



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

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

Modelopsætning og scenarier

Faglig rapport fra DMU, nr. 417

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

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

Modelopsætning og scenarier

Faglig rapport fra DMU, nr. 417
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 og scenarier	
Forfattere:	Henrik Fossing ¹ , Peter Berg ² , Bo Thamdrup ³ , Søren Rysgaard ¹ , Helene Munk Sørensen ⁴ , Kurt Nielsen ⁵	
Afdeling(er):	¹ Afdeling for Marin Økologi, ² Department of Environmental Sciences, University of Virginia; ³ Biologisk Institut, Syddansk Universitet; ⁴ Afdeling for Teknik og Miljø, Århus Amt; ⁵ Afdeling for Ferskvandsøkologi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 417	
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet	
URL:	http://www.dmu.dk	
Udgivelsestidspunkt:	November 2002	
Udgivelsestidspunkt: Redaktionen afsluttet:	November 2002 Oktober 2002	
Redaktion:	Henrik Fossing	
Faglig kommentering:	Peter Bondo Christensen	
Finansiell 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 og scenarier. Faglig rapport fra DMU nr. 417. 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 ilt-indhold, 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:	87-7772-699-5	
ISSN (elektronisk):	1600-0048	
Sideantal:	178	
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR417.pdf	
Købes hos:	Miljøbutikken Læderstræde 1 DK-1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90 e-mail: butik@mim.dk	Miljøbutikkens Netboghandel www.min.dk/butik

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 (NO_3^-) og ammonium (NH_4^+) 16
 - 1.3.2 Fosfat (PO_4^{3-}) 18
 - 1.3.3 Manganoxid (MnO_2) og opløst reduceret mangan (Mn^{2+}) 19
 - 1.3.4 Partikulært oxideret jern (FeOOH) og opløst reduceret jern (Fe^{2+}) 20
 - 1.3.5 Sulfat (SO_4^{2-}), svovlbrinte (H_2S), partikulært svovl (S^0) og jernsulfider (FeS og 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 Referencescenarium – Århus Bugt 1990-1999 61

- 3.1 Overvågningsdata fra Århus Bugt 1990-99 – input til modellen 61
 - 3.1.1 Temperatur 61
 - 3.1.2 Primærproduktion i vandsøjlen og organisk stoftilførsel til havbunden 61
 - 3.1.3 Ilt i bundvandet 62
 - 3.1.4 Næringsalte (N og P) 63
- 3.2 Output fra modelkørslen i perioden 1990-1999 64
 - 3.2.1 Fluxen af ilt- og kuldioxid 64
 - 3.2.2 Iltforbrug og iltvind i bundvandet 67
 - 3.2.3 Kvælstofflux og denitrifikation 68
 - 3.2.4 Fosfatflux og fosfatpuljer 70
 - 3.2.6 Iltningsreserve og svovlbrintebufferkapacitet 71
- 3.3 Brug af referencescenariet 73

4 Handlingsscenarier – Århus Bugt 2000-2029 75

- 4.1 Scenarium 1 - den organiske stofbelastning af havbunden 76
 - 4.1.1 Scenarium 1.1 - reduceret organisk stoftilførsel 76
 - 4.1.2 Scenarium 1.2 - øget organisk stoftilførsel 83
- 4.2 Scenarium 2 – næringsstofbelastningen af vandsøjle og havbund 91
 - 4.2.1 Scenarium 2.1 - nedsat belastning med organisk stof, kvælstof og fosfor af vandsøjle og havbund 91
- 4.3 Scenarium 3 - iltforholdene i bundvandet 99
 - 4.3.1 Scenarium 3.1 - iltindholdet ved bunden svarer til 100% luftmætning efter 1999 100
 - 4.3.2 Scenarium 3.2 - Iltindholdet ved bunden reduceret til 50% af referencescenariet i perioden 15.7-15.9 hvert år efter 1999 108
 - 4.3.3 Scenarium 3.3 – Totalt iltvind ved bunden i perioden 15.7-15.9. hvert år efter 1999 116

5 Referencescenarium – Mariager Fjord 1992-1996 127

- 5.1 Ilt- og næringsstoffluxmodellen fra Århus Bugt tilpasset Mariager Fjord 128
- 5.2 Overvågningsdata fra Mariager Fjord 1992-97 – input til modellen 129
 - 5.2.1 Temperatur 129
 - 5.2.2 Primærproduktion i vandsøjlen og organisk stoftilførsel til havbunden 129
 - 5.2.3 Ilt i bundvandet 130
 - 5.2.4 Bioaktivitet 131
 - 5.2.5 Næringsalte (N og P) 131

5.3	Output fra modelkørslen i perioden 1992-1996	132
5.3.1	Fluxen af ilt- og kuldioxid	133
5.3.2	Iltforbrug og iltsvind i bundvandet	135
5.3.3	Kvælstofflux og denitrifikation	136
5.3.4	Fosfatflux og fosfatpuljer	138
5.3.5	Ilt- og svovlbrintefronten	139
5.3.6	Iltningsreserve og svovlbrintebufferkapacitet	140
5.3.6	Sulfidpuljer og H ₂ S-udslip fra bunden	141
5.4	Brug af referencescenariet	142
6	Handlingsscenarier – Mariager Fjord	143
6.1	Scenarium 97 – stofskifteprocesser i fjordbunden og stofflux mellem fjordbund og bundvand i tiden før, under og efter det alvorlige iltsvind i 1997	143
6.1.1	Input til Scenarium 97	145
6.1.2	Output fra Scenarium 97	147
6.2	Scenarier, der beskriver effekterne af at nedsætte koncentrationen af næringsstoffer i Mariager Fjord og reducere tilførslen af organisk stof til bunden	161
6.2.1	Input til Scenarium VMP2 og Scenarium 70 25	162
7	Hvor kan jeg læse mere?	177

Danmarks Miljøundersøgelser

Faglige rapporter fra DMU

Indledning

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 kan 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 overlappning 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.

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* 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 iltsvind 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 handlingsscenarioer, 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.

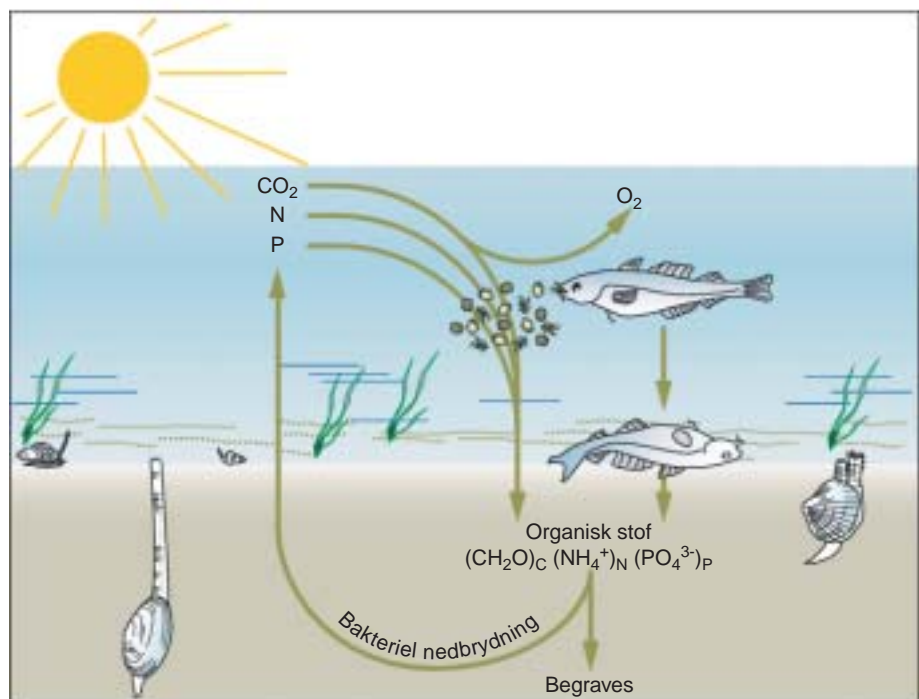
Udviklingen af den matematiske model til beskrivelse af sedimentprocesserne er et samarbejdsprojekt mellem Miljøstyrelsen, Århus Amt og Danmarks Miljøundersøgelser og et led i DMU's udbygning inden for modelkompetenceområdet. University of Virginia har i samarbejde med Danmarks Miljøundersøgelser været hovedansvarlig for udviklingen af modellen med værdifulde og konstruktive bidrag fra Odense Universitet. Derudover har en række personer blandt andet fra Havforskningsprogram⁹⁰ 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 Ewald 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 (CO_2) og producerer ilt (O_2) samtidig med, at de optager og indbygger uorganiske næringsalte (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 næringsalte. 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 (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 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.

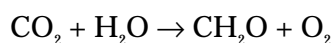
Den del af (primær)produktionen, der sammen med andet organisk stof falder ned på havbunden, påvirker især iltoptagelsen i bunden, men indirekte bliver kvælstof- og fosforudvekslingen (fluxen) mellem

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.

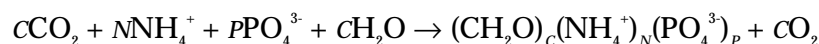
Nedenfor giver vi en grundig introduktion til de sedimentprocesser, der indgår i modellen og deres indbyrdes kobling igennem det, vi kalder stofkredsløbene. Selve ilt- og næringsstofflux-modellen beskrives i Kapitel 2.

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 CO_2 , og kvælstof og fosfor frigøres som hhv. ammonium (NH_4^+) og fosfat (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)

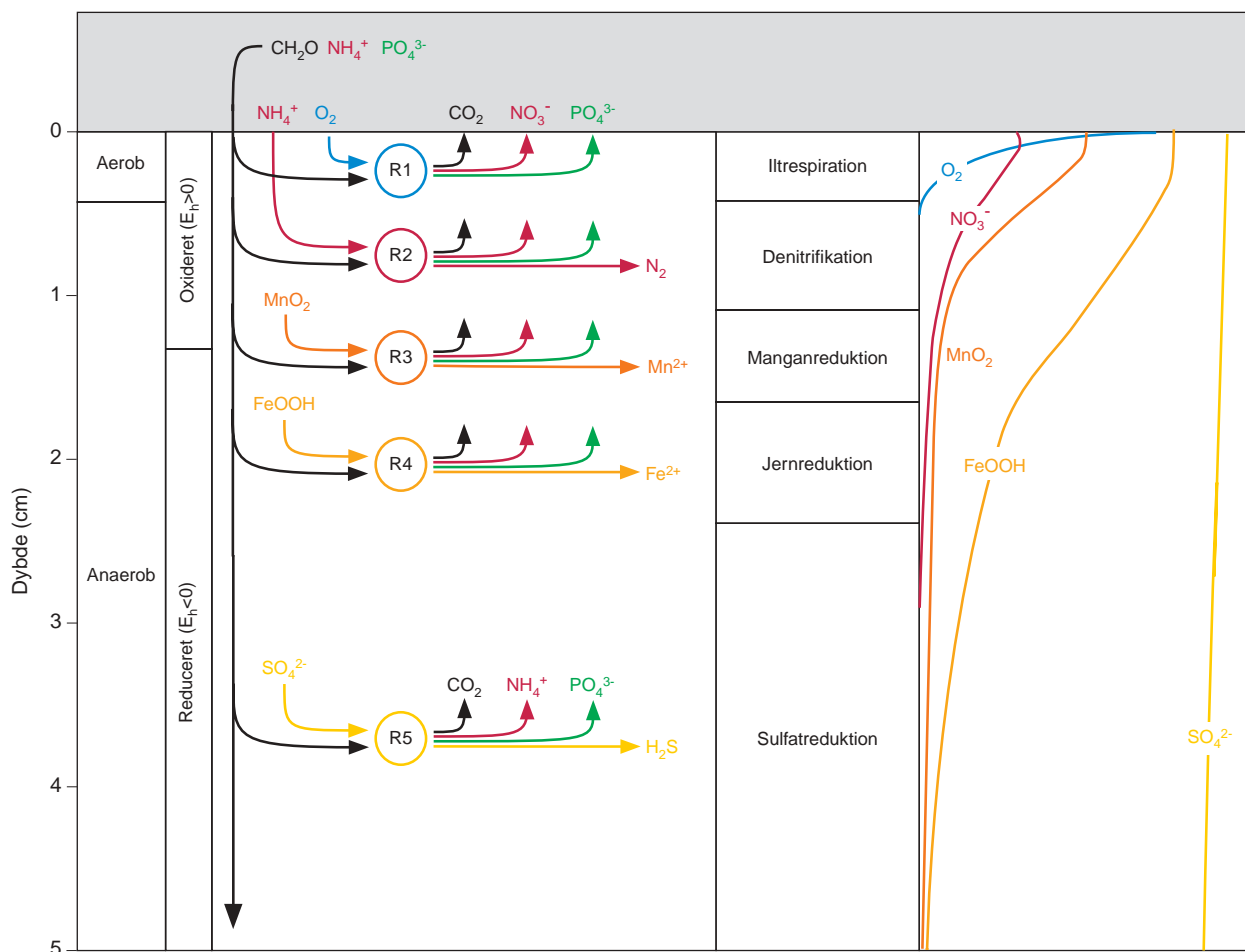
De kemiske processer, der nedbryder det organiske stof og gendanner CO_2 , NH_4^+ og PO_4^{3-} , som er de molekyler, det organiske stof blev opbygget af i forbindelse med fotosyntesen (se Figur 1.1), kalder vi de primære processer. De primære processer har det til fælles, at de forløber ved bakteriel 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 iltten 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 sulfatreduktionen, mens resten stort set omsættes ved jernrespiration (dvs. ved bakteriers ånding med jernhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). I sammenligning med ilt-, sulfat- og jernrespirationen er respirationen med NO_3^- (de-

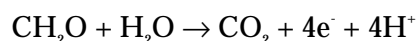
nitrifikationen) i hav- og fjordområder uden større kvantitativ betydning for mineraliseringen af det organiske stof. Denitrifikationsprocessen har derimod stor betydning for fjernelsen af kvælstof fra systemet, hvilket vil blive omtalt nedenfor.



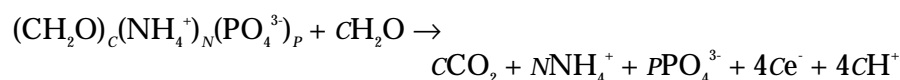
Figur 1.2. Nedbrydnings-/respirationsprocessernes fordeling i hav- og fjordbunden. Aerob respiration sker ved ånding med ilt (R1), mens alle øvrige processer er anaerobe, dvs. respirationen forløber uden ilt. Her er det nitrat (R2), manganoxid (R3), jernhydroxid (R4) eller sulfat (R5), der er åndingsmidlerne. 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 (NH_4^+) og fosfat (PO_4^{3-})



Uanset om respirationsprocessen er aerob eller anaerob, bliver der altså frigjort CO_2 , NH_4^+ og 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.

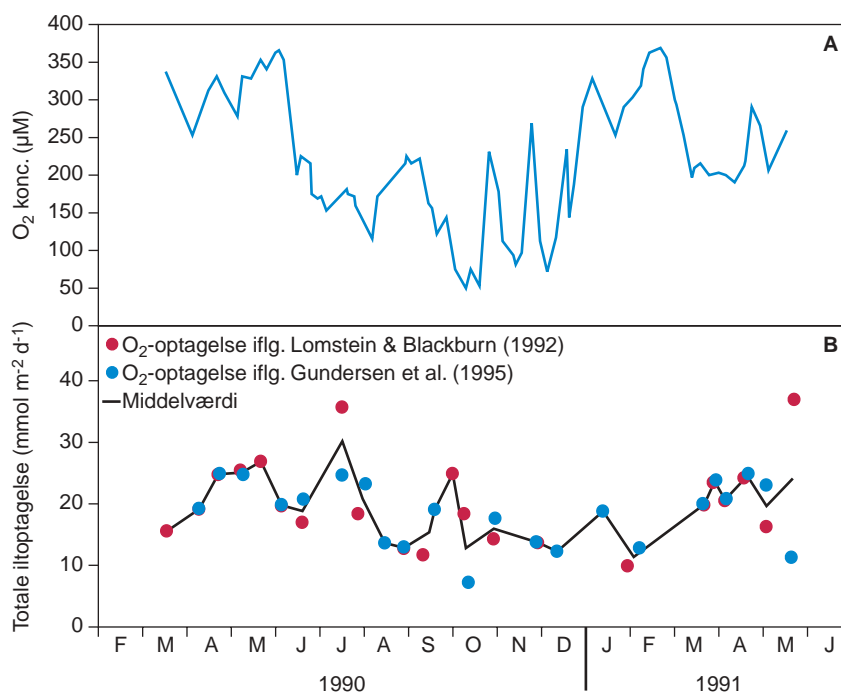
I de følgende afsnit henviser tallene i parentes til de kemiske reaktioner, der indgår i den matematiske modelbeskrivelse. For stœkiometriens skyld er organisk stof i reaktionsligningerne i dette kapitel skrevet CH_2O .

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: Bundvands 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 iltforbrugende processer i havbunden. I Århus Bugt var iltoptagelsen i forårmånederne 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.

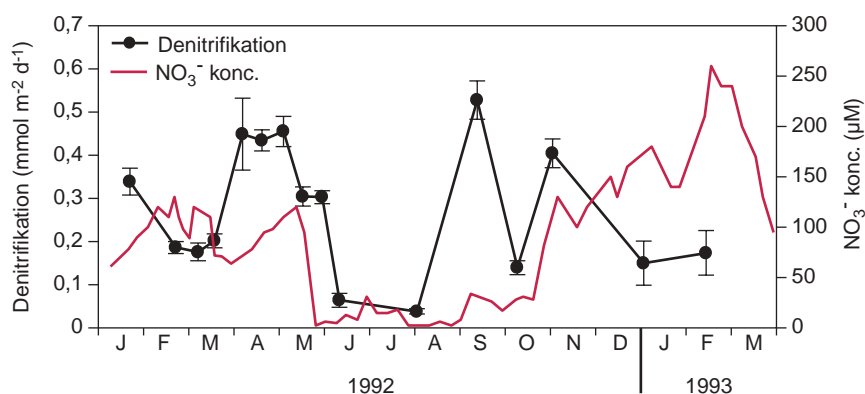
1.2.2 Respiration med nitrat (denitrifikation)

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



Det dannede N_2 forsvinder op i atmosfæren, og kvælstoffet udgør derfor ikke længere en belastning af havmiljøet.

