

v_12e

Vannkjemiske undersøkelser i Lysevassdraget 2010-11

Mikal Bredal og Helge Vatsvåg (mai 2011)



Krokevann



Universitetet
i Stavanger

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

BACHELOROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering:

Vårsemester, 2011

Kjemi og miljølære

Åpen / Konfidensiell

Forfatter:

Mikal Bredal og Helge Vatsvåg

Mikal Bredal

Helge Vatsvåg

Fagansvarlig: Tor Henning Hemmingsen (UiS)

Veileder: Espen Enge (Fylkesmannen i Rogaland), Tor Henning Hemmingsen (UiS)

Tittel på bacheloroppgaven:

Vannkjemiske undersøkelser i Lysevassdraget 2010-11

Engelsk tittel:

Waterchemical survey in Lysevassdraget 2010-11

Studiepoeng: 15

Emneord:

Vannkvalitet

Fisk

Forsuring

Forvitring

Løsmasser

Sidetall: 45

+ vedlegg: 1

Stavanger, 11-mai-11

Sammendrag

Som følge av forsuring har et stort antall vann på Sørlandet blitt fisketomme. I Lysedal og Øvre Sirdal ble det antatt at de fleste innsjøer og elver var blitt fisketomme fram mot 1980.

Ved en undersøkelse av vannkvalitet og fiskebestand i Lysevassdraget september 2009, utført av Fylkesmannen i Rogaland, ble det påvist fisk i Raudberg tjern, det største tjernet i området. I mai 2010 ble det i tillegg påvist fisk i Austre og Vestre Langetjern. Det ble samtidig hentet inn en rekke vannprøver for å finne årsaken til at fisk kunne ha overlevd. Vann med høy pH og høyt ioneinnhold ble påvist i Stjernebekken.

Hensikten med denne oppgaven var en nærmere undersøkelse av vannkvaliteten rundt Langetjern med særlig vekt på tilløpet fra Stjernetjern. Det ble målt pH, konduktivitet, alkalitet, ioneinnhold og farge på alle vannprøvene. Austre Langetjern var det tjernet som hadde best vannkvalitet, med unntak av Stjernetjern. Sistnevnte har imidlertid ikke fiskebestand.

Bergartene i området forvitrer generelt sakte, som medfører at vannkvalitetene i området noen steder kan være så ionesvake at fisk får problemer med å overleve. Det er imidlertid noe løsmasser i området som kan gi et visst forvittringsbidrag og bufre vannet, blant annet er det en del morener mellom Krokevann og Langetjern. I tillegg er det en slukås mellom Stjernetjern og Austre Langetjern.

Sammenliknet med resten av området var forvittringsbidraget av ioner i Stjernetjern og Stjernebekken relativt stort. Det ble konkludert med at slukåsen som ligger i tilknytning til disse må bestå av mineraler som forvitrer lett sammenliknet med bergartene i resten av området.

Austre Langetjern var trolig det eneste tjernet i området som hadde god nok vannkvalitet til at fisk kunne ha overlevd når forsuringen var på sitt kraftigste, i 1970 og 80-årene. God vannkvalitet tilført fra Stjernebekken er trolig hovedgrunnen til dette.

Innhold

Sammendrag	i
Forord	ii
1: Innledning	1
2: Områdebeskrivelse	4
3: Vannkjemi og fisk	10
3.1: Forvitring	10
3.2: Marine tilførsler	11
3.3: Sur nedbør	11
3.4: Ionebytte	11
3.5: Buffersystemer i vann	12
3.6: Fisk og fiskefysiologi	14
4: Metoder	16
4.1: Innhenting av prøver	16
4.2: Analyser	16
4.3: Beregninger	18
5: Resultater	21
5.1: Bearbeiding av data	26
5.2: Årsvariasjon	30
5.3: Ionebidrag til vannkvalitet ved ulike lokaliteter	32
5.4: Estimert forsuret vannkvalitet i 1980-årene	34
5.5: Andre registreringer	35
6: Diskusjon	36
6.1: Metoder og bearbeiding av data	36
6.2: Årsvariasjon	38
6.3: Ionebidrag til vannkvalitet ved ulike lokaliteter	38

6.4: Utbredelse av fisk i området	39
7: Konklusjon	40
Referanser	41
Vedlegg	46

Forord

Denne oppgaven er utført ved Universitetet i Stavanger, UiS, våren 2011. Oppgaven er utført i samarbeid med Fylkesmannen i Rogaland som er ansvarlig for overvåkning av fiskebestander og vannkvalitet i Rogaland. Oppgaven innebærer vannkjemiske og limnologiske undersøkelser i tilknytning til fiskebestander.

Vi fikk muligheten til å ha Espen Enge som veileder etter å ha blitt kjent med han mens han foreleste for oss i analytisk kjemi våren 2010. Arbeidsområdet hans var realterte til de fagene vi hadde gjort det best i og som vi interesserte oss mest for, så dette var vi godt fornøyde med.

Vi synes det er interessant å se effekter av kjemi på miljøet, i tillegg liker vi feltarbeid og friluftsliv. Problemstillingene ble valgt med utgangspunkt i dette. Oppgaven var ambisiøs både med tanke på varighet og vanskelighetsgrad. For å være ekstra godt forberedt fullførte vi derfor et 10 poengs kurs i vannkjemi. Dette er et fag som er beregnet for masternivå og som ble undervist av Tor Hemmingsen som sa seg villig til å være vår interne veileder på UiS.

For å innhente vannprøvene ble det utført tre 3 dagers ekspedisjoner til Lysedalskjeften inkludert overnatting på Grautheller turisthytte. Høstekspedisjonen fant sted i solskinn under lemenåret 2010. Mikal som er oppvokst i Sirdalen mener dette var det første lemenåret siden 1994, dermed kan vi også avkrefte teorien om at det er lemenår hvert 7. år. Etter denne riktig koselige ekspedisjonen satt vi igjen med et inntrykk om at de to ekspedisjonene som lå foran oss kom til å bli en like idylliske.

Neste ekspedisjon ble påbegynt i desember. Denne ekspedisjonen fikk en dårlig start ettersom de eneste klokkene vi hadde pakket med var på telefonene våre, som hadde batterilevetid på ca 5 min i -25°C . Heldigvis hadde Helge tilfeldigvis en batteridrevet vekkerklokke i bilen som han hadde tyvlånt av sin svigermor. Denne klokken sto også for mye av kveldsunderholdningen siden den brukte laser til å lyse opp klokkeslettet på veggen i motsetning til de fleste umoderne klokker som viser klokkeslettet på display. Da vi hadde fyrt i peisen i 5 timer fant Helge ut at denne klokka hadde innebygd termometer. Det hadde imidlertid blitt ganske varmt innen den tid og temperaturen i hytta var vel helt oppe i -7°C . Mye gøy i hytta med andre ord.

Under prøveinnsamlingen frøs vanndråper nærmest momentant og forårsaket problemer med lukkemekanismen i vannhenteren. Dette førte til at vi måtte tine vannhenteren med vår egen kroppsvarme før hver bruk. Av samme grunn måtte vi også oppbevare prøveflaskene på kropp konstant. Veien snødde også nesten igjen mens vi var på Grautheller, noe som holdt på å føre til at bilen ikke kunne hentes før etter snøsmeltingen i mai. Dette ville imidlertid ikke fått større konsekvenser enn at vi måtte gått 16 km på ski ned til Ådneram (i tillegg til at faren til Helge måtte ha gått til jobb hver dag det neste halve året så klart).

Fire turgåere frøs i hjel i akkurat dette området mindre enn 2 uker før vi la ut på neste ekspedisjon. En av dem er i skrivende stund fremdeles savnet.

Vår siste innhentingsekspedisjon fant sted i mars, når veien inn Flatstøldalen forlengs var igjensnødd. Dette førte til at vi måtte tilbakelegge 16 km på ski før vi ankom Grautheller. I den anledning hadde Espen (som for øvrig også deltok på ekspedisjonen) fått med seg to sjerpaer som skulle bære alt utstyret for oss. Disse sjerpaene viste seg å være to 15 år gamle gutter som spilte i musikkorpsset hvor Espen underviste. Det kom derfor ikke som en bombe for oss at de sang 90-talls pop sanger konstant, selv i snøstorm med null sikt.

Prøveinnsamlingen på denne turen bød på problemer siden isen mange steder var over 1,5 m tykk. Heldigvis var isboret akkurat langt nok for å komme gjennom isen til et av de fire tjerna vi skulle hente prøver fra.

Bortsett fra ekspedisjonene har mye tid blitt brukt til å utføre kjemiske analyser på laboratoriet og å bearbeide data og å skrive selve oppgaven.

Opgaven var særdeles spennende og lærerik, og vi har måttet lære en god del som ikke undervises på UiS. Selv om oppgaven har bydd på mange utfordringer har kjemiutdanningen vi har fra UiS og veiledningen vi har fått gitt oss et godt grunnlag for å løse problemstillingene i denne oppgaven.

Med dette vil vi rette en stor takk til Espen Enge fra miljøvernavdelingen hos Fylkesmannen i Rogaland for meget god faglig veiledning. Oppgaven hadde heller ikke vært mulig å utføre uten Tor Henning Hemmingsen som har vært vår hovedveileder ved UiS.

Jan A. Stenløkk (Stavanger Geologiforening) har identifisert steinprøver fra området og Per K. Austbø (Fylkesmannen i Rogaland) har kommet med synspunkter angående de geologiske forholdene i området. Bjørn Auestad (UiS) har bidratt med hjelp angående de statistiske beregningene.

I tillegg har Erik Gisle Dirdal og Anneli Jenssen bidratt med gjennomlesning, konstruktive innspill og et godt samarbeid som medstudenter i 3 år.

Alle som har bidratt takkes for hjelpen☺

Universitetet i Stavanger, 11-mai-11.
Mikal Bredal og Helge Vatsvåg

1. Innledning

Opprinnelig var ørreten utbredt i de fleste vassdrag og innsjøer i Sør-Norge (Huitfeldt-Kaas 1918) med unntak av enkelte høyereliggende områder, som alltid skal ha vært fisketomme (Enge 2008a, L'Abèe-Lund 1985, Sevaldrud og Muniz 1980). Forsuringen startet sannsynligvis allerede under den industrielle revolusjon, og de første synlige effektene ble observert allerede rundt 1850-60 i spesielt sensitive områder (Qvenild et al. 2007). Fjellområdene i Sør-Norge er spesielt sårbare ovenfor forsuring siden geologien i området består av bergarter som forvitrer sakte (ngu.no 2011) og dermed resulterer i lav bufferevne i vannet (L'Abèe-Lund 1985, Overrein et al. 1980). Dette førte til at fisken for alvor begynte å forsvinne i disse fjellområdene allerede på begynnelsen av 1900-tallet (Dahl 1921). Fiskedøden spredte seg nedover vassdragene og fra rundt 1950 ble også lavereliggende områder rammet (Sevaldrud og Muniz 1980). Fiskedøden var på sitt mest omfattende fra 1960-70, og innen slutten av 1970-tallet var fiskebestandene enten utryddet eller i kraftig tilbakegang i de fleste høyereliggende områder i Sørvest Norge (Hesthagen et al. 1999b, Sevaldrud og Muniz 1980).

Fra 1980 til dags dato er deponeringen av svovel redusert som følge av internasjonale avtaler om begrensninger av sure utslipp (KLIF 2009). Disse har ført til at surheten har avtatt stort sett over hele Sør-Norge selv om det er relativt store år-til-år svingninger. NO_x utslippene er likevel fremdeles høye, selv om også disse har blitt reduserte fra midten av 90-tallet til i dag (KLIF 2009).

Statistiske beregninger viser at pH i innsjøer over hele landet generelt sett har økt fra ca 5,0 i siste halvdel av 80-tallet til ca 5,4 i dag (KLIF 2009). Sørvestlandet har hatt den største forbedringen med en H^+ reduksjon på opptil 0,71 $\mu\text{eq}/(\text{l}\cdot\text{år})$ noen steder i lavlandet. Innsjøenes syrenøytralisasjonsevne (ANC) har økt kraftig siden 1985. De ikke marine bidragene av kalsium og magnesium viser ingen systematiske trender.

Forbedret vannkvalitet som følge av utslippsreduksjoner har ført til at fiskebestandene har tatt seg kraftig opp, og mange vassdrag på sør-vest landet er i dag "overbefolket" med småfisk av dårlig kvalitet (Enge 2008a). Det har tidligere blitt utsatt fisk flere steder i Sør-Norge for å holde fiskebestandene ved like, men mange av disse bestandene formerer seg nå naturlig (Espen Enge pers. medd.). I Sira er forsuring ikke lenger begrensende for fiskebestandene (Enge og Hemmingsen 2010).

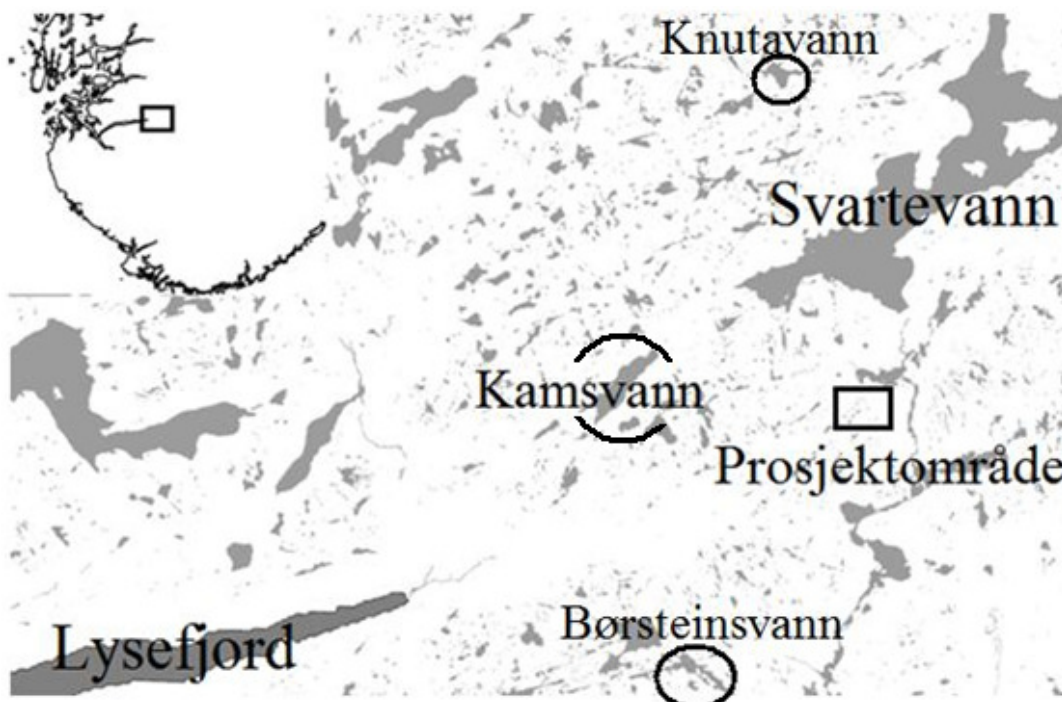
pH er vanligvis den parameteren som har størst betydning for fiskebestander, men andre parametre kan også være viktige. Aluminium er svært toksisk for fisk, og ørretens tålegrense ligger på 40-50 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Hesthagen et al. 1999a). Siden aluminiumet avgiftes når det kompleksbindes til organiske forbindelser, er det uorganisk aluminium som er mest toksisk for fisk (Gensemer og Playle 1999). Løseligheten til aluminium er dessuten pH avhengig (Snoeyink og Jenkins 1980). Høy ledningsevne vil også være positivt for fiskebestandene (Enge og Kroglund 2010, Sevaldrud og Muniz 1980). Av kationene har spesielt kalsium vist seg å ha god effekt (Brown 1981, Brown og Lynam 1981). Andre faktorer som har betydning

for hvor godt fisken klarer seg i surt vann er art og livsstadium (McWilliams 1983, Rosseland og Staurnes 1994).

Njardarheim et er fjellområde som omfatter kommunene Sirdal, Valle, Suldal og Forsand. Området ble hardt rammet av forsuring, og en stor del av vannene mistet fiskebestandene. I tillegg er det mange vann som alltid har vært fisketomme (L'Abèe-Lund 1985, Sevaldrud og Muniz 1980). Som følge av erosjon fra vann og is er det veldig lite løsmasser i området (L'Abèe-Lund 1985). Berggrunnen i området består for det meste av bergarter som forvitrer sakte og gir lite ionebidrag til vannkvaliteten (Tollan og Overrein 1977). Det ble regnet med at det bare var fisk i 27% av vannene i dette området i 1975, og i mange av disse var ørretbestanden i tilbakegang (L'Abèe-Lund 1985).

Lysedalen ligger vest i Njardarheim og strekker seg fra Lysefjorden til Grautheller (figur 1.1). De østlige delene av området ligger over tregrensen med et landskap som er relativt likt resten av Njardarheim. Det er lite historiske data om vannkvaliteten i Lysedalen, men siden de kjemiske forholdene i området er nokså homogene (Espen Enge, pers. medd.), har det blitt antatt at vannkvaliteten er omtrent som i resten av Njardarheim. Det ble derfor sett på som lite sannsynlig at fisken i Lysedalen hadde overlevd forsuringen.

I september 2009 og mai 2010 ble det påvist fisk i noen tjern øverst i Lysedalen, sør for Grautheller (ca 800 moh) (figur 1.2). Det er ikke kjent at det har blitt satt ut fisk i dette området, så fisken som ble fanget stammer trolig fra den opprinnelige fiskebestanden (Enge 2010). Det ble også funnet mye bedre vannkvalitet i Stjernebekken, en liten bekk i dette området. Kalkingseffekt og tilførsler av ioner fra denne bekken kan ha bidratt til at fisken i området har overlevd.



Figur 1.1: Lokalisering av prosjektområde



Figur 1.2: Kart over prosjektområdet

Som følge av disse observasjonene ønsket Fylkesmannen i Rogaland en grundigere undersøkelse av de vannkjemiske forholdene i området. Hensikten med dette arbeidet var å finne mulige årsaker til den gode vannkvaliteten, samt å lete etter liknende tilfeller i området.

