

MEDDELELSER

FRA

DET NORSKE MYRSELSKAP

Nr. 6

Desember 1971

69. årg.

Redigert av Ole Lie

ÅRSTIDSVARIASJONEN I VANNETS SURHETSGRAD I DE ØVRE DELER AV SIRA- OG KVINA-VASSDRAGENE

Av

M. Ødelien

Institutt for jordkultur, NLH

I en notis i «Norsk Landbruk» i 1969 reiste jeg spørsmålet om det sterkt sure vann i flere elver på Jæren om høsten det året delvis kunne ha andre årsaker enn det sterkt sure regn nettopp da (13). Jeg festet særlig oppmerksomheten ved spørsmålet om naturprosesser under visse jordbunnsforhold i den langvarige tørkeperioden i de sørvestlige deler av landet sommeren 1969 kunne være en medvirkende årsak. Nå har jeg fått høve til å komme tilbake til spørsmålet som ledd i en større sammenheng, knyttet til observasjonsmateriale fra to Sørlands-elver. Vi tar først en oversikt over relevante svovelomsetninger i jorda med noen få eksempler fra litteraturen og skal deretter se på årstidsvariasjonene i vannets surhetsgrad i øvre Sira og øvre Kvina.

Kort om visse svovelomsetninger i jorda

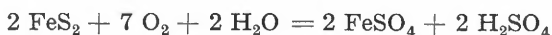
Svovelinnholdet i de løse avleiringer skriver seg primært først og fremst fra svovelholdige mineraler i de bergarter det uorganiske løsmateriale er oppstått av, særlig fra forskjellige kisararter. Både i udyrket og dyrket jord forekommer ellers også svovel som er tilført — med nedbøren og på andre måter fra atmosfæren, med vann fra omgivelsene og i dyrket jord også i gjødsel. I jorda opptrer svovel i uforvitrede mineraler og deres forvittringsprodukter, i de former det er tilført, og i mange sekundært dannede uorganiske og organiske forbindelser. I humid klima er storparten av svovelmengden i de øvre profilsjikt organisk bundet. Mektige torvlag kan inneholde store svovelmengder.

Bortsett fra uforvitrede eller delvis forvitrede svovelholdige mineraler

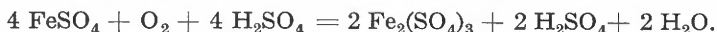
er det uorganisk bundne svovel i jorda vesentlig til stede som lettløselig sulfat under aerobe forhold. Sulfationene adsorberes vanlig bare i mindre mengder og for det meste relativt løst til jordkolloidene. Derfor blir sulfat-S lett vasket ut. I humid klima kan det ikke holde seg i jorda i større mengde og for lengre tid. Sulfider kan derimot opphopes i anaerobt miljø.

Sulfider kan dannes i oksygenfattig miljø, vanlig ved mikrobiologisk reduksjon av sulfat og ved avspalting av hydrogensulfid under nedbryting av svovelholdig organisk materiale. Av sluttproduktene merker vi oss særlig ferrosulfid (FeS) og ferrisulfid (FeS₂). Dette er tungt løselige forbindelser som er stabile i anaerobt miljø.

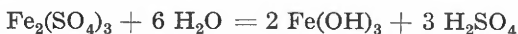
Ved oksygentilgang blir sulfidene ved kjemiske og mikrobiologiske prosesser oksydert i samsvar med følgende ligninger, hvor FeS₂ er valgt som utgangsmateriale:



Ved god oksygentilgang oksyderes ferrosulfat til ferrisulfat:



Ved pH > ca. 3 blir ferrisulfat hydrolysert, og ferrihydroksyd felles ut:



Som ligningene viser, resulterer prosessene i sterkt sur reaksjon. Under ekstreme forhold kan pH gå helt ned til ca. 2 eller enda litt lavere (7, 8, 9), dvs. en surhetsgrad som svarer til 0,01 normal svovelsyre eller enda litt større syrekonsentrasjon.

Fra Danmark forteller geologen *Werner Christensen* at en lokalt og periodisk kan finne pH 2 à 3 i «mindre vandløb». I brunkullsområder forekommer «små søer» og «vandløb» med pH 2 og med «op til 2000 mg sulfat og 300 mg oppløst jern pr. liter.»*

Forekomster av *jord* med så ekstremt sur reaksjon som pH 2-3 skyldes også vanlig svovelsyre. Her skal vi bare vise til et eksempel fra Norge (5).