Der skal selvsagt være 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 NH_4^+ til NO_3^- . Oxidationen af 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 NO_3^- i bundvandet, kan denitrifikationsprocessen godt forløbe. Det kræver blot, at der er ilt i havbunden, så der kan blive dannet NO_3^- ved oxidation af NH_4^+ . Ammonium er der til gengæld altid nok af i havbunden. I Århus Bugt er der stort set ikke 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 NO_3^- som sammen med 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 NO_3^- blev målt af Århus Amt. Denitrifikationen \pm std. fejl ($n = 3$) er gengivet efter målinger af Nielsen *et al.* (1994).

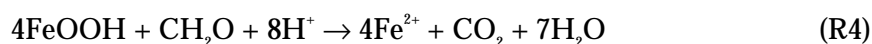
1.2.3 Respiration med mangan og jern

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 Mn^{2+} sig ved diffusion. I sin oxiderede form reagerer mangan med H_2S til Mn^{2+} , hvorimod reduceret mangan hurtigt bliver oxideret til MnO_2 , når 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 MnO_2 og O_2 og danner FeOOH . Ved reaktionen mellem Fe^{2+} og H_2S udfælder partikulært jernsulfid (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.

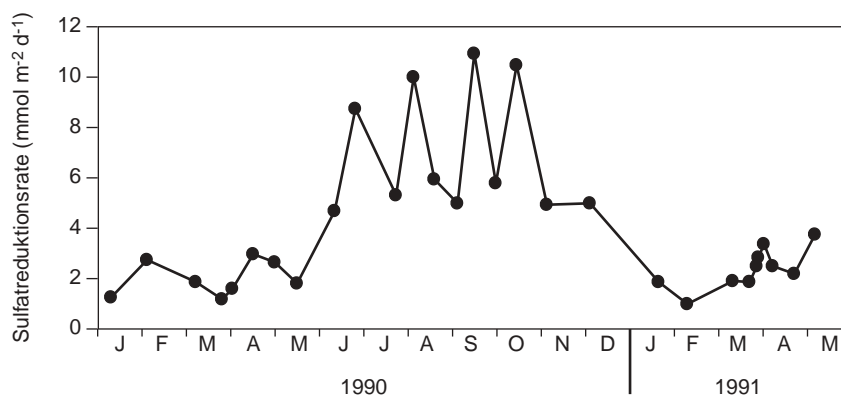
1.2.4 Respiration med sulfat (sulfatreduktion)

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 H_2S fjernet fra havbunden, når det reagerer med de oxiderede forbindelser O_2 , MnO_2 og FeOOH eller udfælder som jernsulfid ved reaktionen med Fe^{2+} . Disse reaktioner omtales i næste afsnit.

Figur 1.5 viser, hvordan sulfatreduktionen varierer gennem året. Sulfatreduktionsraten er højest i sommer- og efterårs månederne, 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)

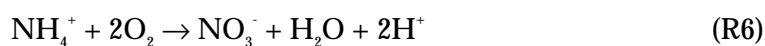
Dybest nede i sedimentet under sulfatzonen, oftest flere meter nede i havbunden, danner forgæringen af organisk stof metan, $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Omsætningen af organisk stof gennem metanogenesen er uden betydning for stofomsætningen i den øverste del af havbunden 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 ændingsprocesser, 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: CO_2 og H_2O samt næringsstofferne NH_4^+ og PO_4^{3-} foruden en række affaldsstoffer N_2 (ved denitrifikation), Mn^{2+} (ved manganrespiration), Fe^{2+} (ved jernrespiration) og H_2S (ved sulfatreduktion), se Figur 1.2. De sekundære processer tager så at sige hånd om disse produkter og gendanner bl.a. ændingsmidlerne NO_3^- , MnO_2 , FeOOH og SO_4^{2-} . Produkterne CO_2 og 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.

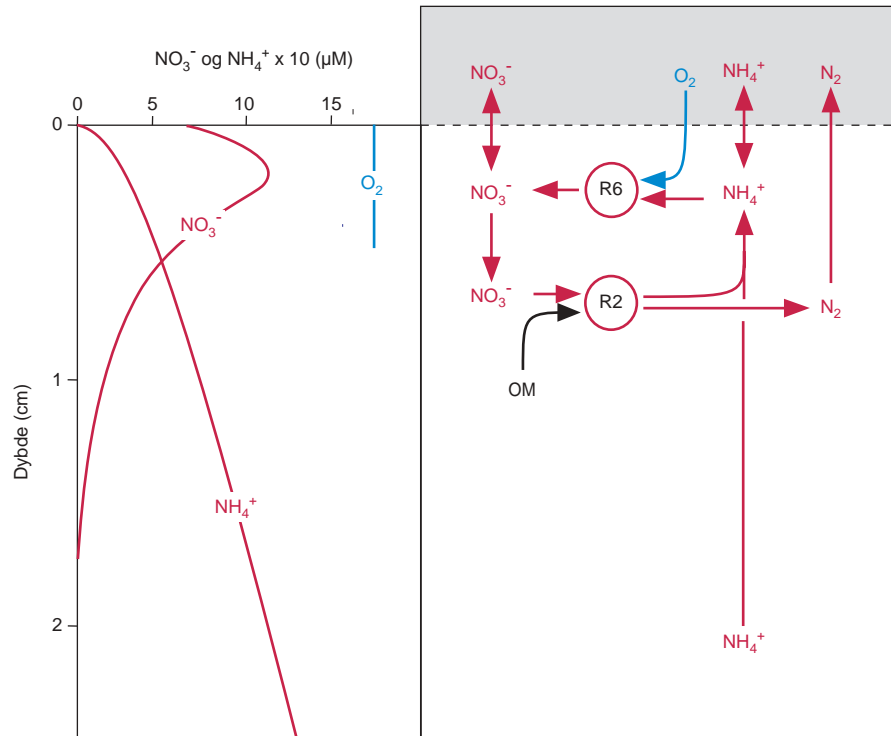
1.3.1 Nitrat (NO_3^-) og ammonium (NH_4^+)

Nitrificerende bakterier er i stand til at frigøre den energi, der er bundet i NH_4^+ ved at oxidere det til 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 O_2 kan transporteres dybere ned i bunden ved fx. irriga-

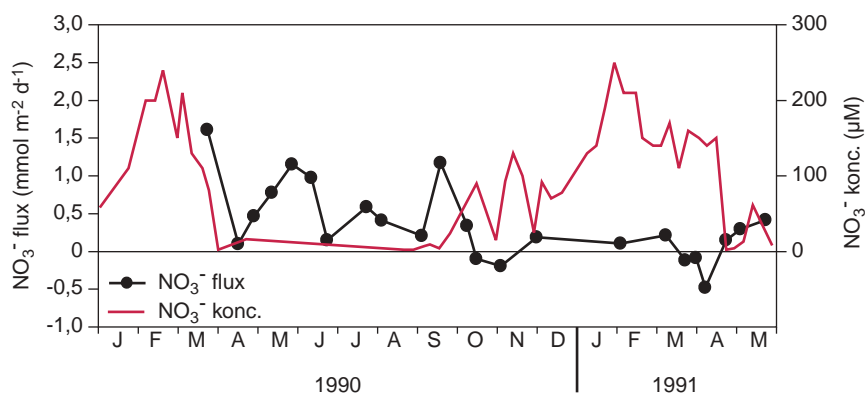
tion (Figur 1.6). Med andre ord skal det ammonium, som den organiske stofnedbrydning danner i den iltfrie del af havbunden, først diffundere op mod sedimentoverfladen eller ud mod et ormerør, før NH_4^+ møder ilt og bliver oxideret til nitrat. I de tilfælde, hvor iltforholdene i havbunden er forringede, eller iltten er helt væk, kan diffusionen af NH_4^+ være så intens, at NH_4^+ slipper ud i bundvandet både direkte fra sedimentoverfladen eller pumpet ud af ormerør.



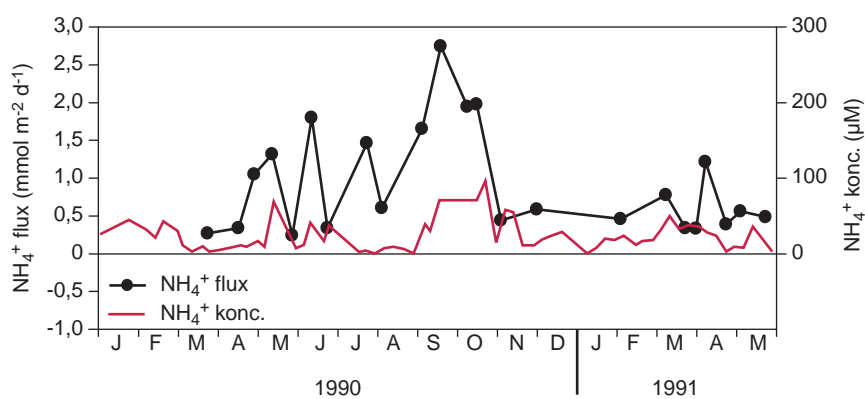
Figur 1.6. Kvælstofkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af NO_3^- og NH_4^+ i havbundens øverste 2,5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overladelags tykkelse. OM svarer til organisk stof: $(\text{CH}_2\text{O})_C(\text{NH}_4^+)_N(\text{PO}_4^{3-})_P$. Vedr. reaktionerne R2 og R3 henvises til teksten.

Ligesom det er tilfældet med NH_4^+ , kan 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 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 vandsøjleens indhold af ilt, ammonium og nitrat.



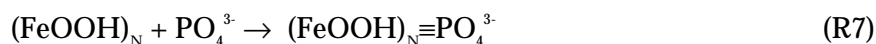
Figur 1.7. Nitratkoncentrationen og nitratfluxen i Århus Bugt, januar 1990–maj 1991. Koncentrationen af NO_3^- blev målt af Århus Amt. Fluxen af NO_3^- er gengivet efter målinger af Lomstein & Blackburn (1992).



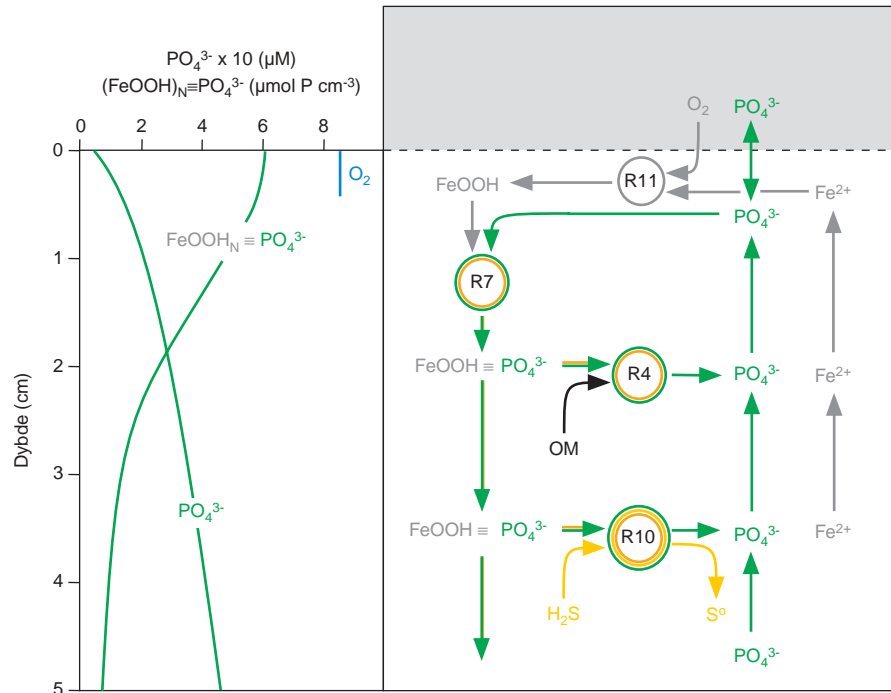
Figur 1.8 Ammoniumkoncentrationen og ammoniumfluxen i Århus Bugt, januar 1990 – maj 1991. Koncentrationen af NH_4^+ blev målt af Århus Amt. Fluxen af NH_4^+ er gengivet efter målinger af Lomstein & Blackburn (1992).

1.3.2 Fosfat (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, PO_4^{3-} . Afhængig af koncentrationsforskellen diffunderer fosfat ligesom nitrat og ammonium mellem havbunden og bundvandet, men PO_4^{3-} binder sig i modsætning til 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, FeOOH bliver reduceret til Fe^{2+} , fordi det går i opløsning, og 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.

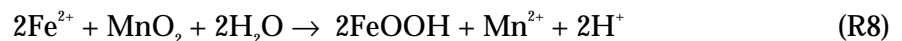


Figur 1.9. Fosforkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af PO_4^{3-} og $(\text{FeOOH})_N \equiv \text{PO}_4^{3-}$ (jernbundet fosfat) i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overladelags tykkelse. Den del af jernkredsløbet (se Figur 1.11), der indgår i fosforkredsløbet, er vist med grå skrift, mens svovlkredsløbets påvirkning af $(\text{FeOOH})_N \equiv \text{PO}_4^{3-}$ er vist med gul skrift (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 (MnO_2) og opløst reduceret mangan (Mn^{2+})

Ligesom det er tilfældet, når manganreducerende bakterier ændrer med partikulært manganoxid (se R3), bliver der også dannet Mn^{2+} , når MnO_2 reagerer med Fe^{2+}

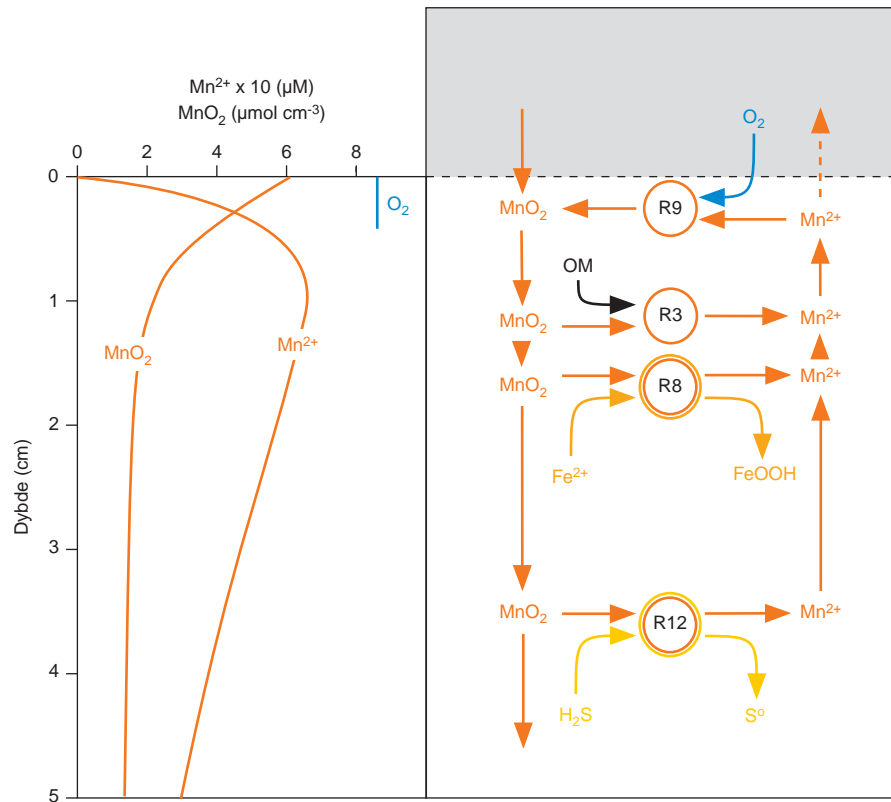


Efter at Mn^{2+} er dannet ved reduktion, kan det ved mødet med ilt atter blive oxideret til MnO_2



Processen forløber især lige under sedimentoverfladen, hvor 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 Fe^{2+} (R8) eller for iltforbruget (R9).

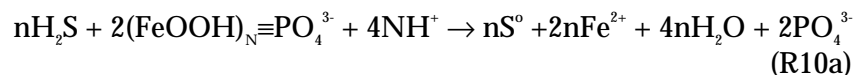
Dyr, som pumper vand ud og ind af havbunden (irrigation), påvirker også Mn^{2+} koncentrationen i sedimentet ved dels at fjerne Mn^{2+} dels ved at føre O_2 lidt dybere ned i havbunden end iltten når ved almindelig diffusion. Vi vil diskutere betydningen af irrigation og bioturbation for stofomsætningen sidst i dette kapitel.