2. Områdebeskrivelse

Njardarheim er et fjellområde på omtrent 900 km² som ligger vest for Setesdalen i kommunene Bykle, Forsand, Hjelmeland, Sirdal og Valle. Det meste av området ligger 800-1400 m over havet og består av snauffjell og innsjøer (L'Abèe-Lund 1985, Tollan og Overrein 1977). Området er lett kupert og ligger for det meste over tregrensen. På grunn av kraftig erosjon under istiden er det meste av unge bergarter erodert vekk, og berggrunnen består derfor bare av langsomt forvitrende grunnfjell fra prekambrisk alder. Udifferensiert gneis og granitt er de vanligste bergartene, disse består av kvarts og feltspat (Sverdrup 1990). Det er også observert små innslag av diverse andre mørke mineraler som for eksempel biotitt. Biotitt forvittrer eksempelvis omlag hundre ganger raskere enn kvarts (Kwong 1993, Sverdrup 1990).

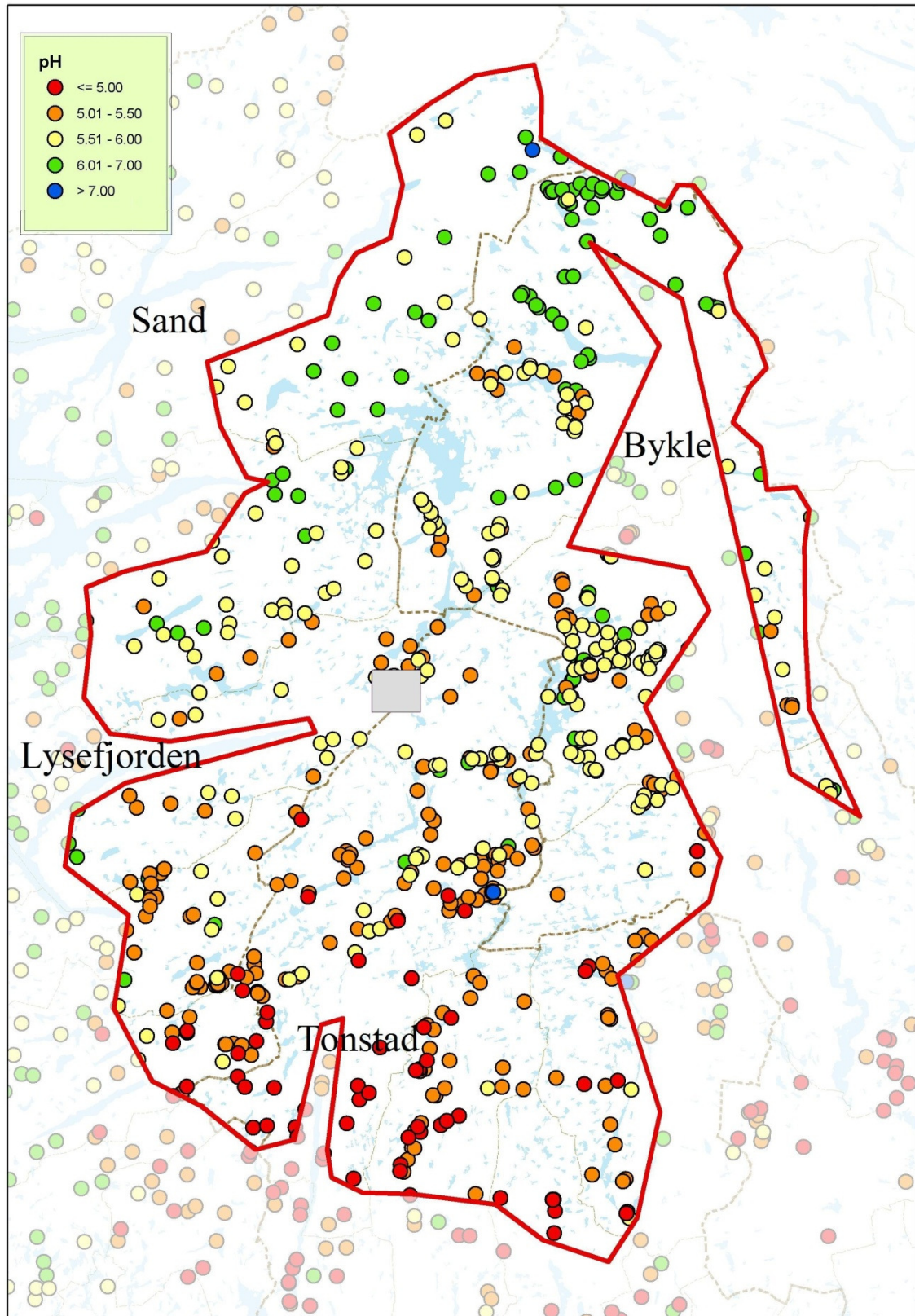
Løsmasser defineres som sand, grus og stein som ikke er en del av berggrunnen. Lanskapet er formet av erosjon fra isbreer som blant annet har ført til at mye løsmasse har blitt transportert bort fra området (L'Abèe-Lund 1985). Siden eksempelvis grusavsetninger har stor spesifikk overflate som kommer i kontakt med vann gir dette likevel et visst forvittringsbidrag, selv om bergarten i utgangspunktet forvittrer langsomt.

En morene er en landform av løsmasser som har blitt dannet av isbreer. Morenene som viser best igjen i landskapet er såkalte endemorener som er voller av løsmasse som har blitt avsatt foran en isbre under en periode med stagnasjon av breen. Endemorenene viser tydelig hvor langt opp isen har gått. Store deler av løsmassene i Njardarheim er avsatt som morener.

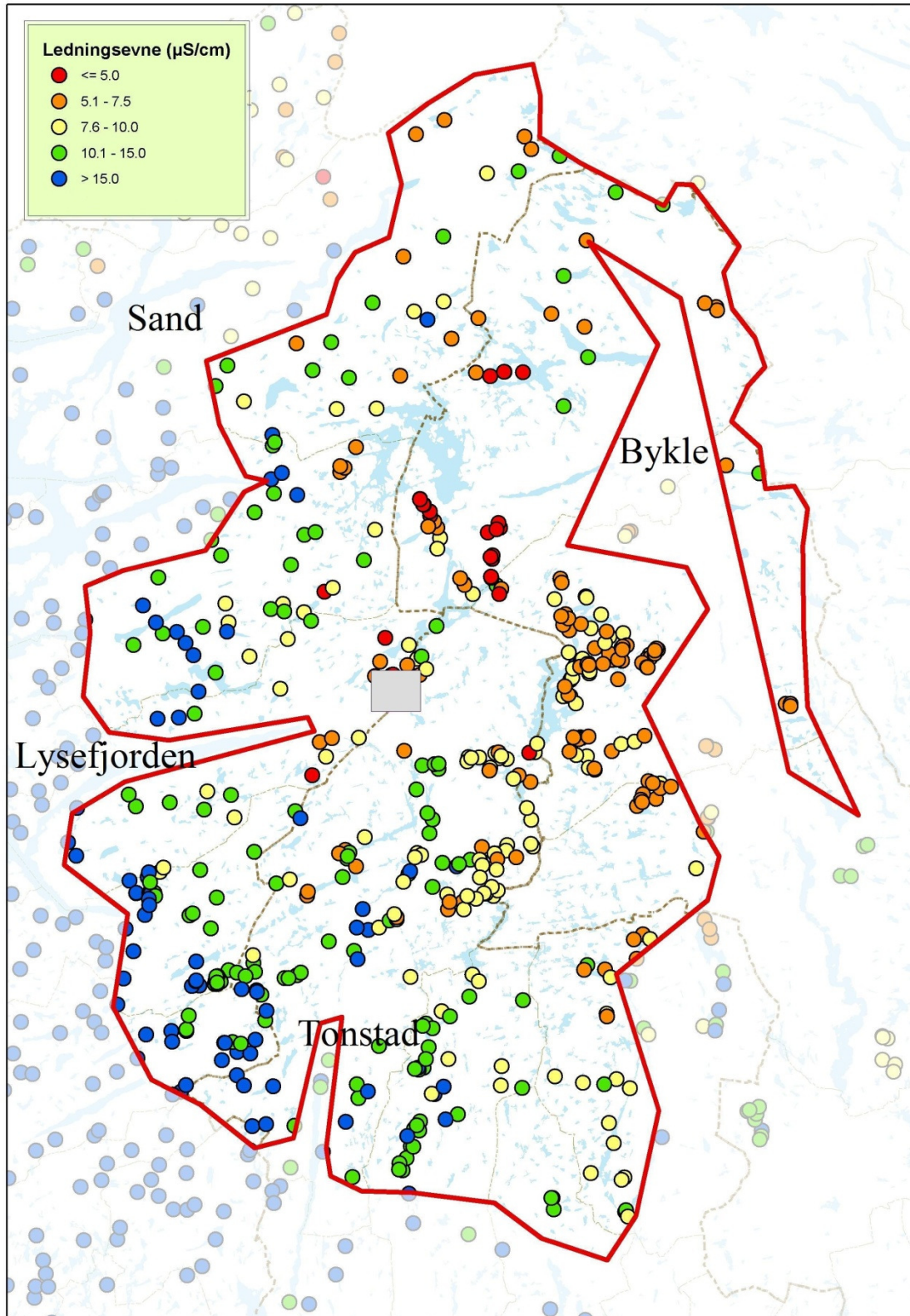
Vannkvalitetene i Njardarheim er veldig ionefattige, og er mange steder marginale for overlevelse av fisk (Enge 2008a). I slike ionesvake vannkvaliteter blir utbredelsen av fisk i hovedsak bestemt av pH og konduktivitet (Enge og Kroglund 2010). I dette området varierer disse parametrene betydelig mellom år og årstider noe som gir vekslinger mellom gode og dårlige perioder for fisk (Enge 2008a).

Tollan og Overrein (1977) viste at sulfatinnholdet og dermed også forsuringen i innsjøene i Njardarheim var lavere enn i de verst forsurede områdene på Sørlandet. Vannet var ikke veldig surt selv i 1970, men ble beskrevet som ”*ekstremt saltfattig og i visse tilfeller nær opp til det kritiske nivået for ferskvannsfisk*” (Tollan og Overrein 1977). En liten forsuringsøkning kunne dermed få store konsekvenser for fiskebestandene. Dermed forsvant store deler av fiskebestandene i Njardarheim under den verste forsuringen på 1970 og 80 tallet (L'Abèe-Lund 1985). Siden den tid har det blitt observert store forbedringer i dette området både med hensyn på vannkvalitet og fiskebestand (Enge 2008a, KLIF 2009).

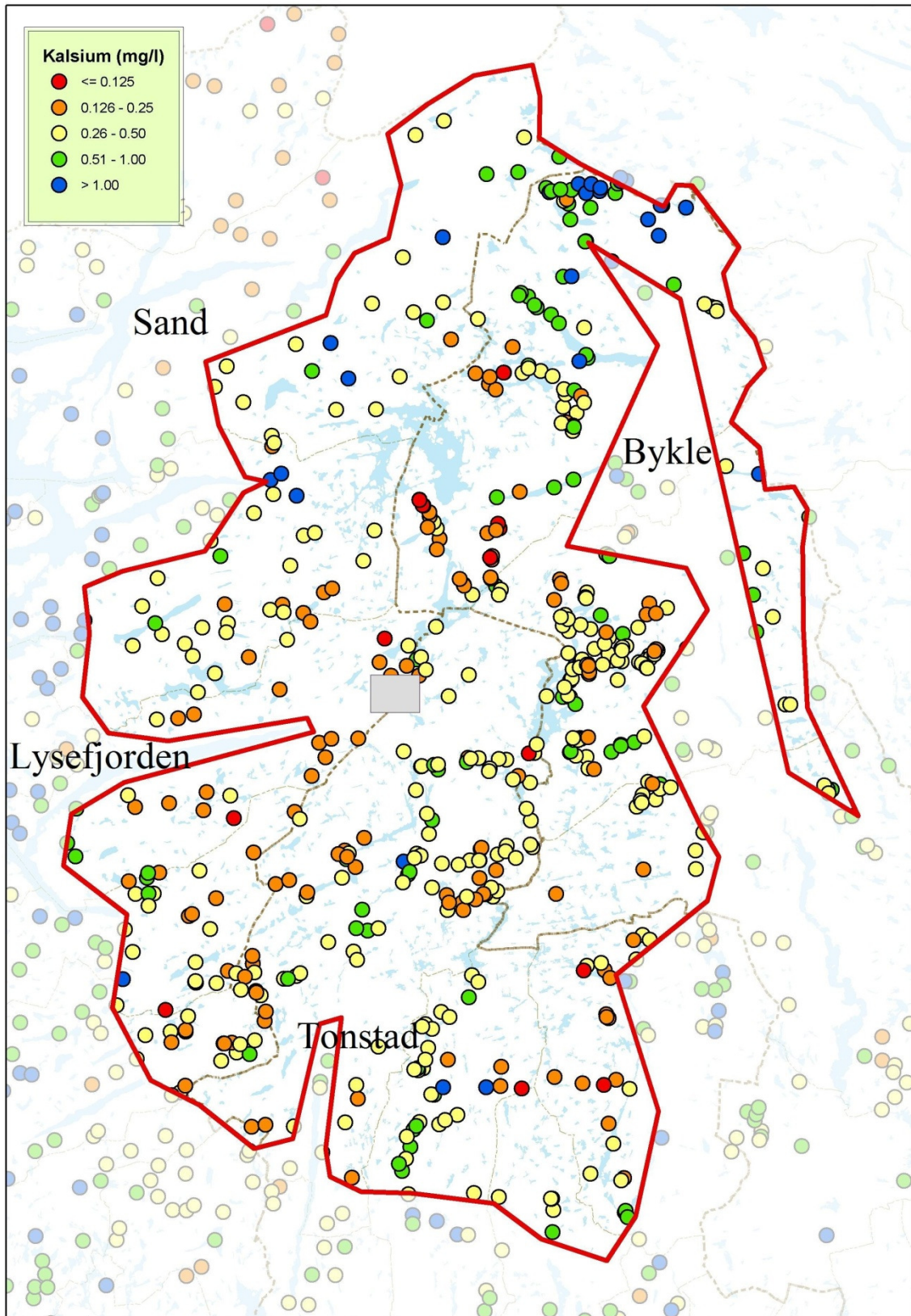
Enge (2008a) viste at det var tydelige geografiske vannkjemiske gradienter i området (figur 2.1-2.3). pH økte fra sør til nord (figur 2.1) mens konduktiviteten var høyest sør-vest i området og avtok med økende avstand fra havet (figur 2.2). Kalsiuminnholdet viste ingen sammenheng med avstand fra havet (figur 2.3) i og med at det meste kalsiumet har geologisk opprinnelse (Hovind 1984). I de indre høyereliggende områdene har innsjøene lave fargetall (Enge 2008a), hvilket tyder på lite oppløst organisk materiale.



Figur 2.1: pH-verdier i utvalgte lokaliteter i Sør-Norge (gjengitt etter Enge 2008a). Prosjektområdet i denne oppgaven er markert med grått. (Rød linje avgrensers prosjektområdet i Enge 2008a)

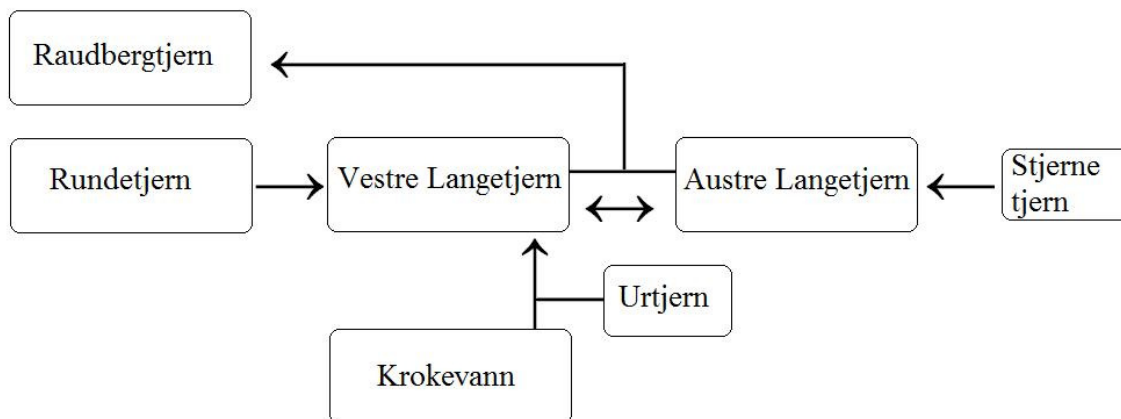


Figur 2.2: Konduktivitet-verdier i utvalgte lokaliteter i Sør-Norge (gjengitt etter Enge 2008a). Prosjektområdet i denne oppgaven er markert med grått. (Rød linje avgrensers prosjektområdet i Enge 2008a.)



Figur 2.3: Kalsium-verdier i utvalgte lokaliteter i Sør-Norge (gjengitt etter Enge 2008a). Prosjektområdet i denne oppgaven er markert med grått. (Rød linje avgrensner prosjektområdet i Enge 2008a).

Lysedalen er en trang V-dal som åpner seg helt øverst ved Grautheller. Prosjektområdet for denne undersøkelsen ligger ca 800 m over havet, nordøst i Lysedalen, omtrent 1 km sør for Grautheller turisthytte (figur 1.1). Området omfatter flere små tjern som alle tilhører Lysedalvassdraget, hvorav Raudbergstjern, Krokevann, Rundetjern og Austre og Vestre Langetjern er de største. Disse tjernene befinner seg alle innenfor en radius på ca 1 km (figur 1.2). Korte elvestrekninger forbinder alle disse tjerna (figur 2.4). Noen av navnene som er benyttet er uoffisielle navn, men de samme ble brukt av Enge (2010) så disse navnene vil også bli benyttet i denne rapporten. Det er fisk i alle disse tjerna bortsett fra Krokevann (Enge 2010). Området består av mye snaufjell i høyden, mens lavereliggende områder nede i dalene er dekket av lyng og gress.

