

SULFATAKKUMULERING I SUR SPHAGNUM-TORV

Sulphate accumulation in acid Sphagnum peat

Av M. Ødelien¹ og A. R. Selmer-Olsen²

I forbindelse med undersøkelser av avrenningsvann fra Åsmyra og Thirudmosan i Ås høsten 1976 ble det både da og våren 1977 tatt torvprøver fra relevante deler av begge myrarealer. Hovedformålet var å undersøke svovelinnholdet og visse sider av svovelhusholdningen i torvmassene.

Åsmyra er mer eller mindre inngående undersøkt og beskrevet av flere, særlig for lengre tid siden (7, 6). Torvprøvene til våre undersøkelser ble tatt i den nordvestre delen av myra, som har avrenning til Østbybekken. Dette delarealet er i korthet karakterisert i en tidligere publikasjon om avrenningsvannet (14). Torvprofilen består av *Sphagnum*-torv til større dybde enn analyseprøvene ble tatt. De djupeste torvlag, som er dannet i et tjern, har liten interesse her. Et randbelte på en side av delarealet har tilsig fra et område med morenemateriale og har noe bedre torv kvalitet enn ellers. For vel hundre år siden ble det til en viss grad sørget for vannavløp fra Åsmyra ved åpne grøfter og noen større kanaler. Det aktuelle areal har nå eldre skogbestand av furu med bjørk iblant og noe gran der torvkvaliteten er best. Det er ingen avrenning i de forholdsvis grunne grøfter innen det relevante areal i perioder med lite nedbør den årstid marken er snøbar.

Thirudmosan har også mektige lag av *Sphagnum*-torv, visstnok for det meste med et tynt underlag av mine-

ralsk løsmateriale, men noen steder direkte på fjell (6). Myra er praktisk talt skogbar. Innen et større areal av Thirudmosan ble det i sin tid avvirket store mengder torvstrø. Torvprøvene ble tatt innen dette delarealet, lengst øst, øverst ved avløpsbekken. Det var litt avrenning fra Thirudmosan også mot slutten av tørkeperioden i 1976.

MATERIALE OG METODER

Torvprøver ble tatt fra 2 steder på Åsmyra og ett sted på Thirudmosan 13. november 1976 og like mange steder 5. mai 1977. Prøvene ble uttatt med kammerbor i forskjellige nivåer ned til ca. 190 cm, slik tab. 1 viser.

Om de *kjemiske analyser* innskrenker vi oss til noen kortfattede opplysninger for *torv*. *pH* er målt i suspensjon av 1 volumdel torv og 2 volumdel vann. *Tot.-N* er bestemt etter Kjeldahls metode, *nitrat-N* kolorimetrisk i vannekstrakt etter reduksjon til nitritt og påfølgende tilsetning av sulfanilamid og naftylethylendiamid. *Ca*, *Mg*, *Na* og *K*: I askeoppløsninger ved hjelp av atomabsorpsjonsspektrometri og flammefotometri. *Tot.-S*: Ved å oksydere alle svovelforbindelser til sulfat og bestemme dette turbidimetrisk etter tilsetning av bariumklorid. *Sulfat-S*: Ekstraksjon med 0,1 N saltsyre, filtrering og turbidimetrisk sulfatbestemmelse. Sulfat-S er også bestemt i vannkstrakter etter surgjøring med saltsyre. Fargede ekstrakter gjør ofte resultat-

1) Institutt for jordkultur, 1432 Ås-NLH

2) Kjemisk analyselaboratorium, 1432 Ås-NLH

ne mindre sikre. *Klorid*: Bestemt i vannekstrakt etter en kolorimetrisk metode grunnet på at Fe^{3+} danner en farget forbindelse med SCN^- , som frigjøres av klorid i ekvivalente mengder fra $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Korreksjon for eventuell farge på ekstraktene.

Laboratorieforsøk: Anaerob lagring av torvprøver under vann i glass med skrukork. Sulfat bestemt i filtrat av torvposjoner fra oppbevaringsglasset

etter tilsetning av saltsyre til 0,1 N. Analysetallene er beheftet med betydelig usikkerhet på grunn av filtratenes egenfarge. *Aerob lagring*: I åpne skåler med fukting av prøvene med destillert vann av og til. Sulfatekstraksjon med 0,1 N saltsyre.