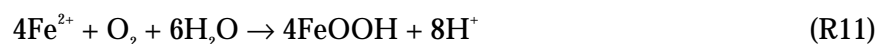
Figur 1.10. Mangankredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af MnO_2 og Mn^{2+} i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overfladelags tykkelse. Mangankredsløbets sammenfald med jern- og svovlkredsløbene er vist med hhv. orange (R8) og gul skrift (R12). 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 (FeOOH) og opløst reduceret jern (Fe^{2+})

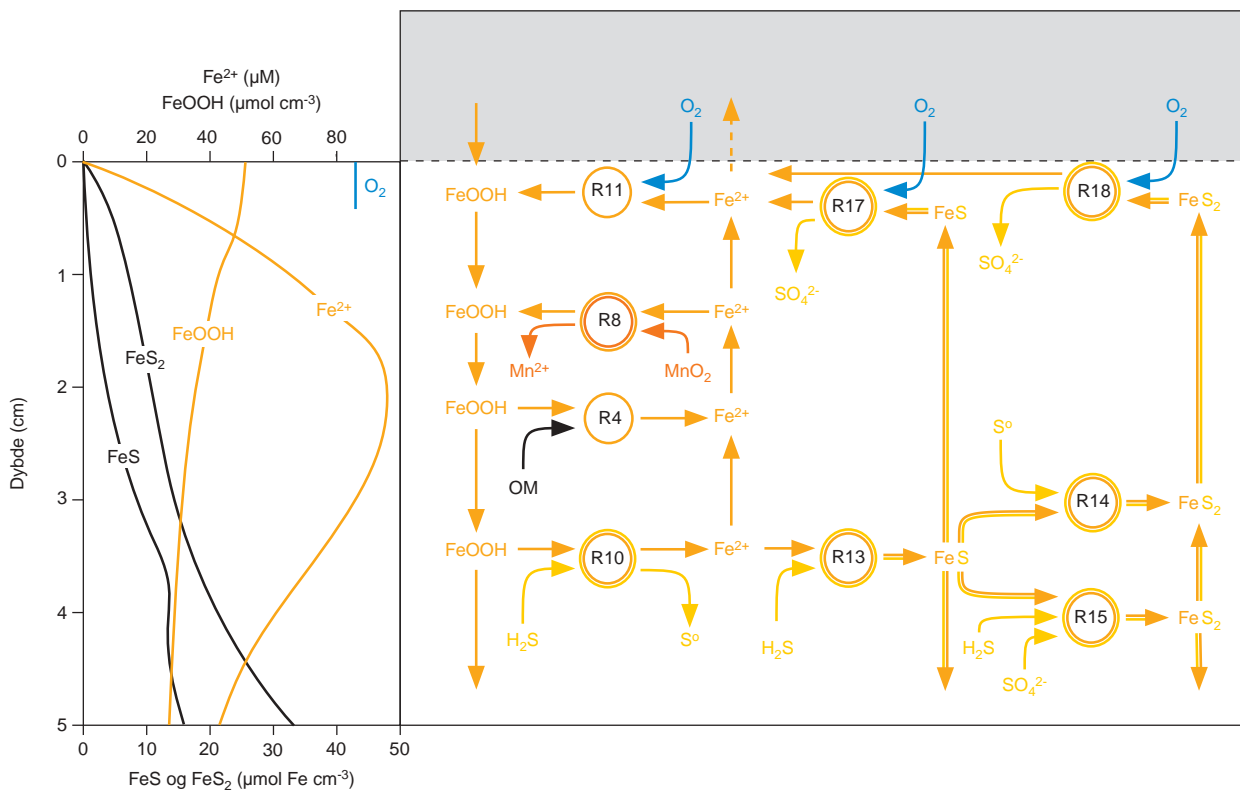
Den brunlige farve, som ofte kendetegner sedimentets overfladelag, skyldes de oxiderede jernforbindelser, som findes i partikulær (immobil) form i havbundens øverste få cm, dvs. i og umiddelbart under havbundens iltede zone (Figur 1.11). Oxideret jern bliver som nævnt brugt af jernreducerende bakterier 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 FeOOH , bliver det bundne fosfat frigjort. Fosfatfrigørelsen finder også sted, når svovlbrinte reagerer med FeOOH ved en ikke-biologisk reaktion



Det reducerede jern (Fe^{2+}) bliver øjeblikkeligt omdannet til FeOOH , hvis det kommer i kontakt med O_2 f.eks. i havbundens iltede zone eller slipper ud i bundvandet



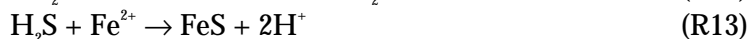
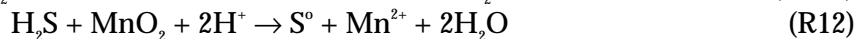
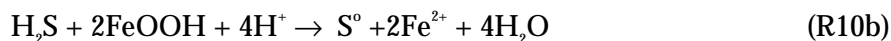
Ligesom det er tilfældet med manganoxid, reagerer jern også med H_2S , som omtalt i næste afsnit.



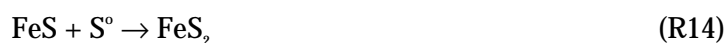
Figur 1.11. Jernkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af FeOOH, Fe²⁺, FeS og FeS₂ i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overladelags tykkelse. Jernkredsløbets sammenfald med mangan- og svovlkredsløbene er vist med hhv. brun (R8) og gul skrift (R10, R13, R14, R15, R17 og R18). OM svarer til organisk stof (CH₂O)_C(NH₄⁺)_N(PO₄³⁻)_P. Vedr. R-reaktionerne henvises til teksten.

1.3.5 Sulfat (SO₄²⁻), svovlbrinte (H₂S), partikulært svovl (S⁰) og jernsulfider (FeS og FeS₂)

Svovlbrinte er, som vi har set det, ændingsproduktet fra de sulfatreducerende bakteriers omsætning af organisk stof. Produktionen af H₂S foregår i den reducerede del af sedimentet, og H₂S diffunderer derfra op mod sedimentoverfladen (Figur 1.12). Inden svovlbrinte når den iltede zone i sedimentet, kan både oxiderede jern- og manganforbindelser oxidere H₂S til partikulært svovl, eller H₂S kan binde sig midlertidigt i sedimentet som partikulært jernsulfid (FeS)

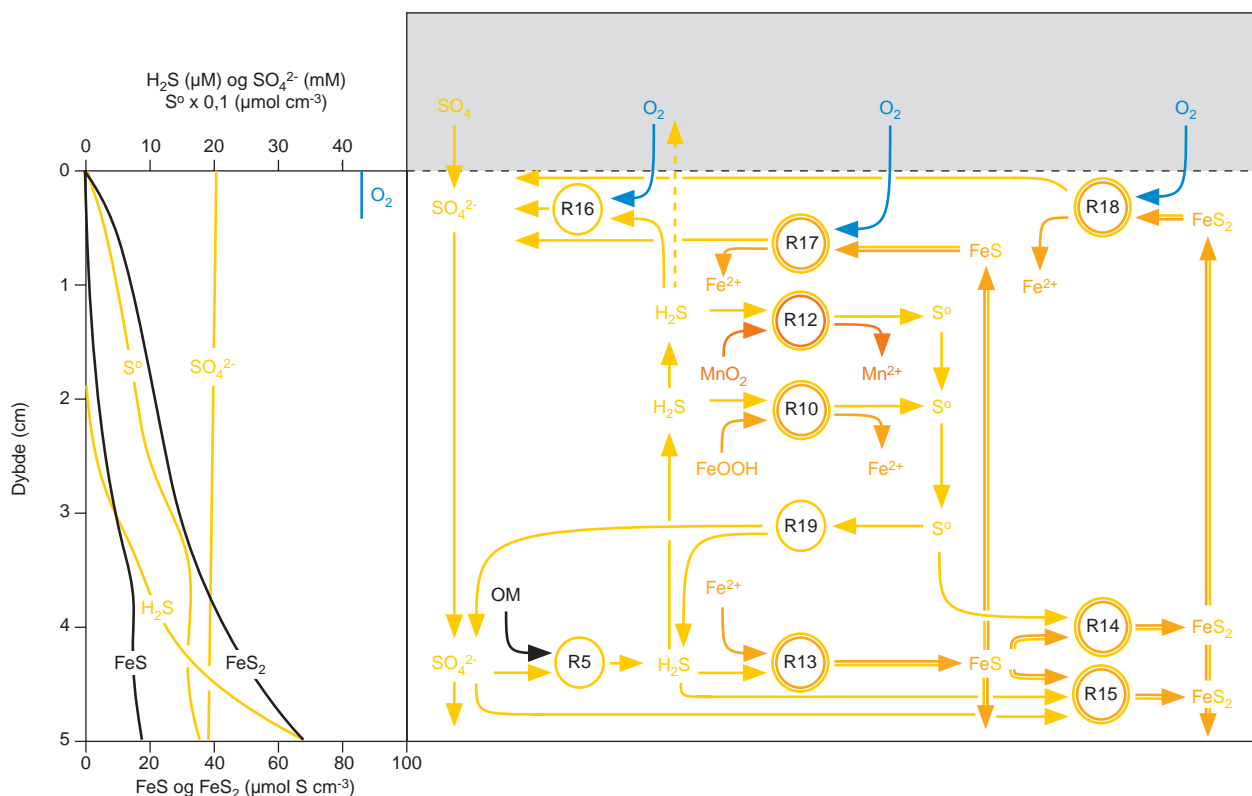
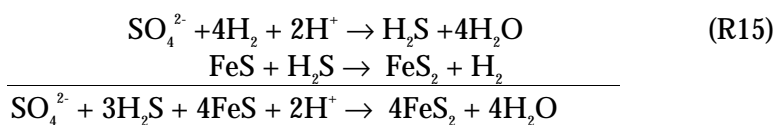


En del af jernsulfiden reagerer med det dannede partikulære svovl og danner pyrit (FeS₂), som dybere i havbunden er med til at give sedimentet dets lyse grå farve



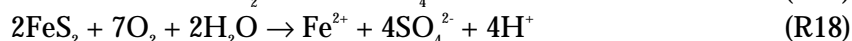
En anden betydende reaktionsvej for pyritdannelsen er reaktionen mellem FeS og H₂S. Ved denne proces dannes også brint (H₂), som de sulfatreducerende bakterier fjerner på samme måde, som de er i

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

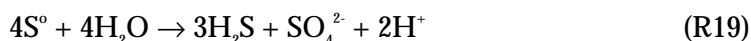


Figur 1.12. Svovlkredsløbet (i forenklet gengivelse). Typiske koncentrationer af SO_4^{2-} , S^0 , H_2S , FeS og FeS_2 i havbundens øverste 5 cm er vist sammen med angivelse af det iltholdige overfladelags tykkelse. Svovlkredsløbets sammenfald med mangan- og jernkredsløbene er vist med hhv. brun (R12) og orange skrift (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 FeS (R14). Når H_2S -koncentrationen i havbunden holdes lav ved at svovlbrinte hele tiden bliver fjernet f.eks. ved (R10), bliver 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 SO_4^{2-}) og reduceret (til H_2S)

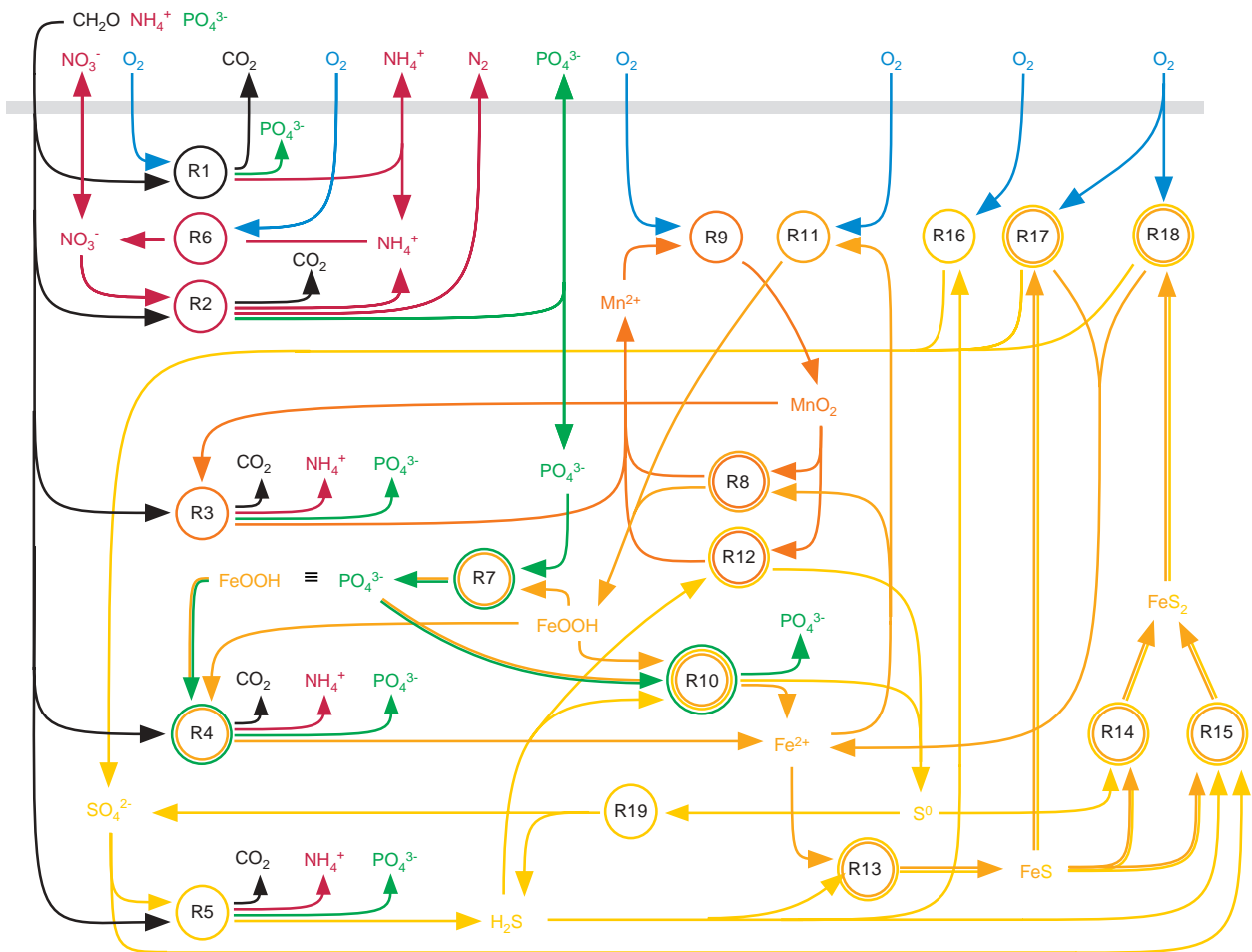


I Århus Bugt, Mariager Fjord og andre kystnære sedimenter vokser omfanget af sulfatreduktionen og dermed produktionen af svovlbrinte gennem sommerhalvåret og topper i sensommeren og det tidlige efterår, hvor den samlede mineralisering af organisk materiale er størst (se Figur 1.5). I denne periode reagerer 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 (røde pile, se også Figur 1.6), fosfor (grønne pile, se også Figur 1.9), mangan (brune pile, se også Figur 1.10), jern (orange pile, se også Figur 1.11) og svovl (gule pile, se også Figur 1.12). Fælles for alle processerne er, at de direkte eller indirekte påvirker omsætningen af organisk stof $(\text{CH}_2\text{O})_c(\text{NH}_4^+)_N(\text{PO}_4^{3-})_P$. 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 respiration. 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 efterårs månederne (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 iltningreserven falder i løbet af sommerhalvåret, stiger iltgælden tilsvarende. Iltningreserven 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 iltningreserven ($\text{mol } O_2\text{-ækv. m}^{-2}$) på et bestemt tidspunkt, hvis man blot kender indholdet af O_2 , MnO_2 og $FeOOH$ i havbunden. Iltningreserven (I_{res}) kan derfor udtrykkes ved flg. formel:

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

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 iltningreserven udelukkende bestemt af den oxiderede jernpulje

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

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 "læg" 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).

[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, oxide-rede 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 spillet 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 endelige 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 m² 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-

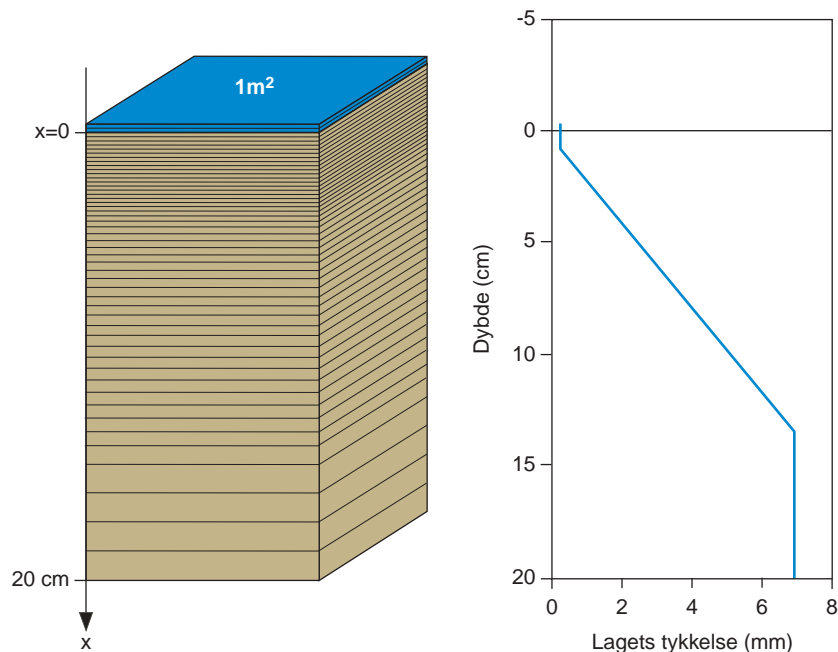
ne. Det er umuligt på forhånd at fastlægge, hvor i havbunden de enkelte processer dominerer, og hvor stor betydning de har for stofomsætningen eller for den sags skyld på havbundens iltforbrug. For at opnå den størst mulige frihed og dermed anvendelighed for sediment-flux-modellen antager vi derfor, 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 stoffkoncentrationerne 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

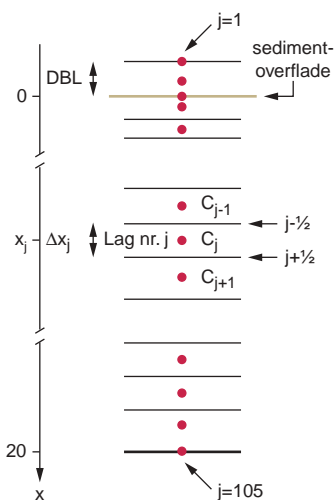
Et helt centralt element i modellen er stofbalancen i hvert enkelt af modellens lag (Figur 2.2). Opløste stoffer har i modellen enheden nmol cm^{-3} (porevand), og faste stoffer har enheden nmol g^{-1} (tørvægt). Balancen i lag nummer j for stoffet C udtrykker vi derfor for opløste stoffer ved

$$\varphi_j \frac{\Delta C_j}{\Delta t} \Delta x_j = P_j \tag{L1}$$

og for faste stoffer ved

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

hvor φ er porøsiteten (dvs. sedimentets porevolumen i forhold til total volumenet), ΔC_j er koncentrationsændringen i løbet af et tidsinterval Δt , (som i modellen er 200 sekunder), Δx_j er lagets tykkelse, ρ_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 (ΔC) i laget j i løbet af tiden Δt 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 stidighed 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

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

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

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

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

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

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 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 ϕ 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 ρ_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:

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

hvor φ_j er lagets porøsitet, α_j er lagets irrigationsparameter, C_0 er koncentrationen af stoffet i bundvandet og Δx_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 m² eller mere).