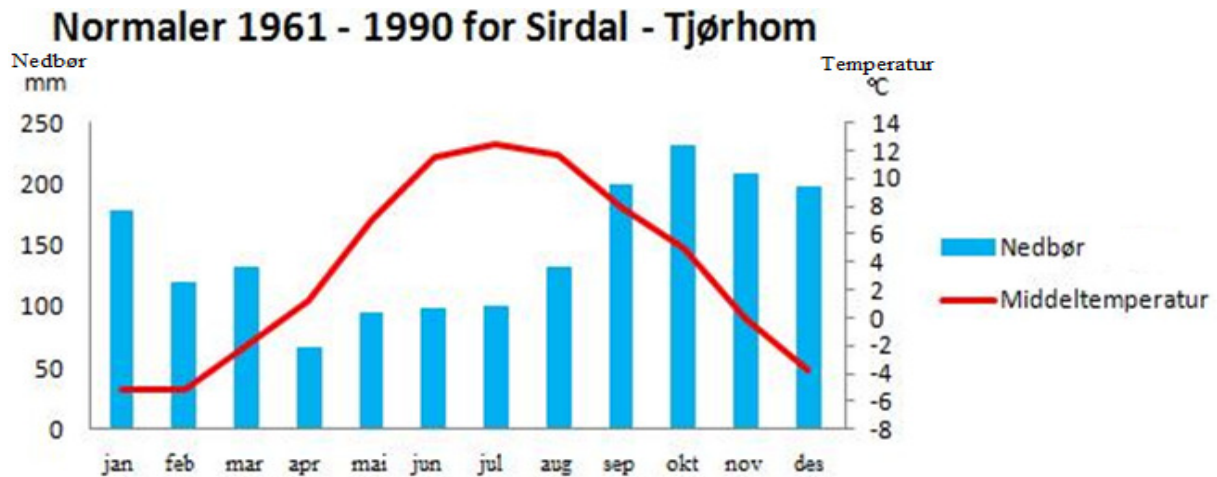


Figur 2.4: Skisse over prosjektområdet

I følge Norges Vassdrags og energidirektorat (nve.no 2011) har prosjektområdet et spesifikt avløp på ca $80 \text{ l}/(\text{s}\cdot\text{km}^2)$. Den mest fremhevede vindretningen er sørvest (L'Abèe-Lund 1985).

Temperaturen i området er normalt sett under frysepunktet fra november til april. Det er kaldest i overgangen mellom januar og februar med en døgnnormal middeltemperatur på omtrent -6°C . Temperaturen er høyest i juni og juli med gjennomsnittstemperaturer på ca $12\text{-}13^{\circ}\text{C}$ (figur 2.5). Prosjektområdet ligger imidlertid om lag 300 høydemeter over målestasjonen Tjørhom hvor disse dataene er innhentet. Dette betyr at det sannsynligvis vil være noe lavere temperaturer enn de som er målt på Tjørhom, særlig om vinteren. Det finnes også en målestasjon i Lysebotn, men siden den ikke registrerer temperatur og har mindre historiske data ble det tatt utgangspunkt i målestasjonen på Tjørhom.

Gjennomsnittlig årlig nedbør er rundt 1700 mm i året i de vestlige områdene i Njardarheim (L'Abèe-Lund 1985, eklima.no 2011), hvorav mye faller som snø (Tollan og Overrein 1977). Nedbøren viser store måned til måned variasjoner, det er desidert mest nedbør fra september til januar (figur 2.5).



Figur 2.5 Middeltemperaturer og månedsnormale nedbørsmengder i området (modifisert etter data fra eklima.no 2011).

Det er flere større morener i prosjektområdet. Disse er spesielt tydelige i bakkene langs bekken som går fra Krokevann til Langetjern.

Det ligger en slukås i søkket mellom Stjernetjern og Austre Langetjern. Stjernetjern er nærmest ”demmet opp” av slukåsen. Slukåser dannes ved at sprekker i isbreer fylles opp av løsmasse. Når isen smelter vil massen som har samlet seg opp i sprekkefalle sammen og danne en slukås. Mye av den fineste løsmassen i slukåsene vil bli transportert ut av slukåsen mens isen smelter. Slukåser består dermed vanligvis av grovere løsmasse (Per K Austbø pers. medd.).



Stjernetjern nederst til høyre og slukåsen midt i bildet. Austre Langetjern ligger bak slukåsen. Endemorener i bakgrunnen (Foto: Espen Enge)

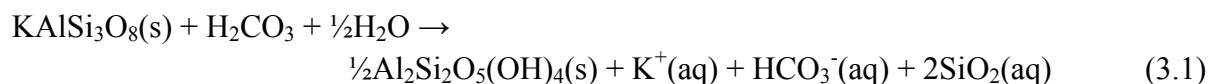
3. Vannkjemi og fisk

Mesteparten av ionene i vann har sin opprinnelse fra berggrunnen, havet og forurensninger (Gorham 1961, Wright og Henriksen 1977). De vanligste ionene er Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- og SO_4^{2-} (Snoeyink og Jenkins 1980, Stumm og Morgan 1996, Wright og Henriksen 1977). Ca^{2+} og Mg^{2+} vil normalt være de vanligste kationene mens HCO_3^- er det vanligste anionet, noe som skyldes et vanligvis betydelig forvittringsbidrag. Na^+ og Cl^- har marint opphav og er derfor av størst betydning i kystnære områder (Wright og Henriksen 1977). SO_4^{2-} stammer vesentlig fra utslipp av SO_2 til atmosfæren (Overrein et al. 1980).

I prosjektområdet vil SO_4^{2-} også være et viktig anion på grunn av forsuring fra H_2SO_4 . HCO_3^- innholdet vil være forholdsvis lavt på grunn av langsomt forvitrende berggrunn og forsuring, noe som fører til at Cl^- relativt sett får betydning selv om dette er langt oppe i fjellet og den marine påvirkningen er lav.

3.1 Forvitring

Hovedkomponentene i granitt og gneis er kvarts og feltspat og disse forvitrer veldig sakte. Når disse mineralene forvitrer er silikater, HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ og K^+ de viktigste reaksjonsproduktene. Eksempel på forvittringsprosess med kalium feltspat (Tarbuck og Lutgens 2003):



Ulike mineraler har forskjellige forvittringsreaksjoner, men alle forbruker H^+ (Sverdrup 1990). Forskjellen på de ulike reaksjonene er hastighetene og støkiometrien. Forvittringsreaksjonene vil ikke bare øke pH og alkalitet, men samtidig også konduktiviteten.

Selv om berggrunnen i Sør-Norge i hovedsak består av gneis og granitt kan det være lokale innslag av andre bergarter (L'Abèe-Lund 1985, ngu.no 2011, Sverdrup 1990). Bergartene kan forekomme naturlig eller ha blitt transportert med isbreene fra så langt øst som Sverige (Jan A. Stenløkk pers. medd.). Dette er en av grunnene til at geologien i nedslagsfeltene kan variere lokalt.

I Njardarheim finnes det innslag av biotittrik gneis som inneholder en del kalium, magnesium og jern (L'Abèe-Lund 1985). Denne bergarten forvitrer lettere en udifferensiert granitt og gneis (Kwong 1993, Sverdrup 1990) som er vanligst i området.

3.2 Marine tilførsler

Ørsmå dråper ("spray") av sjøvann kan danne aerosoler som kan transporteres langt innover landet og høyt over havet. Natrium og kloridioner er de to vanligste ionene i sjøvann med ca 10,47 g/l Na^+ og 18,9 g/l Cl^- (Sverdrup, et al. 1942). Normalt antas det at tilnærmet alt klorid og natrium i ferskvann opprinnelig kommer fra havet (Skartveit et al. 1979, Wright og Henriksen 1977). Også de marine bidragene av magnesium og sulfat kan være av betydning, mens de marine bidragene av kalsium normalt er neglisjerbare (Enge 2009). De marine ionebidragene avtar betydelig med avstand fra havet (Enge 2009).

3.3 Sur nedbør

Siden vann i likevekt med CO_2 i luften har pH 5,6 regnes sur nedbør som nedbør med pH < 5,6. Når fossilt brennstoff som inneholder svovel og nitrogen forbrennes frigis SO_2 og NO_x . I atmosfæren vil SO_2 oksideres til svovelsyre, og NO_x til salpetersyre (Stumm og Morgan 1996). Disse syrene vil forbruke alkaliteten og dermed forsure vannet. Hydrogenkarbonat blir da erstattet av sulfat og nitrat (Henriksen 1980).

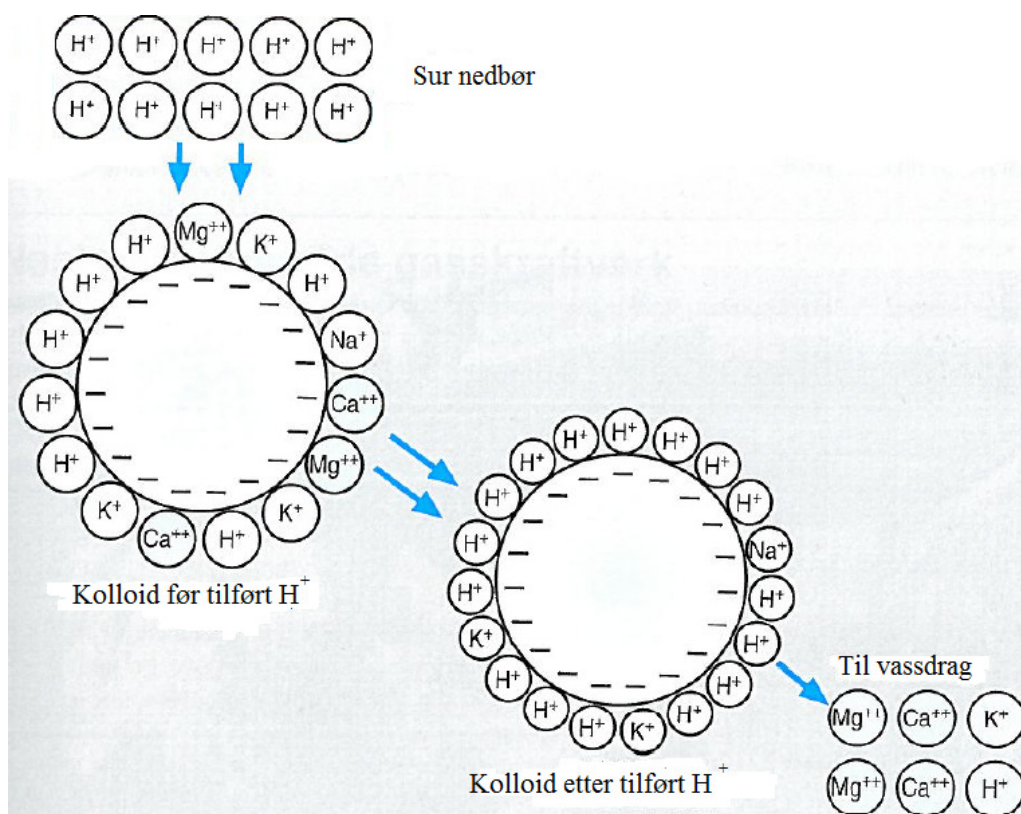
Utslippene av svovel har blitt betydelig redusert de siste årene, men NO_x utslippene er fremdeles høye (KLIF 2009). Hovedgrunnen til dette er at om lag 40% av det antropogene NO_x -utslippet kommer fra transportsektoren og disse utslippene er vanskeligere å redusere (Overrein et al. 1980). NO_x -forsuring er også mer kompleks en SO_2 forsuring siden nitrat kan bli tatt opp av vegetasjon.

3.4 Ionebytte

Kationer som Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ og H^+ kan bli adsorbent til negativt ladde jordkolloider i jordsmonnet (Overrein et al. 1980). I en forsuringssituasjon ionerbyttes H^+ med basekationer noe som kan forsinke forsuringen (figur 3.1). Når forsuringen avtar reverseres prosessen og basemetningsgraden i jordsmonnet bygges opp igjen. Dermed kan områder, særlig med tykt jordsmonn, bruke lang tid på å rehabiliteres fra forsuringen.

I perioder med mye stormer i kystnære områder kan de marine ionetilførslene til vassdrag øke kraftig som følge av at det dannes mer marine aerosoler (Hindar et al. 1995). Som følge av høy sjøsaltpåvirkning kan natrium byttes med andre ioner på jordkolloidene (Hindar et al. 1994). I lite forsurede områder vil basekationer som kalsium og magnesium frigis. I forsurede områder vil imidlertid H^+ og Al^{3+} frigis noe som kan gi en kraftig korttids forsuringseffekt på omgivelsene (Hindar et al. 1995, Skartveit 1981). Slike korte forsuringsepisoder kan føre til fiskedød, særlig i vassdrag hvor vannkvaliteten allerede er marginal (Hindar et al. 1994).

Sjøsaltepisoder kan påvises ved at det "mangler" natrium i forhold til klorid, og fremkommer som negativ ikkemarint natriumsbidrag (Hindar et al. 1994).



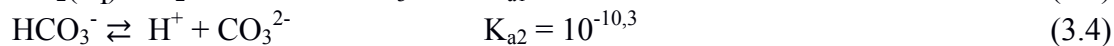
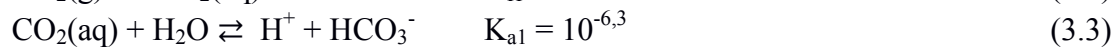
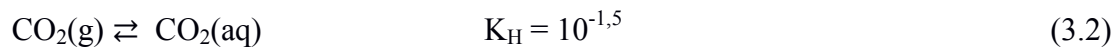
Figur 3.1: Eksempel på ionebytte i en forsuringssituasjon, gjengitt etter Boye (2006)

3.5 Buffersystemer i vann

Karbonatbuffersystemet:

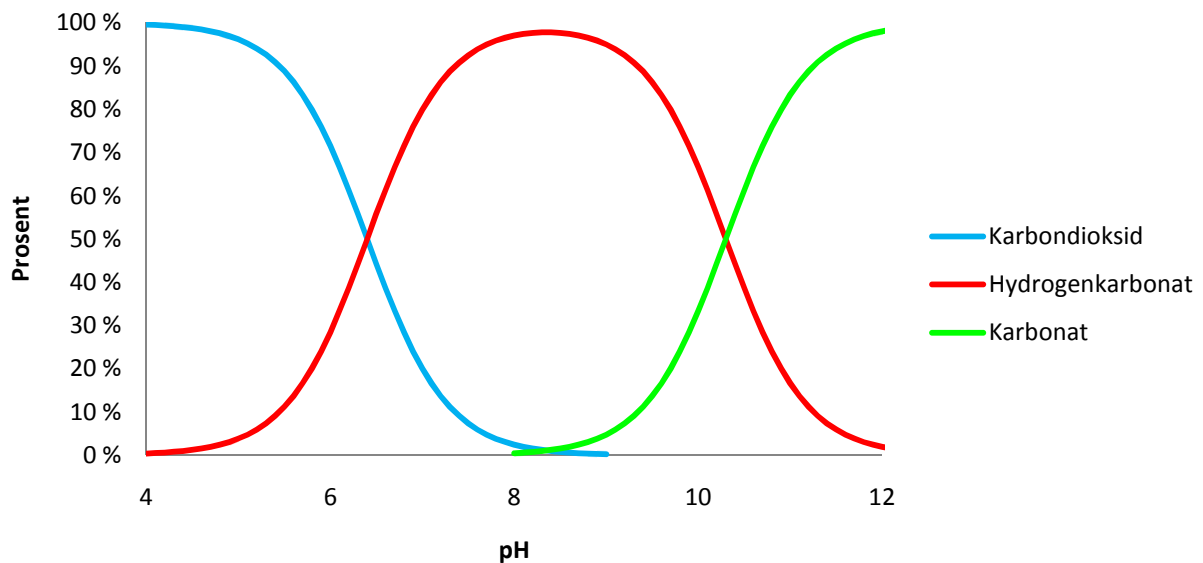
De viktigste kildene til karbonat er opptak av CO_2 fra luften og forvitring av karbonatholdige mineraler (Stumm og Morgan 1996).

Det vil innstilles en likevekt mellom karbondioksid i luft og karbonsyre i vann. Likevektene følger reaksjonslikningene:



(Snoeyink, Jenkins 1980).

Konsentrasjonene til karbonatforbindelsene vil variere med pH (figur 3.2).



Figur 3.2: Karbonat speciering ved forskjellige pH verdier

Alkalitet defineres som (Stumm og Morgan 1996):

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (3.5)$$

95% av innsjøene i Rogaland har $pH \leq 7$ (Enge 2008b). Det kan derfor vanligvis antas at CO_3^{2-} konsentrasjonen er neglisjerbar og det meste av karbonatet opptrer som HCO_3^- og CO_2 (figur 3.2). Likning 3.5 forenkles normalt til:

$$[Alk] \approx [HCO_3^-] \quad (3.6)$$

$[H^+]$ kan likevel gi et merkbart bidrag i innsjøer som er sterkt forsurede, i disse tilfellene blir likningen:

$$[Alk] \approx -[H^+] \quad (3.7)$$

Karbonatsystemet er det viktigste buffersystemet i ferskvann (Stumm og Morgan 1996), men ved lav alkalitet kan også effekten av aluminiumforbindelser og oppløste organiske syrer være av betydning (Johannesen 1980, Lydersen et al. 2004).

