



ORKUSTOFNUN
Vatnsorkudeild

**Sigurbjörn Einarsson
Hákon Aðalsteinsson**

FOSFÓRBINDING Í JÖKULVÖTNUM

OS-91019/VOD-03
Reykjavík, maí 1991

FOSFÓRBINDING Í JÖKULVÖTNUM

Sigurbjörn Einarsson
Hákon Aðalsteinsson

OS-91019/VOD-03

Maí 1991

ÁGRIP

Frumuppspretta þess fosfórs sem nærir ljóstillífunarverur er ortofosfat (PO_4^{3-}). Það losnar úr bergi við veðrun flúorapatíts, sem er aukafrumsteind í gosbergi. Í vatni myndar ortofosfatjónin veika fleirprótíska sýru með því að binda við sig prótónur. Anjónir sýrunnar hafa sterka tilhneigingu til að mynda torleyst samband með ál- og járnoxíðum við sérhæfða bindingu (specific adsorption) og getur það ráðið miklu um styrk hennar í ám og vötnum. Ál- og járnoxíð myndast á yfirborði bergagna við "prótólýsu"-veðrun. Binding fosfatsins við þau fer dvínandi við hækkandi pH á bilinu 3-11. Sérhæfð binding anjóna margra veikra sýra við ál- og járnoxíð nær hámarki þegar $\text{pH} = \text{pK}$.

Magn þess fosfats sem binst og losnar úr bergögnum í fosfatlausn er háð styrk þess í lausninni. Sá styrkur sem leiðir til jafnvægis milli bindingar og útleysingar er nefndur fosfatjafnvægisstyrkur (FJS).

Möluð bergsýni voru athuguð m.t.t. fosfórbindingar við hækkandi fosfórstyrk annars vegar og breytilegt sýrustig hins vegar. Sýni sem að uppruna var fokjarðvegur og einkenndist mjög af útfelldum járnoxíðum á ytra borði bergagnanna, sýndi sterkustu bindieiginleikana í lausnum með hækkandi fosfatstyrk. Sýnið gaf ekki frá sér fosfór í lausn með $> 18,6 \mu\text{g P/l}$. Möluð berg- og sandsýni gáfu frá sér fosfór í lausnum með fosfatstyrk $< 101,1$ og $54,4 \mu\text{g P/l}$. Fokjarðvegssýnið batt einnig mun meira fosfat við breytilegt pH miðað við hin tvö, en öll höfðu þau það sameiginlegt að binda mest við pH 6-7 eða nærri pK_2 (7,2) fyrir ortofosfatsýruna. Skolun sýnanna með "citrat-dithionite-bicarbonat"-lausn (CDB) sem leiðir til upplausnar járnsins, svifti sýnin bindieiginleikanum gagnvart fosfatinu að öllu eða verulegu leyti.

Athugaðir voru bindieiginleikar jökulaursýna sem tekin voru víðsvegar um land sumurinn 1982 og 1983, við hækkandi P-styrk til að fá vitneskju um hvort FJS væri ofan eða neðan við þann styrk sem ætla má að sé ríkjandi í ójökulsskotnu fersku vatni. Niðurstöður hnigu í þá átt að FJS væri nærri þeim mörkum eða heldur neðan við þau. Allskýr tengsl fosfórbindingar og CDB-útskolanlegs járns fundust í hluta af þeim sýnum sem tekin voru.

EFNISYFIRLIT

ÁGRIP	3
MYNDASKRÁ	4
TÖFLUSKRÁ	4
1. INNGANGUR	5
2. FOSFÓR	7
2.1 Fosfór í bergi og uppleysing hans	7
3. MYNDUN BINDISTAÐA FYRIR FOSFATJÓNIR Á YFIRBORÐI BERGAGNA	9
3.1 Veðrun álsilikata	9
3.2 Veðrun járnríkra steinda	10
3.3 Myndun oxíðþekjulags á ytra borði bergagna	11
4. BINDING FOSFATS	12
4.1 Sérhæfð og ósérhæfð binding anjóna við járn- og áloxíð	12
4.2 Binding fosfats við breytilegt sýrustig	12
4.3 Fosfatjafnvægisstyrkur (FJS)	14
5. ATHUGUN Á FOSFÓRBINDINGU JÖKULAURS OG MULINNA BERGSÝNA	16
5.1 Efniviður og aðferðir	16
5.2 Niðurstöður	17
5.2.1 Fosfórstyrkur í lindum og fallvötnum	17
5.2.2 Fosfórbinding við hækkandi P-styrk	19
5.2.3 Fosfórbinding við breytilegt pH	23
5.2.4 Tengsl fosfórbindingar við CDB-útskolanlegt járn	23
6. ÁLYKTANIR	25
7. NIÐURLAG	27
ENGLISH SUMMARY	28
HEIMILDASKRÁ	29
RITASKRÁ	31

MYNDASKRÁ

Mynd 1. Klofningsstig ortofosfatsýru.	7
Mynd 2. Áhrif sýrustigs á klofning ortofosfatsýru.	8
Mynd 3. Kristalgrind kísils.	9
Mynd 4. Kristalbygging Fe-vatnscomplex.	10
Mynd 5. Þrjú stig jónhleðslu hjá Fe-vatnscomplexum.	12
Mynd 6. Binding kísil- og ortofosfatsýru gagnvart goetíti við breytil. pH.	14
Mynd 7. Graf er sýnir fosfatjafnvægisstyrk (FJS).	15
mynd 8. Fosfór-bindigraf fyrir nokkur sýni sem tekin voru við Tungnaá.	19
Mynd 9. Binding fosfórs við jökulaur í nokkrum jökulám.	20
Mynd 10. Fosfórbinding jökulaurs í Þjórsá við Sóleyjarhöfða.	21
Mynd 11. " við mismunandi kornastærðir aurs úr nokkrum jökulám.	22
Mynd 12. Binding fosfórs gagnvart mismunandi veðruðum bergefnum.	23
Mynd 13. Fylgni fosfórbindingar og járnstyrks.	24

TÖFLUSKRÁ

Tafla 1. Fosfórstyrkur í jökulám og lindum við Tungnaá	18
Tafla 2. Bindihæfni mulins bergefnis eftir járninnhaldi þess.	24

1. INNGANGUR

Flestar virkjanir sem hugmyndir eru um að byggðar verði á næstu áratugum eru í jökulám. Til þess að nýta jökulárafrennslið til orkuframleiðslu í samræmi við þarfir markaðarins, verður að miðla talsverðum hluta ársrennslis milli árstíða. Í lönunum slíkra virkjana kæmi líklega a.m.k. 80-90% jökulaurs til með að falla út (Haukur Tómasson 1982). Með því yrði tekið fyrir það botnskrið sem rekja má til jökulsvörfunar og í flestum tilfellum allan grófari hluta hins upphærða jökulaurs. Þannig yrði í fyrsta lagi jafnvægi upphleðslu og rofs við ósa ána raskað, og í öðru lagi minnkaði framburður efna sem eru tengd aurburðinum.

Í vatni sem rennur af landinu er meira eða minna af uppleystum efnum sem rekja má til útskolunar úr jarð- eða berggrunninum sem vatnið fer um áður en það kemur upp á yfirborðið. Skriðjökklar sverfa yfirborð landsins sem þeir skriða eftir og mylja það. Afrennsli jöklanna skolar mulningnum með sér ásamt fokseti sem á þá safnast í árnar. Útskolun efna er væntanlega meiri úr hverri þyngdareiningu aurs því fínkornóttari sem hann er og þar sem um er að ræða fínulið efni, má ætla að útskolun efna úr því geti verið talsverð.

Eitt af þeim efnum sem við hérlendar aðstæður má fyrst og fremst rekja til útleysingar úr bergi er fosfór (P). Fosfór, eða fosfat (PO_4^{3-}), en á því formi birtist það í vatni, er eitt þeirra efna sem nauðsynlegt er öllu lífi og takmarkar oftast en ekki lífræna framleiðni í náttúrunni. Ætla má að í jökulaur sé talsvert af útskolanlegu fosfati, sem alla jafna skilar sér í upplausn á leiðinni til sjávar eða þegar til sjávar kemur.

Fosfat binst einnig mjög auðveldlega við tiltekna aðstæður. Til dæmis er vitað að leir- kenndur jarðvegur bindur fosfat. Kristalgerð leirs einkennist af flögum sem eru tiltölulega laust bundnar og með vatn á milli laga. Jákvætt hlaðnar brúnir laganna geta bundið neikvætt hlaðnar jónir og uppleyst efni geta bundist vatni milli laga (sjá samantekt og tilvitnanir hjá Hákonni Aðalsteinssyni 1980).

Aðstæður hérlendis eru þannig að veðrun og leirmyndun er mjög hæg og því er mjög lítið um leirsteindir eða veðruð bergefni í jökulaurnum, heldur er hann mest gler (Svanur Pálsson og Elsa G. Vilmundardóttir 1983). Gera má ráð fyrir að hinn fínkorna jökulaur sé að einhverju leiti sömu eiginleikum gæddur og leir og gæti að vissu marki bundið fosfat. Þær rannsóknir sem hér er gerð grein fyrir höfðu að markmiði að varpa ljósi á það hvernig þessu samhengi væri háttáð. Rannsóknirnar hófust 1979 með ýmsum tilraunum með jökulvatn úr Tungnaá og komu þá meðal annars í ljós ýmis aðferðafræðileg vandamál sem tekin voru fyrir þegar þráðurinn var tekinn upp að nýju síðari hluta árs 1980, en þá réði Orkustofnun Sigurbjörn Einarsson jarðvegsfræðing til að vinna við þetta verkefni.

Flestar rannsóknir sem varða þetta efnissvið hafa haft framburð veðraðs jarðvegs að viðfangsefni og aðferðir dregið dóm af því, og varð að byrja á aðlögun þeirra til að beita þeim á rannsókn á framburði sem er að meginhluta bergmylsna.

Nokkru áður en þessar rannsóknir hófust höfðu haffræðingarnir Unnsteinn Stefánsson og Jón Ólafsson rannsakað möguleg efnahvörf við blöndun jökuláa og sjávar sem Orkustofnun veitti aðstoð við og í framhaldi af því hóf Unnsteinn athugun á útskolun

efna úr jökulaur og bergmylsnu í sjó. Niðurstöður þeirra rannsókna eru meðal efnis, sem þeir félagar hafa tekið saman um næringarefni á Íslenska hafsvæðinu og mun birtast í Riti Fiskideildar innan skamms.

Fyrri hluti skýrslunnar er greinargerð um þau efnahvörf sem varða útskolun og bindingu fosfats, aðferðir við greiningu og beitingu þeirra. Síðari hluti hennar fjallar um rannsóknir á jökulám með tilliti til bindingar og útskolunar fosfats. Loks er lagt mat á þýðingu þess fyrir frjósemi sjávar, að aur sé stöðvaður í lónum virkjana. Í skýrslulok er ritaskrá; ítarefni sem safnað hefur verið og fjalla um þetta efni og önnur skyld.

2. FOSFÓR

2.1 Fosfór í bergi og uppleysing hans

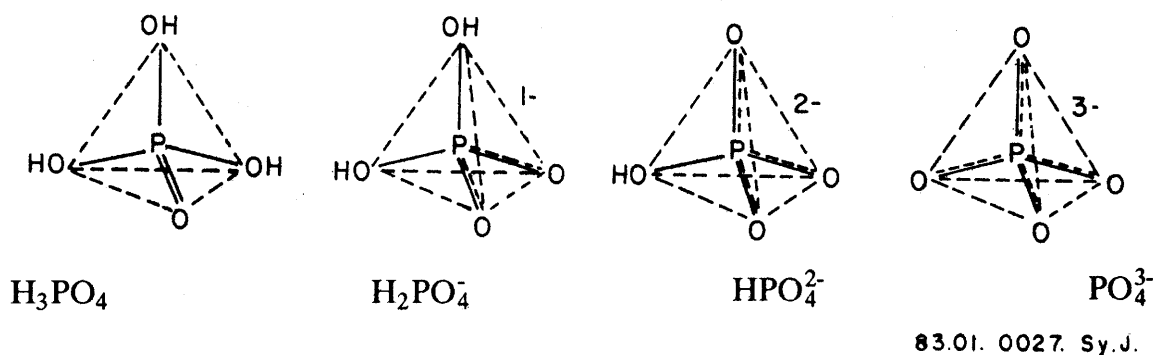
Á hringferli sínum fellur vatn til jarðar og rennur í átt til sjávar sem jarðvatn eða yfirborðsvatn. Snerting vatnsins við berg á þeirri leið er mikilvægasti þáttur veðrunar og ummyndunar annarra efna í náttúrunni. Sum þeirra efna sem þannig leysast upp, eru mikilvægir næringarþættir ljóstillífunarvera og skapa þeim lífsgrundvöll ásamt vatninu og sólarorkunni.