RESULTATER OG DISKUSJON

Tab. 1 viser resultatene av de kjemiske torvanalyser.

Tab. 1. Analyser av prøver fra 6 torvprofiler. N som g/100 g andre stoffer mg/100 g tørrstoff.

	Dybde	N	Tot.-S	SO ₄ -S	Cl	Ca	Mg	Na	pH
Asmyra I, november 1976	0—10	1,33	130	5,7	6,2	220	51	13	3,75
	10—25	0,79	110	7,1	46	93	46	23	3,35
	25—50	0,47	100	6,2	37	37	66	14	3,4
	50—75	0,47	110	6,6	35	62	64	14	3,5
	75—100	0,54	54	7,1	20	44	49	20	3,75
	120—160	0,38	23	7,3	24	52	58	38	4,1
Asmyra II, november 1976	0—10	1,60	110	5,4	40	240	43	14	3,4
	10—25	1,21	170	5,9	47	100	—	—	3,3
	25—50	0,86	210	10	40	170	46	20	3,5
	50—75	1,33	190	11	44	220	38	14	3,75
	75—100	1,24	250	11	75	1300	—	—	4,1
	100—160	1,46	360	6,8	48	1600	62	20	5,3
Thirud- mosan I, november 1976	0—10	0,74	100	7,7	26	140	76	21	3,5
	10—25	0,65	93	9,3	33	72	79	21	3,5
	25—50	0,59	73	6,6	48	69	74	21	3,7
	50—75	0,53	52	7,3	35	63	67	21	3,9
	75—100	0,36	55	7,7	32	71	75	27	4,1
	100—160	0,45	15	7,2	32	100	99	34	4,2
Asmyra III, mai 1977	0—10	0,91	130	2,7	20	220	30	8	3,8
	10—25	0,88	130	3,2	20	230	29	12	3,4
	25—50	0,71	150	5,1	18	180	39	12	3,6
	50—75	0,57	140	7,1	16	150	42	12	3,6
	75—100	0,55	93	7,2	16	95	57	19	3,7
	100—160	0,60	61	6,0	21	120	71	22	4,05
Asmyra IV mai 1977	0—10	1,49	130	2,7	23	300	51	7	4,0
	10—25	—	110	4,1	—	—	61	—	3,45
	25—50	0,65	150	6,2	—	—	65	—	3,45
	50—75	0,59	100	6,5	—	—	44	—	3,45
	75—100	0,66	110	6,4	21	58	45	22	3,75
	100—160	0,51	76	7,0	35	51	51	42	4,05
Thirud- mosan II mai 1977	0—10	0,94	160	6,9	11	110	78	18	3,6
	10—25	0,72	120	7,4	22	68	78	20	3,8
	25—50	0,61	69	8,4	32	58	60	20	4,0
	50—75	0,54	30	8,1	28	54	63	23	4,05
	75—100	0,50	50	7,5	25	59	69	26	4,2
	100—160	0,42	32	7,6	22	85	91	31	4,3
160—190	0,53	65	6,4	27	170	110	31	4,4	

Tab. 1 kan suppleres med noen summariske opplysninger om torvprøvenes humifiseringsgrad (H) etter v. Post, askeprosent og jerninnhold:

Dybde, cm	Åsmyra			Thirudmosan I	
	0—10	10—75	75—150	0—10	10—160
I H	3	2 ell. 2—3		2 ell. 2—3	
II "	3	2 ell. 2—3	3		
I Aske %	4,4	1,4 — 0,7		1,3	0,7—0,9
II " "	3,2	1,5—1,0	4,2—4,5		
I-IV Fe mg/100g	100—150	120 —25		110	— 28

Tab. 1 og de supplerende opplysninger karakteriserer torva i profilene Åsmyra I og Thirudmosan som lite humifisert, meget askefattig, nitrogenfattig og meget sterkt sur. Denne karakteristikk høver også for Åsmyra III og IV. Åsmyra II representerer arealet med noe bedre torvkvalitet, særlig nedover fra ca. 75 cm under overflaten. Mengdeforholdet mellom Ca og Mg og det relativt store innhold av Cl og Na illustrerer torvas ombrogene karakter. Det kan nevnes at Na-innholdet i vannekstrakt stort sett var atskillig mindre enn i syreekstrakt.