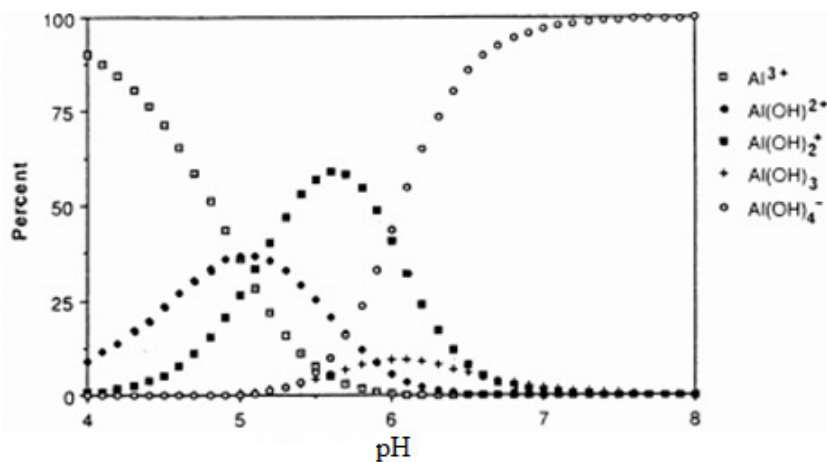
Humus:

Nedbryting av organisk materiale frigir humussyrer som vil senke pH og påvirke bufferevnen i vannet. Humussyrer kan ha K_a -verdier, fra ca 10^{-2} til 10^{-9} (Lydersen et al. 2004). De sterkeste organiske syrene vil mer eller mindre protolysere fullstendig under normale betingelser (pH 5-7) og dermed ikke bidra til økt bufferevne, mens syrer med lavere K_a verdier vil opptre delvis protolysert og bufre vannet. Siden K_a verdiene til syrene varierer over et vidt spekter vil de organiske syrene i realiteten påvirke bufferevnen i et bredt pH område.

I innsjøer tilknyttet myrområder kan humusinnholdet være relativt høyt (Hindar og Larsen 2005). Slike innsjøer kan være mye surere enn tilsvarende klarvannsjøer.

Aluminium:

Aluminium finnes i silikatmineraler som feltspat i berggrunn og som leirmineraler i jord (Nystuen 1972, Sverdrup 1990). Gipsitt er som regel sluttproduktet til aluminium i forvittringsprosessen (Snoeyink og Jenkins 1981). Det kan tas utgangspunkt i gipsitt som fast fase når det regnes med løselighetslikevekter av aluminium (Gensemer og Playle 1999, Snoeyink og Jenkins 1980). Siden løseligheten er avhenging av pH kan løselighetene til de forskjellige aluminium hydroksidene uttrykkes som funksjoner av pH (figur 3.3).



Figur 3.3: Al-speciering og pH (2°C). Hentet fra Lydersen (1990)

De fleste aluminiumkompleksene vil opptre i ferskvann ved pH 5-7. Selv en liten variasjon i pH vil ha stor betydning for den relative sammensetningen av disse (figur 3.3).

Løseligheten til aluminium varierer også med temperatur. Et temperaturfall på 15°C vil gi omtrent samme økning i løst aluminium som en dobling av H⁺ konsentrasjonen (Lydersen 1990). Aluminium kan også kompleksbindes til organisk materiale (Gensemer og Playle 1999).

3.6 Fisk og fiskefysiologi

Eneste fiskeart i prosjektområdet er ørret (Enge 2010).

Ionekonsentrasjonene i ferskvann er lavere enn i fiskens blod og vev. Som følge av dette vil fisken passivt friggi ioner til vannet. For å opprettholde ionebalansen tar fisk aktivt opp ioner (Heath 1995). Prosessen kan lett forstyrres av for eksempel H⁺ og labilt aluminium (Brown 1983, Gensemer og Playle 1999, Hutchinson et al. 1989).

Mangel på essensielle ioner er trolig grunnen til at mange høyereliggende vann i området alltid har vært fisketomme (Enge og Kroglund 2010). De naturlig fisketomme vannene er som regel små (Hesthagen et al. 1999b).

Aluminium er toksisk for fisk i og med at det øker ionelekkasjen via gjellene og inhiberer mekanismer for aktivt opptak av ioner fra vannet (Rosseland og Staurnes 1994, Gensemer og Playle 1999). Dette kan til slutt føre til at fisken dør av ionetap. Aluminium kan også resultere i økt slimproduksjon noe som kan hindre oksygenopptak over gjellene (Rosseland og Staurnes 1994).

Siden aluminiumsspecieringen er pH-avhengig (figur 3.3) varierer den toksiske effekten av aluminium med pH. $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ og AlOH^{2+} er de giftigste forbindelsene (Baker og Schofield 1982, Fivelstad og Leivestad 1984), og disse dominerer ved pH 5,5 (figur 3.3). Aluminium er minst løselig ved pH 6-7, hvor $\text{Al}(\text{OH})_3$ som er ugiftig dominerer (Fivelstad og Leivestad 1984). Organisk kompleksbunnede aluminiumsforbindelser er ikke toksiske for fisk (Gensemer og Playle 1999).

Ved for høy aluminiumskonsentrasjon i surt vann over lengre tid, kan væskevolumet til fisken omfordeles. Omfordeling av væskevolum øker intracellulært væskevolum på bekostning på ekstracellulært (Muniz 1986). Følgene kan være at hjertet får høyere frekvens, som kan føre til at fisken dør (Muniz 1986). Giftigheten øker ytterligere i blandingssoner mellom surt vann med mye aluminium og vann med bedre vannkvalitet (Rosseland et al. 1992).

Kalsium reduserer giftigheten til aluminium (Brown 1983), og bidrar til å stabilisere gjellemembranen, noe som fører til mindre tap av ioner (McWilliams og Potts 1978).

Hesthagen et al. (1999a) antydte at ionestyrke kunne ha positiv effekt på fisk og Bulger et al. (1993) viste at sammenhengen mellom pH og de syv hovedionene er like viktig for fiskestatus som sammenhengen mellom pH og labilt aluminium. Dette samsvarer med Enge og Kroglund (2010) som viste at konduktivitet og pH viste best sammenheng med fiskebestander i vann med lav konduktivitet (5,0-13,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$). I ionsvake vannkvaliteter ($\text{Ca} = 1,6 \text{ mg/l}$) førte øking av H^+ til økt dødelighet, mens øking av aluminium ikke gjorde det (Hutchinson et al. 1989). Dermed synes det å være lav pH og konduktivitet alene som bestemmer fiskestatus i ionefattige innsjøer.

Ved forsuring påvirkes fiskens reproduksjon først. Årlige variasjoner kan føre til at fisk ikke reproduserer hvert år i innsjøer med ionsvake vannkvaliteter (Enge 2008a). Ørret, som er den vanligste fisken i prosjektområdet, gyter for det meste i elver og bekker (Borgstrøm og Hansen 1987), men det er også vist til tilfeller der ørreten gyter i stillestående vann (Barlaup et al. 1998).

4. Metoder

4.1 Innhenting av prøver

Det ble hentet bekkeprøver fra 21 ulike lokaliteter for å få et representativt utvalg av vannkjemien i området (figur 5.1). Disse ble hentet direkte på 200 ml prøveflasker mens 17 innsjøprøver ble hentet med Ruttner vannhenter og overført til prøveflasker.

Innhentingene ble fordelt utover året for å illustrere de vannkjemiske variasjonene gjennom en årssyklus. Bekkeprøver ble bare hentet ved høstinnsamlingen siden bekkene i området var mer eller mindre bunnfrosset om vinteren. Det ble ikke tatt prøver fra alle innsjøene ved alle innsamlingene (tabell 4.1). I mars ble det kun tatt prøver fra Austre Langetjern, da de andre vannene ble utelatt av rent praktiske grunner.

Tabell 4.1: Prøveinnsamlinger

	oktober	desember	mars
Bekker	x		
Austre Langetjern	x	x	x
Vestre Langetjern		x	
Rundetjern	x	x	
Stjernetjern		x	

Det ble ikke alltid hentet prøver fra samme dyp. Grunnen til dette var vanskelige forhold under prøveinnhentingene. Det oppstod blant annet problemer med lukkemekanismen i vannhenteren i -25°C ved hentingene i desember. Samtidig tillot ikke været oppleting av største dyp.

Temperaturene ble målt med termometeret i vannhenteren til nærmeste halve grad. Termometeret var kontrollert mot et sertifisert kalibreringstermometer og har en usikkerhet på $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ (Enge 2006).

4.2 Analyser

pH:

pH ble målt på felt-lab med Orion 221 digital pH meter med Radiometer pH2401 elektrode. Instrumentet ble kalibrert med pH 4,01 og pH 7,00 buffere i henhold til Standard Methods 4,9 (Eaton et al. 2005). Usikkerheten på ionsvake prøver er oppgitt til $\pm 0,1$ pH.

Konduktivitet:

Konduktiviteten ble målt på felt-lab med konduktivimeter Cyberscan, som var kalibrert med standard KCl løsninger, etter Standard Methods 2,44 (Eaton et al. 2005). Usikkerheten er ± 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for konduktiviteter under 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Enge 2004a).

Alkalitet:

Alkalitet ble titrert med svovelsyre til pH = 4,5 og utregnet etter Henriksen (1982). Usikkerheten er $\pm 5 \mu\text{eq/l}$ (Enge 2004a). Denne metoden har vist seg å gi litt høyere verdier enn Norsk Standard og Standard Methods (Enge 2002).

Kalsium:

Kalsium ble målt potensiometrisk med ioneselektiv elektrode med mettet kalomel referanse elektrode (Radiometer 2000). Det ble tilsatt 0,5 mg/l kalsium til prøvene for å kunne måle verdier under deteksjonsgrensen (0,2 mg/l). Usikkerheten er $\pm 0,05 \text{ mg/l}$ ved Ca = 0,3 mg/l og $\pm 0,15 \text{ mg/l}$ ved Ca = 0,8 mg/l (Enge 2004a).

Natrium:

Natrium ble målt potensiometrisk med ioneselektiv elektrode med mettet kalomel referanseelektrode (Radiometer 2008). Usikkerheten er $\pm 0,1 \text{ mg/l}$ (Espen Enge pers. medd.)

Magnesium:

Magnesium ble bestemt fotometrisk med EDTA/EGTA modifisert etter HACH (2003). Calmagit ble benyttet som indikator. Fotometeret ble nullstilt med prøve + EDTA som kompleksbinder både kalsium og magnesium. Målingen ble utført med prøve + EGTA som bare kompleksbinder kalsium. Usikkerheten er $\pm 0,04 \text{ mg/l}$ ved Mg < 0,3 mg/l (Enge 2004a)

Klorid:

Klorid ble målt potensiometrisk med Radiometer ioneselektiv elektrode med mettet kalomel referanseelektrode. Usikkerheten er $\pm 0,2 \text{ mg/l}$ for kloridverdier rundt 4 mg/l (Espen Enge, pers. medd.).

Sulfat:

Sulfat ble bestemt turbidimetrisk som BaSO₄ etter Standard Methods 4,186 (Eaton et al. 2005). Modifisering for verdier <10 mg/l er benyttet. Usikkerheten er $\pm 0,4 \text{ mg/l}$ ved SO₄ < 5 mg/l (Enge 2004a).

Farge:

Fargetall ble bestemt fotometrisk ved 410 nm i 5cm kyvetter med Spectronic Genesys 20 spektrofotometer etter Norsk standard 4722. Standarden angir egentlig $\approx 430\text{-}470 \text{ nm}$ men det ble imidlertid målt ved 410 nm da dette anbefales i dag (Nicholls 1984). Usikkerheten er $\pm 2 \text{ mg Pt/l}$ (Espen Enge pers. medd.).

4.3 Beregninger

H⁺-korrigert konduktivitet:

Konduktiviteten har normalt et visst bidrag fra H⁺. I en del sammenhenger justeres konduktiviteten for H⁺ bidraget (Enge og Kroglund 2010, Sevaldrud og Muniz 1980).

$$kkond \text{ (}\mu\text{S / cm)} = kond \text{ (}\mu\text{S / cm)} - 350000 \cdot 10^{-pH} \quad (4.1)$$

hvor kkond er H⁺ korrigert konduktivitet. Spesifikk konduktivitet for H⁺ er hentet fra Eaton et al. (2005)

Kjemisk sammensetning av sjøvann:

I mange sammenhenger kan det være nødvendig å kunne skille de marine og ikke marine ionebidragene. Dette er spesielt nyttig siden det er det geologiske ionebidraget som representerer buffring. Siden klorid nesten utelukkende kommer fra havet er det mulig å estimere de marine bidragene av andre ioner ut ifra klorid konsentrasjonen (tabell 4.2):

Tabell 4.2: Marine ionebidrag

Ion	Sjøvann ¹	Relativt til klorid ²
	g/kg	
Na ⁺	10,556	0,56
Mg ²⁺	1,272	0,067
Ca ²⁺	0,4	0,021
K ⁺	0,38	0,020
Cl ⁻	18,98	1,00
SO ₄ ²⁻	2,649	0,14
HCO ₃ ⁻	0,14	0,0074

1: Verdier hentet fra Sverdrup et al. (1942).

2: Utregnede verdier

Det relative forholdet mellom ulike ioneslag i sjøvann er tilnærmet likt overalt selv om den totale saltholdigheten i vannet varierer (Stumm og Morgan 1996).

Ionebidrag fra nedslagsfelt:

Vannføringen ble beregnet ut fra spesifikk avrenning fra NVE-atlas (nve.no 2011). Arealet til nedbørsfeltene (vedlegg 1) ble beregnet med kartgrunnlag fra statkart.no (2011).

Eksempel for beregning av kalsiumbidrag:

$$Ca \text{ bidrag} = \frac{[Ca]_1 \cdot Q_1 - [Ca]_0 \cdot Q_0}{A} \quad (4.2)$$

Ca bidrag: kalsium pr arealenhet pr tidsenhet

[Ca]₁ og [Ca]₀: kalsiumkonsentrasjon ut og inn i feltet

Q₁ og Q₀: vannføring ut og inn i feltet

A: Areal av felt/delfelt

Det benyttes verdier korrigert for sjøsaltbidrag i disse beregningene.

Alkalitet:

I tilfeller hvor målte alkalitetsverdier ikke foreligger kan den beregnes ut fra ionesummen (Stumm og Morgan 1996):

$$ALK (\mu\text{eq/l}) = \text{Basekationer } (\mu\text{eq/l}) - \text{Sterke Syrers Anioner } (\mu\text{eq/l}) \quad (4.3)$$

Opprinnelig alkalitet:

I mange sammenhenger er det nødvendig å beregne hva alkaliteten ville vært uten forsuring. Forsuring er differansen mellom den opprinnelige alkaliteten og den målte alkaliteten. Den opprinnelige alkaliteten (ALK_0) kan tilnærmes til summen av ikke marint kalsium og ikke marint magnesium (Henriksen 1980):

$$[ALK_0] \approx [Ca]^* + [Mg]^* \quad (4.4)$$

For 104 prøver fra Sirdal har Enge (2008a) vist:

$$[Ca]_{M\ddot{a}lt} \approx [Ca]^* + [Mg]^* \approx [ALK_0] \quad (4.5)$$

Dette viser at den opprinnelige alkaliteten kan tilnærmes til målt kalsium, noe som kan være nyttig dersom det mangler magnesium og kloridverdier.

Estimert forsuringsgrad:

Ved å ta utgangspunkt i differansen mellom nåværende og opprinnelig alkalitet kan alkalitetstapet (ΔALK) eller "forsuringsgraden" beregnes. Dette kan videre brukes til å beregne pH.

$$\Delta ALK = ALK - ALK_0 \quad (4.6)$$

Det vil bli antatt at forsuringsgraden for en lokalitet på et gitt tidspunkt er overførbar til andre lokaliteter siden det er homogene vannkjemiske forhold i Lyseheiene.

Estimert pH:

Modifisert fra (kapittel 3.5):

$$[H^+] = K_{a1} \cdot \frac{[CO_2(aq)]}{[HCO_3^-]} \quad (4.7)$$

Siden $[HCO_3^-] \approx ALK$ og $[CO_2(aq)] \approx$ konstant kan $[H^+]$ uttrykkes som:

$$[H^+] = K_{a1} \cdot \frac{k_I}{ALK} \quad (4.8)$$

Ved å ta den negative logaritmen til likning 4.8 kan den skrives som:

$$pH = k_{II} + \log(ALK) \quad (4.9)$$

Andre buffersystemer som humus og aluminium kan gi avvik fra den teoretiske alkalitet - pH sammenhengen (likning 4.9). En kurvetilpasning på denne formen forsøkes derfor:

$$pH = k_{III} + k_{IV} \log(ALK + k_V) \quad (4.10)$$

Hvor k_{III} og k_{IV} bestemmes med regresjon og k_V bestemmes med optimalisering av R^2

Blandingsvannkvaliteten ble beregnet etter Enge og Hemmingsen (2010).

Utbredelse og overlevelse av fisk:

Enge og Kroglund (2010) har vist at pH og konduktivitet i stor grad bestemmer fiskestatus i ionsvake vannkvaliteter. Kritisk pH defineres som laveste pH fisken trenger for å overleve med en gitt konduktivitet. Den matematiske sammenhengen mellom kritisk pH og konduktivitet er gitt ved formelen (Espen Enge, pers medd):

$$pH_{kritisk} = 8,5 - 3,12 \log(kkond) \quad (4.11)$$

Ved estimering av historisk kritisk pH ble det lagt til grunn at daværende konduktivitet var den samme som i dag. Disse beregningene ble utført med utgangspunkt i medianverdier for prøver tatt på ulike dyp, som også Enge og Kroglund (2010) tok utgangspunkt i.

5. Resultater

Det ble totalt tatt 38 prøver, hvorav 17 innsjøprøver og 21 bekkeprøver (tabell 5.1). Alle bekkeprøvene og 6 av innsjøprøvene ble hentet i oktober.

De målte pH verdiene i området lå mellom 5,2 og 6,2 noe som stemmer godt overens med tidligere målinger i området. Konduktiviteten var fra 5-13 $\mu\text{S}/\text{cm}$, bortsett fra vinterprøven fra Stjernetjern som skilte seg ut med en betydelig høyere verdi. Kalsiuminnholdet lå fra 0,7-3,0 mg/l i Stjernetjern og Stjernebekk, mens de lå rundt 0,3-0,6 mg/l i resten av prosjektområdet. Vannet var klart over hele området (<20 mg Pt/l for de fleste prøvene).