Eitt þessara efna er fosfór (P). Hann er mikilvægur byggingarþáttur kjarnsýra og fosfólípíða hjá öllum lífverum, og mörg mikilvæg kóensým eins og NAD og NADP innihalda fosfór. Sama gildir um ATP sem gegnir lykilhlutverki í efnaummyndun og orkuþúskafrumunnar.

Í bergi er fosfór fyrst og fremst að finna sem ortofosfat sem er hluti af aukafrumsteindinni apatíti ($\text{Ca}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$). Flúorapatít er aukafrumsteind í svo að segja öllum gosbergtegundum. Fosfór hefur mælst mismikill í íslensku basalti. Sem dæmi má nefna að í "alkalí olívín-basalti" frá Stórhöfða í Vestmannaeyjum hefur P mælst 0,02% en í "transitional alkalíbasalti" í Rauðkembangum hefur hann mælst 0,32% (Sveinn P. Jakobsson 1979). eru þessi mæligildi nokkuð ofan og neðan við þau meðalgildi sem gefin eru upp fyrir bergtegundir eins og granít (0,08%), díorít (0,11%), gabbró (0,12%) og basalt (0,14%), (Clark 1964).

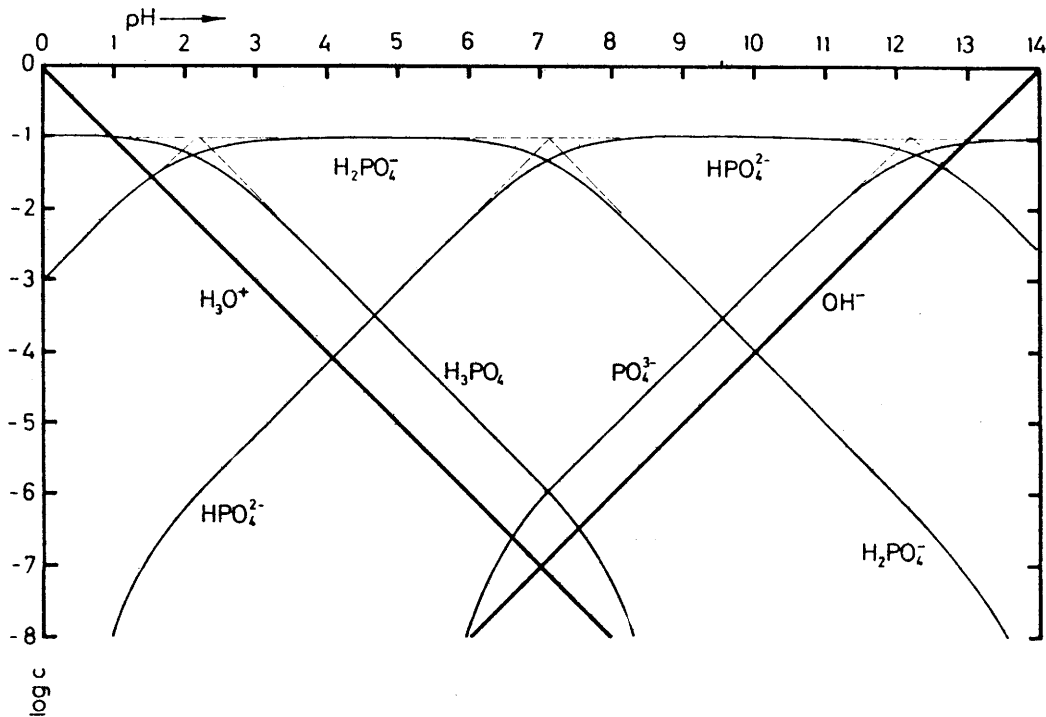
Töluleg gildi um leysni apatíts í vatni eru ekki tiltæk í handbókum en fullyrt að hún sé mjög lítil (Stumm og Morgan 1970). Því er styrkur fosfatjóna í náttúrulegu vatni af skornum skammti undir venjulegum kringumstæðum og er hann oft takmarkandi fyrir frjósemi lífríkis.

Þegar apatítsteindin leysist upp í vatni, binda ortofosfatjónirnar við sig prótónur og mynda fleirprótíska ortofosfatsýru sem klofnar eins og sýnt er á mynd 1.



MYND 1. Klofningsstig ortofosfatsýru.

Klofningsstig sýrunnar ræðst af sýrustigi lausnarinnar.



MYND 2. Áhrif sýrustigs á klofning ortofosfatsýru (Sven Erik Jörgensen 1972)

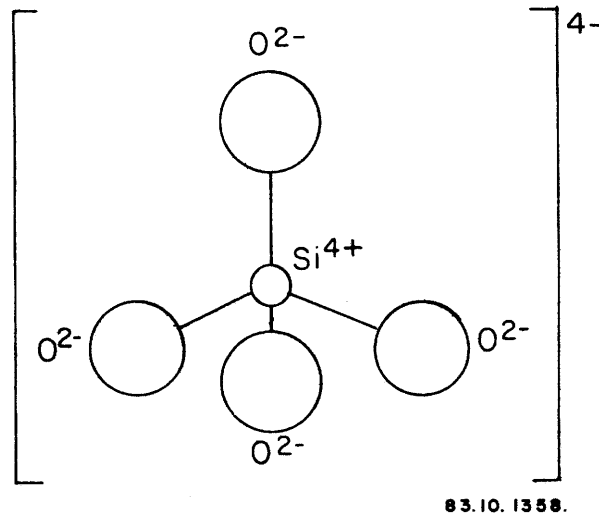
Engar mæliniðurstöður liggja fyrir sem gefa til kynna að tengja megi breytilegan fosfórstyrk í vatni við breytilegt fosfórinnihald í íslensku bergi. Almennt gildir að vatn sem er í snertingu við berg verður auðugra af uppleystum efnum því lengur sem það leikur um bergið. Þess vegna er lindarvatn yfirleitt fosfórauðugra en yfirborðsvatn. Þannig samband er þó fjarri því að vera einhlítt þar sem samspil á sér ekki einungis stað á milli vatns annars vegar og jarðefna hins vegar, heldur eiga sér stað efnahvörf innbyrðis milli uppleystu efnanna og eru sum þeirra torleyst í vatni. Slík efnaferli geta ráðið úrslitum um styrk þeirra í vatninu.

3. MYNDUN BINDISTAÐA FYRIR FOSFATJÓNIR Á YFIRBORDI BERGAGNA

Vitað er að anjónir ortofosfatsýrunnar mynda torleyst sambönd við járn og ál á yfirborði bergagna. Niðurstöður fjölmargra rannsókna staðfesta þetta. Tilvist slíkra virkra hópa á snertifleti vatns og bergs skiptir verulegu máli þegar ferli fosfórs í náttúrunni er athugað. Skal því í fáum orðum skírð örlög þessara málma við veðrun bergsteinda og þýðing þeirra gagnvart ortofosfatanjóninni.

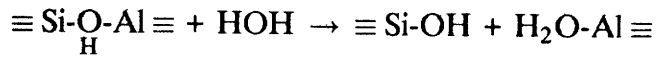
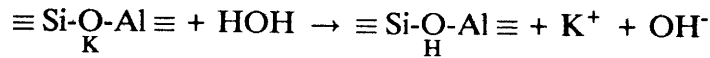
3.1 Veðrun álsilikata

Járn og ál skipa þriðja og fjórða sæti þeirra efna sem mynda jarðskorpuna hvað magn áhrærir, á eftir súrefni og kísli. Álatóm geta að vissu marki gerst staðgenglar kísilatóma í kísilfjórflötungnum (mynd 3) þegar bergkvika storknar, vegna stærðar sinnar og hleðslueiginleika. Hann er grundvallareining í um þremur fjórðu hluta þeirra steinda sem mynda jarðskorpuna (Correns 1969).

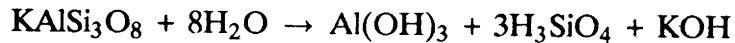


MYND 3. Kísilfjórflötungur - grunneinig kísilsteinda.

Þegar ál tekur stöðu miðatómsins í fjórflötungnum, eykst jónískt eðli bindingsins milli þess og nærliggjandi súrefnisatóma, sem skýrist fyrst og fremst af því að kísill ber fjórgilda plúshleðslu en ál þriggilda. Við það veikist bygging kristalgrindarinnar og mótstaða gagnvart veðrunarmætti vatnsins. Hin neikvæða umframhleðsla í fjórflötungnum sem þessi skipti leiða af sér, jafnast út með því að súrefnisatómin binda eingildar og tvígildar málmjónir (alkalímálma). Niðurbrot eða uppleysing alkalífeldspats í vatnslausn gerist þannig, að alkalímálmarnir yfirgefa kristalgrindina við jónaskipti. Í súrri lausn eru prótónur (vetnisjónir) áhrifamesti jónaskiptirinn. Eru slík efnahvörf nefnd "prótólýsa" og má í grófum dráttum lýsa þess háttar niðurbroti alkalífeldspats með eftirfarandi:



Veðrun plagíóklass, einkennisfeldspats íslensks basalts, er í eðli sínu hin sama. Jónaskiptin eiga sér einkum stað í yfirborði steindanna og leiða þau smám saman til þess að fjölliður anjónanna í yfirborði kristalsins sundrast og grindin fellur saman. Endanlegri sundrun kristalsins í ál- og kísilanjónir má lauslega lýsa með eftirfarandi:

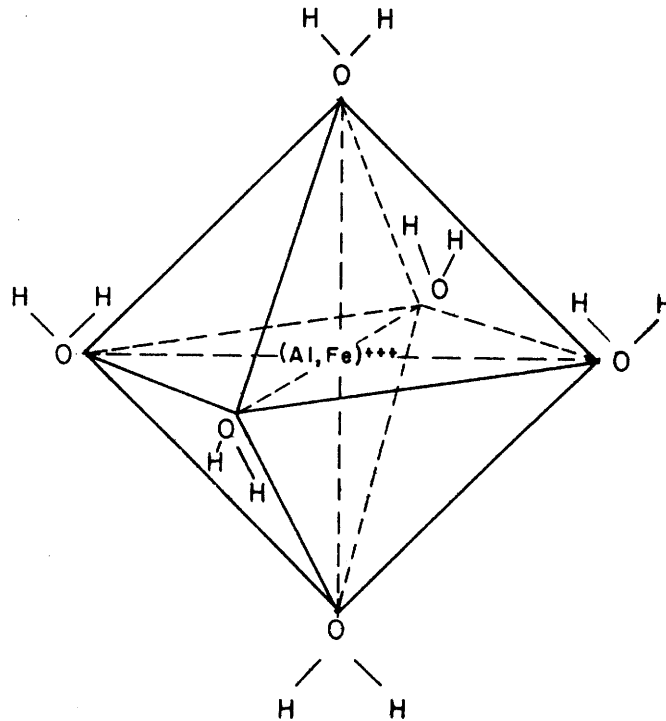


Leysni kísilanjónanna er meiri en álatómanna, þannig að hlutfallsleg aukning álatóma á sér stað í yfirborðinu.

3.2 Veðrun járnríkra steinda

Járn er t.d. að finna í ólivíni og pýroxeni sem hvorutveggja eru áberandi í íslensku gosbergi. Í ólivínsteindinni fayalítt raðast kísilfjórflötungarnir í átthluta hnitskipun (octahedral coordination) umhverfis járnatómin og er því kristalbyggingin gisin og mótstaða hennar gegn veðrunaröflunum lítil.

