

Elementært svovel på innsjøbunn

Av Dag Hongve

Dag Hongve er dr.philos. i limnologi fra UiO. Han har i senere år arbeidet med drikkevannskjemi som seniorforsker ved Folkehelseinstituttet, og er nå alderspensjonist.

Summary

Elementary sulfur cover on lake bottom. A light precipitate that was assumed elementary sulfur, was observed to cover the near shore bottom of two small soft water lakes in south eastern Norway. The observations were made in early spring in 1976-1977. Both lakes have previously received heavy sulfate loads from acid rain. Microbial reduction of sulfate to H_2S during anoxic winter conditions and subsequent oxidation to S^0 by photosynthetic sulfur bacteria can explain the precipitate. Other possible sources of light precipitates on lake bottoms are disregarded. It remains to make chemical speciation analysis of a similar precipitate.

Sammendrag

I to små tjern, Vesle Bakketjern i Ullensaker og Lauvtjern i Oslo Østmark, ble det i løpet av 1976-1977 observert lyse belegg som dekket den synlige delen av bunnen under og etter isløsningen. Begge lokaliteter har surt ionefattig vann og har vært utsatt for stor sulfatbelastning i år med «sur nedbør». Det antas at det lyse belegget var svovel som var blitt felt ut fra vannmassene. Dette fenomenet er så vidt vites ikke beskrevet i litteraturen tidligere». Prosesser i mikrobiell limnisk svovelomsetning som kan ha gitt opphav til utfellingen, beskrives. I anoksiske perioder når vannet har vært isdekt, kan mikrobiell sulfatreduksjon ha ført til høye H_2S -konsentrasjoner i vannmassene. Om våren kan bedre lysforhold ha gitt gunstige

forhold for fotosyntetiske bakterier som oksiderer H_2S til S^0 . Det gjenstår å utføre spesieringsanalyser av belegget for å bekrefte at det er elementært svovel. Andre prosesser som kan føre til at bunnen dekkes av et lyst belegg diskuteres og avskrives som årsak i disse tilfellene.

Innledning

I løpet av år som feltarbeidende limnolog (1972-2002) har jeg ved et par anledninger observert og fotografert et fenomen som så vidt vites ikke er beskrevet tidligere i litteraturen. Observasjonene har mest sannsynlig sammenheng med mikrobiell svovelomsetning. Tilførsel og omsetning av svovel i limnisk miljø er bl. a. beskrevet hos Wetzel (2001). Kuznetsov (1970) beskriver bakterier og mikrobielle prosesser som inngår. Jeg vil her dokumentere hva som er observert og diskutere mulige prosesser som kan forklare disse.

Observasjoner og lokaliteter

Observasjonene dreier seg om to små tjern der bunnen var dekket av et lyst, belegg som øyensynlig var sedimentert ut fra vannmassene, figur 1 og 2. I begge tilfeller var dette tidlig på våren mens det meste av vannene ennå var dekket av is.

Vesle Bakketjern (185 moh., Naturbase id BN00007544) er en av de små grytehullsjøene på Gardermosletta – Ullensaker kommune (Hongve 1977). Dødisgropa har velutviklet fattig torvmyr, som danner flytetorv rundt hele



Figur 1. Gul utfelling på bunnen av Vesle Bakketjern. Fotografert fra myrkanten, april 1976.



Figur 2. Vesle Bakketjern 1973.

tjernet, figur 3. Det forekommer derfor ingen direkte tilførsel til tjernet av avrenning fra de omliggende sand- og grusavsetninger. Sedimentet består av rent organisk materiale med noe innslag av terrestrisk strø. Vannets kjemiske sammensetning viser at det er uten kontakt med det kalkrike grunnvannet i området. Den eneste vanntilførselen er nedbøren, og vannet er derfor surt og ionefattig. Sent i april 1976 var isdekket i ferd med å smelte på det lille tjernet, og på nordsida var det åpent vann utenfor flytetorva. Kjemiske analyser i 1973 viste lav pH og høye sulfatkonsentrasjoner, pH 4,4 og SO_4 163 mg/l. I 1991 var dette endret til pH 4,9 og sulfat 1,9 mg/l (Hongve og Løvstad 1991). Vannet var sterkt brunfarget (farge 100-200 mg/l Pt) av oppløst organisk materiale (humus). Den store organiske belastningen fra myra gjør at vannet i løpet av vinteren blir tilnærmet oksygenfritt helt opp til isdekket (Hongve upublisert, Løvhøiden 1985). I det isfrie partiet kunne jeg tydelig se at det på bunnen var avsatt et lag av et lyst stoff, figur 1, som ikke var der høsten før.