Størrelsen af irrigationsparameteren α i en given dybde i havbunden afhænger af både art, antal og aktivitet af irrigerede dyr. Det er derfor også kendetegnende, at α 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 iltvind 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 iltvind 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

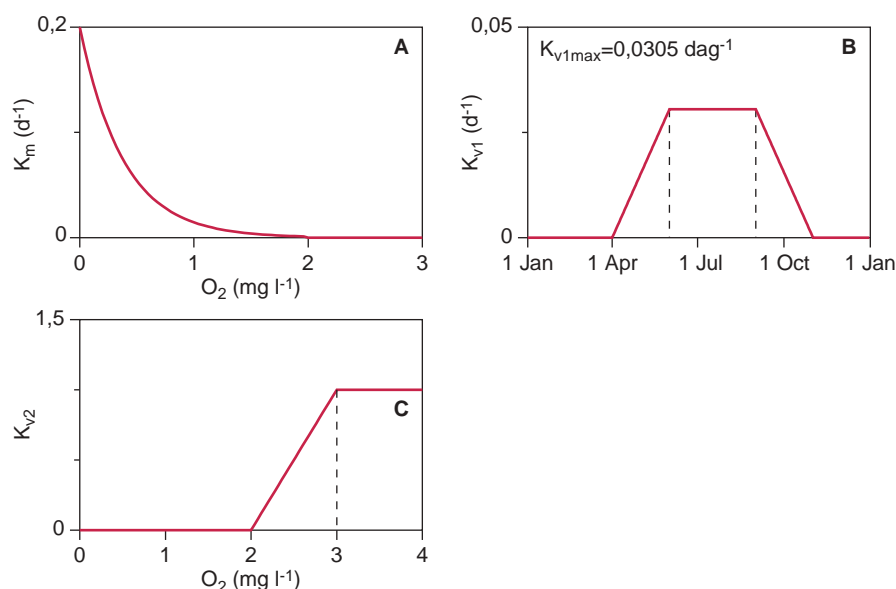
$$\frac{\Delta A}{\Delta t} = -K_m A + K_v (1 - A) \quad (\text{L7})$$

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 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 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 indikateres 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 $> 2 \text{ mg } O_2$ 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

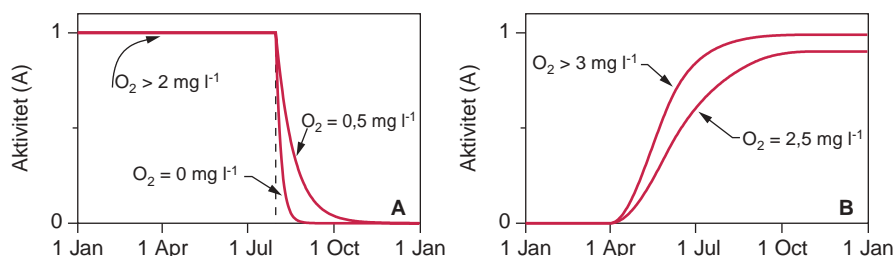
$$K_v = K_{v1} K_{v2} \quad (\text{L9})$$

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 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 mg O₂ liter⁻¹). B: Eksempler på dyrenes aktivering/rekolonisering ved forbedrede iltforhold (hhv. 2,5 og 3 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_{C_w}) kan beregnes ved

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

og for faste stoffer gælder, at

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

hvor u og w er begravelsesraten for hhv. opløste og faste stoffer. Under den dybde, hvor sedimentet ikke længere komprimeres (dvs., den dybde hvorunder φ 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 (NH₄⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, og PO₄³⁻), 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:

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

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

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

hvor R er nettoproduktionen, som er negativ, hvis der er tale om et nettoforbrug af stoffet. Parameteren ξ 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 støkiometrien 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).

Primære processer	
$O_2 + CH_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$	(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)
Sekundære processer	
$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$	(R6)
$FeOOH + PO_4^{3-} \rightarrow FeOOH \equiv PO_4^{3-}$	(R7)
$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeOOH + Mn^{2+} + 2H^+$	(R8)
$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 4H^+$	(R9)
$H_2S + 2FeOOH \equiv PO_4^{3-} + 4H^+ \rightarrow S^0 + 2Fe^{2+} + 4H_2O + 2PO_4^{3-}$	(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 (CH_2O_f), dvs. i løbet af få uger eller måneder – indekset f står for ”fast”
- organisk stofpulje, der omsættes væsentligt langsommere (CH_2O_s), typisk over flere år – indekset s står for ”slow”
- organisk stofpulje, der slet ikke bliver omsat (CH_2O_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 CH_2O_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 CH_2O_s puljen. De to faktorer $(1 - \varphi)$ og ρ_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_f) 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 O_2 , NO_3^- , MnO_2 , FeOOH , og 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 O_2 er brugt ved proces R1, og at respirationen med mangan (R3) begynder, når næsten al 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} (proces hastigheden for omsætningen af CH_2O_s via R1) lig med V_s indtil den dybde, hvor O_2 koncentrationen er faldet til en bestemt værdi, $\text{O}_{2\text{lim}}$. 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 manganoxidationen (R3) at vokse op, hvilket falder sammen med, at NO_3^- koncentrationen er faldet til værdien $\text{NO}_{3\text{lim}}^-$ og så videre. For processerne R1 og R2 kan reguleringen derfor udtrykkes matematisk ved flg. ligning

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{O}_2] > [\text{O}_{2\text{lim}}]: \quad V_{s1} = V_s \quad \text{og} \quad V_{s2} = 0 \\ [\text{O}_2] \leq [\text{O}_{2\text{lim}}]: \quad V_{s1} = V_s \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_{2\text{lim}}]} \quad \text{og} \quad V_{s2} = V_s \left(1 - \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_{2\text{lim}}]} \right) \end{array} \right\} \quad (\text{L16})$$

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: $\text{O}_{2\text{lim}}$, $\text{NO}_{3\text{lim}}^-$, $\text{MnO}_{2\text{lim}}$, og $\text{FeOOH}_{\text{lim}}$, 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_ρ), blot er ratekonstanten K_{omf} 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 proces hastigheden for R16 (dvs. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$)

$$V_{16} = K_{16} \phi [\text{H}_2\text{S}] [\text{O}_2] \quad (\text{L17})$$

hvor $[\text{H}_2\text{S}]$ og $[\text{O}_2]$ er koncentrationen af de to reaktanter i R16, og K_{16} er ratekonstanten for processen. Porøsiteten, ϕ , 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. FeOOH og 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 FeOOH og MnO_2 i en omsættelig pulje (hhv. FeOOH_A og MnO_{2A}) og en uomsættelig pulje (hhv. FeOOH_B og MnO_{2B}). Reaktionsligningerne for omdannelser af omsættelig til uomsættelig stof ser sådan ud



Som et eksempel kan omsætningshastigheden af MnO_{2A} til MnO_{2B} beregnes som

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

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

Et eksempel på en proces, der bremses (inhiberes) af sit eget produkt, er disproportioneringen af partikulært svovl (R19). Disproportioneringen danner både H_2S og SO_4^{2-} ; men kun så længe koncentrationen af H_2S 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 H_2S 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 H_2S koncentration, hvor processen inhiberes 100%. Reguleringen udtrykker også, at processen slet ikke inhiberes, når H_2S 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 °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 MnO_2 og $FeOOH$ er randbetingelserne specielle. En større eller mindre mængde Mn^{2+} og Fe^{2+} vil primært ved irrigation blive transporteret fra havbunden op i bundvandet. Her reagerer stofferne så at sige momentant med O_2 og danner hhv. MnO_2 og Fe

OOH, som derefter falder ned på sedimentoverfladen. Med andre ord, når modellen beregner fluxen af Mn^{2+} og Fe^{2+} fra havbunden op i bundvandet, balancerer denne flux en tilsvarende nedadrettet MnO_2 - og FeOOH -flux. Hertil kommer eksterne flux-bidrag af MnO_2 og 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 MnO_2 og 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 Δt , 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_j) til eller fra hvert enkelt lag til tiden $t + \Delta t$, og ved

hjælp af ligning L1 eller L2 endelig bestemme $\Delta C_j/\Delta t$. 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

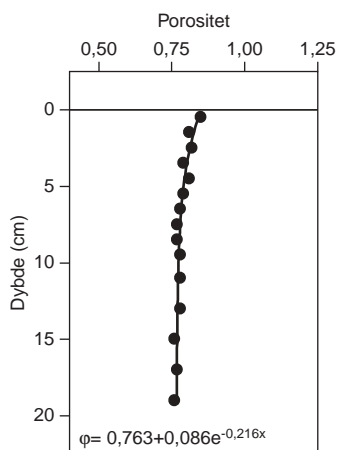
I dette afsnit beskriver vi, hvordan vi finder frem til de mange konstanter og andre input parametre, som er mere eller mindre unikke for det sediment, der modelleres. Det vil selvsagt blive for omfattende at beskrive, hvordan vi bestemmer samtlige input, der indgår i modellen. Vi begrænser os derfor til nogle enkelte eksempler og har så i øvrigt valgt at give en samlet oversigt over alle sediment-fluxmodellens 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 ¹	$D_{O_2} = (11,7 + 0,344T + 0,00505T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{NO_3} = (9,72 + 0,365T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{N_2} = (9,52 + 0,291T + 0,00448T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{CO_2} = (9,39 + 0,267T + 0,0041T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{H_2S} = (8,74 + 0,264T + 0,004T^2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{SO_4} = (4,96 + 0,226T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{NH_4} = (9,76 + 0,398T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{Mn} = (3,04 + 0,153T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{Fe} = (3,36 + 0,148T) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
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	$D_{B,s} = D_B / 9,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Sedimentationsrate	$W = 0,064 \text{ cm} \text{ år}^{-1}$
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	$F_{\text{OM n}}/F_{\text{OM total}} = 0,08$ (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	$\text{O}_2 \text{ lim} = 20 \text{ } \mu\text{M}$
	$\text{NO}_3^- \text{ lim} = 5 \text{ } \mu\text{M}$
	$\text{MnO}_2 \text{ lim} = 50000 \text{ nmol g}^{-1}$
	$\text{FeOOH} \text{ lim} = 100000 \text{ nmol g}^{-1}$
Ratekonstanter	$K_{\text{OM f}} = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
	$K_{\text{OM s}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$
	$K_6 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_7 = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
	$K_8 = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_9 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{10} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{11} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{12} = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{13} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{14} = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ nmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{15} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
	$K_{16} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{17} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{18} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$K_{19} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
$K_{20} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$	
$K_{21} = 9,0 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	
Inhiberende koncentration	$\text{H}_2\text{S}_{\text{stop}} = 10 \text{ } \mu\text{M}$

1) T er den absolutte temperatur (°K)



Figur 2.5. Den målte porøsitet (ϕ) 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 (ϕ). 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

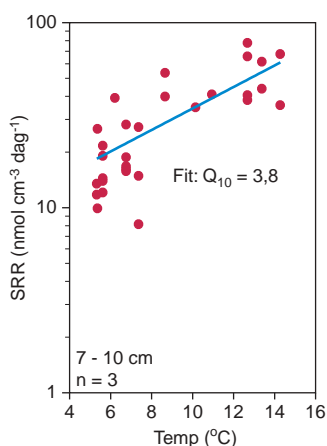
På samme måde er densiteten af havbundens faste bestanddele (ρ_s) beregnet ud fra sedimentmålinger. Værdien påvirkes ikke af den varierende porøsitet, og derfor varierer densiteten kun i sjældne tilfælde med dybden.

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.



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.

2.8.1.5 Biodiffusivitet

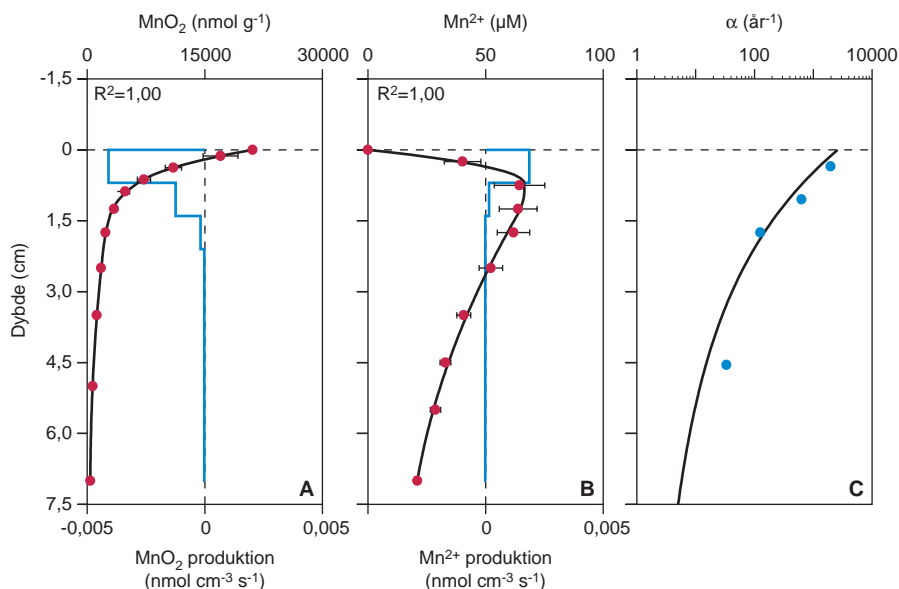
Biodiffusiviteten for faste stoffer (D_{B_s} i ligning L5) er fundet ud fra tolkninger dels af ^{210}Pb profiler for Århus Bugt, dels af koncentrationsprofiler samt forbruget af organisk stof. Tolkningerne viser, at biodiffusiviteten er nogenlunde konstant i de øverste ca. 12 cm af havbunden og udviser derunder et eksponentielt fald. Sammenligning mellem de målte O_2 profiler og 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.

2.8.1.6 Sedimentation

Sedimentationsraten i Århus Bugt (Station 6) er fundet ud fra tolkninger af ^{210}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 CO_2 skal fjernes fra havbunden. Irrigationsparameteren (α , se Ligning L6) er derfor først vurderet ud fra CO_2 profiler og CO_2 -produktion. Det skal dog bemærkes, at 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 CO_2 målinger, der blev gennemført i år 2000, hvilket gør bestemmelsen noget usikker.



Figur 2.7. Irrigationsparameteren (α) som funktion af dybden bestemt ud fra koncentrationsprofilerne for MnO_2 , Mn^{2+} og CO_2 (Århus Bugt). A: MnO_2 -koncentrationen og det beregnede MnO_2 -forbrug (negativ rate). B: Mn^{2+} -koncentrationen og den beregnede Mn^{2+} -produktion (positiv rate) ved reduktion af MnO_2 . C: Irrigationsparameteren (blå punkter) beregnet ud fra balancen mellem forbrug og produktion af hhv. MnO_2 og Mn^{2+} og sammenlignet med beregninger ud fra 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 MnO_2 og 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 (MnO_2) og i opløst form (Mn^{2+}). Det er derfor indlysende, at produktionen af den ene pulje i en bestemt dyb-

de skal balanceres af et ligeså stort forbrug af den anden pulje. Formen af koncentrationsprofilerne for hhv. MnO_2 og Mn^{2+} afspejler netop produktion og forbrug af stofferne, og da irrigationen kun påvirker 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 Mn^{2+} og MnO_2 , og de noget usikre beregninger af irrigationsparameteren baseret på CO_2 koncentrationsprofilerne fra 2000.

2.8.1.8 Adsorption

De to adsorptionskonstanter for Mn^{2+} og Fe^{2+} er bestemt ud fra specifikke målinger i Århus Bugt. Konstanterne for NH_4^+ og PO_4^{3-} er bestemt ud fra middelværdier i litteraturen, og de er betydeligt mindre end de tilsvarende konstanter for Mn^{2+} og Fe^{2+} .

2.8.1.9 Det diffusive grænselag

Iltkoncentrationen i sedimentet er målt med mikroelektroder med en dybdeopløsning på 100 μm . 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. MnO_2 og 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 ($F_{\text{OM total}}$), 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 ($F_{\text{OM } p}$) og totalfluxen af organisk stof ($F_{\text{OM total}}$) 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.

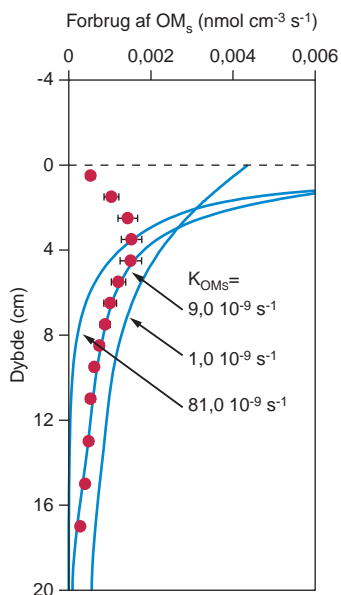
Med den erfaring vi har med sediment-flux-modellen på nuværende tidspunkt, er det et fundamentalt krav, at der er et meget detaljeret sæt af målte data til rådighed ved indkøringen af modellen. I modsat fald er det uundgåeligt, at værdien af nogle konstanter bliver tildelt på et for løst grundlag. Det 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 NH_4^+ - og 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. O_2 lim, NO_3^- lim, MnO_2 lim, og Fe-OOH lim (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.



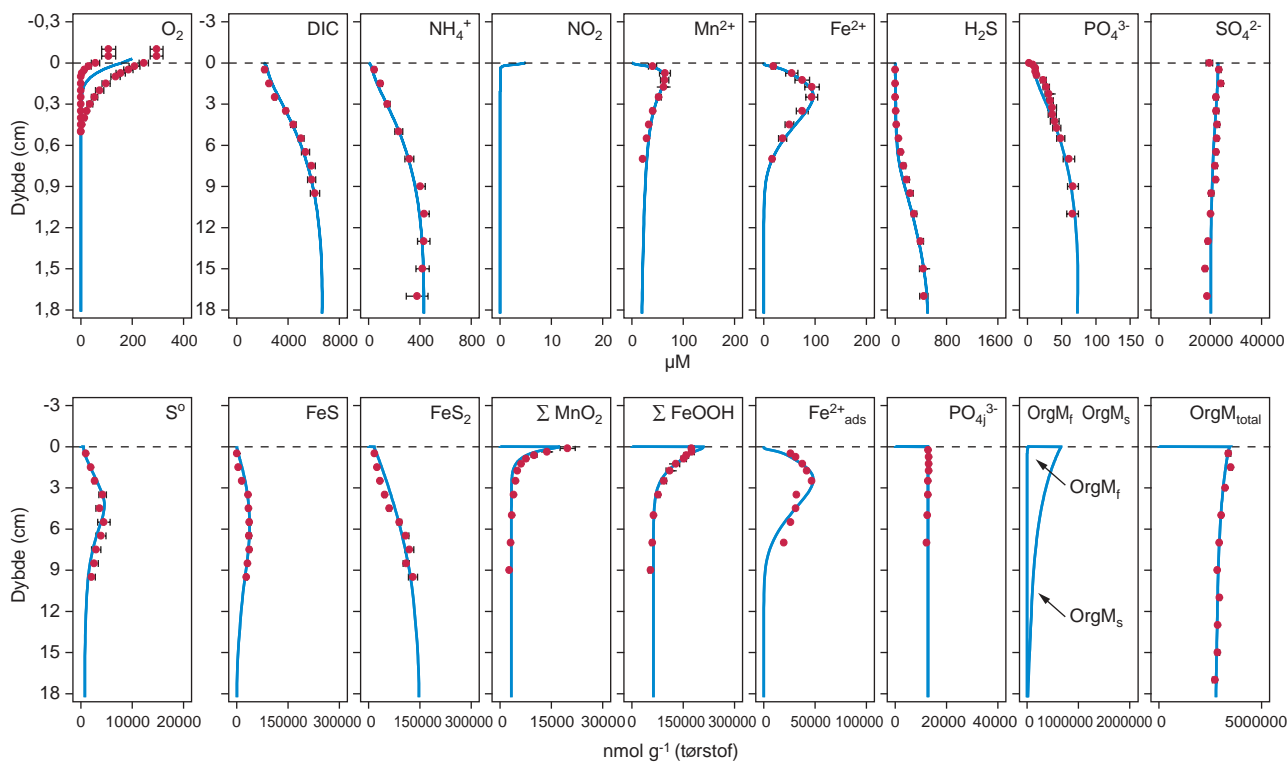
Figur 2.8. Beregning af ratekonstanten for puljen af organisk stof der omsættes langsomt, og som under en vis dybde udelukkende omsættes ved sulfatreduktion. Den beregnede omsætningshastighed af den langsomt omsættelige pulje er vist for tre forskellige ratekonstanter (fuldt optrukne linier) sammen med 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} 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 CH_2O_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 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.