Athuganir viðvirkjandi hegðun þessara steinda í veikt súrri lausn, hafa leitt í ljós að í yfirborði ólivíns, gengur kísill fyrir í upplausn en aðrar meginkatjónir steindarinnar og hlutfallsleg aukning járn á sér stað í yfirborðinu.



62.II.1331

MYND 4. Komplexsamband járn (áls) og vatns í átthluta hnitskipun.

Fyrir tilverknað súrefnisins í vatninu, oxast járníð sem safnast saman í yfirborðinu. Ferríjónin (FeIII) myndar kompleksamband með vatnssameindum, þar sem hún skipar sæti miðatómsins (central atóm) en vatnssameindirnar sæti tengihópanna (ligands). Þeir raða sér í átthluta hnitstöðu umhverfis miðatómið eins og sjá má á mynd 4.

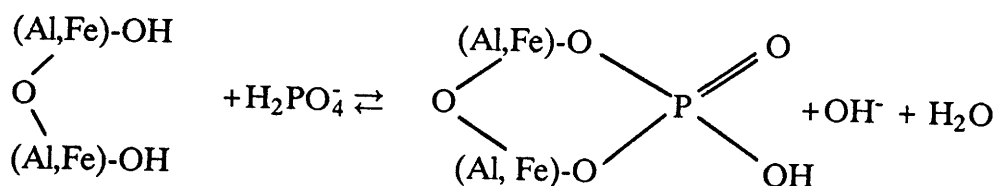
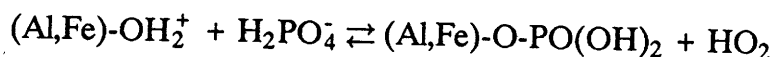
3.3 Myndun oxíðþekjulags á ytra borði bergagna

Vatnaðar ál- og ferríjónir hafa tilhneigingu til að mynda fjölliður þar sem bindingurinn milli súrefnisatómanna og málmjónanna er bæði af samgildum (covalent) og rafrænum (electrostatic) toga. Áttflötungurinn losar sig við prótónur og myndar útfall tvíliða (dimer) sem hafa gula litaráferð. Með tímanum myndast fjölliður (polymer), hlutfallið milli OH^- og Fe_3^+ eykst og skipan áttflötunganna þéttist. Við það breytist litur útfellingarinnar í dökkbrúnan lit. Götítt (FeOOH) er dæmi um slíkt mynd samband, en sú steind ásamt gibbsítti $\text{Al}(\text{OH})_3$ hefur mikið verið notuð til að líkja eftir yfirborði veðraðra bergagna. Slík sambönd er auðvelt að búa til á rannsóknarstofu.

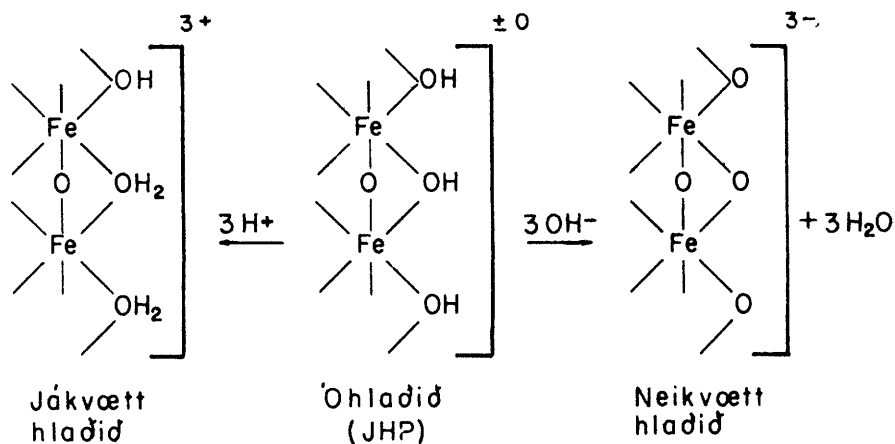
4. BINDING FOSFATS

4.1 Sérhæfð og ósérhæfð binding anjóna við járn- og áloxíð

Binding fosfatanjóna við kompleksambönd áls og járns annars vegar og vatnssameinda hins vegar fer fram á sérhæfðan hátt. Sérhæfð binding (specific adsorption) byggist á því að anjónir fosfatsýrunnar víkja vatnssameindunum úr sæti og taka sér stöðu þeirra, s.k. tengihópaskipti eiga sér stað (ligand exchange).



Ósérhæfð binding byggist aftur á móti á því að vatnskomplexið bindur anjónir við sig, vegna jákvæðrar yfirborðshleðslu sinnar sem myndast í súrri lausn, með því að prótónur tengjast súrefnisatómum vatnssameindanna, en neikvæð hleðsla þeirra nægir ekki til að upphefja jákvæða hleðslu prótónanna og miðatómsins. NO_3^- og Cl^- eru dæmi um anjónir sem bindast með þessum hætti. Við ákveðið sýrustig gættir neikvæðu og jákvæðu hleðslunnar til jafns og er það sýrustig (pH) kallað jafnhleðslupunktur, JHP kompleksins (isoelectric point, IEP). Sjá mynd 5.



62.12.1567

MYND 5. Þrjú stig jónhleðslu hjá Fe-vatnskomplexum.

4.2 Binding fosfats við breytilegt sýrustig

Það sem einkennir sérhæfða bindingu ortofosfatsýrunnar sem og fjölda annarra anjóna veikra sýra eins og H_4SiO_4 , $HSiO_3$, H_2BO_3 og H_2CO_3 er að hún er breytileg eftir sýrustigi lausnarinnar. Binding anjónarinnar er tengd klofningsfasta sýrunnar (K), á þann hátt að mest binst af henni þegar $pH = pK$. Með skírskotun til Henderson-Hasselbalch jöfnunnar:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]};$$

en hún er afleiða hinnar almennu jöfnu fyrir klofningsfasta sýru:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]};$$

Jöfnuna má umrita á eftirfarandi hátt:

$$H = K \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]};$$

$$-\log H^+ = -\log K - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]};$$

Ef pH er sett í staðinn fyrir $-\log H$ og pK í staðinn fyrir $-\log K$ lítur jafnan þannig út:

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

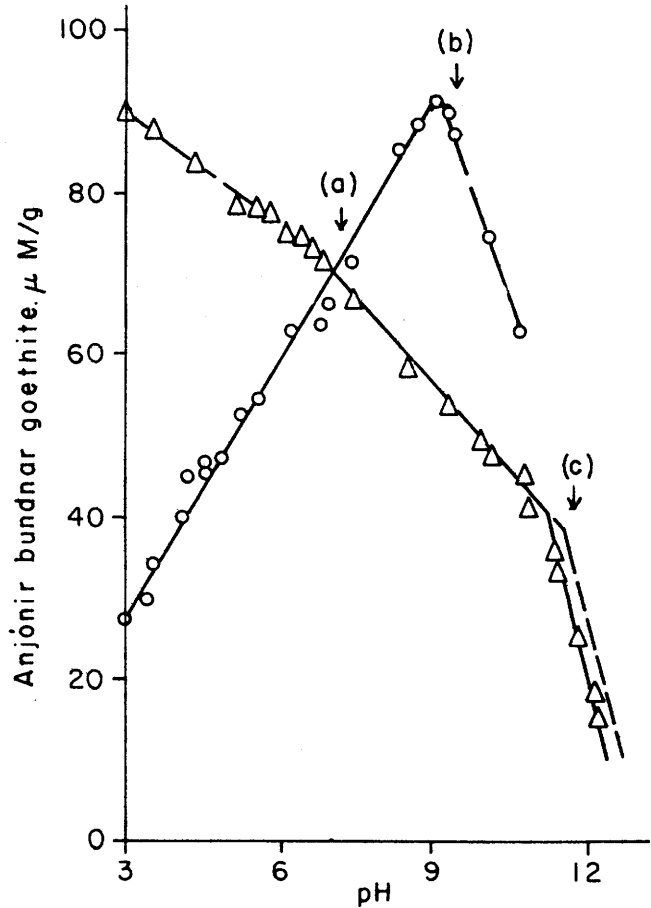
Sé formerkjum breytt, þá er niðurstaðan Henderson-Hasselbalch jafnan. Gefur þetta sambengi milli pK og pH til kynna að hámarksbinding eigi sér stað þegar virkni klof-
inna og óklofina sýrusameinda er sú sama sem sést á eftirfarandi:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK} + \log 1,0 \\ \text{pH} &= \text{pK} + 0 \\ \text{pH} &= \text{pK}. \end{aligned}$$

Hingston o. fl. (1967) rannsökuðu bindingu nokkurra anjóna ýmissa veikra sýra og fundu þeir mjög góða samsvörun milli pK og pH. Binding anjónanna er einkum háð klofningi sýrunnar en ekki jafnhleðslupunkti oxíðanna. Hún hefur aftur á móti áhrif á JHP þeirra á þann hátt, að hann hliðrast að lægra pH gildi sem bendir til þess að yfir-
borðið verði neikvæðara við bindinguna.

Þetta sambengi milli pH og pK hefur verið skýrt þannig, að hagstæðust skilyrði séu fyrir sérhæfðri bindingu anjóna þegar prótónuþegar eru til staðar í lausninni og yfir-
borð oxíðsins getur hindrunarlítið hlotið neikvæðari hleðslu (Hingston o. fl. 1967). Ef bornar eru saman anjónir kísilsýrunnar ($\text{pK}_1 = 9,66$; $\text{pK}_2 = 11,70$; $\text{pK}_3 = 12,00$) og fosfat-
sýrunnar ($\text{pK}_1 = 2,12$; $\text{pK}_2 = 7,21$; $\text{pK}_3 = 12,67$) þá á hámarks binding anjónar fyrsta
klofningsstigs kísilsýrunnar sér stað kringum pH 9,6 (sjá mynd 6).

Binding fosfatsýrunnar minnkar hinsvegar eftir því sem pH hækkar. Kísilsýran hegðar sér sem einprótísk (monoprotic) sýra en fosfórsýran sem fleirprótísk (polyprotic) sýra á því pH-bili sem er að finna í náttúrulegu vatni. HPO_4^{2-} og H_2PO_4^- geta bæði þegið prótónur og gefið þær frá sér, en mismunandi binding þeirra felst í því að HPO_4^{2-} veldur meiri aukningu neikvæðrar hleðslu á yfirborði oxíðsins en H_2PO_4^- og bindst því í minna mæli með hækkandi pH (Kafkafi og Bar Yosef 1969, ekki séð).



