



## DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

### BACHELOROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering:  Kjemi og miljø	Vårsemesteret, 2022  Åpen
Forfattere:  Aila Ø. Gustavsen og Ruth-Helen Todnem	<i>Aila Ø. Gustavsen</i> <i>Ruth-Helen Todnem</i> ..... Aila Ø. Gustavsen      Ruth-Helen Todnem
Fagansvarlig: Espen Enge  Veileder: Espen Enge	
Tittel på bacheloroppgaven: Vannkjemiske undersøkelser i Djupavatnet 2021-2022  Engelsk tittel: Water chemistry surveys in Djupavatnet in 2021-2022	
Studiepoeng: 20	
Emneord:  Forsuring  Kalking  Fisk  Vannkvalitet	Sidetall: 53  + vedlegg: 3  Stavanger, dato/år: 14.05.2022

# Vannkjemiske undersøkelser i Djupavatnet 2021-2022

Bearbeidelse av data fra 1990-2022

Aila Ø. Gustavsen og Ruth-Helen Todnem (mai 2022)



## Sammendrag

---

Sør-Norge var frem til 1990-tallet sterkt preget av forsurening som følge av utslipp av nitrogen og svovel fra industrien. Den sakte forvitrende berggrunnen i Rogaland gjorde at forsureningen hadde stor innvirkning på vannkvaliteten og fiskebestanden. Djupavatnet er lokalisert i Hunnedalen i Gjesdal kommune og var ett av flere vann som ble fisketomme som et resultat av forsureningen. Et tiltak mot forsureningen var at flere vann, inkludert Djupavatnet, ble kalket årlig i perioden 1990-2016. Statsforvalteren i Rogaland har jevnlig foretatt undersøkelser av fiskebestanden og vannkvaliteten gjennom hele kalkingsperioden og årene etter endt kalking.

Målet med denne bacheloroppgaven er å se om kalkingen utført i Djupavatnet har vært vellykket og om vannkvaliteten har stabilisert seg etter endt kalking i 2016. For å undersøke dette, har vannkvaliteten i Djupavatnet blitt overvåket gjennom månedlige prøvetakinger utover året 2021 og begynnelsen av 2022. Vannkvaliteten ble analysert ved å måle totalt 12 ulike parametere. Til denne oppgaven har vi fått tilgang til data fra Espen Enge, Mats Grendal og Statsforvalteren i Rogaland, som alle har analysert Djupavatnet ved tidligere anledninger. Dette har gjort det mulig å se utviklingen i vannkvaliteten fra 1990 til 2022.

Forsuringen i Djupavatnet ble funnet til å være ubetydelig, med kun lave verdier av nitrat og ikke-marint sulfat. Estimert opprinnelig pH for Djupavatnet var ikke signifikant forskjellig fra den målte, noe som også støtter opp om at Djupavatnet ikke lenger er forsuret. pH har vært stabil etter endt kalking, og konsentrasjonen av toksiske Al-forbindelser har vært lave i prøvetakingsperioden. Kalkingseffekten i Djupavatnet ser ut til å være helt borte og vannkvaliteten er tilnærmet uforsuret og tilstrekkelig for naturlig rekruttering av fisk.

## Forord

---

Denne oppgaven er en bacheloroppgave ved Universitetet i Stavanger våren 2022. I tillegg til prøvetakinger til egen oppgave har det også blitt gjort en prøvetakning for Statsforvalteren i Rogaland.

Tidlig i april ble det lagt ut et spørsmål fra Espen Enge, foreleser i faget analytisk miljøkjemi, om det hadde vært av interesse å skrive bacheloroppgave og hente vannprøver fra en innsjø oppe på fjellet. Vi tenkte begge to at dette var en unik mulighet vi ikke ville gå glipp av. Det har vært kjempekjekt å kunne skrive en bacheloroppgave hvor vi har kunnet kombinere det å være ute i naturen og få lov til å være på lab og analysere vannprøver.

Vi har reist opp til Djupavatnet månedlig fra juni 2021 og til november, og så en siste prøvetakning etter at isen hadde lagt seg i januar 2022. De fleste turene har vi vært heldige med været og hatt sol og lite vind. I august var vi veldig uheldige med været. Vi fikk tatt alle vannprøvene, men vinden var så sterk at vi ikke klarte ro tilbake. Vi endte opp med å måtte legge båten på andre siden av innsjøen og reise opp dagen etter for å flytte den. I januar viste værmeldingen en snømengde på 16 cm i området. Vi kjørte opp, uten verken truger eller ski, men med gode vintersko og gamasjer. Vi gikk opp til Djupavatnet med snø opp til kneet hele turen, på det meste var det snø opp til hoftene.

Vi vil gjerne få lov til å takke vår veileder Espen Enge for lån av laboratorium, og utstyr til prøvetakning. Tusen takk for god hjelp i forbindelse med skriving til bacheloroppgaven. Takk til Hunnedalen Velforening for lån av båt og årer, og Statsforvalteren i Rogaland for lån av vannhenter.

En stor takk går også til Karl Skjæveland for god hjelp til håndtering av båt og godt selskap på turene våre. Vi vil også takke Turid og Kjell-Ove Todnem for godt selskap på turen og hjelp til å ta vannprøvene i januar, hvor hele innsjøen var dekket av snø og is, og det var lite fremkommelig og tungt å gå opp.

# Innholdsfortegnelse

---

Sammendrag.....	iii
Forord.....	iv
1. Innledning .....	1
2. Områdebeskrivelse.....	3
2.1 Klima.....	3
2.2 Geologi.....	6
2.3 Forsuring .....	6
2.4 Kalking.....	7
3. Vannkjemi .....	11
3.1 Vannets kretsløp.....	11
3.2 Forvittring.....	11
3.3 Ioner .....	12
3.4 Konduktivitet.....	13
3.5 Sur nedbør .....	13
3.6 Ionebyttning .....	14
3.7 Buffersystemer i vann .....	15
3.8 Humus .....	17
3.9 Aluminium .....	18
4. Fisk.....	19
5. Metoder .....	21
5.1 Analysemetoder.....	22
5.3 Kvalitetskontroll.....	25
5.4 Beregninger .....	28
6. Resultater.....	30
6.1 Bearbeiding av felles data .....	36
7. Diskusjon.....	42
7.1 Vannkjemi.....	42
8. Konklusjon .....	47
9. Referanser.....	48
10. Vedlegg .....	54

# 1. Innledning

---

Norske vann og vassdrag har vært preget av forsurening i mange år, men den har avtatt kraftig de seneste årene (Enge, 2020b; Overrein et al., 1980). Forsuringen skyldes sur nedbør som kommer langveisfra (Overrein et al., 1980). Den sure nedbøren er et resultat av forbrenning av fossilt brensel som inneholder svovel- og nitrogenforbindelser (Overrein et al., 1980; Stumm & Morgan, 1996).

I Norge er Rogaland blant de fylkene som opp igjennom årene har blitt mest påvirket av forsureningen (Sevaldrud & Muniz, 1980). Berggrunnen i Rogaland består av grunnfjellbergarter som granitt og gneis, som er bergarter som forvitrer langsomt (Låg, 1981). Dette gjør at området er mer utsatt for effektene av forsurening, enn områder med grunnfjell bestående av lett forvitrende bergarter. Langsamt forvitrende bergarter gir vannet i fjellene spesielt lav bufferkapasitet og derfor liten evne til å nøytralisere sterke syrer (Enge, 2013).

Forsuringen begynte under den industrielle revolusjonen, og så tidlig som på 1870-tallet var det observert fiskedød i Hunnedalsheiene (Huitfeldt-Kaas, 1922; Schoepp et al., 2003). Fra den industrielle revolusjonen og frem til 1970- og 1980-tallet økte utslippene av SO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub> (Schoepp et al., 2003). SO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub> vil i kontakt med luft og vann oksidere og danne sterke syrer (kap. 3.5) (Stumm & Morgan, 1996). Utslippene av SO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub> førte til en langsom utdøing av fisk fra begynnelsen av 1900-tallet (Dahl, 1921). Utover århundret fortsatte utslippene å øke, noe som førte til flere forsurrede vann i Norge, der de hardest rammede områdene var Vest-Agder, Aust-Agder og Rogaland (Sevaldrud & Muniz, 1980). Etter krigens slutt i 1945 fortsatte utslippene av svovel og nitrogen å øke i et høyere tempo enn tidligere (Mylona, 1996). Dette førte til en kraftig økning i fiskedødeligheten i 1970 årene. På samme tid på 70-tallet var rundt 4300 km<sup>2</sup> av Rogaland påvirket av forsurening. Dette utgjør ca. 40% av totalarealet til fylket (Sevaldrud & Muniz, 1980).

Internasjonale avtaler har siden 1980-tallet bidratt til en reduksjon av luftforurensningene (Schoepp et al., 2003). Som et resultat av de internasjonale avtalene har vannkvaliteten i Sør-Norge bedret seg betydelig (Enge, 2013; Garmo et al., 2014).

I tillegg til internasjonale avtaler har flere vann og vassdrag i Sør-Norge blitt kalket som et tiltak mot forsureningen (Ledje & Jastrey, 2006). Djupavatnet ble kalket årlig mellom 1990 og 2016 (Enge, 2016). Det ble på 1990-tallet i forbindelse med kalkingen satt ut fisk i

Djupavatnet for å reetablere en ny bestand (Enge, 2016). Fiskeundersøkelser gjort de seneste årene har vist at fiskebestanden har stabilisert seg (Enge, 2020b).

Målet med denne bacheloroppgaven er å se om kalkingen utført i Djupavatnet har vært vellykket og om vannkvaliteten har stabilisert seg etter endt kalking i 2016. For å undersøke dette har vannkvaliteten i Djupavatnet blitt overvåket gjennom månedlige prøvetakinger gjennom året 2021 og starten av 2022. Til denne oppgaven har vi fått tilgang til data fra Espen Enge, Mats Grendal og Statsforvalteren i Rogaland, som alle har analysert Djupavatnet ved tidligere anledninger. Dette gjør at vi har hatt tilgang til data fra 1990 og frem til i dag. Eksterne data har i tillegg til egne data blitt bearbeidet som en del av denne oppgaven.



## 2. Områdebeskrivelse

---

Djupavatnet er lokalisert i Hunnedalen i Gjesdal kommune, sør-øst i Rogaland. Tverråtjødnen (Tverrå) ligger rett over fylkesgrensen, og drenerer områder i Sirdal kommune, nord-vest i Agder. Djupavatnet og Tverrå ligger henholdsvis 711 og 653 moh. (norgeskart.no, 2022), og har omtrentlige overflateareal på henholdsvis 0,43 og 0,15 km<sup>2</sup> (NVE.no, 2022a).



*Figur 2.1: Oversikt over Djupavatnet og Tverrå (norgeskart.no, 2022). De to røde prikkene ved Djupavatnet er vannprøver hentet fra forskjellige dyp, og referansebekken.*

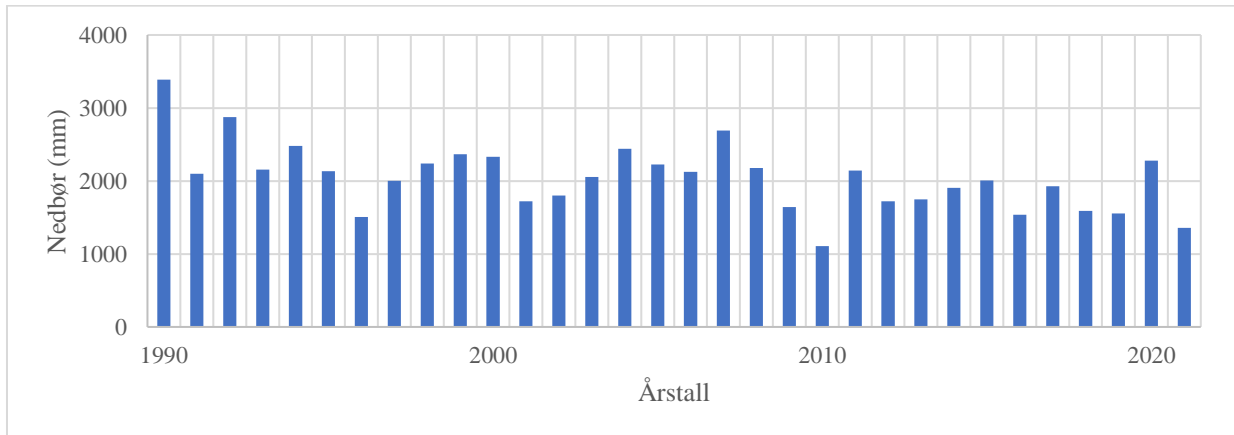
*Prøvetakningsstedet for vannprøver fra utløpet av overføringstunellen fra Tverrå til Hunnevatn, er markert med rød sirkel øverst i høyre hjørne.*

### 2.1 Klima

Værstasjonen «FV45 Hunndalen» som ligger nærmest Djupavatnet viser kun temperaturdata (figur 2.4), og har derfor ikke data for nedbørsmengder. «Lysebotn» er en av værstasjonene som har tilstrekkelig data for nedbørsmålinger, og blir derfor brukt som representasjon for Djupavatnet. I Lysebotn ble det målt en total nedbørsmengde på 1816 mm fra januar – desember 2021, noe som gir et gjennomsnitt på 151 mm per måned (yr.no, 2022a). Nedbørsmengden i 2021 var 81% av den normale nedbøren for Lysebotn.

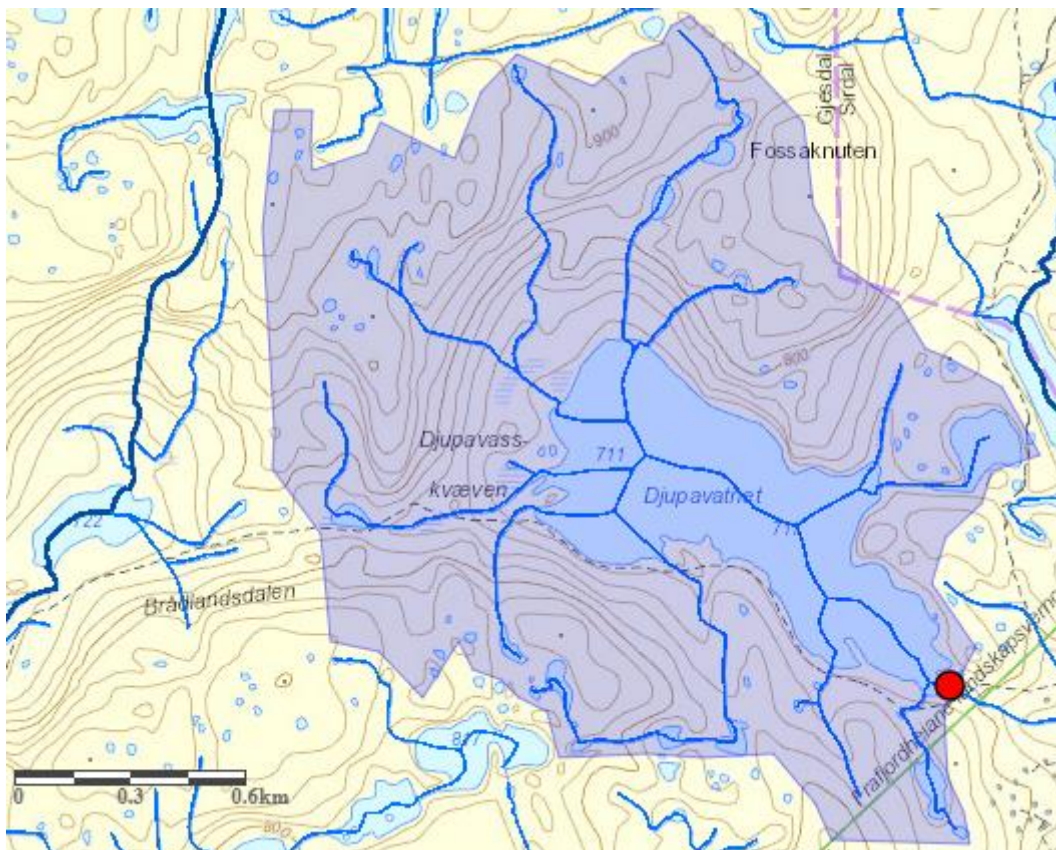


Lysebotn værstasjon er brukt for å representere nedbørsmengder over perioden fra 1990-2021. Nedbørsmengden viser en avtakende trend ( $p < 0,001$ ) fra begynnelsen av kalkingsperioden, til slutten av prøvetakningsperioden (figur 2.2).

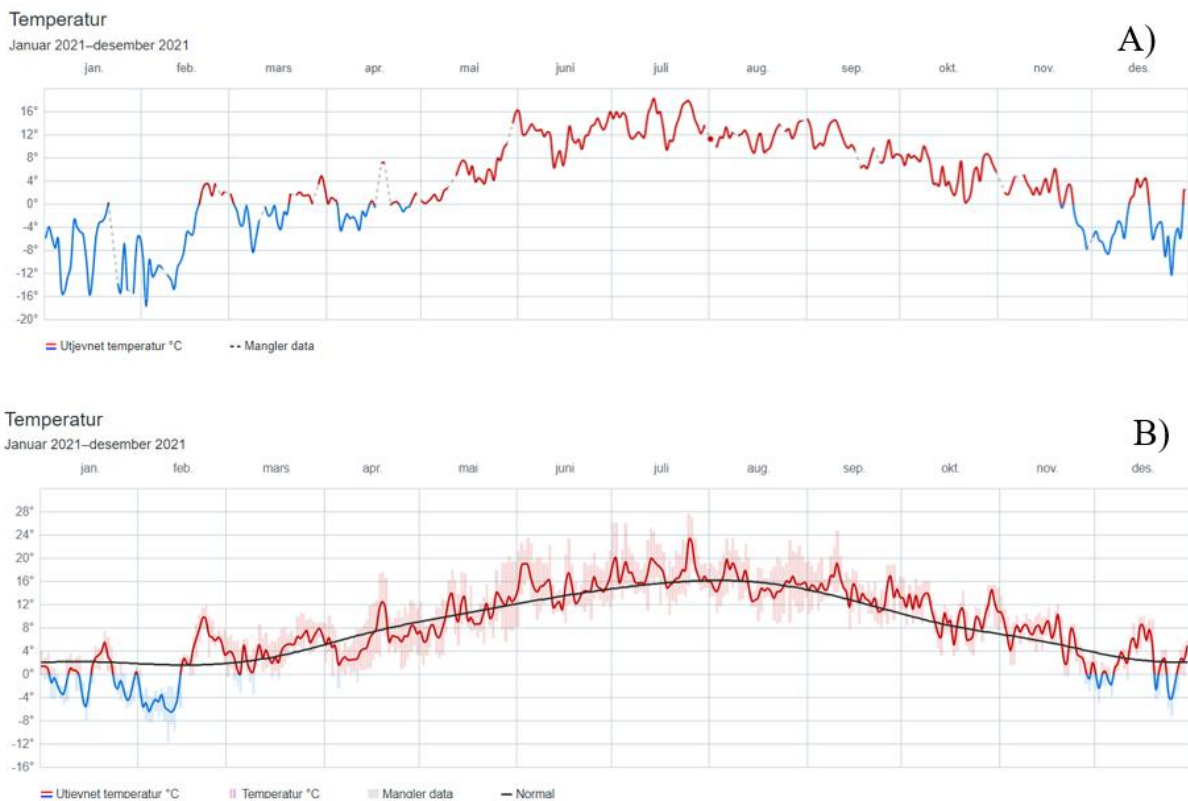


Figur 2.2: Nedbørsmengde fra 1990-2022 (yr.no, 2022a)

Nedbørsfeltet til Djupavatnet utgjør 2,86 km<sup>2</sup> og har en middelavrenning på 2730 mm/år som svarer til 87 l/s/km<sup>2</sup>, (figur 2.3) (NVE.no, 2022b).



