (se også Figur 1.9), mangan (se også Figur 1.10), jern (se også Figur 1.11) og svovl (se også Figur 1.12). Fælles for alle processerne er, at de direkte eller indirekte påvirker omsætningen af organisk stof  $(CH_2O)_c(NH_4^+)_n(PO_4^{3-})_p$ . Den tykke bjælke øverst på figuren viser grænsen mellem havbunden og bundvandet. Det er over denne grænse, at  $CO_2$  og  $O_2$  udveksles, og næringsstofferne N og P afgives til vandfasen eller optages i havbunden. Den viste kompleksitet er en visuel fremstilling af den matematiske ilt- og næringsstofflux-model som beskrives i Kapitel 2.

## 1.5 Bioturbation og bioirrigation

Dyr, der lever i eller på havbunden, er med deres søgen efter føde og optimale livsbetingelser med til at rode godt og grundigt rundt i de øverste centimeter af havbunden. Processen kaldes bioturbation og er skabt af dyrenes mere eller mindre tilfældige bevægelser rundt i havbunden. Ved bioturbationen er det ikke alene sedimentet, der bliver blandet, det gør også de mange kemiske stoffer, der findes i havbunden. Det gælder både de stoffer, der er opløst i porevandet (f.eks.  $NO_3^-$ ), de faste stoffer (f.eks.  $FeOOH$ ) og de (opløste) stoffer, der er adsorberet til sedimentet (f.eks.  $NH_4^+$ ).

Dyrene i havbunden roder ikke kun rundt i sedimentet, der er også nogle, der bygger rør eller kanaler i bunden med forbindelse til bundvandet. Dyrene pumper aktivt vand ud og ind af disse rør, dels for at skaffe sig føde, dels for at få friskt og iltet vand til deres respi-

ration. Denne pumpeaktivitet kaldes (bio)irrigation. Når dyrene pumper bundvand ned i havbunden, følger der opløste stoffer med, og på samme måde slipper der også opløste stoffer ud af bunden og op i bundvandet, når dyrene pumper vandet ud.

Dyrenes aktivitet i og på havbunden indgår i ilt- og næringsstofflux - modellen. I Kapitel 2 beskriver vi, hvordan dyrenes (bio)aktivitet ved bioturbation og bioirrigation varierer gennem året afhængig af iltkoncentrationen ved bunden, og i de efterfølgende kapitler viser vi, hvor vigtig bioaktiviteten er for transporten af de kemiske forbindelser mellem bundvandet og havbunden.

## 1.6 Havbundens svovlbrintebufferkapacitet, iltningreserve og iltgæld

Havbundens svovlbrintebufferkapacitet, iltningreserve og iltgæld er miljøparametre, der så at sige på hver sin måde fortæller om havbundens evne dels til at modstå udslip af  $H_2S$  til bundvandet og dels til at oxidere reducerede stoffer i sedimentet.

Ovenfor viste vi, at produktionen af svovlbrinte (R5) er en betydende proces ved omsætningen af organisk stof. Den store produktion af  $H_2S$ , specielt i sommer- og efterårsmånederne (se Figur 1.5), betyder, at der på det tidspunkt af året er mulighed for et tilsvarende stort iltforbrug, hvis  $H_2S$  kommer i kontakt med ilten øverst i havbunden og i bundvandet (R15). Uheldigvis falder den forøgede  $H_2S$ -produktion ofte sammen med et lavt indhold af ilt i bundvandet. Der er med andre ord lagt op til, at bundvandet kan blive berøvet den sidste rest af livgivende ilt i eftersommeren. At det ikke altid går så galt, skyldes især havbundens indhold af jern.

Jernet i havbunden reagerer nemlig med  $H_2S$  og udfælder som  $S^0$  eller  $FeS$  (R10 og R13). På den måde forhindrer jernet  $H_2S$  i at nå frem til det iltede lag øverst i havbunden. Havbunden og bundvandet kan på den måde bevare den sidste rest af ilt. Så længe der er jern nok i havbunden til at binde det  $H_2S$ , der bliver produceret, bruger  $H_2S$  kun en lille del af ilten, der bliver transporteret ned i bunden ved irrigation, men når størstedelen af jernet er bundet som jernsulfider ( $FeS$  og  $FeS_2$ ), strømmer  $H_2S$  direkte ud i bundvandet, og ilten forsvinder meget hurtigt herfra. Havbundens mulighed for at holde på  $H_2S$  sommer efter sommer er betinget af, at jernpuljen hele tiden bliver fornyet. Det sker bl.a. ved, at noget af det  $FeOOH$ , der i løbet af sommeren blev bundet i  $FeS$  og  $FeS_2$ , bliver gendannet ved oxidation (R16, R17, R8 og R11), når dyrene ved deres graveaktivitet i havbunden bringer det reducerede jern op i det iltholdige lag af havbunden. Jernpuljen kan også blive gendannet ved, at bundmateriale kommer i kontakt med ilt, når sediment bliver hvirvlet op pga. bølgebevægelser eller bundvandets bevægelse hen over bunden.

Havbundens evne til at binde svovlbrinte kaldes for havbundens svovlbrintebufferkapacitet, sulfidbufferkapacitet eller blot bufferkapacitet. Man kan også vælge at bruge udtrykket "iltningreserve", da man herved udtrykker, at havbundens jern- og manganpuljer faktisk er istand til at binde  $H_2S$  og på den måde modsvare flere måneders

iltforbrug. Med andre ord betyder det, at mangan og jern binder  $H_2S$  i havbunden i sommerhalvåret, altså blot, at det egentlige iltforbrug bliver udskudt nogle måneder. På den måde opstår der så at sige en "iltgæld" i havbunden, og iltgælden skal indløses i løbet af vinterhalvåret, hvis havbunden skal have sin "normale" svovlbrintebufferkapacitet ved sommerhalvårets begyndelse.

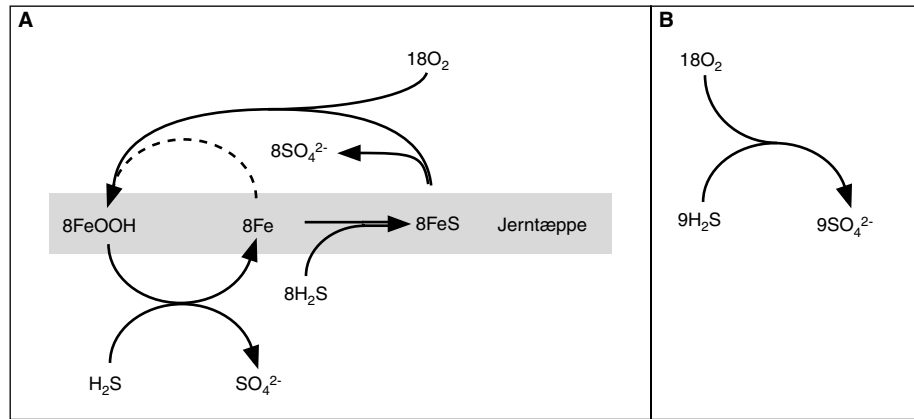
Det må være indlysende, at i takt med at svovlbrintebufferkapaciteten og dermed ilttingsreserven falder i løbet af sommerhalvåret, stiger iltgælden tilsvarende. Ilttingsreserven vil naturligvis variere fra år til år afhængig af, hvor stor en del af iltgælden fra det foregående år, der er blevet indløst, og af hvor meget "nyt" oxideret mangan og jern, der er blevet tilført havbunden ved sedimentation. Det er imidlertid nogenlunde let at regne sig frem til ilttingsreserven (mol  $O_2$ -ækv.  $m^{-2}$ ) på et bestemt tidspunkt, hvis man blot kender indholdet af  $O_2$ ,  $MnO_2$  og  $FeOOH$  i havbunden. Ilttingsreserven ( $I_{res}$ ) kan derfor udtrykkes ved flg. formel:

$$I_{res} = [O_2] + 0.5 [MnO_2] + 0.25 [FeOOH] \text{ mol } O_2\text{-ækv. } m^{-2}$$

Hvor  $[O_2]$ ,  $[MnO_2]$  og  $[FeOOH]$  angiver puljen af ilt samt oxideret mangan og jern i sedimentet (mol  $m^{-2}$ ), og 0.5 og 0.25 er omregningsfaktorer for hhv.  $MnO_2$  og  $FeOOH$  til ilt-ækvivalenter. Iltindholdet i havbunden er forsvindende i forhold til puljerne af  $MnO_2$  og  $FeOOH$ , og af sidstnævnte to puljer udgør manganpuljen omregnet til  $O_2$ -ækv. i Århus Bugt kun under 5% af jernpuljen, så i praksis bliver ilttingsreserven udelukkende bestemt af den oxiderede jernpulje

$$I_{res} \approx 0.25 [FeOOH] \text{ mol } O_2\text{-ækv. } m^{-2}$$

Efterhånden som temperaturen og stoftilførslen til havbunden i løbet af vinterhalvåret falder, aftager mineraliseringen også. Samlet set betyder det, at iltkoncentrationen igen stiger i havbunden. De forbedrede iltforhold ved bunden og evt. resuspension af overfladesedimentet medfører så, at  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $FeS$  og  $FeS_2$  i et vist omfang bliver oxideret under forbrug af ilt (se R9, R11, R16, R17 og R18). Først på dette tidspunkt af året indfries altså den væsentligste del af det iltforbrug, der blev skabt gennem sommerens produktion af  $H_2S$ . Man kan populært sige, at den oxiderede jern- (og mangan-) pulje var i stand til at udskyde det reelle iltforbrug ved at oxidere eller udfælde med den producerede svovlbrinte. Den oxiderede jernpulje, der altså er den mest dominerende forbindelse, lægger sig så at sige som et "låg" eller "jernetæppe" oven på det reducerede sediment og "sluger" i første omgang det iltforbrug, som oxidationen af især svovlbrinte kræver. Den kaskade af oxidations- og reduktionsprocesser, som igangsættes ved oxidationen af svovlbrinte, bremses altså i første omgang af det oxiderede jern og udløses først, når de reducerede jernforbindelser oxideres under resuspensionen af sedimentet i forbindelse med de kraftige efterårsstorme (Figur 1.14).



Figur 1.14. Den oxiderede jernpuljes effektive barriere mod svovlbrinteudslip kaldes jerntæppet. A: Jernhydroxid (FeOOH) reagerer effektivt med H<sub>2</sub>S og reduceres til Fe<sup>2+</sup>, der hurtigt udfælder med H<sub>2</sub>S som sort jernsulfid (FeS). Ilt oxiderer på et meget senere tidspunkt FeS til FeOOH og SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. B: Uden jerntæppet bindes H<sub>2</sub>S ikke i sedimentet, men reagerer øjeblikkeligt med O<sub>2</sub>, og derfor optræder der ikke nogen forsinkelse i H<sub>2</sub>S oxidationen. Bemærk, at iltforbruget til oxidation af 8 mol FeS eller 9 mol H<sub>2</sub>S er nøjagtigt det samme, nemlig 18 mol O<sub>2</sub>.

*[Tom side]*

## 2 Sediment-flux-modellens opbygning og funktion

I Kapitel 1 beskrev vi, hvordan organisk stof blev nedbrudt ved bakteriel respiration med de forskellige åndingsmidler: ilt, nitrat, oxiderede mangan- og jernforbindelse samt sulfat. Disse processer kaldte vi de primære processer. Vi beskrev også, hvordan næringssaltene og de mange affaldsstoffer derefter blev omsat ved det, vi kaldte de sekundære processer. I dette kapitel omsætter vi denne viden til at opbygge en (matematisk) model, der kan beskrive sammenhængen mellem de mange primære og sekundære processer i havbunden. På grund af de mange processers indbyrdes afhængighed er en sådan "altomfattende" model et enestående og nødvendigt redskab, hvis man vil have en kvantitativ forståelse af, hvordan udvekslingen af næringssalte mellem havbunden og bundvandet bliver styret af samspillet mellem de biologiske og kemiske processer og af transporten af stoffer i sedimentet. Skelettet for modelopbygningen er de hundredvis af data og observationer, der blev gjort i Århus Bugt i 1990-91 i forbindelse med Havforskningprogram90, som blev sat i værk af Miljøstyrelsen.

Vi beskriver opbygningen af modellen i flere trin. Først fortæller vi, hvordan havbunden er opbygget i modellen, og hvordan stoftransport og processer beskrives. Derefter diskuterer vi, hvordan de styrende parametre og konstanter i modellen tildeles værdier, og endelig beskriver vi indkøringen eller om man vil tilpasningen af modellen, før vi slipper hele molevitten løs på data fra Hav90 året.

### 2.1 Sediment-flux-modellens principper

Sediment-flux-modellen er en *tidsafhængig, endimensional transport-reaktions-model*. Ved at inkludere *tiden* som variabel kan vi beskrive årstidsvariationen i sedimentet og undersøge sedimentets responstid efter en eller flere ændring(er) i miljøforholdene. Modellen beskriver havbunden i *en dimension*, nemlig dybden. Selvom stofkoncentrationer og proceshastigheder reelt varierer i tre dimensioner, foregår langt den største variation med dybden, og man kan med god tilnærmelse nøjes med at betragte denne ene dimension. Modelresultaterne skal altså forstås som gennemsnit for et relativt stort stykke havbund, af størrelsesordenen  $1 \text{ m}^2$  eller mere. Koncentrationerne af de stoffer, der indgår i modellen, påvirkes så i en given dybde dels af *transporten* til og fra denne dybde, og dels af *reaktion*, dvs. forbrug og/eller produktion, i denne dybde.

Vi så i forrige afsnit, at kulstofkredsløbet kan opdeles i en række delkredsløb, som i mere eller mindre udtalt grad dominerer den organiske stofomsætning i forskellige dybder af hav- og fjordbunden. For eksempel er kvælstofkredsløbet særligt dominerende i havbundens øverste få millimeter under den iltede zone (se Figur 1.6), mens den bakterielle ånding med sulfat er af størst betydning dybere nede (se Figur 1.12). Dybdefordelingen af de enkelte processer indstiller sig dynamisk i forhold til hinanden under indflydelse af miljøforholde-

ne. Det er umuligt på forhånd at fastlægge, hvor i havbunden de enkelte processer dominerer, og hvor stor betydning de har for stofomsætningen eller for den sags skyld på havbundens iltforbrug. For at opnå den størst mulige frihed og dermed anvendelighed for sediment-flux-modellen antager vi derfor, at alle processer (R1-R19, Kapitel 1) kan forløbe i alle dybder i havbunden. Om så en proces rent faktisk også forløber i en bestemt dybde, eller rettere sagt hvor hurtigt den forløber, afhænger bl.a. af stofkoncentrationerne af de kemiske forbindelser, der indgår i processen. Det fortæller vi meget mere om senere i dette kapitel.

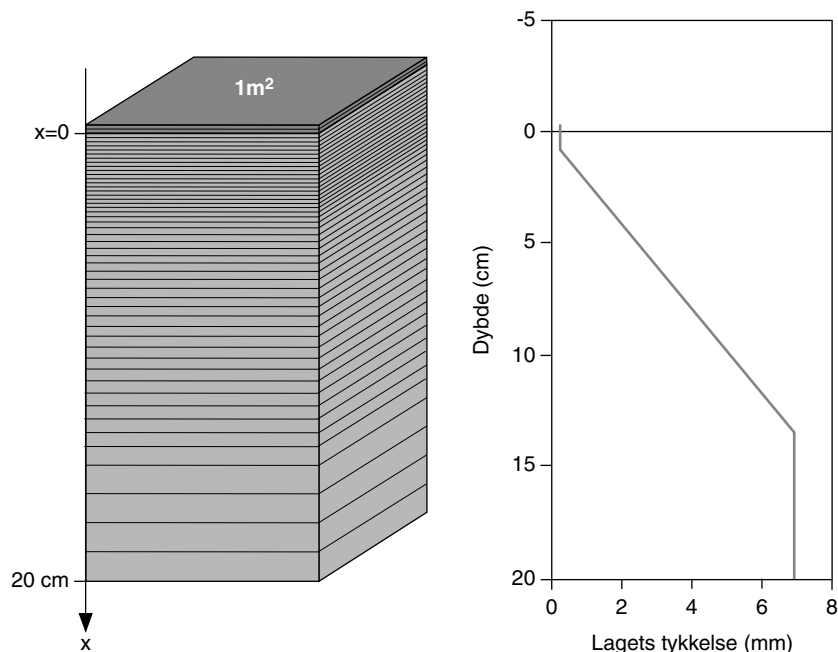
I Århus Bugt og Mariager Fjord har vi erfaring for, at langt den overvejende del af den organiske stofomsætning, der har betydning for stofudvekslingen mellem bunden og vandsøjlen, foregår i de øverste 20 cm af bunden. Det gælder i øvrigt også for de fleste andre kystnære sedimenter. Vi begrænser derfor sediment-flux-modellen til "blot" at være i stand til at lave beregninger, der vedrører alle betydende sedimentprocesser i dybdeintervaller 0-20 cm. Med andre ord, udfordringen ved modeludviklingen bliver at omskrive de kemiske reaktionsligninger (R1- R19) til matematiske udtryk og kombinere dem med udtryk for stoftransporten, som gør det muligt at gennemføre sådanne beregninger.

### 2.1.1 Modellens lagdeling

For at lave den matematiske beskrivelse af transport og omsætning i dybdeintervallet 0 til 20 cm forestiller vi os havbunden opdelt i en hel masse skiver eller lag. Helt præcist består modellen af 105 lag inklusivt et 0,3 mm tyndt "vandlag", der ligger oven på bunden (Figur 2.1). Dette lag repræsenterer den allernederste del af vandsøjlen, som vi kalder det diffusive grænselag (engl.: diffusive boundary layer, DBL). Det diffusive grænselag adskiller sig fra resten af vandsøjlen ved, at transporten af opløste stoffer domineres af molekylær diffusion. I princippet kan alle de kemiske processer forløbe i hvert enkelt af modellens 105 lag. Vi ved, at langt de fleste af sedimentprocesserne finder sted i havbundens øverste få centimeter, mens både antallet af processer er færre og proceshastighederne langsommere længere nede i havbunden. Denne viden udnytter vi til at opløse processernes dybdefordeling bedst muligt. Det skal forstås på den måde, at sedimentlagene i modellen ikke alle har samme tykkelse. Øverst i modellen, hvor mange processer hver for sig dominerer inden for de øverste få cm, og forholdene altså ændrer sig hurtigt med dybden, er modellen opbygget af mange tynde lag. Her, tæt ved sedimentoverfladen, er lagene kun 0,3 mm tykke. Dybere nede i havbunden ændrer forholdene sig som sagt langsommere, så her er lagene helt op til 7 mm tykke (Figur 2.1).

Ilt- og næringssaltkoncentrationen i bundvandet har afgørende betydning for de kemiske processer i sedimentet og for næringssaltudvekslingen mellem havbunden og bundvandet. De målte koncentrationer af  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  og  $PO_4^{3-}$  indgår derfor som væsentlige input til modellen. Udvekslingen af disse forbindelser mellem bundvandet og havbunden foregår gennem det diffusive grænselag, som derfor er med i modellens øverste lag.





Figur 2.1. Den matematiske sediment-flux-model, der beregner stofomsætningen i havbunden og udvekslingen af stoffer mellem bunden og bundvandet, er opdelt i 105 lag. Det øverste lag repræsenterer det allernederste af bundvandet, hvilket svarer til det diffusive grænselag (engl.: diffusive boundary layer, DBL), mens de underliggende lag repræsenterer sedimentet. Øverst er lagene kun 0,3 mm tykke, men allerede i 0,8 cm dybde stiger tykkelsen af lagene lineært til en konstant tykkelse på 7 mm fra 14 cm og ned efter.

I alle modellens 105 lag er der til hvert eneste tidspunkt,  $t$ , beregnet en stofkoncentrationen til hver af modellens 17 stoffer. Modellen arbejder ved at beregne nye stofkoncentrationer for alle 17 stoffer, hver gang modellen flytter sig et tidsskridt fremefter ( $t + \Delta t$ ). Hvert skridt er på 200 sekunder. Hvordan modellen laver beregningerne, beskriver vi om lidt.