Lauvtjern (325 moh., id 93605), figur 4, ligger på en ås i Østmarkas randsone mot Grorud-

dalen. Østmarka tilhører det sørøstnorske grunnfjellsområdet. Nedbørfeltet ligger over den marine grense og består mest av gneissbergarter med et sparsomt dekke av løsmasser som vesentlig er bregrus. Det preges av mye bart fjell og torvmyr. Skogdekket domineres mest av furu, bjørk og vier med underdekke av lyng på lyngtorv. Tjernet strandlinje består mest av torv med torvmoser og lite næringskrevende starrarter. Sedimentet ser ut til å bestå av organisk stoff. I 1983 var tjernet blant de mest forsurede i Østmarka med pH 4,7 og sulfatkonsentrasjon ca. 10 mg/l/ (Riise 1987), som hadde sunket til 7 mg/l i 1996. Vannets farge økte i samme periode fra 50 til 75 mg/l Pt (Gabestad og Krogstie 1997). Tjernet er uten tilførselsbekker av slik størrelse at de er inntegnet på kart i målestokk 1:25000. Observasjonen her ble gjort midt i mai 1977, da bare deler av vannoverflata var isfri.

Diskusjon

Når en innsjøbunn om våren dekkes av et lag av finpartikulært materiale, skyldes dette gjerne at flomstore tilførselsbekker eroderer løsmasser i nedbørfeltet og fører med seg leire og silt. For de



Figur 3. Lauvtjern juni 2012. Foto Odd Tore Saugerud.



Fig 4. Gul utfelling på bunnen av Lauvtjern. Fotografert fra strandkanten, mai 1977.

to beskrevne tilfeller er dette ikke en sannsynlig forklaring, fordi begge mangler tilførselsbekker. En annen prosess som kan gi et gulbrunt lett synlig lag på bunnen, er der hvor grunnvann strømmer ut i innsjøen gjennom undervannskilder. Grunnvann fra løsmasser er ofte jernholdig, og når det kommer ut i oksygenholdig innsjøvann, vil de oppløste reduserte jernionene oksideres og felles ut som gulbrunt ferrihydroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (oker). Ved slike utstrømningsområder trives den trådformede bakterien *Leptothrix ocracea*, som utnytter den energien som frigjøres under oksidasjonen og avsetter hydroksidet i en skjede som omgir celletrådene. Områder begrodd med *Leptothrix* er gjerne begrenset i utbredelse til utstrømningsområder og dekker sjelden hele bunnen. Det er videre umulig at det kan komme grunnvann fra løsmasser inn i Vesle Bakketjern og lite sannsynlig i Lauvtjern. De observerte avsetningene gav ved visuell observasjon av bunnen et gulaktig inntrykk. Det må ved vurdering av dette tas hensyn til at observasjonene er gjort gjennom 1-3 meter humusfarget vann og er subjektive inntrykk fra én person.

Svoveltilførsler

Svovel i akvatisk miljø finnes i mange forbindelser både i uorganisk og organisk form i oksidasjonstrinn fra S(-II) til S(VI). Svovel i elementær form, S^0 , kan finnes som avleiringer ved varme kilder og i vulkanske områder. Den stabile formen i naturen er α -svovel, S_8 som danner gule rombiske krystaller. Mikrobiell omsetning av svovel i akvatisk miljø er ofte nøkkelprosesser med innflytelse på flere miljøfaktorer. Naturlig tilførsel av svovel til norske vannforekomster skjer i form av sulfat ved oppløsning av gips (CaSO_4) som finnes i sedimentære bergarter eller ved oksidasjon av sulfidmineraler som for eksempel svovelkis, blyglans og sinkblende. I moderne tid har den viktigste sulfattilførselen skjedd ved deposisjon fra atmosfæren («sur nedbør») som skyldes atmosfæriske utslipp av hydrogensulfid hovedsakelig fra industri og forbrenning av svovelholdig fossilt brensel. Hydrogensulfid oppløst i nedbør gjennomgår en rekke oksidative reaksjoner til SO_2 , SO_3 og H_2SO_4 . Etter at Genèvekonvensjonene om langtransportert luftforurensning ble effektiv fra 1984, har denne tilførselen