62.II.1329

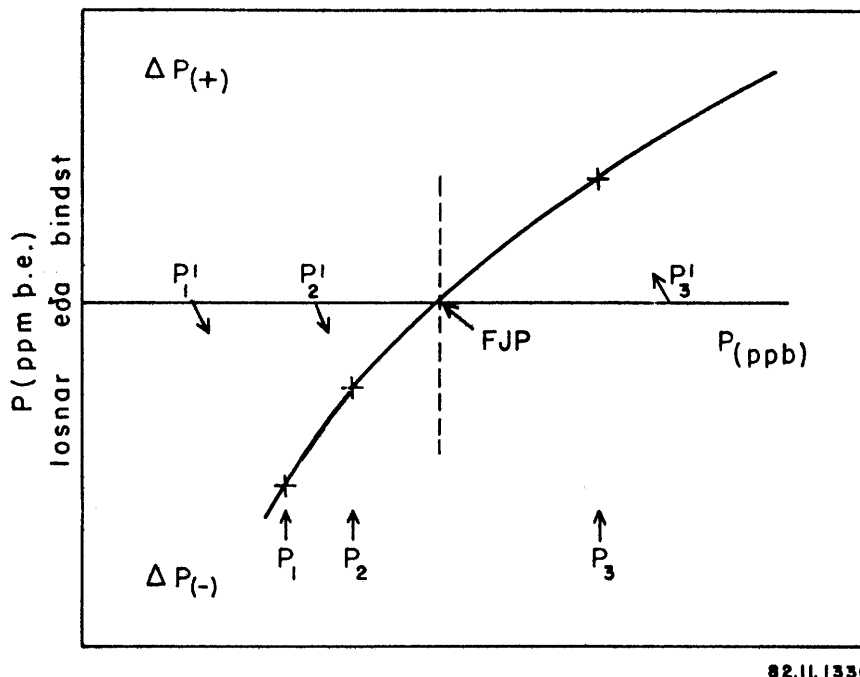
MYND 6. Hámarksbinding kísil- og ortofosfatsýru gagnvart goetíti við breytilegt pH við 20°C í 0,1 molar natríum klóríði: O, kísilsýra; Δ, ortofosfatsýra; (a) H_3PO_4 , pK_2 ; (b) H_4SiO_4 , pK_1 ; (c) H_3PO_4 , pK_3 (Hingston o. fl. 1968)

4.3 Fosfatjafnvægisstyrkur (FJS)

Í grófum dráttum má lýsa því hvernig fosfór binst eða losnar þegar bergmylsna kemst í snertingu við vatn við náttúrulegar aðstæður, með hinu einfalda bindilögmáli Langmuirs er varðar efnahvarf gastegunda við yfirborð fastra efna (monolayer chemisorption). Því má lýsa í stuttu máli á þann veg, að hraði uppgufunarinnar er í réttu hlutfalli við það yfirborð sem er þakið gasmólikúlum $k_1\theta$, þar sem k_1 er margföldunarfasti. Hraði útfellingarinnar er hins vegar í réttu hlutfalli við þrýsting gastegundarinnar P, þ.e. fjölda árekstra á milli gasmólikúlanna og þess hluta yfirborðsins sem ekki er þakinn, $1-\theta$. Jafnvægisástandi má þá lýsa með eftirfarandi:

$$k_1\theta = k_2P(1-\theta)$$

þar sem k_2 er margföldunarfasti. Hvað snertir bindingu fosfats við bergagnir í vatnslausn, þá er fosfórstyrkurinn hliðstæður P (P = þrýstingur) og θ bindistöðum á yfirborði bergagnanna. Með einfaldri aðferð er hægt að finna nálgun við þann fosfórstyrk sem ríkir þegar jafnvægisástandi er náð. Þessi einfalda aðferð felst í því að útbúa staðlaðar fosfatlausnir P_1' , P_2' , P_3' og hrista í þeim aursýni í ákveðinn tíma og mæla P -styrkinn í lausnunum P_1 , P_2 , P_3 að honum liðnum og skrá styrkinn á línurit sem fall af upphafsstyrknum.



82.11.1330

MYND 7. Graf er sýnir fosfatjafnvægisstyrk (FJS). Hann má finna með því að láta sýnin komast í jafnvægi við lausnir með mismunandi upphafsstyrk fosfats P_1' , P_2' , P_3' . Eftir að jafnvægi er náð, sýnir skurðpunktur grafsins við x-ásinn, fosfatjafnvægisstyrk (Taylor og Kunishi 1971).

Skurðpunktur grafsins við x-ásinn gefur til kynna FJS (sjá mynd 7). Endanlegt jafnvægi næst þó ekki nema á mjög löngum tíma, sé honum nokkurn tíma náð. Venja er að miða þennan fosfatjafnvægisstyrk (FJS) við um 20 klst.

Samkvæmt athugunum Caritt og Goodal (1954), Barrow og Shaw (1975) og White og Taylor (1977) er fosfórbindingin innvermið ferli (endothermic reaction) þannig að jákvæð fylgni er milli hita og bindingar. Til að draga úr óvissuþætti af völdum hitabreytinga meðan á meðhöndlun sýnisins stendur, er æskilegt að hitastig sé nærri því sem raunhæft má teljast. Sé hins vegar markmið athugananna að veita svör við þeirri spurningu hvort fosfatjafnvægisstyrkurinn sé ofan eða neðan við þann styrk sem almennt ríkir í hreinu ferskvatni og niðurstaðan er sú að FJS liggur ofan við þau mörk, má segja að óvissan hái lítið markmiði þeirra.

5. ATHUGUN Á FOSFÓRBINDINGU JÖKULAURS OG MULINNA BERGSÝNA

5.1 Efniviður og aðferðir

Nokkur sýni bergefnis voru athuguð með tilliti til fosfórbindingar við breytilegt sýrustig annars vegar og hækkandi fosfórstyrk hins vegar:

K-1568, veðrað bergefni (fokjarðvegur) sem einkenndist mjög af dökkbrúnum járnoxíðum á ytra borði;

K-1565, palagonitiserað gler;

K-1563, sandur sem tekinn var úr nýmyndaðri eyri við Tungnaá.

Sýnin voru möluð og voru kornastærðir $< 20 \mu\text{m}$ skildar frá við votsiktun og þær notaðar við athuganirnar. Dúaláusnirnar (buffersolutions) voru búnar til samkvæmt forskrift sem gefin er upp í Handbook of Chemistry and Physics, Weast 58. útg. Sett var 0,1 g af hverju sýni í 50 ml lausn af 1,86 ppm P annars vegar og lausnum sem voru af breytilegum styrk hins vegar (18,6, 37,2, 55,8, 74,4, 148,8, 297,6, 595,2 og 892,8 $\mu\text{g}/\text{l}$ + smávægilegt magn fosfórs sem var í kranavatninu sem notað var í lausnina). Sýnin voru hrist í 100 ml skilvinduglögum úr plasti fram og aftur í hristara í um 18 klst. við stofuhita. Það var síðan skilið í skilvindu við 2400 snún./mín. í um 20 mín. og hluti af því tekið til greiningar.

Einnig var athugað hve mikið sýnin bundu af fosfór fyrir og eftir "citrat-dithionite-bicarbonat" (CDB) meðhöndlun. Sú meðhöndlun byggir á því að dithionitjónin $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ afoxar "ferri"-jónirnar yfir á "ferro" ástand sem leiðir til upplausnar járnsins. Cítrat-jónin fyrirbyggir að þær falli út sem FeS þar sem hún myndar sterkt komplex með járninu við pH 7,3.

Svipuðum aðferðum var beitt til að kanna bindieiginleika og fosfatjafnvægispunkt jökulaurs. Sýni til þeirra athugana voru tekin úr jökulám víðsvegar um landið sumrin 1982 og 1983. Taka sýna og varðveisla þeirra fór fram á þann hátt að sýnin voru tekin með handsýnataka sem notaður er við töku aurburðarsýna. Hluti þeirra var síaður gegnum $0,40 \mu\text{m}$ "Nucleopore"-síu og varðveittur til greiningar á náttúrulegum P-styrk. Til athugunar á P-bindingu voru teknir 2 x 200 ml af ósíuðu sýni og blandað við það þekktu magni af fosfór þannig að styrkur lausnanna varð um 50 og 150 $\mu\text{g P}/\text{l}$ að viðbættum þeim náttúrulega styrk sem fyrir er í vatninu. Sýnatökuflokkurnar voru hristar rækilega áður en hellt var af þeim 200 ml, og þannig leitast við að fá sem dæmigerðustu kornastærðasamsetningu í sýninu. Við sýnið var síðan bætt 3 dropum af toluene til að koma í veg fyrir örverugróður. Sýnin hristust í bílnum sem notaður var til ferðarinnar á milli sýnatökustaða, en voru í kyrrstöðu yfir nótt. Að u.þ.b. 24 klst. liðnum voru sýnin síuð og varðveitt á sama stað til loka ferðarinnar. Þá voru þau sett í kælikáp og P-greind að nokkrum dögum liðnum að hætti Murphys og Rileys (1962).

Hluti af hverju jökulgruggsýni var varðveittur ósíaður til greiningar á CDB-útskolanlegu járn (Chang & Jackson 1957, Williams o.fl. 1967, Jackson 1979). Auk þeirra sýna sem tekin voru með handsýnataka voru tekin þrjú sýni, sem nota skyldi til að kanna dúaeiginleika og fosfatjafnvægisstyrk (FJS) þriggja mismunandi kornastærðaflokka

0,020-0,200 mm (mós), 0,020-0,002 mm (mélu) og <0,002 mm (leirs). Korn af mismunandi stærðargráðum voru aðskilin að hætti Jackson's (1979). Af hverju sýni voru teknir 50 ml, sem í voru 0,1 g þurrefni, með pípettu úr aurburðarflöskum sem voru hristar rækilega áður en pípettan var fyllt og settir í 100 ml skilvinduglós úr plasti. Við sýnin var bætt örfáum ml af P-lausn þannig að P-styrkurinn yrði 37,2, 74,4 og 148,8 $\mu\text{g}/\text{l}$ að viðbættum þeim styrk sem fyrir var í jökulvatninu. Til að fá upphafsstyrk núll í einu sýni af hverri sýnaröð, voru sýnin skilin (2500 snú./mín. í 20 mín.), jökulvatninu hellt ofan af og eimað vatn sett í staðinn. Sýnin voru síðan hrist fram og aftur í 18 klst. við stofuhita, skilin og vatnið P-greint.

5.2 Niðurstöður

5.2.1 Fosfórstyrkur í lindum og fallvötnum

Styrkur fosfórs í þeim fallvötnum sem mæld voru reyndist í flestum tilfellum mjög lágur og í mörgum þeirra var hann ekki mælanlegur.

Í lindarvatni reyndist styrkurinn töluvert hærri en gerist í jökulánum eins og vænta mátti. Lind við Hófsvað í Tungnaá sker sig úr öðrum lindum (sjá töflu 1) og bendir það til þess að vatnið hafi streymt langan veg um berggrunninn. Er að ætla að niðurstöður P-greininga úr öðrum lindum gefi raunhæfari hugmynd um fosfórstyrk í lindarvatni, en samkvæmt þeim er hann um 40-70 $\mu\text{g P}/\text{l}$ á þessum slóðum.

Um nokkurn breytileika er að ræða hvað varðar P-styrk í jökulám. Mælingar á vatni úr Jökulsá á Sólheimasandi sem gerðar voru með árs millibili, gáfu áþekkar niðurstöður og nokkru hærri en gerist í öðrum ám. Gæti það átt sér skýringar í hitavirkni sem er til staðar undir Mýrdalsjöklinum og segir til sín m.a. með lykt af brennisteinsvetni við upptök árinna við jökul. Múlakvísl virðist einnig vera hlutfallslega fosfórauðug en hún á einnig upptök sín í Mýrdalsjökli. Jökulsá á Fjöllum og Kreppa skera sig einnig úr hvað þetta varðar og gæti það átt sér skýringar í lindum sem renna í Jökulsá á Fjöllum við Vaðöldu og úr Hvannalindum í Kreppu og víðar ofarlega á vatnasviði þeirra.

Hvað viðvíkur breytingum á styrk fosfórs í jökulám frá upptökum niður á láglandið er ekki um skýra mynd að ræða. Til að svo gæti orðið þyrfti að taka sýni á svipuðum tíma sem allra víðast á vatnasviði viðkomandi vatnsfalls. Mælingar á vatni úr Tungnaá við Jökulheima við jökulrætur gaf eindregna niðurstöðu um lágan P-styrk. Mæling sem gerð var nokkru síðar á sýni teknu við Bjallavað, gaf mun hærri styrk, enda hefur fosfórauðugt lindarvatn bæst í ána, t.d. eins og við Hófsvað.

Styrkur fosfórs í Þjórsá við Svartá og Sóleyjarhöfða er allhár og er nærtækt að skýra hann með tilvist hinna mörgu linda sem renna í bergvatnaskvíslarnar sem að hluta mynda upphaf Þjórsár. Meðaltal þriggja mælinga á vatni sem tekið var á þessum slóðum gaf niðurstöðuna 17,4 $\mu\text{g P}/\text{l}$. Árni Hjartarson (1981) hefur áætlað hlutdeild lindarvatnsins í heildarrennsli Þjórsár við Norðlingaöldu um 16,5% sem þýðir um 6-falda þynningu lindarvatnsins. Sé reiknað með að sá P-styrkur sem er ofan við 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ (7,4 $\mu\text{g}/\text{l}$) megi rekja til lindarvatnsins, ætti upprunalegur styrkur þess að vera um 44,4 $\mu\text{g}/\text{l}$ og er sú niðurstaða í samræmi við áætlaðan styrk.

