

Okkerdannelse og vandløbsforurening i Danmark

Av Kjeld Rasmussen
Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole
København

I Danmark optræder okkerproblemer navnlig i den vestlige del af landet, nærmere betegnet i Vest- og Nordjyllands sandede egne. Her viser de sig ikke blot i form af tilstoppede drænrør, men også ved, at mange vandløb har et temmelig højt indhold af opløst ferrojern, Fe^{++} og af udfældet ferrihydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, okker. Mængderne heraf er ofte steget som følge af afvanding til skade for vandløbenes fauna og flora.

På denne baggrund har Ringkøbing Amt i årene 1976–1978 med støtte fra Miljøstyrelsen gennemført undersøgelser i Skjernåsystemet. Herom foreligger en betænkning med bilag (Ringkøbing Amdsråd 1978).

Endnu mere omfattende undersøgelser og kortlægninger er udført af Miljøstyrelsen i samarbejde med Landbrugsministeriet i årene 1981–1984 (Miljøstyrelsen 1984). Begge undersøgelser er udført under medvirken af Danmarks Geologiske Undersøgelse, Det Danske Hedeselskab m.fl. institutioner samt enkeltpersoner, heriblandt, i en mere passiv rolle, nærværende forfatter. Den følgende redegørelse er navnlig baseret på disse undersøgelser. Men først skal den geokemiske baggrund for okkerproblemerne kort omtales.

Den geokemiske udvikling i Øst- og Vestdanmark

I den sydlige del af Østjylland og på de Østdanske øer består overfladelagene af

lerede, ofte kalkholdige moræner fra sidste istid. Her findes grundvandet ofte under lag, som endnu er kalkholdige og her er jernets mobilitet gennemgående ringe. Den typiske grundvandsaflejring er kildekalk.

Anderledes forholder det sig i de sandede områder i Jylland. Her består det geologiske udgangsmateriale dels af stærkt forvitrede og udvaskede aflejringer fra næstsistid, dels af sandede moræner eller smeltevandssand fra sidste istid. Disse udgangsmaterialer har ringe stødpudeegenskaber og forsurets derfor let, hvortil kommer, at de findes i områder med et efter danske forhold stort nedbørsoverskud. De geologiske forhold har mange steder medført, at landskaberne er stærkt udjævnet således, at grundvandet findes i ringe dybde. Det er derfor ofte svagt surt. Under disse forhold opløses $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lettere under dannelse af Fe^{+++} og navnlig reduceres det lettere i iltfattigt miljø under dannelse af opløst ferrojern, Fe^{++} . Grundvandet indeholder ofte omkring 2 mg opløst jern, Fe^{++} , pr. liter (Ringkøbing Amdsråd 1978). I disse egne er jernet således langt mere mobilt. Den typiske grundvandsdannelse er myremalm.

Dannelse og ophobning af pyrit og siderit

Hvor vandløb passerer sumpede områder kan suspenderet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bund-

fældes, og i fravær af ilt (oxygen) kan det reduceres, så indholdet af opløst Fe^{++} øges. Dette Fe^{++} kan på stedet udfældes som enten ferrokarbonat (siderit, FeCO_3) eller som et ferrosulfid, FeS eller FeS_2 , pyrit. Her gælder, at jernsulfiderne, og navnlig pyrit, FeS_2 , har et større stabilitetsområde end siderit. Pyrit vil derfor dannes, hvor der sammen med jern findes svovlbrinte, H_2S , og det vil typisk være tilfældet, hvor sulfat, SO_4^{--} , er til stede, idet SO_4^{--} under iltfrie forhold kan reduceres mikrobielt til H_2S . SO_4^{--} findes i rigelige mængder i havvand, og i overensstemmelse hermed kan der dannes pyrit i deltaområder, mens der opstrøms kan dannes siderit (Postma 1982). Det er velkendt, at netop brakvandssedimenter kan være rige på pyrit (Rasmussen 1961), men lejlighedsvis kan høje pyritkoncentrationer også findes i ferskvandsdannelser (Jakobsen 1984). I disse tilfælde drejer det sig om lokaliteter, hvor grundvandet på grund af særlige forhold har været rigt på SO_4^{--} . Men som det senere vil fremgå, findes pyrit i små koncentrationer udbredt i de jyske lavbundslande.

