

# Innsjøsedimentenes buffernivå og kapasitet mot forsuring

Av Olav Grøterud og Dag Hongve

Begge forfatterne er cand. real. med limnologi hovedfag.  
O. Grøterud er førsteamanuensis ved Inst. for hydroteknikk, NLH.  
D. Hongve er vit. ass. ved Avd. for limnologi, Universitetet i Oslo.

I studiet av forsyningsproblemene i våre vassdrag er det i det siste blitt lagt økende vekt på de prosesser i vegetasjonsdekke og jordsmonn som er av betydning for den kjemiske sammensetning av avrenningen til vassdragene. En videreføring av dette arbeidsområdet er å se på vassdragenes og spesielt innsjøenes kjemi i relasjon til det vannet som når ut i dem via overflate- og grunnvannsavrenning og direkte nedbør.

I dette innlegget skal vi ved hjelp av en del enkle eksperimentelle data som for en stor del kan betraktes som resultater av innledende forsøk, og ved hjelp av en del måleresultater fra naturen forsøke å vise at det i innsjøene kan foregå prosesser som bidrar til å opprettholde et relativt konstant pH-nivå, og som følgelig kan kalles bufringsprosesser. Mest betydningsfulle er disse ved at de reduserer effekten av sure tilførsler, men de bidrar også til at effekten av mottiltak mot forsuring (tilsetning av kalk eller lut) blir mindre enn en kunne vente.

De prosesser som antas å være av størst betydning er:

1) *Adsorpsjon* og *ionebytte*. Det organiske materiale i innsjøsedimenter består for en stor del av humusstoffer som har

svært stor adsorpsjons- og ionebyttingskapasitet. Når konsentrasjonen av et ion, f.eks. hydronium, øker, vil dette tas opp mens andre kationer kan frigjøres. Ved tilsetning av en base vil på den annen side kationet tas opp og hydronium kan frigjøres. Av de reaksjonsmekanismer som behandles her, er denne den eneste som strengt tatt kan betegnes som en bufringsprosess, fordi den kan justere pH begge veier. De neste to vil bare kunne gi en økning i pH.

2) *Redoksprosesser* som er mikrobiologisk betinget. Dette gjelder omsetning av stoffer som danner sterke syrer i oksydert form og svake syrer eller baser i redusert form, f.eks. svovel- og nitrogenforbindelser. Organisk nitrogen avgis ved dekomponering i form av ammoniakk. I sure sjøer hemmes oksydasjonen av ammonium til nitrat, mens tilført nitrat under anaerobe forhold vil kunne reduseres.

Både dekomponering og nitratreduksjon vil således bidra til å høyne pH i sure vann. Også reduksjon av sulfat til svovel eller sulfid vil ha den samme effekten så lenge produktet av reduksjonen hindres i å bli oksydert. Dette kan skje ved at sulfid forbinder seg med toverdig jern til bunnfall som deponeres i sedimentet.

Også reduksjon av treverdig jern til toverdig er en syreforbrukende prosess.

3) Frigivelse av uorganiske baser ved *vitring* av mineraler (se f.eks. Rosenqvist 1977).

Detaljerte budsjetter for vann- og mineraltransporten gjennom innsjøer har vist at det foregår en betydelig tilbakeholdelse (retensjon) av hydroniumioner slik at disse prosessene virkelig har kvalitativ og kvantitativ betydning. Av spesiell interesse i denne sammenhengen er budsjetter for elektrolyttfattige innsjøer. Nevnes kan et budsjett for en innsjø i det kanadiske Experimental Lake Area (Schindler & al. 1976). Dette er et grunnfjellsområde der innsjøene befinner seg på grensen til forsurening. Hydroniumretensjonen i nedbørfeltet var her på ca. 90% av tilførselen, og i selve innsjøen på 95—97%. Vannet har en teoretisk oppholdstid i innsjøen på 5—7 år.