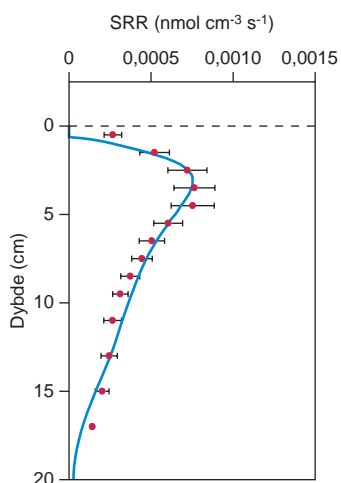
De øvrige ratekonstanter er fundet ved lignende overvejelser eller ud fra litteraturen. Målet med modellen er at beregne koncentrationsprofilerne af samtlige opløste og faste stoffer, der indgår i modellen. Det er jo på den baggrund, at modellen i sidste ende kan beregne ilt- og næringsstoffluxer mellem 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 CH_2O_f og CH_2O_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



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).

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 CO₂ i havbunden, som det er diskuteret i næste afsnit.

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 kulstoftilførsel 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 modsvarer af CO₂ fluxen ud af sedimentet, som blev bestemt til 9,76 mol C m⁻² år⁻¹. Ud fra koncentrationsprofilen af det organiske kulstofindhold i havbunden og sedimentationsraten beregner vi, at 0,84 mol C m⁻² 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 mol C m⁻² år⁻¹.

I Hav90-året var den totale primærproduktion 23,89 mol C m⁻² år⁻¹ og vandsøjlen egenrespiration 22,05 mol O₂ m⁻² år⁻¹, hvilket svarer til 16,54 mol C-ækv. m⁻² 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 mol C-ækv. m⁻² år⁻¹ på bunden. Da den årlige organiske stoftilførsel til havbunden skal være på 10,60 mol C m⁻² år⁻¹, kommer der altså (10,60-7,35=) 3,25 mol C m⁻² år⁻¹ for lidt organisk stof til bunden. I overensstemmelse med undersøgelserne i Hav-

forskningsprogram90 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 stoftilførsel 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⁻² år⁻¹ 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 ^{1,3)}	23,89 mol C m ⁻² år ⁻¹	
Partikulære primærproduktion ^{2,3)}	16,90 mol C m ⁻² år ⁻¹	
	HAV90 mol C m ⁻² år ⁻¹	Andel af den partikulære primærproduktion
Primærproduktion ¹⁾	23,89	1,41
Vandsøjles egenrespiration ⁴⁾ 22.05 mol O ₂ m ⁻² år ⁻¹	16,54 ⁴⁾	0,98
Rest, dvs. sedimentation fra ovenstående vandsøjle	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)

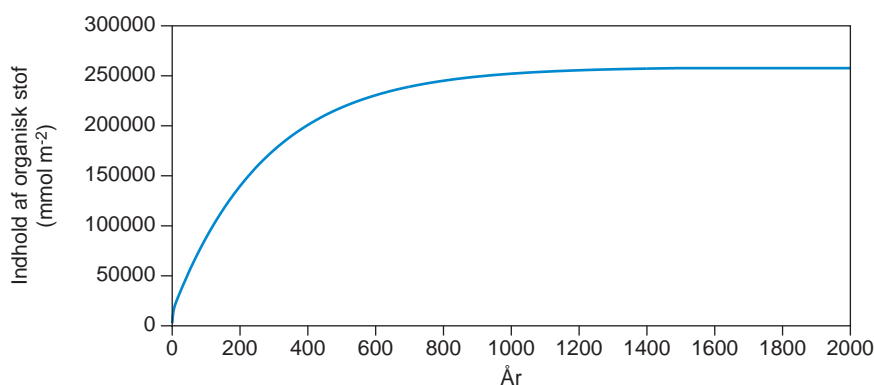
4) Beregnet værdi ved respiratorisk koefficient på 0,75

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 MnO₂ til sedimentoverfladen. Samtidig begynder O₂, NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ og SO₄²⁻ 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 model-

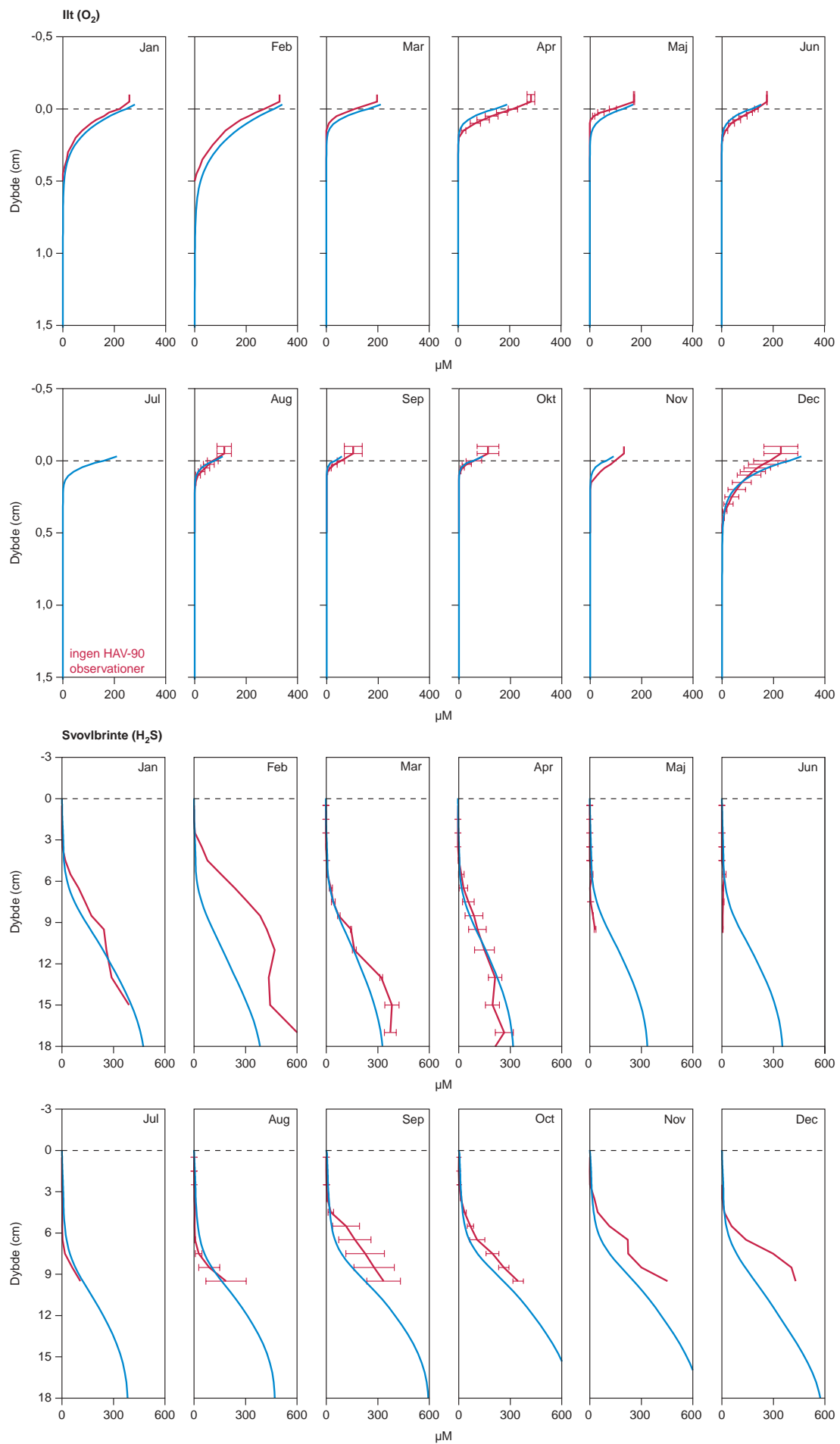
lens øverste lag, men koncentrationsprofilerne vil langt fra svare til de koncentrationer, der blev målt i Havforskningsprogram90. Modellen gennemregner derfor Hav90- året endnu engang. På den måde afvikles eller "køres" Hav90-året igen og igen, indtil der er opnået en quasi-stationær ligevægt i sedimentet, dvs. at nok varierer koncentrationsprofilerne over et år, men på en bestemt dato er profiler, fluxe mm. de samme år efter år.

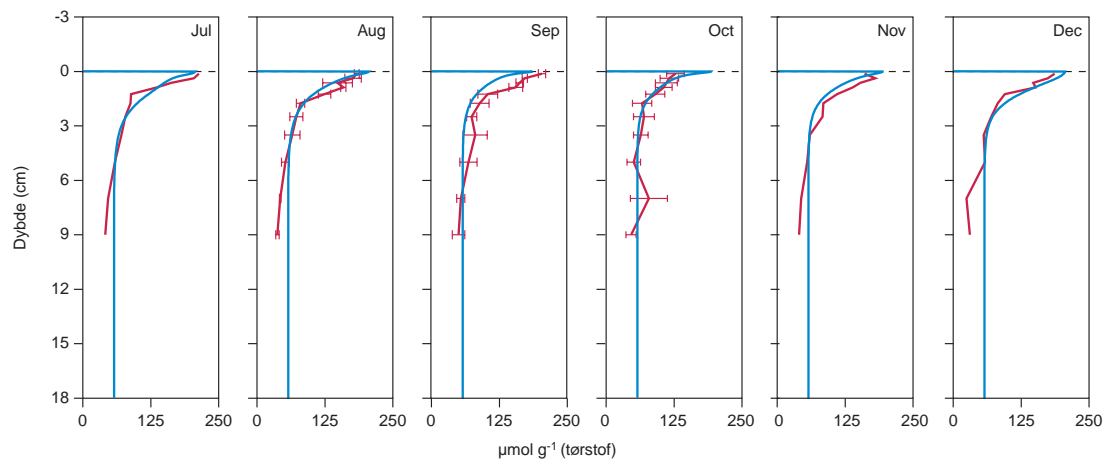
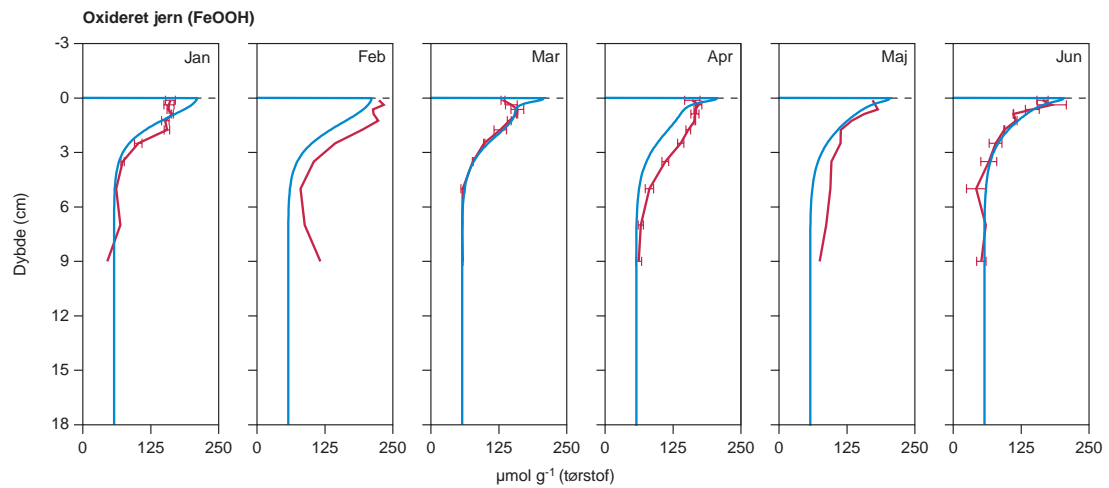
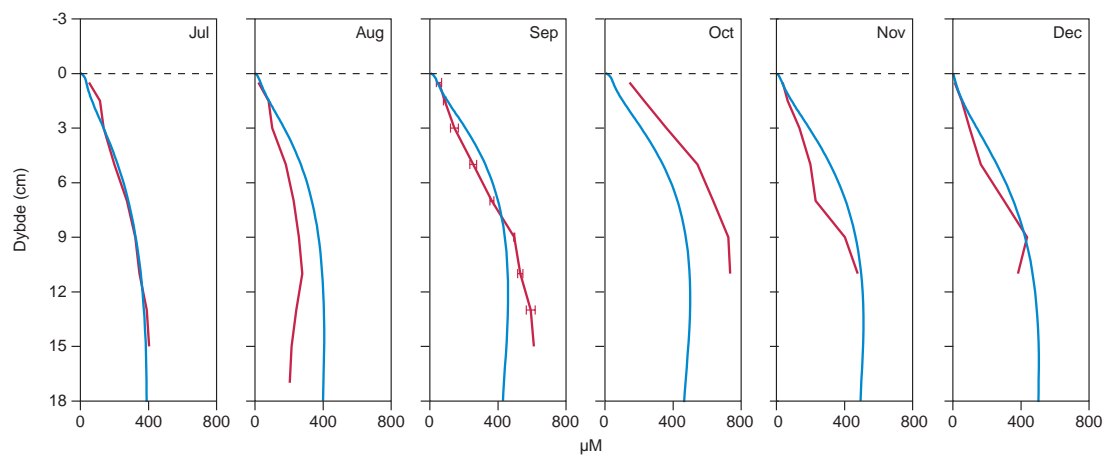
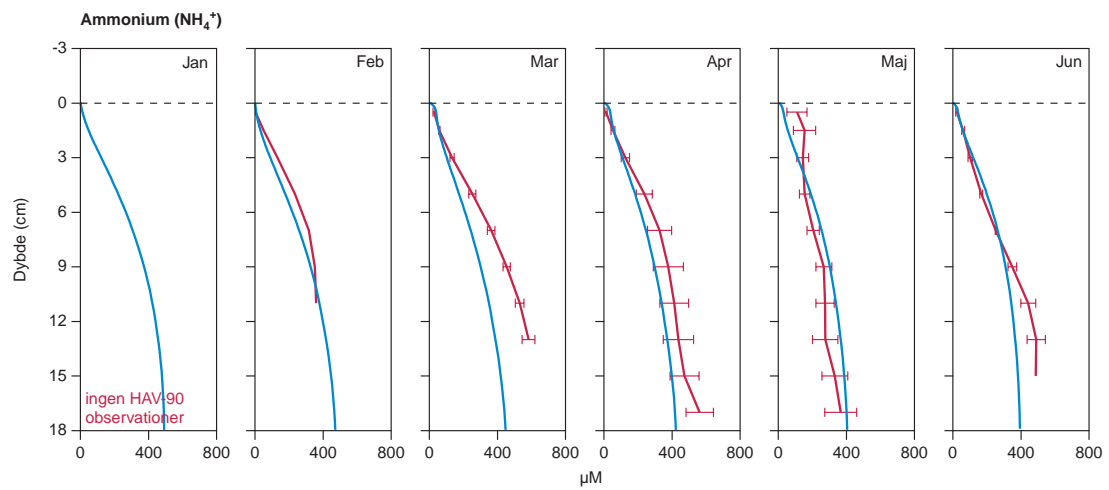
Modellen består som tidligere omtalt af lag, der strækker sig ned til 20 cm dybde. Sedimentationsraten er beregnet til $0,064 \text{ cm år}^{-1}$, altså tager det i gennemsnit ($20/0,064$) 310 år før en sedimentpartikel, der lander på sedimentoverfladen, når ned i 20 cm dybde og så at sige forsvinder 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).

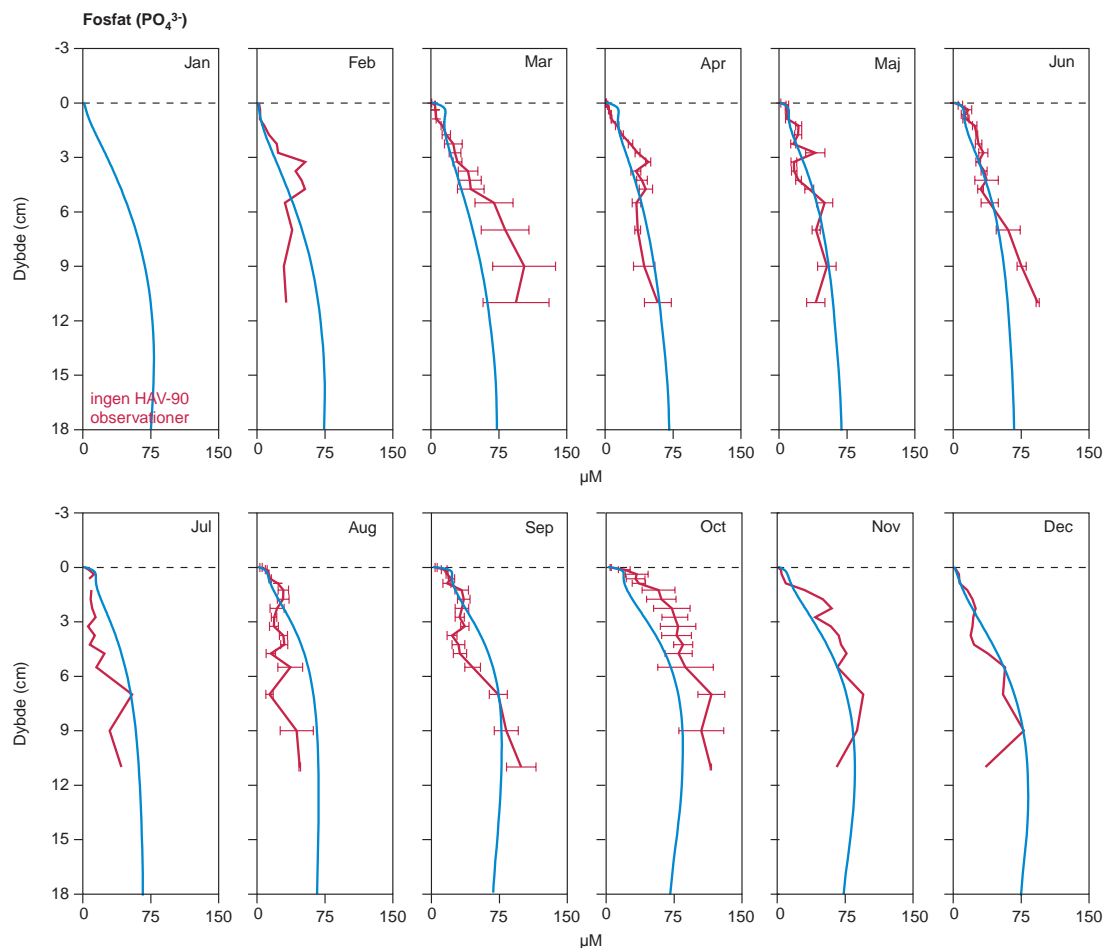


Figur 2.11. Havbundens totale indhold af organisk stof (0-20 cm) som funktion af tiden (år), hvor den organiske stoftilførsel starter år 0.