Iltning af pyrit og siderit

Både pyrit og siderit er tungtopløselige. Under iltfrie forhold kan de derfor gradvis ophobes i sedimenterne. Men de er ustabile, når de udsættes for iltning således, som det sker, når de jordlag, hvori de findes, afvandes, så luften får adgang.

Ved iltning af siderit opstår som slutprodukter kulsyre (carbondioxid, CO_2), der kan afgives til atmosfæren, og Fe^{+++} , der kan udfældes som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i jorden, idet iltningen ikke medfører, at der dannes stærke syrer, som kan holde Fe^{+++} opløst. Selv om man næppe kan

garantere, at siderit under alle forhold er uskadeligt, må det anses for langt mindre farligt end pyrit. Derfor, og fordi pyrit optræder hyppigst, skal kun pyrit behandles i det følgende.

Ved iltning af pyrit dannes svovlsyre og jernsulfater, der er opløselige under de sure forhold, som herved kan opstå. I surt miljø foregår denne iltning gennem flere delprocesser, der næppe er fuldstændig kendt, men som omfatter dels en iltning af pyritsvovlet til svovlsyre, H_2SO_4 , dels en iltning af pyritjernet til Fe^{+++} . De små pyritkrystallers nedbrydning og iltning foregår hurtigst under medvirken af opløst Fe^{+++} , der tjener som iltningmiddel. Dette Fe^{+++} kan stamme fra allerede iltet pyrit og holdes opløst af den samtidigt dannede svovlsyre. Når Fe^{+++} -ioner ilter pyrit, reduceres de selv til Fe^{++} , men ved sur reaktion og i nærvær af ilt kan specifikke bakterier formidle en hurtig geniltning af Fe^{++} til Fe^{+++} , så processen kan fortsætte. Også pyritsvovlets iltning til svovlsyre kan fremmes af specielle bakterier og igen navnlig i et stærkt surt miljø. Derfor gælder, at selv om iltningen af pyrit primært beror på tilgang af ilt, er den måde, hvorpå iltningen sker, og den hastighed, hvormed den forløber, afhængig af mikrobielle processer og af det stærkt sure miljø, som de pågældende bakterier skaber gennem deres virksomhed (Rasmussen 1961). Hvor disse bakterier har gunstige kår, synes pyritiltningen at kunne foregå så hurtigt som luftfornyelsen i jordens porer tillader (Rasmussen og Willems 1981).

Det sure miljø kan ikke dannes, hvor jorden indeholder et overskud af kalk. I så fald foregår pyritiltningen meget langsomt. Den svovlsyre, der dannes, neutraliseres af kalken og de jernforbindelser, der opstår ved iltningen, udfældes

som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i jorden (Rasmussen og Willems 1981). Der opstår således ikke noget okkerproblem.

Af det foran nævnte fremgår, at i det sure miljø vil opløst ferrijern, Fe^{+++} , reagere med pyrit. Så længe pyrit er til stede, vil de opløste iltningproduktter derfor overvejende bestå af ferrosulfat og svovlsyre. Af et molekyle (120 g) pyrit dannes herved 1 molekyle (2 ækvivalenter) ferrosulfat (FeSO_4) samt 1 molekyle (2 ækvivalenter (= 98 g)) svovlsyre (H_2SO_4). Drænvandet kan herved blive stærkt surt og ferrojernholdigt.

I pyritfrie omgivelser kan dette ferrojern (ferrosulfat) varigt iltes til ferrijern (ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Ved denne iltning forbruges svovlsyre således, at iltningproduktterne fra 1 molekyle pyrit nu kommer til at bestå af $\frac{1}{2}$ molekyle (3 ækvivalenter) ferrisulfat og $\frac{1}{2}$ molekyle (1 ækvivalent) svovlsyre. Men da ferriioner (Fe^{+++}) i modsætning til ferriioner (Fe^{++}) er syrer, omend kun svage, medfører den sidste del af iltningen nok at mængden af svovlsyre halveres, men samtidigt, at den totale syremængde fordobles, så den pr. molekyle (120 g) pyrit kommer til at udgøre 4 ækvivalenter, – en mængde, der kræver 200 g kalk CaCO_3 til neutralisation.