avtatt merkbart, noe som har gitt betydelig avtak i sulfatkonsentrasjoner i forsurede innsjøer over det meste av Sør-Norge. I de innsjøene jeg omtaler her kan sulfatkonsentrasjonene ha vært høye over lang tid i «sur-nedbørperioden» slik at mye sulfat er bundet i det organiske sedimentet. Lauvtjern har i en årrekke vært utsatt for atmosfæriske forurensninger fra industrien i Oslo og Groruddalen i tillegg til det som har kommet som langtransport fra Europa.

Sulfationer fra sur nedbør kan adsorberes til organisk materiale slik at avrenning fra et nedbørfelt kan være svovelsur en tid etter at de atmosfæriske tilførselene har avtatt. De observasjonene som er omtalt her er fra tiden omkring maksimal svoveldeposisjon. På grunn av den reduserte svoveldeposisjon i nyere tid synes det å være liten mulighet for at observasjoner som likner dem som her er beskrevet, skal kunne gjøres i dagens situasjon.

Avtakende sulfatkonsentrasjoner i overflatevann kan forklare at vannets farge og TOC-konsentrasjoner har økt i mange innsjøer (Evans m.fl. 1988, Haaland m.fl. 2010). Økende konsentrasjoner av metylkvikksølv kan også henge sammen med økt mobilitet av naturlig organisk materiale NOM ved avtak i svovelsyresurhet i overflatevann (Hongve m.fl. 2012).

Mikrobiell svovelomsetning kan forklare hvordan det lyse bunnfallet dannes

Svovel er et essensielt grunnstoff for planter og dyr. I biota kan det utgjøre 0,15-5% av tørrvekt. Sulfat i rent ferskvann har oftest konsentrasjoner i området 5-30 mg/l.

Under ekstremt anoksiske forhold kan noen typer obligat anaerobe svovelbakterier utnytte oksygen fra sulfat som reduseres til H_2S under oksidasjon av organisk materiale. *Desulfovibrio desulfuricans* kan med dette omsette en rekke organiske forbindelser. Under stagnasjonsperioder kan det derfor oppstå høye konsentrasjoner av H_2S i bunn-nære vannsjikt. Dette kommer i tillegg til den H_2S -mengden som er frigjort ved nedbrytning av organisk materiale.

Limnisk mikrobiell svovelomsetning fører til enkelte spektakulære fenomener som gjerne

demonstreres for studenter under feltkurs. Aur-tjern (id. BN00007557) nord på Gardermosletta (nå Aurmoen landskapsvernområde) kunne årvisst på 1970-tallet oppvise et pupurfarget vannsjikt under overgangen fra det oksygenholdige overflatesjiktet til anoksiske vann i dypet (Nesgård1974). Purpurfargen skyldes et sjikt av anaerobe fotoautotrofe svovelbakterier. Dette er bakterier som bruker reduserte svovelspecies (H_2S), thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), og elementært svovel (S^0) eller toverdig jern (Fe^{2+}) som elektron-donorer under fotosyntesen. Når hydrogensulfid brukes som elektron-donor lagres korn av elementært svovel på innsiden av plasmamembranen (UiO, Institutt for biovitenskap 2011). Ved fotosyntesen produseres ikke oksygen men sulfat. I det lille grunnvannspåvirkede Skratjær (id BN00007548) som ligger litt nord for Vesle Bakketjern har jeg observert et tilsvarende grønnfarget sjikt som skyldes den fotoautotrofe bakterien *Chlorobium chlorochromatii* (tidligere omtalt som *Chlorochromatium aggregatum*). Svoveloksidierende bakterier i familien Chlorobacteriaceae er autotrofe og fotosyntetiserende. De avsetter svovel utenfor cellene.