Figur 2.3: Nedbørsfelt til Djupavatnet. Den røde prikken representerer utløp fra Djupavatnet (NVE.no, 2022b).



Figur 2.4: (A) Temperatur ved Djupavatnet (FV45 Hunnedalen) fra januar – desember 2021 (yr.no, 2022b). (B) Temperatur ved Lysebotn værstation fra januar – desember 2021 (yr.no, 2022a).

Da Djupavatnet er lokalisert ved fylkesvei 45 i Hunnedalen, er denne værstationen brukt for å hente ut informasjon om temperaturvariasjoner for 2021 (figur 2.4A). Fordi det ikke er oppgitt detaljerte målinger for max. og min. temperatur, normal- og gjennomsnittstemperatur (figur 2.4), blir det nødvendig også å hente ut informasjon fra værstationen i Lysebotn, som ligger nord for Djupavatnet. Grafen fra fylkesvei 45 viser en temperatur på over 0°C fra mai og nesten ut hele november, mens i Lysebotn har temperaturene vært over 0°C fra midten av februar og ut november (figur 2.4). Den årlige normaltemperaturen ved Lysebotn er fra 1,7°C – 15,7°C. Halvparten av månedene i 2021 hadde en gjennomsnittlig temperatur som lå under normalen ved Lysebotn målestasjon (yr.no, 2022a).

## 2.2 Geologi

Istiden har erodert bort mye av de unge bergartene i Sørvest-Norge, og som følge av dette er det nesten bare langsomt forvitrende bergarter som gjenstår. Området rundt Djupavatnet består hovedsakelig av gneis og granitt, i tillegg til noe løsmasser (tykk morene) (ngu.no, 2022; Berggrunn, 2022).

## 2.3 Forsuring

I Norge er Rogaland blant de fylkene som opp gjennom årene har blitt mest påvirket av forsuringen (Sevaldrud & Muniz 1980). Forsuringen skyldes utslipp av svovel- og nitrogenforbindelser fra industrien, som gjennom nedbør og vind blir fraktet over store områder (Overrein et al. 1980). Berggrunnen i Rogaland består av grunnfjellbergarter som granitt og gneis, som er bergarter som forvitrer langsomt, noe som gjør området mer utsatt for effektene av forsuring. Langsomt forvitrende bergarter gir vannet i fjellene spesielt lav bufferkapasitet og derfor liten evne til å nøytralisere sterke syrer (Enge, 2013; Låg, 1981).

Forsuringen begynte under den industrielle revolusjonen, og så tidlig som på 1870-tallet var det observert avtagende fiskebestand i Hunnedalsheiene (Huitfeldt-Kaas, 1922; Schoepp et al., 2003). Fra den industrielle revolusjonen og frem til 1970- og 1980-tallet økte utslippene av  $\text{SO}_2$  og  $\text{NO}_x$  (Schoepp et al., 2003).  $\text{SO}_2$  og  $\text{NO}_x$  vil i kontakt med luft og vann oksidere og danne sterke syrer (kap. 3.5) (Stumm & Morgan, 1996).

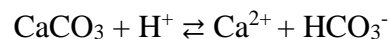
De økte utslippene førte til en langsom utdøing av fisk som startet på begynnelsen av 1900-tallet (Dahl, 1921). Undersøkelser utført i Sør-Norge i perioden mellom 1926 til 1952 viste at pH-verdien varierte mellom 4,6-5,4 (Enge et al., 2017). Utover århundret fortsatte utslippene å øke, noe som førte til flere forsured vann i Norge, der de hardest rammede områdene var Vest-Agder, Aust-Agder og Rogaland (Sevaldrud & Muniz, 1980). Etter krigens slutt i 1945 fortsatte utslippene av svovel og nitrogen å øke i et høyere tempo enn tidligere (Mylona, 1996). Dette førte til en kraftig økning i fiskedødeligheten på 1970-tallet, hvor rundt 4300  $\text{km}^2$  av Rogaland var påvirket av forsuring. Dette utgjør ca. 40% av totalarealet av Rogaland (Sevaldrud & Muniz, 1980). Under en stor kartlegging av skadene på innlandsfisken i Sør-Norge utført mellom 1974-1979, ble det målt pH på 4,66 i Djupavatnet, noe som er svært lavt (Sevaldrud & Muniz, 1980). Analyse av Djupavatnet fortsatte utover 1970-tallet. Data fra prøver tatt mellom 1972-1990 viser en medianverdi for pH på 4,97 (n=11) (Enge, 2016).

Djupavatnet ble kalket årlig fra 1990 til og med 2016, som et tiltak mot forsurening (kap.2.4) (Enge, 2016).

## 2.4 Kalking

Kalsiumkarbonat er det mest brukte nøytraliseringsmiddelet, grunnet tilstrekkelig god oppløsningsevne og lett tilgjengelighet (Sverdrup & Warfvinge, 1988). Det er ingen helsefarer forbundet ved bruk av kalsiumkarbonat (kalk), det inneholder ingen miljøskadelige stoffer og det er ingen risiko for overdosering. Dette gjør at kalk er et godt middel med tanke på bruk i naturen (Sverdrup & Warfvinge, 1988).

Kalsiumkarbonat finnes som blant annet krittmeel, kalksteinsmeel, skjellsand og kalkgrus (DN, 1990). Kalsium i seg selv er et viktig ion som virker stabiliserende på fiskens gjellemembran og hindrer derfor tap av ioner til omgivelsene som omgir fisken, mens karbonat-delen av kalsiumkarbonat nøytraliserer syren (Henriksen & Johannessen, 1975; McWilliams & Potts, 1978).



Siden forsureningen skyldes utslipp av svovelforbindelser, vil den langsiktige løsningen være reduserte utslipp av slike forbindelser fra industrien (Sverdrup, 1986). Kalking blir brukt som et tiltak mot forsurening, ved å bedre vannkvaliteten slik at det blir levelig for fisk (Sverdrup, 1986). Kalken øker pH-verdien til vannet og reduserer dermed labilt aluminium som er giftig for fisk (DN, 1990; Henriksen & Johannessen, 1975).

De parameterne som har størst innvirkning på momentanoppløsningen til kalken, er størrelsen på kalk-partiklene, pH til vannet før kalking, doseringsmengde, innsjødybde og graden av oppslemming (Sverdrup, 1986).

### **Innsjøkalking:**

Ved kalking av innsjøer er den mest brukte metoden å kalke direkte på overflaten (Sverdrup, & Warfvinge, 1988). For å finne den optimale metoden for kalkingen, bør kalkbehovet og hyppigheten det skal kalkes beregnes (Henriksen & Johannessen, 1975). Kalkmengden kan beregnes ut fra opplysninger om vannvolumet, aciditeten til vannet og gjennomsnittlig vannavløp. Hvor ofte kalkingen må gjentas, avhenger av faktorer som teoretisk oppholdstid

og vannvolumet (Henriksen & Johannessen, 1975). Hvis det er mulig å gjennomføre, bør kalking av innsjøer kombineres med kalking av gyteområder i innløpsbekker for best resultat (DN, 1990).

Kalken bør bli spredt over så store områder av innsjøen som mulig, for god oppløsning. Det gir god langtidsoppløsning av kalken hvis grunnere områder av innsjøen kalkes, mens kalking av de dype områdene av innsjøen vil gi god oppløsnings-effekt momentant (DN, 1990; Sverdrup & Warfvinge, 1988). I innsjøer der oppholdsperioden er kort, vil kalkoppløsningen fra bunnen ha stor betydning. God kalkoppløsning fra bunnen er med på å sikre en mer stabil vannkvalitet (DN, 1990).

### **Kalkspredning:**

Til innsjøer med lengre oppholdstid, bør kalken være finmalt, mens ved kortere oppholdstid bør det benyttes grovere kalktyper (Espen Enge, pers. medd). Det er også ideelt å slemme kalken opp i vann før den spres ut (Sverdrup, 1984). Kalkoverflaten blir dermed større og oppløsningen bedre (Sverdrup, 1984).

Kalken kan bli spredt ved hjelp av ulike spredningsmaskiner (DN, 1990). Ved større innsjøer kan f.eks. spredebåt eller flåte benyttes (Sverdrup, 1984), men helikopterkalking kan også være et godt alternativ hvis andre metoder ikke strekker til (Sverdrup & Warfvinge, 1988).

Djupavatnet er uten veiadkomst og ble derfor kalket ved hjelp av helikopter (Enge, 1990).

Djupavatnet er ca. 30 meter på det dypeste og har en oppholdsperiode på ca. 0,7 år (figur 2.5). Dette gjør at Djupavatnet egner seg godt for kalking (Enge, 2016). Øst for Djupavatnet ligger Djupatjørn som har innløp til Djupavatnet. I august 1990 ble Djupavatnet kalket for aller første gang, og i perioden 1990-1994 ble det satt ut ca. 850 ørret i Djupavatnet og Djupatjørn. (Ledje & Jastrey, 2006). Djupatjørn ble også kalket i denne perioden, siden bekken som renner fra Djupatjørn til Djupavatnet kan benyttes som gytebekk for fisken (Espen Enge, pers. medd.; Ledje & Jastrey, 2006). I tillegg ble bekken som renner fra Brådlandsdalen, vest for Djupavatnet, kalket med skjellsandkalk (Enge, 2016; Ledje & Jastrey, 2006). Tilløpsbekken til Djupavatnet ble kalket med kalkgrus/skjellsand frem til og med 1999 (Ledje & Jastrey, 2006).

I perioden 1990-2016 ble Djupavatnet kalket årlig. Grunnet mindre forsurening ble mengden kalk redusert i løpet av årene. Startmengden med kalk var på 40 tonn i 1990 og ble redusert til

15 tonn de siste årene. Det ble gjennom perioden benyttet tre ulike kalktyper. Disse var: FH2, VK3: 100% CaCO<sub>3</sub> og BioKalk: 67% CaCO<sub>3</sub> (tabell 2.1) (Espen Enge, pers. medd.)

Tabell 2.1: Kalkingsoversikt Djupavatnet, Djupatjørn og bekk, 1990-2016

År	Kalktype	Innsjøkalking Djupavatnet (tonn)	Innsjøkalking Djupatjørn (tonn)	Skjellsand i bekk (tonn)
1990	VA	40	0	5
1991	VA	20	0	5
1992-1995	FH2	25	0	5
1996	FH2	30	2,5	2,5
1997	FH2/VK3(?)	30	2,5	2,5
1998	VK3	25	2	2,5
1999	VK3	15	2	2,5
2000	VK3	10	0	AVSLUTTET
2001	VK3	15	0,5	0
2002	VK3	15	0,5	0
2003	VK3	6	0,5	0
2004	BioKalk	12	1	0
2005	BioKalk	15	1	0
2006-2009	Biokalk	15	0,8	0
2010-2016	Biokalk	15	AVSLUTTET	0

Kilde: (Espen Enge, pers. medd.)

Gjennom hele kalkingsperioden og fem år etter, har vannet blitt regelmessig kontrollert med prøvofiske og vannprøvetaking. Dette har blitt utført jevnlig siden kalkingen opphørte, men oftere de siste årene. Undersøkelser gjort i senere år har vist at avsluttet kalking ikke har hatt noen uheldig innvirkning på vannkvaliteten eller fiskebestanden (Enge, 2020b).



Figur 2.5: Dybdekart over Djupavatnet, (Enge, 2016)

## 3. Vannkjemi

---

### 3.1 Vannets kretsløp

Temperatur er en parameter som påvirker vannets egenvekt og dermed gjør at det oppstår en lagdeling i vannet. Vannets økosystem er avhengig av denne lagdelingen. Ved 4°C er tettheten størst, og minker med økende/synkende temperatur (Wetzel, 2001). Temperaturen i vannet varierer gjennom hele året. Hvis temperaturen synker til under null, vil det dannes is på vannet. Om våren kan smeltevann, fra snøsmelting i nedbørsfeltet, legge seg som et lag under isen. Dette smeltevannet kan være surere enn resten av vannet (DN, 1990). En kort periode på våren vil vannet ha samme temperatur på ca. 4°C i alle lagene. Gjennom våren og sommeren vil vannet begynne å sirkulere. Dette medfører en homogenisering av vannkjemien i hele vannet. Når temperaturen fortsetter å stige i løpet av våren, vil vannet få en klar lagdeling (DN, 1990).

### 3.2 Forvitring

I Sør-Norge består berggrunnen av grunnfjellbergarter som granitt og gneis (Låg, 1981). Forvitring inkluderer mange ulike prosesser der steiner blir brutt ned kjemisk eller mekanisk. I forvittringsreaksjoner viker vannet som en reaktant, samtidig som det er med på å frakte vekk oppløst materiale. Atmosfæren inneholder et utvalg av oksidasjonsmidler som oksygen og ozon, svake syrer som CO<sub>2</sub>, samt forurensning som er menneskeskapt (SO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub>) (Stumm & Morgan, 1996).

Den kjemiske forvitringen skjer når steiner og mineraler reagerer med vann som inneholder syrer (Låg, 1981; Stumm & Morgan, 1996). Syrer som H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> som blir formet gjennom atmosfæren, vil reagere med mineralene (Stumm & Morgan, 1996).

Kalsiumkarbonat (Stumm & Morgan, 1996):



Dolomitt (Stumm & Morgan, 1996):





Temperaturrendringer i fjelloverflaten er et eksempel på en årsak til mekanisk forvitring. Når vannet fryses, utvider det seg og det skjer en volumendring. Dette kan føre til at steinene sprekker og deler seg i mindre deler (Låg, 1981). Et annet eksempel på slik forvitring er når vinden eroderer på steinene (Låg, 1981; Stumm & Morgan, 1996).

### 3.3 Ioner

I ferskvann er sammensetningen av ioner primært representert av fortynnede løsninger av alkaliske jordforbindelser og alkalier (Wetzel, 2001). Hovedtilførselen av kationer til overflatevann kommer fra den kjemiske forvitringen, ionebytte og marine tilførsler (Henriksen & Wright, 1978; Stumm & Morgan, 1996). Ferskvann som har høyere konsentrasjoner av kationer som magnesium og kalsium, vil være mindre sensitive for forsurening fordi de tilhørende anionene virker som buffere (Espen Enge, pers. medd.; Henriksen et al., 1992).

I Sør-Norge er konsentrasjonen av ioner i fjellvannene lav. Dette er et resultat av svært langsomt forvitrende berggrunn (Henriksen & Wright, 1978). Forsuringen vil ha større påvirkning på vann med lav bufferkapasitet (Enge, 2013).

Ferskvann i Sør-Norge som er preget av forsurening, vil ha sulfat som det mest rådende anionet, mens områder som er lite påvirket av forsurening, vil ha bikarbonat som det mest dominerende anionet (Henriksen, 1980; Henriksen & Wright, 1978).

#### **Marine ioner:**

Kystnære områder vil være preget av en tilførsel av ioner og salt fra sjøen (Henriksen & Wright, 1978). I disse områdene vil overflatevannet ha et stort bidrag av marine ioner som klorid, natrium og andre salter, tilført gjennom sjøsalt aerosoler eller gjennom nedbør (Henriksen & Wright, 1978; Henriksen et al., 1992). Alkaliteten i vannet skyldes det ikke-marine bidraget av ioner (Stumm & Morgan, 1996). Den relative komposisjonen av sjøvann er lik overalt og klorid har ingen geologisk opprinnelse (tabell 3.1) Beregninger av den marine saltkonsentrasjonen kan derfor estimeres ut ifra mengden av  $\text{Cl}^-$  (Henriksen, 1980; Stumm & Morgan, 1996).

Marint bidrag av ioner:

Tabell 3.1: Sammensetning av sjøvann

Ion	Sjøvann g/kg*	Relativt til Cl <sup>-</sup> **
Na <sup>+</sup>	10,77	0,556
Mg <sup>2+</sup>	1,29	0,067
Ca <sup>2+</sup>	0,4121	0,021
K <sup>+</sup>	0,399	0,021
Cl <sup>-</sup>	19,354	1,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,712	0,140

Kilde: \* Hentet fra Stumm og Morgan (1996) og \*\* er beregnet.

### 3.4 Konduktivitet

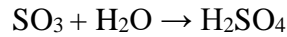
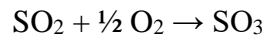
Konduktivitet er et mål på den totale mengden av ioner i vannet. Det vil si vannets evne til å lede elektrisk strøm (Snoeyink & Jenkins, 1980). Geografien til vannet vil også ha en innvirkning fordi konduktiviteten avtar med økende høyde og avstand fra kysten (Muniz & Framstad, 1997). Grunnet den økende avstanden fra kysten, vil tilførsel av de marine ionene minke (Muniz & Framstad, 1997).

### 3.5 Sur nedbør

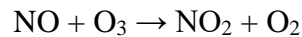
Sur nedbør er et begrep som i dag ikke bare omfatter konsentrasjonen av H<sup>+</sup>, men også de forsurende anionene fra svovel og nitrogen (Overrein et al., 1980). I ferskvann kan forsurende anionene betraktes som en titrering av bikarbonat buffersystemet med sterke uorganiske syrer, slik at alkaliteten forsvinner (Henriksen, 1980).

Det blir ikke definert som sur nedbør før vannet har en pH-verdi som er lavere enn 5,6. Dette skyldes at det oppstår en likevekt med uforsuret vann og CO<sub>2</sub> i luften. Denne likevekten gjør at vannet vil ha en pH på rundt 5,65 (Overrein et al., 1980).

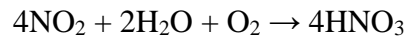
Forbrenning av fossile brensler slipper ut store mengder med nitrogenoksider og svoveloksider. Sur nedbør skyldes at  $\text{SO}_2$  i luften blir oksidert til  $\text{SO}_3$ . Når  $\text{SO}_3$  reagerer med vann, blir det dannet svovelsyre (Stumm & Morgan, 1996).



$\text{NO}_x$  gir også sur nedbør ved at  $\text{NO}$  først reagerer med ozon og andre oksidasjonsmidler i luften for å danne nitrogendioksid (Stumm & Morgan, 1996).



$\text{NO}_2$  vil så reagere videre med vann og oksygen i luften og det dannes salpetersyre (Stumm & Morgan, 1996).

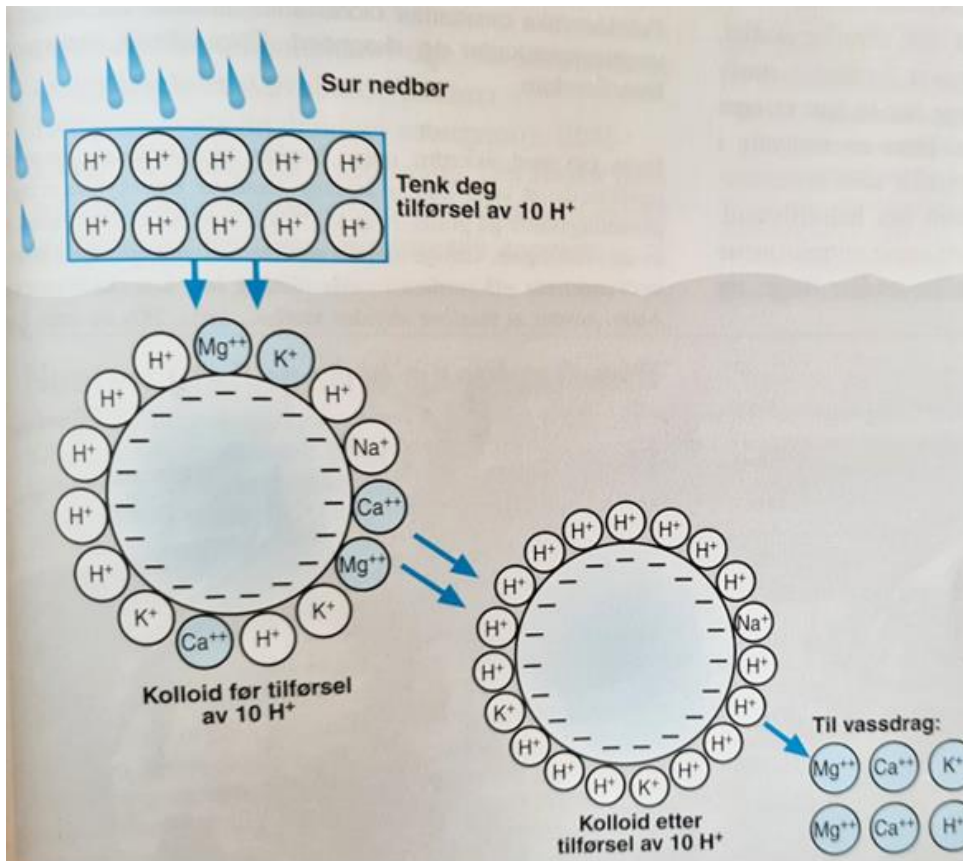


Hvilken effekt den sure nedbøren vil ha på vassdraget avhenger av flere ting, blant annet geologien til grunnfjellet, samt sammensetningen av jordsmonnet (Overrein et al., 1980).

