

L. 120514
ANSK 7
180 30

20. Febr.

DANSK INGENIØRFORENING
SPILDEVANDSKOMITEEN

Skrift nr. 12

UNDERSØGELSE AF TIMÅ 1948-53

ET VANDLØB FORURENET VED UDLØB AF
DRÆNINGSVAND FRA ET BRUNKULSBRUD

AF
E. FJERDINGSTAD



TEKNISK FORLAG
KØBENHAVN 1958

UNDERSØGELSE AF TIMÅ

1948-53

E. FJERDINGSTAD, : *Timå. A Stream polluted by the Discharge of Drainage Water from a Lignite pit.* The Sewage Committee of the Institution of Danish Civil Engineers, Publication no. 12. (1958).

In a brief survey mention is made of the chemical processes involved in the formation of the acid pitwater by the oxidation of the iron and sulphur compounds (especially pyrites).

1. An account is given of a large number of physico-chemical analyses from a series of localities in the pit bed and in the stream itself, as well as in a number of smaller tributaries to the stream.
2. Bacteriological investigations have been made concerning the autotrophic ferro-oxidising *Thiobacillus ferrooxydans* and the autotrophic sulphur bacteria *T. thiooxydans* and *T. thioparus*, and it is pointed out that these three bacteria have an accelerating effect on the hydrolysis of the iron and sulphur compounds, partly simultaneously and partly alternately.
3. The extent and range of the pollution of the stream by town sewage are mentioned.
4. A detail account is given of the extent of the precipitation of ochre, and it is pointed out that a distinction may be made between a purely chemical precipitation of iron in some sections of the stream, and a biological iron precipitation in other sections, originating either from the action of the true iron bacteria (*Chlamydomonas* sp.) or from the action of *Thiobacillus ferrooxydans*. A diagram of the stream shows these forms of precipitation.
5. The literature dealing with the combating of pollution by pitwater is gone through, and methods of controlling pitwater pollution in the Timå are proposed.

DANSK INGENIØRFORENING
SPILDEVANDSKOMITEEN

Skrift nr. 12

UNDERSØGELSE AF TIMÅ 1948-53

ET VANDLØB FORURENET VED UDLØB AF
DRÆNINGSVAND FRA ET BRUNKULSBRUD

AF

E. FJERDINGSTAD



TEKNISK FORLAG
KØBENHAVN 1958

I slutningen af 1948 henvendte fuldmægtig E. Fjerdingstad sig til Dansk Ingeniørenes spildevandskomite og oplyste, at han af interesse for sagen havde foretaget nogle undersøgelser i Timå, der løber ud i Stadil fjord og fører afløb fra nogle brunkulslejer, hvor brydningen nu er ophørt, men hvorfra der dog stadig føres skadelige stoffer til åen. Disse forhold havde tidligere givet anledning til katastrofal fiskedød i et ørred-dambrug beliggende ved åen, og i den anledning havde Knud Larsen og Sigurd Olsen i 1947 offentliggjort en omfattende redegørelse for årsagerne til fiskedøden i perioderne fra 1941 til 1947.

Fuldmægtig Fjerdingstad mente nu, at en almindelig undersøgelse af de kemiske og bakteriologiske forhold, der stod i forbindelse med en sådan forurening af en recipient med minevand, ville være af almen interesse, og han forespurgte derfor, om spildevandskomiteen ville støtte et sådant arbejde.

På grund af komiteens økonomiske forhold på daværende tidspunkt kunne der kun blive tale om mindre tilskud samt udsigt til, at afhandlingen ville kunne udgives på komiteens bekostning, og når arbejdet nu har kunnet gennemføres, skyldes det hjælp og støtte fra mange forskellige sider, som det fremgår af fuldmægtig Fjerdingstads følgende bemærkninger.

Spildevandskomiteen takker også disse forskellige institutioner og personer, hvis hjælp har muliggjort at nærværende afhandling kan fremkomme som:

spildevandskomiteens skrift nr. 12.

Driftsundersøgelsesudvalgets medlemmer er:

professor, dr. techn. K. ERIK JENSEN (udvalgets formand fra
1. august 1956)
afdelingsingeniør, cand. polyt. WILFRED CHRISTENSEN
amtsvejsinspektør, civilingeniør A. P. GRIMSTRUP
forstander, civilingeniør HARALD JENSEN
konsulent, mag. scient. E. W. KAISER
stadsingeniør, cand. polyt. H. KERSTENS
afdelingsleder, cand. mag. KNUD LARSEN
fhv. stadsingeniør, cand. polyt. L. MALCHOW-MØLLER
inspektør A. PALUDAN
kommuneingeniør H. ARNUM PETERSEN
civilingeniør ERIK SMIDT
overlæge, dr. med. ERIK UHL
stadsingeniør, cand. polyt. J. A. C. RASTRUP (spildevandskomiteens for-
mand indtil 1. august 1956).
overingeniør, cand. polyt. KAI REHOF (driftsundersøgelsesudvalgets for-
mand indtil 1. august 1956, komiteens formand fra samme dato).