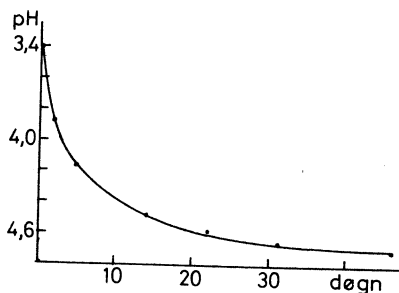
Også Henriksen og Wright's (1977) undersøkelse i Langtjern, som er en sur norsk innsjø, viser en betydelig hydroniumretensjon. Det er her verd å legge merke til at pH i innsjøen økte i perioder med liten gjennomstrømning, mens den sank mot tilførselsvannets nivå i nedbør- og smelteperioder.

### Laboratorieforsøk

Våre forsøk er utført med vann og sediment fra innsjøer i to forskjellige områder. I begge områdene, som er Finne-marka (mellom Drammen og Tyrifjorden) og Øvre Romerike, finner en innsjøer som er sure selv om de ellers er av vidt forskjellige typer. Forsøkene er gjort med såkalte uforstyrrede sedimentkjerner som er tatt opp i plexiglassrør der en kan

introdusere forandringer i vannet over sedimentet og måle hvilken effekt det har.

I fig. 1 er vist utviklingen av pH i et slikt system der en over sedimentet i stedet for innsjøvann har smeltet snø tilsatt



Figur 1.

*pH-økning i vann som er forsuret til pH 3,4, og som står i kontakt med naturlig sediment.*

svovelsyre til pH 3,4. pH stabiliserte seg etter en tid omkring 4,7. En ser at pH-forandringen eller opptakshastigheten for hydronium i sedimentet var størst til å begynne med mens konsentrasjonen var størst, slik at det vesentligste av opptaket skjedde i løpet av kort tid. Et spørsmål, som melder seg, er om sluttnivået representerer et buffernivå, eller om det er en bufnings- eller nøytralisasjonskapasitet som er forbrukt. Andre forsøk fra den samme innsjøen med samme startnivå har vist stabile sluttnivå fra pH 4,4 til 4,8, bortsett fra en kjerne med torvmose på sedimentoverflata hvor sluttnivået var 5,5. En mulig forklaring på det siste er at organisk dekomposisjon her har gitt et ekstra tilskudd av baser.

pH målt direkte i overflata av uforstyrrede sedimentkjerner fra innsjøer i Finnemarka varierte fra 4,3 til 5,8. Det

synes å være et visst samsvar mellom overflatesedimentets pH og den endelige verdien i vannet under forsøkene. Etter tilsetning av NaOH til pH 10 stabiliserte pH seg raskt på 4,8 til 5,2, noe som bekrefter at en i dette området har et buffernivå for sedimentet.

Sedimentkjerner ble tatt fra en rekke dyp i innsjøer på Romerike, og vannet over kjernene ble forsuret til pH 4,0 med svovelsyre. Forsøket er beskrevet hos Hongve (1978). Etter 14 dager ved 5°C og kontinuerlig svak omrøring av vannet for ikke å gi anaerobe forhold var pH økt til mellom 4,4 og 5,4 i alle rørene. Analyser på vannet viste økning i konsentrasjonen av de fleste stoffer, men særlig for Ca<sup>++</sup> og NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. For sulfat var konsentrasjonen blitt lavere enn opprinnelig. Analyser på sedimentet viste at kalsium forekommer i større mengder enn andre ioner i adsorbent form (Hongve 1977). Når surhetsgraden øker, vil derfor i særlig grad kalsium frigis ved ionebytte. For humusholdige sedimenter er det velkjent at de er i stand til å adsorbere kalsium ved ionebytte. Også i innsjøene ser adsorpsjon av kalsium ut til å være en viktig prosess fordi vannets konsentrasjon er lavere enn det som skulle ventes ut fra tilførselene. Nåværende pH-nivå er ca. 5, og først ved en så sterk forsurening som i disse forsøkene ser utbytte av kalsium ut til å virke inn som en pH-regulerende faktor.