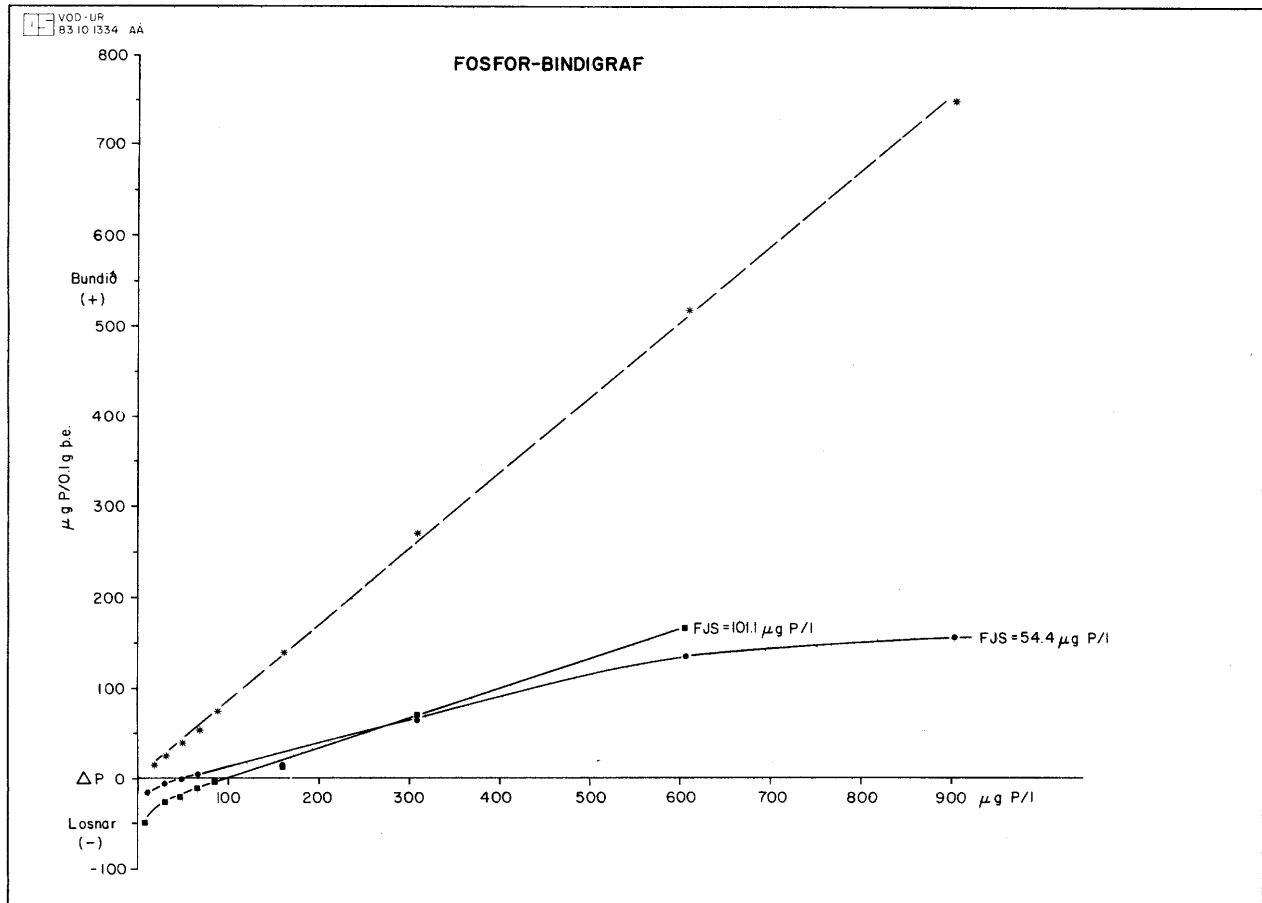
TAFLA 1. Fosfórstyrkur í vatnssýnum sem tekin voru úr jökulám, lindum við Tungnaá og á m með gruggi af öðrum toga en jökulaur

Dagsetn.sýnat.	Vatnsfall	$\mu\text{g P/l}$
12.08.81	Lind v. Hófsvað	120.5
13.08.81	Lænufellslind	48.6
-	Krókslón	16.5
-	Tungnaá í Jökulheimum	* e.m.
11.08.81	Lindir í Faxasundum	41.4
-	-	41.9
-	-	46.9
-	-	52.9
-	-	68.3
23.07.82	Fúlakvísl	e.m.
24.07.82	Blanda á Kili	14.5
-	Gilsá	e.m.
-	Blanda v. Löngumýri	e.m.
25.07.82	A-Jökulsá v. Merkigil	e.m.
27.07.82	- v. Austurbug	e.m.
29.07.82	Jök. á Fjöllum við Kreppuós	20.6
-	Jök. á Fjöllum í Axarfirði	28.9
-	Kreppa	22.4
30.07.82	Jök. á Dal v. Brú	13.2
-	Jök. í Fljótsdal	e.m.
14.06.82	Múlakvísl ofan Selfjalls	31.7
-	Jökulsá á Sólheimasandi	36.1
15.06.82	Markarfljót v. Þórólfsfell	e.m.
-	Rauðilækur ofan v. Þjóðveg	e.m.
-	Þjórsá v. brúna	e.m.
25.05.83	Kolgríma	e.m..
-	Skeiðará	e.m.
-	Súla	20.1
-	Skaftafellsá	10.1
30.05.83	Jökulsá á Sólheimasandi	35.3
22.07.83	Þjórsá v. Sóleyjarhöfða	15.3
-	-	18.3
23.07.83	Tungnaá v. Bjallavað	28.0
30.08.83	Þjórsá v. Svartá	18.5

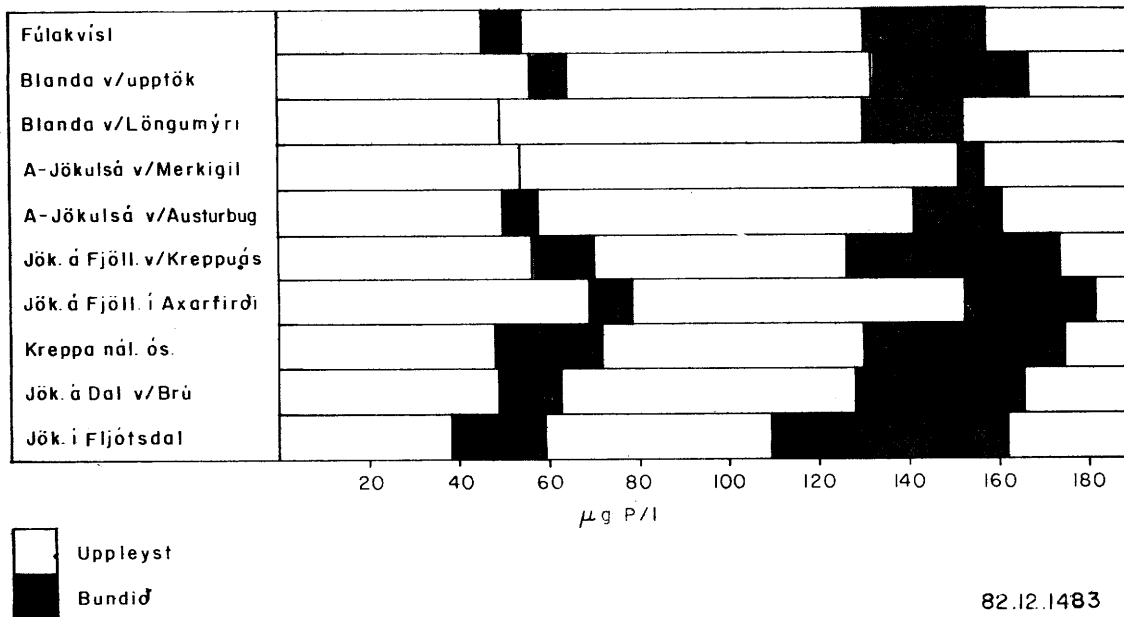
* e.m. = < 10 $\mu\text{g P/l}$

5.2.2 Fosfórbinding við hækkandi P-styrk

Hin muldu bergsýni binda fosfór í mismiklum mæli, og er það einkum K-1568 (veðrað bergefni; fokjarðvegur) sem sker sig úr (sjá mynd 8). Það sýni gefur ekki frá sér fosfór í lausn með meira en $18,6 \mu\text{g P/l}$ og bindur um 85% af fosfórnum í öllum lausnunum. Hin efnin (palagonitiserað gler (K-1565) og set úr eyri við Tungnaá (K-1563)) gefa frá sér fosfór, þegar P-styrkurinn í lausninni er minni en $101 \mu\text{g P/l}$ og $54,4 \mu\text{g P/l}$.



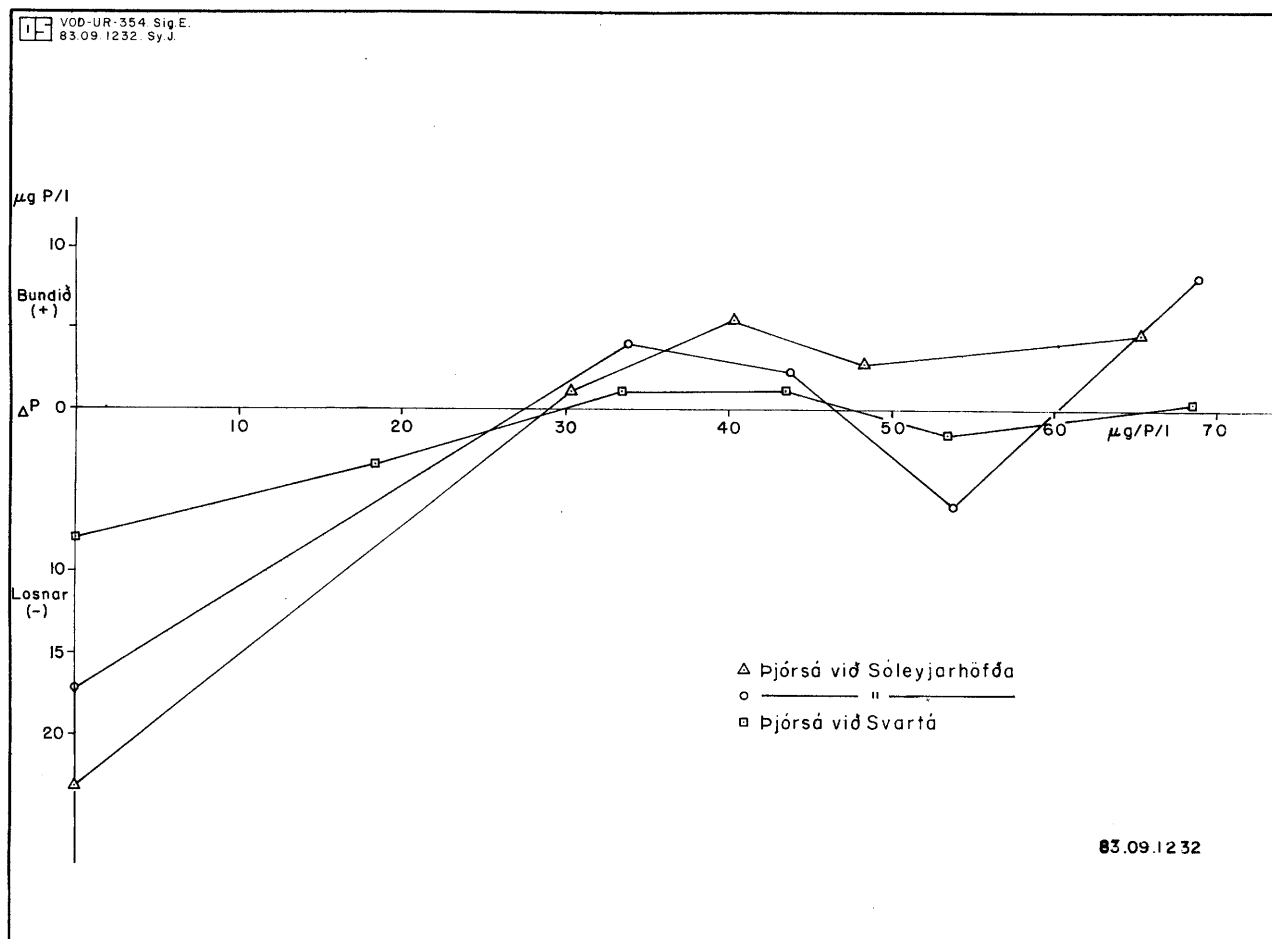
MYND 8. Fosfór-bindigraf fyrir K-1568 (*), K-1565 (■) og K-1563 (●).