Bortsett fra Åsmyra II, som står i en særstilling, er det totale svovelinnhold

lite selv for *Sphagnum-torv*. Tallene for sulfatinnholdet viser forholdsvis liten forskjell både mellom profilene og i ulike lag innen det enkelte profil med unntak for de øverste lag på Åsmyra om våren.

For å kunne gjøre et overslag over det absolutte innhold av tot.-S og sulfat-S regner vi for alle prøver med 80 g tørrstoff pr. l torv i naturlig lagring (6). Ved denne forenkling viser nok de beregnede tall noe mindre forskjell mellom profilene enn den faktisk er.

Tabellene nedenfor angir innholdet av total-S og sulfat-S pr. dekar ned til ca. 160 cm:

	Åsmyra				Thirudmosan	
	II	II	III	IV	I	II
Total-S, kg	90	330	130	150	70	90
SO ₄ -S, kg	9	11	9	10	10	12

Innholdet av sulfat-S er ikke større enn det kan være i et 20—25 cm's kultursjikt av dyrket jord etter sterk eller meget sterk gjødsling med svovelrik kunstgjødsel, i humid klima bare for en kortere tid. Sulfatinnholdet i torvmassene på de to myrene står imidlertid i en ganske annen stilling, fordi det forekommer i et ekstremt surt miljø. Sulfatets egenbetydning som sur komponent blir klar hvis en fester seg ved at innholdet av sulfat-S i de 6 torvprofilene etter tallene i tab. 1 svarer til ca. 28—34 kg konsentrert svovelsyre pr. dekar ned til ca. 160 cm og til ca. 28—37 kg ned til ca. 190 cm i 3 av dem. Etter middeltall for svovelinnholdet i nedbørene i området i 1972—75 (1) er mengdene av samme størrelsesorden som i nedbørene i løpet av 10—15 år. Egentlig er vel innholdet i torvmassene noe større enn analysene viser, fordi ikke hele sulfatmengden kommer

med ved en enkelt ekstraksjon.

Til jamføring kan det nevnes at det korresponderende kloridinnhold uttrykt som konsentrert saltsyre er større enn svovelsyreinnholdet angitt i vekt, men mindre enn dette beregnet på ekvivalentbasis. Nitrat er bare påvist som spor.

Analysesjettene for torvprøvene fra Åsmyra høsten 1976 og våren 1977 er ikke uten videre jamførbare, fordi de ikke er tatt på samme sted. Som en kunne vente, synes sulfatinnholdet i de øvre torvlagene på Åsmyra å være mindre om våren enn den foregående høst. Det kan skyldes at tilføringen av svovel fra atmosfæren har vært mindre enn utvaskingen fra november til mai. Noen tilsvarende forskjell i de djupere torvlag er ikke merkbar. På Thirudmosan er analysesjettene for høst- og vårprøvene mer sammenlignbare, da prøvene er tatt på praktisk talt samme

sted. Her er det i det hele tatt ingen tegn til mindre sulfatinnhold om våren enn om høsten. Myra er ugrøftet og vannstanden permanent høy.

Kloridinnholdet i torva må åpenbart ha minket fra november til mai på begge myrene, mest i de øvre torvlag.

Analysetallene viser ingen tegn til sulfatreduksjon i torvmassene fra november til mai. Mikrobiologisk sulfatreduksjon foregår som kjent bare i strengt anaerobt miljø. Grunnbetingelser for prosessen er ellers at det finnes sulfatreducerende bakterier og lettere nedbrytbare organiske forbindelser, som er tjenlige til å underholde bakterienes anaerobe respirasjon. En rekke faktorer kan sinke eller øke reaksjonshastigheten mer eller mindre: Forsyningen med lett destruerbare organiske forbindelser, pH, temperatur, forekomst og mengde av nitrat, Mn (IV) og Fe(III) m.m. (3, 4, 5, 8, 10).

Det optimale pH-intervall for sulfatreducerende bakterier ligger omkring nøytralpunktet, nøyere angitt til 5,9—9,0 (8) eller 6,5—8,5 (5).