Sulfatkonsentrasjonen i innsjøene er lavere enn det som kunne ventes ut fra tilførselen med nedbøren. Forsøkene viser at det blir et avtak i sulfatkonsentrasjonen også under aerobe forhold i vannet. Forklaringen kan være at reduksjonen av sulfat foregår i sedimentet. Dette gir en deponering av sulfid som ikke er så lett utsatt for reoksydasjon.

Ved tilsetning av NaOH til pH 10 gikk også her pH raskt ned igjen, og bufringen skyldes ionebytte av natrium, kalsium og magnesium med hydronium.

### **Hydroniumbudsjetter for innsjøer i Finnemarka**

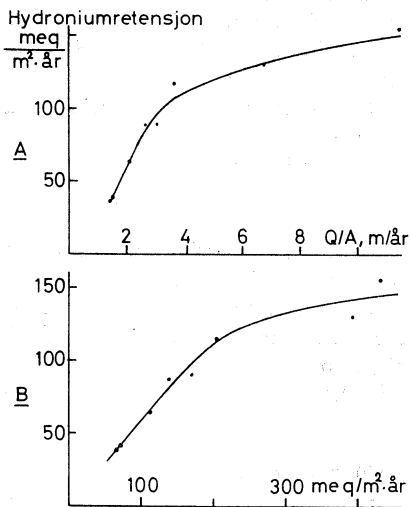
Rett sør for Tyrifjorden i en høyde av 5—600 m.o.h. ligger en samling innsjøer med surt vann. Berggrunnen er svært kalkfattig, og det er lite løsavsetninger (Grøterud 1972 a). Vegetasjonen er preget av myrdannelse, lyng, mose og furuskog. For 30—50 år siden var det stor seterdrift i området. I dag er alle setrene nedlagt. Dette vises tydelig på vegetasjonen, idet setervoller, rydninger og stier er mer eller mindre dekket av trær og lyng. Mange av innsjøene er tidligere undersøkt (Grøterud 1971, 1972 a, b, 1973), og idag foregår det forskning med sikte på integrert forståelse av forsøringsdynamikken i området.

På grunnlag av målinger er hydroniumretensjonen beregnet for 8 innsjøer. Disse beregningene må betraktes som foreløpige, men de skulle gi et bilde av forholdene.

På fig. 2 A er hydroniumretensjonen framstilt som en funksjon av hydraulisk overflatebelastning (Q/A, dvs. årlig vanntilførsel pr. overflateenhet av innsjøen). Det synes her å være en sammenheng, det vil si at hydroniumopptaket i sedimentene er betinget av overflatebelastningen.

Problemet er hvilken mekanisme som er begrensende for hydroniumretensjonen i innsjøen. Er det sedimentenes buffermekanisme, tilførselshastigheten av hydronium eller begge deler? På grunnlag av sedimentforsøket i fig. 1 er den årlige hydroniumretensjonen beregnet til å kunne være ca. 150 meq/m<sup>2</sup> · år ved den aktuelle

pH og atskillig større ved lavere pH, mens den i felt er målt til  $90 \text{ meq/m}^2 \cdot \text{år}$ . Dette indikerer at sedimentene har en større bufferkapasitet enn det som uttrykkes ved hydroniumbudsjettet.



Figur 2.

Hydroniumretensjonen i 8 innsjøer i Fin-nemarka som funksjon av A: hydraulisk overflatebelastning, B: overflatebelastning av hydronium.

Tilførselshastigheten av hydronium til sedimentene bestemmes av overflatebe- lastningen av hydronium og sirkulasjons- og dybdeforhold i innsjøen. I fig. 2 B er hydroniumretensjonen framstilt som funk- sjon av overflatebelastningen av hydro- nium. Figuren viser en noe dårligere sam- menheng mellom de to variable enn den som er vist i fig. 2 A. Grunnen antas å være at hydraulisk overflatebelastning ut- trykker både overflatebelastningen av hy- dronium og transporteffekter ned mot se- dimentoverflata.