Ved tilstrekkelig kontakt med kalsiumkarbonat blir oppløsninger av svovelsyre og ferrosulfat nøytralisert:



Med tanke på forholdene på Sørlandet har nøytralisering ved reaksjon med CaCO₃ nesten bare teoretisk interesse. På Jæren kan lokale forekomster av kalkrikt leir spille en rolle. Ellers vil naturligvis vann med utpreget sur reaksjon bli mindre surt når det kommer i kontakt med jord som avgir Ca, Mg og andre metallioner ved kationombytting, og når det blir blandet med vann fra slik jord.

Før vi går nærmere inn på oksydasjonen av svovel, kan det være av interesse å nevne noen eksempler på utfelling av jernforbindelser i

* Personlig brev 21/6-1971.

jord og vann. Myrmalm er dannet ved slike prosesser i lange tidsrom. Rustfarget stein i bekke- og elvefar fra myrer og visse andre marktyper er et annet velkjent eksempel. I kortere tidsrom kan slike prosesser ytre seg ved generende utfelling av jernforbindelser i og omkring grøfterør. På Jylland skal utfelling av ferrohydroksyd i visse tilfeller ha drept fisken ved å slå seg ned på gjellene (6).

Jerninnholdet i surt vann må ellers variere sterkt. Skriver vannet seg for en stor del direkte fra nedbør, må jerninnholdet være mindre enn i vann som har vært sterkt i berøring med jord.

Omsetningen av sulfid til sulfat og omvendt er reversible prosesser. Sulfid blir oksydert til sulfat under aerobe forhold og sulfat redusert til sulfid i anaerobt miljø. Redokspotensialet er avgjørende. Her skal vi særlig feste oss ved oksydasjonsprosessene. De foregår i jorda med vekslende hastighet, varierende med vanninnholdet og luftvekslingen, temperaturen, pH og mikrofloraen. Sulfidenes art og tilstandsform er også av betydning (7), og interferensvirkninger mellom visse sulfider er påvist (1). Under de forhold vi særlig har for øye her, spiller trolig oksygentilgangen en nokså avgjørende rolle. Temperaturen må også være en meget viktig faktor. Det er i hvert fall godtgjort at oksydasjon av sulfider *kan* foregå meget raskt (7).

Denne oksydasjon kan gi seg kraftig til kjenne når sulfidrik jord fra djupere lag bringes opp til overflaten. Her skal vi bare nevne et eksempel fra Finland (4). En leirjord rik på jern- og aluminiumsulfid hadde pH ca. 8 i sitt naturlige leie i grunnvannet i ca. 2 m's dybde, men pH 4 etter å ha ligget i berøring med lufta fra vår til høst og pH 2,5 året etter. Ved utvasking en tid ble pH igjen betydelig høyere.

Senkning av grunnvannstanden ved kanalisering og elvereguleringer og ved grøfting av myr og mineraljord øker oksygentilgangen i jorda og kan resultere i svoveloxydasjon, særlig de første år. Hvor sterkt dette slår ut i vannets surhetsgrad, beror ikke bare på omfanget av oksydasjonsprosessene, men også på jordas kjemiske konstitusjon. I ugrøftet jord kan grunnvannstanden og vanninnholdet i jorda variere sterkt. De fleste år er grunnvannstanden forholdsvis lav og vanninnholdet i jorda mindre enn ellers i kortere eller lengre tid om sommeren. I utpregede tørkeperioder kan grunnvannstanden gå sterkt ned, og vanninnholdet bli mye mindre enn ellers til større dybde. På denne årstid påskynder også forholdsvis høy jordtemperatur både mikrobiologiske og kjemiske prosesser. Under slike forhold vil det være gunstige betingelser både for oksydasjon av oksygenfrie og oksygenfattig uorganiske svovelforbindelser og for mineralisering av organisk bundet svovel, i hvert fall når en unntar et øvre sjikt som kan bli svært tørt.

Når jorda igjen er vannmettet av regn, og avrenningen kommer i gang, blir storparten av sulfationene vasket ut. Avløpsvannet får større sulfatkonsentrasjon enn vanlig, og hvis jorda er sur, må det også få surere reaksjon. Om kortere eller lengre tid vil storparten av det sulfat-S som skrev seg fra oksydasjonsprosessene, være utvasket, eller kanskje

delvis redusert til sulfid. Vannets sulfationskonsentrasjon og reaksjon blir igjen omtrent som vanlig under de stedlige forhold.