I storparten av torvmassene på Åsmyra og Thirudmosan må miljøet antas å være strengt anaerobt. Hovedårsaken til manglende eller minimal sulfatreduksjon måtte antas å være det sterkt sure miljø og den låge temperatur om vinteren. For å prøve surhetsgradens betydning ved gunstigere temperatur ble det gjort et enkelt lagringsforsøk i laboratoriet. Til forsøket ble det brukt torv fra Åsmyra, tatt 25—30 cm under overflaten. Forsøket ble utført med 22,3 g torvtørrestoff i 660 ml vann pr. kar, med 4 forskjellige pH-trinn og både uten og med tilsetning av Na_2SO_4 . Tab. 2 viser forsøksplanen i detaljer, pH og innholdet av $\text{SO}_4\text{-S}$ i torvprøvene ved start og etter 1 og 6 måneder.

Tab. 2. Anaerob lagring av torv. Mengder i mg/100 g tørrstoff.

	Tilsatt		pH			$\text{SO}_4\text{-S}$		
	CaO	$\text{SO}_4\text{-S}$	Start	1 mnd.	6 mndr.	Start	1 mnd.	6 mndr.
a	0	0	3,35	3,25	3,4	7	40	9
b	0	50	3,2	3,35	3,5	57	81	85
c	2 310	0	4,8	4,5	4,7	7	28	6
d	2 810	50	4,4	4,9	4,8	57	41	52
e	4 490	0	8,0	5,8	5,9	7	25	30
f	4 490	50	6,1	5,8	5,7	57	34	27
g	5 620	0	9,8	6,6	6,8	7	24	18
h	5 620	50	9,3	6,5	7,0	57	27	22

Fargede filtrater gjør tallene for $\text{SO}_4\text{-S}$ i tab. 2 usikre. Etter 1 måned ligger de nokså sikkert altfor høyt. De avtar imidlertid entydig med stigende pH både uten og med sulfattilsetning. De tilsvarende tall etter 6 måneder viser ingen eller minimal sulfatreduksjon i pH-intervallet 3,2—3,5 og sterkt hemmet prosess under pH 4,5—5,0. Lukt av H_2S fra torv i forsøksleddene b og d enkelte ganger de første månedene tyder imidlertid på at en viss sulfatreduksjon har funnet sted også i den

sureste torv. Bestemmelse av total-S i torvprøvene ved starten og avslutningen av forsøket antyder også et lite svoveltap. Den største CaO-mengde har hevet pH nesten til nøytralpunktet. Dette viser seg som ventet å være et gunstig pH-nivå for sulfatreduksjonen. Særlig den største CaO-mengden har trolig også påskyndet nedbrytningen av organisk stoff og kan derved ha økt tilgangen på forbindelser som er effektive energikilder for anaerobe biologiske prosesser.

En merkbar pH-stigning de siste 5 måneder, tydeligst for *g* og *h*, kan bl.a. være en følge av sulfatreduksjon.

Et annet enkelt laboratorieforsøk tok sikte på spørsmålet om det vil foregå *svoveloksydasjon* i torv fra disse pro-

filene under aerobe forhold. Torvprøver fra forskjellige nivåer på Åsmyra I, II og IV ble oppbevart i litt fuktig tilstand i åpne skåler i 87 dager. Tab. 3 viser prøvenes sulfatinnhold og pH ved starten og endringene i lagringstiden.

Tab. 3. Aerob lagring av torv. SO_4 -S, mg/100 g tørrstoff

		SO_4 -S		pH	
		Start	Endring	Start	Endring
Åsmyra I	10—25	7,1	+ 2,4	3,5	0
	25—50	6,2	÷ 0,6	3,5	÷ 0,1
Åsmyra II	25—50	10,3	+ 5,1	3,6	÷ 0,2
	50—75	11,2	+ 4,7	3,75	+ 0,1
	75—100	11,2	+ 4,3	4,9	÷ 0,2
	100—160	6,8	+ 12,1	5,3	+ 0,4
Åsmyra IV	25—50	6,2	÷ 0,8	3,6	÷ 0,2
	50—75	6,5	÷ 0,2	3,6	+ 0,2
	160—190	6,1	÷ 4,3	4,35	÷ 0,05

For prøvene fra profil I og IV viser tab. 3 tendens til nedgang i sulfatinholdet med unntak for prøven fra 10—25 cm i det første profilet. Dette kan tyde på mikrobiologiske *svovelkonsum* ved omsetninger i den meget *svovelfattige* torv. I prøvene fra profil II med større innhold av *tot.-S* har derimot sulfatinholdet tiltatt, og mest i torv fra 100—160 cm, som har størst *svovelinnhold*. Disse prøvene inneholder mer sulfat enn mikroorganismene konsumerer ved nedbrytingen av organisk stoff, og denne fraksjon er oksydert til sulfat.