Den beste vannkvaliteten i området ble målt i Stjernetjern og Stjernebekk hvor både pH, konduktivitet og ionekonsentrasjonene var betydelig høyere enn i resten av prosjektområdet. Dette var spesielt tydelig om vinteren (tabell 5.1). Den mest ionsvake vannkvaliteteten ble funnet nord for Stjernetjern og i områdene rundt Krokevann (tabell 5.1).

Det er også tydelig at det var lite sjikting i vannet ettersom det verken ble funnet systematiske temperatur- eller vannkjemiske gradienter.



Felt-lab i Grautheller turisthytte 10-okt-10 (foto: Espen Enge)

Tabell 5.1: Målte verdier:

09-okt-2010:

Nr	Lokalitet	UTM	UTM	Temp	pH	Kond	Kkond	Farge	ALK	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄
		Nord	Øst	°C		µS/cm	µS/cm	mg Pt/l	µeq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1	lite tjern etter kryssing av elv	6553963	32378651		5,71	6,1	5,4	11	15	0,31	0,04	0,54	0,43	
2	tilløp A. Langetjørn øverst, ved 1)	6553867	32378642		5,56	8,1	7,1	0	7	0,37	0,08	0,65	0,62	
3	tilløp A. Langetjørn ved innløp	6553737	32378529		5,51	8,1	7,0	2	10	0,33	0,10	0,73	0,74	
4	Stjernebekken innløp A. Langetj.	6553758	32378511		6,28	10,2	10,0	14	56	0,96	0,09	0,70	0,60	1,2
5	Stjernetjern utløp	6553805	32378530		6,13	8,1	7,9	23	41	0,75	0,07	0,53	0,46	1,8
6	Stjernetjern tilløp	6553875	32378535		5,78	5,9	5,3	17	29	0,37	0,06	0,51	0,39	1,6

10-okt-2010:

Nr	Lokalitet	UTM	UTM	Temp	pH	Kond	Kkond	Farge	ALK	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄
		Nord	Øst	°C		µS/cm	µS/cm	mg Pt/l	µeq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7	A.Langetjern 0m			6,5	5,86	7,8	7,3	9	19	0,38	0,10	0,70	0,77	1,0
7	A.Langetjern 2m			6,5	5,81	7,8	7,3	10	20	0,36	0,09	0,70	0,79	1,2
7	A.Langetjern 4m			6,5	5,80	7,7	7,2	10	19	0,36	0,08	0,69	0,80	1,5
8	Rundetj. 0m			7	5,69	6,8	6,1	13	13	0,27	0,10	0,66	0,71	1,0
8	Rundetj. 2,5m			6,5	5,70	6,8	6,1	13	13	0,23	0,08	0,67	0,73	1,3
8	Rundetj. 5m			6,5	5,66	6,7	6,0	14	14	0,23	0,03	0,68	0,74	1,4
9	Rundetjern hovedtilløp	6553346	32378163		5,73	7,4	6,7	6	16	0,18	0,06	0,84	0,77	1,6
10	Rundetjern tilløp 1 øst for hovedtill.	6553347	32378203		5,64	7,0	6,2	6	10	0,14	0,05	0,90	0,78	

(10-okt-2010 forts):

Nr	Lokalitet	UTM	UTM	Temp	pH	Kond	Kkond	Farge	ALK	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄
		Nord	Øst	°C		µS/cm	µS/cm	mg Pt/l	µeq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
11	Rundetjern tilløp 2 øst for hovedtill.	6553366	32378236		5,69	7,4	6,7	6	12	0,17	0,06	0,92	0,81	
12	Krokevann, tilløp sør-vest	6552938	32378247		5,55	6,0	5,0	5	10	0,12	0,08	0,66	0,63	
13	Krokevann, hovedtilløp sør	6552907	32378389		5,58	6,9	6,0	3	8	0,15	0,04	0,84	0,87	
14	Krokevann, sig øst for hovedtill.	6552918	32378435		5,61	8,0	7,1	1	13	0,13	0,06	0,92	0,89	
15	Urtjern, hovedtilløp	6553018	32378455		5,29	7,3	5,5	3	0	0,14	0,09	0,68	0,69	
16	Urtjern, utløp	6553113	32378423		5,24	6,6	4,6	9	1	0,14	0,05	0,53	0,54	
17	Krokevann utløp	6553073	32378384		5,42	5,5	4,1	10	4	0,09	0,09	0,52	0,45	
18	Krokevann utløpselv midt i dalen	6553395	32378400		5,54	5,6	4,6	8	6	0,13	0,07	0,57	0,51	
19	Krokevann utløpselv ved Langetj.	6553591	32378427		5,57	5,6	4,6	7	7	0,08	0,04	0,59	0,53	

11-okt-2010:

Nr	Lokalitet	UTM	UTM	Temp	pH	Kond	Kkond	Farge	ALK	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄
		Nord	Øst	°C		µS/cm	µS/cm	mg Pt/l	µeq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
20	tilløp til Lyseelv	6554147	32378507		5,15	9,2	6,7	32	1	0,16	0,08	0,84	0,79	
21	Stjernebekk "midt på"	6553786	32378521		6,18	10,6	10,4	16	64	1,06	0,11	0,62	0,53	1,9
22	sig vest for Stjernebekk	6553774	32378508		5,45	11,3	10,1	14	33	0,59	0,11	0,91	0,92	
23	sig øst for "slukåsen"	6553755	32378551		5,41	8,8	7,4	2	15	0,32	0,10	0,79	0,76	

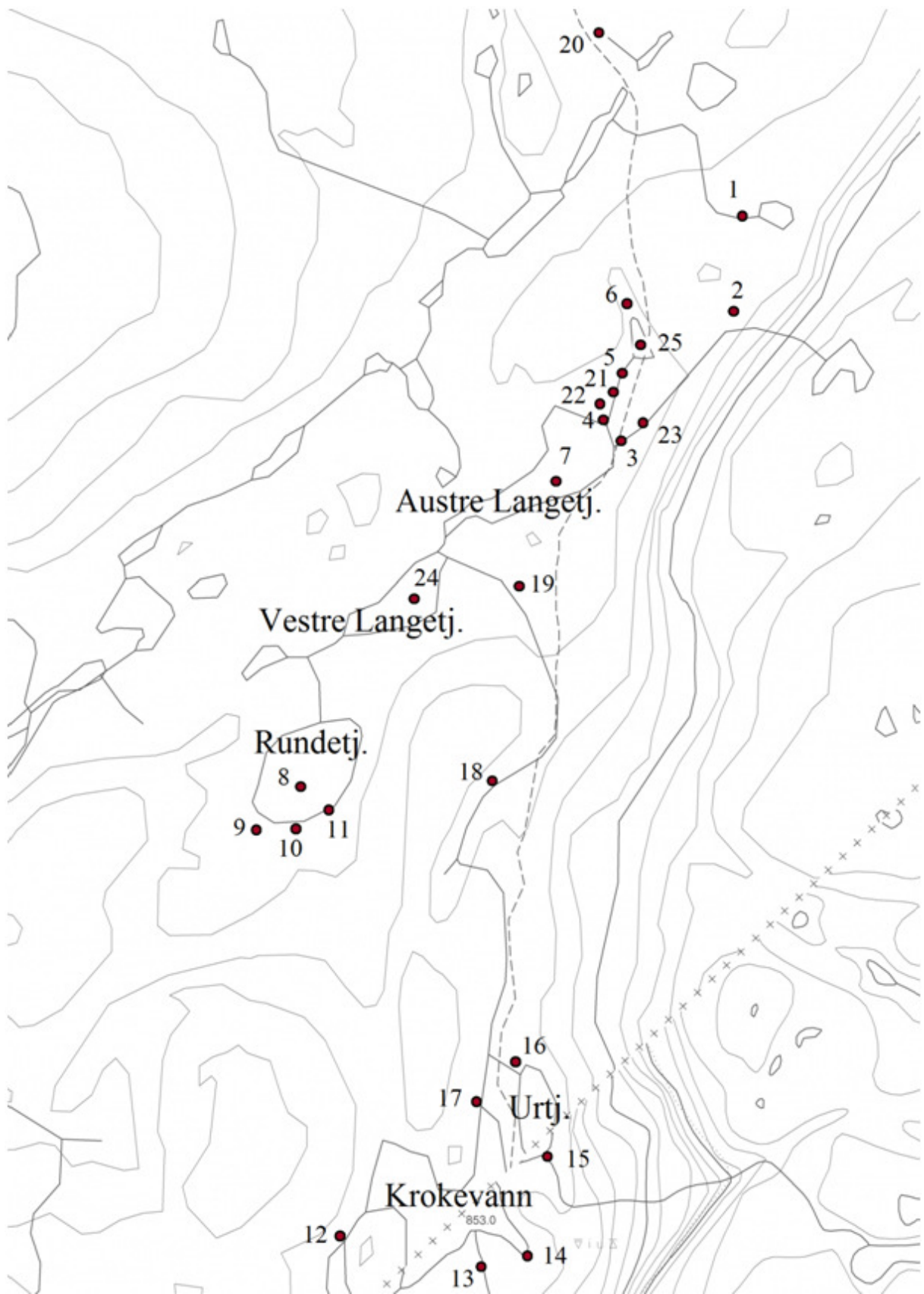
21-des-10

Nr	Lokalitet	UTM	UTM	Temp	pH	Kond	Kkond	Farge	ALK	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄
		Nord	Øst	°C		µS/cm	µS/cm	mg Pt/l	µeq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7	A.Langetj. 0 (is)			0,5	5,74	11,2	10,6	10	27	0,58	0,15	1,1	1,3	1,2
7	A.Langetj. 1 (is)			0,5	5,73	10,4	9,7	8	24	0,56	0,13	0,99	1,2	1,1
7	A.Langetj. 3 (is)			0,5	5,75	9,8	9,2	11	29	0,58	0,11	0,86	1,0	1,2
24	V.Langetj. 0 (is)			0,5	5,63	11,7	10,9	13	35	0,63	0,14	1,1	1,3	
8	Rundetj. 0 (is)			0,5	5,60	9,2	8,3	15	14	0,33	0,12	0,99	1,2	1,3
8	Rundetj. 3 (is)			0,5	5,54	8,6	7,6	10	21	0,39	0,12	0,84	0,92	1,5
8	Rundetj. 4 (is)			0,5	5,66	9,1	8,3	13	16	0,33	0,12	0,96	1,1	1,5
25	Stjernetj. 0 (is)			0,5	6,15	25,6	25,4	15	163	3,2	0,29	1,3	1,5	2,7

09-mar-2011:

Nr	Lokalitet	UTM	UTM	Temp	pH	Kond	Kkond	Farge	ALK	Ca	Mg	Na	Cl	SO ₄
		Nord	Øst	°C		µS/cm	µS/cm	mg Pt/l	µeq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7	A. Langetj. 0m (is)				5,60	12,7	11,8	6	28	0,57	0,17	1,1	1,5	0,8
7	A. Langetj. 2m (is)				5,61	11,6	10,7	5	39	0,68	0,12	0,86	1,1	0,9
7	A. Langetj. 3m (is)				5,61	11,5	10,7	5	34	0,61	0,10	0,86	1,1	1,3

Nummerering referert til figur 5.1

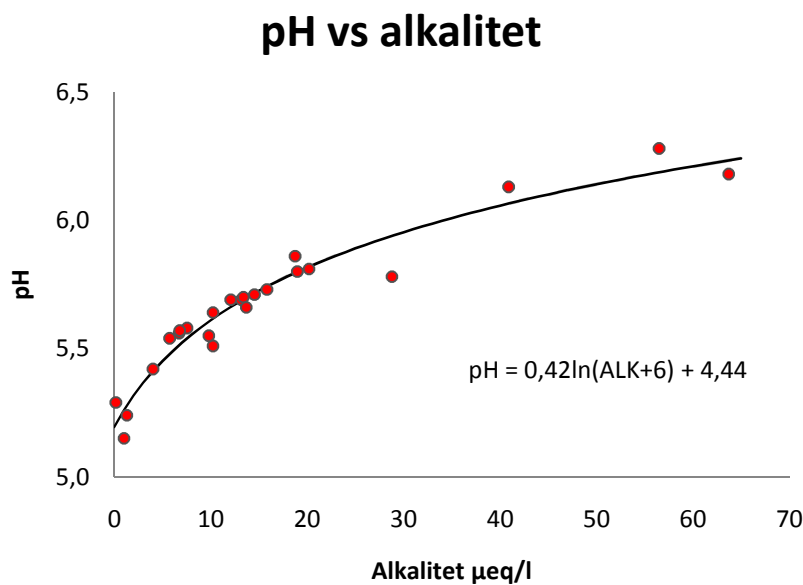


Figur 5.1: Kart over prøvelokaliteter (Nummerering referert til tabell 5.1)

5.1 Bearbeiding av data

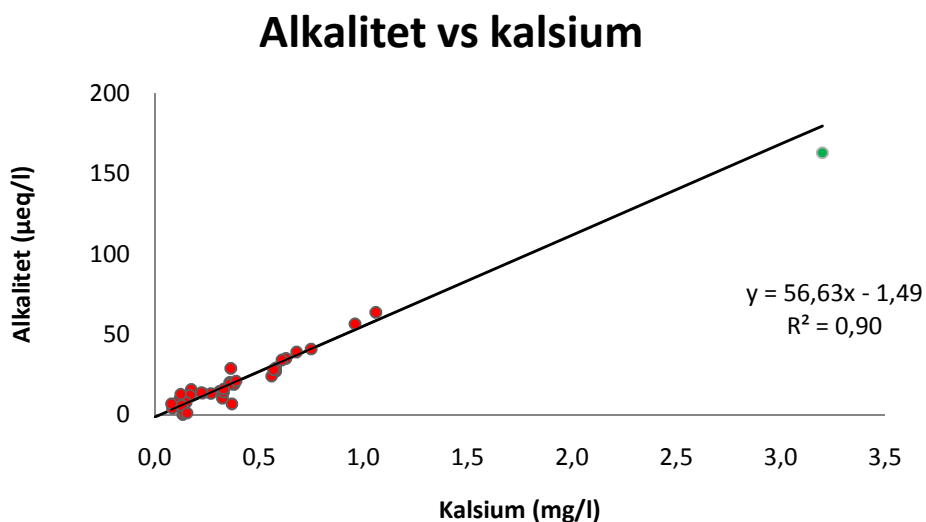
To prøver ble tatt i fra små sig som gikk gjennom gresset. Disse ble antatt å ikke være representative og ble utelatt i alle regresjonsanalysene.

Det ble funnet god sammenheng mellom alkalitet og pH ($R^2 = 0,94$, $p < 0,01$, $n = 25$) (figur 5.2). Sammenhengen mellom disse vil imidlertid variere med årstidene på grunn av CO_2 -effekter (Norton og Henriksen 1983). Enge og Kroglund (2010) baserte formelen for kritisk pH (likning 4,10) på ”sommerverdier”, og derfor ble vinterverdiene utelatt i regresjonen for sammenliknbarhets skyld.



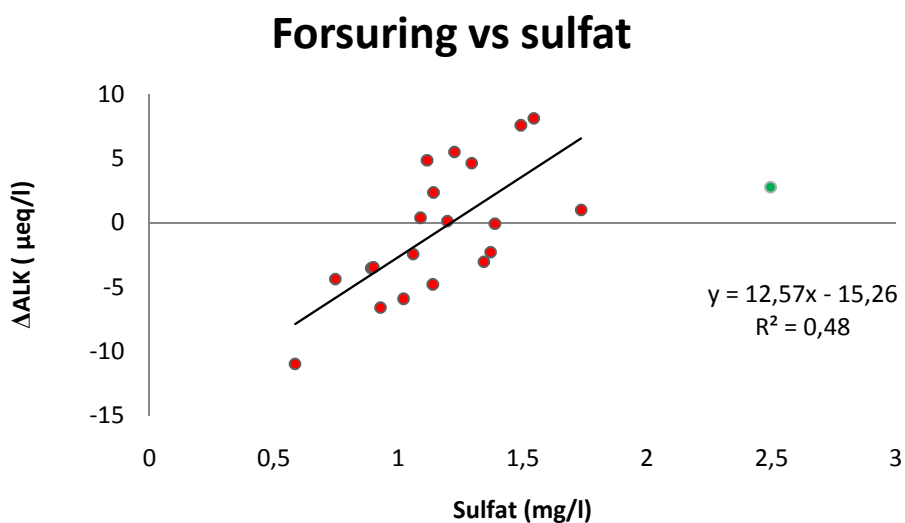
Figur 5.2: Sammenheng mellom alkalitet og pH (vinterverdier er utelatt)

I en multippel regresjon av alkalitet mot kalsium, magnesium, natrium og klorid viste kun kalsium signifikant sammenheng ($R^2 = 0,90$, $p < 0,01$, $n = 35$) (figur 5.3). Stigningstallet var ikke forskjellig fra 50 ($p > 0,01$) som er det teoretiske forholdet mellom kalsium og alkalitet som mg/l og $\mu\text{eq/l}$, da $1 \mu\text{eq Ca} = 1 \mu\text{eq ALK}$ og som gir $1 \text{ mg Ca/l} = 50 \mu\text{eq/l ALK}$. Det var ikke grunnlag for å si at konstantleddet var ulikt null ($p > 0,01$).



Figur 5.3: Sammenheng mellom kalsium og alkalitet. En outlayer (markert grønn) ble utelatt. Inkluderes denne blir regresjonen vesentlig bedre ($R^2 = 0,97$, $p < 0,01$, $n = 36$).

Det ble funnet sammenheng mellom sulfat og forsuring ($R^2 = 0,48$, $p < 0,01$, $n = 20$) (figur 5.4).



Figur 5.4: Sammenheng mellom forsuring og sulfat. Sulfat er korrigert for marine bidrag. En outlayer er utelatt fra regresjonen, inkluderes dette punktet blir sammenhengene dårligere ($R^2 = 0,33$, $p < 0,01$, $n = 21$).