### 3.6 Ionebyttning

Jordkolloider er negativt ladde partikler som har positive ioner som  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  og  $\text{K}^+$  bundet til seg. Ved større mengder med sur nedbør vil det skje et ionebytte i jorden. De positive metallionene vil bli byttet ut med  $\text{H}^+$  og  $\text{Al}^{n+}$  (Overrein et al., 1980). Når den sure nedbøren avtar, vil denne prosessen reverseres og de positive metallionene som natrium og kalsium, blir igjen tatt opp av kolloider i jordsmonnet (Hindar et al., 1994).

Kystområdene i Sør-Norge er utsatt for mye vind og stormer. Stormene frakter sjøsprøyt som inneholder marine ioner langt innover landet (Hindar et al., 1994). I forsurede områder med  $\text{H}^+$  og  $\text{Al}^{n+}$  bundet til jordkolloidene, kan dette føre til korte episoder av forsuring, grunnet et ionebytte av  $\text{H}^+$  og  $\text{Al}^{n+}$  med  $\text{Na}^+$  fra havsaltet. Dette blir også kalt for «Sea-salt effect» (Hindar et al., 1994; Overrein et al., 1980). Andelen av forsuringen som er forårsaket av sjøsalt kan bli beregnet ved å se på forholdet mellom klorid og natrium (Hindar et al., 1994).



Figur 3.1: Ionebytte i en forsuringssituasjon, (Boye, 2019)

### 3.7 Buffersystemer i vann

Alkalitet er definert som et vann sin totale syrenøytraliseringskapasitet. I naturen er det primært  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  og  $[\text{OH}^-]$  som bidrar mest til alkaliteten. Andre ioner som bidrar til alkalitet, er ioner som vanligvis finnes i lave konsentrasjoner i naturen som ammoniakk, fosfater, silikater, borater samt andre organiske anioner (Snoeyink & Jenkins, 1980). I norske ferskvann er de viktigste buffersystemene bikarbonat, organiske syrer og aluminium komplekser (Lydersen et al., 2004).

I karbonatbuffersystemet er alkalitet definert som (Stumm & Morgan, 1996):

$$[\text{ALK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Alkaliteten kan beregnes ved å titrere en kjent mengde vannprøve med standardløsning med sterk syre ned til  $\text{pH}=4,5$  (Snoeyink & Jenkins, 1980). Endepunktet av titreringen indikeres ved bruk av pH-meter (Enge, 2009).

Normalt kan konsentrasjonen av  $\text{CO}_3^{2-}$  og  $\text{OH}^-$  neglisjeres fordi de andre dissosiasjonstrinnene er uten betydning ( $\text{pH} \ll \text{pK}_{a2}$ ). Konsentrasjonen av  $\text{H}^+$  er også så liten at den kan ses bort fra og likningen over kan derfor forenkles til (Enge, 2009):

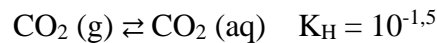
$$[\text{ALK}] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

### **Karbonatbuffersystemet:**

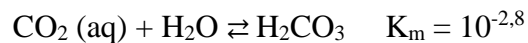
Tilførselen av uorganisk karbon til vann kommer fra forvitring av karbonholdige mineraler og fra  $\text{CO}_2$  fra atmosfæren.  $\text{CO}_2$  reagerer med basene fra forvitringen og danner karbonater.

Løste karbon-forbindelser er spesielt viktige i syre-base-reaksjoner, ved at de regulerer pH og komposisjonen til vannet (Stumm & Morgan, 1996).

Når karbondioksid løser seg i vann, oppstår det en likevekt mellom karbondioksidet i vannet og i luften (Snoeyink & Jenkins, 1980):



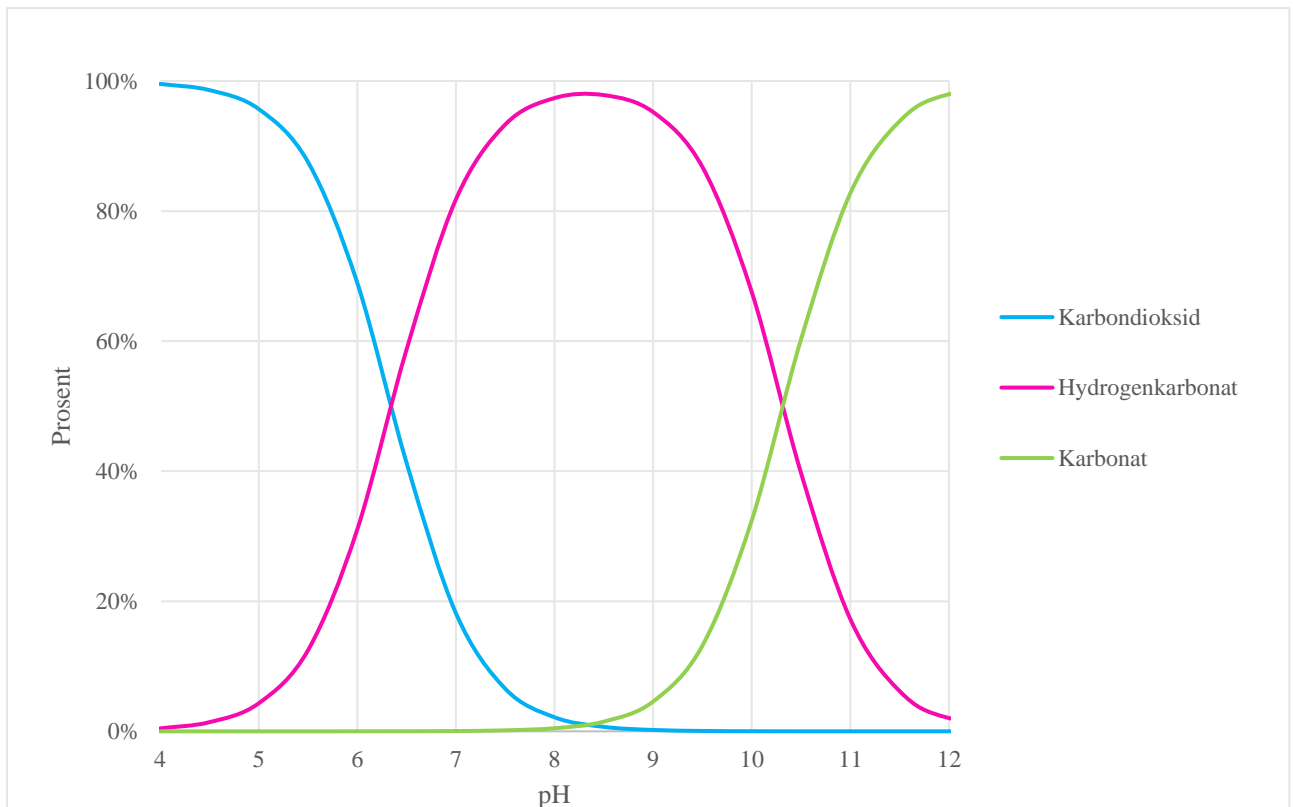
Den løste mengden med  $\text{CO}_2$  vil reagere med vannet og danne karbonsyre (Snoeyink & Jenkins, 1980):



Det første dissosiasjonstrinnet i karbonatbuffersystemet (Snoeyink & Jenkins, 1980):

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = K_{a1}$$

I nøytralt vann vil ca. 72% av karbonatet være  $\text{HCO}_3^-$ , mens 18 % vil utgjøre uorganisk karbon som  $\text{CO}_2$  (figur 3.2).



Figur 3.2: Karbonat speciering ved ulike pH-verdier. Beregnet ut fra likevektkonstanter og alfa-verdier.

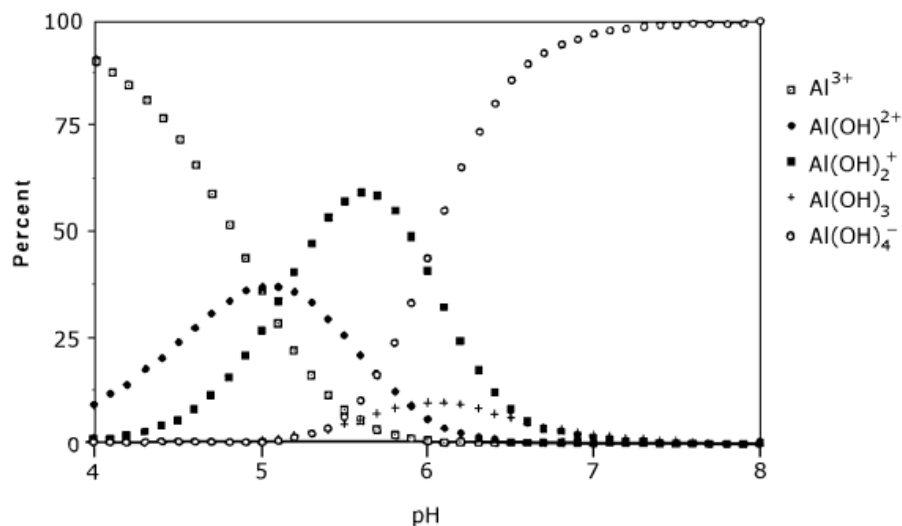
### 3.8 Humus

70-80% av det organiske materialet i vannet og jordsmonnet består av humusstoffer (Snoeyink & Jenkins, 1980; Wetzel, 2001). Humusstoffer er en blanding av biprodukter av naturlige organiske materialer produsert fra dyr og planter, samt lite nedbrutt biologiske materialer (Snoeyink & Jenkins, 1980). Fargen kommer fra mikroorganismer i vannet som bryter ned organisk materiale (Sawyer & McCarty, 1978; Wetzel, 2001). Nedbrytningen av lignin, som er et stoff i plantenes cellevegg som er bundet til cellulose, frigir tanniner, humussyrer og humusstoffer. Disse utgjør fargens hovedkomponenter, og gir naturlig vann den gul-brune fargen (Sawyer & McCarty, 1978; Snoeyink & Jenkins, 1980).

### 3.9 Aluminium

Aluminium er et svært alminnelig metall i jordoverflaten (Gensemer & Playle, 1999).

Aluminium blir i jorden funnet i leirmineraler, mens aluminium i berggrunnen blir funnet i silikatmineraler (Nystuen, 1972). Løseligheten til aluminium blir påvirket av en rekke faktorer som blant annet temperatur, pH, samt kompleksdannende ligander (Gensemer & Playle, 1999; Driscoll, 1989). I tillegg til løselighet for aluminium blir kompleksdannelse, polymerisering og hydrolyse også påvirket av pH (Brown, 1981). Ved pH-verdier rundt 6 vil aluminium være på formen gibsitt ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) som er så å si uløselig (Gensemer & Playle, 1999). Det er ikke funnet noen sammenheng med  $\text{Al}(\text{OH})_3$  og giftighet overfor fisk (Fivelstad & Leivestad, 1984). Aluminium utgjør størst fare for fisk rundt pH 5 (Overrein et al., 1980).



Figur 3.3: Al-speciering og pH ved 25°C, hentet fra Lydersen (1990)

Av figuren over kan det observeres at ved pH-verdier under 5, vil  $\text{Al}^{3+}$  være rådende, mens ved pH-verdier som er større en 6-7, vil  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  være den dominerende formen (Overrein et al., 1980). Aluminium kan danne uorganiske komplekser med sulfat og fluor, samt organiske komplekser med fulvin- og humussyre. Aluminium som er kompleksbundet er generelt mindre giftig for fisk enn uorganisk aluminium (Gensemer & Playle, 1999).

Jordsmonn med lav bufferkapasitet kan frigi store mengder med aluminium når det blir utsatt for sur nedbør (kap. 3.6) (Wetzel, 2001).

## 4. Fisk

---

Fisk som lever i ferskvann, vil passivt lekke ioner til sine omgivelser på grunn av osmotiske gradienter. Ferskvannsfisk vil også ha et passivt opptak av vann inn gjennom gjellene. Dette skyldes at konsentrasjonen av ioner er større inni fisken enn i vannet (Heath, 1995). For å kompensere for et passivt opptak av vann, skiller fisken ut en stor mengde med fortynnet urin. Gjennom urinen vil fisken tape en del ioner, men det største tapet skjer gjennom diffusjon over gjellene og huden (Heath, 1995). Dette tapet av ioner blir kompensert av et aktivt opptak av ioner som  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$  fra vannet (Muniz & Leivestad, 1980; Heath, 1995). Opptaket av ioner skjer gjennom epitelceller i gjellene, mot osmosegradienten, og er en prosess som krever mye energi (Borgstrøm & Hansen, 2000; Heath, 1995; McWilliams & Potts, 1978). Prosessen blir katalysert av  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPase (Borgstrøm & Hansen, 2000; Heath, 1995). Hvilke ioner fisken tar opp fra vannet avhenger av den foreliggende konsentrasjonen av ioner i vannet og pH (McWilliams, 1980; Muniz & Leivestad, 1980). I ferskvann som er påvirket av forsurening, vil  $\text{H}^+$ -ioner hindre mekanismene for opptak av ioner som  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$ , samt øke det passive tapet av ioner (Gensemer & Playle, 1999; McWilliams & Potts, 1978). Hvis vannet blir for surt, vil fisken bli stresset, og dette vil føre til lave konsentrasjoner av plasma  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$  i fisken (Brown, 1981; Muniz & Leivestad, 1980). Dette kan igjen føre til fiskedød (Brown, 1981).

Kalsium er et viktig ion som virker stabiliserende på gjellemembranen for fisk, og hindrer derfor tap av ioner til omgivelsene (McWilliams & Potts, 1978). Brown (1981) kom frem til at kalsium var det ionet som hadde størst innvirkning på fiskedødeligheten. Konsentrasjonen av kalsium kan derfor være et godt mål på hvor god tilstanden for fisk er i forsurede innsjøer (Brown, 1981).

I vann som er forsuret og har lav ionestyrke, vil det være konsentrasjonen av  $\text{H}^+$  og Al som har størst innvirkning på fiskedødeligheten (Baker & Schofield, 1982). Hvis konsentrasjonen av Ca er høy, kan fisken overleve i vann med generelt lav pH og høy konsentrasjon av Al. (Brown, 1983; Hesthagen et al., 2000).

Fiskens livsstadier og art er faktorer som spiller inn på hvordan fisken reagerer på høye Al-konsentrasjoner ved ulike pH verdier (Baker & Schofield, 1982). Baker og Schofield (1982) viste at pH hadde stor innvirkning på overlevelsen av fisk på rognstadiet. De fant også ut at Al



hadde en positiv innvirkning på overlevelsen til rogn ved lave pH-verdier (Baker & Schofield, 1982).

Studier utført i perioden mellom 1974-1979 viste at både konduktivitet og pH har stor innvirkning på ørret i Sør-Norge (Sevaldrud & Muniz, 1980). For å opprettholde en bestand av ørret, bør konduktivitet ligge på  $<10 \mu\text{S/cm}$  og  $\text{pH} > 5,8$ , men en konduktivitet på  $>30 \mu\text{S/cm}$  og en pH-verdi på 5,0 kan også være nok (Enge & Kroglund, 2011).

### **Aluminium og fisk:**

Aluminium er toksisk for fisk ved pH-verdier mellom 4 - 6 (Fivelstad & Leivestad, 1984). Ved disse pH-verdiene er det  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$  og  $\text{AlF}_2^+$  som er de mest dominerende formene for aluminium. Av disse formene er det  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  og  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$  som er mest toksiske for fisken (Baker & Schofield, 1982; Fivelstad & Leivestad, 1984). Studier viser at  $\text{Al}^{3+}$  ikke har en toksisk effekt på fisk (Fivelstad & Leivestad, 1984). Ved pH-verdier mellom 3,5 og 4 er ikke aluminium giftig for fisk. Aluminium kan ved disse pH-verdiene fremme overlevelse, ved å virke antagonistisk til  $\text{H}^+$ -toksisitet (Brown, 1981). Høye Al-verdier påvirker fisk forskjellig ut fra om den er rogn, yngel eller fisk etter yngelstadiet. pH-verdi og fiskeart er også faktorer som påvirker effekten av aluminium på fisk (Baker & Schofield, 1982).

Aluminium kan føre til gjelle-irritasjon ved å dekke gjellene, i tillegg til at det vil dannes et slimlag. Gjennom gjellene regulerer fisken opptak av ioner fra vannet. Akkumulering av aluminium og slimlaget vil ha en negativ påvirkning på ionebalansen til fisken ved at det hindrer opptak av ioner fra vannet, samt hindre oksygenopptak (Gensemer & Playle, 1999). Påvirkningen av ionebalansen skyldes at aluminium i surt vann senker aktiviteten til  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -ATPase (Staurnes et al., 1983).

## 5. Metoder

---

Det ble foretatt månedlige vannprøvetakninger i Djupavatnet og Tverrå fra juni til november 2021, og i januar 2022. Vannprøvene ble hentet med en Ruttner vannhenter på fire forskjellige dybder: 0 m, 5 m, 10 m, og 20 m. I tillegg ble det hentet prøver fra en bekk som renner ut i Djupavatnet (referansebekk), og fra Tverrå, hvor prøven ble tatt fra tunellutløp i Hunnevatn. Tverrå er en ukalket innsjø som ligger øst for Djupavatnet og fungerer derfor som en referanseprøve. Statsforvalteren i Rogaland har hentet vannprøver i Djupavatnet i gjennomsnitt to ganger per år fra 1990-2021, på dybdene 2 m, 7,5 m og 15 m.

Det ble målt 12 parametere på totalt 41 prøver. Parameterne som ble målt var pH, alkalitet, konduktivitet, kalsium, klorid, natrium, kalium, magnesium, aluminium, sulfat, nitrat og farge. Parametere som bør måles så snart som mulig etter prøvetakningen, som farge, pH, konduktivitet, alkalitet, aluminium og nitrat, ble målt innen 48 timer fra innhenting. De andre parametere ble samlet opp og målt i større serier. For data fra Statsforvalteren foreligger målinger av pH, alkalitet og kalsium.

Det er benyttet fire prøvesett: egne data, Mats Grendal (2021), Espen Enge (pers. medd.) og Statsforvalteren i Rogaland. For våre egne, Enge (pers. medd.) og Grendal (2021) sine data, er det benyttet medianverdier (Enge & Kroglund, 2011). For Statsforvalterens data måtte det benyttes gjennomsnittsverdier på grunn av beskaffenheten av foreliggende datamateriale. Grunnet små dybdegradienter i Djupavatnet, vil det ikke være store forskjeller mellom median- og gjennomsnittsverdier (Espen Enge, pers. medd.).

## 5.1 Analysemetoder

### pH

pH ble målt potensiometrisk etter «Standard Methods» 4500-H<sup>+</sup> pH-verdi (Eaton et al., 1998). Det ble brukt et Cole Parmer pH-meter med en Radiometer pH4001 elektrode. Til kalibrering ble det benyttet buffere med pH=4,01 og pH=6,86.