### 2.1.2 Stofbalancen for modellens lag

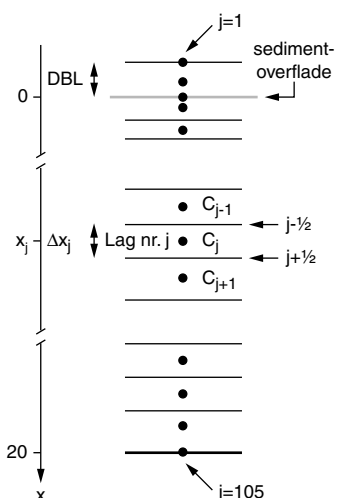
Et helt centralt element i modellen er stofbalancen i hvert enkelt af modellens lag (Figur 2.2). Opløste stoffer har i modellen enheden  $\text{nmol cm}^{-3}$  (porevand), og faste stoffer har enheden  $\text{nmol g}^{-1}$  (tørvægt). Balancen i lag nummer  $j$  for stoffet  $C$  udtrykker vi derfor for opløste stoffer ved

$$\varphi_j \frac{\Delta C_j}{\Delta t} \Delta x_j = P_j \quad (\text{L1})$$

og for faste stoffer ved

$$\rho_s (1 - \varphi_j) \frac{\Delta C_j}{\Delta t} \Delta x_j = P_j \quad (\text{L2})$$

hvor  $\varphi$  er porøsiteten (dvs. sedimentets porevolumen i forhold til total volumenet),  $\Delta C_j$  er koncentrationsændringen i løbet af et tidsinterval  $\Delta t$ , (som i modellen er 200 sekunder),  $\Delta x_j$  er lagets tykkelse,  $\rho_s$  er det faste sediments massefylde, og  $P_j$  er summen af stoftransporten eller stoffluxen (regnet med fortegn) over lagets øvre og nedre



Figur 2.2. Oversigt over sediment-flux-modellens nomenklatur anvendt i tekst og matematiske formler.

grænser plus nettoproduktionen (eller nettoforbruget) af stoffet C i laget. Ligningerne udtrykker altså med ord, at koncentrationsændringen ( $\Delta C$ ) i laget  $j$  i løbet af tiden  $\Delta t$  er lig med summen af stoffluxen ind og ud af laget plus nettoproduktionen af stoffet i laget. Som vi skal se senere, bruger vi ligningerne til at beregne nye værdier for alle koncentrationer til tidspunktet  $t+\Delta t$  ud fra kendte koncentrationer til tidspunktet  $t$ .

## 2.2 Stoftransport

I modellen indgår fire forskellige transportformer, der alle beskriver den lodrette stoftransport i havbunden: molekylær diffusion, bioturbation eller biomixing, bioirrigation og sedimentation. Molekylær diffusion virker kun på opløste stoffer, mens bioturbation både virker på opløste og faste stoffer, når dyrene, der skaber denne transportform, bevæger sig rundt i og på sedimentet. Bioirrigation virker kun på opløste stoffer og er resultatet af, at dyr, der bygger rør i havbunden, så at sige sidder i disse rør og pumper vand op og ned mellem havbunden og bundvandet. Ved sedimentation deponeres der hele tiden materiale på havbunden, og på den måde begravnes der til stadighed både opløste og faste stoffer i bunden. Til at beregne de nævnte stoftransporter bruger modellen alment anerkendte matematiske formuleringer, som bliver gennemgået nedenfor.

### 2.2.1 Molekylær diffusion

Den lodrette flux ( $F_D$ ) af et opløst stof, der transporteres ved molekylær diffusion, er udtrykt ved Fick's første lov

$$F_D = -\phi D_s \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{L3})$$

hvor  $\phi$  er porøsiteten,  $D_s$  er sedimentets diffusivitet og  $\Delta C/\Delta x$  er koncentrationsgradienten.  $D_s$  kan beregnes ved følgende empiriske udtryk:

$$D_s = \frac{D}{1 + 3(1 - \phi)}, \text{ hvor } D \text{ er stoffets diffusivitet i rent havvand.}$$

Dette udtryk tager højde for, at diffusion i sedimentet er langsommere pga. den mere snørklede vej omkring sedimentkornene. Værdier for  $D$ , eller rettere temperaturafhængige værdier for  $D$ , kan findes i litteraturen for alle de opløste stoffer, der indgår i modellen, og viser sig at variere betydeligt inden for det enkelte stof. For eksempel fordobles  $D$  for  $O_2$  ved en temperaturstigning på ca. 20 °C. Temperaturen får derfor en betydelig indflydelse på, hvor meget  $O_2$  der bliver transporteret ned i bunden på forskellige tidspunkter af året, fordi temperaturen i bundvandet både i Århus Bugt og Mariager Fjord varierer op til 15 °C mellem sommer og vinter.

Modellen bruger ligning L3 til at beregne stoffluxen ved molekylær diffusion mellem lagene. Når vi ved index  $j-1/2$  refererer til den øvre grænseflade for lag nummer  $j$ , altså skillefladen mellem lag  $j$  og lag  $j-1$ , kan stoffluxen over denne grænseflade udtrykkes

$$F_{D\ j-1/2} = -\phi_{j-1/2} D_{sj-1/2} \frac{C_j - C_{j-1}}{0,5(\Delta x_j + \Delta x_{j-1})} \quad (\text{L3}_{(j-1/2)})$$

Stoffluxen over lag nummer  $j$ 's nedre grænseflade  $j+1/2$  beregner vi på samme måde

$$F_{D_{j+1/2}} = -\phi_{j+1/2} D_{s_{j+1/2}} \frac{C_{j+1} - C_j}{0,5(\Delta x_j + \Delta x_{j+1})} \quad (\text{L3}_{(j+1/2)})$$

Fluxene  $F_{D_{j-1/2}}$  og  $F_{D_{j+1/2}}$  indgår i balancen for lag  $j$  (ligning L1), og det er derfor åbenlyst, at balancen for lag  $j$  ud over koncentrationen af stof  $C$  i laget  $j$  ( $C_j$ ) også afhænger af koncentrationerne i de to nabolag hhv.  $C_{j-1}$  og  $C_{j+1}$  (se Figur 2.2). Balancerne for lagene er på den måde kædet sammen, idet de så at sige afhænger af og påvirker hinanden. Denne sammenkobling udtrykker på korrekt vis, at den stofflux, der "strømmer" ud af et lag over f.eks. den nedre grænse, er identisk med den flux, der "strømmer" ind i laget nedenunder over dette lags øvre grænse.

### 2.2.2 Bioturbation og bioirrigation

Matematisk set anlægger modellen en middelbetragtning over et relativt stort areal ( $1 \text{ m}^2$  eller mere; se Figur 2.1), og derfor kan bioturbationen med god tilnærmelse beskrives som en diffusiv proces, selvom opblandingen egentligt foregår som en række lokale, diskrete begivenheder. Stoffluxen af et opløst stof ved bioturbation kan derfor udtrykkes

$$F_{B_w} = -\phi D_{B_w} \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{L4})$$

hvor  $\phi$  er porøsiteten,  $D_{B_w}$  biodiffusionskoefficienten og  $\Delta C/\Delta x$  er koncentrationsgradienten. Størrelsen af  $D_{B_w}$  i en given dybde i sedimentet afhænger af mængden og arterne af dyr og naturligvis deres aktivitet. Det er derfor kendetegnende for  $D_{B_w}$ , at denne størrelse altid aftager mod værdien nul under en vis dybde i sedimentet. I de senere år er man blevet mere opmærksom på bioturbationens betydning for stoftransporten i sedimentet. Det er således ikke usædvanligt, at bioturbationen i de øverste cm af havbunden er ligeså betydelig som molekylær diffusion. Nye forskningsresultater viser også, at bioturbationen virker med forskellig styrke på opløste stoffer sammenlignet med faste stoffer. Det er derfor ikke ualmindeligt, at biodiffusionskoefficienten er 10 gange større for opløste end for faste stoffer. Der skelnes derfor klart mellem biodiffusionskoefficienten for opløste stoffer ( $D_{B_w}$ ) og koefficienten for faste stoffer ( $D_{B_s}$ ). Derimod anvendes samme koefficient for alle opløste hhv. faste stoffer, da dyrene ikke skelner mellem de enkelte stoffer.

Stoffluxen af et fast stof ved bioturbation kan derfor udtrykkes

$$F_{B_s} = -\rho_s (1 - \phi) D_{B_s} \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{L5})$$

hvor  $\rho_s$  er det faste sedimentets massefylde. (For de øvrige symboler henvises til L4).

Stoftransporten ved irrigation kan ikke beskrives som en diffusiv transport på samme måde som bioturbationen. I stedet for beregner modellen stofmængden, der til- eller bortføres til et sedimentlag  $j$  med stofkoncentrationen  $C_j$ , ved flg. udtryk:

$$P_{ij} = \varphi_j \alpha_j (C_0 - C_j) \Delta x_j \quad (L6)$$

hvor  $\varphi_j$  er lagets porøsitet,  $\alpha_j$  er lagets irrigationsparameter,  $C_0$  er koncentrationen af stoffet i bundvandet og  $\Delta x_j$  er tykkelsen af laget. Udtrykket afspejler, at der ikke er tale om stoftransport fra et af nabolagene, men derimod om en direkte kobling mellem bundvandet og dybden  $x_j$ . Af den grund kaldes  $P_{ij}$  også for et "non-lokalt" transportbidrag, og det betyder, at når  $C_0$  er større end  $C_j$ , altså hvis koncentrationen af stoffet er højere i bundvandet end nede i sedimentet, er  $P_{ij} > 0$ , og der er derfor tale om stoftilførsel til laget. Omvendt gælder, at der forsvinder stof fra laget, når  $C_0$  er mindre end  $C_j$ .

I virkeligheden er bioirrigation et meget mere komplekst og flerdimensionalt fænomen, end det her er fremstillet, og ligning L6 kan derfor synes forsimplet og meget stilistisk. Man må dog huske på, at hvis bidraget fra bioirrigationen er væsentligt, så indeholder sedimentet mange og ofte forskellige irrigerede dyr. Den enkle modelbeskrivelse for bioirrigationen er derfor kun mulig, fordi modellen anlægger en middelbetragtning over et relativt stort areal (1 m<sup>2</sup> eller mere).

Størrelsen af irrigationsparameteren  $\alpha$  i en given dybde i havbunden afhænger af både art, antal og aktivitet af irrigerede dyr. Det er derfor også kendetegnende, at  $\alpha$  altid aftager mod værdien nul under en vis dybde i sedimentet.

Irrigation er den transportform, der hurtigst kan flytte opløst stof mellem havbunden og bundvandet, fordi stoffet så at sige skyder genvej gennem de rør eller små kanaler, som de irrigerede dyr opholder sig i. De opløste stoffer kan derfor hurtigt nå op til sedimentoverfladen eller ned i havbunden. Ved molekylær diffusion og bioturbation skal stofferne transporteres igennem alle sedimentlagene, hvilket naturligvis tager længere tid end den irrigative stoftransport. Både bioirrigationen og bioturbationen er dog begrænset til de øverste sedimentlag, der er beboet af dyr, hvorimod molekylær diffusion sker overalt i sedimentet, hvor der er koncentrationsforskelle mellem de enkelte opløste stoffer.

### 2.2.2.1 Bioaktivitet

I sediment-flux-modellen indgår bioturbation og bioirrigation som transportformer, der er resultatet af dyrenes tilstedeværelse nede i havbunden og på sedimentoverfladen.

Flere af de handlingsscenerier, vi vil gennemregne for Århus Bugt og Mariager Fjord i de kommende kapitler, omhandler perioder med ingen eller kun ringe ilt i bundvandet. Da det er en kendt sag, at dårlige iltforhold i bundvandet har stor betydning for de bundlevende dyrs (bio)aktivitet, har vi i sediment-flux-modellen valgt at korrigere for dyrenes aktivitet, når der optræder iltsvind i bundvandet. Skrevet på en anden måde har vi opstillet nogle matematiske sammenhænge, der teoretisk set beskriver, hvorledes vi tror, at bioturbationen og bioirrigationen nedsættes under og efter, at der har været iltsvind ved bunden.

Ved opsætningen af sediment-flux-modellen for Hav90-året var der på intet tidspunkt tale om iltsvind i bundvandet. Med andre ord blev transportkoefficienterne for både bioturbationen og bioirrigationen bestemt, uden at dyrenes aktivitet i og på bunden var påvirket af et lavt iltindhold. Det er derfor naturligt at lade disse transportkoefficienter repræsentere en situation, hvor både antal og sammensætning af dyr befinder sig på det "naturlige" eller, om man vil, "normale" niveau.

I sediment-flux-modellen indfører vi derfor et indeks ( $A$ ) for bioaktiviteten, der korrigerer for dyrenes bioturbation og bioirrigation i forhold til Hav90-året. Indekset  $A$  kan antage alle værdier mellem 1 og 0. Hvis  $A$  har værdien 1, er dyrene aktive som i Hav90-året. Omvendt er bioaktiviteten 0, hvis alle dyrene er inaktive, og al transport, der foregår ved bioturbation og bioirrigation, er derfor ophørt. Modellen justerer bioturbationen og bioirrigationen ved at gange de transportkoefficienter, der blev beregnet ved indkøringen af sediment-flux-modellen for Hav90-året, med  $A$ . Man bemærker, at modellen ved denne justering af bioaktiviteten ikke kan øge intensiteten af bioturbationen eller bioirrigationen over det niveau, som optrådte i Hav90-året. Med andre ord var bioaktiviteten i Hav90-året maksimal.

Indekset  $A$  ændrer sig med tiden ( $\Delta A/\Delta t$ ) på følgende måde

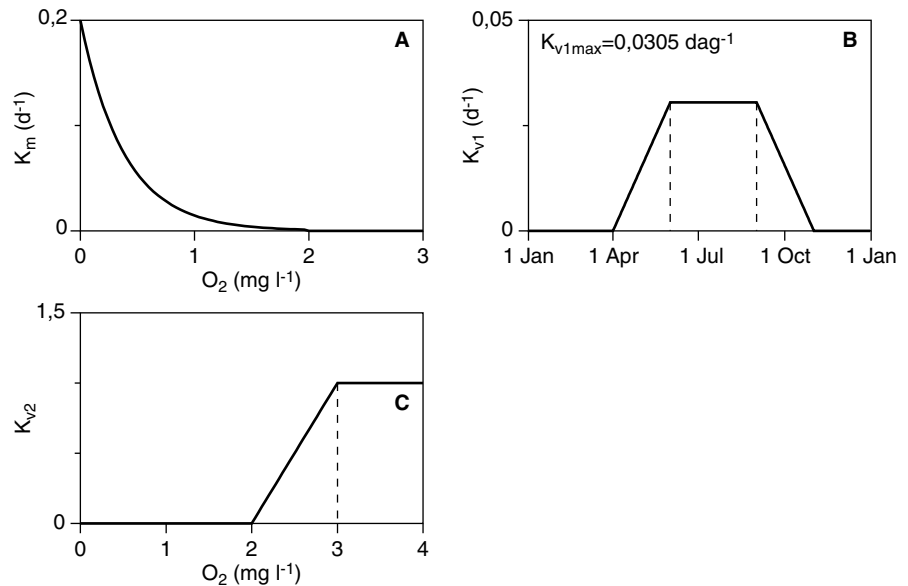
$$\frac{\Delta A}{\Delta t} = -K_m A + K_v (1 - A) \quad (\text{L7})$$

hvor  $K_m$  og  $K_v$  er potentielle rater, der udtrykker, hhv. hvor hurtigt dyrene inaktiveres (dør) under dårlige iltforhold, og hvor hurtigt dyrene igen aktiveres (vokser op), når iltforholdene igen forbedres. Både  $K_m$  og  $K_v$  afhænger af de aktuelle forhold, som det er beskrevet herunder. Bemærk også, at hvis  $A$  har værdien 0 er alle dyrene inaktive eller døde, og værdien af  $K_m$  får derfor ingen betydning. På samme måde har  $K_v$  ingen betydning for dyrenes aktivering og vækst, hvis bioaktiviteten ( $A$ ) allerede har værdien 1. Som vi skal se senere i dette kapitel (vedrørende modellens andre variable), kan også  $A$  fremskrives fra tidspunktet  $t$  til  $t + \Delta t$  ud fra en kendt værdi for  $A$  til tiden  $t$  samt en kendt værdi af ( $\Delta A/\Delta t$ ).

Den potentielle rate  $K_m$  afhænger af iltkoncentrationen i bundvandet og beregnes ved flg. sæt af ligninger

$$\left\{ \begin{array}{ll} K_m = 0 \text{ d}^{-1} & \text{for } [\text{O}_2] > 2 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1} \\ K_m = 0,2e^{(-[\text{O}_2]/0,382)} \text{ d}^{-1} & \text{for } [\text{O}_2] \leq 2 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1} \end{array} \right\} \quad (\text{L8})$$

Raten  $K_m$  er i modellen valgt sådan, at der ikke sker en inaktivering af dyrene, når  $[\text{O}_2] > 2 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$ , og  $K_m$  har derfor værdien  $0 \text{ d}^{-1}$ . Ved alvorligt iltsvind i bundvandet, dvs. når  $[\text{O}_2] \leq 2 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$ , inaktiveres dyrene i og på bunden der imod i (eksponentielt) stigende grad, og  $K_m$  nærmer sig sit maksimum ( $0,2 \text{ d}^{-1}$ ), efterhånden som al  $\text{O}_2$  forsvinder fra bundvandet (Figur 2.3).



Figur 2.3.  $K_m$  og  $K_v$  er potentielle rater, der udtrykker hhv., hvor hurtigt dyrene inaktiveres under dårlige iltforhold, og hvor hurtigt dyrene igen aktiveres (vokser op), hvis iltforholdene forbedres. Variationen af  $K_v$  er sammensat af to variable  $K_{v1}$  og  $K_{v2}$  (se tekst). A: Variationen af  $K_m$  som funktion af  $O_2$ -koncentrationen viser, at i modellen indikativt bunddyrene ved  $O_2$ -koncentrationer  $< 2 \text{ mg } O_2 \text{ liter}^{-1}$ . B:  $K_{v1}$  som funktion af tidspunktet på året viser, at i modellen ligger bunddyrenes vækstperiode fra 1.4 til 31.10. C:  $K_{v2}$  som funktion af  $O_2$ -koncentrationen viser, at modellen kræver  $> 2 \text{ mg } O_2 \text{ liter}$ , før der kan ske en aktivering af bunddyrene.

Raten  $K_v$ , der som nævnt udtrykker, hvor hurtigt dyrene igen aktiveres (vokser op), når iltforholdene ved bundene igen forbedres, afhænger både af tidspunktet på året og af den aktuelle iltkoncentration. Derfor er  $K_v$  sammensat af de to variable

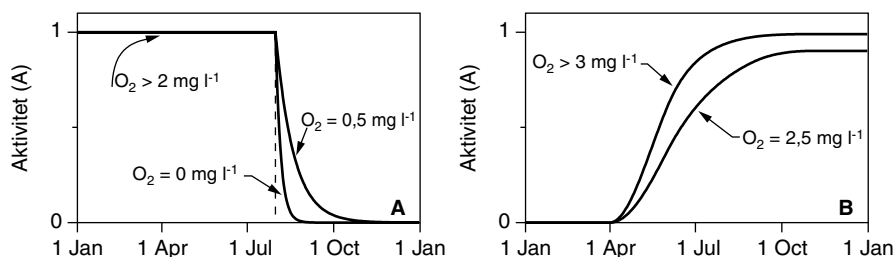
$$K_v = K_{v1} K_{v2} \quad (\text{L9})$$

hvor  $K_{v1}$  er den potentielle rate for dyrenes aktivering afhængig af årstiden, og  $K_{v2}$  udtrykker, at der skal være mere end  $2 \text{ mg } O_2 \text{ liter}^{-1}$  i bundvandet, før dyrene kan aktiveres.

I sediment-flux-modellen er  $K_{v1}$  valgt på en sådan måde, at dyrenes potentielle aktivering stiger lineært fra  $0 \text{ d}^{-1}$  (den 31. marts) til sin maksimale værdi ( $0,0305 \text{ d}^{-1}$ ), som  $K_{v1}$  antager fra 1. juni til 31. august (Figur 2.3 B). Herefter aftager  $K_{v1}$  lineært fra 1. september til 31. oktober. I månederne november–marts er  $K_{v1} = 0 \text{ d}^{-1}$ . Med andre ord, kun i sommerhalvåret april–oktober kan dyrene aktiveres, hvis iltforholdene ellers er tilstrækkeligt gode, og kun indtil bioaktiviteten har nået værdien 1.

Vi har konstrueret  $K_{v2}$  sådan, at  $K_{v2}$  har værdien 0, når den aktuelle iltkoncentration  $\leq 2 \text{ mg } O_2 \text{ liter}^{-1}$  og ellers stiger lineært til 1, når iltkoncentrationen stiger fra 2 til  $3 \text{ mg } O_2 \text{ liter}^{-1}$  (Figur 2.3 C). Med andre ord kan dyrene kun opnå deres maksimale vækstrate i sommermånederne juni, juli og august, hvis iltkoncentrationen i øvrigt tillader det, dvs. at  $[O_2] \geq 3 \text{ mg } O_2 \text{ liter}^{-1}$ .