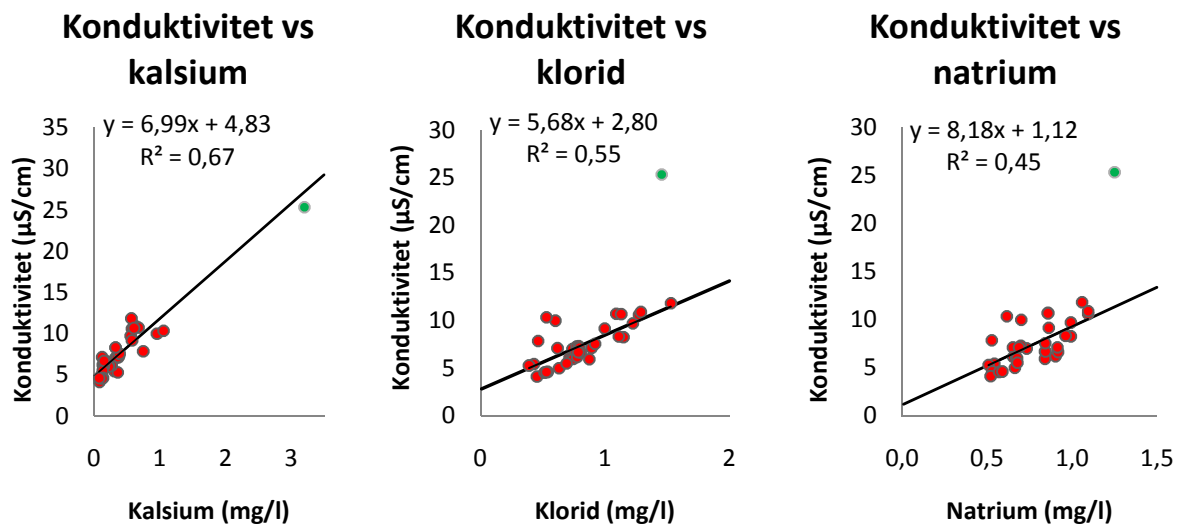
Sulfat viste ingen sammenheng ($p > 0,01$) med noen andre parametre bortsett fra forsuring (multippel regresjon, backward elimination).

Kalsium, som representerer bidrag fra forvitring, var den beste forklaringsvariabelen for konduktivitet ($R^2 = 0,67$, $p < 0,01$, $n = 35$) (figur 5.5). Inkluderes outlayeren forbedres korrelasjonen ($R^2 = 0,89$, $p < 0,01$, $n = 36$).

På grunn av de ionefattige vannkvalitetene må også marine bidrag inkluderes, til tross for at det marine konduktivitetsbidraget er begrenset i området. Klorid som representerer marine bidrag var godt korrelert til konduktivitet ($R^2 = 0,55$, $p < 0,01$, $n = 35$). Inkluderes outlayeren blir sammenhengen dårligere ($R^2 = 0,49$, $p < 0,01$, $n = 36$). Denne ene prøven hadde et mye høyere forvitningsbidrag til konduktivitet enn alle de andre prøvene.

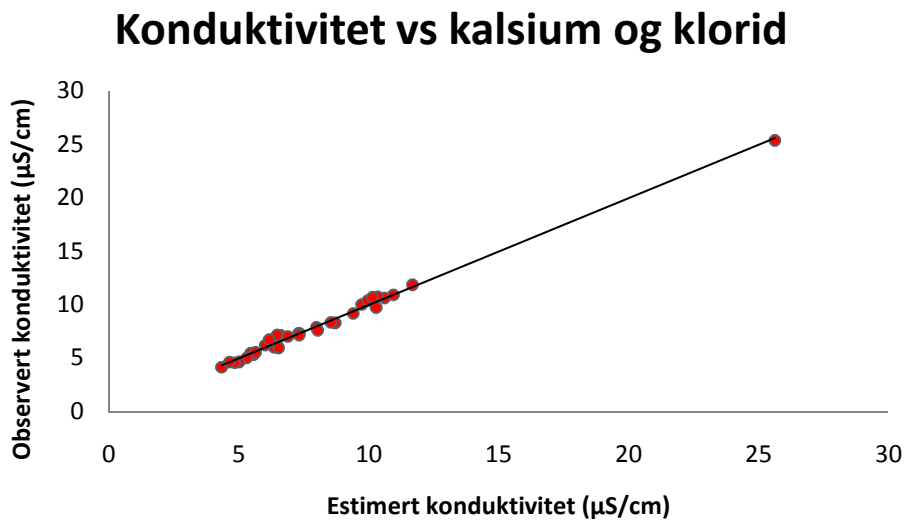
Sammenhengen mellom natrium og konduktivitet var noe dårligere ($R^2 = 0,45$, $p < 0,01$, $n = 35$). Inkluderes outlayeren blir sammenhengen noe bedre ($R^2 = 0,49$, $p < 0,01$, $n = 36$).

Konduktivitet korrelerte bedre med klorid enn natrium, trolig fordi natrium tidvis også har et visst ikkemarint bidrag.



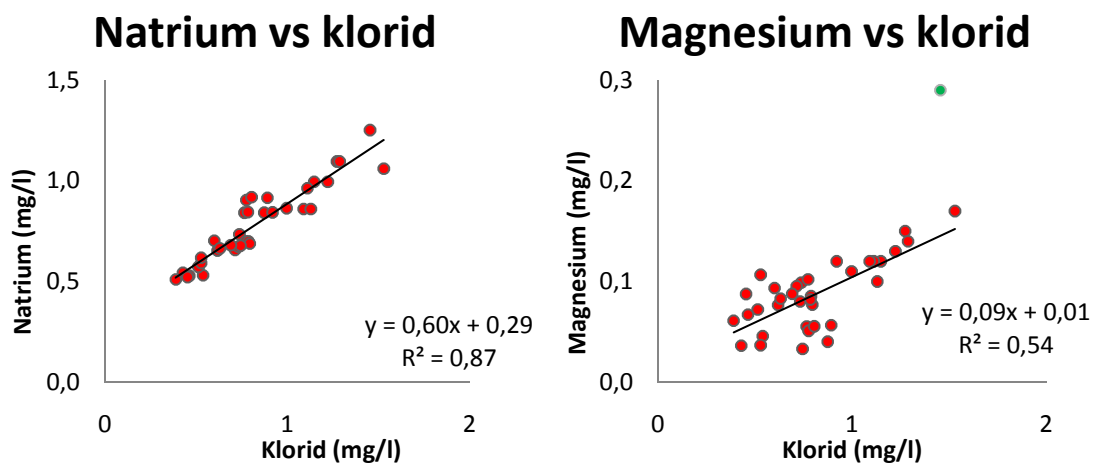
Figur 5.5: Kalsium og klorid plottet mot H^+ korrigert konduktivitet. En outlayer (merket grønn) er utelatt i regresjonene vist i figuren

Multipel regresjon (backward elimination) viste at en kombinasjon av kalsium og klorid var de beste forklaringsvariablene for konduktivitet ($R^2 = 0,99$, $p < 0,01$, $n = 36$) (figur 5.6).



Figur 5.6: Konduktivitet mot kalsium og klorid. Konduktiviteten er korrigert for H^+ .

Natrium og klorid viste god sammenheng ($R^2 = 0,87$, $p < 0,01$, $n = 36$) (figur 5.7), og stigningskoeffisienten var ikke forskjellig fra forholdet mellom disse ionene i sjøvann ($p > 0,01$). Konstantleddet var forskjellig fra null ($p < 0,01$), hvilket betyr at natrium også har et ikkemarint bidrag. Sammenhengen mellom magnesium og klorid var dårligere ($R^2 = 0,54$, $p < 0,01$, $n = 35$), men stigningskoeffisienten var heller ikke forskjellig fra forholdet mellom disse ionene i sjøvann ($p > 0,01$). Det var ikke grunnlag for å si at konstantleddet var ulikt null ($p > 0,01$), dermed kan det ikke påvises et ikkemarint magnesiumbidrag.



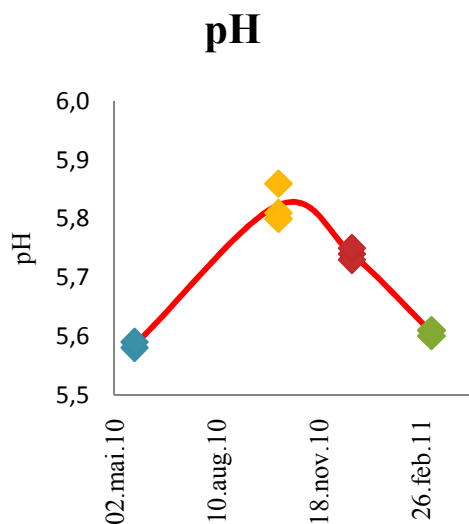
Figur 5.7: Sammenheng mellom klorid mot natrium og magnesium.

Fargetallene var lave, noe som har sammenheng med at tilførslene av organisk materiale er små. 19 av prøvene hadde fargetall under 10 mg/l, 14 prøver ligger fra 10-20 mg/l. De to høyeste resultatene var 23 mg/l (nr 5: utløp Stjernetjern) og 32 mg/l (nr 20: tilløp til Lyseelv).

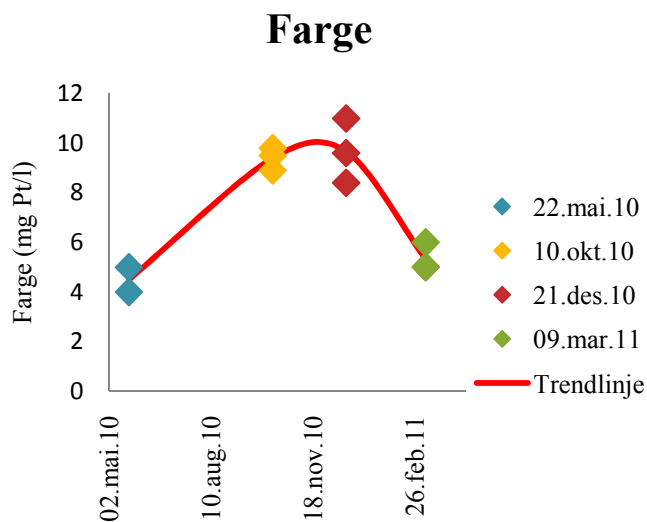
Ved prøvestasjon 20 viser steinprøver til at det trolig er jern i berggrunnen som kan ha gitt farge på vannet (Jan A. Stenløkk pers. med.).

5.2 Årsvariasjon

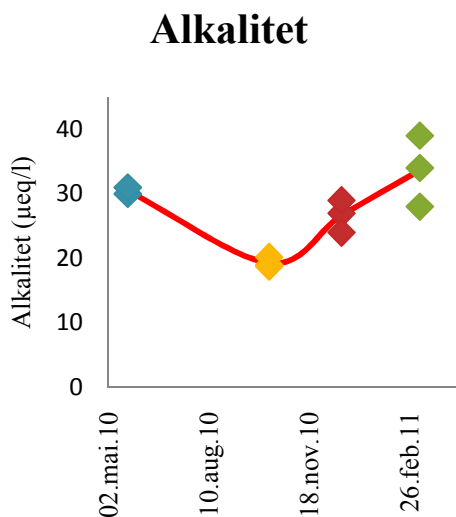
Vannkvaliteten viste betydelige variasjoner over året (Figur 5.8-5.15). Grafene er basert på data fra Austre Langetjern siden dette er eneste lokalitet med nok data til å vise en hel årssyklus.



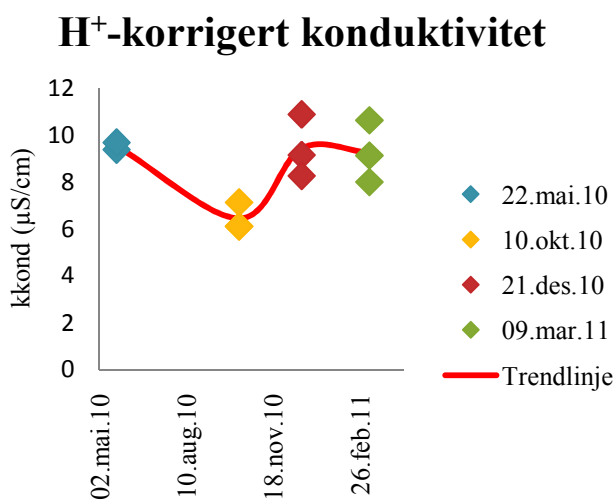
Figur 5.8: Årssyklus pH



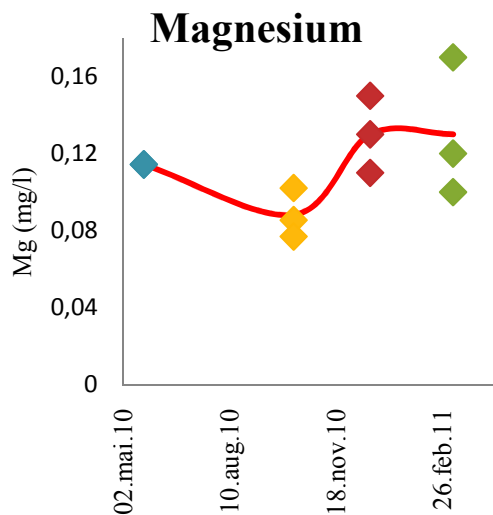
Figur 5.9: Årssyklus farge



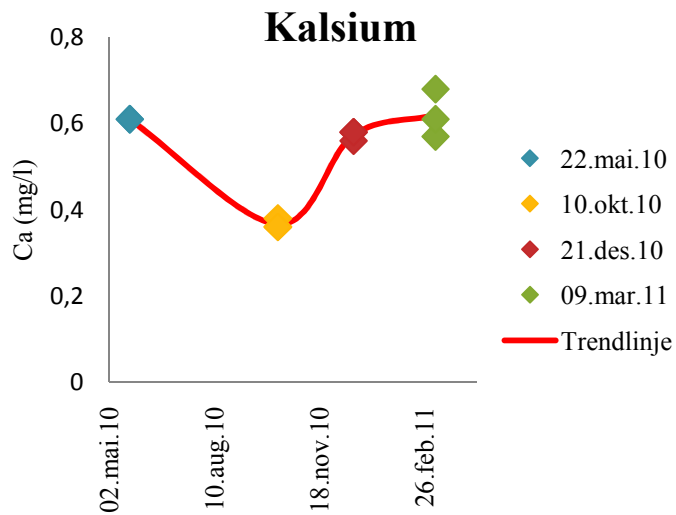
Figur 5.10: Årssyklus alkalitet



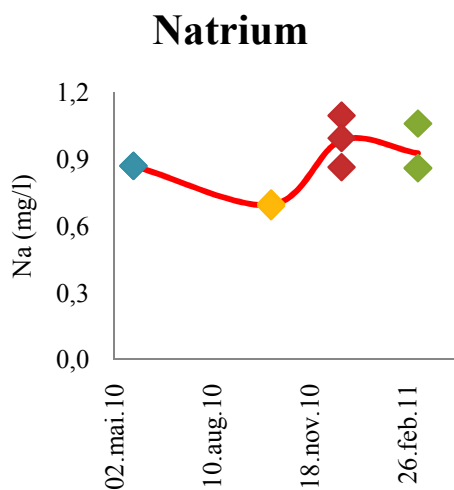
Figur 5.11: Årssyklus H⁺ korrigert konduktivitet



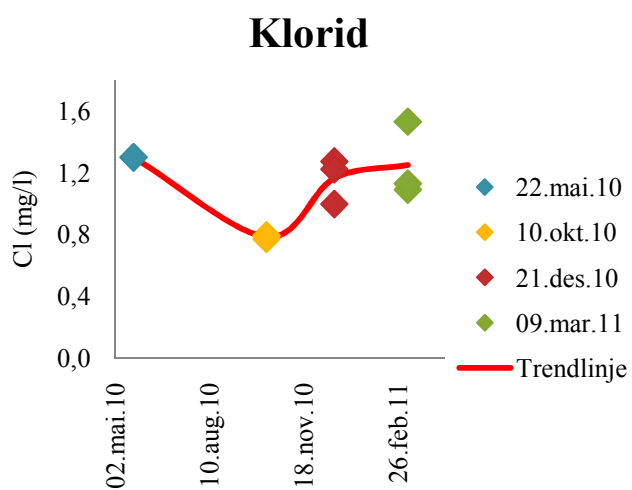
Figur 5.12: Årssyklus magnesium



Figur 5.13: Årssyklus kalsium



Figur 5.14: Årssyklus natrium

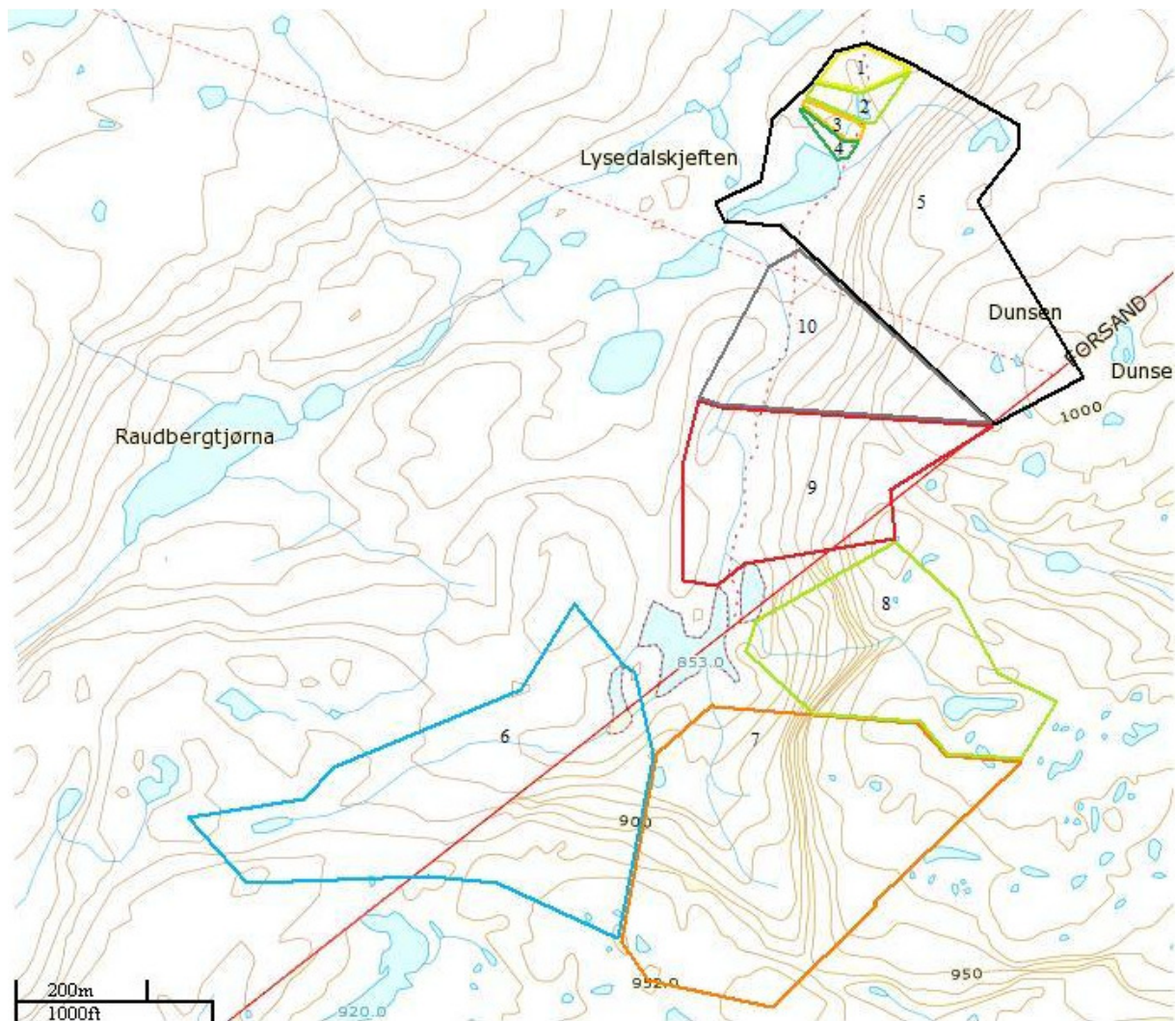


Figur 5.15: Årssyklus klorid

Verdiene fra mai er hentet fra Enge (2010). Hver årstid har 3 punkter, disse punktene representerer hvert sitt prøvedyp. Trendlinjene er automatisk laget i Excel (ut ifra gjennomsnittsverdiene).