MYND 9. Skipting fosfórs í bundið og uppleyst ástand þegar honum hefur verið bætt í sýnið (49,6 µg/l, 152,5 µg/l).

Allnokkur munur er á jafnvægisstyrk þessara tveggja sýna. Lægri styrkurinn 54,4 µg P/l sem mældist fyrir bergefni sem að uppruna er jökulaur úr Tungnaá, virðist sambærilegur við niðurstöður mælinga á fosfórbindingu jökulaur úr jökulám á Norðurlandi sumarið 1982 (sjá mynd 9).

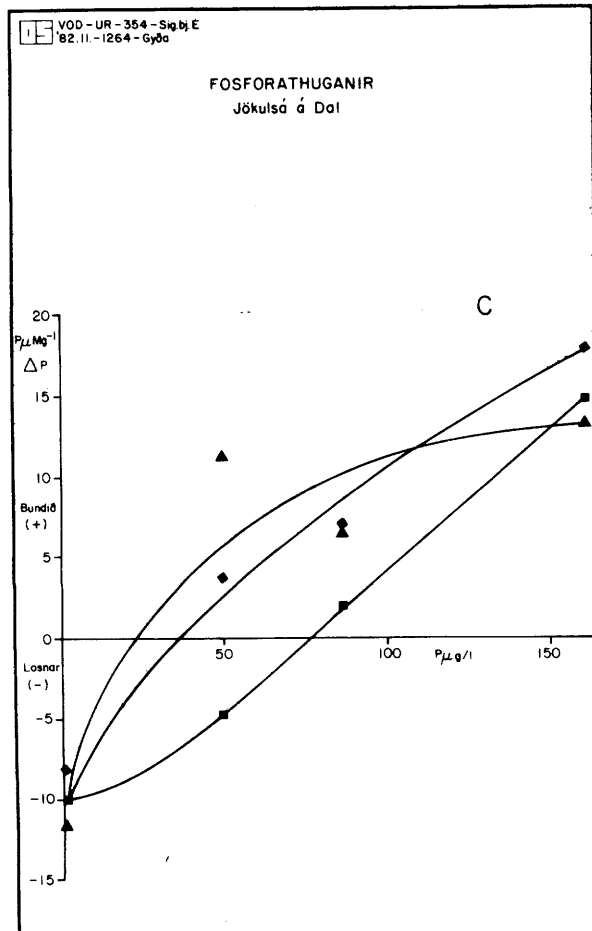
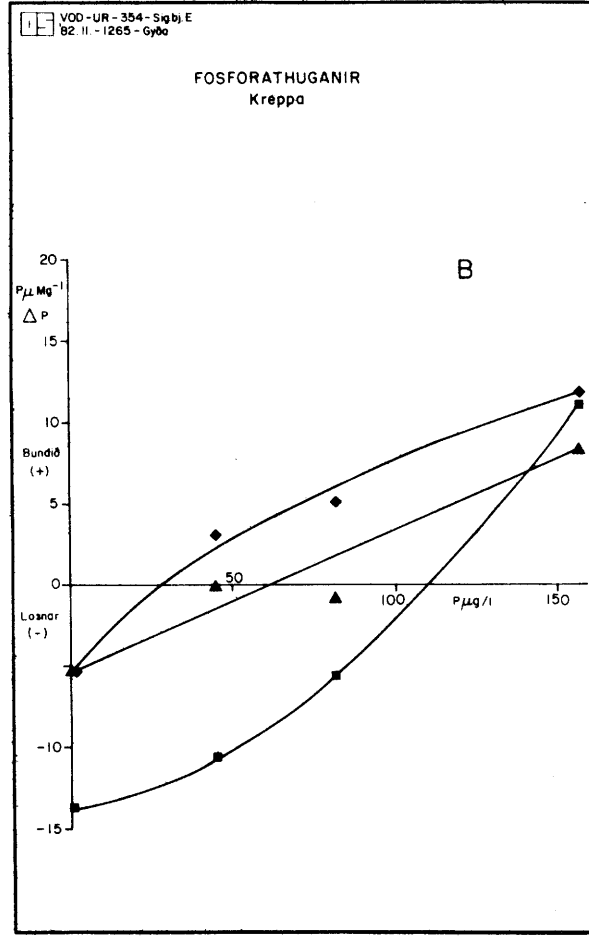
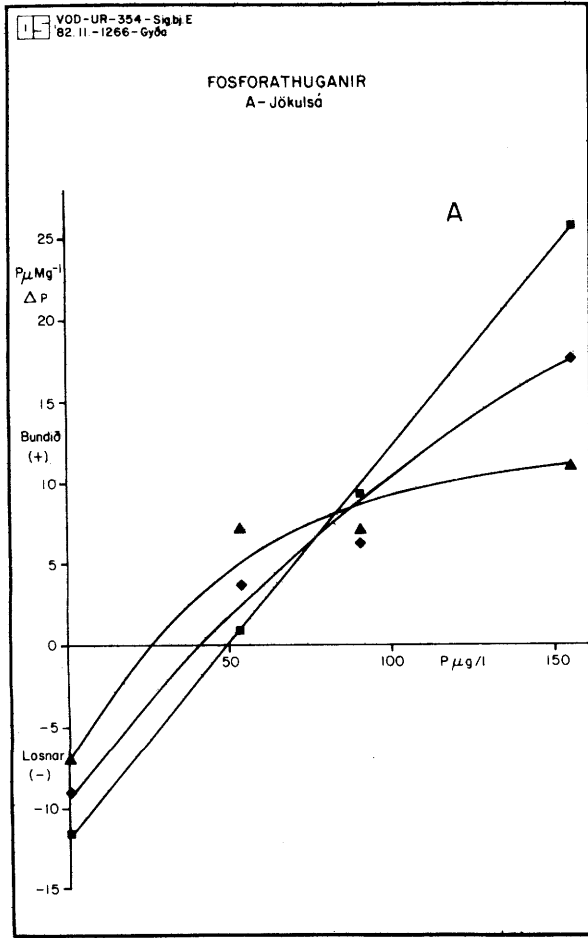
Þær gefa til kynna að jafnvægisstyrkur aurs úr Blöndu við Löngumýri og A-Jökulsá við Merkið sé ofan við 50-55 µg P/l en í öðrum tilvikum er hann neðan við þau mörk. Ekki er unnt að staðsetja FJS frekar út frá þessum niðurstöðum. Að öðru leiti má um þessar mælingar segja að samræmið er gott á milli P-bindingar við mismunandi upphafsstyrk og gefur það til kynna að um marktækar mælingar sé að ræða.



MYND 10. Fosfórbinding jökulaurs í Þjórsá við Svartá og Sóleypjarhöfða.

Mælingar voru gerðar á P-bindingu aurs úr Þjórsá í tvígang sumarið 1983 og var þá leitast við að finna jafnvægisstyrkinn nákvæmar en áður með því að nota fleiri og veikari staðla en fyrr. Niðurstöður þeirra mælinga getur að líta á mynd 10. Samræmi er á milli niðurstaðanna hvað jafnvægispunktinn snertir, en hann er í kringum 30 μg P/l.

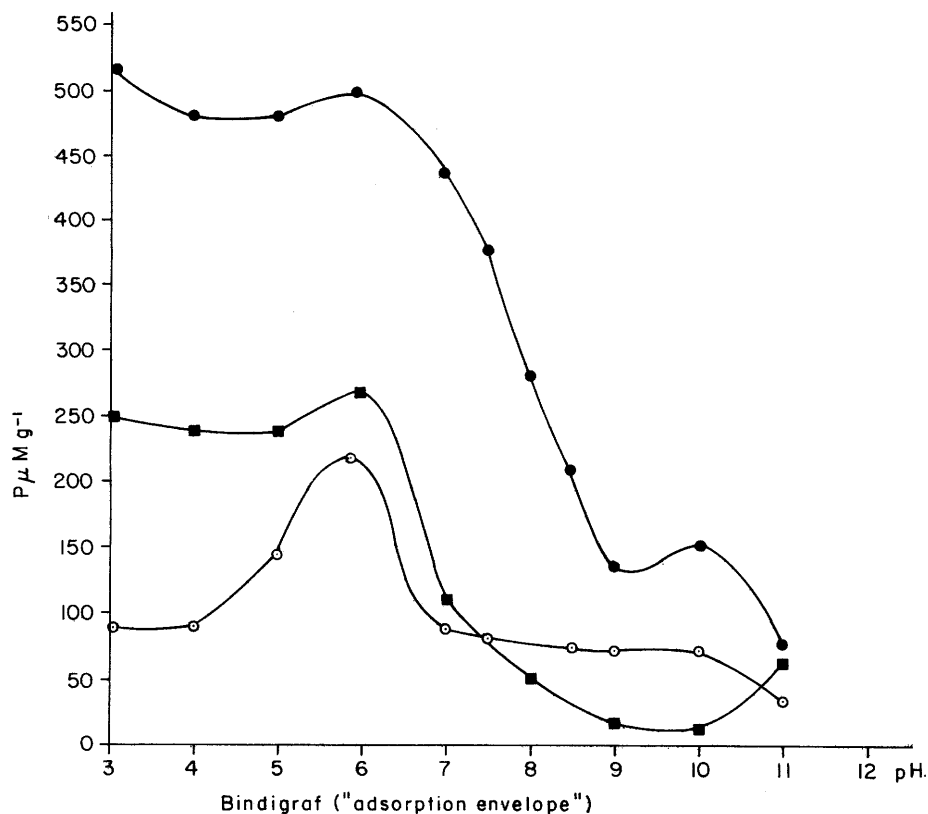
Athuganir á FJS aurs í mismunandi kornastærðarflokkum, mós (0,020-0,200 mm), mélu (0,020-0,002) og leirs (<0,002 mm) úr þremur ám norðan- og austanlands (sjá mynd 11), gáfu niðurstöður í svipuðum dúr og lýst er hér að framan hvað snertir móinn og méluna. Niðurstöður þessara athugana eru ekki skýrar varðandi þá spurningu hvort aukinn snertiflötur vatns og bergefnis á þyngdareiningu auki útleysingu í samanburði við bindingu. Leirkorna flokkurinn sker sig þó úr að því leyti að binding fosfórs til fínustu kornanna bendir til þess að P-útleysing aukist - FJS hækki með minnkandi kornastærð. Sé litið á framangreindar niðurstöður í heild sinni má ætla með nokkurri vissu að fosfórjafnvægisstyrkur jökulaurs sé á bilinu 30-50 μg P/l.



MYND 11.
Binding fosfórs við mis-
munandi kornastærðir
aurs úr A-Jökulsá, Kreppu
og Jökulsá í Fljótsdal.
(▲) mór (0,020-0,200),
(◆) méla (0,002-0,020)
og (■) leir (<0,002).

5.2.3 Fosfórbinding við breytilegt pH

Niðurstöður athugana á bindingu við mismunandi sýrustig getur að líta á mynd 12. Þær sýna ótvíræða hliðstæðu við niðurstöður Hingstons o. fl. 1967.



MYND 12. Binding fosfórs gagnvart þremur sýnum af mismunandi veðrunarstigum við breytilegt pH. K-1568, fokjarðvegur (●); K-1565, ummyndað gler (■); K-1563, vatnsborið set (○).

Hvörf eiga sér stað á bindigráfinu á bilinu pH 6-7 fyrir öll sýnin, en bindingin er nokkuð mismunandi við hærra sýrustig (sjá mynd 8). Sem hugsanlega skýringu á því hvers vegna K-1563 bindur minna af fosfór en K-1568 við þessar aðstæður má nefna, að í súrri lausn á sér stað meiri útleysing fosfórs úr bergi sem orðið hefur fyrir takmarkaðri veðrun en verulega veðruðu bergefni.