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.



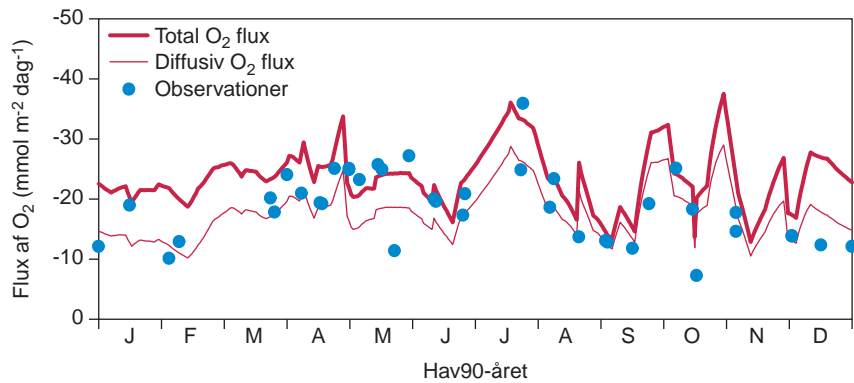




Figur 2.12. Målte og modellerede koncentrationsprofiler i den dynamiske model for hver af årets 12 måneder vist for en række udvalgte stoffer: ilt (O_2), svovlbrinte (H_2S), ammonium (NH_4^+), jernhydroxid ($FeOOH$) og fosfat (PO_4^{3-}) i Århus Bugt. De modellerede profiler (blå linie) er alle output 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).

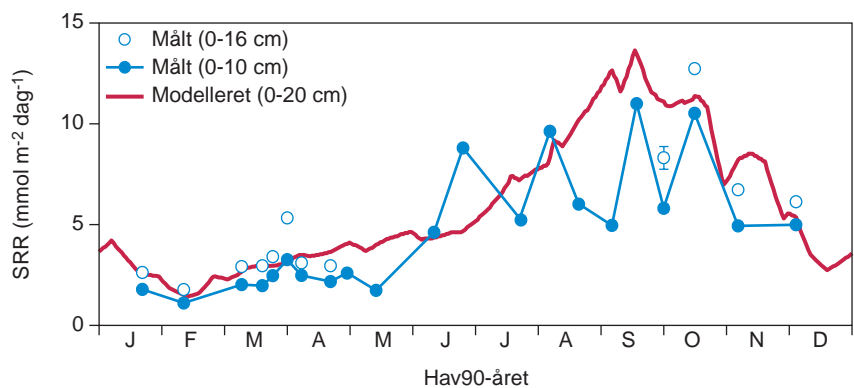
På samme måde som vi gjorde i den stationære modellering, kan vi for den dynamiske modellering af Hav90-året sammenligne modellerede proces- og fluxrater med virkelige målinger. Sammenligningen viser, at den dynamiske model fuldt ud er i stand til at simulere Hav90-året. Vi begrænser os til at verificere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

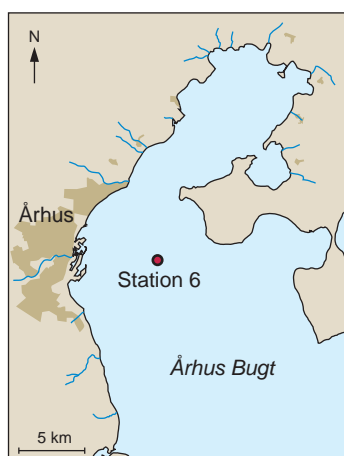
Selvfølgelig er der visse måneder, hvor det modellerede koncentrationsprofil afviger fra Hav90-målingen, men det betyder ikke nødven-

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 handlingsscenarium.

3 Referencescenarium – Århus Bugt 1990-1999



Figur 3.1. Århus Bugt med Station 6 på 16 m dybde, hvor ilt- og næringsstofflux-modellen er opstillet, og hvor et omfattende datasæt blev indsamlet i forbindelse med Havforskningsprogram90 (se Indledningen). Stationen vurderes til at være repræsentativ for den centrale del af Århus Bugt.

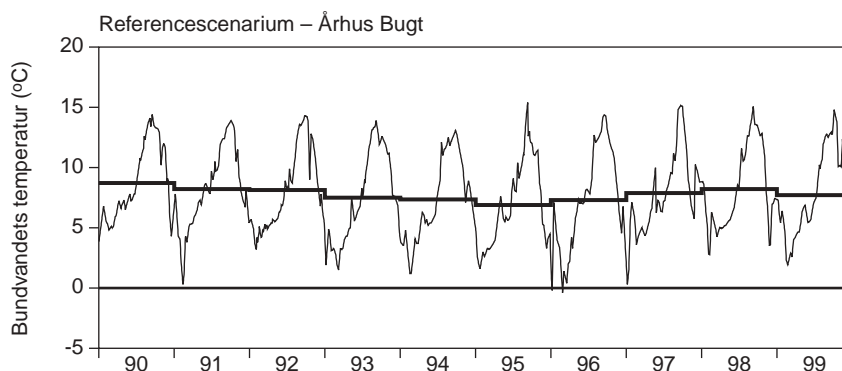
I det foregående kapitel konstruerede vi ilt- og næringsstofflux-modellen og testede den på data, der var indsamlet i Århus Bugt i 1990-91 under Havforskningsprogram90. Testkørslen har overbevist os om, at ilt- og næringsstofflux-modellen er i stand til at returnere troværdige data (output) vedrørende stofomsætningsrater i havbunden og stofudveksling (fluxe) mellem bund og bundvand. Vi er derfor nu klar til at slippe ilt- og næringsstofflux-modellen løs på det tiårige datasæt, der blev indsamlet i perioden 1990-99 af Århus Amt i forbindelse med amtets overvågning af Århus Bugt (Figur 3.1).

Først præsenterer vi de observationer, der blev gjort i Århus Bugt fra 1990-99. Når disse observationer bruges som input til modellen, resulterer modelkørslen i en række outputdata, som herefter vil blive gennemgået. Vi vil dog kun gennemgå den del af de mange outputdata, der også bliver præsenteret i forbindelse med handlingsscenarierne, som beskrives i næste kapitel.

3.1 Overvågningsdata fra Århus Bugt 1990-99 – input til modellen

3.1.1 Temperatur

Bundvandets temperatur i Århus Bugt svingede i den tiårige periode mellem 0 og 15°C. De laveste temperaturer blev målt i januar/februar med en gennemsnitsværdi på 1,6°C, og de højeste temperaturer (14,4°C i gennemsnit) blev observeret i slutningen af september (Figur 3.2).

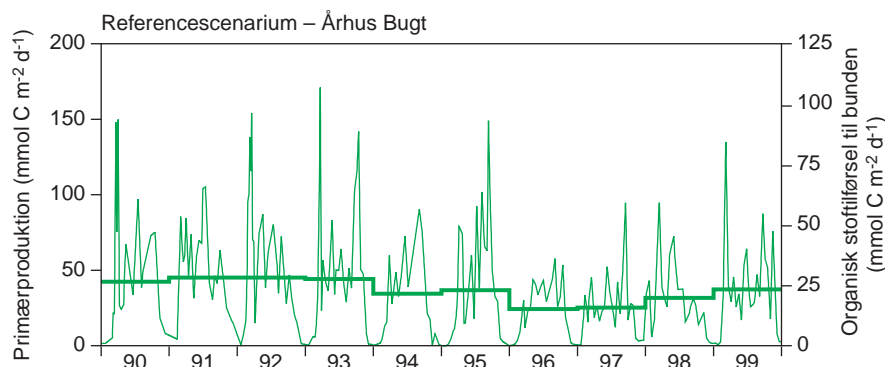


Figur 3.2. Temperaturen i bundvandet, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

3.1.2 Primærproduktion i vandsøjlen og organisk stoftilførsel til havbunden

Den årlige produktion af organisk stof (dvs. primærproduktionen) varierede mellem 9,0 mol C m⁻² og 16,6 mol C m⁻² i hhv. i 1996 og 1992. Oftest var hvert år karakteriseret ved en iøjnefaldende stofpro-

duktion i foråret, som typisk indtraf i marts/april måned, samtidig med at tiltagende sollys stimulerede fotosyntesen (Figur 3.3). Primærproduktionen var de fleste år højest i forårsmånederne (midt februar-april 1990, 92, 93, 98 og 99), men årets højeste værdier blev også observeret både i efterårsmånederne (september-oktober 1994, 95, 96 og 97) og en enkelt gang i sommerperioden (maj-august 1991). Det samlede indtryk af primærproduktionen i Århus Bugt var, at der i sommerhalvåret optrådte mellem 4 og 5 algeopblomstringer i Bugten afbrudt af en minimal, men alligevel varierende produktion i vinterhalvåret (november-midt februar) på omkring $10,5 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

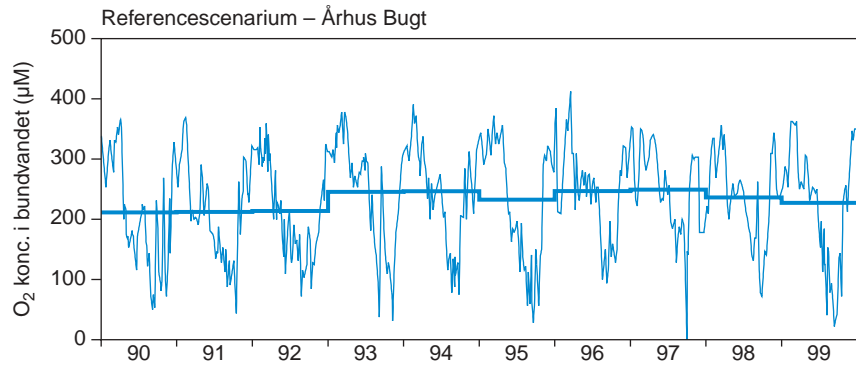


Figur 3.3. Primærproduktionen i Århus Bugt (1.1.90-31.12.99). Den organiske stoftilførsel til bunden svarer til 63% af primærproduktionen (se Tabel 2.3) og viser i ilt- og næringsstofflux-modellen samme variation som primærproduktionen. Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

Som det allerede blev nævnt i Kapitel 2, er den organiske stoftilførsel til havbunden en meget væsentlig parameter for modellen, da de primære og sekundære processer alle er afhængige af den organiske kulstoftilførsel og det N og P, der i organisk form bliver tilført havbunden. Den organiske stoftransport til havbunden blev kun målt i 1990 i forbindelse med Havforskningsprogram90, men ikke i amtets overvågningsprogram. Vi har derfor været henvist til at beregne den organiske stoftilførsel til sedimentet ud fra primærproduktionen i vandsøjlen, som det er gennemgået i afsnit 2.9.2. Den organiske stoftilførsel til bunden svarede derfor til 63% af primærproduktionen (se Tabel 2.3) og viste den samme variation årene imellem som netop primærproduktionen.

3.1.3 Ilt i bundvandet

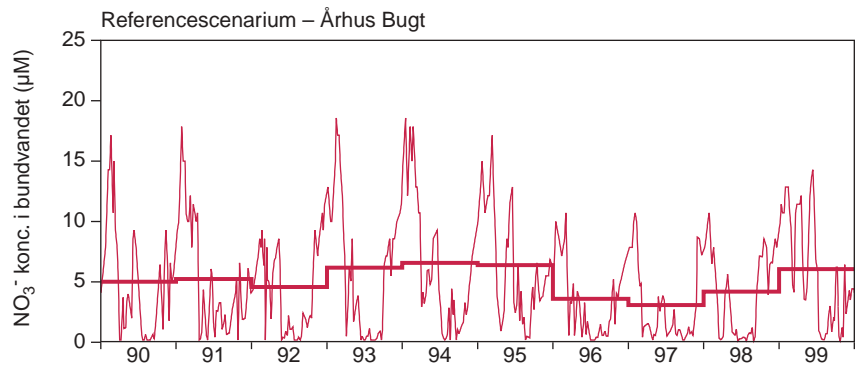
Iltindholdet i bundvandet nåede de største værdier i februar-marts, i gennemsnit ca. $373 \mu\text{M}$ ($11,9 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$), hvor vandsøjlen som oftest var bedst opblandet, og det kolde havvand kunne indeholde mest ilt (Figur 3.4). I sommerhalvåret faldt maksimumindholdet af O_2 til omkring $250 \mu\text{M}$ ($8,0 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$), men i perioder med lagdeling af vandsøjlen, hvor tilførslen af friskt og iltet overfladevand til bunden blev forhindret, medførte det et betydeligt lavere iltindhold i bundvandet. Specielt blev der i september-oktober hvert eneste år i den tiårige periode observeret iltsvind i bundvandet (dvs. $< 125 \mu\text{M O}_2$, $< 4 \text{ mg O}_2 \text{ liter}^{-1}$), og i 6 ud af de 10 år var der endda tale om alvorligt iltsvind ($< 62,5 \mu\text{M O}_2$ i 1990, 91, 93, 95, 97 og 99).



Figur 3.4. Iltkonsentrationen i bundvandet, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

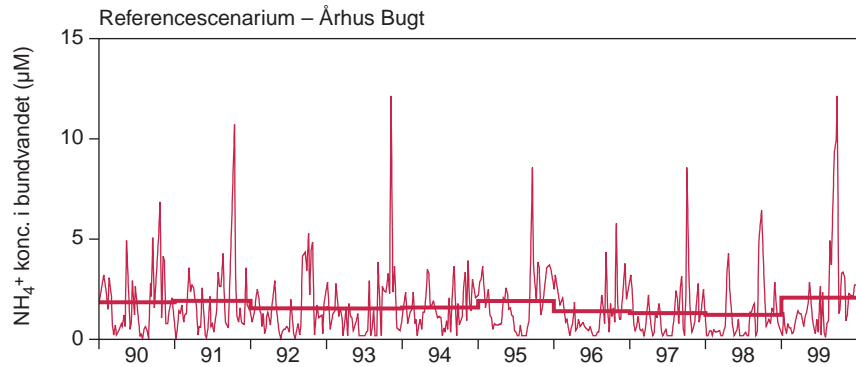
3.1.4 Næringssalte (N og P)

Bundvandets indhold af både nitrat, ammonium og fosfat varierede imellem og inden for det enkelte år. De højeste NO_3^- værdier blev observeret i januar-februar med bundvandskoncentrationer op til $18,6 \mu\text{M NO}_3^-$, og de laveste værdier blev typisk observeret i sommerhalvåret med koncentrationer ned til omkring $0,2 \mu\text{M}$ (Figur 3.5). I forbindelse med algernes forårsopblomstring steg forbruget af NO_3^- i vandsøjlen, og et mere eller mindre markant fald i NO_3^- koncentrationen kunne derfor observeres i forårsperioden efterfulgt af en mindre stigning, efterhånden som NO_3^- blev frigjort i forbindelse med, at algematerialet atter blev nedbrudt. Selvom der derfor blev målt store udsving i nitratkoncentrationen i løbet af de enkelte år, var det overordnede indtryk, at koncentrationen var højest i vinterhalvåret og lavest om sommeren.



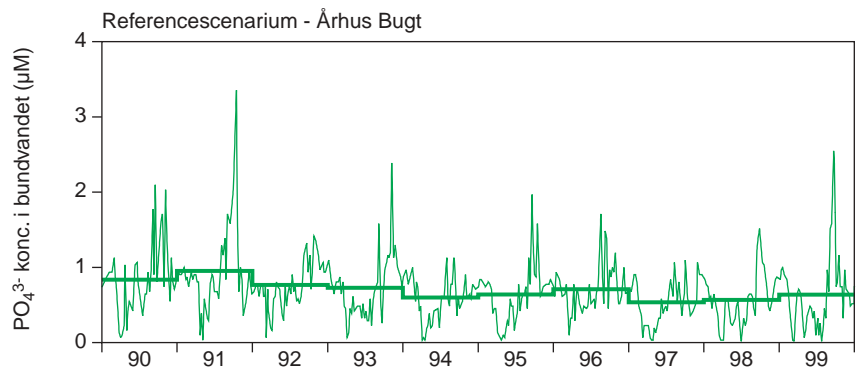
Figur 3.5. Nitratkoncentrationen i bundvandet, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

Ammoniumkoncentrationen viste stor variation inden for de enkelte år med perioder i både sommer og vinterhalvåret, hvor bundvandskoncentrationen var meget lav, dvs. mellem 0 og $0,2 \mu\text{M}$ (Figur 3.6). Det overordnede indtryk af variationen i NH_4^+ -koncentrationen var derfor ikke helt entydigt. Trods alt var NH_4^+ -koncentrationen højest i efteråret (september-oktober) og særligt iøjnefaldende i 1991, 93, 95, 97 og 99, hvor bundvandskoncentrationen nåede helt op over $8,6 \mu\text{M NH}_4^+$. Kendetegnende for NH_4^+ -koncentrationen var også det observerede koncentrationsfald i bundvandet i foråret i forbindelse med algernes forårsopblomstring.



Figur 3.6. Ammoniumkoncentrationen i bundvandet, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

Variationen i bundvandets PO_4^{3-} -koncentration var mere rytmisk, end det var tilfældet for ammonium. Fosfatkoncentrationen var typisk højest i efterårsmånederne, hvor koncentrationen nåede op til $3,4 \mu\text{M}$ i 1991, og lavest eller helt forbrugt i marts-april lige efter algernes forårsopblomstring (Figur 3.7). I løbet af sommeren svingede PO_4^{3-} -koncentrationen i bundvandet mellem $0,2$ og $1,2 \mu\text{M}$, mens den var lidt højere i vintermånederne november-midt februar ($0,5$ – $1,3 \mu\text{M}$).