### Alkalitet

Alkalitet ble bestemt ved titrering med 0,0025 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Titreringsvolumet korresponderende til pH=4,5 ble bestemt ved interpolering av titreringskurven. For å justere for overtitrering, ble ekvivalens alkalitet formelen, ALK<sub>e</sub>, fra Henriksen (1982) brukt.

$$ALK_e = ALK_{pH=4,5} - 32 + 0,646 * \sqrt{ALK_{pH=4,5} - 32}$$

### Konduktivitet

Konduktivitet ble bestemt etter «Standard Methods» 2510 (Eaton et al., 1998), ved bruk av Amber Science mod. 1056 konduktivimeter. Det ble brukt en kalibreringsløsning med NaCl på 210 μS/cm.

### Kalsium

Kalsium ble målt potensiometrisk med en Radiometer ISE25Ca elektrode. Referanseelektroden var en Radiometer Ref201 «single junction», hvor innerløsningen var mettet med KCl. Prøvene ble tilsatt KCl som «ionic strength adjuster» (ISA) til en konsentrasjon på 0,1 M.

### Klorid

Klorid ble målt potensiometrisk ved bruk av en Radiometer ISE/HS25 Cl elektrode. En VWR «double junction» ble brukt som referanseelektrode med 0,1 M KNO<sub>3</sub> i det ytre kammeret. KNO<sub>3</sub> ble tilsatt prøvene som ISA til en konsentrasjon på 0,1 M.

## **Natrium**

Natrium ble målt potensiometrisk med en Radiometer ISE21NA elektrode. Radiometer Ref201 «single junction» ble brukt som referanseelektrode. Til hver prøve på 10 ml, ble 5 ml ISA tilsatt. ISA inneholdt 7,5 % etanolamin, justert til pH 10 med HNO<sub>3</sub>.

## **Kalium**

En Sentek-elektrode ble brukt for å måle kalium potensiometrisk. VWR «double junction» ble brukt som referanseelektrode, med 0,1 M NaCl i det ytre kammeret. Prøvene ble tilsatt NaCl som ISA til en konsentrasjon på 0,1 M.

## **Magnesium**

Magnesium ble målt spektrofotometrisk etter Ingman og Ringbom (1966). Vannprøvene ble veid opp, tilsatt etanolamin, Calmagit som fargereagens, og fordelt i to kyvetter. For å lage en nullprøve ble den ene kyvetten tilsatt EDTA for å kompleksbinde både Ca og Mg. I den andre kyvetten ble det tilsatt EGTA, fordi det bare kompleksbinder Ca. Fargen ble målt ved 522 nm i 1 cm kyvetter.

## **Aluminium**

Aluminium ble målt fotometrisk etter «Standard Methods» 3500-Al B Eriochrome Cyanine R (Eaton et al., 1998). For å bestemme ikke-løslig aluminium ble prøvene ionebyttet (Amberlite IR120 Na<sup>+</sup>). Transmisjonen ble målt ved 530 nm med et HACH spektrofotometer i 1" firkantede plastkyvetter. For å lage en nullprøve ble det brukt vann fra tilfeldige prøver som ble tilsatt EDTA for kompleksbinding av Al.

## **Sulfat**

Sulfat ble bestemt ved konduktometrisk titrering med bariumacetat, etter Stølen (2019). Et Greisinger GLF 100RW konduktivimeter ble brukt til å måle konduktivitet under titreringen. Prøvene ble ionebyttet (Amberlite IR120 Na<sup>+</sup>) for å fjerne divalente kationer, som kan gi interferens. Det ble tilsatt 2 ml 25 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> for å øke konsentrasjonen av sulfat i vannprøvene, slik at konsentrasjonen kom innenfor måleområdet til metoden. Denne tilsatsen

ble trukket fra resultatet til slutt. Isopropanol (v/v = 2:1) ble tilsatt for å redusere løseligheten til BaSO<sub>4</sub> (Stølen, 2019).

For beregning av sulfat ble det tatt opp en titerkurve med konduktivimeter, og denne bestod av to segmenter. Det første segmentet (før ekvivalenspunktet) viste avtakende konduktivitet, fordi acetat fra titranten (bariumacetat) byttes ut med sulfat, og acetat bidrar mindre til konduktivitet enn sulfat. Etter ekvivalenspunktet økte konduktiviteten, fordi det ble et overskudd av frie barium- og acetationer (Espen Enge, pers. medd.). Ekvivalenspunktet ble bestemt ved å forlenge de to lineære segmentene, og finne krysningen mellom disse (se eksempel vedlegg 2). Titrervolumet ved ekvivalenspunktet er volumet ved krysningspunktet.

## Nitrat

Nitrat ble i starten målt med en polymer membran ione-selektiv elektrode, Radiometer ISE25NO3, i henhold til brukermanualen. Det ble tilsatt 1 ml 1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ISA) til hver prøve på 10 ml. Innerløsningen i nitratelektroden ble fortynnet 1:10 på grunn av antatt lav konsentrasjon av nitrat i prøvene (Mikhelson, 2013). Kalibreringsløsninger ble målt før og etter hver serie.

På grunn av interferens anses nitrat ione-selektive elektroder som upålitelige (Raikos et al., 1988). For å forsøke å justere for interferens ved måling av nitrat, ble det benyttet en empirisk formel etter Enge og Grendal (2021).

$$NO_3 \approx 0.84 \times NO_3(ISE) - 2.0 \times Color - 2.7 \times ALK_E + 7.4 \times Cond - 28 \times Cl - 11$$

( $r^2=0,964$ ,  $p<0,001$ )

Etter 2 måneder med måling av nitrat med elektrode, ble metoden byttet, fordi enkelte av resultatene ble mistenkelig høye. Nitrat ble deretter bestemt fotometrisk.

Den fotometriske metoden ble modifisert etter «Standard Methods» 4500-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> E Cadmium Reduction Method (Eaton et al., 1998). Sink, som er mindre helsefarlig enn kadmium, ble benyttet i stedet. Sink er også et anerkjent reduksjonsmiddel ved analyse av nitrat (Merino, 2009). Standardløsningen (1000 mg/l NO<sub>3</sub>-N) ble laget av KNO<sub>3</sub> (Merck, p.a. kvalitet). Kalibreringsløsninger på 20, 100 og 200 µg/l ble benyttet. Absorpsjon ble bestemt ved 550 nm i 40 mm glasskyvetter ved bruk av et Shimadzu spektrofotometer UV-120-01.

## **Farge**

Farge ble bestemt i følge NS 4722. Prøvene ble analysert ufiltrert ved 445 nm i 4 cm kyvetter med et Shimadzu spektrofotometer (UV-20-01).

## **5.2 Opprinnelig pH**

Opprinnelig pH ble estimert ved bruk av «OPPRINNELIG REGNEARK.XLS» (Hindar & Wright, 2002). Dette regnearket estimerer den opprinnelige pH før forsurening.  $p\text{CO}_2$  ble satt til 4 ganger atmosfærisk trykk (se eksempel vedlegg 3) (Enge, 2009).

## **5.3 Kvalitetskontroll**

Prøveflaskene på 500 ml ble fylt godt opp slik at vannet hadde minst mulig kontakt med luften. Dette er fordi  $\text{CO}_2$  kan påvirke parametere som pH og konduktivitet, og de ble derfor målt først på analysedagen. Etter pH og konduktivitet var målt, ble de andre lite holdbare parametere som alkalitet, nitrat, farge og aluminium analysert samme dag. De resterende parametere ble analysert spredt utover prøveperioden.

### **Nøyaktighet og presisjon**

Nøyaktighet ble sjekket for alle parametere. Presisjon ble sjekket for alkalitet og konduktivitet. For å kontrollere nøyaktighet og presisjon, ble det målt ulike prøver med kjente konsentrasjoner. Disse besto av kalibreringsløsninger, sertifiserte standarder og duplikater. Kalibreringsløsninger ble målt før og etter hver serie for målinger ved bruk av elektrode. Som en kontroll ble det målt destillert vann etter hver serie med farge og pH.

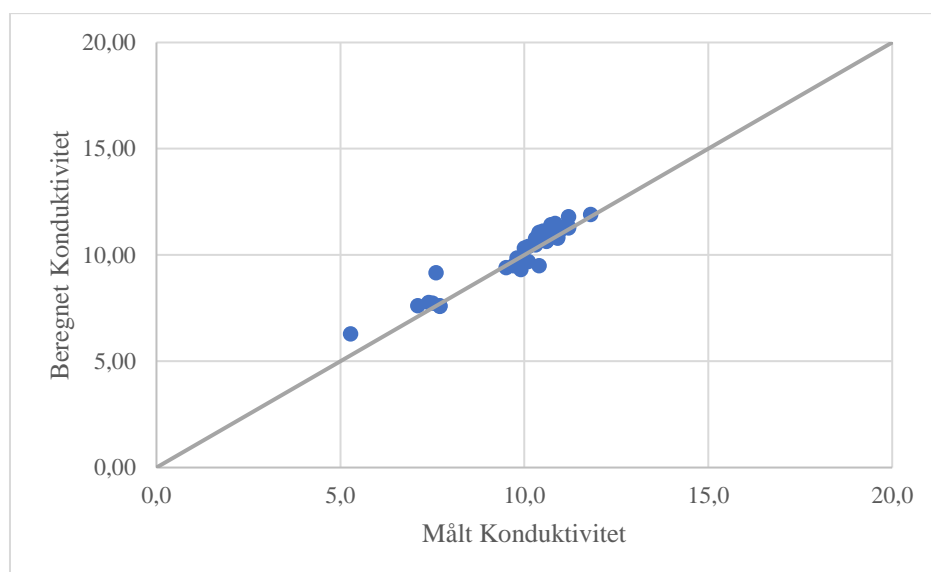
Tabell 5.1: Målinger gjort for nøyaktighet og presisjon

<b>Parameter</b>	<b>Intern Standard</b>	<b>Presisjon</b>
pH	Destillert vann	
Alkalitet		Duplikater
Konduktivitet	Destillert vann	Duplikater
Kalsium	Fortynnet sjøvann og Sertifisert Standard	
Klorid	Fortynnet sjøvann	
Natrium	Fortynnet sjøvann og Sertifisert Standard	
Kalium	Fortynnet sjøvann	
Magnesium	Fortynnet sjøvann	
Aluminium	Sertifisert Standard	
Sulfat	Tillaget kjentprøve	
Nitrat	Kalibreringsløsninger	
Farge	Destillert vann	

Tabell 5.2: Resultat av målinger fra kalibreringsløsninger

Parametere	Prøvetype	Kjent konsentrasjon	n	Gjennomsnitt	Standardavvik
Kalsium	Fortynnet sjøvann	0,32	13	0,32	0,06
	Sertifisert Standard	4,80	10	4,80	0,16
Klorid	Fortynnet sjøvann	3,86	11	3,88	0,09
Natrium	Fortynnet sjøvann	2,14	11	2,14	0,06
	Sertifisert Standard	4,42	4	4,45	0,12
Kalium	Fortynnet sjøvann	0,32	5	0,27	0,06
Magnesium	Fortynnet sjøvann	0,21	4	0,21	0,005
Aluminium	Sertifisert Standard	60	5	58,6	2,73

Målt og beregnet konduktivitet ble sammenlignet med hverandre mot en 1:1 linje (figur 5.1). Et avvik på under 10% er akseptert og alle målingene var innenfor denne grensen, med et gjennomsnitt på  $-1,3\% \pm 2,4\%$  ( $p < 0,001$ ,  $n=41$ ).



Figur 5.1: Forhold mellom målt og beregnet konduktivitet. (Linje = 1:1)



For å sjekke presisjon for alkalitet, ble det utført 5 målinger for én tilfeldig vannprøve. Resultatet av målingene var  $7,46 \pm 0,9 \mu\text{ekv/l}$ . Det ble også sjekket presisjon for konduktivitet med 6 målinger på en tilfeldig vannprøve. Resultatet av målingene var  $10,8 \pm 0,2 \mu\text{S/cm}$ .

Anion-kation balansen, differansen av anioner og kationer,  $(\text{kat-an})/(\text{kat+an})$ , viste også god nøyaktighet. 40 av 41 målinger hadde en differanse under  $\pm 10\%$ . Den ene målingen skilte seg ut med en differanse på  $10,7\%$ . Resultatet for anion-kation balansen, hadde en gjennomsnittlig differanse på  $-4,2 \pm 3,4\%$ . Grunnen til at det blir en differanse kan skyldes flere ting, blant annet generelle systematiske feil, lave konsentrasjoner av blant annet  $\text{Fe}^{2+}$  og  $\text{NH}_4^+$  og generell måleusikkerhet.

Konklusjonen for analysene er god nøyaktighet og presisjon, med generelt lave standardavvik (tabell 5.2).

## 5.4 Beregninger

$\text{H}^+$ -korrigert konduktivitet og beregnet konduktivitet:

Konduktivitet er et mål på den elektriske ledningsevnen til kationer ( $\lambda_0^+$ ) og anioner ( $\lambda_0^-$ ).  $\text{H}^+$ -bidraget til konduktivitet er høyt når pH er lav. Konduktivitet blir i enkelte sammenhenger korrigert for bidrag fra  $\text{H}^+$  etter Sawyer og McCarty (1978). Dette er fordi det er saltene i vann som er viktige for fisk. Den korrigerede konduktiviteten representerer de oppløste saltene. Å korrigere konduktiviteten for  $\text{H}^+$  er særlig viktig når vannet er surt, fordi da utgjør  $\text{H}^+$  en betydelig del av konduktiviteten.

Konduktivitet blir beregnet fra tabellverdier (tabell 5.3). Formelen for  $\text{H}^+$ -korrigert konduktivitet er utledet av tabellen fra Eaton et al. (1998):

$$Kond^*_{(\text{H}^+\text{korrigert})} = Kond_{(\text{Målt})} - 350000 * 10^{-pH}$$

Tabell 5.3: Verdier for beregnet konduktivitet

Kation	$\lambda_0^+$	Anion	$\lambda_0^-$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,0
Na <sup>+</sup>	50,1	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
K <sup>+</sup>	73,5	Cl <sup>-</sup>	76,3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
$\frac{1}{2}$ Ca <sup>2+</sup>	59,5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
$\frac{1}{2}$ Mg <sup>2+</sup>	53,1	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	79,8

Kilde: (Sawyer & McCarty, 1978)

### Alkalitet

Forsuring er definert som tap av alkalitet, og kan beregnes ut ifra differansen mellom målt og opprinnelig alkalitet.

$$\Delta\text{ALK} = \text{ALK}_{\text{Målt}} - \text{ALK}_0$$

I næringsfattige vann er summen av ikke-marine basekationer tilnærmet lik alkalitet, men hovedbidraget kommer fra ikke-marint kalsium og magnesium (Henriksen, 1980). Henriksen (1980) har også funnet en god sammenheng mellom kun ikke-marint kalsium og alkalitet.

$$[\text{ALK}_0] \approx \Sigma\text{BC}^*$$

$$[\text{ALK}_0] \approx 1,21 \cdot [\text{Ca}]^*$$

## 6. Resultater

---

Det ble til sammen analysert 12 parametere på 41 vannprøver. Henting av vannprøver ble gjennomført fra juni 2021 til januar 2022.

Djupavatnet var moderat surt og pH lå rundt 5,7 fra juli til november. Konduktivitet i Djupavatnet viste lave verdier på mellom 10,2 - 10,9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Konduktivitet var lavest på sensommeren (10,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , median) og tidlig høst (10,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , median). Kalsium lå mellom 0,20 - 0,28 mg/l, noe som er lavt og tyder på lite bidrag fra forvitring. Klorid og natrium representerer bidraget fra sjøsalt og hadde høyere verdier enn de andre ionene. LAI-verdiene var lave og varierte fra 5 - 10  $\mu\text{g}/\text{l}$  gjennom prøveperioden (tabell 6.1).

Tverrå og referansebekken var også moderat sure. Konduktiviteten var noe lavere i Tverrå og referansebekken enn i Djupavatnet. Generelt var det ikke store forskjeller på prøvene tatt i Djupavatnet og referanseprøvene (tabell 6.2).



*Djupavatnet i november 2021*

Tabell 6.1: Medianverdier for Djupavatnet tatt mellom juni 2021 og januar 2022. (Rådata i vedlegg 1)

<b>Dato</b>	<b>pH</b>	<b>Kond μS/cm</b>	<b>Farge mg Pt/l</b>	<b>Ca mg/l</b>	<b>Mg mg/l</b>	<b>Na mg/l</b>	<b>K mg/l</b>	<b>Cl mg/l</b>	<b>SO4 mg/l</b>	<b>NO3 μg N/l</b>	<b>ALKe μekv/l</b>	<b>Al μg/l</b>	<b>LAl μg/l</b>
<b>4-jun-21</b>	5,6	10,9	19	0,20	0,14	1,1	0,07	1,8	1,0	133	9	29	5
<b>6-jul-21</b>	5,7	10,8	18	0,22	0,15	1,1	0,10	1,7	0,91	85	10	32	9
<b>6-aug-21</b>	5,7	10,3	18	0,24	0,14	1,0	0,04	1,8	0,86	45	10	33	9
<b>10-sep-21</b>	5,7	10,6	20	0,28	0,14	1,0	0,06	1,8	0,82	33	11	30	8
<b>7-okt-21</b>	5,7	10,2	21	0,25	0,14	1,1	0,10	1,8	0,80	29	10	31	8
<b>4-nov-21</b>	5,7	10,5	22	0,25	0,15	1,2	0,09	1,9	0,88	41	7	34	10
<b>9-jan-22</b>	5,6	10,8	22	0,22	0,12	1,2	0,07	2,0	0,76	43	10	35	6

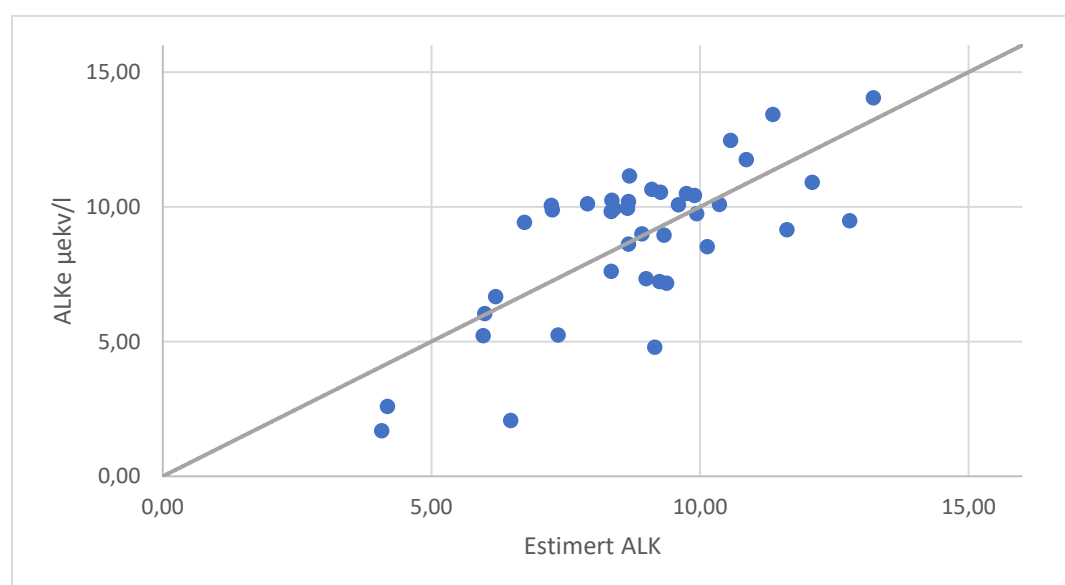
Tabell 6.2: Medianverdier av referansebekken og Tverrå tatt mellom juni 2021 og januar 2022. (Rådata i vedlegg 1)

	<b>pH</b>	<b>Kond μS/cm</b>	<b>Farge mg Pt/l</b>	<b>Ca mg/l</b>	<b>Mg mg/l</b>	<b>Na mg/l</b>	<b>K mg/l</b>	<b>Cl mg/l</b>	<b>SO4 mg/l</b>	<b>NO3 μg N/l</b>	<b>ALKe μekv/l</b>	<b>Al μg/l</b>	<b>LAl μg/l</b>
<b>Djup.ref</b>	5,8	8,7	32	0,23	0,13	0,86	0,04	1,1	0,99	17	11	47	9
<b>Tverrå tunnel</b>	5,6	7,7	21	0,16	0,12	0,79	0,06	1,2	0,77	31	5	31	8

I en multippel regresjon (baklengs eliminasjon), ble sammenhengen mellom alkalitet mot magnesium, kalsium, klorid, natrium, kalium, nitrat og sulfat testet. Klorid gav et negativt bidrag ( $p < 0,001$ ), mens kalsium ( $p < 0,001$ ) og nitrat ( $p < 0,05$ ) gav positivt bidrag.