Jernudledning efter iltning af pyrit

Som nævnt vil ferriioner (Fe^{+++}) udfældes som hydroxider (okker) med mindre opløsningen er sur. Hvis ferrosulfatets iltning foregår i jordlag, der er i stand til at neutralisere de sure iltningproduktter, vil de dannede ferriioner derfor i større eller mindre omfang kunne udfældes i jorden. Jordlagenes neutralisationsevne kan være meget forskellig. Et eventuelt kalkindhold vil naturligvis have afgørende betydning, men også kalkfrie jorder kan have stor stødpudeev-

ne, hvis de er rige på ler og humus og herigennem indeholder adsorberede baser, der kan neutralisere syrer. Desuden kan svovlsyre i sådanne jorder afstumpes ved omsætning med aluminiumforbindelser, hvorved aluminiumioner kan bringes i opløsning. Ler- og humusrige jorder skal derfor indeholde forholdsvis meget pyrit – måske 1% eller mere – for at de ved iltning kan blive så stærkt sure (pH 3–4), at større mængder Fe^{+++} kan holdes i opløsning. Men for rent sandede aflejringer kan så lave pH-verdier opstå, blot pyritindholdet er på nogle få promille.

Generelt gælder, at hvor mængden af iltet pyrit er stor i forhold til jordens neutralisationsevne, kan det afstrømmende vand blive så surt, at en større eller mindre mængde ferrijern kan holdes i opløsning således, at det sammen med eventuelt resterende opløst ferrojern kan udledes til et vandløb. Her vil der ske en fortynding og neutralisation af de sure forbindelser, og resterende ferrojern vil efterhånden iltes til ferrijern. I takt hermed vil det udledte jern udfældes som okker. (Jacobsen, Hasholdt, Kristiansen og Sode 1984).

Vandløbsundersøgelser

For at få indblik i okkerforureningens omfang foranledigede Miljøstyrelsen at Danmarks Geologiske Undersøgelser udførte en kemisk undersøgelse af de vigtigste vandløb i de 5 jydsk Amter, hvor okkerproblemerne er aktuelle. De 5 amter dækker ca. 70% af Danmarks areal.

Undersøgelsen omfattede 300 lokaliteter, hvor vandløbskemien blev målt med 3 mdrs. mellemrum over 15 måneder. Den viste (Jacobsen og Kristiansen 1984), at mange af vandløbene var præget af iltningproduktter af pyrit. Jernbe-

lastningen var ofte flere gange højere om vinteren end om sommeren.

Påvirkningen var meget forskellig i de forskellige vandløb og for de forskellige lokaliteter. I nogle nordjydske områder findes kalkholdige kridttidsaflejringer i ringe dybde, og her indskrænkede påvirkningen sig oftest til et forhøjet indhold af SO_4^{--} , idet vandløbenes høje alkalinitet bevirker at opløst jern udfældes. I andre egne fandtes forhøjede indhold af opløst jern, dog oftest under 2 mg/l. Men i nogle tilfælde fandtes over 10 mg/l. I så tilfælde havde vandløbet i regelen sur reaktion med $\text{pH} \approx 5$.

Jordbundsundersøgelser og -kortlægning

For endvidere at få viden om udbredelsen og beliggenheden af de jorder, hvor pyrittiltning kan medføre jernudledning og okkerdannelse, blev der af Landbrugsministeriets 6' kontor, arealdatakontoret, gennemført en omfattende kartering. (Madsen, Jensen, Jacobsen og Platou, 1984). Den omfattede de 5 amters vådbundsarealer, ialt ca. 600.000 ha. Inden for dette område undersøgtes ca. 14.000 jordprøver, udtaget under grundvandspejlet fra 8.000 profiler.

For kalkfrie prøver bestod undersøgelsen i, at prøverne podedes med en ekstrakt af en pyritholdig jord og henstilledes til iltning i fugtig tilstand i indtil 16 uger. Herunder målttes pH med bestemte mellemrum. Hvis pH i henstandstiden faldt til < 3 , betegnedes prøven som stærkt forsuret. Faldt pH med mere end 1 enhed, men kun til en værdi mellem 3 og 4, klassificeres jorden som forsuret. Resten af de kalkfrie prøver klassificeredes som ikke forsurede.

I kalkholdige jordprøver forvitrer pyrit for langsomt til, at denne metode kan an-

vendes. Sådanne prøver blev klassificeret på grundlag af røntgenografiske og kemiske analyser.

På grundlag af denne undersøgelse opdeltet lavbundsarealerne i fire klasser efter den hyppighed, hvormed profiler forekom, der indeholdt materialer, som ved iltning blev stærkt forsurede. I klasserne I, II og III udgjorde disse profiler henholdsvis $> 50\%$, $20-50\%$ og $< 20\%$. I klasse IV fandtes de praktisk talt ikke. Der fandtes ca. 150.000 ha i klasse I, ca. 59.000 ha i klasse II, ca. 86.000 ha i klasse III og ca. 265.000 ha i klasse IV.