Figur 2.4 viser to eksempler på, hvordan bioaktiviteten kan variere i hav- og fjordbunden som følge af varierende iltforhold i bundvandet. Det ses tydeligt på figuren, at jo værre iltsvindet i bundvandet udvikler sig, desto hurtigere inaktiveres (dør) bunddyrene (Figur 2.4 A). På samme måde fremgår det (Figur 2.4 B), at bunddyrene først aktiveres i foråret, fx. ved at bunden rekoloniseres, hvilket vil sige tidligst 1. april, og at den maksimale vækstrate først opnås ved iltkoncentrationer  $> 3 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$ .



Figur 2.4. A: Eksempler på bunddyrenes indaktivering i forbindelse med pludseligt opstået iltvind (hhv. 0,5 og 0  $\text{mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$ ). B: Eksempler på dyrenes aktivering/rekolonisering ved forbedrede iltforhold (hhv. 2,5 og 3  $\text{mg liter}^{-1}$ ).

### 2.2.3 Begravelse af opløste og faste stoffer

På langt de fleste undersøiske lokaliteter sker der i årenes løb en nettoaflejring af sedimentpartikler. Med andre ord vokser havbunden i forhold til et absolut fikspunkt. I modellen er nulpunktet ( $x = 0$ ) per definition placeret i sedimentoverfladen (Figur 2.2), og derfor svarer al sedimentation til en nedadrettet transport væk fra overfladen. Både opløste og faste stoffer bliver på den måde begravet i havbunden i takt med, at sedimentet så at sige flytter ned igennem lagdelingen for til sidst at "falde ud" af modellens bund i 20 cm dybde.

Fluxen hvormed opløste stoffer begravnes ( $F_{Cw}$ ) kan beregnes ved

$$F_{Cw} = \varphi u C \quad (\text{L10})$$

og for faste stoffer gælder, at

$$F_{Cs} = \rho_s (1 - \varphi) w C \quad (\text{L11})$$

hvor  $u$  og  $w$  er begravelsesraten for hhv. opløste og faste stoffer. Under den dybde, hvor sedimentet ikke længere komprimeres (dvs., den dybde hvorunder  $\varphi$  er konstant), er  $u$  og  $w$  identiske. Fluxen for begravelsen er som regel uden betydning for opløste stoffer, hvorimod den udgør det eneste transportbidrag for faste stoffer i dybder, hvor bioturbationen ikke længere er af betydning.

### 2.2.4 Adsorption

Nogle af de opløste stoffer ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , og  $\text{PO}_4^{3-}$ ), der er med i modellen, kan i større eller mindre grad adsorbere (dvs. binde sig) til de faste sedimentpartikler. En betydelig stofadsorption kan derfor få betydning for transporten af det pågældende stof, idet det "normalt" opløste stof nu også transporteres, som om var det et fast stof.

Adsorptionen er medtaget i modellen under antagelse af, at alle adsorptionsprocesser er reversible, og at adsorptionen er i ligevægt med det omliggende porevand. Koncentrationen af det adsorbere stof ( $C_{ads}$ ) kan derfor i alle dybder i havbunden skrives

$$C_{ads} = K'C \quad (L12)$$

hvor  $K'$  er adsorptionskoefficienten, og  $C$  er den totale koncentration af stoffet i porevandet. Den samlede flux f.eks. forårsaget af bioturbation af et opløst stof, der også adsorberer til sedimentpartikler, bliver da:

$$F_{Bw} = -\varphi D_{Bw} \frac{\Delta C}{\Delta x} - \rho_s (1-\varphi) D_{Bs} \frac{K' \Delta C}{\Delta x} \quad (L13)$$

hvor det første led er identisk med L4 (bioturbationen af opløst stof), og det andet led dækker den adsorbere del af stoffet, der jo opfører sig som et fast stof. Andet led svarer derfor også til udtrykket i L5.

### 2.3 Den generelle massebalance

De netop gennemgåede bidrag eller ligninger (L3–L6 og L10–L13), der beskriver de forskellige transportformer, kan nu indsættes i hhv. ligning L1 og L2. På den måde får vi to nye massebalanceudtryk, der udgør hjørnestenene i modellen. Kombinerer vi disse to ligninger og opskriver resultatet på differentiell form, får vi følgende generelle ligning

$$\begin{aligned} (\xi\varphi + \rho_s(1-\varphi)K') \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( (\xi\varphi(D_{Bw} + D_s) + \rho_s(1-\varphi)D_{Bs}K') \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \\ \frac{\partial}{\partial x} \left( (\xi(\varphi u)_x + \rho_s((1-\varphi)_w)_x K') C \right) + \xi\varphi\alpha(C_0 - C) + R \end{aligned} \quad (L14)$$

hvor  $R$  er nettoproduktionen, som er negativ, hvis der er tale om et nettoforbrug af stoffet. Parameteren  $\xi$  har ikke nogen biologisk betydning, men er en hjælpevariabel, der har værdien 1, hvis stoffet er et opløst stof og værdien 0, hvis stoffet er på fast form. For de øvrige symboler henviser vi til forklaringerne, der er givet i forbindelse med ligningerne L3–L6 og L10–L13.

Som det er beskrevet herunder, løses ligning L14 for hvert stof, som findes i modellen, for hvert eneste af modellens 105 lag og for hvert tidsskridt. Før vi når så langt, skal vi dog lige først have klarlagt, hvor meget af de forskellige stoffer der produceres eller forbruges, med andre ord have styr på variabelen  $R$ .

### 2.4 Produktion og forbrug af stoffer i modellen

I modsætning til modellens transportbidrag (molekylær diffusion, bioturbation, bioirrigation og begravelse) er produktions- og forbrugsprocesserne kun afhængige af stofkoncentrationerne i de aktuelle dybder, dvs. i de lag, hvor reaktionerne finder sted. Sammenhængen mellem denne produktion og forbrug er udtrykt ved stœkiometrien for de forskellige kemiske reaktioner, hvori stofferne indgår



(Tabel 2.1). Tilbage er altså blot at kvantificere hastigheden for de enkelte reaktioner, hvorefter vi har nok informationer til at løse ligning L14.

Tabel 2.1. Kemiske reaktioner der indgår i sediment-flux-modellen (se også Figur 1.13)

<b>Primære processer</b>	
$O_2 + CH_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$	(R1)
$4NO_3^- + 5CH_2O + 4H^+ \rightarrow N_2 + 5CO_2 + 7H_2O$	(R2)
$2MnO_2 + CH_2O + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + CO_2 + 3H_2O$	(R3)
$4FeOOH + CH_2O + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + CO_2 + 7H_2O$	(R4)
$SO_4^{2-} + 2CH_2O + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2CO_2 + 2H_2O$	(R5)
<b>Sekundære processer</b>	
$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$	(R6)
$FeOOH + PO_4^{3-} \rightarrow FeOOH + PO_4^{3-}$	(R7)
$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeOOH + Mn^{2+} + 2H^+$	(R8)
$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 4H^+$	(R9)
$H_2S + 2FeOOH + PO_4^{3-} + 4H^+ \rightarrow S^0 + 2Fe^{2+} + 4H_2O + 2PO_4^{3-}$	(R10a)
$4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeOOH + 8H^+$	(R11)
$H_2S + 2FeOOH + 4H^+ \rightarrow S^0 + 2Fe^{2+} + 4H_2O$	(R10b)
$H_2S + MnO_2 + 2H^+ \rightarrow S^0 + Mn^{2+} + 2H_2O$	(R12)
$H_2S + Fe^{2+} \rightarrow FeS + 2H^+$	(R13)
$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2$	(R14)
$SO_4^{2-} + 3H_2S + 4FeS + 2H^+ \rightarrow 4FeS_2 + 4H_2O$	(R15)
$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	(R16)
$FeS + 2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	(R17)
$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$	(R18)
$4S^0 + 4H_2O \rightarrow 3H_2S + SO_4^{2-} + 2H^+$	(R19)

I flere tidligere modelstudier har de forskellige kemiske processer fået påtvunget en regulering ved brug af afgrænsede dybdeintervaller, hvor de forskellige reaktioner kun kan forløbe. På den måde bliver modellens fleksibilitet stærkt begrænset, og derfor kan den ikke anvendes generelt. I sediment-flux-modellen, som vi beskriver her, er de enkelte reaktioners regulering udelukkende udtrykt ved stofkoncentrationerne i hvert af modellens 105 lag. På den måde kan de forskellige stoffer frit produceres og forbruges i alle dybder på en sådan måde, at der hele tiden er balance mellem produktion, forbrug, transporten ud og ind i lagene samt stofkoncentrationen i de enkelte lag.

#### 2.4.1 De primære processer

Omsætningen af organisk stof foregår ved de primære processer (R1–R5, se Tabel 2.1 og Figur 1.2). Adskillige studier har vist, at det organiske stof, der tilføres marine sedimenter, kan opfattes som bestående af flere forskellige puljer:

- organisk stofpulje, der omsættes hurtigt ( $\text{CH}_2\text{O}_f$ ), dvs. i løbet af få uger eller måneder – indekset  $f$  står for "fast"
- organisk stofpulje, der omsættes væsentligt langsommere ( $\text{CH}_2\text{O}_s$ ), typisk over flere år – indekset  $s$  står for "slow"
- organisk stofpulje, der slet ikke bliver omsat ( $\text{CH}_2\text{O}_n$ ) – indekset  $n$  står for "non"

Samme studier giver også et fingerpeg om fordelingen mellem de tre puljer og omsætningshastigheden for de to omsættelige puljer.

Som et eksempel på omsætningen af organisk stof ser vi på, hvordan nedbrydningen af  $\text{CH}_2\text{O}_s$  reguleres. Først beregnes den totale omsætning af den langsomt omsættelige pulje, og derefter fordeles denne omsætning på de fem primære processer (R1–R5).

Den totale omsætning ( $V_s$ ) kan beregnes som

$$V_s = K_{OM_s}(1 - \varphi)\rho_s[\text{CH}_2\text{O}_s] \quad (\text{L15})$$

hvor  $K_{OM_s}$  er ratekonstanten for  $\text{CH}_2\text{O}_s$  puljen. De to faktorer  $(1 - \varphi)$  og  $\rho_s$  er blot omregningsfaktorer, der giver  $V_s$  samme enhed som  $R$  i ligning L14, nemlig  $\text{nmol s}^{-1} \text{cm}^{-3}$  (sediment). I ord udtrykker L15 altså, at omsætningshastigheden for den langsomt-omsættelige pulje af organisk stof er proportional med mængden. Det stemmer godt overens med iagttagelser i naturen, der viser, at bakteriernes omsætningshastighed næsten altid er begrænset af mængden af organisk stof. Da  $[\text{CH}_2\text{O}_s]$  generelt aftager med dybden, og  $V_s$  beregnes for hvert enkelt lag i sediment-flux-modellen, aftager  $V_s$  derfor også som hovedregel med dybden. Efter beregningen af  $V_s$  (og for den sags skyld også efter beregningen af  $V_p$ ) er der altså blot tilbage at fordele omsætningen af det organiske stof på de fem primære processer.

De fem primære processer, R1–R5, er nummereret i en rækkefølge, der afspejler den energi, bakterierne opnår ved at omsætte organiske stof med hhv. ilt, nitrat, mangan, jern og sulfat. Omsætningen med ilt (R1) er den mest energigivende proces, medens sulfatreduktionen (R5) er den respirationsproces, der giver mindst energi. Nede i havbunden forbruges disse oxidanter i den netop nævnte rækkefølge, hvilket forklarer, hvorfor koncentrationsprofilerne af  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$ , og  $\text{SO}_4^{2-}$  i sedimentet ser ud som de gør (se Figur 1.2).

I mange studier er det vist, at de forskellige respirationsprocesser efter tur afløser hinanden, efterhånden som man når dybere ned i havbunden. Det betyder med andre ord, at denitrifikationsprocessen (R2) først starter, når næsten al  $\text{O}_2$  er brugt ved proces R1, og at respirationen med mangan (R3) begynder, når næsten al  $\text{NO}_3^-$  er væk og så videre. Det er konkurrencen mellem de forskellige bakteriegrupper, der står for nedbrydningen af det organiske stof, der styrer denne rangorden. I modellen er rangordenen afspejlet i fordelingen af  $V_s$  på de fem primære processer. Forudsat at der er ilt tilstede i bundvandet og dermed også i de øverste sedimentlag, er  $V_{s1}$  (procesthastigheden for omsætningen af  $\text{CH}_2\text{O}_s$  via R1) lig med  $V_s$  indtil den dybde, hvor

$O_2$  koncentrationen er faldet til en bestemt værdi,  $O_{2\text{lim}}$ . I denne dybde begynder denitrifikationen (R2) gradvist at få større betydning for stofomsætningen, men når først sin maksimale værdi i den dybde, hvor alt ilten er brugt op. Dybere i sedimentet begynder manganoxidation (R3) at vokse op, hvilket falder sammen med, at  $NO_3^-$  koncentrationen er faldet til værdien  $NO_{3\text{lim}}^-$  og så videre. For processerne R1 og R2 kan reguleringen derfor udtrykkes matematisk ved flg. ligning

$$\left\{ \begin{array}{l} [O_2] > [O_{2\text{lim}}]: \quad V_{s1} = V_s \quad \text{og} \quad V_{s2} = 0 \\ [O_2] \leq [O_{2\text{lim}}]: \quad V_{s1} = V_s \frac{[O_2]}{[O_{2\text{lim}}]} \quad \text{og} \quad V_{s2} = V_s \left( 1 - \frac{[O_2]}{[O_{2\text{lim}}]} \right) \end{array} \right\} \quad (\text{L16})$$

Tilsvarende udtryk kan formuleres for  $V_{s3}$ ,  $V_{s4}$  og  $V_{s5}$ . I alle dybder gælder det naturligvis, at  $V_s = V_{s1} + V_{s2} + V_{s3} + V_{s4} + V_{s5}$ . Der skal kun bruges fire såkaldte begrænsende koncentrationer som input til modellen:  $O_{2\text{lim}}$ ,  $NO_{3\text{lim}}^-$ ,  $MnO_{2\text{lim}}$  og  $FeOOH_{\text{lim}}$ , da der ikke angives en begrænsende koncentration for  $SO_4^{2-}$ . Vi antager nemlig, at der altid er  $SO_4^{3-}$  nok i sedimentet til, at denne proces kan forløbe, uden at koncentrationen af  $SO_4^{2-}$  begrænser omsætningen. Denne forudsætning er klart opfyldt i både Århus Bugt og Mariager Fjord ifølge målinger i de øverste 20 cm af havbunden, som modellen dækker.

Præcis på samme måde bestemmes omsætningen af den hurtigt omsættelige organiske stofpulje ( $CH_2O_f$ ), blot er ratekonstanten  $K_{\text{OM}f}$  væsentlig større.

Omsætningen af de to organiske stofpuljer reguleres derfor kun af den organiske stofkoncentration, som beregnes af modellen. I modellens enkelte lag kan processerne (R1–R5) derfor frit indstille sig alt efter de aktuelle forhold som f.eks. iltforholdene i bundvandet og øverst i havbunden. I nogle zoner, der kan bestå af enkelte eller mange lag, vil nogle processer derfor aftage, mens andre processer vokser op.

#### 2.4.2 De sekundære processer

Hastigheden, hvormed de sekundære processer (R5–R19) forløber, styres af stofkoncentrationen af de stoffer, der indgår i den aktuelle kemiske reaktion. Som eksempel ser vi nærmere på proceshastigheden for R16 (dvs.  $H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$ )

$$V_{16} = K_{16} \phi [H_2S][O_2] \quad (\text{L17})$$

hvor  $[H_2S]$  og  $[O_2]$  er koncentrationen af de to reaktanter i R16, og  $K_{16}$  er ratekonstanten for processen. Porøsiteten,  $\phi$ , indgår her som en omregningsfaktor, der giver  $V_{16}$  den samme enhed ( $\text{nmol s}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ) som  $R$  i ligning L14. Regulering udtrykker bl.a., at hvis koncentrationen af en af reaktanterne bliver nul i en vis dybde, så stopper processen. Omvendt fordobles proceshastigheden, hvis koncentrationen af en af

reaktanternes fordobles. Proceshastigheden  $V_{16}$  beregnes som alle andre proceshastigheder for hvert enkelt lag.

To kemiske stoffer i sedimentet kræver en særlig omtale. Det drejer sig om oxideret jern og oxideret mangan, som begge er faste stoffer. Det særlige ved hhv.  $\text{FeOOH}$  og  $\text{MnO}_2$  er, at disse forbindelser bliver mere og mere stabile jo mere de ældes. Med andre ord fra at være hurtigt omsættelige bliver oxideret jern og mangan med tiden mere og mere langsomt omsættelig for til sidst at ende i en krystallinsk form, hvor stofferne er nærmest uomsættelige. I modellen nøjes vi med at opdele  $\text{FeOOH}$  og  $\text{MnO}_2$  i en omsættelig pulje (hhv.  $\text{FeOOH}_A$  og  $\text{MnO}_{2A}$ ) og en uomsættelig pulje (hhv.  $\text{FeOOH}_B$  og  $\text{MnO}_{2B}$ ). Reaktionsligningerne for omdannelser af omsættelig til uomsættelig stof ser sådan ud



Som et eksempel kan omsætningshastigheden af  $\text{MnO}_{2A}$  til  $\text{MnO}_{2B}$  beregnes som

$$V_{20} = K_{20}(1 - \varphi)\rho_s[\text{MnO}_{2A}] \quad (\text{L18})$$

hvor  $(1 - \varphi)$  og  $\rho_s$  er omregningsfaktorer, der giver  $V_{20}$  samme enhed som  $R$  i ligning L14. Samme regulering er anvendt for omsætning af  $\text{FeOOH}_A$  til  $\text{FeOOH}_B$  (R21).

Et eksempel på en proces, der bremses (inhiberes) af sit eget produkt, er disproportioneringen af partikulært svovl (R19). Disproportioneringen danner både  $\text{H}_2\text{S}$  og  $\text{SO}_4^{2-}$ ; men kun så længe koncentrationen af  $\text{H}_2\text{S}$  er under en vis grænse ( $\text{H}_2\text{S}_{\text{stop}}$ ). Reaktionshastigheden for denne proces beregnes derfor i to trin. Først beregnes hastigheden for processen uden inhibering

$$\tilde{V}_{19} = K_{19}(1 - \varphi)\rho_s[S^0] \quad (\text{L19})$$

Herefter reduceres  $\tilde{V}_{19}$  afhængig af den aktuelle  $\text{H}_2\text{S}$  koncentration

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_2\text{S}] < [\text{H}_2\text{S}]_{\text{stop}} : \quad V_{19} = \tilde{V}_{19} \left( 1 - \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{stop}}} \right) \\ [\text{H}_2\text{S}] \geq [\text{H}_2\text{S}]_{\text{stop}} : \quad V_{19} = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{L20})$$

hvor  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{stop}}$  er den  $\text{H}_2\text{S}$  koncentration, hvor processen inhiberes 100%. Reguleringen udtrykker også, at processen slet ikke inhiberes, når  $\text{H}_2\text{S}$  koncentrationen er nul.

## 2.5 Temperaturafhængighed

Hastighederne for de primære og de sekundære processer afhænger også af temperaturen i havbunden. Denne temperaturafhængighed er for flere af processernes vedkommende langt fra klarlagt. Vi ved dog fra flere processtudier, at tendensen er, at de primære processer afhænger mere af temperaturen end de sekundære processer. Vi vælger derfor at indføre to forskellige temperaturreguleringer i modellen: en for de primære processer og en for de sekundære processer. Begge reguleringer følger den velkendte  $Q_{10}$ -regulering, som viser, hvor meget eller rettere sagt hvor mange gange proceshastigheden stiger, hver gang temperaturen øges med  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , og alle andre parametre ellers holdes konstante. De to  $Q_{10}$ -værdier for hhv. de primære og sekundære processer angives sammen med alle ratekonstanterne og diverse transportparametre som input til modellen. Hvordan så disse værdier er bestemt, vender vi tilbage til senere i dette kapitel.

## 2.6 Randbetingelser

Det er ovenfor beskrevet, hvordan stofbalancen imellem lagene er koblet sammen. For eksempel afhænger stofbalancen i lag  $j$  ud over lagets egen stofkoncentration også af koncentrationerne i de to nabolag  $j-1$  og  $j+1$  hhv. over og under lag  $j$  (se Figur 2.2). Modellens allerøverste lag, som svarer til i det diffusive grænselag, indeholder på samme måde en kobling til et ikke eksisterende lag ovenover, ligesom det allernederste lag i 20 cm dybde er koblet til et ikke eksisterende lag nedenunder. Modellen er derfor afhængig af, at der for hvert stof, der indgår i modelberegningerne, er specificeret en såkaldt randbetingelse hhv. i toppen af det øverste lag og i bunden af det nederste lag.