Det var utvilsomt slike prosesser sammen med et lokalt stort svovelinnhold i jorda som var årsakene til helt uvanlig sterkt varierende og til sine tider overordentlig stort innhold av sulfat-S i grøftevann på Søgne i 1959 og 1960 (12).^{*} Analysene viste fra 10 til 20 mg sulfat-S/l fra høsten 1958 til sist i mai 1959. Da satte det inn med en intens og langvarig tørkeperiode. Den første prøve etter at det igjen kom vann i grøftene utpå høsten, inneholdt 267 mg sulfat-S/l, og den neste et par uker seinere 124 mg/l. Sulfatkonsentrasjonen minket gradvis til 12–18 S/l i mars–april 1960. Etter en annen tørr periode uten vann i grøftene var innholdet oppe i 80–85 mg/l i august s.å. Deretter minket det til omtrent det halve utpå høsten, da undersøkelsene ble avbrutt. Dessverre ble det ikke utført pH-bestemmelser, men det kan ikke være tvil om at det sulfatrike vann var sterkt surt. Vannprøver fra Søgne i 1970 viste sterkt sur reaksjon også ved moderat sulfatkonsentrasjon. Jorda der undersøkelsene ble utført, har vært dyrket i lang tid. Prøver av matjorda viste pH 5,4–6,0 og fra djupere sjikt pH ca. 4,7.

I 1955–60 ble sulfatinnholdet undersøkt i Holmehave bekk og Lindved å på Fyn (2). I 5 av de 6 år viste sulfatkonsentrasjonen i begge vannløp minimum om sommeren og markant maksimum i oktober–januar. På summariske kurver i liten målestokk kan en avlese variasjoner mellom ca. 20 og ca. 40 mg sulfat-S/l selv om en ser bort fra de aller høyeste og laveste punkter på kurvene. I teksten er det opplyst at sulfatkonsentrasjonen var 2–3 ganger større den første tid med stor vannføring om høsten enn den tid innholdet var minst om sommeren. Oksydasjon av svovelforbindelser om sommeren og utvasking av sulfat ut over høsten oppgis som årsak til den store årstidsvariasjon. Året 1958 sto i en særstilling med forholdsvis liten årstidsvariasjon i vannets innhold av sulfat-S. Det var et år med meget regnfull sommer og høst.

Både Lindved å og Holmehave bekk får vannet fra «områder med overvejende afleiringer av kalkholdig moræneler og mindre lavtliggende arealer med tørv og enge.»^{**} Nedslagsfeltet for Lindved å er ca. 60 km² (15). Reguleringsarbeider i 1950-åra senket grunnvannstanden innen området. Da arealene vesentlig består av dyrket jord, bør en vel ikke se helt bort fra at noe av sulfatinnholdet i vannet kan skrive seg fra kunstgjødsel. Men det er ingen grunn til å tvile på at hovedårsaken til den store sulfatkonsentrasjon om høsten er som forfatteren av publikasjonen antar. Da jorda er kalkrik, hadde det sulfatrike vann sikkert ikke utpreget sur reaksjon. Tilsvarende variasjoner i sulfatkonsentrasjonen i vann fra utpreget sur jord ville derimot være korrelert med markant pH-variasjon.

Institutt for jordkultur undersøkte for noen år siden innholdet av sulfat-S i grøftevann fra arealer med overveiende eller bare dyrket jord

^{*} I artikkelen i «Norsk Landbruk» i 1969 er det dessverre blitt noen tallfeil.

^{**} Personlig brev fra W. Christensen.

(12). Sulfatkonsentrasjonen var de fleste steder størst om sommeren, høsten og utover vinteren, og siden minkende med minimum mot våren. Dette tok vi først og fremst som uttrykk for at sulfat som ble tilført i kunstgjødsel den foregående vår, for en stor del ble utvasket i løpet av ett år.

I et 5-årig lysimeterforsøk på Ås (11) viste sulfatkonsentrasjonen i avløpsvannet fra *ugjødslet* jord relativt liten variasjon, bortsett fra at den var minst de seinere vintermånedene hvis det var noen avrenning da, og om våren.

Etter *vårgjødsling med sulfatholdig kunstgjødsel* var sulfatinnholdet i avløpsvannet størst om høsten og de tidlige vintermånedene og minst sist på vinteren og om våren. Selv om dette støtter oppfatningen om hovedårsaken til det varierende innhold av sulfat-S i grøftevann i våre undersøkelser, kan en ikke se bort fra at analysetallene også i noen grad kan være påvirket av svoveloksydasjon i jorda om sommeren.

Etter denne nokså ensidige omtale av svovel kan det kanskje være på sin plass å minne om at vannets reaksjon har et mangesidig årsaksforhold, og at elvevannet i høy grad er kjemisk preget av løsmassene og fjellgrunnen innen nedslagsfeltet. Bare en liten del av nedbøren faller direkte over ferskvann. Hvor mye som renner bort på bart fjell eller på jordoverflaten og kommer fram til resipientene uten å ha vært vesentlig i berøring med løsmassene, beror på topografiske og klimatiske forhold og på løsmaterialets mengde og art. En sterkt varierende, men vanlig stor del av nedbøren må passere gjennom jorda over mindre eller større distanser og i løpet av kortere eller lengre tid. Dette vannet kan ta opp både stoff som minsker, og stoff som øker surheten, begge kategorier i vekslende mengde både i forhold til jordmasse og vannmengde, og varierende med dybden.