5.2.4 Tengsl fosfórbindingar við CDB-útskolanlegt járn

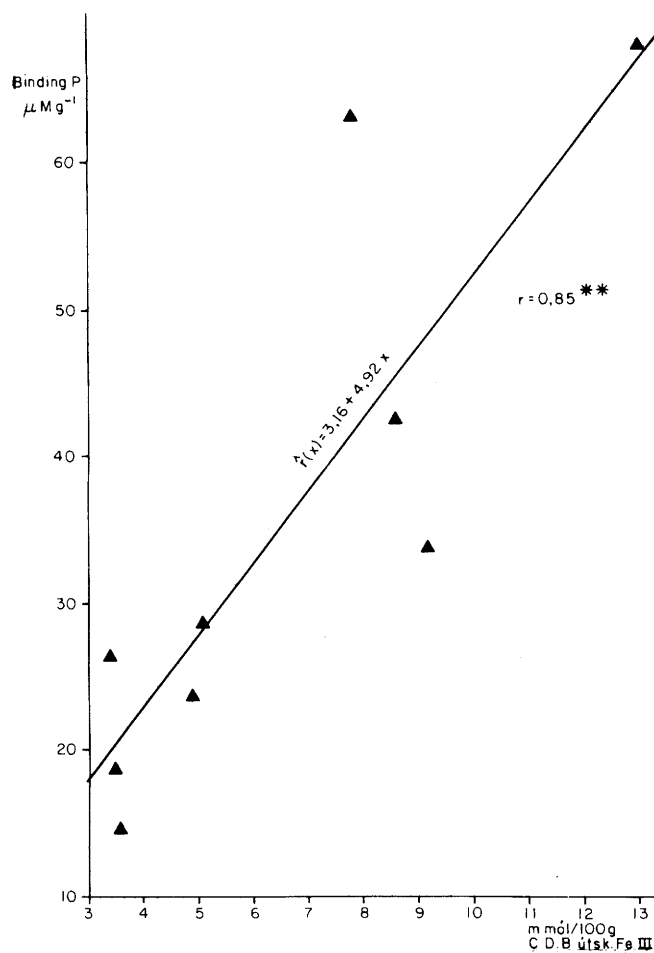
Athuganir á tengslum fosfórbindingar og CDB-útskolanlegs Fe gáfu nokkuð skýrar niðurstöður. Í töflu 2 getur að líta tölur um bindingu tveggja bergsýna, K-1568 og K-1565 sem áður er lýst. Eftir CDB-meðhöndlunina þverr hæfileiki sýnanna að öllu eða verulegu leyti til að binda fosfór. Verulegt magn Fe mældist í skollausninni einkum er varðar K-1568.

TAFLA 2. Bindihæfni mulins bergefnis <20 μm gagnvart fosfór fyrir og eftir "citrat-dithionite-bicarbonat" meðhöndlun og magn Fe í skollausninni.

Sýni	Fosfórbinding		Járn í C.D.B. -lausn mmol/100 g
	ómeðhöndlað	C.D.B. meðh. --- % ---	
K-1565	24,7	* e.m.	3,5
K-1568	72,4	2,0	14,4

* e.m. ekki mælanlegt

Ennfremur virtist allgott sambengi á milli P-bindingar aurs úr ám á Norður- og Austurlandi þar sem hærra styrkurinn á í hlut (sjá mynd 9) og CDB-útskolanlegs Fe úr aurnum (sjá mynd 13).



MYND 13. Línuleg fylgni milli CDB-útskolanlegs járns og P-bindingu aursýna sem tekin voru úr jökulám sem nefnd eru á mynd 9.

6. ÁLYKTANIR

Svo sem getið er í inngangi hafa rannsóknirnar tekið mið af því, hvaða áhrif það hefur á fosfórframburð jökuláa að fella megnið af jökulaurnum í lónum virkjana. Þá er við það miðað að jökulaurinn gæti fellt með sér fosfat sem annars bærst til sjávar og nýttist þar til frumframleiðslu þörunga. Ef eingöngu væri um útskolun að ræða, væri nærtækast að beina athyglinni að útskolun í sjó. En þar sem grunur lék á að um bindingu fosfats við auragnir gæti verið að ræða, beindist athugunin að því hvernig háttað væri sambandi bindingar og útskolunar við mismunandi styrk fosfats í vatni.

Frumuppspretta fosfórsins er úr frumsteindinni apatít og leysist fosfatjónin PO_4^{3-} úr henni við efnaveðrun. Hluti fosfórsins binst aurögnum með því að fosfatjónirnar mynda kompleksamband við ál- og ferríjónir á yfirborði agnanna við tengihópaskipti (ligand exchange) eins og lýst er hér að framan. Mikilvægi oxaðs járnns í þessu tilliti staðfestist í tilraunum með P-bindingu gagnvart bergefnum af mismunandi veðrunarstigum. Veðraður fokjaróvegur (K-1568), ryðbrúnn að lit batt mjög mikið fosfat borið saman við sýni sem tekin voru á aurum Tungnaár í Jökulheimum (K-1563) og móberg (K-1565) sem tekið var úr móbergshæð þar skammt frá en oxunarveðrun var mun skemur á veg komin í þeim sýnum. Annað sýnið, K-1565, batt ekki fosfat fyrr en styrkurinn var um $100 \mu\text{g P/l}$, en hitt, K-1563, batt við um $50 \mu\text{g P/l}$ (sjá mynd 8). Lág fosfatgildi í Rauðalæk við Hellu (tafla 1), þar sem járnútfellingar einkenna farveginn er enn önnur vísbending um þýðingu járnnoxíða fyrir bindingu og losun fosfata. Athuganir staðfestu að bindieiginleikarnir gagnvart fosfati eru tengdir "CDB"-útskolanlegu jární jökulaurnum (sjá töflu 2).

Beinar tilraunir með bindingu fosfats við jökulaur í nokkrum ám á Norður- og Austurlandi sýndu að binding á sér stað þegar styrkur fosfórs í lausninni er a.m.k. $50 \mu\text{g/l}$ (mynd 10) og að bindingin eykst með hækkandi styrk í lausninni. Benda þær niðurstöður til þess að fosfór-jafnvægisstyrkurinn sé almennt lægri en um $50 \mu\text{g P/l}$. Endurteknar athuganir á P-bindingu aurs úr Þjórsá við Svartá og Sóleyjarhöfða bentu til þess að FJS væri kringum $30 \mu\text{g P/l}$. Þessar niðurstöður eru í samræmi við það sem hefur fengist við rannsóknir á útflæði $\text{PO}_4\text{-P}$ úr seti við hátt súrefnisinnihald vatns úr mismunandi vötnum (Kamp Nielsen 1974, og nokkrar tilvitnanir þar, og Wisniewski o.fl. 1985). Tilraunir á rannsóknastofu með mismunandi kornastærðir jökulaurs benda til þess, að jafnvægisstyrkur gagnvart finni kornastærðum sé hærri en gagnvart hinum grófari (mynd 12).

Þegar jökulá kemur undan jökli má gera ráð fyrir að styrkur fosfats sé yfirleitt það lágur að hann sé á mörkum þess að vera mælanlegur. Mælingarnar sem liggja til grundvallar voru að vísu fæstar á sýnum við jökuljaðar. Í Tungnaá við Jökulheima reyndist styrkurinn ekki mælanlegur en aftur á móti nokkuð hár í Jökulsá á Sólheimasandi (tafla 1). Yfirleitt má skýra fremur há gildi ($10\text{-}30 \mu\text{g P/l}$) með íblöndun drag- og lindarvatns. Jökulárnar eru yfirleitt orðnar nokkuð blandaðar þessum þáttum þegar dregur að hálendisbrún, þaðan sem þær yrðu virkjaðar. Ekki er ósennilegt að á virkjunarstöðum verði fosfórstyrkurinn orðinn mjög nærri því að tryggja jafnvægi milli útleysingar og bindingar, og því muni aurstöðvunin í lónum virkjana breyta litlu um næringarefnaástand viðkomandi vatnakerfis.

Þau næringarefni sem einna helst ráða framleiðni í vötnum og sjó eru fosfór (P) og nitur (N). Hringrás P er jarðbundinn, en N fremur á yfirborðinu með jafnvægi við andrúmsloftið. Bergvatn sem er upprunnið af gróðursnauðu landi er fremur snautt af N, og í djúpum köldum stöðuvötnum er ástæða til að ætla að framboð á N fremur en P muni takmarka framleiðni. Sú er raunin bæði í Þórisvatni og Þingvallavatni (Hákon Aðalsteinsson 1981, Pétur M. Jónasson og Hákon Aðalsteinsson 1991). Hlutfall N og P er nærri því að vera 1:1 til 1:2 í lindavatni á gróðursnauðu landi, en þörungar taka upp þessi efni í hlutfallinu 1:7. Þessi staðreynd dregur mjög úr þýðingu þess hvað verður um jökulaurbundinn fosfór í jökulskotnum lönnum.

Heildarafrennsli af landinu er um 160×10^{12} l á ári. Ef gert er ráð fyrir að hver lítri innihaldi að jafnaði $30 \mu\text{g PO}_4 - \text{P}$, berast af landi um 500 tonn af uppleystum fosfór til sjávar á ári hverju. Auk þess berast með jökulánum 80 miljónir tonna aurs til sjávar og með honum umtalsvert af auðútskolanlegum fosfór. Niðurstöður mælinga benda til að auðútskolanlegt fosfat sé um $5 \mu\text{M/g}$ aurs miðað við að í jökulám sé fosfat í upplausn nánast ekkert við jökuljaðar (myndir 10 og 11). Hinsvegar bætist stöðugt við vatn af öðrum toga með meira eða minna af uppleystum fosfór, þannig að forsendurnar fyrir því að fosfat leysist út hverfa smám saman.

Ef meta á áhrif þess að dregið er úr framburði fosfórs og þar með hugsanlegri gagnsemi hans fyrir lífríki sjávar, er nauðsynlegt að átta sig á eftirfarandi:

- 1) Hvort afrennsli af landinu hefur áhrif á frumframleiðni á hafsvæðinu umhverfis Ísland.

Það sem berst inn á hið íslenska hafsvæði, eins og það er skilgreint, þ.e. svæðið yfir landgrunninu að 200 m dýptarlínu, er fyrst og fremst Irminger-tunga Golfstraumsins, sem er talin nema um 2 miljónum m^3/s , eða um $60 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{ári}$. Í samanburði við það er afrennsli af landinu hreinir smámunir eða $0,2 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{ári}$. Fosfatinnihald er mjög áþekkt í báðum tilfellum eða um $30 \mu\text{g PO}_4 - \text{P}/\text{l}$.

Þórunn Þórðardóttir (1983) áætla meðalframleiðslu plöntusvifs á umræddu hafsvæði alls um 110 miljónir tonna þurrvigt á ári. Ef litið er til dreifingar frumframleiðslu umhverfis Ísland kemur í ljós að hún er fyrst og fremst tengd megin straumakerfinu. Það þarf ekki að koma á óvart, þar sem inn á hafsvæðið kemur um 300-400 sinnum meira af $\text{PO}_4 - \text{P}$ úr Golfstraumnum en afrennsli landsins.

- 2) Hvort það sem hér er metið sem auðútskolanlegur fosfór í fersku vatni sé það einnig í sjónum.

Algengt er að í hafinu umhverfis Ísland sé $\text{PO}_4 - \text{P}$ um $30 \mu\text{g}/\text{l}$, og gildi hið sama um jafnvægi útskolunar og bindingar og í fersku vatni, er líklegt að útskolun sé mjög hæg í hafinu. Auk þess mun aurinn setjast að mestu til alveg við ströndina og bein áhrif af útskolun $\text{PO}_4 - \text{P}$ því líklega vera fremur staðbundin, séu þau nokkur.

Nitur og fosfór berast inn á íslenska hafsvæðið í svipuðum mæli, þ.e. í hlutfallinu 1:1 eða þar um bil. Af þeim sökum leikur einnig vafi á því hvort það hefur nokkra þýðingu hvort fosfór af landi skilar sér í hringrás í sjónum í sama eða minna mæli eftir að flestar stærri jökulár landsins hafa verið virkjaðar.