Figur 3.7. Fosfatkoncentrationen i bundvandet, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

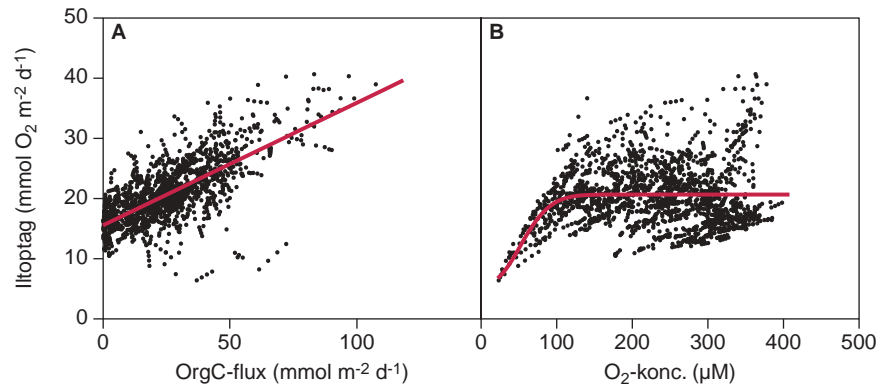
3.2 Output fra modelkørslen i perioden 1990-1999

Nedenfor præsenterer vi forskellige output, som er resultatet af modelkørslen med de input, vi lige har beskrevet ovenfor og i Kapitel 2 (se Tabel 2.2). Disse output vil vi bl.a. bruge til at sammenligne med de output, vi får, når modellen afvikles under forskellige handlings-scenarier (dvs. påtvungne miljøforandringer). Disse handlingsscenarioer beskriver vi i næste kapitel. Output fra modelkørslen 1990-1999 kalder vi derfor også vores referencescenarium.

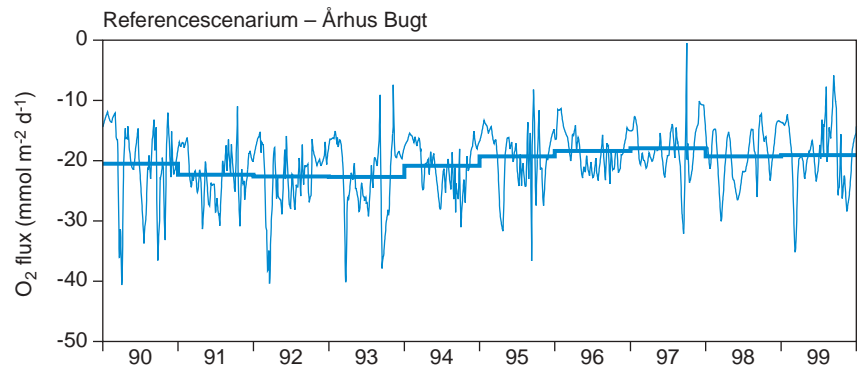
3.2.1 Fluxen af ilt- og kuldioxid

Det er især den organiske stoftilførsel til bunden og bundvandets koncentration af ilt, der er bestemmende for iltfluxen eller havbundens totale iltoptagelse, om man vil (Figur 3.8), men også mange af havbundens sekundære processer er iltforbrugende og vil derfor også påvirke iltoptagelsen. Det er derfor ikke så underligt, at mange iltforbrugende processer i havbunden kombineret med varierende

iltkoncentration i bundvandet fører til en betydelig variation i den årlige iltflux, som ikke umiddelbart efterlader et overordnet indtryk af en gentagen rytme fra det ene år til det andet (Figur 3.9).

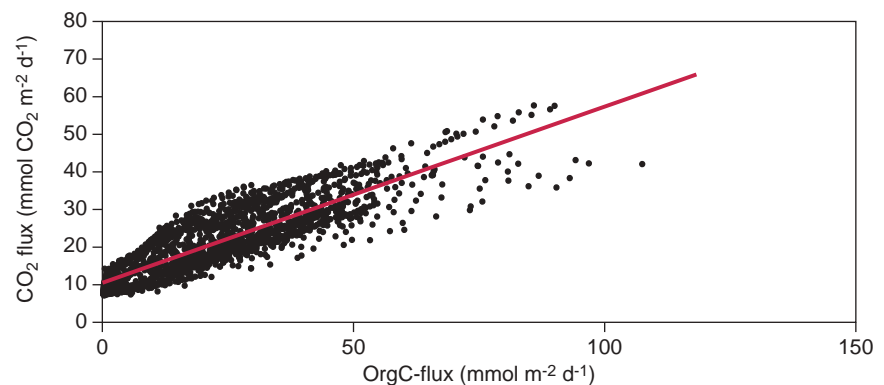


Figur 3.8. Den modellerede O_2 -optagelse i Århus Bugt som funktion af hhv. den organiske stoftilførsel til bunden (A) og O_2 -koncentrationen i bundvandet (B). Regressionslinien er beregnet for perioden 1.1.90-31.12.99 med i alt 3650 dagsværdier.



Figur 3.9. Den modellerede O_2 -flux, Århus Bugt (1.1.90-31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. Negative værdier svarer til iltoptagelse.

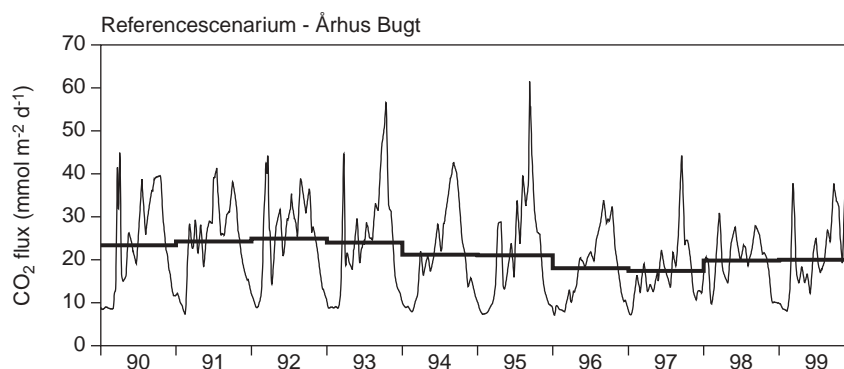
Produktionen af CO_2 er udelukkende bestemt af de primære processer, og CO_2 -fluxen styres derfor i højere grad af den organiske stoftilførsel, end det er tilfældet med iltfluxen (Figur 3.10).



Figur 3.10. Den modellerede CO_2 -flux i Århus Bugt som funktion af den organiske stoftilførsel til bunden. Regressionslinien er beregnet for perioden 1.1.90-31.12.99 med i alt 3650 dagsværdier.

Omkring en tredjedel af den organiske stofomsætning foregik i det ca. 5 mm iltede overfladesediment, og CO₂-fluxen reagerede derfor meget hurtigt på den organiske stoftilførsel og varierede på nogenlunde samme måde som primærproduktionen (Figur 3.11). At CO₂-fluxen alligevel ikke stemmer helt overens med den organiske stofflux, skyldes dels den langsomme omsætningstid for den mindre reaktive del af det sedimenterende organiske materiale, dels at den anaerobe stofnedbrydning reagerer forsinket i forhold til stoftilførslen, da det organiske stof først skal blandes ned under de iltede overfladelag, og det tager trods alt noget tid.

Figur 3.11. Den modellerede CO₂-flux, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. Positive værdier svarer til frigivelse af CO₂ fra havbunden.

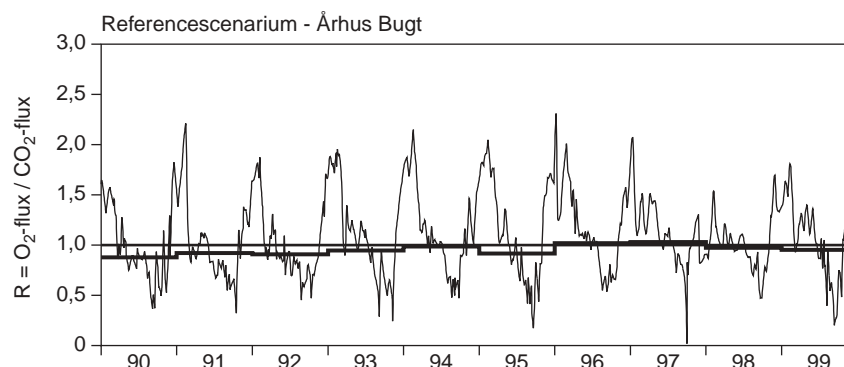


I Kapitel 1 beskrev vi, at affaldsprodukterne fra de primære reaktioner, særligt Fe²⁺, Mn²⁺, H₂S, før eller siden vil forbruge ilt ved deres oxidationen til hhv. FeOOH, MnO₂ og SO₄²⁻. Det betyder med andre ord, at det CO₂, der dannes i forbindelse med den organiske stofomsætning, før eller siden betinger et tilsvarende iltforbrug, når affaldsprodukterne bliver iltet. Over en længere tidshorisont (år eller tiår) forventer vi derfor, at

$$R = \frac{O_2 \text{ flux}}{CO_2 \text{ flux}} \approx 1.$$

Vurderer vi R over året, fremgår det tydeligt, at CO₂-fluxen overgik iltforbruget i stigende grad i løbet af sommermånederne for i løbet af september og oktober at blive mere end 3 gange så betydende som iltfluxen, dvs. $R < 0,3$ (Figur 3.12). Dette forhold blev der vendt om på i løbet af vinteren, hvor O₂ optaget i gennemsnit nåede op på næsten den dobbelte værdi af CO₂-fluxen. Selvom R altså varierede betydeligt på dags- og månedsbasis, var der på årsbasis en god overensstemmelse mellem iltforbruget og CO₂ afgivelsen, og over hele tiårsperioden beregnede modellen et gennemsnit for R på 1,09.

Figur 3.12. Det modellerede forhold (R) mellem O₂-fluxen og CO₂-fluxen, Århus Bugt (1.1.90 – 31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. For $R = 1$ er O₂-fluxen og CO₂-fluxen i balance.



3.2.2 Iltforbrug og iltsvind i bundvandet

Ilt bliver forbrugt i bundvandet dels pga. af vandsøjleens egenrespiration dels ved iltkrævende processer i havbunden. Modellen beregner ikke vandsøjleens egenrespiration, så derfor er vi henvist til at bruge de observationer, der blev gjort i Århus Bugt i forbindelse med Havforskningprogram90. Så det gør vi og beregner i flg. Tabel 2.3, at vandsøjleens totale iltoptag målt i $\text{mmol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ i den 16 m høje vandsøjle var $(0,98 / 0,75 =)$ 1,3x den partikulære primærproduktion målt i $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

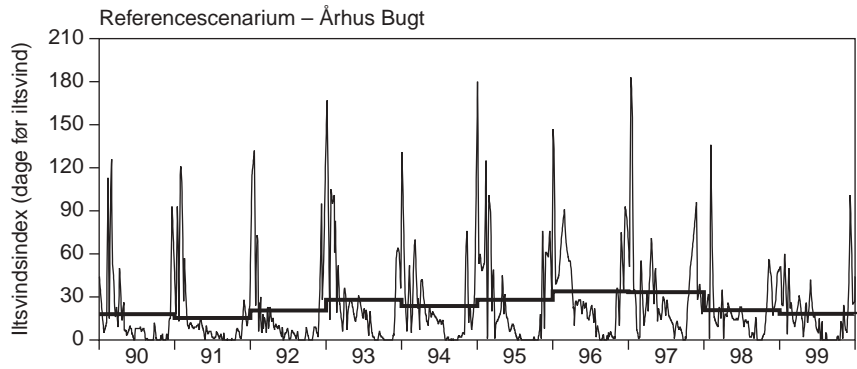
Århus Amts miljøovervågning af Århus Bugten har givet os et godt kendskab til de tidspunkter af året, hvor salinitetsforskellen mellem overfladevand og bundvand har været så markant, at der har dannet sig en skilleflade i vandsøjlen et sted mellem havbunden og vandoverfladen. En stabil skilleflade hindrer vandudvekslingen mellem vandlagene, og iltforbrugende processer i bundvandet kan derfor bruge af ilt, uden at der bliver tilført friskt og iltet vand fra overfladen ned til bunden. Afhængigt af skillefladens afstand fra havbunden, vandsøjleens egenrespiration og sedimentets iltoptagelse vil der derfor gå kortere eller længere tid, inden der opstår iltsvind i bundvandet, hvis skillefladen ikke brydes, og der føres ilt ned til bunden.

Sedimentet iltoptagelse varierede som beskrevet ovenfor, mens bundvandets egenrespiration viste samme variationsmønster som primærproduktionen, hvilket skyldes beregningsmetoden. Når vi kender vandsøjleens iltforbrug, bundvandets iltkoncentration og skillefladens afstand fra havbunden, kan vi for hver dag i året udtrykke et iltsvindsindex (I_{O_2}), dvs. hvor mange dage, vi forventer der vil gå, før der opstår iltsvind i bundvandet under de kemiske og fysiske betingelser, der hersker den pågældende dag. Iltsvindsindexet (i dage) beregnes

$$I_{O_2} = \frac{O_2 \text{ konc} \times h}{O_2 \text{ flux} + O_2 \text{ resp}}$$

hvor $O_2 \text{ konc}$ er iltkoncentrationen i bundvandet (μM), h er skillefladens afstand fra bunden (m), $O_2 \text{ flux}$ er sedimentets iltoptagelse og $O_2 \text{ resp}$ er vandsøjleens egenrespiration, de to sidstnævnte størrelser begge målt i $\text{mmol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

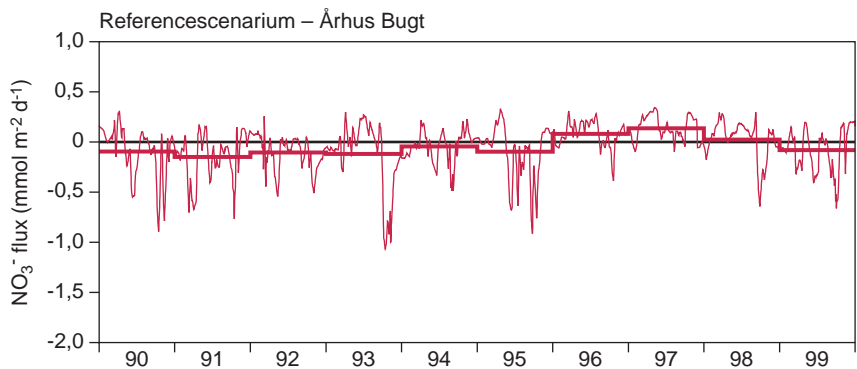
Ikke overraskende viser det sig, at I_{O_2} havde sin største værdi om vinteren, hvor iltindholdet var stort og opblandingen af vandsøjlen maksimal (Figur 3.13). Det lavest iltsvindsindex optrådte i september-oktober måned, hvor indexet selvfølgelig var 0 på dage, hvor der allerede var iltsvind i bundvandet. I gennemsnit kunne bundvandet i efterårsmånederne modstå iltsvind i 2 dage, når vi ser bort fra efteråret 1997, hvor iltsvindsindexet havde en gennemsnitsværdi på 15 dage.



Figur 3.13. Det modellerede iltsvindsindex, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. Indexet viser, hvor mange dage der vil gå, før der opstår iltsvind i bundvandet under de kemiske og fysiske betingelser, der hersker den dag, indexet er beregnet.

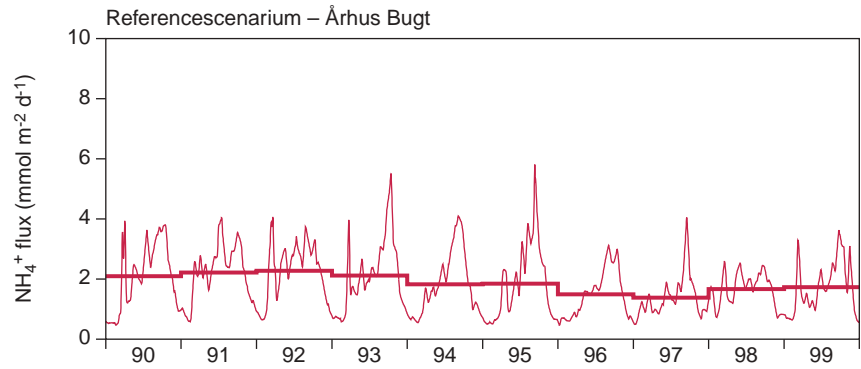
3.2.3 Kvælstofflux og denitrifikation

Den største afgivelse af nitrat fra havbunden, op til $0,33 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, fandt sted i slutningen af marts/begyndelsen af april hvert eneste år samtidig med, at NO_3^- -koncentrationen i bundvandet mindskedes i forbindelse med algerne N-forbrug ved forårsopblomstringen (Figur 3.14). Omvendt var nitratoptagelsen størst i efteråret, hvor fluxen i gennemsnit var $0,21 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, men præget af en relativ stor år til år variation. I gennemsnit optog havbunden i perioden 1990-99 nitrat svarende til $0,05 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ($\approx 0,26 \text{ g N m}^{-2} \text{ år}^{-1}$), eller hvis vi ser bort fra de to meget tørre år (1996 og 97) $0,08 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ($\approx 0,41 \text{ g N m}^{-2} \text{ år}^{-1}$).

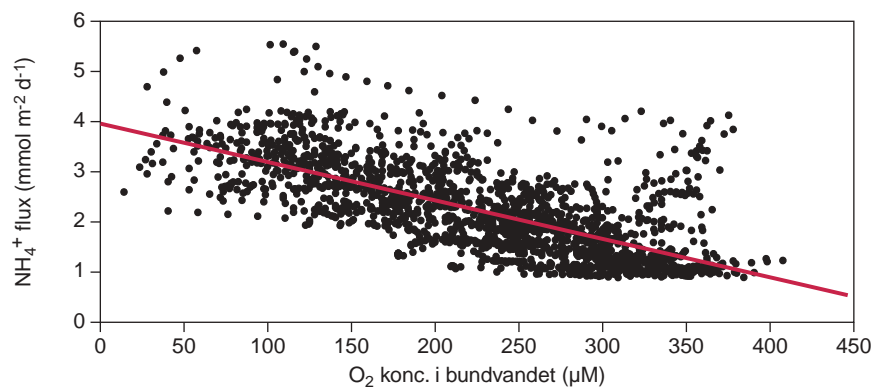


Figur 3.14. Den modellerede NO_3^- -flux, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. Positive værdier svarer til frigivelse af NO_3^- fra havbunden – negative værdier svarer til optagelse.