Vannets surhetsgrad i de øvre deler av Sira- og Kvina-vassdragene

Sørlands-elvene får vannet overveiende fra udyrket jord. Fjellgrunnen innen nedslagsfeltene er vesentlig hårde og såkalte sure grunnfjellsbergarter. De løse jordlag består av utvasket mineraljord med sur reaksjon og kalkfattig myrjord. Derfor må vannet i Sørlands-elvene alltid ha hatt mer eller mindre sur reaksjon. Da vannets surhetsgrad mange steder allerede før trolig ikke lå langt fra visse kritiske grenser, sier det seg selv at en forskyvning i sur retning de seinere år lett kan få skjebnesvangre følger. (Nedslagsfeltene til elvene i de nordlige og vestlige deler av Rogaland har andre geologiske forhold.)

Takket være stor velvilje fra flere kanter har jeg fått adgang til å gjøre meg kjent med undersøkelser som bl.a. kan kaste lys over *surhetsgradens årstidsvariasjon* i de øvre deler av Sira- og Kvina-vassdragene, og til annet relevant observasjonsmateriale. Sira-Kvina Kraftselskap har overlatt meg tallmaterialet fra pH-bestemmelser i prøver fra elver og vatn i de øvre deler av Sira og Kvina de 4 år 1967–70 og gitt tillatelse

til å bruke materialet i denne artikkel. Avdeling fiskeforskning, Direktoratet for jakt, viltstell og ferskvannsfiske, har latt meg få se et stort tallmateriale fra pH-bestemmelser i vann fra Sørlands-elver, bl.a. også sine resultater for storparten av vannprøvene fra Sira-Kvina Kraftselskap. Videre har Statens biologiske stasjon Flødevigen ved Arendal gitt meg en oversikt over resultatene av pH-bestemmelser i *nedbør* ved stasjonen fra 1965 til 1970.

Tallmaterialet fra Sira-Kvina Kraftselskap omfatter ca. 1500 vannprøver fra ca. 20 forskjellige steder. Storparten av prøvene skriver seg fra høydeintervallet ca. 500 – vel 900 m o.h. Bare 4 prøvesteder ligger lavere. Storparten av prøvene er tatt fra uregulerte eller regulerte vatn, nær overflaten (ikke djupere enn ca. 0,5 m) og de fleste steder nær utløpsos eller dam. Noen vatn er regulert i løpet av de 4 observasjonsår. Fire steder er vannprøvene tatt fra elver. Mange steder er det som regel tatt prøver 1–3 ganger hver måned. Noen steder og særlig de to første år, mangler prøver av og til for flere måneder på rad.

Parallellbestemmelsene av pH utført av Kraftselskapet og ved Avdeling fiskeforskning, Direktoratet for jakt, viltstell og ferskvannsfiske, stemmer dels godt overens og dels ikke fullt så godt som en kunne ønske. I denne forbindelse kan det være grunn til å understreke hvor lett det kan bli forskjell i resultatene av reaksjonsmålinger i et så bufferfattig materiale som elvevann. Tallmaterialet fra begge steder viser imidlertid i alt vesentlig samme bilde så langt det er av interesse for de spørsmål som skal drøftes her. I den følgende oversikt og diskusjon refererer jeg resultatene av undersøkelsene med ord og noen summariske talluttrykk.

Etter å ha gjennomarbeidet det foreliggende tallmateriale på forskjellige måter er jeg blitt stående ved å diskutere det på grunnlag av en tredeling etter prøvestedene. En gruppe omfatter vatn over ca. 500 m o.h., dvs. praktisk talt bare ovenfor bebyggelsen, og en gruppe de 3 elvene Austdøla, Kvina ved Kvinlog og Høna. Vannføringen i Kvina ble redusert til et minimum etter overføringen til Sira midtsommers 1968. En tredje gruppe omfatter 3 steder i Sirdal i mindre h.o.h. Ett prøvested er sjaltet ut, fordi tallmaterialet er preget av helt spesielle forhold.

Vi tar først et kort overblikk over forhold og resultater de enkelte år. Tabellen nedenfor viser månedsnedbør for april–desember på Tonstad i 1967–70. Stasjonen ble nedlagt ved utgangen av oktober 1970, og tallene for november–desember er skjønnsmessige med støtte i observasjoner ved andre stasjoner i distriktet. Tallene fra de andre observasjonsstasjoner innen det aktuelle område viser meget nær samme *variasjon* i nedbøren som på Tonstad.