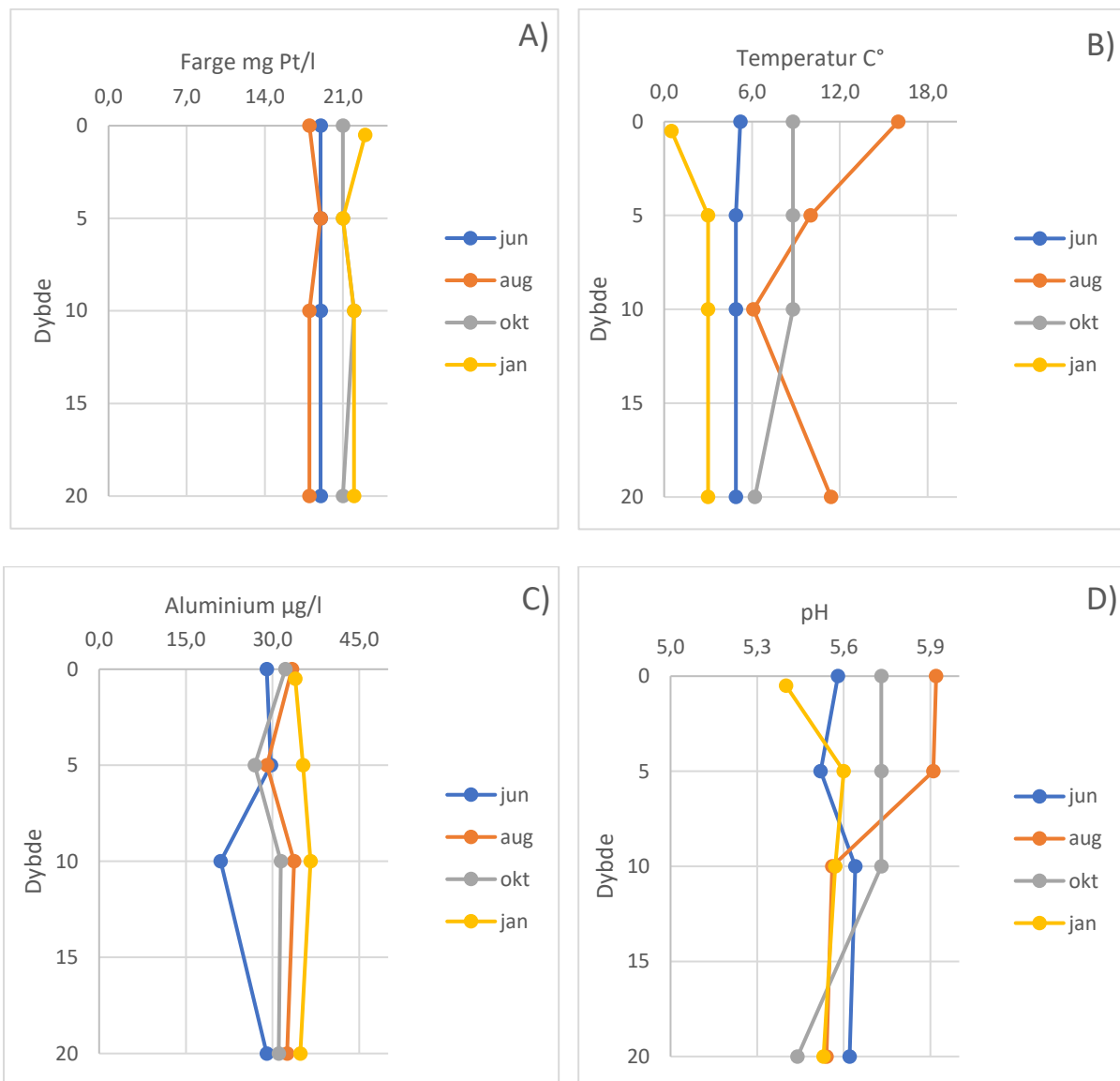
Tabell 6.3: Resultat multippel regresjon alkalitet mot ulike parametere. Tabellen viser oversikt over de ulike p-verdiene oppnådd gjennom analysen.

Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg	Na <sup>+</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> -justert
0,086	0,000	0,018	0,302	0,272	0,332	0,955	0,56	0,47
0,000	0,000	0,016	0,211	0,220	0,317		0,56	0,48
0,000	0,000	0,019	0,270	0,373			0,55	0,48
0,000	0,000	0,027	0,345				0,54	0,49
0,000	0,000	0,039					0,53	0,49



Figur 6.1: Sammenhengen mellom målt alkalitet og estimert alkalitet ( $R^2=0,53$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=40$ ). Estimert alkalitet ble beregnet ut fra regresjonen presentert i tabell 6.3. (Linje = 1:1).

Djupavatnet hadde lite dybdevariasjon og kun temperatur og pH viste tydelig dybdegradienter.



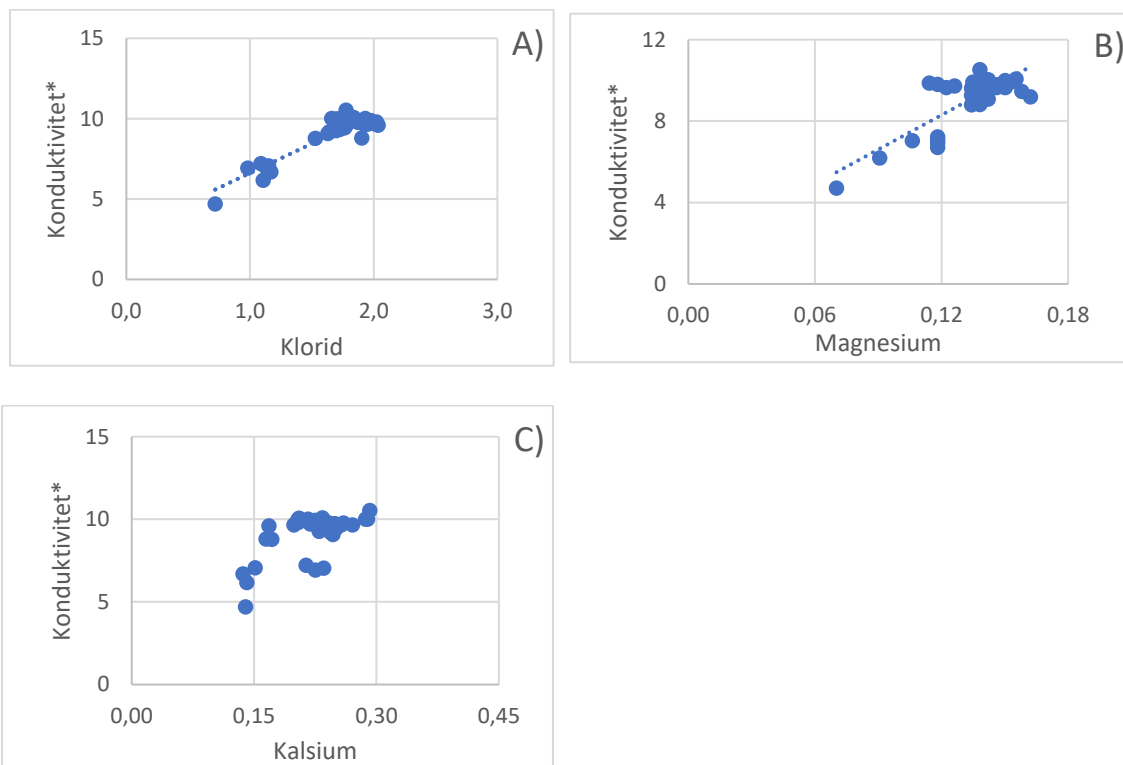
Figur 6.2: Årsvariasjonen med forskjellige parametere. Farge (A), Temperatur (B), Aluminium (C) og pH (D). Linjene representerer annenhver måned vannprøvene ble hentet.

Multipel regresjon (baklengs eliminasjon) ble brukt for å teste ulike parametere mot konduktiviteten ( $H^+$ -korrigert), for å sjekke hvilke ioner som bidrar mest.

Tabell 6.4: Resultat multipel regresjonsanalyse av  $H^+$ -korrigert konduktivitet mot ulike parametere. Tabellen viser oversikt over de ulike p-verdiene oppnådd gjennom analysen.

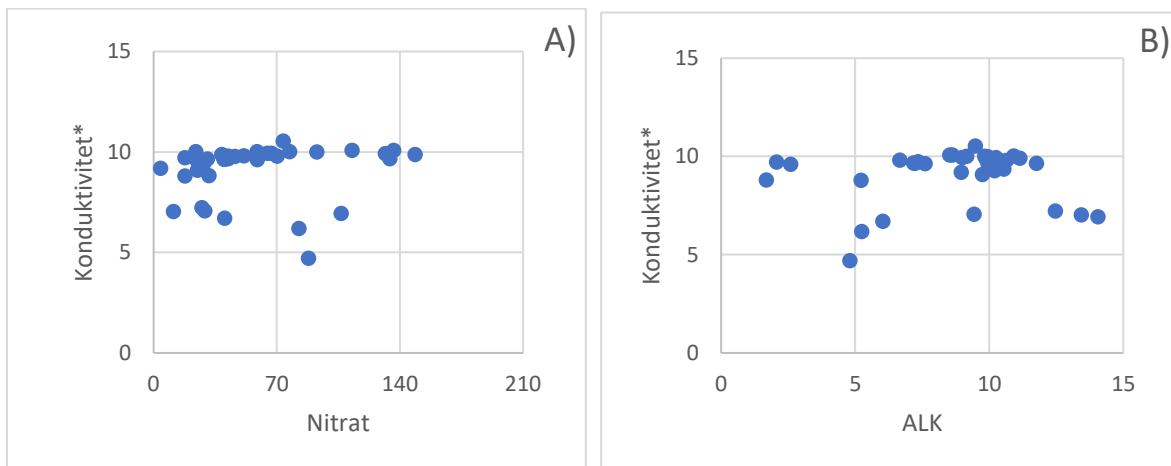
Cl <sup>-</sup>	ALK	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> -justert
0,000	0,039	0,008	0,040	0,074	0,653	0,823	0,932	0,95	0,94
0,000	0,035	0,007	0,029	0,056	0,536	0,762		0,95	0,94
0,000	0,028	0,005	0,025	0,055	0,569			0,95	0,94
0,000	0,031	0,0016	0,009	0,039				0,95	0,94

De 5 signifikante parameterne ble testet hver for seg mot konduktivitet ( $H^+$ -korrigert). Det er en tydelig sammenheng mellom konduktivitet og klorid ( $p < 0,001$ ), konduktivitet og magnesium ( $p < 0,001$ ), samt mellom konduktivitet og kalsium ( $p < 0,001$ ).



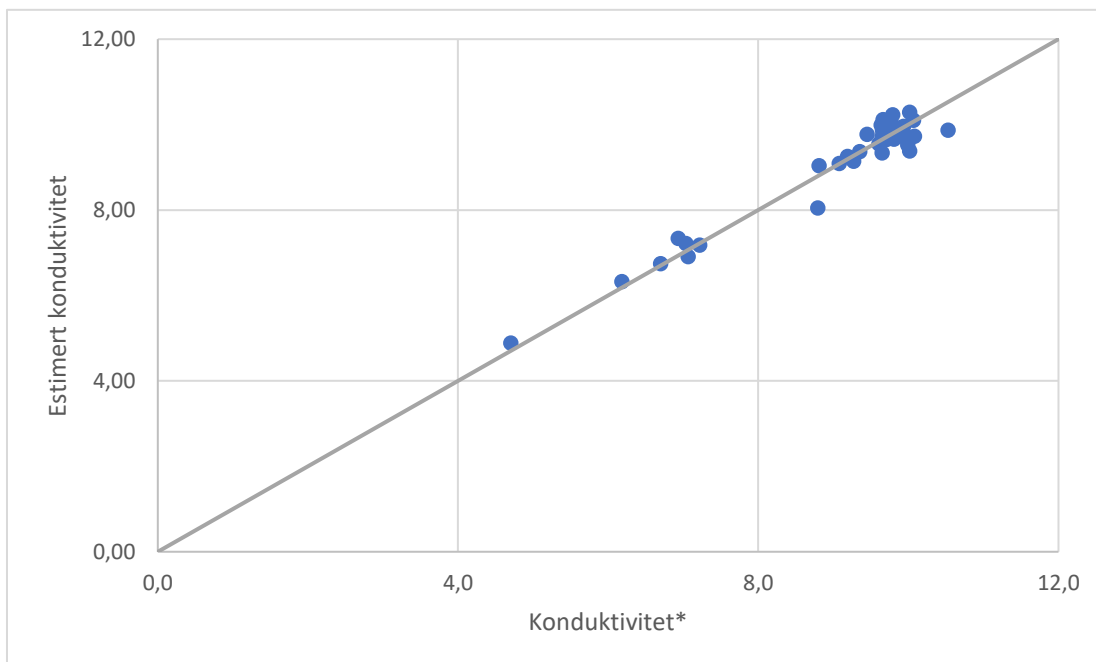
Figur 6.3: (A) Sammenhengen mellom konduktivitet mot klorid ( $R^2=0,85$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=40$ ), (B) konduktivitet mot magnesium ( $R^2=0,63$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=40$ ) og (C) konduktivitet mot kalsium ( $R^2=0,39$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=40$ )

Konduktivitet mot nitrat og mot alkalitet viste ingen sammenheng.



Figur 6.4: (A) Sammenhengen mellom konduktivitet mot nitrat ( $R^2=0,007$ ,  $p>0,05$ ,  $n=40$ ) og (B) konduktivitet mot alkalitet ( $R^2=0,01$ ,  $p>0,05$ ,  $n=40$ ).

For å presentere resultatet fra tabell 6.4 visuelt, ble den estimerte konduktiviteten beregnet ut fra de signifikante parameterne og vist mot de målte verdiene for konduktivitet ( $H^+$ -korrigert).



Figur 6.5: Sammenhengen mellom målt konduktivitet ( $H^+$ -korrigert) og estimert konduktivitet (klorid, magnesium, kalsium, nitrat og alkalitet). (Linje = 1:1).



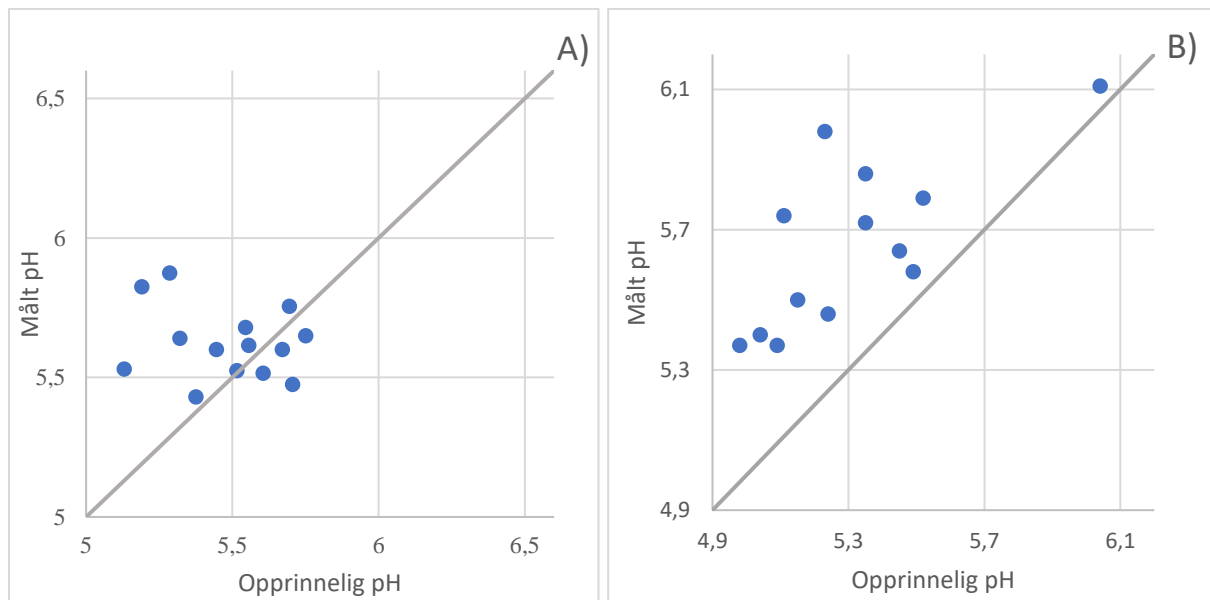
## 6.1 Bearbeiding av felles data

Dette underkapittelet inneholder data fra flere kilder. Dataene er hentet fra Statsforvalteren i Rogaland, Enge (pers. medd.), Grendal (2021), og egne data.

Ved å bruke data fra en større tidsperiode med målinger tatt før, under og etter kalking, kan utviklingen av vannkvaliteten analyseres.

Opprinnelig pH ble beregnet ut fra «OPPRINNELIG REGNEARK.xls» (Hindar og Wright, 2002). Det ble utført en t-test for å sjekke sammenhengen mellom målt og opprinnelig pH. Resultatet fra testen viste at de ikke er signifikant forskjellige ( $p > 0,05$ ,  $n=14$ ).