I slik torv i naturlig lagring spiller sikkert *svoveloksydasjon* en ubetydelig rolle, kanskje med unntak for et lite areal på Åsmyra som grenser til mineraljordområdet. Det store innhold av SO_4^{2+} og også av Cl^- og enkelte andre lett utvaskbare ioner må hovedsakelig være en permanent tilstand. Det beror på sterkt begrenset vannavløp bortsett fra de øverste torvlag, og for sulfatet også på minimal sulfatreduksjon i det sterkt sure miljø. De kortsiktige variasjoner i innholdet av sulfat og andre

aktuelle stoffer, og trenden på lengre sikt er interessante spørsmål, som vi har måttet la ligge.

Tab. 4 er en summarisk oversikt over analyseresultater for prøver av *avrenningsvann* fra de to myrene til forskjellig tid.

Ved stor *avrenning* i oktober—november 1976 var innholdet av sulfat-S i vannet i middel 9,3 mg/l fra Åsmyra og 6,8 mg/l fra Thirudmosan. I mai og november 1977 var det begge steder omkring halvparten. Det er ingen grunn til å tvile på at det store sulfatinholdet i oktober—november 1976 hadde årsakssammenheng med at nedbøren hadde vært 56 % mindre enn normalt de nærmest foregående 6 måneder og 32 % mindre for 18 måneder tilbake. På den annen side er det også sikkert at *avrenningsvannet* fra slike myrer alltid vil ha ganske stort sulfatinnhold. Uttrykt ved pH viser hydrogenionkonsentrasjonen liten variasjon.

Ved grøfting og ved gjentatt grøfting vil sulfatinholdet i *avrenningsvannet*

Tab. 4. Analyser av avrenningsvann, innhold i mg/l.

	September 1976	Oktober—november 1976		Mai 1977		November 1977	
		Middel	Variasjon	Middel	Variasjon	Middel	Variasjon
Åsmyra							
Ant. prøver			4		2		3
pH		3,45	0,1	3,5	0,2	3,7	0,5
SO ₄ -S		9,3	3,6	4,6	0,8	5,3	2,2
Ca		1,8	0,6	1,1	0,2	1,5	0,6
Mg		1,7	0,4	0,6	0,4	0,8	0,2
Cl						6,3	1,0
Na						4,0	0,5
K						0,7	0,6
Thirudmosan							
Ant. prøver	1		4		2		2
pH	5,5	3,7	0,15	3,6	0,2	3,7	0,2
SO ₄ -S	1,8	6,8	2,2	2,7	1,4	2,6	1,6
Ca	4,6	1,3	1,1	0,5	0,1	0,5	0,1
Mg	3,4	1,6	0,4	0,6	0,1	0,6	0,2
Cl						3,5*)	
Na						2,7	0,7
K						0,5	0,2

Bare spor av NO₃-N.

*) 1 prøve.

tilta sterkt den første tid. I motsetning til forholdet ved tilsvarende endringer av vannavløpet fra løsmasser med store mengder akkumulert svovel i organiske

eller/og reduserte uorganiske svovelforbindelser vil dette være en kortvarig tilstand.

KORT SAMMENFATNING

Kjemiske analyser av torv fra Åsmyra og Thirudmosan i Ås i 1976 og 1977 viser betydelig akkumulering av SO₄²⁻ og Cl⁻ i ombrogen, meget askefattig og meget sterkt sur *Sphagnum*-torv (tab. 1). Sulfatinnholdet i torvmassene ned til 1,6—1,9 m er av samme størrelsesorden som svovelinnholdet i nedbøren i 10—15 år, regnet etter undersøkelser innen området i 1972—1975 (1). Hovedårsaken til akkumuleringen er sterkt begrenset vannavløp bortsett fra de øverste torvlag, og minimal sulfatreduksjon i den sterkt sure torv (Tab. 2).