Månedsnedbør på Tonstad, m.m.

	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Des.
1967	96	189	131	193	221	237	576	225	224
68	64	78	161	28	34	287	314	112	66
69	114	47	54	98	50	275	194	326	89
70	68	46	80	196	50	147	144	250-300	
Normal (1931-60)	107	78	103	129	147	182	203	197	209

1967. Nedbør over normalt alle måneder mai–desember, ekstremt stor nedbør i oktober. Noe mindre omfattende undersøkelser enn 1969 og 1970. Lavest pH på ett eller annet tidspunkt i april–juni og en tid i oktober–desember. Det sure vann om høsten merkbart eller tydelig i noen vatn og særlig i elvene, unntatt Sira ved Tonstad.

1968. Meget tørr og varm juli og august. Spinklere observasjonsmateriale for vann enn de andre år, tall for oktober mangler. Sterkt surt vann i elver og vatn i kortere eller lengre tid i april–juni. Nedgang i pH om høsten, tydelig eller markant i elvene, merkbart eller tydelig i de fleste vatn.

1969. Lite regn i mai, juni og august, mindre enn normalt også i juli. Meget sterkt sur oktobernedbør ved Flødevigen. Fyldig observasjonsmateriale fra vatn og elver. Som vanlig lav pH en tid før eller seinere i april–juni. Sterkt eller meget sterkt surt vann i elvene i september–desember, minst utpreget for Sira ved Tonstad. Lav pH denne tid på året også i de fleste vatn, men ikke i samme grad som i elvene, og i flere tilfeller en noe kortere tid.

1970. Regnmengde betydelig eller langt under det normale i mai, juni og august, regnrisk juli, mindre enn normal høstnedbør. Fyldig observasjonsmateriale. Som vanlig sterkt surt vann en tid om våren. Varierende surhetsgrad om sommeren. Tallmaterialet fra Avdeling for fiskeforskning viser høyeste pH i juni og august, lavere i juli. Sterkt eller meget sterkt surt elvevann i september–desember. Analysetallene fra de andre prøvesteder ikke så entydige, men tydelig eller sterk nedgang i pH i de fleste vatn, i hvert fall i kortere tid.

Som innledning til en drøfting av årstidsvariasjonene i vannets surhetsgrad og årsaksforholdet bak dem, kan det nevnes at simple aritmetiske årsmiddeltall for pH i nedbøren ved Flødevigen i 1966–70 varierte fra 4,36 til 4,72 uten antydning til trend. De laveste og høyeste månedsmiddeltall var pH 3,9 og 5,0 og variasjonsgrensene for enkeltbestemmelser 3,3–6,45. Selv om Flødevigen ligger langt fra Siras og Kvinas nedslagsfelter og ut mot havet, er disse tallene av stor interesse. Årsmiddeltallene svarer til hva vi i denne artikkel betegner som sterkt eller meget sterkt surt vann i de to vassdragene.

På etterjulsvinteren har pH for vann fra både elver og vatn for det

meste variert fra ca. 5,0 til ca. 5,5. Noe høyere og lavere tall forekommer iblant.

Allerede i mars begynner vannet ikke sjelden å bli merkbart surere. De laveste pH-verdier om våren forekommer før eller seinere i tidsrommet april – ut i juni og faller visstnok oftest sammen med rask snøsmelting innen de respektive områder. Da har prøver av elvevannet oftest vist pH 4,5–5,0, dvs. fra mindre enn 0,5 til vel 1 pH-enhet lavere enn midtvinters de samme steder. For mange vatn har nedgangen i pH vært mindre enn for elvene.

Det sterkt sure vann en tid om våren behøver ikke nødvendigvis bare skyldes særlig sur vinternedbør. De kontinuerlige målinger av nedbørens surhetsgrad ved Flødevigen viser i det hele tatt ingen regelmessig årtidsvariasjon. I og omkring byer, tettsteder og visse industrisentra er nok nedbøren om vinteren vanlig surere enn andre årstider, men om det er slik i de øvre deler av nedslagsfeltene til de to Sørlands-elvene, er et åpent spørsmål. Andre faktorer kan ventelig bidra mer eller mindre til å gjøre elvevannet særlig surt en tid om våren. Ved den store avrenning under rask snøsmelting, på et tidspunkt da det også kan være tele, kommer en stor del av vannet i liten berøring med jorda. Surt organisk stoff kan spille en rolle. Sublimering av snø og forunsting av smeltevann kan også gjøre sitt. Ellers kan samtidig regn virke på ulikt vis og i forskjellig grad.