5.3 Ionebidrag til vannkvalitet ved ulike lokaliteter

For å illustrere betydningen av forvitring i forskjellige nedslagsfelt ble kalsium, magnesium og alkalitet bidraget pr. s·km² beregnet for hvert område (figur 5.16).



Figur 5.16: Oversikt over nedslagsfelt i prosjektområdet (feltarealene er vist i vedlegg 1).

Tabell 5.2: Ikke marine bidrag av kalsium, magnesium og alkalitet fra forskjellige områder. Felt-nummerering referert til figur 5.16

	ALK ($\mu\text{eq}/(\text{s}\cdot\text{km}^2)$)	Ca* ($\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{km}^2)$)	Mg* ($\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{km}^2)$)
1	2300	29	2,8
2	5300	120	3,1
3	11810	170	16
4	915	25	-4,8
6	790	8,5	3,3
7	600	11	-1,5
8	14	9,6	3,3
9	1740	30	-3,5
10	1080	-20	-19

*: Ikke marine bidrag

Stjernetjern og bekkene som var i tilknytting til slukåsen representerte et stort forvittringsbidrag sammenliknet med resten områdene (tabell 5.2).

Siden vannkvaliteten var mye bedre i Stjernebekken ble beregninger utført for å vise hvordan tilført alkalitet og ioneinnhold fra Stjernebekken påvirker vannkvaliteten i Austre Langetjern (tabell 5.3).

Tabell 5.3: Utrekning av teoretiske vannkvaliteter av Austre Langetjern.

	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	ALK ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	Kkond ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
Austre Langetjern uten bidrag fra stjernebekken ¹	0,36	0,035	18	6,2	5,87
Austre Langetjern med bidrag fra stjernebekken ²	0,42	0,037	22	6,6	5,92

Tabell 5.3 viser beregnede verdier der det er tatt utgangspunkt i prøve 2, 6 og 4 (figur 5.1).

1: Prøve 2 og 6 er brukt som referanse.

2: Alle prøver ble brukt som referanser, prøve 4 ble brukt som referanse for Stjernebekkens bidrag.

Sammenhengen mellom pH og alkalitet er brukt til å beregne pH (figur 5.2).

Stjernebekkens bidrag til vannkvalitet i Austre Langetjern er totalt sett lite, men vil trolig ha betydelig effekt lokalt, i indre del av tjernet.

5.4 Estimert forsuret vannkvalitet i 1980-årene

Estimerte alkalitetsverdier er beregnet fra formel 4.3, 4.4, og 4.6.

Beregningene viser at alkalitetstapet (forsuringen) var gjennomsnittlig 24 $\mu\text{eq/l}$ ($\Delta\text{ALK} = -24 \mu\text{eq/l}$) (tabell 5.4).

Tabell 5.4: Beregnet alkalitet i 1986:

	Estimert Alk ($\mu\text{eq/l}$)	Estimert ALK_0 ($\mu\text{eq/l}$)	ΔALK ($\mu\text{eq/l}$) "forsuring"
Kamsvann	-16	10	-26
Knutavann	-17	6	-23
Børsteinsvann	-12	12	-24

Omarbeidet etter data fra 1000 sjøers undersøkelsen fra 1986 (SFT 1987)

De vannkjemiske forholdene i Austre Langetjern har trolig vært tilstrekkelige til at fisk kan ha overlevd også på 80 tallet mens forholdene har vært under tålegrensen i de andre tjerna (tabell 5.5).

Forholdene ville ha vært under tålegrensen også i dag hvis ikke Stjernebekken hadde tilført bedre vannkvalitet (sett med utgangspunkt i oktoberprøvene). Kritisk pH i Austre Langetjern ville ha vært 6,02 uten Stjernebekken, mens pH ville ha vært 5,78.

Tabell 5.5: Overlevelse av fisk:

	Dato	Målt pH median	Kkond median ($\mu\text{S/cm}$)	ALK_0 ($\mu\text{eq/l}$) median	ALK 1986 ($\mu\text{eq/l}$)	pH "1986"	Kritisk pH	Fisk nå?	Fisk i 1986
Austre Langetjern	22-mai-10 ¹	5,58	9,59	31	7	5,53	5,44	Ja	Ja
	10-okt-10	5,81	7,31	20	-4	<5,00	5,80	Ja	Nei
Vestre Langetjern	22-mai-10 ¹	5,59	7,05	21	-4	<5,00	5,85	Nei	Nei
Rundetjern	10-okt-10	5,69	6,11	13	-11	<5,00	6,05	Nei	Nei
Raudberg-tjern	7-sep-09 ¹	5,63	6,43	13	-11	<5,00	5,98	Nei	Nei
	22-mai-10 ¹	5,39	8,4	14	-11	<5,00	5,62	Nei	Nei

Kkond = H^+ korrigert alkalitet

$\text{ALK}_0 = \text{Mg}^* + \text{Ca}^*$ (opprinnelig alkalitet)

pH 1986: regnet etter figur 5.2

pH kritisk = minimum pH for at fisken skal kunne overleve under den målte/utregnede konduktiviteten (Enge og Kroglund 2010).

1: Prøvene tatt 7-sep-09 og 22-mai-10 er hentet fra Enge (2010), ALK_0 ble beregnet etter likning 4.5

5.5 Andre registreringer

Tidligere observasjoner og undersøkelser har vist at det er fisk både i Austre og Vestre Langetjern, Rundetjern, Raudbergstjern og elvestrekningene som går mellom disse tjerna (Enge 2010). Dette ble også bekreftet ved observasjoner under prøveinnhentingene.

Det ble observert mye store vannbiller i Krokevann og Urtjern mens dette ikke er observert i de andre tjernene. Store insekter vil utsettes for et betydelig beitepress dersom det er fisk i vannet. Dermed gir dette en sterk indikasjon på at Krokevann og Urtjern fremdeles er fisketomme.

Det ble observert noe som kunne se ut som en gytegrøp ved et tilløp sør vest i Rundetjern like ved prøvestasjon nr 9.



Fisk i gytegrøp ved et av innløpene til Rundetjern 10-okt-10 (foto: Espen Enge)

Det ble også tatt steinprøver som av Jan A. Stenløkk (pers. medd.) ble identifisert som granitt, gneis og amfibolitt. Granitt og gneis forvitrer langsomt, men amfibolitt forvitrer noe lettere (Gustavsen 2006).

6. Diskusjon

6.1 Metoder og bearbeiding av data

Vannprøvene ble hentet på 200 ml flasker som ble fylt helt opp slik at vannet fikk minimal kontakt med luft. Kontakt med luft bør unngås i og med at CO₂ fra luften kan løse seg i vann, noe som kan påvirke blant annet pH og konduktivitet. pH og konduktivitet ble vanligvis målt under et døgn etter innsamling, noe som skal være tilstrekkelig da pH i ionesvakt klarvann vil holde seg stabil i lukkede flasker i minst 3-4 dager (Enge 2004a). Konduktivitetsbidraget som kommer fra H⁺ vil ha like lang holdbarhet som pH. Konduktivitetsbidraget fra andre ioner endres trolig lite over tid i slike vannkvaliteter. Det antas som lite sannsynlig at biologisk aktivitet kan ha påvirket så ionefattige og ultraoligotrofe vannprøver.

Kraftig nedbør kan gi en fortyningseffekt og dermed gi mer ionesvake vannkvaliteter. Dette vises spesielt tydelig i bekker og innsjøer med kort oppholdstid. Korte nedbørsepisoder har liten effekt på vannkvaliteten i store innsjøer med lengre oppholdstider. Ulik oppholdstid vil også føre til at data fra prøver tatt på samme tidspunkt heller ikke nødvendigvis er direkte sammenliknbare.

Selv om de absolutte usikkerhetene for de forskjellige analysene var lave vil de relative usikkerhetene likevel kunne bli store siden konsentrasjonene var lave. Eksempelvis hadde ca 1/3 av oktoberprøvene en alkalitet på < 10 µeq/l. Usikkerheten til målemetoden var 5 µeq/l, tilsvarende ± > 50% for disse prøvene.

Ofte var forskjellene i vannkvalitet mellom ulike lokaliteter mindre enn analyseusikkerheten. Derfor blir det vanskelig å finne signifikante forskjeller mellom lokalitetene. For eksempel var medianen til de målte magnesiumverdiene 0,09 mg/l og usikkerheten var 0,04 mg/l. Siden 80% av prøvene ligger innenfor 0,09 mg/l ± 0,04 mg/l kan denne usikkerheten gi visse begrensninger i bruken av datamaterialet, blant annet framkommer negative forvitningsbidrag av magnesium flere steder (omtales senere).

Alkaliteten ble normalt målt et par dager etter prøvetakingen da denne holder seg stabil lengre enn pH og konduktivitet. Alkalitet ble beregnet etter Henriksen (1982). Denne metoden har vist seg å gi litt høyere verdier enn Norsk Standard og Standard Methods (kapittel 4.2, Enge 2002). Metoden ble likevel benyttet på grunn av sammenliknbarhet med Enge og Kroglund (2010).

Som en dobbeltsjekk ble det også tatt noen EDTA titreringer av kalsium i tillegg til analysene som ble gjort med ioneselektiv elektrode. Disse gav samsvarende resultater.

Kalium er ikke målt på grunn av mangel på måleutstyr. I tillegg er kaliumkonsentrasjonene i dette området ofte svært lave og vil normalt gi begrenset utslag på ionebalanser (SFT 1987).

Aluminium er av underordnet betydning for fiskebestander i ionesvake vannkvaliteter (Enge og Kroglund 2010, Hutchinson et al. 1989), og ble derfor ikke målt.

Av anionene er nitrat utelatt og sulfat er kun målt for halvparten av prøvene. Derfor vil alle beregninger som krever full ionesammensetning ikke være mulige å utføre.

Ingen av analysemetodene vil kunne måle ioner som er organisk kompleksbundet. I denne sammenhengen er dette en fordel siden det kun er frie ioner som får betydning for fisk. Fargetallene er dessuten generelt så lave at andelen organisk kompleksbundne ioner trolig er ubetydelige.

Siden alkalitet i stor grad stammer fra forvitring av kalsiumholdige mineraler vil det være sammenheng mellom alkalitet og kalsium (figur 5.3). Alkalitet representerer buffereffekten til vann, og påvirker pH-verdien i stor grad (figur 5.2). Ved islegging av vann endres de vannkjemiske forholdene. Islagte vann hindrer gassutveksling med atmosfæren. Dessuten øker løseligheten til CO₂ ved reduksjon av temperatur. Nedbryting av organisk materiale bidrar også til økt innhold av oppløst CO₂. pH er en funksjon av [CO₂]/[HCO₃⁻], og derfor er pH lavere ved en gitt alkalitet om vinteren enn om sommeren siden [CO₂(aq)] er høyere om vinteren (Norton og Henriksen 1983).

Konduktivitet og kalsium viste bedre sammenheng enn konduktivitet og klorid (figur 5.5), hvilket antyder at ionebidraget fra forvitring er av størst betydning. Multippel regresjon viste at en kombinasjon av klorid og kalsium forklarte tilnærmet hele konduktiviteten (figur 5.6). Dette er i samsvar med tidligere observasjoner (Enge 2010).

Natrium og klorid var godt korrelert (figur 5.7). Normalt er $Na^* \approx 0$ (Wright og Henriksen 1977), og derfor kommer sannsynligvis det ikkemarine natriumbidraget fra ionebytting med basekationer, der natrium gradvis frigis etter tidligere perioder med mer sjøsalt påvirkning (Hindar 1994). For regresjonen mellom klorid og magnesium var sammenhengen dårligere. Siden stigningstallet ikke var forskjellig fra forholdet til ionene i sjøvann og konstantleddet ikke var signifikant ulik null, kan det antydes at magnesium i stor grad har marint opphav. Det må bemerkes at usikkerheten er relativt stor på grunn av noe dårlig korrelasjon ($R^2 = 0,54$).

Sulfatverdiene som er målt var ikke forskjellige fra tidligere målinger (Enge 2004b, Enge 2011, SFT 1987). Dermed er det usikkert hvor berørt av forsuring prosjektområdet har vært, og hvor stort forbedringspotensialet prosjektområdet har hatt. Reduksjonen i sulfatverdier ved avtagende forsuring kan imidlertid være forsinket i 10-20 år (Wright 2001).

Sammenhengen mellom sulfat og forsuring viste at forsuring minket ved økte sulfatverdier (figur 5.4). Resultatet motstrider den teoretiske sammenhengen, der forsuring øker ved økt mengde sulfat. Dette kan være en samvarianseffekt, og er trolig lite representativt siden sulfatverdiene er målt i begrenset antall. Tilsynelatende sammenheng kan også skyldes tilfeldige utslag grunnet forskjellige typer prøvelokaliteter.

I 1986 hadde prøvene fra Kamsvann, Knutavann og Børsteinvann nitratverdier på 135, 102 og 116 µg/l som også er tilnærmet lik dagens målte verdier i nærliggende innsjøer i området (Enge 2004b, Enge 2011). Heller ikke NO₃⁻ har tilsynelatende vist noen endring siden 80-tallet.

6.2 Årsvariasjon

Vannets kjemiske sammensetning varierte betydelig over året.

Som vist med regresjoner tidligere, viser også figurene (5.8-5.15) at det er samvarians mellom parametrene. Eksempelvis er det generelt god sammenheng mellom konduktivitet og de fleste målte ionekonsentrasjonene.

Ioneinnholdet når et maksimum om vinteren. Dette har sammenheng med at vannet har lengre oppholdstid og at det dermed frigis mer ioner fra berggrunnen. Dette er spesielt tydelig for kalsium som får størsteparten av bidraget sitt fra forvitring (figur 5.13). Dessuten er også den marine påvirkningen større siden vinden er kraftigst i vinterhalvåret (eklima.no 2011).

Det er også god sammenheng mellom kalsium og alkalitet siden begge i hovedsak frigis gjennom forvitring av bergarter. pH verdien er lav om vinteren men øker om sommeren. Dette har sammenheng med at pH verdien har blitt påvirket av CO₂ (kapittel 6,1).

6.3 Ionebidrag til vannkvalitet ved ulike lokaliteter

Innsjøene er utelatt i ionebidragkalkulasjonen siden de har en viss oppholdstid og inneholder derfor en blanding av vannkvaliteter fra forskjellige årstider, mens bekkeprøvene representerer en øyeblikksvannkvalitet.

Forvittringsbidragene av ioner fra de ulike nedslagsfeltene viste betydelige forskjeller (tabell 5.2). Noen magnesiumbidrag er negative, men dette skyldes trolig usikkerhet i målemetodene, og/eller at prøvene som er brukt i regresjonsanalysene ikke alltid ble innhentet på samme dato (± 1 dag). På grunn av tidsforsinkelser mellom målestasjoner er heller ikke prøver tatt samme dag direkte sammenliknbare. Dette gjelder spesielt hvis vannet skal gjennom tjern, siden disse til forskjell fra bekker, har en viss oppholdstid.

Vannkvaliteten fra Stjernebekkområdet har høyere ioneinnhold sammenliknet med resten av prosjektområdet. Det største ionebidraget ble målt øverst i Stjernebekken hvor kalsium konsentrasjonen økte fra 0,75 mg/l til 1,06 mg/l på prøver som er tatt ved 20 m avstand. 0,5 km løsmasser langs bekken mellom Krokevann og Langetjern hadde ikke effekt på vannkvaliteten mens 20 m slukås gav et betydelig bidrag til ioneinnholdet i Stjernebekken. Siden slukåser inneholder mye grovt materiale (kapittel 2) er tilstedeværelse av lettforvitrende bergarter eneste mulige forklaring på økningen i ioneinnhold.