Randbetingelserne, der i en dynamisk beregning kan variere i tiden, kan være af tre forskellige typer:

1. en kendt koncentration
2. en kendt flux
3. en kendt koncentrationsgradient

Det kan måske umiddelbart synes vanskeligt at specificere disse randbetingelser; men det er langt fra tilfældet. I modellens bund er alle reaktionerne (R1–R19) stort set ophørt, og alle koncentrationsgradienter er derfor tilnærmelsesvis lig nul (randbetingelse 3). For flere faste stoffer kan tilsvarende en "nul flux" specificeres som randbetingelse for modellens øverste lag (randbetingelse 2). Koncentrationen af flere af de opløste stoffer måles rutinemæssigt i bundvandet og kan derfor også bruges som randbetingelse til det øverste lag i modellen (randbetingelse 1). Endelig er der tilførsel af organisk stof til modellens øverste lag. Det er et af de vigtigste input til sediment-flux-modellen og får selvsagt specificeret en kendt flux (randbetingelse 2).

For de to faste stoffer  $\text{MnO}_2$  og  $\text{FeOOH}$  er randbetingelserne specielle. En større eller mindre mængde  $\text{Mn}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{2+}$  vil primært ved irrigation blive transporteret fra havbunden op i bundvandet. Her reagerer stofferne så at sige momentant med  $\text{O}_2$  og danner hhv.  $\text{MnO}_2$  og  $\text{Fe}$

OOH, som derefter falder ned på sedimentoverfladen. Med andre ord, når modellen beregner fluxen af  $\text{Mn}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{2+}$  fra havbunden op i bundvandet, balancerer denne flux en tilsvarende nedadrettet  $\text{MnO}_2$ - og  $\text{FeOOH}$ -flux. Hertil kommer eksterne flux-bidrag af  $\text{MnO}_2$  og  $\text{FeOOH}$ . De eksterne bidrag er så at sige nødvendige, fordi både mangan og jern via den permanente begravelse hele tiden forsvinder ud af modellens bund. Der er med andre ord en kendt flux af Mn og Fe ud af modellens nederste lag (randbetingelse 2), som efterhånden tømmer sedimentet for jern og mangan, hvis ikke dette tab hele tiden bliver erstattet af  $\text{MnO}_2$  og  $\text{FeOOH}$  til modellens øverste lag.

## 2.7 Beregningsgangen i modellen

Modellen beregner i alle 105 lag både koncentrationer for alle stoffer, der indgår i modellen, og alle stoffluxe mellem lagene. Særligt interessant er i den forbindelse næringsstoffluxene mellem de to lag i modellen, hvis grænseflade ligger i sedimentoverfladen, dvs. det diffusive grænselag og det øverste sedimentlag (Figur 2.2). Fluxene mellem netop de to lag udtrykker nemlig næringsstofudvekslingen mellem bundvandet og havbunden.

En modelsimulering er tidsmæssigt splittet op i mange tidsskridt, der i størrelsesorden kan strække sig fra få minutter til en time. Modellen beregner alle stofkoncentrationer og alle stoffluxe mellem lagene i hvert eneste tidsskridt, og da en typisk modelsimulering omfatter adskillige år – ja, nogle gange flere hundrede år, bliver antallet af numeriske regneoperationer meget meget stort, typisk mange millioner beregninger. Beregningsalgoritmerne, der udføres i hvert tidsskridt, er derfor optimeret med hensyn til beregningshastighed og er af samme grund meget komplicerede. Noget forenklet kan princippet i beregningsgangen forklares på flg. måde:

Lad os antage, at modellen er i gang med at gennemføre en modelsimulering, og lad os sige, at modellen i denne serie af beregninger er nået frem til tidspunktet  $t$ . På det tidspunkt er alle stofkoncentrationer i alle 105 lag netop beregnet og derfor kendt i modellen. Modellen arbejder med tidsskridt på  $\Delta t$ , og skal derfor nu i hvert eneste lag i gang med at fremskrive både stofkoncentration, produktion og forbrug samt fluxene mellem lagene til tidspunktet  $t + \Delta t$ .

Det første modellen gør er at beregne hastighederne for alle processerne (R1– R19) i alle modellens lag til tiden  $t$ . Til disse beregninger bruger modellen de kendte stofkoncentrationer til tidspunktet  $t$ , havbundens temperatur og naturligvis rateudtrykkene L15 til L20. Derefter regner modellen sig frem til nettoproduktionen eller nettoforbruget af hvert enkelt stof i lagene ud fra kendskabet til proceshastighederne og støkiometrien for reaktionerne. På samme måde beregnes alle stoffluxe over lagenes grænser ud fra stofkoncentrationerne ved at bruge udtrykkene L3–L6, L10–L11 og L13.

Modellen antager nu, at alle nettoproduktioner og stoffluxe, der er beregnet til tidspunktet  $t$ , gælder for hele tidssteppet – altså fra tidspunktet  $t$  til tidspunktet  $t + \Delta t$ . Modellen kan derfor beregne stoftransporten ( $P_i$ ) til eller fra hvert enkelt lag til tiden  $t + \Delta t$ , og ved

hjælp af ligning L1 eller L2 endelig bestemme  $\Delta C/\Delta t$ . Modellen kender allerede stofkoncentrationen af alle stoffer i alle lag til tiden  $t$ , og derfor er det nu ligetil for modellen at beregne de nye stofkoncentrationer til tiden  $t + \Delta t$ . Nu gentages beregningsproceduren i et nyt tidsskridt hvori modellen benytter samme fremgangsmåde, som lige er blevet beskrevet, til at beregne nye koncentrationer, fluxe mm, til tidspunktet  $t + 2\Delta t$ .

Som beskrevet beregner modellen alle koncentrationer, nettoproduktioner og stoffluxe på grundlag af oplysninger, der strengt taget kun gælder til tidspunktet  $t$ . Det er åbenlyst, at jo større tidsskridt, der anvendes, des dårligere bliver denne tilnærmelse. Der gælder derfor strenge krav til hvor store tidsskridt, der kan anvendes i en modelberegning.

## 2.8 Input til modellen

I dette afsnit beskriver vi, hvordan vi finder frem til de mange konstanter og andre input parametre, som er mere eller mindre unikke for det sediment, der modelleres. Det vil selvsagt blive for omfattende at beskrive, hvordan vi bestemmer samtlige input, der indgår i modellen. Vi begrænser os derfor til nogle enkelte eksempler og har så i øvrigt valgt at give en samlet oversigt over alle sediment-flux-modellens input i Tabel 2.2.

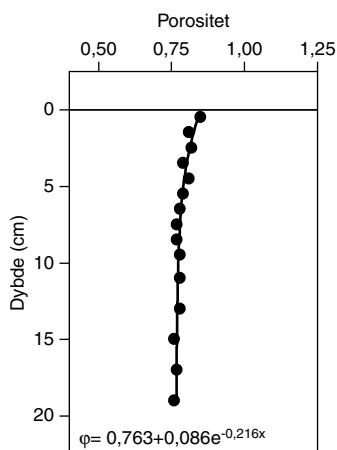
Tabel 2.2. Input til sediment-flux-modellen.

Parameter	Udtryk eller værdi
Porøsitet	<i>Århus Bugt</i> : $\varphi = 0,763 + 0,086 e^{-0,216x}$ <i>Mariager Fjord</i> : $\varphi = 0,919 - 0,099x$
Densitet	$\rho_s = 2,04 \text{ g cm}^{-3}$
Diffusiviteter i frit vand <sup>1</sup>	$D_{O_2} = (11,7 + 0,344T + 0,00505T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{NO_3} = (9,72 + 0,365T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{N_2} = (9,52 + 0,291T + 0,00448T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{CO_2} = (9,39 + 0,267T + 0,0041T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{H_2S} = (8,74 + 0,264T + 0,004T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{SO_4} = (4,96 + 0,226T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{NH_4} = (9,76 + 0,398T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{Mn} = (3,04 + 0,153T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{Fe} = (3,36 + 0,148T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$Q_{10}$ for primære processer	$Q_{10} = 3,8$
$Q_{10}$ for sekundære processer	$Q_{10} = 2,0$
Biodiffusivitet for opløste stoffer	$x \leq 11,8 \text{ cm}$ : $D_{Bw} = 3,51 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $x > 11,8 \text{ cm}$ : $D_{Bw} = 3,51 10^{-6} e^{-0,378(x-11,8)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Parameter	Udtryk eller værdi
Biodiffusivitet for faste stoffer	$D_{Bs} = D_{Bw} / 9,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Sedimenteringsrate	$W = 0,064 \text{ cm} \text{ år}^{-1}$
Bioirrigationsparameter	$\alpha = 10^{(0,885-0,054x+2,53 \cdot \exp(-0,352x))} \text{ år}^{-1}$
Adsorptionskonstanter	$K'_{\text{NH}_4} = 2,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $K'_{\text{Mn}} = 13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $K'_{\text{Fe}} = 500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $K'_{\text{PO}_4} = 2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Diffusivt grænselag	DBL = 0,03 cm
Eksterne fluxe	$F_{\text{MnO}_2} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $F_{\text{FeOOH}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Forhold	$F_{\text{OM f}} / F_{\text{OM total}} = 0,08$ (se tekst 5.1) <i>Århus Bugt:</i> $F_{\text{OM f}} / F_{\text{OM total}} = 0,42$ <i>Mariager Fjord:</i> $F_{\text{OM f}} / F_{\text{OM total}} = 0$ C:N = 10,0 C:P = 80,0
Begrænsende koncentrationer	$O_{2 \text{ lim}} = 20 \mu\text{M}$ $\text{NO}_3^- \text{ lim} = 5 \mu\text{M}$ $\text{MnO}_2 \text{ lim} = 50000 \text{ nmol g}^{-1}$ $\text{FeOOH}_{\text{lim}} = 100000 \text{ nmol g}^{-1}$
Ratekonstanter	$K_{\text{OM f}} = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $K_{\text{OM s}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ $K_6 = 2,5 \cdot 10^{-6} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_7 = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ $K_8 = 1,7 \cdot 10^{-8} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_9 = 1,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{10} = 2,0 \cdot 10^{-8} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{11} = 5,0 \cdot 10^{-4} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{12} = 3,0 \cdot 10^{-9} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{13} = 7,5 \cdot 10^{-7} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{14} = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ nmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{15} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ $K_{16} = 5,0 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{17} = 6,0 \cdot 10^{-7} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{18} = 1,6 \cdot 10^{-8} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $K_{19} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ $K_{20} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ $K_{21} = 9,0 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
Inhiberende koncentration	$\text{H}_2\text{S}_{\text{stop}} = 10 \mu\text{M}$

1) T er den absolutte temperatur (°K)





Figur 2.5. Den målte porøsitet ( $\phi$ ) i bunden af Århus Bugt tilnærmet med en eksponentiel aftagende funktion.

Næsten alle konstanter er bestemt ud fra de meget intensive målinger, der blev gennemført under Havforskningsprogram90. Det er dog nødvendigt at tildele værdier til en del konstanter, inden den første indkøring af modellen kan begynde. Det gælder bl.a. konstanter vedrørende sedimentets porøsitet, densitet mm. Andre konstanter findes i en "trial and error" proces, hvor værdien af en konstant "gættes", hvorefter modellen afvikles, og konstanten justeres ud fra en sammenligning mellem de resultater, modellen beregner og de værdier, som er målt. Det er bl.a. ratekonstanterne for reaktionerne, der findes på denne måde.

## 2.8.1 Input, der er fundet, før modelindkøringen begynder

### 2.8.1.1 Porøsitet

Til hver enkelt lag i modellen skal der tildeles en porøsitet ( $\phi$ ). Den målte porøsitet i havbunden er derfor tilnærmet med en eksponentiel aftagende funktion. Denne eksponentialfunktion er derefter brugt til at beregne porøsiteten i hvert enkelt af modellens lag (Figur 2.5). For Mariager Fjord er porøsiten tilnærmet med en ret linje (Tabel 2.2).

### 2.8.1.2 Densitet

På samme måde er densiteten af havbundens faste bestanddele ( $\rho_s$ ) beregnet ud fra sedimentmålinger. Værdien påvirkes ikke af den varierende porøsitet, og derfor varierer densiteten kun i sjældne tilfælde med dybden.

### 2.8.1.3 Diffusivitet

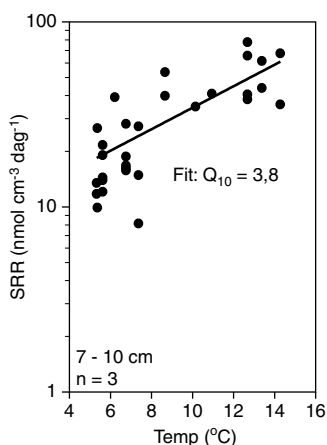
Diffusiviteterne for de opløste stoffer i frit vand er alle temperaturafhængige. Gode beskrivelser af diffusiviteterne kan derfor opnås ved at tilpasse kendte litteraturværdier med enten et andengrads polynomium eller en ret linje. Diffusiviteternes temperaturafhængighed er vist i Tabel 2.2.

### 2.8.1.4 $Q_{10}$ -værdi

De primære processers  $Q_{10}$ -værdier er fundet ud fra målte sulfatreduktionsrater i Århus Bugt. Sulfatreduktionen øverst i havbunden er ud over temperaturen også påvirket af en varierende tilførsel af organisk stof, og af hvor friskt dette stof er. Derfor er det kun sulfatreduktionsraterne for dybdeintervallet 7–10 cm, der er anvendt til at bestemme af  $Q_{10}$ -værdien. Som vist på Figur 2.6 korrelerer raterne klart til temperaturen, og vi beregner en  $Q_{10}$ -værdi på 3,8 ved at "fitte" de målte værdier, som vi herefter bruger for alle de primære processer (R1–R5). For de sekundære processer har vi ud fra litteraturværdier anslået er en middel  $Q_{10}$ -værdi på 2.

### 2.8.1.5 Biodiffusivitet

Biodiffusiviteten for faste stoffer ( $D_{B_s}$  i ligning L5) er fundet ud fra tolkninger dels af  $^{210}\text{Pb}$  profiler for Århus Bugt, dels af koncentrationsprofiler samt forbruget af organisk stof. Tolkningerne viser, at biodiffusiviteten er nogenlunde konstant i de øverste ca. 12 cm af havbunden og udviser derunder et eksponentielt fald. Sammenligning mellem de målte  $\text{O}_2$  profiler og  $\text{O}_2$ -fluxe i havbunden viser, at biodiffusiviteten for opløste stoffer ( $D_{B_w}$  i ligning L4) er ca. 10 gange større end for faste stoffer.



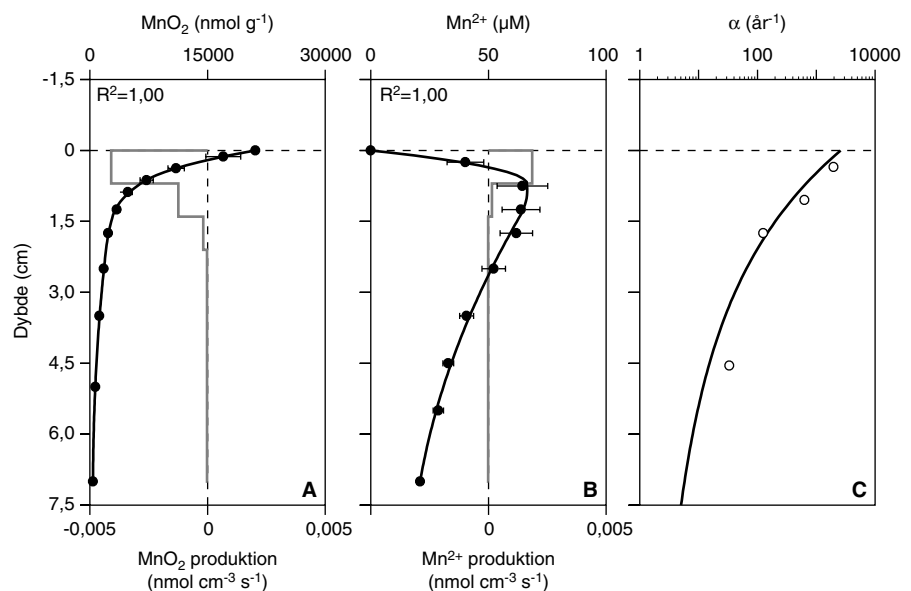
Figur 2.6. De primære processers  $Q_{10}$ -værdier på 3,8 er beregnet ud fra sammenhængen mellem temperaturen og sulfatreduktionsraten (SRR) i dybdeintervallet 7–10 cm i Århus Bugt. Bemærk den logaritmiske skala for SRR. Se tekst for en uddybende diskussion af figuren.

### 2.8.1.6 Sedimentation

Sedimentationsraten i Århus Bugt (Station 6) er fundet ud fra tolkninger af  $^{210}\text{Pb}$  profiler. Tolkningerne baserer sig på ny og mere præcis matematisk modellering end tidligere anvendt, og vi har derfor beregnet en sedimentationsrate, der er ca. 2,5 gange mindre end refereret i Hav90-rapporterne vedrørende Århus Bugt. Sedimentationsraten er i modelmæssig sammenhæng en meget vigtig parameter, da den permanente begravelse af faste stoffer i havbunden er ligefrem proportional med denne rate.

### 2.8.1.7 Irrigation

Irrigationen er oftest den væsentligste transportform, når f.ex. produktionen af  $\text{CO}_2$  skal fjernes fra havbunden. Irrigationsparameteren ( $\alpha$ , se Ligning L6) er derfor først vurderet ud fra  $\text{CO}_2$  profiler og  $\text{CO}_2$ -produktion. Det skal dog bemærkes, at  $\text{CO}_2$  koncentrationen i bunden af Århus Bugt ikke blev bestemt i Hav90-programmet. Til brug for modellen har det derfor været nødvendigt at bestemme irrigationsparameteren ud fra få  $\text{CO}_2$  målinger, der blev gennemført i år 2000, hvilket gør bestemmelsen noget usikker.



Figur 2.7. Irrigationsparameteren ( $\alpha$ ) som funktion af dybden bestemt ud fra koncentrationsprofilerne for  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  og  $\text{CO}_2$  (Århus Bugt). A:  $\text{MnO}_2$ -koncentrationen og det beregnede  $\text{MnO}_2$ -forbrug (negativ rate). B:  $\text{Mn}^{2+}$ -koncentrationen og den beregnede  $\text{Mn}^{2+}$ -produktion (positiv rate) ved reduktion af  $\text{MnO}_2$ . C: Irrigationsparameteren (blå punkter) beregnet ud fra balancen mellem forbrug og produktion af hhv.  $\text{MnO}_2$  og  $\text{Mn}^{2+}$  og sammenlignet med beregninger ud fra  $\text{CO}_2$ -koncentrationen og produktionen i havbunden (den fuldt optrukne linie). Se teksten for en diskussion af forudsætningerne for beregningen af irrigationsparameteren.

Fremfor ukritisk at bruge den beregnede irrigationsparameter for år 2000 i sediment-flux-modellen har vi verificeret irrigationsparameteren ud fra tolkninger af koncentrationsprofiler af  $\text{MnO}_2$  og  $\text{Mn}^{2+}$ , som til gengæld blev målt hyppigt under Hav90-programmet (1990-1991). I modellen kan mangan forekomme på to forskellige former i havbunden hhv. i fast form ( $\text{MnO}_2$ ) og i opløst form ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Det er

derfor indlysende, at produktionen af den ene pulje i en bestemt dybde skal balanceres af et ligeså stort forbrug af den anden pulje. Formen af koncentrationsprofilerne for hhv.  $\text{MnO}_2$  og  $\text{Mn}^{2+}$  afspejler netop produktion og forbrug af stofferne, og da irrigationen kun påvirker  $\text{Mn}^{2+}$ -ionen, kan en eventuel ubalance i dette regnskab bruges til at kvantificere irrigationens betydning, og dermed irrigationsparameterens værdi. Figur 2.7 viser resultatet af sådanne profiltolkninger og den deraf afledte irrigationsparameter. Figuren viser en pæn overensstemmelse mellem resultatet af profiltolkningerne for  $\text{Mn}^{2+}$  og  $\text{MnO}_2$ , og de noget usikre beregninger af irrigationsparameteren baseret på  $\text{CO}_2$  koncentrationsprofilerne fra 2000.