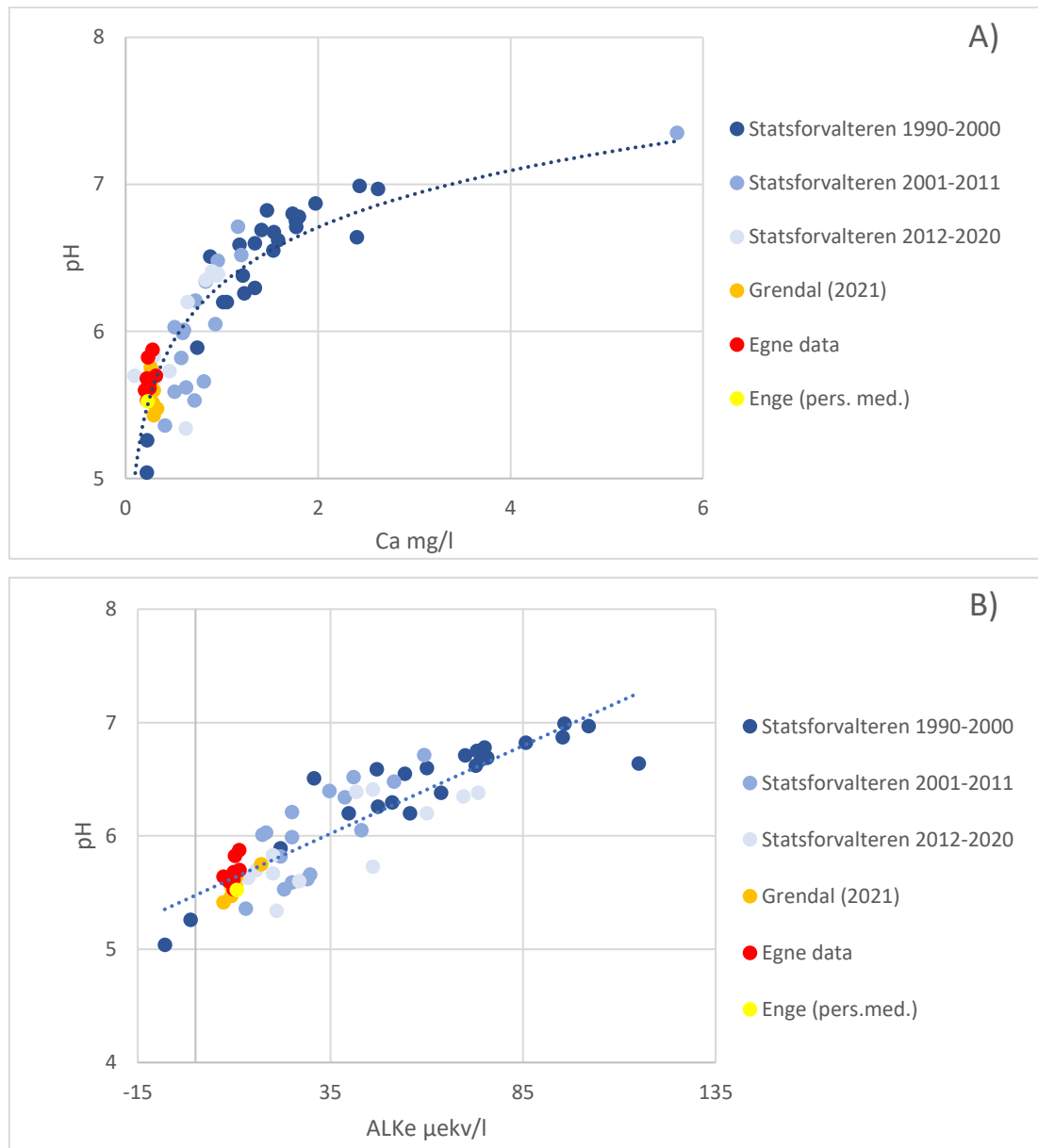
De målte pH-verdiene var høyere enn de estimerte for referansebekken og Tverrå ( $R^2=0,04$ ,  $n=14$ ,  $p < 0,05$ ) (figur 6.6B).



Figur 6.6: (A) Sammenhengen mellom målt og opprinnelig pH, målinger fra 2020-2022. Data brukt i analysen er hentet fra Grendal (2021), Enge (pers. medd.) og egne data. (B) Målt mot opprinnelig pH for Tverrå og referansebekk, egne data 2021-2022. (Linje = 1:1).

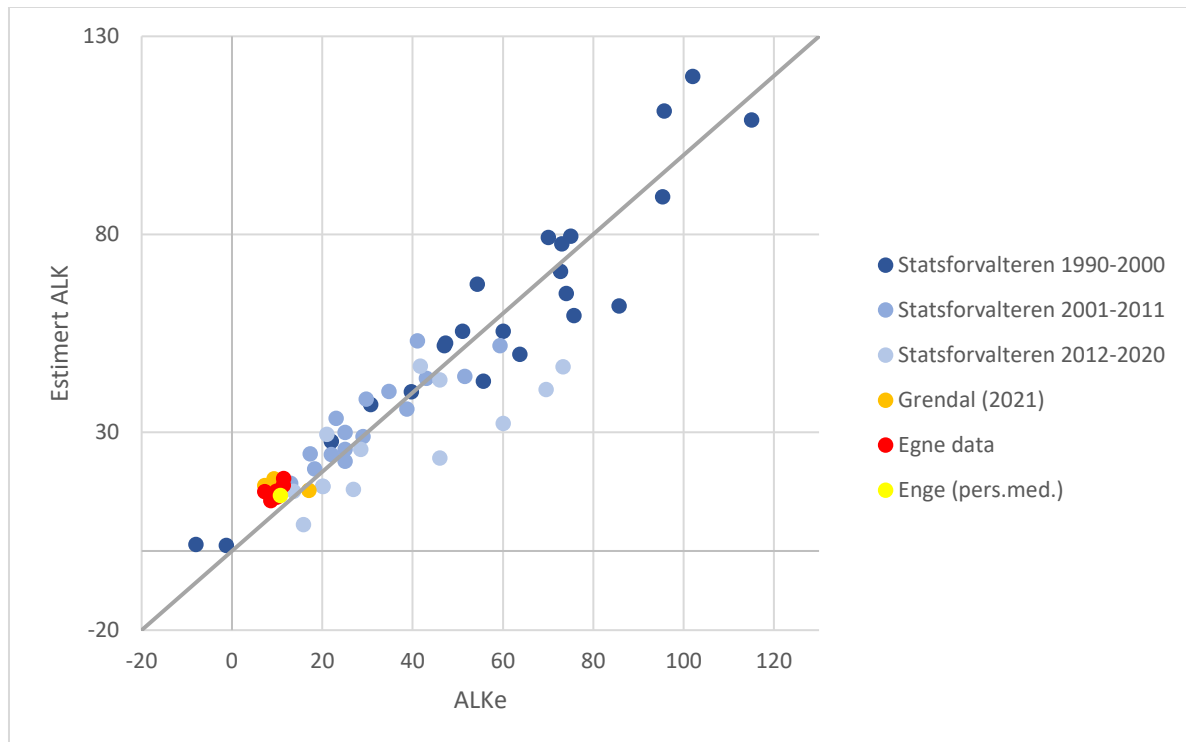
I segmentet ( $Ca = 0,9 - 1,25$ ) i figur 6.7A ligger målinger i tidsrommene 1990-2000, 2001-2011 og 2012-2020. Gjennomsnittlig pH for segmentet i perioden 1990-2000 er  $6,33 \pm 0,15$  ( $n=5$ ). Sammenlignet med den gjennomsnittlige pH-verdien for segmentet i perioden 2001-2011 som er  $6,44 \pm 0,24$  ( $n=4$ ) og 2012-2020 som er  $6,39 \pm 0,013$  ( $n=3$ ).

Det ble funnet korrelasjon mellom pH og alkalitet ( $R^2=0,79$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=67$ ).



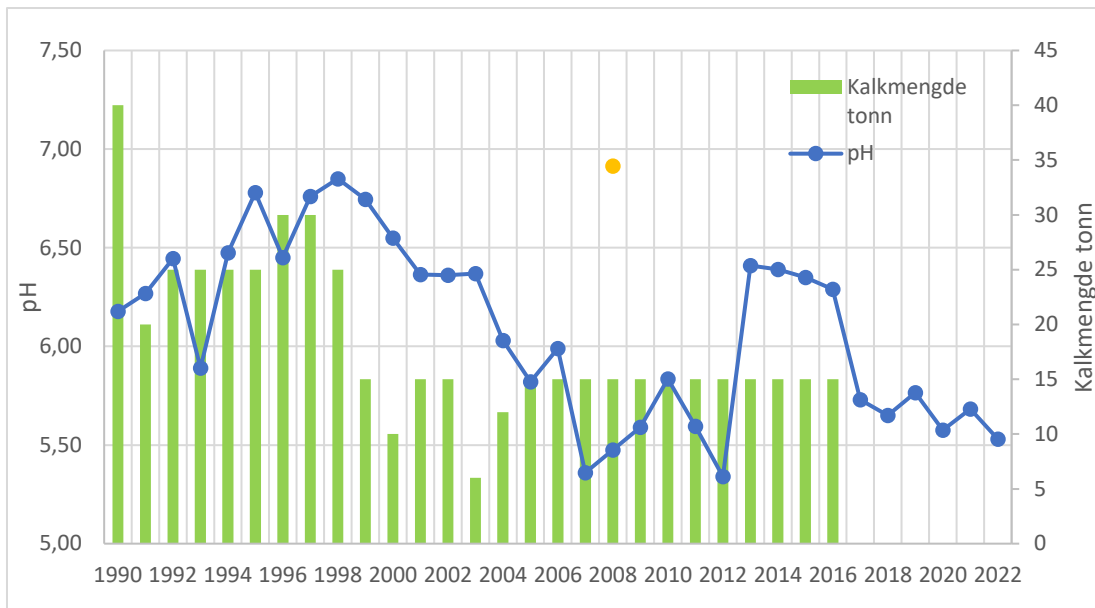
Figur 6.7: (A) Sammenhengen mellom pH og kalsium, målinger fra 1990-2022. (B) Sammenhengen mellom pH og alkalitet, målinger fra 1990-2022

Multipel regresjon av alkalitet mot kalsium og dato viste god sammenheng ( $R^2=0,87$ ,  $n=67$ ). Både kalsium ( $p<0,001$ ) og dato ( $p<0,05$ ) hadde positivt bidrag, dette viser at pH øker over tid.



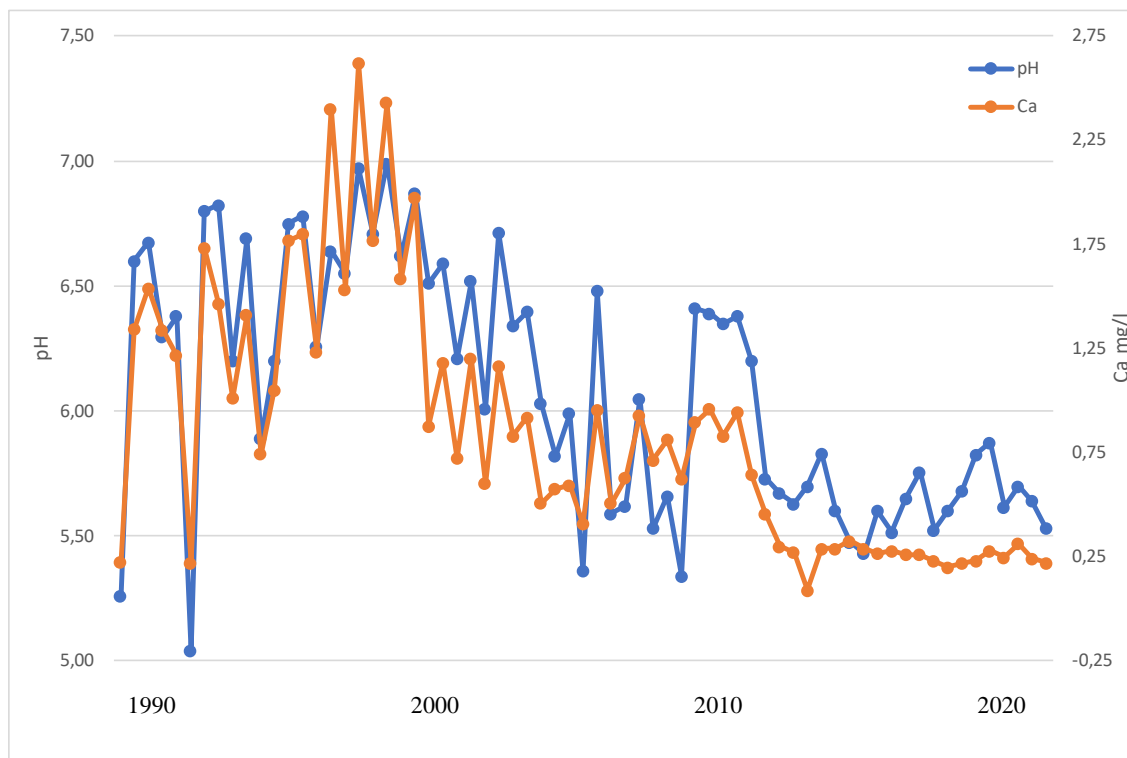
Figur 6.8: Sammenheng mellom målt og estimert alkalitet, målinger fra 1990-2022. (Linje = 1:1).

Som tiltak mot forsuring ble Djupavatnet kalket i perioden 1990-2016. Kalkmengden ble redusert gjennom perioden. pH økte noe i slutten av kalkingsperioden 2013-2016. Punktet markert med oransje farge skiller seg ut fra de andre punktene i datasettene. Dette punktet representerer målinger tatt i forbindelse med kalking, før kalken var fullstendig innblandet i hele vannvolumet.



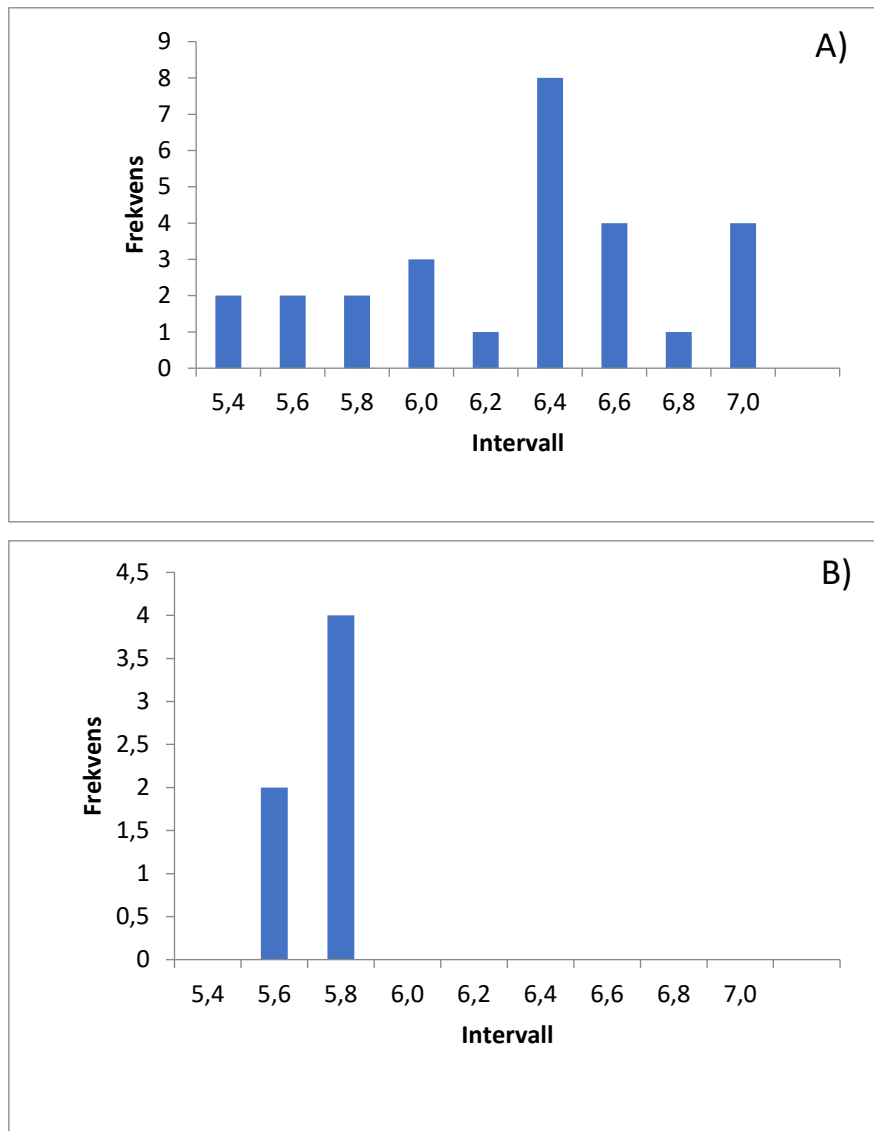
Figur 6.9: Kalkmengde og pH over tid, målinger fra 1990-2022

Gjennom kalkingsperioden og årene etter har det vært god sammenheng mellom pH og kalsium ( $R^2 = 0,78$ ,  $n = 67$ ,  $p < 0,001$ ). Etter endt kalking har kalsium stabilisert seg på rundt 0,25 mg/l og pH rundt  $5,8 \pm 0,1$  (figur 6.11B).



Figur 6.10: Sammenhengen mellom pH og kalsium over tid, målinger fra 1990-2022.

Gjennom kalkingsperioden 1990-2016 ble 8 av 30 målinger med  $\text{pH} = 6,4 \pm 0,1$  registrert. I perioden etter kalking 2017-2022 har  $\text{pH}$  ligget rundt  $5,8 \pm 0,1$ .



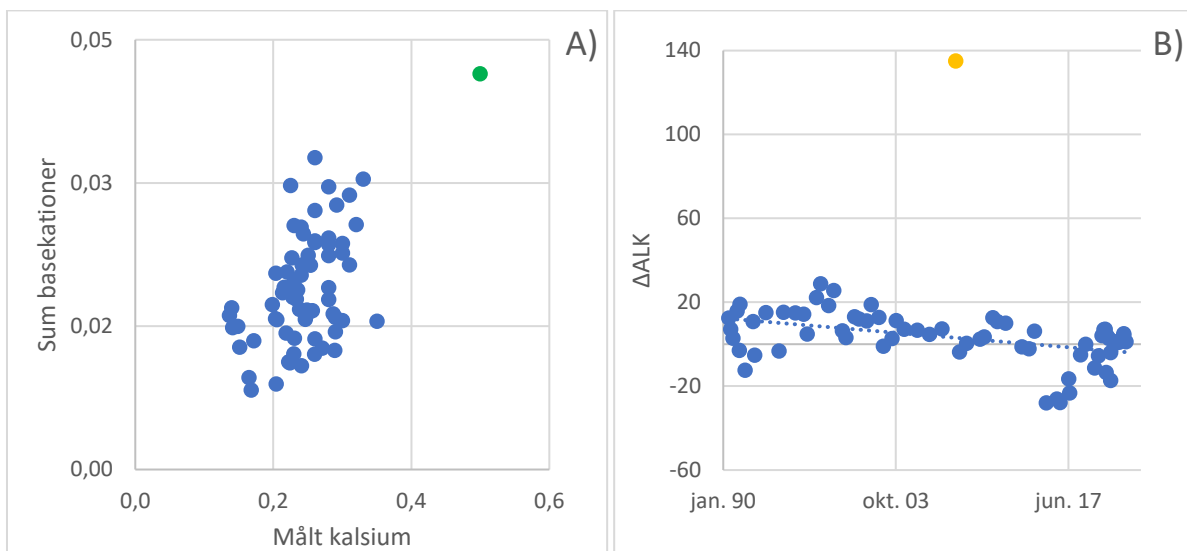
Figur 6.11: (A) Frekvenstabell over  $\text{pH}$ , 1990-2016. (B) Frekvenstabell over  $\text{pH}$ , 2017-2022.

Data brukt i analysen er hentet fra Grendal (2021), Enge (pers. medd.) og egne data. Gjennom regresjonsanalyse ble det forsøkt å finne en sammenheng mellom de målte verdiene for sum basekationer og kalsium. Sum basekationer mot kalsium blir sjekket fordi alkalitet er tilnærmet lik summen av ikke-marine basekationer, som igjen tilnærmes kalsium.

Regresjonen utført (uten outlier) ga ( $R^2=0,19$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=68$ ). Dersom outlier blir inkludert, blir sammenhengen noe bedre ( $R^2=0,32$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=69$ ).

t-test ble gjennomført for å se om det var en sammenheng ( $n=69$ ). Det kan konkluderes med at det er en sammenheng mellom kalsium og opprinnelig alkalitet ( $p < 0,05$ ), men disse viser likevel dårlig korrelasjon.

Forsuringen har avtatt i løpet av de siste 30 årene og sank til null i midten av perioden 2011-2017.



Figur 6.12: (A) Sammenheng mellom målt kalsium og sum av basekationer, målinger fra 2020-2022. Punktet markert med grønt representerer en outlier og er en måling tatt av referansebekken. (B) Forsuring: kalsium minus alkalitet, ( $Y=-0,0014X + 58,025$ ) målinger fra 1990-2022. Punktet markert med oransje representerer målinger tatt i forbindelse med kalking.

## 7. Diskusjon

---

Hovedfunnene fra bearbeidelsen av resultatene viste at pH har stabilisert seg rundt  $5,8 \pm 0,1$  etter kalking. Videre viser resultatene at det er generelt liten forskjell i vannkvalitet for Djupavatnet, referansebekken og Tverrå. Det kan tyde på at kalkingseffekten er helt borte. Lave konsentrasjoner av nitrat og ikke-marint sulfat, moderat sur pH, samt opprinnelig pH, tyder på en nær uforsuret vannkvalitet i Djupavatnet.