Siden slukåser normalt ikke består av bergarter som skiller seg ut fra resten av omgivelsene (Per K. Austbø pers. medd.), ble det også tatt prøver av mange andre bekker for å lete liknende tilfeller, men ingen ble påvist. Hvis slike tilfeller faktisk eksisterer blir effekten i så fall fortennet av store mengder vann med lavere ioneinnhold.

Slike ekstremt lokale forekomster av mer lettforvitrelige bergarter er sjelden siden løsmasse transportert med isbreer vanligvis fordeles over et stort område (Per K. Austbø pers. medd.). Den eneste forklaringen på hvordan slukåsen kan inneholde mer lettforvitrelige bergarter er

dermed at lettforvitrende materiale har blitt tilført som en enkelt blokk direkte til slukåsen, og at den eventuelt har knust etter at isen forsvant.

Mellom Krokevann og Langetjern er det tilførte ionebidraget tilnærmet lik null, selv om de største morenene i området ligger i denne dalen. Dette kan skyldes grov løsmasse og lite lettforvitrende materiale.

Selv om det er god kvalitet på vannet fra Stjernebekkområdet, tilsvarer det bare en liten del av nedslagsfeltet til Austre Langetjern. Teoretisk vannkvalitet med og uten ionetilførsler fra Stjernebekken ble beregnet for å se hvilken påvirkning Stjernebekken har på Austre Langetjern (tabell 5.3). Ionebidraget fra Stjernebekken var begrenset, men det vil likevel ha lokal betydning i indre del av Austre Langetjern (tabell 5.3).

6.4 Utbredelse av fisk i området

Resultatene viste at dagens vannkvalitet er god nok for at fisk kan overleve i Austre Langetjern, men den er under tålegrensen i Rundetjern, Vestre Langetjern og Raudbergtjern. Dette betyr ikke nødvendigvis at fisken ikke overlever i disse vannene men det kan tyde på at fisken kanskje ikke reproducerer. Fisken i området har også ujevn aldersfordeling (Enge 2010), noe som gir en sterk indikasjon på at fisken ikke reproducerer hvert år.

Det er også kun i Austre Langetjern fisken har hatt forhold som er gode nok til at den kan ha overlevd 1980 tallet, da forsuringen var på det kraftigste. Selv da kan vannkvaliteten periodevis ha vært marginal (tabell 5.5). Mye tyder på at fisken kun har overlevd i Austre Langetjern, og deretter spredt seg til de andre vannene etter hvert som forsuringen har avtatt.

De vannkjemiske forholdene vil være bedre i nærheten av innløp med god vannkvalitet. Dessuten kan fisken selv søke mot bedre vannkvalitet (Peterson et al. 1988). I de sureste periodene kan fisken derfor ha oppholdt seg i indre del av Austre Langetjern nær Stjernebekkens utløp hvor vannkvaliteten har vært vesentlig bedre enn i resten av Austre Langetjern.

Selv om Stjernebekken bare gir et lite bidrag til vannkvaliteten i Austre Langetjern, viser resultatene at fisken kanskje ikke ville ha overlevd dersom det ikke hadde vært for god vannkvalitet fra denne bekken.

Fisk kan gyte i mindre bekker med god vannkvalitet og på den måten overleve selv om vannkvaliteten i innsjøen er marginal (Hesthagen og Jonsson 1997). Fisken kan derfor kanskje ha gytt i Stjernebekken under det verste av forsuringen ettersom gyting i tjerna trolig ikke har gitt resultater hvert år. Vannføringen i Stjernebekken er imidlertid sannsynligvis for lav, og den bunnfryser trolig hver vinter. Mye tyder derfor på at fisken likevel kan ha gytt i selve Austre Langetjern. I dag kan fisken trolig sporadisk reproducere i andre og større bekker i området.

7. Konklusjon

God vannkvalitet tilført fra Stjernebekken var høyst sannsynlig hovedgrunnen til at fisken øverst i Lysedalen overlevde forsuren. Denne gode vannkvaliteten skyldes trolig relativt lettforvitrende bergarter i slukåsen som demmer opp Stjernetjern.

Det er sannsynlig at lettforvitrende bergarter har blitt tilført som en enkelt blokk og deretter knust i slukåsen.

Fisken som er påvist i tjerna i området har trolig kun overlevd i Austre Langetjern, og deretter innvandret til Vestre Langetjern, Rundetjern og Raudbergjern etter som forsuren avtok.

Referanser

Austbø, P. K. (pers. medd): Geolog, Fylkesmannen i Rogaland, Miljøvernavdelingen

Barlaup, B. T., Hindar, A., Kleiven, E., og Høgberget, R., (1998): Incomplete mixing of limed water and acidic runoff restricts recruitment of lake spawning brown trouts in Hovvatn, southern Norway. *Environ. Biol. Fishes*, 53: 47-63

Baker, J. P. og Schofield, C. L. (1982): Aluminium toxicity to fish in aquatic waters. *Water Air and Soil Pollution*, 18: 289-309

Borgstrøm, R. og Hansen, L. P. (1987): Fisk i ferskvann: Økologi og ressursforvaltning. *Landbruksforlaget Oslo*. 68-71

Boye, N. C. (2006): Kjemi og miljølære 3. utgave. 212-215, *Gyldendal Norsk Forlag*.

Brown, D. J. A. (1981): The effects of pH and calcium on fish and fisheries. *Water, Air and Soil Pollution*, 18 343-351

Brown, D. J. A. (1983): Effect of Calcium and Aluminium Concentrations on the Survival of Brown Trout (*Salmo trutta*) at Low pH. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 30: 582-587

Brown, D. J. A. og Lynam, S. (1981): The effect of sodium and calcium concentrations on the hatching of eggs and the survival of the yolk sac fry of brown trout, *Salmo trutta L.* at low pH. *J. Fish. Biol.* 19, 205-211

Bulger, A. J., Lien, L., Cosby, B. J. og Henriksen, A. (1993): Brown trout (*Salmo trutta*) Status and Chemistry from the Norwegian Thousand Lake Survey: Statistical Analysis. *Can. J. Fish. Aquat. Sci. Vol. 50: 575-585*

Dahl, K. (1921): Undersøkelser over ørretens utdøen i det sydvestligste Norges fjeldvand. *NJFF's tidsskrift 1921: 49: 249-267*

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W. og Greenberg, A. E. (2005): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Centennial Edition (21st Edition). *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*.

eklima.no (2011): Meteorologisk institutts offentlig tilgjengelige klimadatabase
<http://www.eklima.no>

Enge, E. (pers. medd.): Fylkesmannen i Rogaland, Miljøvernavdelingen

Enge, E. (2002): Fiskeribiologiske undersøkelser i Setesdal sommeren 2002

Enge, E. (2004a): Bossvatn og Nutevatn i Valle: Dybdeforhold, vannkjemi og muligheter for kalking

- Enge, E. (2004b):** Fiskeribiologiske undersøkelser i Sirdal sommeren 2003
- Enge, E. (2006):** Fiskeundersøkelser i Logn august 2005
- Enge, E. (2008a):** Forsuringsstatus og vurdering av behov for kalking i fjellområdene i Agder-fylkene og Rogaland. *Prosjektrapport, oppdragsgiver: Fylkesmannen i Aust Agder*
<http://www.fylkesmannen.no/enkel.aspx?m=19155>
- Enge, E. (2008b):** Forsuringsstatus for Rogaland 2007 – pH kart. *Fylkesmannen i Rogaland, Miljøvern avdelingen*
- Enge, E. (2009):** Sira -Kvina utbyggingen: Effekter på vannkjemi, forsuringssituasjon og fiskebestand i Sira. *Masteroppgave Universitetet i Stavanger 2009.*
- Enge, E. (2010):** Fiskeundersøkelser i tilknytning til forsuring, restbestander og kalking i Rogaland i 2009. *Fylkesmannen i Rogaland*
- Enge, E. (2011):** Fiskeundersøkelser i Sira Kvinavassdragene sommeren 2010
- Enge, E. og Hemmingsen, T. H. (2010):** Modellberegning av vannkjemiske effekter av vassdragsreguleringer – eksempel fra Sira-Kvina reguleringen. *Vann 03-2010, 333-344.*
- Enge, E. og Kroglund, F. (2010):** Population Density of Brown Trout (*Salmo trutta*) in Extremely Dilute Water Qualities in Mountain Lakes in Southwestern Norway. *Water Air Soil Pollution*
- Fivelstad, S. og Leivestad, H. (1984):** Aluminium Toxicity to Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) and Brown Trout (*Salmo trutta* L.): Mortality and Physiological Response. *Institute of Freshwater Research. Drottningholm 61: 69-77*
- Gensemer, R. W. og Playle, R. C. (1999):** The bioavailability and Toxicity of Aluminium in Aquatic Environments. *Critical reviews in Environmental Science and Technology, 29(4): 315-450*
- Gorham, E. (1961):** Factors influencing supply of major ions to inland waters, with special references to the atmosphere. *Geological society of America bulletin. 72, 795-840*
- Gustavsen, P. Ø. (2006):** Vurdering og prioritering av terrengkalking i Aust-Agder. *Fylkesmannen i Aust Agder – Miljøvern avdelingen 1-2006*
- Hach (2003):** Water analysis handbook. *HACH-Company*
- Heath, A. G. (1995):** Water pollution and fish physiology (2nd ed.). *Boca Raton: CRC press Inc.*
- Hesthagen, T., og Jonsson, B., (1997):** The relative abundance of brown trout in acidic softwater lakes in relation to water quality in tributary streams. *Journal of Fish Biology (1998) 52, 419-429*

- Hesthagen, T., Heggenes, J., Larsen, B. M., Berger, H. M., og Forseth, T. (1999a):** Effects of water chemistry and habitat on the density of young brown trout *salmo trutta* in acidic streams. *Water, Air and Soil Pollution* 112: 85-106
- Hesthagen, T., Sevaldrud, I. H. og Berger, H. M. (1999b):** Assessment of damage to fish populations in Norwegian lakes due to acidification. *Ambio* 28: 112-117
- Henriksen, A. (1980):** Acidification of fresh waters – a large scale titration. s. 68-74, I: *Drabløs, D. og Tollan, A. (1980): Ecological impact of acid precipitation, SNSF*
- Henriksen, A. (1982):** Preacidification pH-values in Norwegian Rivers and Lakes. *NIVA-rapport 3/1982*.
- Hindar, A., Henriksen, A., Tørseth, K. og Semb, A. (1994):** Acid water and fish death. *NATURE*, vol. 372, issue no. 6504: 327-328
- Hindar, A., Henriksen, A., Kaste, Ø. og Tørseth, K (1995):** Extreme acidification in small catchments in southwestern Norway associated with a sea salt episode. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 547-552.
- Hindar, A. og Larssen, T. (2005):** Modifisering av ANC- Tålegrenseberegninger ved å inkludere sterke organiske syrer. *NIVA-rapport LNR 5030 2005*
- Hovind, H. (1984):** Kalsium, magnesium, natrium, kalium. I: *Vennerød, K. (1984): Vassdragsundersøkelser. En metodebok i limnologi Universitetsforlaget*
- Huitfeldt-Kaas, H. (1918):** Ferskvandsfiskenes utbredelse og innvandring i Norge. *CentralTrykkeriet – Kristiania*
- Hutchinson, N. J., Holtze, K. E., Murno, J. R., og Pawson, T. W. (1989):** Modifying effects of life stage, ionic strength and post-exposure mortality on lethality of H⁺ and Al to lake trout and brook trout. *Aquatic toxicology*, 15, 1-26
- Johannessen, M. (1980):** Aluminium, a buffer in acidic waters? I: *Drabløs, D. og Tollan, A. (1980): Ecological impact of acid precipitation s. 222-223. SNSF*
- Klima- og forurensningsdirektoratet (2009):** Overvåkning av langtransporterte forurensinger 2009 – Sammendragsrapport. *NIVA O-10200, NIVA- rapport LNR 5986-2010*
<http://www.klif.no/publikasjoner/2663/ta2663.pdf>
- Kwong, Y. T. J. (1993):** Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. *CANMET, MEND report 1.32.1, Energy, Mines and Resources*.
- L'Abée-Lund, J. H. (1985):** Fiskeundersøkelser i Njardarheim, forprosjekt for forvaltningsplan. *Fylkesmannen i Aust-Agder, 5-1985*

- Lydersen, E. (1990):** The Solubility and Hydrolysis of Aqueous Aluminium Hydroxides in Dilute Fresh Waters at Different Temperatures. *Nordic Hydrology*, 21, 195-204
<http://www.iwaponline.com/nh/021/0195/0210195.pdf>
- Lydersen, E., Larsen, T. og Fjeld, E. (2004):** The influence of total organic carbon (TOC) on the relationship between acid neutralizing capacity (ANC) and fish status in Norwegian lakes. *Science of the Total Environment* 326: 63-69
- McWilliams, P. G. (1983):** An investigation of the loss of bound calcium from the gills of the brown trout (*Salmo trutta*) in acidic media. *Comp. Biochem. Physiol. Vol. 74A No. 1: 107-116*
- McWilliams, P. G., og Potts, W. T. W. (1978):** The effects of pH and Calcium Concentrations on Gill Potentials in the Brown Trout (*Salmo trutta*). *Comp. Physiol.* 126: 277-286
- Muniz, I. P. (1986):** Fisk i forsuret vann: Regional forekomst, økotoksikologiske forhold og fysiologiske virkninger. *Dr.philos. avhandling. Biologisk Institutt, Avdeling for generell fysiologi, Universitetet i Oslo 1986*
- ngu.no (2011):** Norges geologiske undersøkelser, berggrunnskart
<http://www.ngu.no/no/>
- Nicholls, M. (1984):** Lys, siktedyp, turbiditet, farge. I: *Vennerød, K. (1984): Vassdragsundersøkelser. En metodebok i limnologi Universitetsforlaget*
- Nystuen, J. P. (1972):** Mineralogi og petrografi. *Norges landbrukshøyskole/ Universitetsforlaget Ås-NLH 1972*
- nve.no (2011):** Norges vassdrags- og energidirektorat, NVE - atlas
<http://www.nve.no/>
- Norton, S. A. og Henriksen, A. (1983):** The importance of CO₂ in evaluation of effects of acidic deposition. *Vatten* 39: 346-353
- Overrein, L. N., Seip, H. M. og Tollan, A. (1980):** Acid precipitation – effects on forest and fish. *Final report of the SNSF-project 1972-1980 (SNSF)*
- Qvenild, T., Kleiven, E. og Hesthagen, T. (2007):** Forsuring i 150 år. *Jakt & Fiske*, 10-07
- Peterson, R. H., Coombs, K., Power, J. og Paim, U. (1988):** Responses of several fish species to pH gradients. *J. Can. Zool. Vol. 67: 1566-1572*
- Radiometer (2000):** ISE-Ca – Calcium Electrode – Operating Instructions. *Radiometer Analytical*
- Radiometer (2008):** ISE-Na – Sodium Electrode – Operating Instructions. *Radiometer Analytical*

- Rosseland, B. O., Blakar, I. A., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellstad, A., Lydersen, E., Oughton, D. H., Salbu, B., Staurnes, M. og Vogt, R. (1992):** The mixing zone between limed and acidic river waters: complex aluminium chemistry and extreme toxicity for salmonids. *Environmental Pollution* 78, 3-8.
- Rosseland, B. O., og Staurnes, M. (1994):** Physiological Mechanisms for Toxic Effects and Resistance to Acidic Water: An Ecophysiological and Ecological Approach. s. 227-246, I: Steinberg, C. E. W. og Wright, R. F. (editors): *Acidification of Freshwater Ecosystems: Implications for the Future*. John Wiley & Sons Ltd.
- Sevaldrud, I og Muniz, I. P. (1980):** Sure vatn og innlandsfiske i Norge. Resultater fra intervjuundersøkelsene 1974-79. SNSF
- SFT (1987):** 1000 sjøers undersøkelsen 1986. *Statlig program for forurensningsovervåkning, rapport 282/87*
- Skartveit, A., Alsvik, B., og Meisingset, E. (1979):** Nedbørkjemi og kjemisk materialbalanse i nedbørsfelt på Vestlandet. SNSF IR 48/79
- Skartveit, A. (1981):** Relationships between Precipitation Chemistry, Hydrology, and Runoff Acidity. *Nordic Hydrology* 12, 65-80.
- Snoeyink, V. og Jenkins, D. (1981):** Water Chemistry. *John Wiley & Sons Inc.*
- statkart.no (2011):** Statens kartverk, Norgeskart
<http://www.statkart.no/>
- Stenløkk, J. A. (pers. medd.):** Geolog, Oljedirektoratet.
- Stumm, W. og Morgan, J. J. (1996):** Aquatic chemistry. *Wiley-Interscience Publication, New York*
- Sverdrup, H. U. (1990):** The Kinetics of Base Cation Release Due to Chemical Weathering. *University Press, Lund*
- Sverdrup, H. U., Johnson M. W og Fleming, R. H. (1942):** The Oceans. *Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall.*
- Tarbuck, E. J. og Lutgens, F. K. (2003):** Earth Science 10th edition. *Pearson Education Inc.*
- Tollan, A. og Overrein, L. N. (1977):** Sur nedbør og noen alternative kilder som årsak til forsurening av vassdrag. SNSF
- Wright, R. F. (2001):** Use of the dynamic model 'MAGIC' to predict recovery following implementation of the Gothenburg protocol. *Norwegian Institute for Water Research, Kjelsås, Oslo, Norway.*
- Wright, R. F. og Henriksen, A. (1977):** Chemistry of small norwegian lakes with special reference to acid precipitation. *IR 33-77 part 1, SNSF-prosjektet*

Vedlegg

Vedlegg 1: Oversikt over områder og vannføringer.

	km ²	l/s
1	0,0073	0,58
2	0,0035	0,28
3	0,0029	0,23
4	0,0022	0,18
5	0,16	13
Stjernebekken total	0,016	1,27
6	0,19	15
7	0,18	14
Krokevann utløp	0,45	36
8	0,072	5,7
Urtjørn, utløp	0,094	7,5
9	0,076	50
10	0,10	57