### 2.8.1.8 Adsorption

De to adsorptionskonstanter for  $\text{Mn}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{2+}$  er bestemt ud fra specifikke målinger i Århus Bugt. Konstanterne for  $\text{NH}_4^+$  og  $\text{PO}_4^{3-}$  er bestemt ud fra middelværdier i litteraturen, og de er betydeligt mindre end de tilsvarende konstanter for  $\text{Mn}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 2.8.1.9 Det diffusive grænselag

Iltkoncentrationen i sedimentet er målt med mikroelektroder med en dybdeopløsning på 100  $\mu\text{m}$ . Det er derfor muligt at bestemme udbredelsen af det diffusive grænselag, som tykkelsen af den del af iltprofilet, hvor iltkoncentrationen viser et lineært fald. Mikroelektrodemålinger viser, at det diffusive grænselag er ca. 0,03 cm tykt.

### 2.8.1.10 Fluxe af mangan, jern og organisk stof

Den eksterne flux af hhv.  $\text{MnO}_2$  og  $\text{FeOOH}$  til sedimentets overflade svarer, som det er beskrevet ovenfor, til mængden af det mangan og jern, der begravnes i havbunden, og på den måde så at sige forsvinder ud af modellen. Både mangan- og jernkoncentrationerne nede i sedimentet er målt, og sedimentationsraten er kendt, og derfor kan det let beregnes, hvor meget af de to stoffer der begravnes i havbunden..

Forholdet mellem fluxen af organisk stof, der ikke omsættes ( $F_{\text{OM},n}$ ) og den totale flux af organisk stof ( $F_{\text{OM},\text{total}}$ ), beregner vi ud fra koncentrationen af organisk stof i bunden af modellen (20 cm) og ud fra sedimentationsraten. Denne beregning forudsætter derfor, at alt omsætteligt organisk stof er nedbrudt i denne dybde. Forholdet mellem fluxen af hurtigt omsætteligt organisk stof ( $F_{\text{OM},f}$ ) og totalfluxen af organisk stof ( $F_{\text{OM},\text{total}}$ ) er bestemt ud fra litteraturværdier.

## 2.8.2 Input der er fundet helt eller delvist i forbindelse med indkøring af modellen

En stor gruppe af modelkonstanter bestemmer vi helt eller delvist i forbindelse med, at modellen indkøres. Oftest starter vi med at anslå eller gætte værdien på en konstant, lader modellen gennemføre en beregning, hvorefter værdien justeres ud fra en sammenligning af beregnede og målte resultater.

De mange forskellige dele, modellen består af, hænger meget tæt sammen – så tæt, at de færreste konstanter bestemmes en efter en uden, at det påvirker andre af modellens konstanter. I mange tilfælde bliver en større eller mindre gruppe af konstanter derfor tildelt værdier i samme optimeringsproces. Et godt eksempel herpå er kulstof-

kredsløbet, hvis konstanter det er muligt at fastlægge, inden vi koncentrerer os om de andre stofkredsløb.

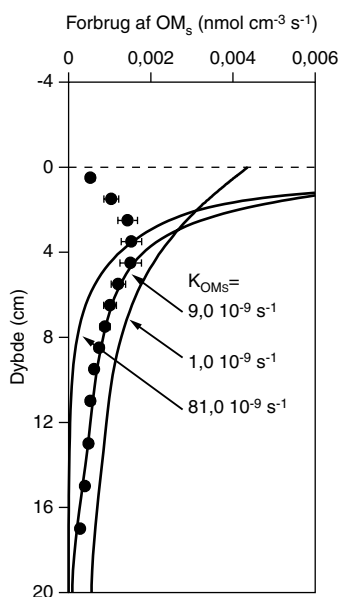
Med den erfaring vi har med sediment-flux-modellen på nuværende tidspunkt, er det et fundamentalt krav, at der er et meget detaljeret sæt af målte data til rådighed ved indkøringen af modellen. I modsat fald er det uundgåeligt, at værdien af nogle konstanter bliver tildelt på et for løst grundlag. Det skal dog bemærkes, at mange konstanter er mere eller mindre generelle og derfor kan overføres fra et sediment til et andet.

De mange detaljerede målinger i Hav90-forskningsprogrammet dækker havbundens dynamik gennem godt og vel et år (januar 1990–maj 1991), og et af målene med modelopsætningen er at kunne reproducere denne dynamik med modellen. Variationerne over året er dog for svære at tumle i forbindelse med indkøringen af modellen, og det er i mange tilfælde umuligt at skelne naturlige variationer i havbunden fra sæsonbestemte udsving. Konstanterne i modellen er derfor fundet efter, at modellen har beregnet data under stationære forhold og sammenlignet disse beregninger med middelværdierne af et års målte data. Vi siger, at modellen befinder sig i en stationær tilstand. De stationære forhold refererer her til, at alle de randbetingelser, der er påtrykt modellen som f.ex. koncentrationer i bundvandet og fluxen af organisk stof, svarer til middelværdien af et års målinger. Også alle parametre, der afhænger af temperaturen i havbunden, som for eksempel diffusivitet, er bestemt ved middeltemperaturen i bunden, som i øvrigt er 9 °C. For alle stoffer, opløste såvel som faste, er der specificeret en koncentrationsgradient på nul som nedre randbetingelse. Denne randbetingelse tillader, at koncentrationerne kan variere frit ved bunden af beregningsområdet fra beregning til beregning. Som øvre randbetingelse specificeres for organisk stof en konstant flux. Randbetingelse for alle opløste stoffer svarer til middelværdien af koncentrationerne målt i bundvandet over et år.

C:N og C:P forholdene. Vi har i første omgang anslået C:N og C:P forholdene for nedbrydningen af organisk stof ud fra litteraturværdier. Det er vigtigt at huske, at disse forhold ikke er de totale C:N og C:P forhold, der normalt måles i sedimenter. Efter at modellen er delvist kørt ind, er begge forhold justeret, så henholdsvis  $\text{NH}_4^+$ - og  $\text{PO}_4^{3-}$  profilerne falder sammen med de målte profiler. Som det er vist senere, er der opnået en god overensstemmelse for begge stoffer uden at lade C:N og C:P forholdene variere med dybden.

De begrænsende koncentrationer bl.a.  $\text{O}_2$  <sub>lim</sub>,  $\text{NO}_3^-$  <sub>lim</sub>,  $\text{MnO}_2$  <sub>lim</sub>, og  $\text{FeOOH}$  <sub>lim</sub> (se afsnit 2.4.1) er først anslået ud fra litteraturværdier og erfaringen med tidligere opsætninger af modellen. Efter at modellen er delvist indkørt, er koncentrationerne justeret.

Ratekonstanterne. Langt de fleste ratekonstanter er fundet i to omgange. Først er foreløbige værdier bestemt, hvorefter den endelige justering er udført. Til det formål er der gennemført et utal af sammenligninger mellem beregnede og målte værdier, som det vil blive for omfattende at præsentere her. Vi begrænser os derfor til at gi' et par eksempler.



Figur 2.8. Beregning af ratekonstanten for puljen af organisk stof der omsættes langsomt, og som under en vis dybde udelukkende omsættes ved sulfatreduktion. Den beregnede omsætningshastighed af den langsomt omsættelige pulje er vist for tre forskellige ratekonstanter (fuldt optrukne linier) sammen med målte sulfatreduktionsrater (røde punkter; Århus Bugt). Se også tekst.

Ratekonstanten for puljen af organisk stof, der omsættes langsomt, er en meget kritisk inputparameter til modellen og er fundet ud fra sulfatreduktionsrateprofiler midlet over et år. Det er indlysende, at puljen af organisk stof, der omsættes hurtigt, bliver opbrugt øverst i havbunden, medens "den langsomme pulje" trænger væsentligt dybere ned i havbunden, inden den er omsat. Dette betyder, at sulfatreduktionsraten i hvert fald under en vis dybde udelukkende stammer fra omsætningen af langsommere omsætteligt organisk stof. Det udnytter vi til at bestemme ratekonstanten for den langsomt-omsættelige pulje af organisk stof. Figur 2.8 viser, hvordan modellen har beregnet omsætningshastigheden af den langsomme pulje som funktion af dybden ved tre forskellige ratekonstanter hhv.  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ,  $9 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  og  $81 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ . Figuren viser, at den største af ratekonstanterne fører til en for hurtig omsætning af  $\text{CH}_2\text{O}_s$  puljen, som derfor ikke når tilstrækkeligt langt ned i sedimentet til at understøtte sulfatreduktionen. Det omvendte forhold gør sig gældende ved den mindste ratekonstant, hvorimod ratekonstanten på  $9 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  giver en god overensstemmelse mellem den beregnede og målte sulfatreduktionsrate. Senere er ratekonstanten justeret en smule til dens endelige værdi på  $12 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ .

Ratekonstanten for puljen af organisk stof, der omsættes hurtigt, er fundet på samme måde, men øverst i havbunden hvor det er forbrugt af  $\text{O}_2$ , der bestemmer omsætningshastigheden af "den hurtige pulje". Forholdet mellem ratekonstanterne for hhv. "den hurtige" og "den langsomme pulje" er i Århus Bugt ca. 800, hvilket er i god overensstemmelse med, hvad der er fundet i tilsvarende studier.

De øvrige ratekonstanter er fundet ved lignende overvejelser eller ud fra litteraturen. Målet med modellen er at beregne koncentrationsprofilerne af samtlige opløste og faste stoffer, der indgår i modellen. Det er jo på den baggrund, at modellen i sidste ende kan beregne ilt- og næringsstoffluxer mellem havbunden og bundvandet og stoftransporten nede i selve havbunden. Et af de vigtigste mål med indkøringen af modellen har derfor været at reproducere netop de målte koncentrationsprofiler. I første omgang har vi "nøjedes" med at beregne profilerne som årsmidler og sammenlignet dem med målte profiler midlet over Hav90-året. Resultatet af disse beregninger er vist på Figur 2.9, efter at samtlige konstanter og andre input til modellen er fundet. Som det fremgår af figuren, er der en meget fin overensstemmelse mellem de modellerede og målte koncentrationsprofiler for samtlige viste stoffer.

Havforforskningprogram90 fokuserede ikke kun på at måle koncentrationer i havbunden. Der blev også bestemt en lang række omsætningsprocesser bl.a. sulfatreduktionsraten. Modellen beregner sulfatreduktionsraten ud fra koncentrationsprofilerne af  $\text{CH}_2\text{O}_i$  og  $\text{CH}_2\text{O}_s$  (se L15), temperaturen og de tildelte konstanter. Hvor godt modellen rent faktisk beregner sulfatreduktionsraten, ses på Figur 2.10 i sammenligning med årsgennemsnittet for de målte sulfatreduktionsrater. Også i dette tilfælde reproducerer modellen de målte resultater tilfredsstillende.



Figur 2.9. Koncentrationsprofilerne af alle de kemiske forbindelser, der indgår i modellen og som blev målt i Århus Bugt under Havforskningsprogram90. De målte koncentrationer (røde punkter) er midlet over Hav90-året og sammenlignet med sediment-flux-modellens stationære koncentrationsprofiler (fuldt optrukne linier). Iltkoncentrationen varierer markant i løbet af året, og de målte værdier er derfor vist for hhv. den længste og korteste ilt nedtrængning i havbunden. Bemærk forskellen mellem dybdeangivelsen for ilt (0-1,8 cm) og de øvrige profiler (0-18 cm).

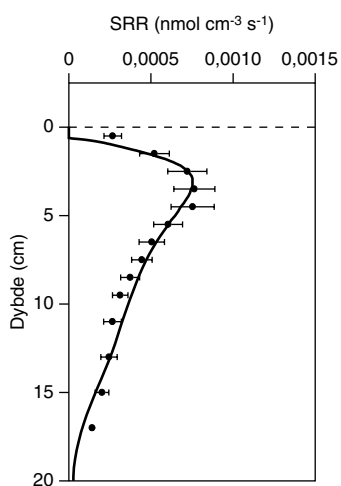
## 2.9 Dynamisk beregning af Hav90 året

Den stationære model er i stand til på overbevisende måde at reproducere alle årsmiddelværdier af de målte variable, hvor sammenligninger har været mulige (Figur 2.9 og 2.10). Næste skridt i verificeringen af modellen er derfor at undersøge, om den også kan forudsige de dynamiske variationer, der er målt i Hav90 året (1.1.–31.12.1990).

Før vi tager skridtet til at gøre modellen dynamisk, skal der foretages nogle mindre ændringer af den stationære model. Disse ændringer omfatter randbetingelserne og temperaturkorrektionerne af diffusiviteter og procesrater, sidstnævnte ændring er angivet i Tabel 2.2.

### 2.9.1 Randbetingelser i den dynamiske model

Hvad angår randbetingelserne for opløste stoffer, skal koncentrationer i bundvandet specificeres for hver eneste dag i 1990. Da der selvsagt ikke findes reelle målinger med denne hyppighed, har vi ved lineær interpolation mellem de virkelige målinger beregnet de daglige stofkoncentrationer. De virkelige målinger er typisk gennemført med en frekvens på 1-4 uger, hyppigst i forårs- og sommerperioden. Alle andre stoffer har samme randbetingelser, som i den stationære beregning bortset fra organisk stof. Variation i den organiske stoftilførsel til sedimentet svarer til primærproduktionen, mens størrelsen er afpasset efter produktionen af  $\text{CO}_2$  i havbunden, som det er diskuteret i næste afsnit.



Figur 2.10. Den modellerede sulfatreduktionsrate (SRR; fuldt optrukne linie) i den stationære sediment-flux-model sammenlignet med årsgennemsnittet for de målte sulfatreduktionsrater (røde punkter; Århus Bugt).

## 2.9.2 Organisk stoftilførsel til sedimentet

Som nævnt tidligere er tilførslen af organisk kulstof til bunden en meget vigtig parameter for modellen. Det organiske materiale er så at sige modellens brændstof, da de primære og sekundære processer alle er afhængige af den organiske kulstofftilførsel og det N og P, der i organisk form bliver tilført havbunden.

Når vi vil gennemregne handlingsscenerier for Århus Bugt, og som input-parameter skal bruge den organiske stoftilførsel til bunden, kommer vi imidlertid lidt til kort, for Århus Amt måler nemlig ikke den organiske stoftilførsel. Det bedste skøn over den organiske stoftilførsel til bunden vælger vi derfor at udtrykke i forhold til den partikulære primærproduktion i vandsøjlen, som Århus Amt til gengæld måler rutinemæssigt.

På den måde opnår vi

- en "naturlig" årstidsvariation i stoftilførslen til bunden, som svarer til variationen i primærproduktionen. Med andre ord, den organiske stoftilførsel til bunden reagerer på den organiske stofproduktion i vandsøjlen
- en år til år variation i stoftilførslen til bunden, idet primærproduktionen jo varierer fra år til år.

Med kendskab til den årlige primærproduktion beregner vi årstidsvariationen i den organiske stoftilførsel til havbunden. Det er nok en sandhed med modifikation, men vores eneste mulighed for at komme med et fornuftigt skøn over stoftilførslen til bunden er at knytte en sammenhæng mellem primærproduktionen i vandsøjlen og den organiske stoftilførsel til havbunden. Vi gennemfører beregningen af den organiske kulstofsedimentation ud fra den partikulære primærproduktion på baggrund af nedenstående overvejelser (Tabel 2.3).

I Hav90-året kan vi indirekte beregne den organiske stoftilførsel til havbunden, da den modsvares af  $\text{CO}_2$  fluxen ud af sedimentet, som blev bestemt til  $9,76 \text{ mol C m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ . Ud fra koncentrationsprofilen af det organiske kulstofindhold i havbunden og sedimentationsraten beregner vi, at  $0,84 \text{ mol C m}^{-2} \text{ år}^{-1}$  forsvinder ud af modellens bund i 20 cm dybde. Denne pulje svarer altså til den uomsættelige del af den organiske stoftilførsel til havbunden. På den måde beregner vi for Hav90-året, at den samlede organiske stoftilførsel til havbunden skal have været på  $(9,76 + 0,84 =) 10,60 \text{ mol C m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ .

I Hav90-året var den totale primærproduktion  $23,89 \text{ mol C m}^{-2} \text{ år}^{-1}$  og vandsøjlen egenrespiration  $22,05 \text{ mol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ , hvilket svarer til  $16,54 \text{ mol C-ækv. m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ , når den respiratoriske koefficient er 0,75, altså effektiviteten, hvormed bakterier o.lign. udnytter deres iltoptag til at omsætte organisk stof. I Hav90-året havner der med andre ord  $(23,89 - 16,54) 7,35 \text{ mol C-ækv. m}^{-2} \text{ år}^{-1}$  på bunden. Da den årlige organiske stoftilførsel til havbunden skal være på  $10,60 \text{ mol C m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ , kommer der altså  $(10,60 - 7,35 =) 3,25 \text{ mol C m}^{-2} \text{ år}^{-1}$  for lidt organisk stof til bunden. I overensstemmelse med undersøgelserne i Havforskningsprogram90 skal der altså tilføres så meget organisk stof fra land og tilgrænsende vandområder (Kattegat) til Århus Bugt, som svarer til det beregnede underskud (se Tabel 2.3). Den samlede stof-

tilførsel til bunden af Århus Bugt svarer altså til (10,60/23,89) 44% af den totale primærproduktion.

Århus Amt måler som nævnt den partikulære primærproduktion, som var 16,90 mol C-ækv. m<sup>-2</sup> år<sup>-1</sup> i perioden 1.5.90 – 30.4.91, hvilket er (16,90/23,89) 71% af den totale primærproduktion. Det betyder med andre ord, at hvad der svarer til (10,60/16,90) 63% af den partikulære primærproduktion tilføres bunden som organisk input.

Tabel 2.3 Primærproduktion og organisk C tilførsel til og forbrug i havbunden.

Primærproduktion (1.5.90-30.4.91)		
Totale primærproduktion <sup>1,3)</sup>	23,89 mol C m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup>	
Partikulære primærproduktion <sup>2,3)</sup>	16,90 mol C m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup>	
	HAV90 mol C m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup>	Andel af den partikulære primærproduktion
Primærproduktion <sup>1)</sup>	23,89	1,41
Vandsøjleens egenrespiration <sup>4)</sup> 22.05 mol O <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup>	16,54 <sup>4)</sup>	0,98
Rest, dvs. sedimentation fra ovenstående vandsøje	7,35	0,43
Organisk stof tilført fra andre områder	3,25	0,19
Samlede organiske stof- tilførsel til havbunden	10,60	0,63
Uomsat organisk stof	0,84	0,05
Omsat organisk stof	9,76	0,58

1) Målt i Havforskningsprogram90

2) Måles rutinemæssigt af Århus Amt ved miljøovervågningen af Århus Bugt.