Det har overrasket undertegnede, at pyritholdige jordlag forekommer så udbredt i jordlag, der ikke har været udsat for marin påvirkning og hvor H_2S -dannelsen derfor kunne ventes at være sparsom. Det må da også oplyses, at kvantitative analyser af et stort antal prøver viste, at en stor del af de stærkt forsurede prøver før iltningen indeholdt $< 0,5\%$ pyrit. Mange af dem bestod overvejende af sand med ringe bufferkapacitet.

Skader på vandløbenes dyreliv

Undersøgelser, som blev iværksat af miljøstyrelsen, viste, at lavt pH og et indhold af opløst jern kan skade vandløbenes invertebratfauna (Skriver 1984) og i sammenheng hermed fødegrundlaget for fisk (Dannisøe, Fredriksen, Jensen, Lindgaard og Nissen 1984). Fiskene skades også direkte. For ørreder kan skadevirkningen vise sig, når pH falder til værdier under ca. 6 og Fe^{++} -koncentrationen overstiger ca. 0,5 mg/l. (Geertz-Hansen, Nielsen og Rasmussen 1984). På denne baggrund er det vel motiveret, at miljøstyrelsen også iværksatte forsøg med rensning af jernholdigt drænvand.

Rensning af drænvand

Som nævnt kan drænvand fra pyritholdige jordlag indeholde opløst Fe^{+++} og Fe^{++} . Fe^{+++} udfældes i vandløbene, idet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ er tungtopløseligt ved blot svagt sur reaktion. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ er lettere opløseligt. Fe^{++} må derfor iltes, før det kan udfældes. Iltning- og udfældningsprocesserne bør foregå på en sådan måde, at det udfældede $\text{Fe}(\text{OH})_3$ holdes tilbage i sedimentationsbassin'er, idet okkersedimenter i vandløb forringer fiskeægs muligheder for at klækkes.

I et sådant rensningsanlæg kan Fe^{+++} i surt drænvand let udældes ved tilsætning af CaCO_3 i form af jordbrugskalk, der er billig. Derimod er det ofte svært at få opløst Fe^{++} iltet, så også det kan udfældes. Selv om der er rigeligt ilt til stede, går den rent kemiske iltning af Fe^{++} langsomt og trægt, med mindre pH er over 7. Så højt pH kan ikke opnås med almindelig jordbrugskalk, idet udfældede jernforbindelser på kalkpartiklens overflade vil nedsætte kalkens reaktionsevne. Derimod kan en hurtig og fullstændig iltning og udfældning fås ved tilsætning af hydratkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (Christensen og Olesen 1984).

Det er velkendt, at en hurtig iltning af Fe^{++} kan formidles af specifikke bakterier. De mest effektive, *Thiobacillus ferrooxydans*, er autotrofe og acidophile med pH-optimum 2,5–4. Men så lave pH-værdier træffes sjældent i drænvand. Andre bakterier kan være virksomme ved højere pH-værdier, men deres effektivitet er væsentlig mindre. Hertil kommer, at den mikrobielle oxidation af Fe^{++} går langsomt ved lave temperaturer d.v.s. om vinteren, netop når drænvandsmængderne er størst. I overensstemmelse med disse forhold gik tidligere danske erfaringer – bl.a. fra forsøg med rensning af

jernholdigt, stærkt surt afløbsvand fra brunkullejet i Havnstrup (Jacobsen 1977) og jernholdigt drænvand i Skjernådeltæet (Ringkøbing Amtsråd 1978 a) – ud på, at den mest sikre metode til rensning af jernholdigt drænvand er tilsætning af hydratkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, til $\text{pH} > 7$.

De forsøg, der blev udført i forbindelse med okkerkortlægningen, bekræftede stort set disse erfaringer. Men de viste tillige, at en ret god rensning kan opnås, når drænvandet bringes i kontakt med materialer, hvis overflade er belagt med jerniltende bakterier. (Sode, Jacobsen og Nielsen 1984). Dette gøres bedst ved at lade vandet strømme gennem en roterende tromle, som er delvis fyldt med plastkugler, en såkaldt biokontaktor. Også grøde og anden vegetation i vandløbene kan bevirke en hurtigere iltning (Olesen, Larsen og Hansen 1979). I følge Jakobsen (1984) kan iltningen herved foregå 10^4 – 10^5 gange hurtigere end i et rent kemisk miljø ved samme pH. – men stadig meget langsommere end i surt miljø under medvirken af *Thiobacillus ferrooxydans*.