Annað mál er að leysingavatn getur stuðlað að lagskiptingu á tilteknum svæðum og þá nýtast einnig næringarsölt þess þörungum vel, þegar aðflutningur þeirra að neðan er takmarkaður (Jón Ólafsson og Unnsteinn Stefánsson, í útgáfu). Við þær aðstæður skiptir væntanlega litlu hvað verður um útskolanlegan fosfór á aurögnum, sem hvort sem er setjast til botns.

Niðurstaða þessara hugleiðinga er sú að mjög sé ólíklegt að það hafi mælanleg áhrif á frumframleiðni á íslenskum hafsvæðum þótt stór hluti af jökulaurframburði sé stöðvaður í lónum virkjana.

7. NIÐURLAG

Ekki verður sagt að þessar rannsóknir hafi leitt til skýrrar eða afdráttarlausrar niðurstöðu um eðli bindingar og losunar fosfórs úr aurögnum, enda eru jökulárnar mismunandi og samhengið allt flókið. Þó er talið að með þeim hafi hringurinn verið þrengdur um viðmiðunarstærðir sem megi ganga út frá til að kasta fram skynsamlegum tilgátum.

Unnsteinn Stefánsson hefur rannsakað nokkuð hvað gerist með aurinn í árósum og þegar til sjávar kemur. Þegar niðurstöður liggja fyrir úr þeim mælingum, kemur í ljós hvort svipað á sér stað í sjónum og ánum. Þá má fá heildstæðara mat á áhrifum jökulaurs á næringarefnaástand sjávar. Því verður hins vegar ósvarað a.m.k. í náinni framtíð hvaða þýðingu afrennslið af landinu hefur fyrir frumframleiðslu á strandsvæðum, og þá hvað breytingar á íburði næringarefna geta haft í för með sér.

ENGLISH SUMMARY

Reservoirs in glacial rivers trap most of the transported silt. The question raised in this research is: What happens to easily soluble phosphate associated with the silt, phosphate which elsewhere could give rise to increased productivity; in the watershed or in the sea?

The silt in Icelandic glacial runoff is primarily volcanic glass, i.e. crossed virginal minerals, whereas on the old continents, the silted runoff is a mixture of more or less weathered minerals and eroded soil often with high content of clay-minerals. The answer to the question raised could therefore not be picked up easily in studies from continental sites. As this study is the first of its kind in this field in Iceland much effort was put in definitions and clarification of the involved processes. In this connection the definition of equilibrium concentration of dissolved phosphate was most important, i.e. the concentration where binding of phosphate is equally probable as its dissolution.

In vitro experiments showed that the equilibrium between binding and solution was clearly below ca. $50 \mu\text{gPO}_4 - \text{P}$, and increased binding was found at higher concentrations of P.

In situ experiments with selected samples indicated that the equilibrium concentration of dissolved P was close to $30 \mu\text{gPO}_4 - \text{P}$. Furthermore, these experiments indicated that the equilibrium concentration was inversely related to the grain size of the silt. Not unexpected the binding capacity was highest in crossed weathered minerals and strongly positively related to the CDP-soluble Fe-fraction.

The equilibrium concentration found is close to the expected concentration of $\text{PO}_4 - \text{P}$ in the glacial silted rivers at appropriate reservoir sites close to the edge of the highland plateau. For that reason only minor trapping of easily soluble P is to be expected. Furthermore, this level of equilibrium concentration is probably high enough to prevent $\text{PO}_4 - \text{P}$ from being reduced to levels where it could limit the primary productivity. In that connection it is important to keep in mind that in the barren inland areas of Iceland nitrogen rather than phosphorus is likely to limit productivity in unaffected natural waters.

HEIMILDASKRÁ

- Árni Hjartarson 1981: *Kvísloveita. Vatnafarsathuganir*. Orkustofnun, ÁH-81/03.
- Árni Hjartarson, Freysteinn Sigurðsson og Þórólfur H. Hafstað 1981: *Vatnabúskapur Austurlands III, lokaskýrsla*. Orkustofnun, OS81006/VOD 04, 198 s.
- Barrow, and Shaw 1975: The slow reactions between soil and anions: 5. Effects of period of prior contact on the desorption of phosphate from soils. *Soil Science*, 119(4): 311-320.
- Carrit, D. E. and Sol Goodal. 1954: Sorption reactions and some ecological implications. *Deep-See Research* 1: 224-243.
- Chang, S.C. and M.L. Jackson 1957: Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84: 133-144.
- Clark, S.P. 1966: *Handbook of Physical constants*, Sydney P. Clark N.Y.. The geological society of America, 587 s.
- Correns, C.W. 1969: *Introduction to Mineralogy*. Springer-Ferlag Berlin.
- Hákon Aðalsteinsson 1980: *Fosfat í og utan á jökulaur; íburður Tungnaár*. Orkustofnun, HA-80103, 19 s.
- Hákon Aðalsteinsson 1991: *Afdrif svífsins í Þórisvatni eftir miðlun og veitu úr Köldukvísl*. Orkustofnun, OS-81025/VOD-11, 55 s.
- Haukur Tómasson 1982: *Áhrif virkjunarframkvæmda á aurburð í Þjórsá*. Orkustofnun, OS81025/VOD 11, 55 s.
- Hingston, F.J. 1968: *Specific adsorption of anions on goethite*. Transact 9th Inter. Congr. Soil Sci. 1.: 669-678.
- Hingston, F.J. 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.* 23. no. 2.: 177-192.
- Hingston, F.J., R.J. Atkinson, A.M. Posner, and J.P. Quirk 1967: Specific adsorption of anions. *Nature* 215:1459-1461.
- Jón Ólafsson og Unnsteinn Stefánsson, 199X: Nutrients and fertility of Icelandic waters. *Rit Fiskideildar*, í prentun.
- Jackson, M.L. 1979: *Soil chemical analysis - advanced course*. Útgefið af höfundi. 895 bls.
- Jørgensen, S.E. 1972: *Vandkemi*. Polyteknisk Forlag, Lyngby. 387 s.
- Kafkafi, and Bar Yosef 1969: *The effect of pH on the adsorption and desorption of silica and phosphate on and from kaolinite*. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo. Heller, L. (útg.) Jerusalem: Israel Univ. Press, 1: 691-696.
- Kamp-Nielsen, L. 1974: Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates. *Arch. Hydrobiol.* 73:218-237.

- Pétur M. Jónasson og Hákon Aðalsteinsson 1991: Production and nutrient supply of phytoplankton in subarctic, dimictic Thingvallavatn, Iceland. *Oikos* 61: í prentun.
- Murphy, J. and J.P. Riley 1962: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27:31-36.
- Stumm, W. and J.J. Morgan 1970: *Aquatic chemistry*. Wiley-Interscience, New York. 583 s.
- Svanur Pálsson og Elsa Vilmundardóttir 1983: *Bergflokkun og eðlismassi aurs*. Orkustofnun, OS-83016/VOD-01.
- Sveinn P. Jakobsson 1979: Outline of the petrology of Iceland. *Jökull* 29: 57-73.
- Taylor, A.W. and H.M. Kunishi 1971: Phosphate equilibria on stream sediment and soil in a watershed draining an agricultural region. *J. Agr. Food. Chem.*, 19(5): 827-831.
- Yariv, S. and H. Cross 1979: *Geochemistry of colloid systems*. Springer-Verlag. Berlin, 450 s.
- White, R.E. and A.W. Taylor 1977: Reactions of soluble phosphate with acid soils. The interpretation of adsorption-desorption isotherms. *J. Soil Sci.* 28: 314-328.
- Williams, J.H.D., J.K. Syers and T.W. Walker 1967: Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31(6): 736-739.
- Wisniewski, R.J. and M. Planter 1984: Exchange of phosphorus across sediment water interface (with special attention to the influence of biotic factors) in several lakes of different trophic status. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22:3345-3349.
- Þórunn Þórðardóttir 1983: Framleiðni þörungasvifsins í sjónum við Ísland. *Rit Landverndar* 5:33-42.

RITASKRÁ

- Aguilera, N.H. and M.L. Jackson 1953: Iron oxide Removal from soil and clays. *Soil Sci. Proc.*: 359-364.
- Aomine, S. and K. Wada 1962: Differential Weathering of volcanic ash and pumice, resulting in formation of hydrated halloysite. *Am. Mineral.* 47: 1024-1048.
- Burns, P.A. and M. Salomon 1969: *Phosphate adsorption by kaolin in saline environments*. Proceedings of the National Shellfisheries Association 59: 121-125.
- Cloos, P.A. o.fl. 1968: *Allophane-like synthetic silico-aluminas. Phosphate adsorption and availability*. Trans. 9th Inter. Congr. Soil Sci., II: 733-742.
- Carrit, D.E. and Sol Goodal 1954: Sorption reactions and some ecological implications. *Deep-Sea Research* 1: 224-243.
- Fieldes, M. 1960: Mechanisms of ion adsorption by inorganic soil colloids. *N.A.J. Sci.* 3: 563-579.
- Gorbunov, N.I. o.fl. 1961: Methods of determining non-silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Soc. Soil Sci.* 11: 1252-1259.
- Green, D.B., T.J. Logan and N.E. Smeck 1978: Phosphate adsorption-desorption characteristics of suspended sediments in the Maumee River Basin of Ohio. *J. Environ. Qual.* 7: 208-212.
- Harter, R.D. 1968: Adsorption of phosphorus by lake sediment. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32: 514-518.
- Kuo, S. and E.G. Lotse 1972: Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-Kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36.: 725-729.
- Mayer, L.M. and S.P. Gloss 1980: Buffering of silica and phosphate in a turbid river. *Limnol. Oceanogr.* 25: 12-22.
- McCallister, D.L. and T.J. Logan 1978: Phosphate adsorption-desorption of soils and bottom sediments in the Maumee River Basin of Ohio. *J. Environ. Qual.* 7: 87-92.
- McKeague, J.A. and J.H. Day 1966: Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46: 13-22.
- Mott, C.J.B. 1970: Sorption of anions by soils. *Soc. Chem. Ind. Monograph.* 37: 40-53.
- Olsen, S.R. and F.S. Watanabe 1957: A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir Isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21: 144-149.
- Obihara, C.H. and E.W. Russell 1972: Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. *J. Soil Sci.* 23: 105-117.
- Parfitt, R.L. o.fl. 1975: The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39: 837-841.

- Parks, G.A. 1967: Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. *Adv. in Chem. Series* 67: 121-160.
- Pomeroy, L.R., E.E. Smith and C.M. Grant 1965: The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnol. Oceanogr.* 10: 167-172.
- Ryden, J.C., J.K. Syers and R.R. Harris 1973: Phosphorus in runoff and streams. *Adv. Agron.* 25:1-45.
- Smith, J.D. and A.R. Longmore 1980: Behaviour of phosphate in estuarine water. *Nature* 287(9): 532-534.
- Shukla, S.S., J.K. Syers, J.D.H. Williams, D.E. Armstrong and R.F. Harris 1971: Sorption of inorganic Phosphate by lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32(2): 243-249.
- Syers, J.K., R.F. Harris and D.E. Armstrong 1973: Phosphate Chemistry in lake sediments. *J. Environ. Quality* 2: 1-14.
- Syers, J.K. 1967: The significance of apatite inclusions in soil phosphorus studies. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31: 752-756.
- Syers, J.K. 1971: Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.* 112: 267-275.
- Syers, J.K. 1973: Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37: 358-363.
- Talor, A.W. and H.M. Kunishi 1971: Phosphate equilibria on stream sediment and soil in a watershed draining an agricultural region. *J. Agr. Food Chem.* 19: 827-831.
- Weaver, R.M. o.fl. 1968: Determination of silica in citrate-bicarbonate-dithionite extracts of soils. *Soil Soc. Amer. Proc.* 32: 497-501.
- White, R.E. and P.H.T. Beckett 1964: Studies of the phosphate potentials of soils. *Plant and Soils* 20: 1-16.
- White, R.E. and A.W. Taylor 1977: Reactions of soluble phosphate with acid soils. The interpretation of adsorption-desorption isotherms. *J. Soil Sci.* 28: 314-328.
- Williams, J.H.D. 1971: Characterization of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 556-561.