Som et tiltak mot forsurening ble Djupavatnet kalket årlig fra 1990-2016. Målinger gjort da forsureningen var på sitt maksimale, ved 1000-sjøer undersøkelsen i 1986, viste at Djupavatnet hadde en pH-verdi på 4,97, samt høye sulfat-verdier (Henriksen et al., 1988). Forsuringen i Djupavatnet skyldes tilførsel av svovel- og nitrogenforbindelser fra atmosfæren (kap. 2.3). Vannkvaliteten i Djupavatnet var på dette tidspunktet for dårlig for naturlig rekruttering av fisk (Enge, 2020a).

For å bedre vannkvaliteten og dermed forholdene for fisk, ble Djupavatnet og gytebekken kalket årlig. Fra 1990-2003 ble det benyttet 100%  $\text{CaCO}_3$  og de siste årene ble det benyttet BioKalk bestående av 67%  $\text{CaCO}_3$ . Etter endt kalking har kalsiumverdiene stabilisert seg på rundt 0,24 mg/l (figur 6.7A, figur 6.10). Det tyder på at det ikke lenger er noen kalkingseffekt igjen i Djupavatnet og kan begrunnes med sammenligning av kalsiumverdiene før og etter endt kalking. Verdiene for kalsium før kalkingen 0,22 mg/l (median, n=7) (Enge, 2016) og etter endt kalking 0,24 mg/l (median, n=7) kan sies å være tilnærmet like. Dette kan også ses i sammenheng med kalsiumverdien for referansebekken ( $\text{Ca} = 0,23$  mg/l, n= 6).

### 7.1 Vannkjemi

I Djupavatnet er det generelt lave konsentrasjoner av ioner og lite dybdevariasjon. Kun pH, av de kjemiske parameterne, og temperatur viste tydelig dybdegradient (figur 6.2).

Resultatene fra referansebekken i september er en outlier, fordi konsentrasjonen av kalsium er dobbelt så høy som gjennomsnittet den måneden. I tillegg er alkaliteten på denne målingen høyere enn noen av de andre målingene. Kombinasjonen av dette og lav vannføring gjør at denne vannprøven blir sett bort fra ved presentasjonen av resultatene. Lav vannføring gir mindre fortykningseffekt og dette påvirker ione-konsentrasjonen, spesielt de ikke-marine, som

kalsium (Enge, 2009). En av målingene utført av Statsforvalteren i Rogaland, er også en outlier. Målingen ble utført rett etter kalking, og før kalken var blitt innblandet. Dette førte til at vannprøven hadde høye verdier av kalsium, alkalitet og pH (figur 6.9, figur 6.12B).

Alkaliteten i Djupavatnet er lav, og har stabilisert seg rundt 10  $\mu\text{ekv/l}$  (tabell 6.1). Det ble funnet sammenheng mellom alkalitet mot klorid, kalsium og nitrat (tabell 6.3). Klorid hadde et negativt bidrag som skyldtes sjøsaltpåvirkning i prøvetakningsområdet. Episoder med sjøsalt kan føre til ionebytte av  $\text{H}^+$  og  $\text{Al}^{3+}$  fra jordkolloider med  $\text{Na}^+$  fra natriumklorid i forsurede områder (Hindar et al., 1994; Overrein et al., 1980). Dette kan gi avrenninger med lavere pH i enkelte perioder med mye sjøsalt. Ved større episoder med mye sjøsalt vil konsentrasjonen av ikke-marint natrium være negativ (Enge, 2022b; Hindar et al., 1994). Under prøvetakingsperioden er det ikke registrert sjøsaltepisoder, sammenlignet med de seneste årene (Enge, 2022b).

De to andre parameterne, kalsium og nitrat, hadde et positivt bidrag til alkaliteten. Tilførselen av kalsium kommer fra forvitring av kalsium-holdige mineraler. Det tilsynelatende positive bidraget fra nitrat skyldes mest sannsynlig samvarians med de andre parameterne. Dette resultatet var ikke som forventet fordi nitrat er forsurende. Samvariansen med nitrat har ikke vært mulig å undersøke videre. De signifikante parameterne ble brukt for å estimere alkaliteten for våre egne data (figur 6.1). Dette er for å gi et visuelt bilde av sammenhengen mellom dem.

I tillegg ble opprinnelig alkalitet gjennom hele kalkingsperioden og frem til 2022 estimert. Multipel regresjon av alkalitet mot kalsium og tid viste god sammenheng ( $p < 0,05$ ), og ga grunnlag til å beregne alkaliteten fra disse (figur 6.8). Det vil derfor kunne fastslås at alkaliteten bedres over tid.

Statistikk utført av våre egne data viste sammenheng mellom sum basekationer og målt kalsium ( $R^2=0,19$ ,  $p < 0,001$ ,  $n=68$ ). Grunnen til at det ikke viste en tydelig lineær sammenheng, skyldes generelt lave verdier for kalsium, med gjennomsnittlig konsentrasjon  $0,012 \pm 0,0028$  mekv/l, og et lite observasjonsområde (figur 6.12A). Lav korrelasjon mellom sum basekationer og kalsium påvirker også fremstillingen av forsuring, hvor dette kan observeres som «støy» (figur 6.12A). Stølen og Enge (2019) viser tydelig lineær sammenheng mellom sum basekationer og kalsium, fordi de har et større observasjonsområde, med konsentrasjoner mellom 0 - 3 mekv/l.



Fordi opprinnelig alkalitet kan tilnærmes summen av ikke-marine basekationer, som igjen kan tilnærmes kalsium (kap. 5.4), ble sammenhengen mellom sum basekationer og målt kalsium testet. Dette er for å kunne sjekke den målte alkaliteten fra Statsforvalteren opp imot den beregnede alkaliteten. Den beregnede alkaliteten er en tilnærming gjort fra de målte kalsiumverdiene.

Det ble gjort full analyse av vannprøvene tatt under 1000-sjøer undersøkelsen i Rogaland (Henriksen et al., 1988). En full analyse består av målinger av parameterne: pH, alkalitet, konduktivitet, kalsium, klorid, natrium, kalium, magnesium, aluminium, sulfat, nitrat og farge. Dette ga mulighet til å estimere opprinnelig pH for Djupavatnet før antydning til forsuring. Resultatet fra estimeringen av opprinnelig pH for 1000-sjøer undersøkelsen gjort i 1986, ga en pH-verdi på 5,64. Etter endt kalking har pH i Djupavatnet stabilisert seg rundt  $5,8 \pm 0,1$  (figur 6.10, figur 6.11B).

Videre argument for at forsuringen har avtatt, er resultatet av testen for målt og opprinnelig pH for Djupavatnet. Testen viste at de ikke var signifikant forskjellige ( $p > 0,05$ ,  $n=14$ ), og støtter opp om at pH nå er tilnærmet lik den uforsurede (figur 6.6A). Dette kan ses i sammenheng med at pH nå ligger over den opprinnelige for Tverrå og referansebekken (figur 6.6B). Dette er med på å forsvare at Djupavatnet i dag ikke lenger er forsuret.

For å selv teste graden av forsuring i Djupavatnet i dag, ble sammenhengen mellom forsuring, nitrat og ikke-marint sulfat analysert ved multippel regresjon. Analysen viste ingen signifikans ( $p > 0,05$ ). Konsentrasjonen av nitrat ( $44 \mu\text{g N/l}$ , median) tyder på at vannet ennå er forsuret, men i ubetydelig grad. Internasjonale avtaler om reduserte utslipp av svovel og nitrogen, kan være en årsak til at forsuringen har avtatt (kap. 2.3) (Mylona, 1996).

Konduktivitet er en viktig parameter på god vannkvalitet for fisk, fordi den er et mål på ioneinnhold (Enge & Kroglund, 2011). Undersøkelser av sammenhengen mellom konduktivitet ( $\text{H}^+$ -korrigert) og de ulike parameterne som ble målt, viser at konduktiviteten i Djupavatnet avhenger av flere faktorer. Resultatet viste at klorid, alkalitet, magnesium, kalsium og nitrat var signifikante (tabell 6.4, figur 6.5). Disse stammer både fra sjøen ( $\text{Cl}^-$  og  $\text{Mg}^{2+}$ ), berggrunnen ( $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$ ) og atmosfæren ( $\text{NO}_3^-$ ). De signifikante parameterne ble deretter sjekket enkeltvis opp mot konduktivitet ( $\text{H}^+$ -korrigert) (figur 6.3, figur 6.4). Resultatet viste at klorid ( $p < 0,001$ ), magnesium ( $p < 0,001$ ) og kalsium ( $p < 0,001$ ) alene ga betydelige bidrag til konduktiviteten, mens de andre enkeltvis ikke ga signifikante bidrag. Det kan derfor

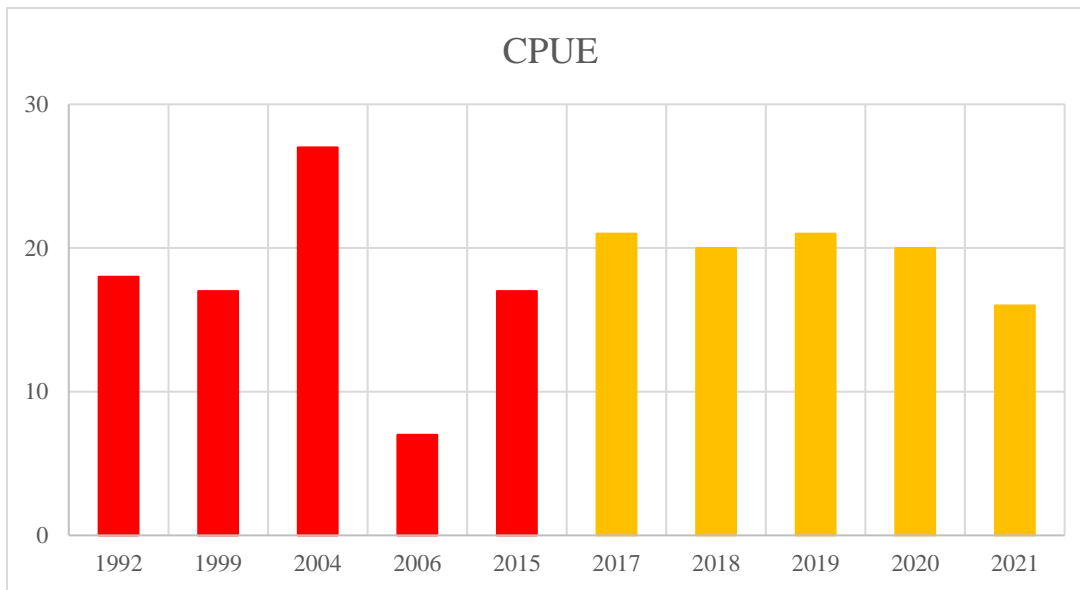
konkluderes med at konduktiviteten ( $H^+$ -korrigert) i Djupavatnet er mest avhengig av sjøsaltpåvirkningen og forvitring fra berggrunnen.

## 7.2 Fisk

pH, konduktivitet og LAI er blant de viktigste parameterne for vurdering av vannkvaliteten for fisk (Baker & Schoefield, 1982; Sevaldrud & Muniz, 1980). Fisk som lever i ferskvann, vil passivt lekke ioner til sine omgivelser gjennom osmose (Heath, 1995). De er derfor avhengig av at konsentrasjonen av salter i vannet er tilstrekkelig (McWilliams, 1980; Muniz & Leivestad, 1980). Flere studier har vist at fisk kan overleve selv ved lave pH-verdier hvis konduktiviteten er høy nok (Sevaldrud & Muniz, 1980). I Djupavatnet er pH for de forskjellige dypene gjennomsnittlig 5,7 (tabell 6.1), og konduktiviteten er mellom 10,2 – 10,9  $\mu S/cm$ . Basert på Sevaldrud og Muniz (1980) kan det tyde på at pH og konduktivitet er tilstrekkelig for naturlig rekruttering av fisk i Djupavatnet.

I vann som er forsuret og har lav ionestyrke, vil det være konsentrasjonen av  $H^+$  og  $Al^{n+}$  som har størst innvirkning på fiskedødeligheten (Baker & Schofield, 1982). Kompleksene  $Al(OH)_2^+$  og  $Al(OH)^{2+}$  utgjør størst fare for fisk, og dominerer mellom pH 4-6 (Baker & Schofield, 1982; Fivelstad & Leivestad, 1984). Med en gjennomsnittlig pH på 5,7, vil konsentrasjonen av de toksiske Al-forbindelsene være lave.

I 2020 var den gjennomsnittlige alderen på ørret i Djupavatnet 4 år. CPUE er et mål på fisketetthet og lå i gjennomsnitt på rundt 21 fisk/100m<sup>2</sup> fra 2017-2020 (figur 7.1) (Enge, 2020b). Fisketetthet større enn 10 fisk/100 m<sup>2</sup> blir sett på som god/meget god fiskestatus (Direktoratsgruppen vanndirektivet, 2018).



*Figur 7.1: CPUE fra 1992-2020. Søylene i gult representerer målinger etter kalking. Kilde: (Enge, 2020b; Enge, 2022a)*

Resultatene fra undersøkelser av vannkvalitet gjort i Djupavatnet i 2021 av Enge (2020b), viser omtrent samme resultater som undersøkelser gjort fra 2017-2020. pH har stabilisert seg rundt  $5,8 \pm 0,1$  og konsentrasjonen av LAI ligger rundt 5 – 10  $\mu\text{g/l}$ .

## 8. Konklusjon

---

Djupavatnet har ikke vært kalket siden 2016, og vannkvaliteten har bedret seg. Forsuringen i området ble funnet til å være ubetydelig, med kun lave verdier av nitrat og ikke-marint sulfat. Opprinnelig pH for Djupavatnet var ikke signifikant forskjellig fra målt pH, noe som også støtter opp om at Djupavatnet ikke lenger er forsuret. pH har vært stabil etter endt kalking, og konsentrasjonene av toksiske Al-forbindelser har vært lave i prøvetakingsperioden.

Kalkingeffekten i Djupavatnet er helt borte, fordi det ble funnet lite forskjell i vannkvalitet med Tverrå og referansebekken. Lave kalsiumverdier, med ubetydelig forskjell på mengden kalsium før og etter kalking, støtter også opp om at kalkingeffekten er borte.

Det kan derfor konkluderes med at vannkvaliteten for Djupavatnet nå ligner på en kvalitet som er tilnærmet uforsuret. Den avsluttede kalkingen har heller ikke hatt noen negativ effekt på vannkvaliteten eller for fiskebestanden.

## 9. Referanser

---

- Baker, J.P. & Schofield, C.L. (1982):** Aluminium toxicity to fish in aquatic waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 18: 289-309.
- Berggrunn. (2022):** Hentet 9. februar 2022. *Berggrunn - Nasjonal berggrunnsdatabase*. [Kart]. [https://geo.ngu.no/kart/berggrunn\\_mobil/](https://geo.ngu.no/kart/berggrunn_mobil/)
- Borgstrøm, R & Hansen L. P. (2000):** *Fisk i ferskvann: et samspill mellom bestander, miljø og forvaltning* (2. utgave). Landbruksforlaget. ISBN: 8252919863
- Boye, N. C. (2019):** *Kjemi og miljølære* (4. utgave), Gyldendal
- Brown, D. J. A. (1981):** The effect of various cations on the survival of brown trout, *Salmo trutta* at low pHs. *Journal of Fish Biology* 18: 31-40
- 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 <https://link-springer-com.ezproxy.uis.no/content/pdf/10.1007/BF01610178.pdf>
- Dahl, K. (1921):** Undersøkelser over ørretens utdøen i det sydvestligste Norges fjeldvand. *NJFF's tidsskrift 1921*: 49:249-267
- Direktoratsgruppen vanndirektivet. (2018):** Veileder 02:2018, *Klassifisering av miljøtilstand i vann*
- DN. (1990):** *Håndbok i kalking av surt vann* (2. utgave). Direktoratet for Naturforvaltning. Håndbok nr.1, ISSN 0802-8370, 52 sider
- Driscoll, C. T. (1989):** The chemistry of aluminum in surface waters, *i: The Environmental Chemistry of Aluminum* (2. utgave) (Sposito, G., Ed.) New York, Lewis Publishers
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., & Greenberg, A. E. (Eds.). (1998):** *Standard methods for the examination of water and wastewater* (20. utgave). American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environmental Federation.
- Enge, E. & Grendal, M. (2021):** Use of a nitrate ion selective electrode in unpolluted oligotrophic water. *Manus i: Grendal, M. (2021). Anthropogenic impacts on Hunnedalen watershed; monitored and modeled water chemistry* [Masteroppgave, Universitetet i Stavanger]. <https://hdl.handle.net/11250/2774283>

- Enge, E. & Kroglund, F. (2011):** Population density of Brown trout (*Salmo trutta*) in Extremely Dilute Water Qualities in Mountain Lakes in Southwestern Norway. *Water Air Soil Pollut* 219:489-499.
- Enge, E. (1990):** Momentanoppløsning for Franzefoss Filler ved helikopteralking av Djupavatn, Gjesdal kommune, Rogaland. *Teknisk notat. Fylkesmannen i Rogaland, Miljøvernavdelingen.*
- Enge, E. (2009):** Sira-Kvina utbyggingen: *Effekter på vannkjemi, forurensingssituasjon og fiskebestander i Sira* [Masteroppgave, Universitetet i Stavanger].
- Enge, E. (2013):** Water chemistry and acidification recovery in Rogaland country. *Vann, 01*, 78-88.
- Enge, E. (2016):** Fiskeundersøkelse i Rogaland i 2015 (*prosjektrapport, oppdragsgiver: Fylkesmannen i Rogaland*)
- Enge, E. (2020a):** Fiskeundersøkelser i Rogaland i 2019 (*oppdragsgiver: Fylkesmannen i Rogaland*)
- Enge, E. (2020b):** Fiskeundersøkelser i Rogaland i 2020 (*oppdragsgiver: Fylkesmannen i Rogaland*)
- Enge, E. (2022a):** Fiskeundersøkelser i Rogaland i 2021 (*oppdragsgiver: Statsforvalteren i Rogaland*)
- Enge, E. (2022b):** Vannkjemisk oppfølging av kalkingen i Storåna i Bjerkreimsvassdraget i 2020 og 2021 (*prosjektrapport, oppdragsgiver: Bjerkreim Kommune*)
- Enge, E. (pers. medd.):** Forsker, Universitetet i Stavanger
- Enge, E., Qvenild, T., & Hesthagen, T. (2017):** Fish death in mountain lakes in southwestern Norway during late 1880s and early 1990s—A review of historical data. *Vann, 01*, 66–80. <https://vannforeningen.no/wp-content/uploads/2017/04/Enge.pdf>
- Fivelstad, S. & Leivestad, H. (1984):** Aluminium Toxicity to Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) and Brown Trout (*Salmo trutta* L.): Mortality and Physiological Responce. *Institute of Freshwater Research. Drottningholm 61*, 69-77.
- Garmo, Ø. A., Skjelkvåle, B. L., de Wit, H. A., Colombo, L., Curtis, C., Fölster, J., Hoffmann, A., Hruška, J., Høgåsen, T., Jeffries, D. S., Keller, W. B., Krám, P., Majer, V., Monteith, D. T., Paterson, A. M., Rogora, M., Rzychon, D., Steingruber, S.,**