Når den raske snøsmelting er over, blir vannet igjen gradvis mindre surt, men uten at pH alltid kommer helt opp på samme nivå som midtvinters. I sjeldnere tilfeller har vannet på denne årstid vært mindre surt enn om vinteren. Særlig i september, men i enkelte tilfeller allerede i august, begynner vannet igjen å bli surere. Elvevannet blir ikke sjelden utpreget surt mens avrenningen ennå er moderat. Oktober eller november har vanlig de laveste pH-tall, men særlig vannet i elvene vedblir fortsatt å være utpreget surt til i desember og i enkelte tilfeller til i januar. Denne årstid er storparten av prøvene fra elvene kommet i pH-intervallet 4,5–5, men de seinere år har en del av prøvene vist pH < 4,5 og unntaksvis omkring 4,0. Forskjellen jamført med de korresponderende tall midtsommers varierer fra mindre enn 0,5 til over 1 pH-enhet. Vannet i elvene har vært preget av sterkt sur reaksjon utover høsten og de første vintermånedene også på steder der det ikke kan dreie seg om forsinket avløp i vatn lenger oppe. En vedvarende utvasking av surt reagerende stoff fra jorda er trolig med i spillet. Ellers er reaksjonsforskjellen mellom sommer og høst mindre i de fleste vatn enn i elvene. I enkelte vatn er den knapt merkbar i hvert fall somme år, eller bare tydelig en kortere tid.

Det er ikke noe som tyder på eller taler for at det surere vann om høsten og de første vintermånedene skyldes at nedbøren vanlig er sterkere sur på denne årstid. Naturligvis kan den være det i kortere eller lengre tid, som t.eks. ved Flødevigen og andre steder i oktober 1969. I denne forbindelse kan det ellers være grunn til å nevne resultatene av nedbør-

måling og bestemmelse av nedbørens surhetsgrad som sivilingeniør *T. Kittelsen* ved Hunsfos Fabriker utførte i Iveland fra midten av september 1969 til begynnelsen av januar 1971. Korrelasjonsberegning av dette observasjonsmateriale viser ingen korrelasjon mellom nedbørmengde og surhetsgrad. Korrelasjonen med regnintensiteten lar seg ikke beregne.

Vannets tiltakende surhet om høsten henger nok delvis sammen med økende avrenning som følge av større nedbør og mindre evapotranspirasjon. En del av vannet kommer vanlig i mindre berøring med jorda. Her kan det ellers være grunn til å tilføye at elvene ikke alltid har det sureste vann ved stor vannføring. Elvevannet i de øvre deler av Sira- og Kvina-vassdragene var t.eks. meget sterkt surt på seinhøsten og førjulsvinteren 1969 og 1970, også etter at nedbøren begynte å komme som snø, vatn og elver var islagte, og vannføringen i elvene var blitt liten. Vannet var nok også surere på denne årstid to år disse enn i 1967, da vannføringen var vesentlig større enn vanlig.

Ved siden av rask avrenning av høstnedbøren kan også utvasking av surt reagerende stoff fra jorda være en årsak til elvevannets mer eller mindre sterkt sure reaksjon om høsten og på førjulsvinteren. Det ligger nær å tenke på sure svovelforbindelser, selv om også andre surt reagerende stoffer kan være med i spillet, særlig sure humusstoffer. Noe svovel vil være tilført fra atmosfæren i løpet av sommeren både med regn og som nedfall. Direkte absorpsjon av SO_2 fra lufta til den gjennomgående sterkt sure jord innen de aktuelle områder må en derimot kunne se bort fra. Det er grunn til å anta at tilføringen av svovel fra atmosfæren ofte eller oftest vil være større enn utvaskingen om sommeren, særlig i år med lengre regnfattige perioder. Sure produkter av kjemiske og biologiske prosesser i jorda kan sannsynligvis også spille en rolle. Verken utvikling av karbondioksyd eller nitrifikasjon kan være viktige årsaker i den sure jord og på denne årstid. Svoveloksydasjon under visse stedlige forhold er derimot meget sannsynlig. Særlig må forholdene være gunstige for slike prosesser i år med relativt lite regn i noe lengre tid om sommeren.

Da også utvaskingen av sulfat-S må være mindre i slikt sommervær, skulle det være grunn til å vente surere vann om høsten slike år enn etter utpregede regnsommer, hvis da ikke andre faktorer tilslører eller utvisker forskjellen.