Ved stor avrenning i oktober—november 1976 (med nedbør 330 mm) var innholdet av sulfat-S i vann fra Åsmyra i middel 9,3 mg/l og fra Thirudmosan 6,8 mg/l. I prøver tatt våren og høsten 1977 var innholdet omkring halvparten (Tab. 4). Nedbøren på Ås før oktober 1976 var 56 % mindre enn normalt de siste 6 og 32 % mindre de siste 18 måneder.

* * *

Forfatterne takker for økonomisk støtte fra Norko-fondet.

SUMMARY

Chemical analysis of peat samples from 6 profiles of 2 raised bog areas show considerable accumulation of SO₄²⁻ and Cl⁻ from the atmosphere in

acid *Sphagnum* peat. The calculated total content of SO₄-S down to 1.6—1.9 m is about equal to the average S-content of the precipitation during 10—15

years in the district in question. This accumulation is mainly due to strongly restricted run-off and minimal sulphate reduction in the very acid peat (pH 3.4—3.8).

In a period with heavy rain in late autumn 1976 the sulphate contents of

run-off water from the two areas were 5.4 to 10.8 mg/l, while the corresponding figures the following year were 2.5—5.0 in May and 3.0 to 6.8 in November. The precipitation prior to October 1976 was 56 and 32 percent below average for 6 and 18 months, respectively.

NOEN MERKNADER I TILKNYTNING TIL VÅRE TIDLIGERE ARBEIDER

I flere tidsskriftartikler (11, 12, 13, 14) har forfatterne drøftet noen av de tallrike faktorer som kan ha innvirkning på vannets pH og andre kjemiske egenskaper i bekker, elver, tjern, reguleringsmagasiner og innsjøer. Noen årsaker til variasjonene i vannets sulfatinnhold og pH med tid og sted har vært det sentrale emne. Spørsmålet om humussyrenes virkning på vannets pH under forskjellige forhold har vi ikke gått inn på. Og det kontroversielle spørsmål om sur nedbørs betydning som årsak til at vannet er blitt surere de seinere år, er bare tangert.

Vannets innbyrdes forskjellige surhetsgradsmønstre i de nedre delene av elver i Agder-fylkene og Rogaland må vesentlig bero på ulik sumvirkning av et stort antall faktorer som er knyttet til løsavleiringene og fjellgrunnen, topografiske og hydrologiske forhold, vegetasjonen og menneskenes inngrep i naturen m.m. innen de respektive nedslagsfeltene. Mønstrene kan endres mer eller mindre med skiftende meteorologiske situasjoner (13).

Episoder med sterkt surt vann i avløpene ved stor avrenning skyldes ikke alltid bare surhetsgraden i den nedbøren som er årsak til den store avrenningen. Vi har særlig søkt å feste oppmerksomheten ved virkningene av vekselvis akkumulering og utvasking av svovelforbindelser, bortsett fra akkumulering i snø.

Sulfatakkumulering ved tørravsetning og ved svoveltilføring med mindre regnfall i tørre værperioder den snøbare årstid foregår i mindre eller større grad over alt, men vanlig ikke i store mengder pr. arealenhet og vanlig heller ikke for lengre tid. I slike meteorologiske situasjoner kommer dertil et sterkt varierende sulfatbidrag fra svoveloksydasjon i løsmassene. De største mengder pr. arealenhet kommer fra mer eller mindre lokale forekomster av akkumulert svovel i organiske og reduserte uorganiske forbindelser i løsmassene på myr- og våtmarksarealer, tørrlagt innsjøbunn o.l. steder. Rask oksydasjon av akkumulert svovel kan mobilisere betydelige sulfatmengder, som ved påfølgende utvasking kan gi avrenningsvannet vesentlig større sulfatinnhold enn nedbørens (med eventuell endring ved evapotranspirasjon). Det større sulfatinnhold, oksydasjon av Fe(III) og utfelling av hydratisert jern- og aluminiumoksyd må gjøre sitt til at avrenningsvannet også kan ha atskillig lågere pH enn nedbøren. Hvor mye og hvor langt vann fra slike lokaliteter kan bidra til å prege vannet i avløpene varierer selvsagt med de aktuelle vannmengder og med løsmaterialets og vannets kjemiske egenskaper.

En rekke tilfeller i Norge og naboland, omtalt på trykk eller kjent på annen måte, kan dels med sikkerhet og