### Beregninger av hydronium- konsentrasjoner

Konsentrasjonsforandringen av et stoff med tida i en innsjø etter forandring av tilførselshastigheten, kan beskrives ved en differensiallikning (Rainey 1967), som i integrert form blir:

$$C_t = C_i + (C_o - C_i) e^{-\frac{q \cdot t}{v}}$$

$C_i$  er konsentrasjonen i tilførselen,  $C_o$  er utgangskonsentrasjonen i innsjøen og  $C_t$  etter tida  $t$ ,  $q$  er vannstrømmen inn og ut av innsjøen og  $v$  er innsjøens volum.

Ved denne likningen kan hydronium- konsentrasjonen i innsjøen beregnes både bakover og framover i tida ved å gi  $t$  positive eller negative verdier. Nå vil lik- ningen ha begrenset gyldighet for negative verdier av  $t$ , fordi etter som pH stiger vil andre systemer enn fortyning av hydroniumkonsentrasjonen bestemme pH.

Med forsiktighet kan en antyde at  $C_{0,5} = 5,5$  mikroekv./l. Det vil si at med dagens tilførsler skulle innsjøens pH for et halvt år siden ha vært 5,26 hvis ikke andre pH-regulerende faktorer hadde hatt noen betydning.  $C_i = 44,1$  mikroekv./l og  $C_s = 55,0$  mikroekv./l, om hhv. ett og fem år skulle altså innsjøens pH være 4,36 og 4,26, det vil si at den etter fem år vil få samme pH som tilførslene fra ned- børfeltet har idag.

Nå har midlere pH i innsjøen forandret seg lite siden de første målingen i 1976 til idag (pH 4,6), det vil si at innsjøen har en effektiv buffer mot forandring i pH slik at likningen ovenfor ikke har gyldighet. Det antas at sedimentene er den virksomme buffermekanisme gjennom adsorpsjon, ionebytte og reduksjon i se- dimentene og ved adsorpsjon og ionebytte av sedimenterende partikler og kolloider.

## Bufferkapasitetens utvikling i tid

Et interessant spørsmål er om innsjøenes bufferkapasitet og -nivå har forandret seg de siste årene og om denne forandringen har stoppet opp eller fortsetter i årene fremover. Hva skulle en slik eventuell forandring være forårsaket av? Noen muligheter kan antydes.

1. Innsjøene får tilført mer humusmateriale fra nedbørfeltet som sedimenterer og bufrer ved en lavere pH. Økning av humusmaterialet fra nedbørfeltet kan skyldes mindre intensiv nedbrytning på grunn av opphør av beiting og kaldere klima.

2. Innsjøene får tilført mindre mengder med uorganisk materiale som bufrer ved en relativt høy pH. Dette kan være forårsaket av mindre beiting og tråkk (og andre aktiviteter i forbindelse med seterdrift) og klimatiske/hydrologiske forandringer.

3. Større tilførsel av hydronium fra nedbørfeltet slik at nedbrytningen av organisk materiale (humus) i vannmassene og sedimentene nedsettes. Den økende tilførsel av hydronium antas primært å skyldes økende syreproduksjon i nedbørfeltet (Rosenqvist 1977), men nedbørens forsurening må også tillegges noe vekt. En økende tilførsel av hydronium kan også forårsake en oligotrofiering av innsjøene, noe som vil gjenspeiles i sedimentenes karakter og deres buffereffekt mot forsurening, (Grahn, Hultberg og Landner 1974, Andersson, Fleischer og Granéli 1979). Ytterligere kan en hydroniumøkning forårsake økt sedimentering av humusstoffer som igjen vil prege sedimentenes muligheter for syrebufning. Et resultat av dette siste skulle være økende siktedyp i innsjøene (Almer & al. 1974).

4. Mindre tilførsel av næringsstoffer fra nedbørfeltet på grunn av nedsatt dekomponering av organisk materiale og økende opptak av vegetasjonen. Forklaringen på dette er opphør av beiting, det vil si at dekomponeringen gjennom beitedyrene opphører og vegetasjonen øker i tetthet og omfang. Resultatet av dette kan være oligotrofiering av innsjøene med de følger for sedimentene som nevnt ovenfor.