Det ser også ut til at elvene og mange vatn hadde surere vann om høsten i 1969 og 1970 enn i 1967. Men tallmaterialet er ikke helt entydig og ikke så godt til å belyse dette forholdet som en kunne ønske. Høsten 1968 er observasjonsmaterialet fra Sira og Kvina spinkelt. Et større antall pH-bestemmelser i vannprøver fra Otra like ovenfor Hunsfos Fabriker i 1968 (utført av *T. Kittelsen*) viser en nedgang på ca. 0,5 pH-enhet (fra ca. 5,75 til ca. 5,25) fra august til september, fortsatt nedgang ca. 0,25 enhet til oktober og vedvarende lave verdier til desember.

Årsakene til vannets sterkt sure reaksjon om høsten og tidlig på vinteren i de øvre deler av Sira- og Kvina-vassdragene kan bare bli klar-

lagt ved direkte undersøkelser. Men det er grunn til å anta at den delvis skyldes surt reagerende stoff fra jorda, sannsynligvis først og fremst sulfationer uten ekvivalente mengder metallkationer. Dette sulfat kan være dannet av andre svovelforbindelser i jorda eller stamme direkte fra lufta, kanskje mest sannsynlig begge deler.

Som før sagt, har også vannprøver tatt nær overflaten i større og mindre vatn vist surere reaksjon i september–desember enn om sommeren, men forskjellen er i de fleste tilfeller mindre, og den varer ikke alltid så lenge som i elvene. I enkelte vatn, t.eks. Roskreppljorden, er reaksjonsendringene på denne årstid ofte lite merkbare.

Det tilrennende vann vil ofte være tilbøyelig til å danne et tynnere eller tykkere overflatesjikt. Om sommeren har det nemlig vanlig høyere, om vinteren lavere temperatur, og derfor begge disse årstider mindre volumvekt (tetthet) enn vannmassene i større dybde. Men i isfrie vatn foregår en omrøring og blanding ved bølgebevegelser, i varierende grad og mer eller mindre djupt etter vatnets størrelse og dybde og etter som det er mer eller mindre vindeksponert. Gjennomstrømningshastigheten må også spille en rolle. Ellers vil temperaturendringer i de øvre sjikt til sine tider resultere i vertikale bevegelser i vannet, som bidrar til å gi det en etter dybden lovmessig differensiert temperatur og volumvekt. Den mindre markante årtidsvariasjon i surhetsgraden i vatn enn i elver er altså hva en kunne vente.

De noe høyere pH-tall for elver og vatn i kortere eller lengre tid midtvinters og midtsommers kan også ha flere årsaker. Utpå vinteren vil sannsynligvis en stor del av lett utvaskbart, surt reagerende stoff i jorda allerede være vasket ut. Den fallende nedbør er snø og vil foreløpig være uten virkning på vannets reaksjon. Dette er også den årstid da tilsiget er minst. Vannet kommer for det meste fra de djupere deler av løsmassene, som det har vært i intim berøring med, og fra relativt oksygenfattig, kanskje delvis reduserende miljø. Det ville ikke være overraskende om svovelinnholdet viser seg å være forholdsvis lite på denne årstid, og det er sannsynlig at konsentrasjonen av metallkationer, (bl.a. også Fe^{2+}), er relativt stor. Det tilrennende vann vil iallfall lett sette sitt preg på overflatesjiktet i islagte vatn. Om sommeren er også tilrenningen liten i lengre regnfattige perioder, men den varierer i det hele tatt mye mer enn midtvinters. Biologiske og kjemiske prosesser i jorda må også spille en større rolle om sommeren. Og i de større eller mindre vatn vil omrøring ved bølgebevegelser minske eller utviske det særpreg vannet nær overflaten ville få hvis det var nærmest i ro.

Den årstidsvariasjon vi har drøftet her, har som før sagt vært mindre i Sira ved Tonstad enn i elvene lenger oppe. Den ser ut til å avta nedover i vassdragene, men er nok til dels merkbare også lengst nede.

Sammendrag

Artikkelen gir først en oversikt over svovelomsetninger i jorda, særlig oksydasjons- og reduksjonsprosesser. Dernest er årstidsvariasjonen

i vannets surhetsgrad i de øvre deler av Sira- og Kvina-vassdragene belyst og diskutert på grunnlag av observasjonsmateriale, som er skaffet til veie av andre og velvillig overlatt forfatteren til bruk i denne artikkel.

Vannprøver til pH-bestemmelse er tatt nær overflaten i uregulerte og regulerte vatn og i noen elver i 1967-70, i alt fra ca. 20 steder.