3) Partikulære primærproduktion/totale primærproduktion = 0,8, bestemt fra 4 års middelværdier hvor begge målinger er gennemført: 0,84±0,09 (se tekst)

4) Beregnet værdi ved respiratorisk koefficient på 0,75

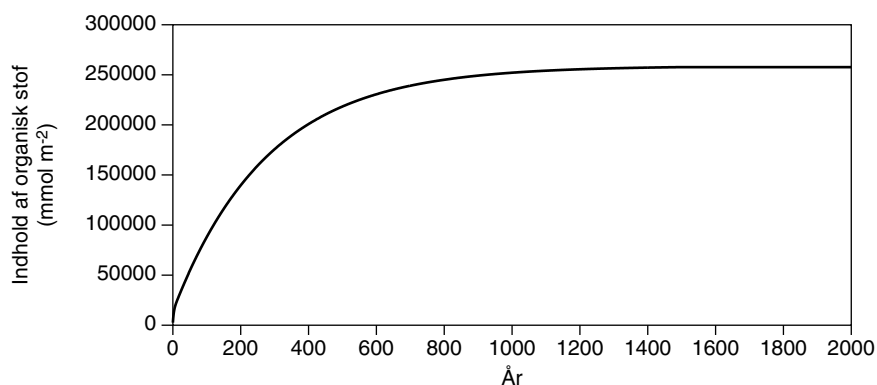
### 2.9.3 Sediment-flux-modellen simulerer HAV90 året

Det tidspunkt, hvor modellen starter med at simulere Hav90-året, sættes arbitrært til 1. januar år 0. På starttidspunktet er koncentrationen af alle stoffer i alle sedimentlag lig med 0. Den 1. januar år 0 starter den organiske stoftilførsel og tilførslen af FeOOH og MnO<sub>2</sub> til sedimentoverfladen. Samtidig begynder O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> og SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at bevæge sig ned gennem lagene ved diffusion, bioturbation og bioirrigation. Efterhånden som stofferne "ankommer" til modellens enkelte lag, begynder omsætningen af stofferne, hvis ellers de rette betingelser er tilstede. Langsomt begynder koncentrationsprofilerne af de enkelte stoffer at tage form. Et år senere (31. december år 0) kan man begynde at se koncentrationsprofiler af de fleste stoffer i modellens øverste lag, men koncentrationsprofilerne vil langt fra svare til de koncentrationer, der blev målt i Havforskningsprogram90. Modellen gennemregner derfor Hav90- året endnu engang. På den måde



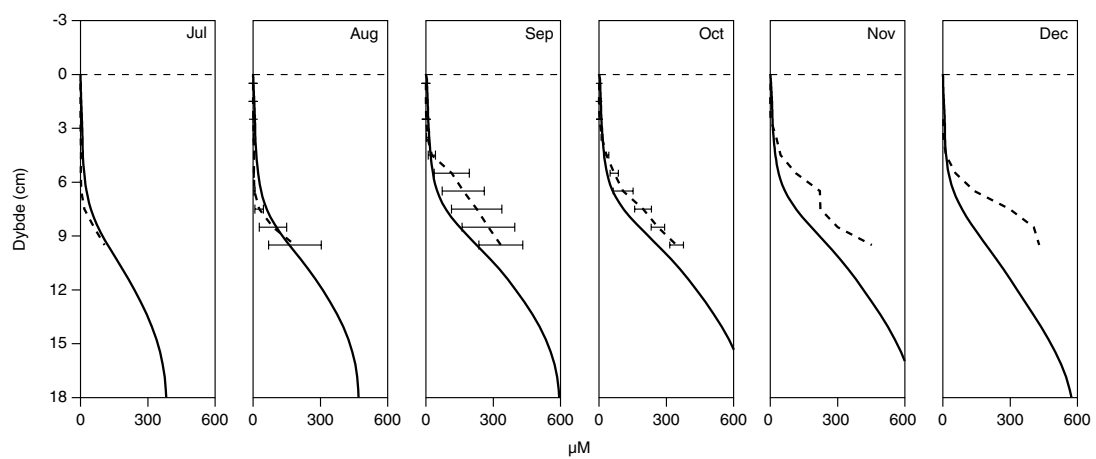
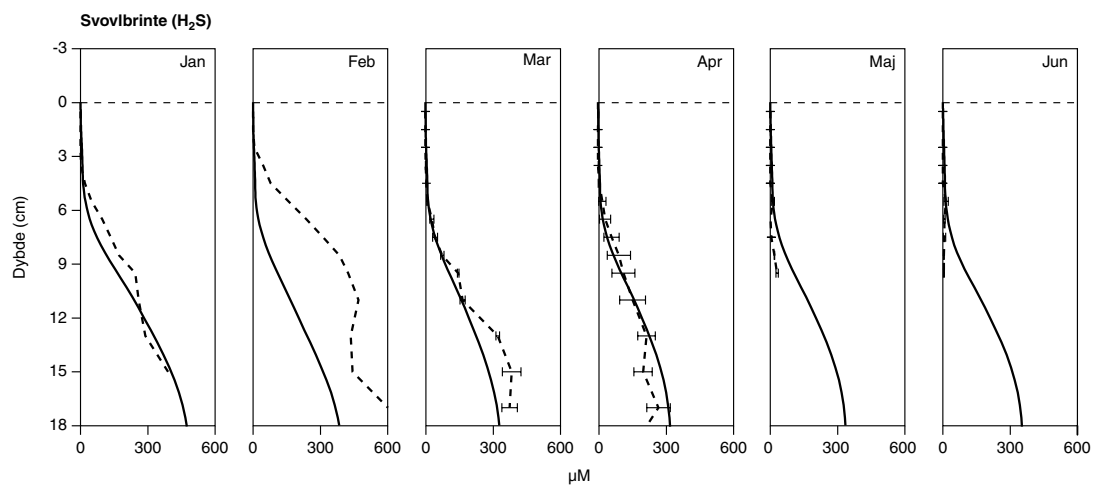
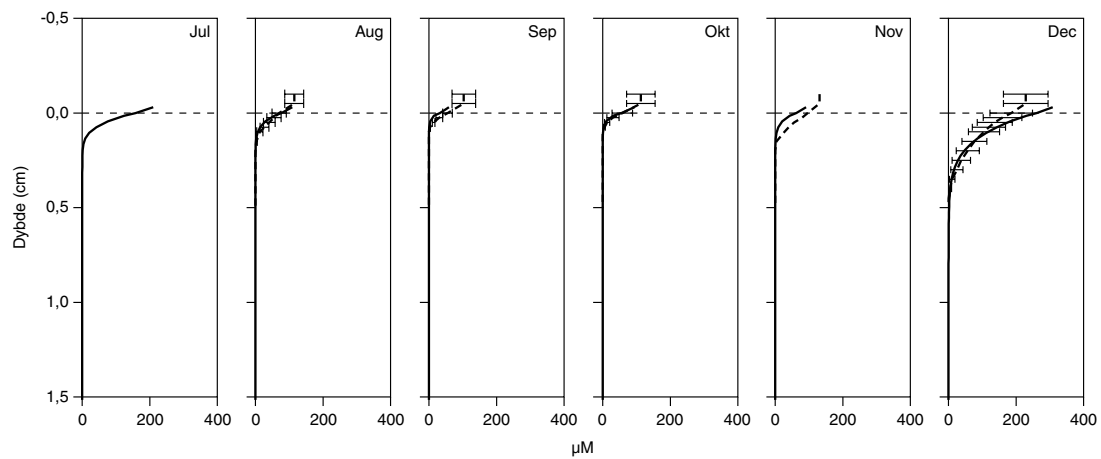
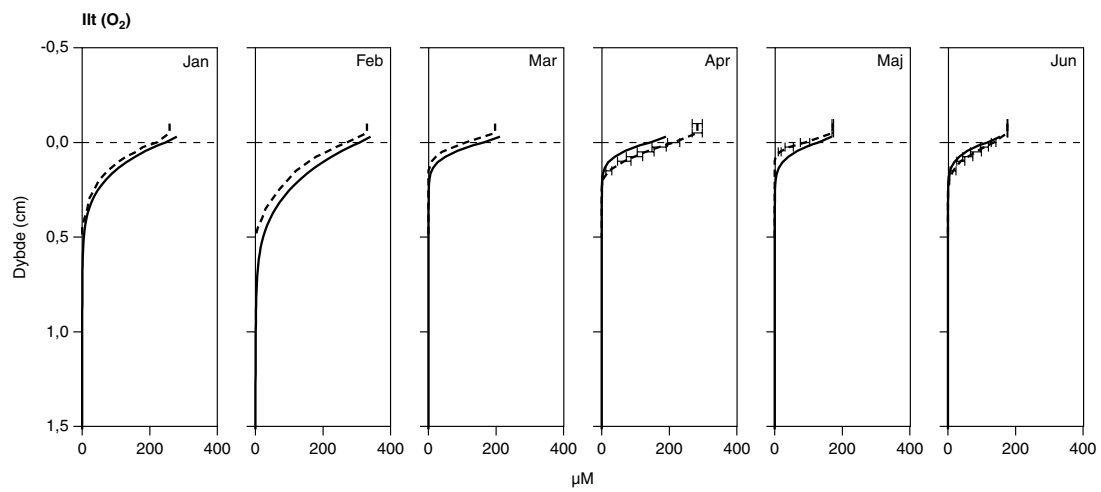
afvikles eller "køres" Hav90-året igen og igen, indtil der er opnået en quasi-stationær ligevægt i sedimentet, dvs. at nok varierer koncentrationsprofilerne over et år, men på en bestemt dato er profiler, fluxe mm. de samme år efter år.

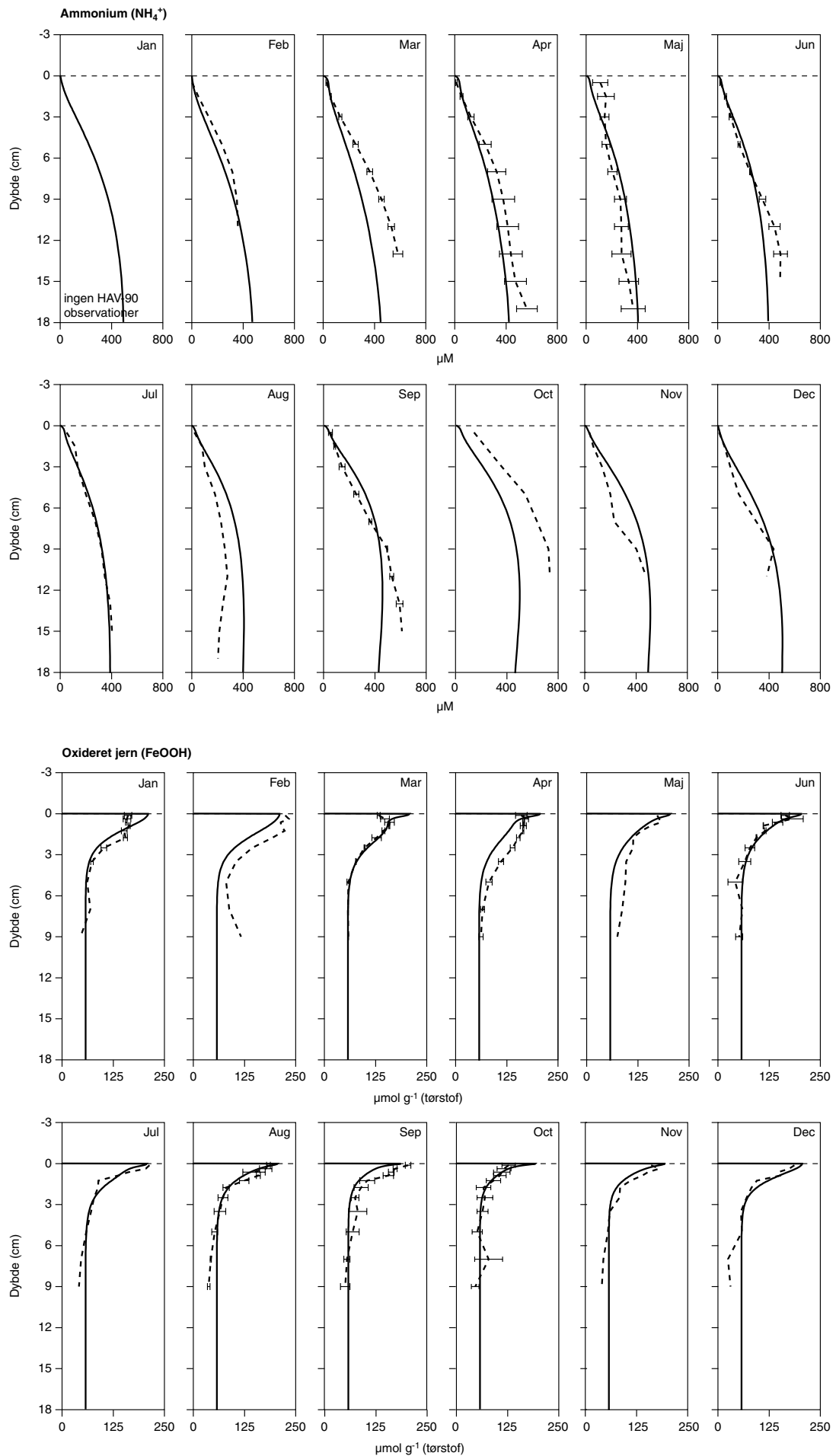
Modellen består som tidligere omtalt af lag, der strækker sig ned til 20 cm dybde. Sedimentationsraten er beregnet til  $0,064 \text{ cm år}^{-1}$ , altså tager det i gennemsnit ( $20/0,064$ ) 310 år før en sedimentpartikel, der lander på sedimentoverfladen, når ned i 20 cm dybde og så at sige forsvinder ud af modellen. Som følge af bioturbationens indflydelse på partikler nærmer modellen sig dog først en stationær situation, når der er gået mindst 5 gange så lang tid, altså mere end 1500 år (Figur 2.11).

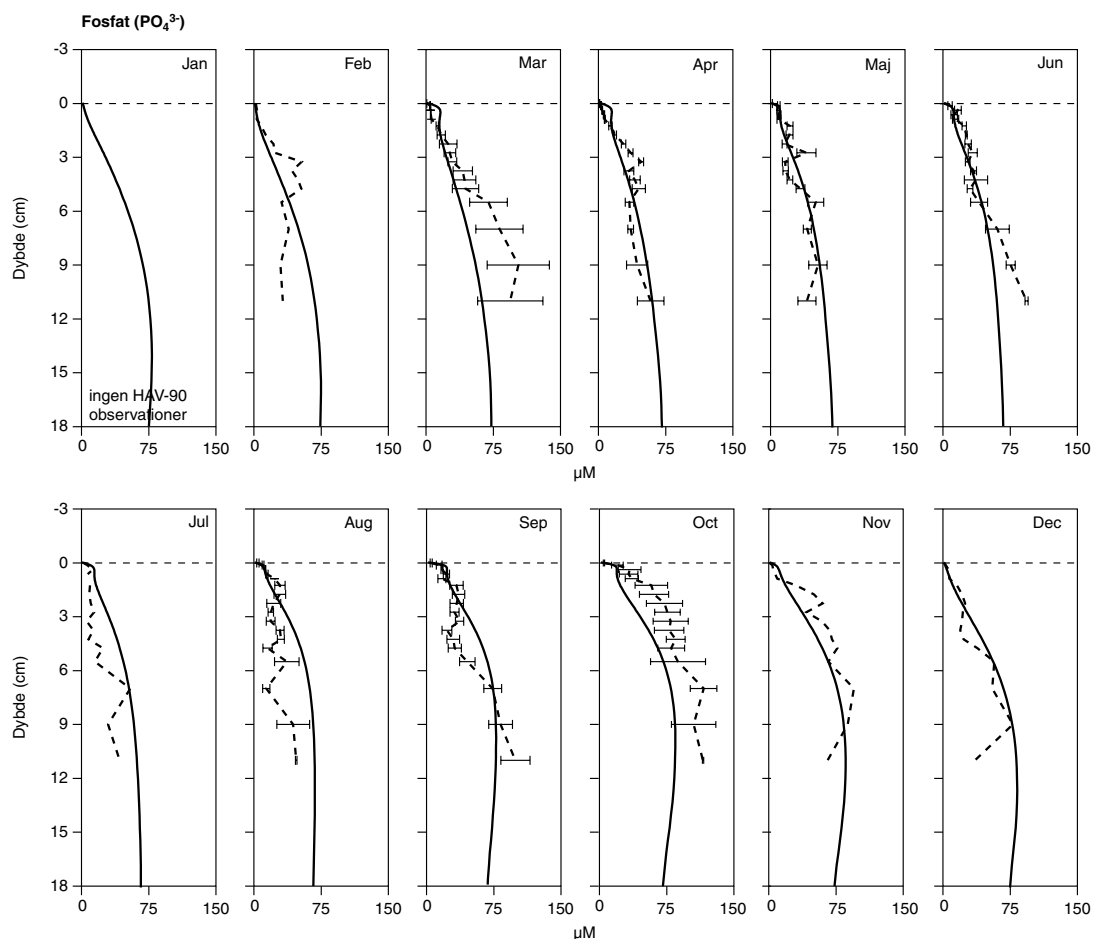


Figur 2.11. Havbundens totale indhold af organisk stof (0-20 cm) som funktion af tiden (år), hvor den organiske stoftilførsel starter år 0.

Figur 2.12 viser, hvor godt de modellerede koncentrationsprofiler i den dynamiske model simulerer Hav90-året for en række udvalgte stoffer for hver af årets 12 måneder. De data, der ligger bag koncentrationsprofilerne på figurerne, er hentet fra modellens output den 15. i hver måned kl. 12 middag og er vist sammen med middelværdien af de virkelige Hav90 observationer  $\pm$  standardfejlen, hvor der er målt 2 gange eller flere i den pågældende måned. Som det fremgår af figuren, er der en meget fin overensstemmelse mellem de modellerede og målte koncentrationsprofiler for samtlige viste stoffer.



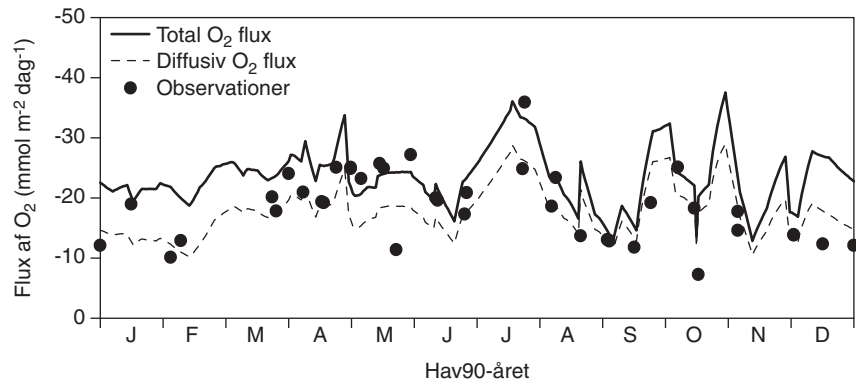




Figur 2.12. Målte og modellerede koncentrationsprofiler i den dynamiske model for hver af årets 12 måneder vist for en række udvalgte stoffer: ilt ( $O_2$ ), svovlbrinte ( $H_2S$ ), ammonium ( $NH_4^+$ ), jernhydroxid ( $FeOOH$ ) og fosfat ( $PO_4^{3-}$ ) i Århus Bugt. De modellerede profiler (blå linie) er alle output fra den 15. kl. 12 middag den pågældende måned. De målte koncentrationer (rød linie) repræsenterer månedens observation eller månedsmiddelværdien  $\pm$  standardfejlen, hvis to eller flere målinger blev gennemført i den pågældende måned. Bemærk forskellen mellem dybdeangivelsen for ilt (0–1,5 cm) og de øvrige profiler (0–18 cm).

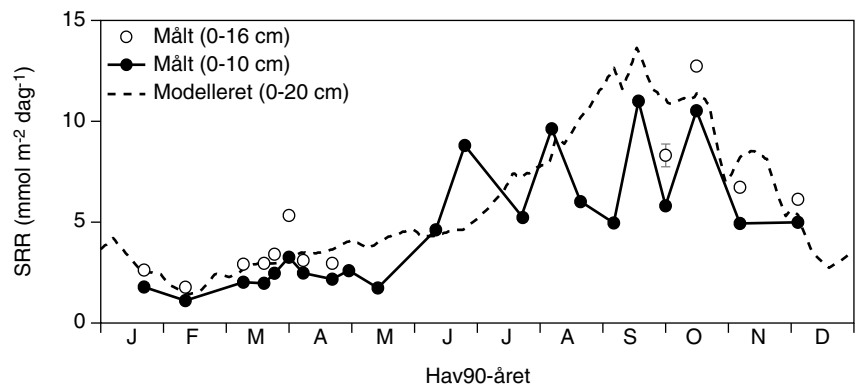
På samme måde som vi gjorde i den stationære modellering, kan vi for den dynamiske modellering af Hav90-året sammenligne modellerede proces- og fluxrater med virkelige målinger. Sammenligningen viser, at den dynamiske model fuldt ud er i stand til at simulere Hav90-året. Vi begrænser os til at verificere dette ved at vise et par eksempler.

Modellen beregner både den diffusive og den totale  $O_2$ -flux (Figur 2.13). I Havforskningsprogram90 blev iltoptaget målt i intakte sedimentkerner, der hver især repræsenterede et lille stykke havbund på  $20\text{ cm}^2$ . Dette er en vigtig pointe i sammenligningen af det modellerede og målte iltoptag. Ideelt set burde det målte iltoptag svare til den modellerede totale  $O_2$ -flux, men det er ikke tilfældet. Ligheden med den diffusive  $O_2$ -flux er betydeligt større, ja næsten sammenfaldende. Det er derfor højst tænkeligt, at både bioturbationen og bioirrigationen er begrænset eller endda helt ophørt i forbindelse med, at de  $20\text{ cm}^2$  havbund er "spærret inde" i et Plexiglas-rør. Under sådanne omstændigheder vil  $O_2$ -fluxen blive helt domineret af det diffusive iltoptag, og derfor er vi også ganske godt tilfredse med modelleringen af  $O_2$ -fluxen.



Figur 2.13. Den modellerede totale og diffusive ilt-flux i Hav90-året sammenlignet med målte værdier i Århus Bugt. Bemærk, at det målte og diffusive iltoptag omtrent er ens. Det skyldes, at bioaktiviteten ved laboratoriemålingerne er stærkt nedsat, og derfor bliver det målte iltoptag mindre end det modellerede totale (eller *in situ*) iltoptag.