Ammoniumfluxen viste en mere stabil årstidsrytme end nitratfluxen med en høj NH_4^+ -flux i efteråret (op til $5,8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), hvor iltkoncentrationen ved bunden var lav og nitrifikationen derfor nedsat. I vintermånederne var NH_4^+ -afgivelsen lille $< 0,68 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ både pga. de bedre iltforhold ved bunden og en langsommere stofomsætning (Figur 3.15). Alt i alt viste NH_4^+ -fluxen en tæt kobling til O_2 -koncentrationen ved bunden (Figur 3.16) med en årlig NH_4^+ -afgivelse på $1,86 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (\approx omkring $9,5 \text{ g N m}^{-2} \text{ år}^{-1}$). Samlet set blev der altså i perioden 1990-99 afgivet kvælstof fra havbunden i Århus Bugt svarende til ca. $(9,5 - 0,26) = 9,2 \text{ g N m}^{-2} \text{ år}^{-1}$.

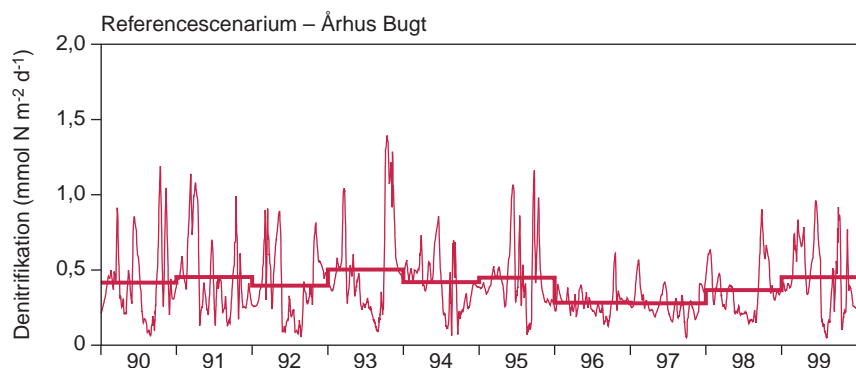


Figur 3.15. Den modellerede NH_4^+ -flux, Århus Bugt (1.1.90 – 31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. Positive værdier svarer til frigivelse af NH_4^+ fra havbunden.



Figur 3.16. Den modellerede NH_4^+ -optagelse i Århus Bugt som funktion af O_2 -koncentrationen i bundvandet. Regressionslinien er beregnet for perioden 1.1.90-31.12.99 med i alt 3650 dagsværdier.

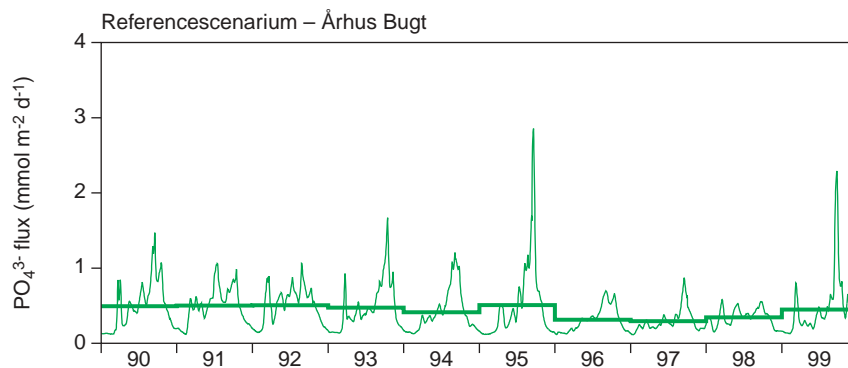
Denitrifikationen i havbunden varierede fra 0,05 til 1,39 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ i perioden 1990-99, uden at der dog tegnede sig et klart billede af denitrifikationens variation og dermed betydning i løbet af året (Figur 3.17). Dette forhold skyldes især, at denitrifikationen afhæng af bl.a. ilt nedtrængningen og ilt- og nitratkoncentrationen i havbunden, parametre som i sig selv varierede meget inden for de enkelte år. Den gennemsnitlige mængde kvælstof, der blev fjernet pr. år, beregnede vi derfor til 0,15 mol m^{-2} ($\approx 2,1 \text{ g N m}^{-2}$).



Figur 3.17. Den modellerede denitrifikation, Århus Bugt (1.1.90-31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

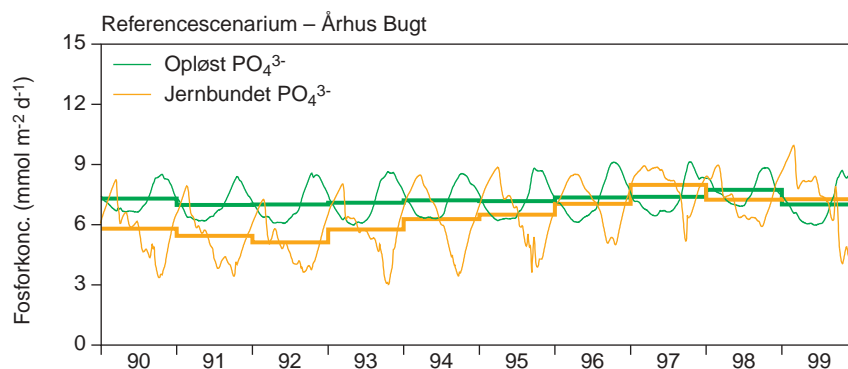
3.2.4 Fosfatflux og fosfatpuljer

Året rundt slap fosfat op fra havbunden og ud i bundvandet, dog med den laveste rate i vinterhalvåret (november-midt februar med en gennemsnitsværdi på $0,23 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). I efterårsperioden var der et markant fosfatudslip med frigivelsesrater op til $2,86 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Figur 3.18), hvilket faldt sammen med en lav iltkoncentration i bundvandet og NH_4^+ -frigivelse fra havbunden.



Figur 3.18. Den modellerede PO_4^{3-} -flux, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit. Positive værdier svarer til frigivelse af PO_4^{3-} fra havbunden.

Mængden af PO_4^{3-} i porevandet svingede rytmisk mellem høje værdier i efteråret og lave værdier i vintermånederne. Den rytme blev direkte modsvaret af svingningerne i den jernbundne letomsættelige fosfatpulje, som var mindst i efteråret og højest i vinterhalvåret (Figur 3.19). Med andre ord, ilt- og næringsstofflux-modellen var istand til at imitere det forhold, at den reducerede havbund slipper sit tag i en del af det jernbundne fosfat om efteråret, efterhånden som havbunden bliver mere og mere reduceret, for så igen at binde porevandets fosfat i løbet af vinteren i takt med, at havbunden iltes, og oxideret jern bliver gendannet.

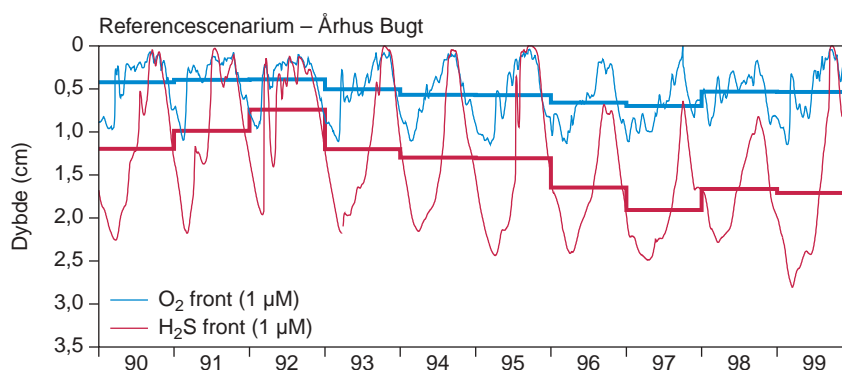


Figur 3.19. Det modellerede indhold af hhv. opløst PO_4^{3-} i porevandet og letopløseligt jernbundet PO_4^{3-} i havbundens øverste 20 cm, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

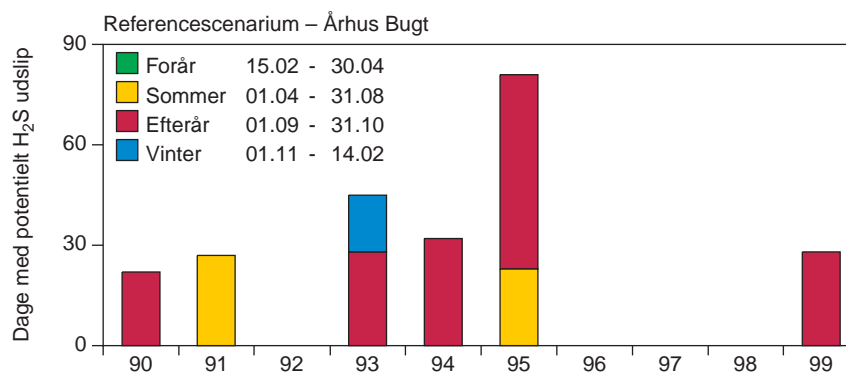
3.2.5 Ilt- og svovlbrintefronten

Iltnedtrængningen i havbunden varierede fra en maksimal nedtrængning på ca. 1,1 cm i februar-marts til mindre end 0,1 cm i september (Figur 3.20). Iltens nedtrængning skubbede også svovlbrintefronten længere ned i havbunden, så i marts nåede H_2S -fronten sin maksimale afstand fra sedimentoverfladen på 2,3 cm. I sommerhalv-

året fulgte svovlbrintefronten med op mod sedimentoverfladen i takt med, at ilt nedtrængningen i havbunden blev mindre og mindre. I september befandt H_2S -fronten sig i gennemsnit < 3 mm fra sedimentoverfladen, men der var dage, hvor fronten var så tæt på overfladen (< 1 mm), at der var en potentiel mulighed for svovlbrinteudslip til bundvandet (Figur 3.21). Det skal retfærdigvis nævnes, at en aktiv bioirrigation i de øverste centimeter af havbunden (se Figur 2.7C) kan sende H_2S ud i bundvandet, selvom H_2S fronten ligger lidt dybere i havbunden, men udslippet vil være af mindre betydning, jo længere væk H_2S fronten ligger fra sedimentoverfladen.



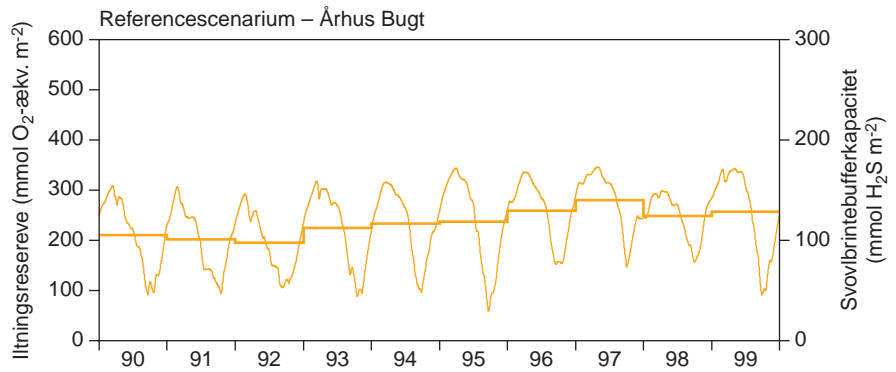
Figur 3.20. 1- μ M fronten af hhv. O_2 og H_2S i havbunden, Århus Bugt (1.1.90–31.12.99). Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.



Figur 3.21. Det modellerede potentielle H_2S -udslip, dvs. antallet af dage, hvor H_2S -fronten ligger < 1 mm fra sedimentoverfladen fordelt på årstiderne hhv. forår (15.2–30.4), sommer (1.5–31.8), efterår (1.9–31.10) og vinter (1.11–14.2; det flg. år). Århus Bugt 1.1.90–31.12.99.

3.2.6 Iltningsreserve og svovlbrintebufferkapacitet

I bunden af Århus Bugt dominerer koncentrationen af reaktivt oxideret jern over de andre kemiske stoffer, der potentielt kan reagere med H_2S . Det er derfor kun den oxiderede jernpulje, der har betydning for sedimentets iltningreserve og dermed svovlbrintebufferkapacitet. Når iltningreserven derfor omregnes til mmol O_2 -ækv. m^{-2} fra sedimentets oxiderede jernindhold, svarer det til et iltindhold på $\frac{1}{4}$ af jernkoncentrationen og dermed til en svovlbrintebufferkapacitet på $\frac{1}{8}$ af den oxiderede jernpulje (se støkiometrien i Tabel 2.1).

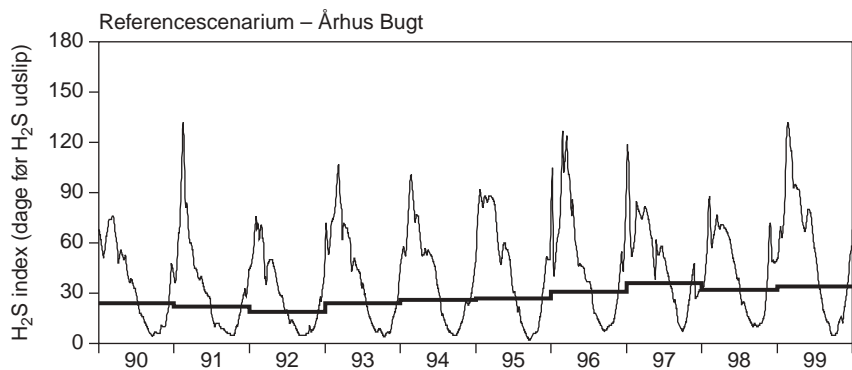


Figur 3.22. Den modellerede ilttingsreserve eller svovlbrintebufferkapacitet, Århus Bugt 1.1.90–31.12.99. Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

Figur 3.22 viser variationen i havbundens ilttingsreserve og dermed svovlbrintebufferkapacitet. Bufferkapaciteten var højest i foråret marts-april med værdier fra 146-173 mmol H₂S-ækv. m⁻² og faldt over sommeren til <79 mmol H₂S-ækv. m⁻². Med kendskab til H₂S-produktionen i sedimentet kan vi på samme måde som ved iltsvind i bundvandet beregne et H₂S-index (I_{H_2S}), der for hver eneste dag i året fortæller, hvor mange dage vi forventer, der vil gå, før H₂S slipper ud af bunden og op i vandet under de kemiske og fysiske betingelser, der hersker i havbunden den pågældende dag. H₂S-indexet (i dage) beregnes

$$I_{H_2S} = \frac{H_2S_{buffer}}{H_2S_{prod}}$$

hvor H_2S_{buffer} er havbundens svovlbrintebufferkapacitet (mmol H₂S-ækv. m⁻²) og H_2S_{prod} er svovlbrinteproduktionen eller sulfatreduktionsraten (mmol m⁻² d⁻¹, se de primære processer Tabel 2.1). Resultatet af beregningen viser i overensstemmelse med vores forventninger (se Kapitel 1) og potentialet for H₂S-udslip til bundvandet (Figur 3.21), at H₂S-indexet er absolut lavest i efteråret med en minimumsværdi på 3 – 7 dage og højest i februar-marts, hvor sedimenter kan modstå H₂S-produktionen i mere end 3 måneder (Figur 3.23).



Figur 3.23. Det modellerede H₂S-index, dvs. antallet af dage, havbunden er i stand til at tilbageholde produktionen af H₂S og dermed hindrer H₂S udslip; modelleret under de kemiske og fysiske betingelser, der hersker den dag, indexet er beregnet. Den kraftigt optrukne linie viser det årlige gennemsnit.

3.3 Brug af referencescenariet

Vi har ovenfor beskrevet nogle af de output, som modellen kan levere, når vi over en periode på fx. 10 år "fodrer" modellen med input i form af temperatur, bundvandskoncentrationer af O_2 , NO_3^- , NH_4^+ og PO_4^{3-} for ikke at glemme tilførslen af organisk stof til bunden plus de mange modelinput, som er listet i Tabel 2.2. I forrige kapitel tilpassede vi modellen til forholdene i Århus Bugt på et meget stort datasæt fra 1990-91. I dette kapitel har vi så brugt modellen for perioden 1990-99 til bl.a. at beregne næringsstofudvekslingen mellem havbunden og bundvandet, procesrater som fx. denitrifikationen eller udtrykt vore forventninger til iltvind og svovlbrinteudslip. Med andre ord, vi er istand til at kvantificere en lang række parametre, som ikke blev målt i 90'erne, men som alene kan beregnes, fordi vi tror på, at modellen ud fra de givne inputparametre er istand til at levere troværdige resultater. På den anden side betyder det også, at hvis vi ændrer på nogle af inputparametrene til modellen, vil det påvirke resultatet af modellens beregninger i større eller mindre grad, men det er en anden historie, som vi vender tilbage til i næste kapitel.

Her koncentrerer vi os om de parametre, der i perioden 1990-99 indgår som input til modellen (Figur 3.2–3.7) og de data, som modelberegningerne resulterer i (Figur 3.9, 3.11, 3.13–3.16 og 3.18–3.23). Perioden kan udmærket forlænges ind i det 21'ende århundrede. Under forudsætning af at input til modellen for perioden 2000-2009 er identisk med input for perioden 1990-99, beregner modellen nøjagtig de samme output for de to på hinanden følgende tiårige perioder. Med andre ord, output fra modellen fx. den 25.5.96 vil være identisk med output den 25.5.06 og for øvrigt også den 25.5.16 osv., hvis modellen ellers afvikles over flere tiårige perioder.

Hvis vi antager, at miljø- og klimaforholdene omkring Århus Bugt ikke ændrer sig over de kommende år, så fortsætter det kendte variationsmønster fra 1990-99 uforandret for både temperaturen, den organiske belastning af havbunden samt ilt- og næringsstofkoncentrationerne i bundvandet. Under forudsætning af at miljøforholdene i Århus Bugt ikke ændrer sig, kan vi kan altså komme med en god prognose for fremtidige sedimentprocesser i Århus Bugt, som jo vil ligne processerne i 90'erne. Denne prognose eller fremskrivning af sedimentprocesserne i Århus Bugt kan vi så efterfølgende bruge til at sammenligne med andre modelberegninger, hvor vi bevidst ændrer på en eller flere inputparametre. På den måde har vi så at sige ved hjælp af beregningerne i dette kapitel skaffet os en reference til modelberegninger, hvor vi bevidst ændrer input til modellen. Det er grunden til, at vi kalder de input til modellen, der er beskrevet i dette afsnit, og de modelberegninger, der er resultatet heraf, for et *referencescenarium*.

[Tom side]