Konklusjon og avsluttende diskusjon

Det som antas å være forklaringen når hele den synlige innsjøbunnen har vært dekket med et lyst pulver, er følgende: I løpet av den foregående vinter har oksygenkrevende nedbrytning av organisk materiale i vannmassene og det organiske sedimentet ført til totalt anoksiske forhold. Nedbrytning av proteinholdig biologisk materiale frigir H_2S som er stabilt under fravær av O_2 . Når oksygen ikke er tilgjengelig overtar sulfat som elektronakseptor og reduseres til H_2S . Sulfat har i utgangspunktet vært rikelig tilgjengelig i oppløst form og som adsorberte ioner i sedimentene. Til sammen har disse prosessene ført til høye H_2S -konsentrasjoner i det meste av tjernets vannmasser og kanskje helt opp til isdekke. I Vele Bakketjern er dette påvist flere ganger. Utover våren når smelting av snø og is fører til mer lys nede i vannet, gir det gunstige forhold for fotosyntetiske bakterier som oksiderer H_2S til S^0 .

Utfelte svovelkorn utenfor så vel som inne i bakteriene kan så ha sedimentert og gitt opphav til det observerte belegget på bunnen.

Etter at isdekket er smeltet øker tilgangen på oksygen, fordi vind setter i gang omblending av overflatevannet, Da vil svovellaget mest sannsynlig forsvinne ganske raskt fordi det oksideres til sulfat i form av oppløst svovelsyre.

En vesentlig svakhet ved denne spekulasjonen er at det ikke er dokumentert ved kjemisk analyse at det gule laget faktisk er elementært svovel. Ved de beskrevne anledningene var det ikke mulig å få tak i prøver til analyse. Ved en eventuell planlagt prøvetaking, hvis det senere skulle oppdages et tilsvarende tilfelle, vil en mulig prøvetakingsstrategi være å medbringe lett utstyr for innsamling av uforstyrrede sedimentkjerner, se for eksempel Wright (1980) og ta prøver fra båt eller fra isen og så med forsiktighet sifonere overflatelaget over i prøveglass uten lufttilgang for å gjøre spesieringsanalyse med en egnet røntgenkristallografisk metode.

Takk

Takk til Mona Weideborg og Dag Klaveness for nyttige kommentarer til manuskriptet. Dag Klaveness hjalp meg også med mikroskopering og bestemmelse av (*Chlorochromatium aggregatum*). Odd Tore Saugerud har latt meg bruke det fine bildet av Lauvtjern.

Referanser

Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Clark JM, 1988. Buffering recovery from acidification by organic acids. *Sci total environ.* 404:316-325

Gabestad, H. og Krogstie, H.A., 1997. En regional vannkvalitetsundersøkelse av 56 innsjøer i Oslo Østmark. Hovedoppgave ved Institutt for Jord- og Vannfag, Norges landbrukshøgskole, Ås. 123 s.

Haaland, S., Hongve, D., Laudon, H., Riise, G. and Vogt, R.D.2010. Quantifying the Drivers of the Increasing Colored Organic Matter in Boreal Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44: 2975–2980

Hongve, D., 1977. The ionic composition of lakes fed by ground water and precipitation in the upper Romerike district. *Nordic Hydrology* 8:141-162.

Hongve, D. og Løvstad, Ø., 1971. Verneverdige innsjøer i Gardermo-området. Rapport, Hovedflyplass Gardermoen. Luftfartsverket, Statens vegvesen Akershus, NSB. 43 s.

Hongve, D. Haaland, S., Riise, G., Blakar, I., Norton, S. 2012, Decline of acid rain enhances mercury concentrations in fish. *Env.sci.technol.* 46: 2491-2491

Institutt for biovitenskap. 2011. Purpurfototrofe bakterier. <http://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/p/purpurfototrofe.html>. Lest 2016.02.20.

Kuznetsov, S.I., 1970. The microflora of lakes and its geochemical activity. University of Texas press. 503 s.

Løvhøiden, F., 1985. En limnologisk undersøkelse av to myrtjern på Øvre Romerike med hovedvekt på planteplanktonets kvalitative og kvantitative sammensetning: Hovedoppgave i limnologi, Avdeling for limnologi, Universitetet i Oslo. 294+136 s.

Nesgård, E., 1974. En undersøkelse av hydrografi, primærproduksjon og plankton i Aurtjern. Hovedfagsoppgave i limnologi. Universitetet i Oslo.

Riise, G., 1987. En regional undersøkelse av 56 innsjøer i Oslo Østmark. Cand scientoppgave i limnologi Biologisk Institutt Universitetet i Oslo, 156 s.

Wetzel, R.G., 2001. Limnology, lake and river ecosystems. Third edition. Academic press. 1006 s.

Wright, H.E. Jr. 1980. Corers of soft lake sediments. *Boreas* 9: 107-114