Sulfatreduktionsraten er ligesom  $O_2$ -fluxen målt i intakte kerner, men sulfatreduktionen er ikke påvirket af hverken bioturbation eller bioirrigation på kort sigt, altså fra kernerne er indsamlet og til raterne er målt. Derimod er den målte sulfatreduktionsrate præget af en del "støj" særligt i sommer- og efterårsperioden, der giver raten et "savtakket" udseende (Figur 2.14). Det kan skyldes, at havbunden ikke er fuldstændig homogen, og at der er forskel på sedimentet fra den ene prøvetagning til den næste. Husk på, at en måling kun dækker  $20\text{ cm}^2$  af havbunden. Dette forklarer den observerede spredning på sulfatreduktionsraterne. Vi er derfor af den opfattelse, at modellen er i stand til at beregne sulfatreduktionsraten som en god middelværdi i Århus Bugt.



Figur 2.14. Den modellerede og målte sulfatreduktionsrate (SRR) i Århus Bugt i Hav90-året.

#### 2.9.4 Vurdering af sediment-flux modellens simulering af Hav90 året

Der er generelt en usædvanlig flot overensstemmelse mellem de observationer, der er gjort i Hav90-året og de koncentrationsprofiler, som modellen regner sig frem til (Figur 2.12).

Selvfølgelig er der visse måneder, hvor det modellerede koncentrationsprofil afviger fra Hav90-målingen, men det betyder ikke nødven-

digvis, at det profil, modellen regner sig frem til den pågældende måned, er forkert. Det kan i ligeså høj grad skyldes, at Hav90-observationen den pågældende måned afviger fra "normalen". Havbunden i Århus Bugt er i virkelighedens verden heterogen og ikke en homogen sedimentmasse som i modellen. Vi forventer derfor også en vis spredning på de analyseresultater, som blev udført under Havforskningsprogram90 og kan altså heller ikke regne med en 100% overensstemmelse mellem modellens og virkelighedens koncentrationsprofiler eller for den sags skyld procesrater, som det netop er blevet diskuteret i forbindelse med sulfatreduktionsraten. Det er dog vigtigt at notere sig, at der ikke ses nogen tendens til, at modellen over- eller undervurderer de modellerede data sammenlignet med målte værdier.

Vi konkluderer derfor, at

- sediment-flux-modellen simulerer koncentrationsprofiler i bunden af Århus Bugt, som er i overensstemmelse med virkeligheden.
- sediment-flux-modellen reagerer dynamisk på stoftilførsler til sedimentet på en sådan måde, at koncentrationsprofilerne til en bestemt årstid indstiller sig i overensstemmelse med forventningerne. Derfor kan modellen også beregne næringsstoffluxe mellem havbunden og bundvandet, der er i overensstemmelse med virkeligheden.
- sediment-flux-modellen vil være velegnet til at simulere havbundens respons på ændringer af organisk stoftilførsler, bundvandets iltkoncentration, næringsstofkoncentration eller lignende. Inputparametrene til modellen skal blot ændres i overensstemmelse med det planlagte handlingsscenario.

### 3 Oversigt over handlingsscenarier i Århus Bugt

I det følgende beskriver vi 3 handlingsscenarier fra Århus Bugt:

- Scenarium 1 belyser hvad der sker, når den organiske stoftilførsel hhv. reduceres (Scenarium 1.1) eller forøges (Scenarium 1.2). Stoftilførslen til havbunden ændre sig over en periode på 10 år fra 2000 til 2009. Derefter fortsætter modellen med den påtrykte ændring i de følgende år.
- Scenarium 2 fokuserer på effekten af at nedsætte belastningen med N- og P-næringssalte til Station 6 i Århus Bugt, idet det antages, at en sådan reduktion i næringsstofbelastningen også fører til en reduktion af den organiske stoftilførsel til havbunden.
- Scenarium 3 beskriver hvordan iltindholdet i bundvandet påvirker nedbrydningsprocesserne i havbunden. I scenariet modelleres også effekten af, at dyrene i havbunden ændrer aktivitet som følge af ændrede iltforhold i bundvandet. Scenarium 3 opdeles i tre underscenarier:
- Scenarium 3.1: Iltindholdet ved bunden svarer efter 1999 til 100% luftmætning.
  - Scenarium 3.2: Iltindholdet ved bunden er reduceret til 50% af referencescenariet i perioden 15.7-15.9 hvert år efter 1999.
  - Scenarium 3.3: Totalt iltsvind ved bunden i perioden 15.7-15.9 hvert år efter 1999.

Alle scenarierne er beskrevet i summarisk form nedenfor. For en mere uddybende diskussion af scenarierne inkl. figurer henvises til netversionen af denne rapport

[http://www.dmu.dk/1\\_viden/2\\_Publikationer/3\\_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf](http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf)

#### 3.1 Scenarium 1 - den organiske stofbelastning af havbunden

##### 3.1.1 Scenarium 1.1 - reduceret organisk stoftilførsel

I dette scenarium halveres den organiske belastning af havbunden, og der sker der et skifte i nedbrydningsprocesserne på en sådan måde, at en relativt større del af det organiske stof omsættes aerobt og kun langsomt kommer CO<sub>2</sub>-fluxen i ligevægt med O<sub>2</sub>-forbruget. Den lavere organiske belastning af havbunden betyder, at NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- og PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-

produktionen falder tilsvarende samtidig med, at iltindholdet i havbunden bliver bedre, dvs. ilten trænger længere ned i bunden. På samme tid presses  $H_2S$  fronten så langt ned i bunden, at der ikke længere er sandsynlighed for, at der opstår  $H_2S$ -udslip til bundvandet eller truende iltsvind. Nitratproduktionen stiger, hvilket resulterer i en  $NO_3^-$ -frigivelse fra bunden, men pga. den mindre  $NH_4^+$ -produktion bliver havbundens totale kvælstoffrigivelse alt i alt mindre. De forbedrede iltforhold i sedimentet fører til, at der dannes mere oxideret jern, som binder mere og mere  $PO_4^{3-}$  i havbunden, og derfor falder frigivelsen af fosfor, indtil en ny ligevægt indstiller sig, og fosforfluxen afspejler det samlede fald i den organiske belastning.

### 3.1.2 Scenarium 1.2 - øget organisk stoftilførsel

I dette scenarium tilføres havbunden en stigende mængde organisk stof, og derved ændrer betydningen af de primære nedbrydningsprocesser sig, så en større del af det organiske stof nedbrydes anaerobt. Ilten trænger heller ikke så langt ned i havbunden. Fluxen af  $CO_2$  overstiger iltforbruget, da en del af de reducerede forbindelser, der dannes i forbindelse med den anaerobe nedbrydning begravnes permanent eller slipper ud fra bunden op op i bundvandet. Produktionen af  $NH_4^+$  og  $PO_4^{3-}$  er stigende, men der er ikke så meget ilt i havbunden, at nitrifikationsprocessen effektivt kan fjerne overproduktionen af  $NH_4^+$ , der derfor frigives i stigende omfang fra havbunden. De forringede iltforhold ved bunden medfører også, at denitrifikationen øges på de tidspunkter af året, hvor der kan optages  $NO_3^-$  fra vandsøjlen. Den ringe iltindtrængning i havbunden betyder, at  $H_2S$  når meget tæt op til overfladen, så tæt at der stort set er permanent fare for svovlbrinteudslip og iltsvind i bundvandet, specielt i sommerhalvåret. Faren for svovlbrinteudslip skyldes, at puljen af oxideret jern svinder ind, og det i sig selv medfører en betydelig frigørelse af  $PO_4^{3-}$  til både porevandet og bundvandet.

## 3.2 Scenarium 2.1 – nedsat belastning med organisk stof, kvælstof og fosfor af vandsøjle og havbund

I dette scenarium nedsættes kvælstof- og fosforbelastning af Århus Bugt, hvilket medfører, at den organiske stoffbelastning af havbunden falder med 10%. Derfor falder også iltoptagelsen, og  $O_2$  trænger længere ned i havbunden og skubber på den måde også  $H_2S$  dybere ned. Det hænger bl.a. sammen med, at der produceres mindre  $H_2S$ , fordi sulfatreduktionen falder som følge af den reducerede belastning. Den iltede og oxiderede zone i havbunden udvides, hvilket påvirker både kvælstof- og fosforomsætningen. I takt med at der kommer mindre organisk stof ned på bunden, falder produktionen af  $NH_4^+$  i havbunden, og samtidig bliver mere  $NH_4^+$  omsat til  $NO_3^-$  ved nitrifikationsprocessen. Ammoniumindholdet i havbunden falder derfor, og der bliver afgivet mindre  $NH_4^+$  fra bunden til vandsøjlen. Den forøgede produktion af  $NO_3^-$  gennem nitrifikationsprocessen modsvares ikke af et tilsvarende forbrug, fordi der kommer mindre organisk stof ned på bunden. Derfor stiger  $NO_3^-$ -koncentrationen i havbunden så meget, at



$\text{NO}_3^-$ -fluxen forår, sommer og vinter ændrer sig fra et  $\text{NO}_3^-$  optag til en afgivelse, og i efteråret falder havbundens  $\text{NO}_3^-$ -optagelse. Samlet set betyder ændringerne i  $\text{NH}_4^+$ - og  $\text{NO}_3^-$ -fluxene, at N-fluxen fra havbunden årligt falder med  $66 \text{ mg N m}^{-2}$ . På grund af at havbunden bliver mere iltet, efterhånden som næringsstofbelastningen sættes ned, stiger indholdet af oxideret jern, og der bliver bundet mere  $\text{PO}_4^{3-}$  i havbunden. Stigningen i havbundens indhold af jernbundet fosfat modsvares af et tilsvarende fald i den opløste  $\text{PO}_4^{3-}$  pulje, så alt i alt ændrer havbundens indhold af reaktivt  $\text{PO}_4^{3-}$  sig ikke. Det betyder med andre ord, at den reducerede tilførsel af organisk stof viser sig ved et tilsvarende fald i  $\text{PO}_4^{3-}$ -afgivelsen fra havbunden.

### 3.3 Scenarium 3 - iltforholdene i bundvandet

#### 3.3.1 Scenarium 3.1 - iltindholdet ved bunden svarer til 100% luftmætning efter 1999

I dette scenarium er hele vandsøjlen fuldt opblandet, dvs. at der på intet tidspunkt af året dannes et springlag, som kan hindre  $\text{O}_2$  i at nå ned til bunden. Med andre ord er bundvandet året rundt luftmættet. Med et højere iltindhold i vandet trænger ilten dybere ned i havbunden og skubber på den måde  $\text{H}_2\text{S}$  fronten endnu længere ned i bunden. Det høje iltindhold fører også til, at  $\text{O}_2$ -optagelsen stiger betydeligt, fordi en større del af den organiske stofnedbrydning foregår aerobt. Derfor falder  $\text{H}_2\text{S}$ -produktionen, og der bliver omsat mindre af den oxiderede jernpulje. Skiftet i den organiske stofomsætning betyder dels, at der oparbejdes en mindre iltgæld i havbunden i løbet af sommerhalvåret, dels at iltsvindindexets årlige gennemsnit stiger med omkring 2 uger, dvs. den tid det tager havbunden at optage så meget ilt fra vandet, at der opstår iltsvind. Mere ilt ved bunden øger også nitrifikationen, som mere end fordobles. Det betyder, at mere  $\text{NH}_4^+$  bliver omsat til  $\text{NO}_3^-$ . Da denitrifikationen ikke ændrer sig væsentligt, men blot flytter lidt dybere ned i havbunden (under den iltede zone), stiger  $\text{NO}_3^-$  koncentrationen i havbunden, og  $\text{NO}_3^-$  begynder at strømme fra bunden og ud i bundvandet. Ammoniumkoncentrationen falder, og mindre  $\text{NH}_4^+$  slipper ud af bunden, men faldet i  $\text{NH}_4^+$ -fluxen balanceres af den stigende  $\text{NO}_3^-$ -flux, så alt i alt ændrer den totale N-flux sig ikke på trods af de forbedrede iltforhold i bundvandet. Fosfatfluxen falder også markant om sommeren og i efteråret. Det er puljen af oxideret jern, der stiger, når der kommer mere ilt til bunden, og derfor binder mere og mere af det  $\text{PO}_4^{3-}$ , der bliver frigjort ved den organiske stofomsætning. Derimod ændrer puljen af opløst  $\text{PO}_4^{3-}$  sig kun marginalt over de 20 år, scenariet afvikles.

#### 3.3.2 Scenarium 3.2 - Iltindholdet ved bunden reduceret til 50% af referencescenariet i perioden 15.7-15.9 hvert år efter 1999

I dette scenarium er iltkoncentrationen i bundvandet halveret i sensommeren (15.7-15.9) ift. det normale (referencescenariet). Det lave iltindhold får en negativ påvirkning på bioaktiviteten, og havbunden bliver derfor ikke bioturberet med samme intensitet som tidligere samtidig med, at irrigationen også er nedsat, så der ikke pumpes så meget vand ud og ind af havbunden. Det lave iltindhold ved bunden påvirker naturligvis den organiske stofomsætning i havbunden, som

især i sensommeren domineres af de anaerobe nedbrydningsprocesser. Det medfører, at indholdet af reducerede stoffer i havbunden stiger, dvs. koncentrationen af  $\text{H}_2\text{S}$  stiger og det oxiderede jern bliver reduceret. Den stigende  $\text{H}_2\text{S}$ -koncentration fører  $\text{H}_2\text{S}$ -fronten tættere mod sedimentoverfladen, og risikoen for  $\text{H}_2\text{S}$ -udslip øges betydeligt, fordi ilten på samme tid kun når nogle ganske få 1/10-dele mm ned i bunden. Iltgælden i havbunden vokser, og visse år fortsætter virkningen fra sensommerens iltsvind helt ind i den efterfølgende vinter og forår. Nitrifikationen hæmmes af iltmanglen i havbunden, så der dannes ikke tilstrækkeligt med  $\text{NO}_3^-$  til at opretholde denitrifikationen, som bliver alvorligt svækket især i sensommeren. Det  $\text{NH}_4^+$ , der ikke bliver nitrificeret i havbunden, forsvinder i stedet for ud i bundvandet, men det påvirker kun  $\text{NH}_4^+$  fluxen ganske lidt, da fluxen i forvejen er høj i sensommeren. De dårlige iltforhold i bundvandet øger  $\text{PO}_4^{3-}$ -fluxen ud af bunden, men tidsrummet med den forøgede  $\text{PO}_4^{3-}$  flux begrænser sig til perioden 15.7–15.9. Det er den øgede reduktion af det oxiderede jern, der fører til, at mere  $\text{PO}_4^{3-}$  bliver opløst i bunden for derefter at strømme ud i bundvandet i takt med, at det jernbundne  $\text{PO}_4^{3-}$  går i opløsning.

### 3.3.3 Scenarium 3.3 – Totalt iltsvind ved bunden i perioden 15.7–15.9. hvert år efter 1999

I dette scenarium optræder der totalt iltsvind ved bunden i sensommeren (15.7–15.9), hvilket påvirker bioaktiviteten, dvs. bioturbationen og bioirrigationen, så voldsomt, at effekten strækker sig langt ind i det efterfølgende år. De årligt tilbagevendende iltsvind betyder også, at bunddyrene aldrig når at rekolonisere og vokse op, før det næste iltsvind igen nedsætter bioaktiviteten. Ilt- og svovlbrintefronten flytter derfor så tæt op mod sedimentoverfladen, at der i en stor del af året er risiko for  $\text{H}_2\text{S}$ -udslip til bundvandet – primært i sensommeren. På denne tid af året når  $\text{H}_2\text{S}$ -indexet ned under 2 dage, dvs. det antal dage der forventes at gå, før  $\text{H}_2\text{S}$  slipper ud af bunden og op i vandet. Produktionen af  $\text{H}_2\text{S}$  er særlig stor i sensommeren, fordi det totale iltsvind medfører, at al den organiske stofomsætning foregår anaerobt – primært ved sulfatreduktion. Derfor stiger havbundens indhold af reducerede forbindelser i sommerperioden, og den nedsatte bioaktivitet medfører, at en stor del af de reducerede forbindelser i havbunden aldrig når op til sedimentoverfladen, men i stedet for bliver begravet permanent i havbunden. Set over en længere periode fører det til et fald i havbundens årlige iltoptagelse. De reducerede forbindelser, der trods den nedsatte bioaktivitet alligevel bliver ført op til sedimentoverfladen, giver anledning til en markant  $\text{O}_2$ -optagelse i havbunden i samme øjeblik, der optræder  $\text{O}_2$  i bundvandet. På grund af koblingen mellem nitrifikation og denitrifikation er begge processer meget påvirkede af iltsvindet i sensommeren, hvor der sædvanligvis ikke er  $\text{NO}_3^-$  i vandet. De hyppige iltsvind påvirker derfor kvælstofkredsløbet på en sådan måde, at nitrifikationen går i stå i samme øjeblik, at ilten forsvinder fra bundvandet. Derfor stiger  $\text{NH}_4^+$ -frigivelsen fra havbunden i sensommeren, og samtidig standser denitrifikationen, fordi der ikke længere produceres  $\text{NO}_3^-$  i bunden. Så snart der igen optræder  $\text{O}_2$  i bundvandet, begynder produktionen af  $\text{NO}_3^-$  i havbunden, og denitrifikationen starter igen. Også  $\text{PO}_4^{3-}$ -frigivelsen fra bunden øges i forbindelse med sensommerens totale iltsvind. Det skyldes den stigende  $\text{H}_2\text{S}$ -produktion, der reducerer

havbundens pulje af oxideret jern og dermed frigør det jernbundne fosfat, så det optræder frit i havbunden. Den stigende  $\text{PO}_4^{3-}$ -koncentration i havbunden fører derfor til, at  $\text{PO}_4^{3-}$ -fluxen ud af bunden nærmest fordobles i sensommeren.

*[Tom side]*

## 4 Oversigt over handlingsscenarier i Mariager Fjord

I det følgende beskriver vi 3 handlingsscenarier fra Mariager Fjord:

- Scenarium 97 fokuser primært på perioden 1.1.97 – 31.12.2001 og beskriver stofskifteprocesserne i fjordbunden og stoffluxene mellem fjordbund og bundvand i tiden før, under og efter det alvorlige iltsvind i 1997. Scenariet er også brugt til at verificere modellen ud fra observationer fra perioden 1998-2000.
- Scenarium VMP2 beskriver effekten af en 24% nedsat kvælstofkoncentration i vandet og en stoftilførsel til bunden af fjorden, der er reduceret med 27%. Denne reduktion forventes skønsmæssigt at svare til effekten af Vandmiljøplan II.
- Scenarium 7025 beskriver effekten af en nedsat koncentration i vandfasen af total kvælstof og fosfor på hhv. 42% og 18%. Derudover er stoftilførselen til bunden af fjorden reduceret med 60%. Denne reduktion forventes skønsmæssigt at svare til effekten af en optimal reduktion af næringsstofftilførslen fra land til fjorden på 70% og 25% for hhv. N- og P-belastningen.