I kortere eller lengre tid midtvinters og midtsommers viser analysene pH 5,0-5,5 for storparten av vannprøvene. En tid om våren, særlig under rask snøsmelting, og i kortere eller lengre tid i månedene september-desember har vannet betydelig surere reaksjon. I elvene har største forskjell sammenlignet med henholdsvis midtvinters og midtsommers vanlig variert fra mindre enn 0,5 til over 1 pH-enhet på ett og samme sted. Tallmaterialet fra større og mindre vatn viser gjennomgående noe mindre variasjon enn i elvene. Variasjonen avtar også nedover i vassdragene. Også ellers varierer forskjellen noe fra sted til sted. Om høsten ser vannet ut til å være surere i år med regnfattige perioder om sommeren enn etter utpreget regnrrike somrer, men tallmaterialet er ikke helt entydig.

Sannsynlige årsaker til variasjonen i vannets surhetsgrad er diskutert. Full klarhet i årsaksforholdet kan en bare få ved direkte undersøkelser.

Direktør *J. Baade-Mathiesen* har gitt tillatelse til å bruke tallmaterialet fra Sira og Kvina. Sivilingeniør *Ø. Solvik* har gitt supplerende opplysninger og hjulpet på andre måter. Vitenskapelig konsulent *E. Snekvik* har latt meg se et stort tallmateriale fra Sira, Kvina og andre Sørlands-elver. Fra bestyrer *Gunnar Dannevig* fikk jeg en oversikt over nedbørens surhetsgrad ved Flødevigen. Jeg takker de tre første og minnes i takknemlighet bestyrer *Dannevig*, som er død.

Summary

Seasonal variation of the water acidity in the upper parts of the watercourses Sira and Kvina

The first part of the present article is a review of transformations of sulphur compounds in soils. The second part deals with the varying degree of water acidity in the upper parts of the watercourses Sira and Kvina.

By courtesy of the persons mentioned above the results of observations made during the years 1967-1970 were placed at the author's disposal.

The greater part of the water samples were collected from lakes and rivers at altitudes ranging from about 500 to a little more than 900 m above sea level.

In the middle of the winter and in midsummer the pH of the majority of the water samples was 5.0-5.5. In the spring, especially during the most rapid snow melting, the corresponding figures were lower, the greatest differences observed in the same place being up to more than

1 pH unit. A similar acidity increase occurred in a period of varying length in the months October–December. These seasonal variations were generally greater in rivers than in the surface water of lakes. Furthermore, the variations decrease from the upper to the lower parts of the watercourses. The acidity increase in autumn seems to be greater in years with dry spells in the preceding summer.

The probable causes of the seasonal acidity variations are discussed.

Litteratur.

1. *Bastiansen, R., Moum, J. og Rosenqvist, I. Th.* 1957. Bidrag til belysning av visse bygningstekniske problemer ved Oslo-området alunskifer. Norges Geotekn. Inst., Publ. nr. 22.
2. *Christensen, Werner* 1962. Betragtninger over den geokemiske udvikling av de øvre jordlag i Danmark. Medd. Danmarks Geol. Foren. bd. 15, h.1, s. 112–122.
3. *Kanavin, E. V.* 1970. Islegging i sjøer og elver. NVE's Hydrol. avd. Stensiltrykk.
4. *Kivinen, E.* 1949. Über Sulfatböden in Finland. Zeitschr. Pfl.-ernähr., Düng, Bodenk. 45, 38–40.
5. *Låg, J.* 1945. Crusts of Gypsum on Peat at Frydenhaug in Ås. Meld. NLH 25, 363–368.
6. *Rasmussen, C. J.* 1966. Fiskedrab af «naturlig» forurensning af vand. Bull. Off. int. Epiz 1966, 18–21.
7. *Rasmussen, Kjeld,* 1961. Uorganiske svovelforbindelsers omsætning i jordbunden. Utg. av De studerendes råd, Kgl.Vet.- og Landbohøjskole, Kbh.
8. *Rasmussen, Kjeld.* 1965. Foreløbige resultater af lysimeterforsøg med pyritholdig brunkullsklæg. Særtr. af festskr. til S. Tovborg-Jensen.
9. *Scheffer, F. og Schachtschabel, P.* 1970. Lehrbuch der Bodenkunde. 7 Aufl.
10. *Starkey, R. L.* 1966. Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils. Soil Sci. 101, 297–306.
11. *Ødelien, M. og Vidme, T.* 1945. Lysimeterforsøk på Ås 1938–43. Medd. NLH 25, 273–362.
12. *Ødelien, M.* 1966. Undersøkelser over utvaskingen av sulfat fra jorda. Forskn. fors. i landbr. 16, 39–76.
13. *Ødelien, M.* 1969. Svovel og fiskedød. Norsk Landbr. 59, nr. 22, s. 20–21.
14. *Ødelien, M.* 1970. Kulturvekstenes svovelforsyning. Forskn. fors. i landbr. 21, 1–21.
15. Beretning om Det danske Hedeselskabs kulturtekniske afdelings hydrometriske undersøgelser 1955–60. 1968.