- Stoddard, J. L., Vuorenmaa, J. & Worsztynowicz, A. (2014):** Trends in Surface Water Chemistry in Acidified Areas in Europe and North America from 1990 to 2008. *Water, Air, & Soil Pollution* volume 225(3), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1880-6>
- Gensemer, R. W. & Playle, R. C. (1999):** The Bioavailability and Toxicity of Aluminium in Aquatic Environments. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 29(4): 315-450.
- Heath, A. G. (1995):** Water pollution and fish physiology (2. utgave). *CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, 2000*
- Henriksen, A. & Johannessen, M. (1975):** *Avsyring av sure vann: En litteraturoversikt og generell vurdering*. Prosjektet: Sur nedbørs virkning på skog og fisk, (SNSF-prosjekt). IR 5/75, ISBN: 8290153074
- Henriksen, A. & Wright, R. F. (1978):** Chemistry of Small Norwegian Lakes, with Special Reference to Acid Precipitation. *Limnology and Oceanography*, 23(3), 487–498.  
<http://www.jstor.org/stable/2835457>
- Henriksen, A. (1980):** Acidification of fresh waters – a large scale titration. *i: D. Drabløs, A. Tollan (Eds.), Ecological Impact of Acid Precipitation, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 68-74 (NISK, SNSF-Prosjekt)*
- Henriksen, A. (1982):** Alkalinity and Acid Precipitation Research. *VATTEN*, 38, 83–85.
- Henriksen, A., Kämäri, J., Posch, M. & Wilander, A. (1992):** Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters. *AMBIO*, 21(5), 356-363. <http://www.jstor.org/stable/4313961>
- Henriksen, A., Lien, L., Traaen, T. S., Sevaldrud, I. S., & Brakke, D. F. (1988):** Lake acidification in Norway-present and predicted chemical status. *Ambio; (Sweden)*, 17(4).
- Hesthagen, T., Aastrop, G., Langåker, R. M., Farstad, M. & Berger, H. M. (2000):** Responses of brown trout (*Salmo trutta L.*) to acidification and excess critical loads in lakes of western Norway with low ionic content. *Verh. Internat. Limnol.* 27: 2079-2089
- Hindar, A., & Wright, R. F. (2002):** Beregning av opprinnelig vannkjemi i forsurende innsjøer - uttesting av en regnemodell (OPPRINNELIG REGNEARK.XLS). *NIVA, O-4546*  
<https://niva.brage.unit.no/niva-xmlui/handle/11250/211742>
- Hindar, A., Henriksen, A., Tørseth, K. & Semb, A. (1994):** Acid water and fish death. *NATURE*, vol. 372, issue no. 6504: 327-328

- Huitfeldt-Kaas, H. (1922):** Om aarsaken til massedød av laks og øret i Frafjordelva, Helleelven og Dirdalselven i Ryfulket høsten 1920. *Norges Jæger Og Fiskeforenings Tidsskrift*, 51, 37–44.
- Ingman, F. & Ringbom, A. (1966):** Spectrophotometric determination of small amounts of magnesium and calcium employing Calmagite. *Microchemical Journal*, 10(1), 545–553.  
[https://doi.org/10.1016/0026-265X\(66\)90239-6](https://doi.org/10.1016/0026-265X(66)90239-6)
- Låg, J. (1981):** Berggrunn, jord og jordsmonn. *Landbruksforlaget, Oslo 1981*
- Ledje, U. P. & Jastrey, J. (2006):** *Prøvefiske i kalkede vann i Rogaland 2006. (prosjektrapport, oppdragsgiver: Fylkesmannen i Rogaland)*  
[https://www.statsforvalteren.no/siteassets/fm-rogaland/dokument-fmro/miljo/rapportar/undersokingar-i-kalka-vassdrag/ambio\\_provefiske\\_i\\_rogaland\\_2006\\_s04cs.pdf](https://www.statsforvalteren.no/siteassets/fm-rogaland/dokument-fmro/miljo/rapportar/undersokingar-i-kalka-vassdrag/ambio_provefiske_i_rogaland_2006_s04cs.pdf)
- Lydersen, E. (1990):** The Solubility and Hydrolysis of Aqueous Aluminium Hydroxides in Dilute Fresh Waters at Different Temperatures. *Nordic Hydrology*, 21, 195-204.
- Lydersen, E., Larsen, T. & 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. & Potts, W. T. W. (1978):** The effects of pH and calcium concentration on gill potentials in the brown trout, *Salmo trutta*. *Comp. Physiol.* 126: 277-286.
- McWilliams, P. G. (1980):** Effects of pH on sodium uptake in Norwegian brown trout (*Salmo trutta*) from an acid river. *J.exp. Biol.* 88, 259-267
- Merino, L. (2009):** Development and Validation of a Method for Determination of Residual Nitrite/Nitrate in Foodstuffs and Water After Zinc Reduction. *Food Analytical Methods* 2, 212-220, <https://doi.org/10.1007/s12161-008-9052-1>
- Mikhelson, K. N. (2013):** *Ion-Selective Electrode*. (Lecture Notes in Chemistry, Vol. 81). Springer-Verlag, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36886-8>
- Muniz, I. P & Leivestad, H. (1980):** Acidification – effects on freshwater fish. i: *D. Drabløs, A. Tollan (Eds.), Ecological Impact of Acid Precipitation, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norge, 84-92 (NISK, SNSF-Prosjekt)*



**Muniz, I. P. & Framstad, E. (1997):** Surface water chemistry characteristics in the Lake Storgårningen drainage area, Høylandet, during periods of high and low discharge. (*NINA*), *Kluwer Academic Publishers – Belgia, Hydrobiologia* 348: 49-68, <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1003033132562.pdf>

**Mylona, S. (1996):** Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus – Storbritannia, Meteorologisk institutt - Oslo* 48B: 662-689. ISSN: 0280-6509

**ngu.no, (Norges Geologiske Undersøkelse) (2022):** Hentet 25. april 2022 *Norges Geologiske Undersøkelse – Løsmasser [Kart]*. <https://geo.ngu.no/kart/minkommune/>

**norgeskart.no. (2022):** Hentet 6. april 2022. *Norgeskart, Kartverket [Kart]*. <https://norgeskart.no/#!?project=norgeskart&layers=1003&zoom=12&lat=6557307.88&lon=15855.15>

**NVE.no (Noregs vassdrag- og energidirektorat). (2022a):** Hentet 6.april 2022. *NVE Atlas [Kart]*. <https://atlas.nve.no/Html5Viewer/index.html?viewer=nveatlas#>

**NVE.no (Noregs vassdrag- og energidirektorat, Nedbørsfelt og vannføringsindeksanalyse,). (2022b):** Hentet 6. april 2022. *NVE NEVINA [Kart]*. <https://nevina.nve.no/>

**Nystuen, J. P. (1972):** Mineralogi og petrografi. *Norges landbrukshøyskole/ Universitetsforlaget Ås-NLH* 1972

**Overrein, L. N., Seip, H. M. & Tollan, A. (1980):** Acid precipitation – effects on forest and fish. *Final report of the SNSF-project 1972-1980 (SNSF)*

**Raikos, N., Fytianos, K., Samara, C., & Samanidou, V. (1988):** Comparative study of different techniques for nitrate determination in environmental water samples. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 331(5), 495-498. <https://doi.org/10.1007/BF00467037>

**Sawyer, C. N. & McCarty, P. L. (1978):** Chemistry for environmental engineering (3. utgave). *McGraw-Hill Book Company, New York*

**Schoepp, W., Posch, M., Mylona, S., & Johansson, M. (2003):** Long-term development of acid deposition (1880-2030) in sensitive freshwater regions in Europe. *Hydrology and Earth System Sciences - HYDROL EARTH SYST SCI*, 7, 436–446. <https://doi.org/10.5194/hess-7-436-2003> , <https://hess.copernicus.org/articles/7/436/2003/hess-7-436-2003.pdf>

- Sevaldrud, I. & Muniz, I. P. (1980):** Sure vatn og innlandsfiske i Norge. Resultater fra intervjuundersøkelsene 1974-1979. *IR 77/80, SNSF*
- Snoeyink, V. & Jenkins, D. (1980):** Water Chemistry. *John Wiley & Sons Inc.*
- Staurnes, M., Sigholt T. & Reite, O. B. (1983):** Reduced carbonic anhydrase and Na-K-ATPase activity in gills of salmonids exposed to aluminium-containing acid water. *Department of Zoology, University of Trondheim, N-7055: 226-227, Dragvoll (Norway)*
- Stølen, C. & Enge, E. (2019):** *Leakage water from rockfill dams and rock dumps – not always detrimental? Vann 02: 77-87.*
- Stølen, C. (2019):** *Effects of Rockfill Dams and Rock Dumps on Downstream Water Chemistry* [Masteroppgave, Universitetet i Stavanger]. <http://hdl.handle.net/11250/2644545>
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996):** Aquatic chemistry. *Wiley-Interscience Publication, New York*
- Sverdrup, H. & Warfvinge, P. (1988):** Lake liming in different types of acid lakes using various types of calcite powders and methods. *Kluwer Academic Publishers, Water, Air, and Soil Pollution 41, 189-222.* <https://link-springer-com.ezproxy.uis.no/content/pdf/10.1007/BF00160351.pdf>
- Sverdrup, H. U. (1984):** Calcite dissolution and acidification mitigation strategies. *Lake and Reservoir Management, 1:1, 345-355, DOI: <https://doi.org/10.1080/07438148409354537>*
- Sverdrup, H. U. (1986):** The dissolution efficiency for different stream liming methods. *Dept. of Chemical Engineering, Chemical Center, LNTH, D. Reidel Publishing Company, Water, Air, and Soil Pollution 31: 827-837.* <https://link-springer-com.ezproxy.uis.no/content/pdf/10.1007/BF00284229.pdf>
- Wetzel, R. G. (2001):** *Limnology: Lake and river ecosystems* (3. utgave), Academic Press – San Diego, ISBN: 0127447601, ISBN: 9780127447605
- yr.no (2022a):** Hentet 11. april 2022. *Historikk, nedbørmengde og temperatur, Lysebotn målestasjon.* <https://www.yr.no/nb/historikk/tabell/5-45350/Norge/Rogaland/Sandnes/Lysebotn?q=1990>
- yr.no (2022b):** Hentet 9. februar 2022. *Historikk temperatur FV45 Hunnedalen målestasjon.* <https://www.yr.no/nb/historikk/graf/1-16800/Norge/Rogaland/Gjesdal/Djupavatnet?q=2021>

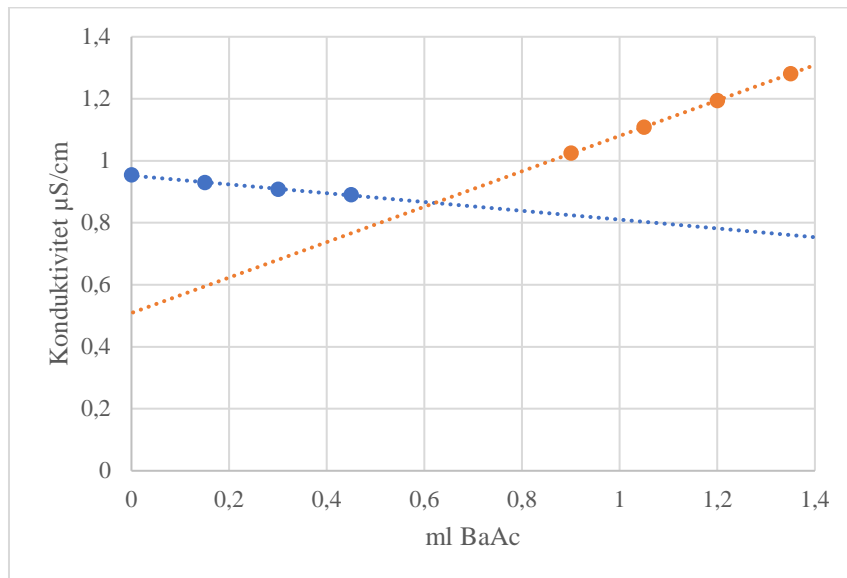
## 10. Vedlegg

Vedlegg 1: Rådata vannprøver

Lokalitet	Dato	Temp. °C	pH	Kond µS/cm	Farge mg Pt/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	NO <sub>3</sub> µg N	ALKe µekv/l	Al µg/l	LAl µg/l
Djup.ref	4-jun-21	-	5,79	5,3	21	0,14	0,07	0,58	0,06	0,72	0,85	88	5	21	6
Djup. 0m	4-jun-21	5,2	5,58	10,8	19	0,20	0,13	1,1	0,06	1,8	1,1	132	11	29	6
Djup. 5m	4-jun-21	4,9	5,52	10,7	19	0,20	0,15	1,1	0,07	1,8	1,0	134	10	30	5
Djup. 10m	4-jun-21	4,9	5,64	10,9	19	0,20	0,16	1,1	0,07	1,8	1,0	136	9	21	6
Djup. 20m	4-jun-21	4,9	5,62	10,9	19	0,23	0,14	1,1	0,07	1,8	0,94	113	9	29	6
Tverrå	4-jun-21	-	5,58	7,1	13	0,14	0,09	0,77	0,05	1,1	0,64	82	5	30	5
Djup.ref	6-jul-21	-	5,72	7,6	43	0,23	0,12	0,87	0,07	1,0	1,2	107	14	63	13
Djup. 0m	6-jul-21	11,3	5,81	10,4	16	0,22	0,15	1,1	0,08	1,7	0,89	148	10	31	8
Djup. 5m	6-jul-21	10,0	5,76	10,6	18	0,20	0,15	1,1	0,09	1,7	0,96	93	10	30	7
Djup. 10m	6-jul-21	6,5	5,56	10,9	19	0,23	0,15	1,2	0,13	1,8	0,73	67	9	34	12
Djup. 20m	6-jul-21	5,5	5,55	11,0	20	0,22	0,14	1,2	0,10	1,8	0,94	77	10	35	11
Tverrå	6-jul-21	-	5,64	7,5	17	0,14	0,12	0,79	0,06	1,2	0,70	40	6	25	8
Djup.ref	6-aug-21	-	5,98	7,4	29	0,24	0,11	0,76	0,02	1,1	0,89	11	13	37	8
Djup. 0m	6-aug-21	16,0	5,92	9,5	18	0,25	0,14	0,96	0,04	1,6	0,84	25	10	33	8
Djup. 5m	6-aug-21	10,0	5,91	9,7	19	0,23	0,13	0,97	0,02	1,7	0,85	26	10	29	5
Djup. 10m	6-aug-21	6,1	5,56	10,9	18	0,22	0,15	1,0	0,03	1,9	0,86	65	10	34	12
Djup. 20m	6-aug-21	11,4	5,54	10,8	18	0,24	0,15	1,0	0,05	1,9	0,88	70	11	33	10
Tverrå	6-aug-21	-	5,74	7,7	25	0,15	0,12	0,69	0,05	1,1	0,81	29	9	31	8
Djup.ref	10-sep-21	-	6,11	9,8	22	0,50	0,17	0,86	0,02	1,1	0,85	15	33	26	4
Djup. 0m	10-sep-21	14,1	5,96	10,4	20	0,29	0,14	0,95	0,04	1,7	0,80	24	11	28	6
Djup. 5m	10-sep-21	14,0	5,89	10,1	20	0,27	0,12	0,95	0,06	1,7	0,81	24	12	27	5

<b>Djup. 10m</b>	10-sep-21	9,2	5,58	10,7	20	0,26	0,14	1,0	0,08	1,9	0,88	42	10	33	10
<b>Djup. 20m</b>	10-sep-21	5,1	5,47	11,2	18	0,29	0,14	1,0	0,05	1,9	0,82	59	9	38	15
<b>Tverrå</b>	10-sep-21	-	5,86	7,7	24	0,21	0,12	0,69	0,08	1,1	0,77	27	12	22	6
<b>Djup.ref</b>	7-okt-21	-	5,46	10,4	38	0,24	0,16	1,1	0,05	1,6	1,1	4	9	58	10
<b>Djup. 0m</b>	7-okt-21	8,8	5,73	10,0	21	0,24	0,14	1,1	0,09	1,7	0,83	28	11	32	7
<b>Djup. 5m</b>	7-okt-21	8,8	5,73	10,1	21	0,25	0,16	1,1	0,09	1,8	0,76	28	10	27	4
<b>Djup. 10m</b>	7-okt-21	8,8	5,73	10,3	22	0,25	0,15	1,1	0,10	1,8	0,78	31	10	31	9
<b>Djup. 20m</b>	7-okt-21	6,2	5,44	11,8	21	0,29	0,14	1,2	0,17	1,8	0,95	74	9	31	10
<b>Tverrå</b>	7-okt-21	-	5,50	9,9	24	0,17	0,13	0,94	0,04	1,5	0,84	18	5	36	10
<b>Djup.ref</b>	4-nov-21	-	5,37	11,2	35	0,22	0,15	1,2	0,03	2,0	1,1	18	2	59	15
<b>Djup. 0m</b>	4-nov-21	5,8	5,66	10,5	22	0,25	0,15	1,2	0,07	1,9	0,87	41	7	34	10
<b>Djup. 5m</b>	4-nov-21	5,8	5,62	10,5	22	0,26	0,15	1,2	0,08	1,9	0,89	42	7	35	11
<b>Djup. 10m</b>	4-nov-21	5,6	5,67	10,4	22	0,25	0,14	1,2	0,10	1,9	0,85	41	7	35	9
<b>Djup. 20m</b>	4-nov-21	5,9	5,66	10,4	22	0,24	0,15	1,2	0,11	1,9	0,90	40	8	34	7
<b>Tverrå</b>	4-nov-21	-	5,37	10,3	21	0,16	0,14	1,1	0,11	1,9	0,79	31	2	37	12
<b>Djup. 0,5m</b>	9-jan-22	0,5	5,40	11,2	23	0,20	0,12	1,2	0,05	2,0	0,75	51	7	34	6
<b>Djup. 5m</b>	9-jan-22	3,0	5,60	10,6	21	0,22	0,13	1,1	0,07	2,0	0,62	40	10	35	6
<b>Djup. 10m</b>	9-jan-22	3,0	5,57	10,8	22	0,22	0,11	1,2	0,08	2,0	0,76	39	10	37	9
<b>Djup. 20m</b>	9-jan-22	3,0	5,53	10,8	22	0,23	0,14	1,2	0,07	2,0	0,82	46	10	35	6
<b>Tverrå</b>	9-jan-22	-	5,40	11,0	17	0,17	0,13	1,2	0,07	2,0	0,76	59	3	33	13

## Vedlegg 2: Sulfat titerkurve



Grafisk fremstilling av konduktivimetrisk titrering til analyse av sulfat. De markerte prikkene representerer målinger gjort underveis i titreringen. Ekvivalenspunktet er krysningspunktet mellom forlengelsen av de lineære segmentene.

## Vedlegg 3: Eksempel på beregning av opprinnelig pH

### Beregning av opprinnelig vannkjemi

Lokalitet: **Djupavatnet, Hunnedal**  
 Dato for vannkjemi: **8-okt-86**  
 Dato for beregning: **1-apr-22**

Legg inn dagens vannkjemi, endre  $H^+$  til ANC stemmer og få opprinnelig kjemi.  
 $pCO_2$  og  $\log K_{Al}$  kan endres om ønskelig.

Les opprinnelig pH her: **5,20** og øvrig beregnet opprinnelig vannkjemi under pkt. 1

I lyst felt legger du inn vannkjemiske data:

pH	5,91
Ca	0,23 mg/L
Mg	0,13 mg/L
Na	0,97 mg/L
K	0,02 mg/L
Cl	1,69 mg/L
SO4	0,85 mg SO4/L
NO3-N	25 $\mu\text{g N/L}$
TOC	1,9 mg/L
RAI	29 $\mu\text{g/L}$
IIAI	5,2 $\mu\text{g/L}$

Etter innlegging må du endre  $H^+$  - kons. i lyst felt helt til ANC i rødt felt stemmer med ANC i blått felt.

$H^+$	6,35 $\mu\text{ekv/L}$
ANC	2,2 $\mu\text{ekv/L}$
ANC	2,2 $\mu\text{ekv/L}$

I de lyse feltene her kan du endre  $pCO_2$  og  $\log K_{Al}$ :

$pCO_2$	4 ganger luftas partialtrykk
$\log K_{Al}$	9,1