Alle scenarierne er beskrevet i summarisk form nedenfor. For en mere uddybende diskussion af scenarierne inkl. figurer henvises til netversionen af denne rapport

[http://www.dmu.dk/1\\_viden/2\\_Publikationer/3\\_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf](http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf)

### 4.1 Scenarium 97 – stofskifteprocesser i fjordbunden og stoffluxer mellem fjordbund og bundvand i tiden før, under og efter det alvorlige iltsvind i 1997

Udviklingen i Scenarium 97 tog sin begyndelse i august måned 1997, hvor Mariager Fjord blev ramt af et voldsomt iltsvind, og fjorden "døde". Det langvarige iltsvind, som blev ledsaget af et betydeligt H<sub>2</sub>S-udslip, påvirkede især bioaktiviteten i fjordbunden, som helt frem til sommeren 1998 var stærkt nedsat. Dårlige iltforhold ved bunden i 1997 og 1998 betød også, at en større del af det organiske stof blev nedbrudt anaerobt især af de sulfatreducerende bakterier eller, om man vil, de H<sub>2</sub>S-producerende bakterier. Den forøgede produktion af H<sub>2</sub>S efter august 1997 førte til, at der i 1998 faktisk blev

frigivet en endnu større mængde  $H_2S$  fra bunden end det foregående år, men med den væsentlige forskel, at der i de kritiske sensommer-måneder (august-oktober) blev ført tilstrækkeligt med ilt ned til bunden, så det udstrømmende  $H_2S$  hurtigt blev iltet og forsvandt fra vandet. Derfor "overlevede" Mariager Fjord så at sige på trods af det alvorlige  $H_2S$ -udslip. Iltforbruget og det deraf følgende iltsvind ved bunden førte også til, at nitrifikationen i 1997/98 var reduceret i forhold til normaltstanden, og derfor blev der kun fjernet ganske lidt  $NH_4^+$  ved nitrifikation. Ammonium fortsatte altså med at strømme ud fra bunden, også selvom  $NH_4^+$ -koncentrationen i bundvandet i 97/98 lå næsten 3 gange over det normale årsgennemsnit. Nitratkoncentrationen i fjordbunden var meget lavt, primært fordi det meste  $NO_3^-$  blev brugt i det iltfrie bundvand, og derfor optog fjordbunden kun ganske lidt  $NO_3^-$  i 1997 og 98. Af samme grund var også denitrifikationen begrænset sammenlignet med normaltstanden. På 12-meter stationen blev fosfatfluxen derimod ikke påvirket væsentligt af iltsvindet, fordi bundeni denne del af Mariager Fjord allerede var stærkt reduceret, inden det alvorlige iltsvind satte ind i 1997. Af samme grund fik iltsvindet heller ikke den store effekt på fjordbundens pulje af jernbundet  $PO_4^{3-}$ , som i forvejen var forsvindende, da  $PO_4^{3-}$  tidligere var frigivet fra fjordbunden til bundvandet. I år 2000 steg iltindholdet i Mariager Fjord betydeligt, hvilket påvirkede de fleste processer i fjordbunden dramatisk. Bioturbationen blev væsentlig forøget, og ilt trængte i gennemsnit mere end 3 mm længere ned i bunden til en dybde af 5-6 mm, hvilket skubbede  $H_2S$  endnu dybere ned i sedimentet. Det satte skub i nitrifikationsprocessen, og på den måde faldt  $NH_4^+$ -koncentrationen øverst i sedimentet og dermed også  $NH_4^+$ -fluxen ud fra bunden. Nitrifikationen dannede  $NO_3^-$ , som i bundens iltfrie zone straks blev omsat til  $N_2$ , hvilket også førte til, at denitrifikationen i fjordbunden steg betragteligt efter 1999. De velil-tede forhold ved fjordbunden påvirkede også  $PO_4^{3-}$ -puljerne. Puljen af opløst  $PO_4^{3-}$  faldt, fordi der blev dannet mere oxideret jern i fjordbunden, som bandt en større del af det  $PO_4^{3-}$ , der tidligere var opløst i porevandet. På trods af at der de senere år var kommet mere ilt til bunden, var produktionen af  $H_2S$  stadig betydelig. Modellen beregnede derfor også både før og efter iltsvindet i 1997 et meget lavt iltsvindsindex på under en uge, dvs. den tid, det tog fjordbunden af optage så meget ilt fra bundvandet, at der kunne opstå iltsvind. Ligeledes var  $H_2S$ -indexet lavt, af størrelsesordenen 1-2 uger, dvs. den tidshorisont fjordbunden var i stand til at holde på det producerede  $H_2S$ , hvis  $O_2$ -tilførslen til bunden blev afbrudt, fx. på grund af springlagsdannelse. Fremskrives udviklingen for Mariager Fjord ind i det 21. århundrede ved at bruge input fra referencescenariet (begyndende 1.1.2002) kan vi beregne, at bunden af Mariager Fjord har en "hukommelse" på mellem 1 og 5 år. Med andre ord alt efter hvilken parameter vi betragter, er der en målelig effekten i fjordbunden, der rækker 1 til 5 år frem efter årsskiftet 2001/02. De processer, der er særligt afhængige af  $O_2$  i bundvandet (fx. bioturbation og nitrifikation), vil hurtigt nå normaltstanden, mens det vil tage noget længere tid for de processer, der forløber dybere nede i sedimentet fx.  $H_2S$ -produktionen, som så at sige blev stimuleret af de iltfrie forhold ved bunden i 1997 og 98. Scenarium 97 blev også brugt til at verificere ilt- og næringsstoffluxmodellen for Mariager Fjord ved sammenligning med målte data fra perioden 1998-2000. Vi konkluderer, at ilt- og næ-

ringsstoffluxmodellen kan modellere virkningen af det alvorlige iltsvind i 1997 og ikke mindst eftervirkningerne i årene, der fulgte. Fraset en mindre uoverensstemmelse mellem de observerede fluxrater af  $\text{NO}_3^-$  og  $\text{PO}_4^{3-}$ , som opstod pga. meget små fluxrater, og som endda ændrede retning under laboratoriemålingerne, var der en meget fin overensstemmelse mellem de målte værdier og de resultater, vi opnåede ved at benytte ilt- og næringsstoffluxmodellen på Mariager Fjord sedimentet.

## **4.2 Scenarium VMP2 og Scenarium 70 25, der beskriver effekterne af at nedsætte koncentrationen af næringsstoffer i Mariager Fjord og reducere tilførslen af organisk stof til bunden**

Scenarium VMP2 og Scenarium 70 25 beskriver begge to, hvordan fjordbunden reagerer, hvis koncentrationen af kvælstof og fosfor i vandsøjlen nedsættes, og den organiske stofstoftilførsel til fjordbunden reduceres. I Scenarium VMP2 nedsættes den totale kvælstofkoncentration i vandet med 24% i perioden 1.1.2002–31.12.2011, hvilket forventes at svare til effekten af Vandmiljøplan II, hvor kvælstoftilførslen fra land reduceres med 50%. I Scenarium 70 25 er den totale kvælstofkoncentration reduceret med 42%, og fosforkoncentrationen er reduceret med 18% over en tiårig periode. Denne betydelige næringsstofforøgelse forventes at indtræffe, hvis næringsstofforøgelsen fra land reduceres med 70% og 25% for hhv. kvælstof og fosfor. I begge scenarier resulterede den nedsatte næringsstofforøgelse i en mindre primærproduktion og dermed også en reduceret sedimentation af organisk stof til bunden af fjorde på hhv. 27% og 60% for Scenarium VMP2 og 70 25. Produktionen af  $\text{CO}_2$  i bunden af fjorden faldt i takt med, at sedimentationen af organisk stof til bunden aftog, og efterhånden som effekten forplantede sig længere og længere ned i bunden, faldt  $\text{CO}_2$ -fluxen også. Fjordbundens iltoptagelse reagerede ikke nær så markant på den nedsatte organiske belastning som  $\text{CO}_2$ -fluxen, fordi en relativt større del af fjordbundens reducerede forbindelser, primært  $\text{H}_2\text{S}$  og jernsulfider, brugte en stadig større andel af fjordbundens iltoptagelse til deres egen oxidation. Reduktionen i den organiske stoftilførsel til bunden af Mariager Fjord førte trods alt til en mindre iltoptagelse i bunden, og det betød, at et iltsvind i bundvandet ville kunne forsinkes i yderligere op til 12 dage, ift. situationen før næringsstofforøgelsen, og hvor et iltsvind i sommermånederne sædvanligvis optrådte 3–7 dage efter, at  $\text{O}_2$ -tilførslen til bunden blev afbrudt. Den interne belastning af fjorden med kvælstof og fosfor, dvs. fluxen mellem bunden og vandet, faldt også efterhånden som næringsstofforøgelsen af fjorden aftog. Den største effekt blev opnået i Scenarium 70 25, hvor den interne N- og P-belastning aftog med hhv. 45% og 50%, mens reduktionen i Scenarium VMP2 var mere begrænset, nemlig 2% for kvælstof og 22% for fosfor. Det viste sig, at både  $\text{NO}_3^-$ -optagelsen og  $\text{NH}_4^+$ -afgivelsen faldt, men altså med den samlede effekt at den totale interne N-belastning aftog. Den lavere  $\text{NO}_3^-$ -koncentration i vandfasen kombineret med en mindre  $\text{NO}_3^-$ -optagelse i bunden, lavere  $\text{NH}_4^+$ -produktion og stort set uændret nitrifikation betød samlet set, at denitrifikationen i fjordbunden faldt med op til omkring 60% i Scenarium 70 25. Reduktionen i  $\text{PO}_4^{3-}$ -fluxen

var en effekt af, at der både blev produceret mindre  $\text{PO}_4^{3-}$  i bunden som følge af den mindre sedimentation, og at der samtidig blev bundet mere  $\text{PO}_4^{3-}$  til den jernpulje, som efterhånden blev opbygget i sedimentet, fordi overfladesedimentet blev mere og mere oxideret. Produktionen af  $\text{H}_2\text{S}$  i bunden af Mariager Fjord faldt, ikke kun fordi der blev tilført mindre organisk stof til bunden, men også fordi en relativt mindre del af det organiske stof blev nedbrudt af  $\text{H}_2\text{S}$ -producerende bakterier. Den reducerede næringsstofbelastning af fjorden medførte derfor, at ilten trængte længere ned i fjordbunden og så at sige skubbede  $\text{H}_2\text{S}$  dybere ned. Effekten af de forbedrede oxidationsforhold i fjordbunden og den lavere  $\text{H}_2\text{S}$ -produktion betød, at sandsynligheden for hyppige og alvorlige  $\text{H}_2\text{S}$ -udslip fra bunden blev markant nedsat, men forsvandt ikke helt, idet  $\text{H}_2\text{S}$ -fluxen til bundvandet over en tiårig periode i gennemsnit var reduceret med 54% og 90% i hhv. Scenarium VMP2 og 70 25. Efter at næringsstoffreduktionen var gennemført (efter 2011), kunne man observere, at fjordbunden i sommermånederne i gennemsnit kunne holde på produktionen af  $\text{H}_2\text{S}$  i helt op til 15 dage (Scenarium 70 25), hvilket var en klar forbedring ift. den tidligere situation, hvor sedimentet kun kunne tilbageholde  $\text{H}_2\text{S}$  produktionen i 1–3 dage. I Scenarium VMP2 blev bundens evne til at tilbageholde  $\text{H}_2\text{S}$ -produktionen kun forøget med et par dage.



## 5 Hvor kan jeg læse mere?

I det følgende er en oversigt over danske pjecer, rapporter og bøger mv. om havmiljøet i de danske farvande primært Århus Bugt og Mariager Fjord. Der er desuden henvisninger til hjemmesider med informationer om miljø- og naturforhold i Århus Bugt og Mariager Fjord.

Christensen, P.B., Dalsgaard, T., Fossing, H., Rysgaard, S. & N. Sloth (2002): Stofomsætning i havbunden. Temarapport fra DMU, nr. 42/2002.

Christensen, P.B. (1996): Havmiljøet under forandring? Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 61.

Fossing, H. og Christensen, P.B. (1999): Produktion og forekomst af svovlbrinte i Mariager Fjord 1998. Danmarks Miljøundersøgelser. 19 s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 270.

Fossing, H. (2000): Sedimentprocesser og næringsstofudveksling i Mariager Fjord 1999. Danmarks Miljøundersøgelser.

Fossing, H. og H. M. Sørensen (2000): Svovlbrinte i Mariager Fjord 1998 og 1999.

Fossing, H. (2001): Betydningen af iltforbruget i fjordbunden og vandsøjlen for iltsvind i bund-vandet på Mariager Fjords lavvandede områder. Notat til Nordjyllands Amt og Aarhus Amt. Danmarks Miljøundersøgelser.

Hav90, nr. 14: Valeur, J.R., Pejrup, M. & Jensen, A. (1992): Partikulære næringsstoffluxer i Vejle Fjord og Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 14.

Hav90, nr. 15: Fossing, H., Thamdrup, B. & Jørgensen, B.B. (1992): Havbundens svovl-, jern- og mangankredsløb i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 15.

Hav90, nr. 16: Lomstein, B.Aa & Blackburn, T.H. (1992): Havbundens kvælstofomsætning i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 16.

Hav90, nr. 17: Mortensen, P.B., Jensen, H.S., Rasmussen, E.K. & Andersen, F.Ø. (1992): Fosforomsætning i sedimentet i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 17.

Hav90, nr. 18: Floderus, S. (1992): Sedimentation og resuspension i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 18.

Hav90, nr. 23: Nielsen, J., Lynggaard-Jensen, A., Hansen, H.P. & Simonsen, C. (1993): Dynamik og kompleksitet i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 23.

Hav90, nr. 36: Hansen, J.W., Thamdrup, B., Fossing, H. & Jørgensen, B.B. (1994): Redoxbalancen og mineraliseringens temperaturafhængighed i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 36.

Hav90, nr. 39: Christiansen, C., Lund-Hansen, L.C. & Skyum, P. (1994): Hydrografi og stoftransport i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 39.

Hav90, nr. 57: Gundersen, J.K., Glud, R.N. & Jørgensen, B.B. (1995): Havbundens iltomsætning. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 57.

Hav90, nr. 59: Jørgensen, B.B. (Ed.) (1995): Stoftransport og stofomsætning i Århus Bugt. Havforskning fra Miljøstyrelsen, 59.

Lomstein, B. 1999: Havmiljøet ved årtusindskiftet. Olsen & Olsen – Fredensborg.

Nordjyllands Amt og Århus Amt (2002): Vestlige Kattegat og tilstødende fjorde 2001. Tilstand og udvikling. ISBN 87-7774-469-7.

Nordjyllands Amt og Århus Amt (2002): Debatoplæg om Mariager Fjord, februar 2002. ISBN 87-7775-440-9.

Nordjyllands Amt og Århus Amt (2001): Vestlige Kattegat og tilstødende fjorde 2000. Tilstand og udvikling. ISBN: 87-7775-413-1.

Petersen, J.K., Markager S., Stedmon, C. og E. Stenalt (2000): Mariager Fjord -primærproduktion, iltomsætning og blåmuslinger efter iltsvindet i 1997. Rapporten er udfærdiget af Danmarks Miljøundersøgelser i samarbejde m. Århus Amt og Nordjyllands Amt, Juli 2000.

Århus Amt og Nordjyllands Amt (2002): Mariager Fjord – Tilførslen af næringsstoffer fra land. ISBN: 87-7906-196-6.

Århus Amt og Nordjyllands Amt (2002): Mariager Fjord – Fjordbundens dyreliv – Status for Miljøtilstanden 2000. ISBN: 87-7906-175-3.

Århus Amt (2001): Århus Bugt 2000. ISBN: 87-7906-162-1.

### **Hjemmesider**

Danmarks Miljøundersøgelser: [www.dmu.dk](http://www.dmu.dk)

Miljøstyrelsen: [www.mst.dk](http://www.mst.dk)

Mariager Fjord: [www.mariager-fjord.dk](http://www.mariager-fjord.dk)

Natur- og miljøafdelingen – Århus Amt: [www.aaa.dk/nm](http://www.aaa.dk/nm)

Natur- og Miljøafdelingen – Nordjyllands Amt:

[www.nja.dk/Serviceomraader/NaturOgMiljoe](http://www.nja.dk/Serviceomraader/NaturOgMiljoe)

# Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser  
Frederiksborgvej 399  
Postboks 358  
4000 Roskilde  
Tlf.: 46 30 12 00  
Fax: 46 30 11 14

*Direktion  
Personale- og Økonomisekretariat  
Forsknings- og Udviklingssektion  
Afd. for Systemanalyse  
Afd. for Atmosfærisk Miljø  
Afd. for Marin Økologi  
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi  
Afd. for Arktisk Miljø  
Projektchef for kvalitets- og analyseområdet*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Vejsøvej 25  
Postboks 314  
8600 Silkeborg  
Tlf.: 89 20 14 00  
Fax: 89 20 14 14

*Overvågningssektionen  
Afd. for Terrestrisk Økologi  
Afd. for Ferskvandsøkologi  
Afd. for Marin Økologi  
Projektchef for det akvatiske område*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Grenåvej 12-14, Kalø  
8410 Rønde  
Tlf.: 89 20 17 00  
Fax: 89 20 15 15

*Afd. for Landskabsøkologi  
Afd. for Kystzoneøkologi*

## Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

# Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

## 2001

- Nr. 383: Pesticider 2 i overfladevand. Metodaoprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 45 s. + Annex 1, 75,00 kr.  
Nr. 384: Natural Resources in the Nanortalik Area. An Interview Study on Fishing, Hunting and Tourism in the Area around the Nalunaq Gold Project. By Glahder, C.M. 81 pp., 125,00 kr.  
Nr. 385: Natur og Miljø 2001. Påvirkninger og tilstand. Af Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. 368 s., 200,00 kr.  
Nr. 386: Pesticider 3 i overfladevand. Metodeoprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 94 s., 75,00 kr.  
Nr. 387: Improving Fuel Statistics for Danish Aviation. By Winther, M. 56 pp., 75,00 DKK.

## 2002

- Nr. 388: Microorganisms as Indicators of Soil Health. By Nielsen, M.N. & Winding, A. 82 pp., 90,00 DKK.  
Nr. 389: Naturnær skovrejsning – et bæredygtigt alternativ? Af Aude, E. et al. 47 s. (elektronisk)  
Nr. 390: Metoder til at vurdere referencetilstanden i kystvande – eksempel fra Randers Fjord. Vandrammedirektiv-projekt. Fase II. Af Nielsen, K. et al. 43 s. (elektronisk)  
Nr. 391: Biologiske effekter af råstofindvinding på epifauna. Af Lisbjerg, D. et al. 54 s. (elektronisk)  
Nr. 392: Næringssaltbegrænsning af makroalger i danske kystområder. Et samarbejdsprojekt mellem Ringkøbing Amt, Nordjyllands Amt, Viborg Amt, Århus Amt, Ribe Amt, Sønderjyllands Amt, Fyns Amt, Roskilde Universitetscenter og Danmarks Miljøundersøgelser. Af Krause-Jensen, D. et al. 112 s. (elektronisk)  
Nr. 393: Vildtudbyttet i Danmark i jagtsæsonen 2000/2001. Af Asferg, T. 34 s., 40,00 kr.  
Nr. 394: Søerne i De Østlige Vejler. Af Jeppesen, E. et al. 90 s., 100,00 kr.  
Nr. 395: Menneskelig færdsels effekt på rastende vandfugle i saltvandssøen. Af Laursen, K. & Rasmussen, L.M. 36 s., 50,00 kr.  
Nr. 396: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1999-2000. Af Møller, P. et al. 53 s. (elektronisk).  
Nr. 397: Effekt af lystfiskeri på overvintrende troldeænder i Store Kattinge Sø. Af Madsen, J. 23 s. (elektronisk)  
Nr. 398: Danske duehøges populationsøkologi og forvandling. Af Drachmann, J. & Nielsen, J.T. 51 s., 75,00 kr.  
Nr. 399: NEXT 1998-2003, Pesticider 1 i drikkevand. Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. 43 s. (elektronisk)  
Nr. 400: Population Structure of West Greenland Narwhals. A Multidisciplinary Approach. By Riget, F. et al. 53 pp. (electronic)  
Nr. 401: Dansk tilpasning til et ændret klima. Af Fenger, J. & Frich, P. 36 s. (elektronisk)  
Nr. 402: Persistent Organic Pollutants in Soil, Sludge and Sediment. A Multianalytical Field Study of Selected Organic Chlorinated and Brominated Compounds. By Vikelsøe et al. 96 pp. (electronic)  
Nr. 403: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2001/02 i Danmark. Wing Survey from the 2001/02 hunting season in Denmark. Af Clausager, I. 62 s., 50,00 kr.  
Nr. 404: Analytical Chemical Control of Phthalates in Toys. Analytical Chemical Control of Chemical Substances and Products. By Rastogi, S.C., Jensen, G.H. & Worsøe, I.M. 25 pp. (electronic)  
Nr. 405: Indikatorer for Bæredygtig Transport – oplæg til indhold og strategi. Af Gudmundsen, H. 112 s., 100,00 kr.  
Nr. 408: Blykontaminering af havfugle i Grønland fra jagt med blyhagl. Af Johansen, P., Asmund, G. & Riget, F. 31 s. (elektronisk)  
Nr. 409: The State of the Environment in Denmark 2001. Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. (eds). 368 pp., 200,00 DKK.  
Nr. 411: Satellite Tracking of Humpback Whales in West Greenland. Dietz, R. et al. 38 pp. (electronic)  
Nr. 412: Control of Pesticides 2001. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T. Petersen, K.K. & Christoffersen, C. 28 pp. (electronic)  
Nr. 413: Vegetation i farvandet omkring Fyn 2001. Af Rasmussen, M.B. 138 s. (elektronisk)  
Nr. 418: Atmosfærisk deposition 2001. NOVA 2003. Af Ellermann, T. (primo december) (elektronisk)  
Nr. 419: Marine områder 2001 - Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Af Ærtebjerg, G. (red.) (primo december) (elektronisk)  
Nr. 420: Landovervågningsoplunde 2001. NOVA 2003. Af Grant, R. (primo december) (elektronisk)  
Nr. 421: Søer 2001. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. (primo december) (elektronisk)  
Nr. 422: Vandløb og kilder 2001. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (primo december) (elektronisk)  
Nr. 423: Vandmiljø 2002. Tilstand og udvikling - faglig sammenfatning. Af Andersen, J.M. et al. 64 s., 100,00 kr.