Endnu en type forsøg på rensning af drænvand må omtales. Den går ud på at tilføre de pyritholdige jordlag et overskud af jordbrugskalk samtidig med, eller forud for, dræningen. Herved skulle neutralisations- og udfældningsprocesserne kunne foregå i de iltede jordlag.

Teoretisk set er metoden brugbar, og lysimeterforsøg (Rasmussen og Willems 1981) har vist, at drænvandet fra en blanding af pyritholdig brunkulsklæg og kalk var neutralt og jernfrit og i hovedsagen kun indeholdt opløst gips. Samtidig foregik iltningen af pyrit meget langsommere end i en tilsvarende kalkfri klæg, og dette må have medført, at porerne i den pyritholdige jord til stadighed har indeholdt ilt således, at pyritjernet kunne iltes og

udfældes som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i den kalkholdige jord.

Metoden blev afprøvet under markforhold, både i forbindelse med Skjernåundersøgelsen og miljøstyrelsens undersøgelser (Grant og Olesen 1984), idet jordbrugskalk blev nedfræset eller nedpløjet til størst mulig dybde.

Resultaterne af disse forsøg har hidtil ikke svaret til forventningerne. Drænvandets pH er nok steget, men det indeholder stadig opløst Fe^{++} . Forklaringen er formentlig, at det ikke er praktisk muligt at nedbringe kalken tilstrækkeligt dybt og at blande den tilstrækkelig godt med jorden. I kalkfri partier af en sådan behandlet jord vil pyritiltningen fortsat foregå så hurtigt, at jordlagets porer tømmes for ilt således, at Fe^{++} fra forvitret pyrit kan undgå iltning og udfælding.

Sammenfatning og konklusion

De refererede undersøgelser har vist, at Vest- og Nordjyllands lavbundsområder omfatter store arealer, hvor pyritholdige jordlag forekommer under grundvandspejlet. Disse pyritforekomster udgør en latent fare for vandløbenes tilstand. Hvis de pågældende jordlag afvandes og herved udsættes for luftens ilt vil de afgive drænvand, der kan skade vandløbenes dyreliv så vel som nedenfor liggende dambrug. En fuldstændig rensning af drænvandet er mulig ved anlæg af udfældningsbassin'er og tilsætning af hydratkalk, men metoden er dyr.

Her over for står de erhvervs- og samfundsøkonomiske tab, det vil medføre at opgive dræning af disse arealer. Det er nu lovgivernes sag at afgøre, hvordan disse problemer skal løses og at fastsætte de bestemmelser, der fremtidigt skal gælde vedrørende afvanding af pyritholdige jorder.

SUMMARY

Ockre pollution in Danish water courses

The main part of Jutland is covered by sandy, often strongly weathered and leached soils. Here soil iron is more soluble and more subject to transportation than in the clayey and calcareous soils of East Denmark. Accordingly, iron compounds, such as pyrite, FeS_2 , have often been formed below ground water level in low lying areas. Investigations carried out by the Ministry of Agriculture have shown that of the total lowland area concerned, about 6000 sq.km, more than one third consists of soils where pyrite may be found in depths less than 150 cm. In most places the pyrite amounts to less than 0,5%, but in brackish water sediments – and also in some bogs – several per cent FeS_2 may occur.

When pyrite containing soil layers are drained, pyrite will oxidize under formation of H_2SO_4 and FeSO_4 . Out of contact with pyrite, Fe^{++} can be oxidized to Fe^{+++} , which may remain dissolved where pyrite oxidation results in low pH-values. Drain water may therefore carry Fe^{++} and Fe^{+++} to recipients. Here remaining Fe^{++} will undergo oxidation to Fe^{+++} and be precipitated as $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ockre. In this way water courses will be polluted and their flora and fauna injured.

On this background the Ministry of the Environment has carried out comprehensive investigations with the purpose to find cheap and easy methods to clean drainage water for dissolved iron. Fe^{+++} is easily precipitated by addition of CaCO_3 , but the slow oxidation of dissolved Fe^{++} is a critical point. This oxidation may proceed microbiologically as well as in a pure chemical way. The microbiological oxidation of Fe^{++} will be slow, especially at low temperatures. A

fast chemical oxidation can only be achieved at pH-values > 7. In practice that means that the drain water must be treated with a surplus of burned lime, Ca(OH)₂. This is a rather costly procedure. If it must be applied, many drainage projects may be given up as unprofitable.