Riktigheten av disse hypotesene kan kanskje verifiseres med den forskningen som det blir anledning til å gjøre fremover.

I tillegg til den vekt som hittil er lagt på nedbørens forsurening (SNSF 1977) og prosesser i dreneringsfeltet (Rosenqvist 1977) vil vi foreslå at det i denne forskningen også legges vekt på prosesser i sedimentene.

## Kalking av innsjøer

Etter det som er skrevet ovenfor, skulle sedimentene være nokså sentrale i forbindelse med kalking av innsjøer. Forskningen i Finnemarka har kalking som målsetting, og i forbindelse med dette ble de første sedimentforsøkene gjort. Det ble brukt NaOH, og det viste seg at det måtte settes til mye mer lut enn beregnet på forhånd. Denne ekstra tilsetningen var det naturlig å tilskrive sedimentene. To svenske forskere, (Willander og Åhl 1972), har beskrevet et kalkingsprosjekt uten å ta hensyn til sedimenteffekten. Derimot har en annen svensk forsker (Ripl s.a.) foreslått en ny restaureringsmetode for sure innsjøer, contracidmetoden, som går ut på å tilføre sedimentene  $\text{NaHCO}_3$  direkte i sedimentene ved hjelp av en slags harv. Grunnen til at  $\text{NaHCO}_3$  ble valgt isteden for  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  var at Na er mer effektivt

utbyttbar med hydronium enn Ca. Utviklingen av denne metoden viser at sedimentene kan brukes til å regulere pH i innsjøene og ha avgjørende betydning for den midlere pH. Ved å angripe sedimentene i en sur innsjø som det er ønskelig å gjøre mindre sur, er det grunn til å anta at dette er mer rasjonelt med hensyn til kjemikaliemengde og virkningen over tid.

## LITTERATUR

- Almer, B. & al.* 1974 Effects of acidification of Swedish lakes. *Ambio* 3, 30—36.
- Andersson, G., Fleischer, S. og Granéli, W.* 1978. Influence of acidification on decomposition processes in lake sediments. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 20, 802—807.
- Grabn, O. H., Hultberg, H. og Landner, L.* 1974. Oligotrofication — a self-accelerating process in lakes subjected to excessive supply of acid substances. *Ambio* 3, 93—94.
- Grøterud, O.* 1971. In situ determinations of pH in some lakes. *Nordic Hydrol.* 2, 133—145.
- 1972 a. Hydrographical data from two soft water lakes with special reference to precipitation (melt water). *Arch. Hydrobiol.* 70, 277—324.
  - 1972 b. Zooplankton and fish in relation to acid melt water and anaerobic deep water in a lake. *Vatten* 4, 437—440.
  - 1973. Noen sure innsjøer i Norge. *Vatten* 2, 153—158.
- Henriksen, A. og Wright, R. F.* 1977. Effects of acid precipitation on a small acid lake in southern Norway. *Nordic Hydrol.* 8, 1—10.
- Hongve, D.* 1977. The ionic composition of lakes fed by ground water and precipitation in the Upper Romerike District. *Nordic Hydrol.* 8, 141—162.
- 1978. Buffering of acid lakes by sediments. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 20, 743—748.
- Rainey, R. H.* 1967. Natural displacement of pollution from the Great Lakes. *Science* 155, 1242—1243.
- Ri pl, W. s.a.* Restaurering av försurade sjöar enligt contracid-metoden. Stensil, 13 s.
- Rosenqvist, I. T.* 1977. Sur jord, surt vann. Ingeniørforlaget, Oslo 123 s.
- Schindler, D. W. & al.* 1976. Natural water and chemical budgets for a small Precambrian lake basin in central Canada. *J. Fish. Res. Board Can.* 33, 2526—2543.
- SNSF* 1977. Sur nedbør og noen alternative kilder som årsak til forsuring av vassdrag. SNSF, Ås. 156 s.
- Willander, A. og Ahl, T.* 1972. The effects of lime treatment to a small lake in Berglagen, Sweden. *Vatten* 5, 431—445.