These problems are now considered by the Danish parliament.

LITTERATUR

- Christensen, L. B. og S. E. Olesen (1984). Forsøg med okkerrensning ved landbrugsmæssige dræninger. Bilag 3 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 186 p.
- Dannisøe, J., N. Fredriksen, E. R. Jensen, C. Lindegaard og E. Nissen (1984). Fødegrundlagets betydning for produktionen af ørred (*Salmo trutta* L.) i okkerbelastede vandløb. Bilag 17 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 116 p.
- Geertz-Hansen, P., G. Nielsen og G. Rasmussen (1984). Fiskeribiologiske okkerundersøgelser. Bilag 8 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 169 p samt bilag.
- Grant, R. O., og S. E. Olesen (1984). Forsøg med dybdekalkning i Skjern enge med henblik på fastlægning eller udfældning af jernforbindelser i jorden og afvandingskanalerne. Bilag 4 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 84 p.
- Jacobsen J. (1977) Vandets kemiske forhold i Havnstrupejet. Delprojekt 3. Bilag til betænkning II. Ringkøbing Amtsråd, 1978.
- Jacobsen, J., B. Hasholt, H. Kristiansen og A. Sode (1984). Jernforbindelsers omsætning og bundfældning i vandløb. Bilag 12 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen.
- Jacobsen, J. og H. Kristiansen (1984). Okkerkortlægning. Kemisk vandløbsundersøgelse til belysning af konsekvenser ved okkerudvaskning i forbindelse med afvanding og dræning. Bilag 2 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 71 p samt bilag.
- Jacobsen, Bj. H. (1984). En beskrivelse og tolkning af nogle sedimentkemiske forhold i en række forskellige lavbundsområder vest for hovedstilstandslinien. – Bilag 20 til okkerrederegørelsen. Miljøstyrelsen. 130 p.
- Madsen, H. B., N. H. Jensen, B. H. Jakobsen og S. W. Platou (1984). Potentielt svovlsure jorder i Nordjyllands, Viborg, Ringkøbing, Ribe og Sønderjyllands amtskommuner. Bilag 1 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 49 p.
- Miljøstyrelsen (1984). Redegørelse om den 3-årige forsøgsordning til nedbringelse af okkergener i vandløb. Miljøstyrelsen. 181 p.
- Olesen, S. E., V. Larsen og K. O. Hansen (1979). Forsøg med rensning af vand for indhold af jern. Beretning nr. 22, Det danske Hedeselskab. 84 p.
- Postma, D. (1982). Pyrite and Siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. Journ. Sci.* 282 (1982): 1/ 51-83.
- Rasmussen, Kj. (1961). Uorganiske svovlforbindelsers omsætninger i jordbunden. Disp. DSR-forlag. Kbh. 1961. 176 p.
- Rasmussen, Kj. og M. Willems (1981). Pyrite oxidation and leaching in excavated lignite soil. *Acta Agr. Scand.* 31 (1981) i 107-15.
- Ringkøbing Amtsråd (1978). Betænkning II. Afgivet af teknikergruppen tilknyttet det af Ringkøbing Amtsråd nedsatte udvalg vedrørende forureningsproblemerne omkring Ringkøbing Fjord – Skjernå Systemet. Ringkøbing Amtsråd 1978.
- Ringkøbing Amtsråd 1978a. Projekt III: Forsøg med okkersedimentering i vand fra Sydlige Parallellkanal. Projekt II: Forsøg med kalkning af vand fra pumpekanal, pumpestation M, Skjernådal. Delprojekt 3: Vandets kemiske forhold i Havnstrupejet. – Bilag til Betænkning II, Ringkøbing Amtsråd 1978.
- Skriver, J. (1984). Okkers indvirkning på invertebratfaunaens forekomst og mængde i midt- og vestjyske hedeslettevandløb. Bilag 9 til okkerrederegørelsen, Miljøstyrelsen. 66 p samt bilag.
- Sode, A., J. Jacobsen og S. Nielsen (1984). Biotromleforsøg. Rensning af jernholdigt afløbsvand med lavt pH. Bilag 5 til okkerrederegørelsen. Miljøstyrelsen.