10/033

INDHOLD

	Side
INDLEDNING.....	9
GEOLOGISKE BEMÆRKNINGER.....	10
METEOROLOGISKE BEMÆRKNINGER	10
OVERSIGT OVER DE UNDERSØGTE LOKALITETER....	11
KEMISKE ANALYSER.....	16
a. Analysemetoder	16
b. Minevand	19
c. De kemiske processer i minevand	19
d. Brunkulslejet ved Skråstrup	30
e. Dræningsgrøften.....	31
f. Aciditetstitreringens forløb i vand fra brunkulsleje og dræningsgrøft..	32
g. Ferro- og ferrijern	33
TIMÅ OG DENS TILLØB SPÅBÆK OG PØLBÆK.....	33
1. Spåbæk.....	33
2. Pølbæk.....	35
3. Timå	36
4. De mindre tilløb.....	37
5. Bemærkninger om analyser fra andre danske brunkulsbrud.....	38
BEMÆRKNINGER OM BAKTERIELLE PROCESSER I MINEVAND.....	38
EGNE FORSØG MED MATERIALE FRA SURE MINEVAND	39
a. Thiobacillus ferrooxydans Temple & Colmer	39
b. Thiobacillus thiooxydans Waksman & Joffe.....	41
c. Thiobacillus thioparus Beijerinck	41
d. Sammenfattende bemærkninger.....	41
FORURENINGENS UDBREDELSE OG OMFANG.....	41
A. Forureningen med minevand og okkerudfældningen	41
B. Forureningen med organisk stof.....	43
C. Metoder til bekæmpelse af forurening med minevand	44
D. Brunkulslejet ved Skråstrup	45
RESUMÉ.....	47
ENGLISH SUMMARY.....	49
LITTERATUR.....	51
OVERSIGTSKORT 1:40000	

FORORD

Fra DANSK INGENIØRFORENINGS SPILDEVANDSKOMITE har jeg modtaget understøttelse til de foretagne undersøgelsesrejser og endvidere har komiteen velvilligst påtaget sig at udgive afhandlingen. Jeg beder spildevandskomiteen og dens tidligere formand, stadsingeniør, cand. polyt J. A. C. RASTRUP modtage min bedste tak.

Til direktøren for Københavns Universitets hygiejniske Institut, professor, dr. med. POUL BONNEVIE, der siden 1948 har givet mig arbejdsplads på instituttet, hvor blandt andet de bakteriologiske undersøgelser er foretaget, retter jeg en speciel tak for den støtte, der herved er ydet mit arbejde.

Megen tak skylder jeg ligeledes direktøren for Københavns Universitets ferskvandsbiologiske Laboratorium i Hillerød, professor, dr. phil. KAJ BERG for den store interesse, som er vist mit arbejde.

Direktøren for Danmarks geologiske Undersøgelser, dr. phil. H. ØDUM takker jeg for tilladelsen til at lade en del af de kemiske analyser udføre på instituttets laboratorium af kemikerne, afdelingsgeolog WERNER CHRISTENSEN og assistent K. SKOUSBØLL-HANSEN.

Cand. mag. KNUD LARSEN, leder af afdelingen for ferskvandsfiskeri ved Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser samt overassistent SIGURD OLSEN takker jeg for udlån af apparatur samt for at have henledt min opmærksomhed på Timå.

Læge G. J. BONDE og læge VERNØE, Tim stationsby, har til brug for de bakteriologiske undersøgelser udtaget en række vandprøver fra Timå-området. For den betydelige hjælp, der herved er ydet mig, bringer jeg min bedste tak.

Fil. cand. fru ANNA-RITA FUCHS, instituttets kemiker, der har gennemlæst de kemiske afsnit, takker jeg for råd og vejledning.

Endvidere takker jeg bestyrelsen for JAPETUS STEENSTRUPS legat, som har ydet støtte til undersøgelsesrejserne.

E. Fjerdingstad

INDLEDNING

Timå er beliggende i den vestligste del af Jylland. Vandløbet opstår ved sammenløbet af de to bække Spåbæk og Pølbæk og udmunder i Stadil fjord, der ved en landtange (på sit smalleste sted ca. 2 km bred) er adskilt fra Nordsøen. Åen har, regnet fra udspringet af Spåbæk og til udløbet i Stadil fjord, en længde på ca. 25 km. Den afvander området ved Grønbjerg og Ørnhøj i øst og modtager under sit videre løb en række mindre tilløb, f. eks. fra Fejgsø mose i nord, fra syd fra moseområdet Kjørret og fra moseområdet ved Horsbjerg, fra det sandede område i nord, hvor Thorsted plantage er beliggende, fra mejeriet i Thorsted og fra hedearealerne ved Hoverdal plantage i syd. Endvidere modtager åen ved elektricitetsværket i Tim drønvandet fra de opdyrkede marker nord og syd for vandløbet og ved Tim kirkeby spildevandet fra Tim stationsby. Bortset fra spildevandstilløbene fører næsten alle disse tilløb meget blødt vand med en lav alkalinitet, og der finder i tilløbene en meget betydelig udfældning af okker sted.

De i årene 1941–47 stedfundne katastrofer for ørreddambruget ved Nørre Esp, hvorunder fiskene døde af okkerkvælning, er behandlet af LARSEN og OLSEN (1948 og 1950), som viste, at udledningen af minevand var den primære årsag hertil.

Der foreligger for tidsrummet september 1943 – januar 1948 en del kemiske analyser af vandprøver udtaget i Timå-området. Disse er udført dels af Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser, dels af Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium, Quists laboratorium i Århus og SIGURD OLSEN, jfr. LARSEN og OLSEN (1950, p. 17 og 26–27). De vigtigste af disse analyser er efter LARSEN og OLSEN (tabel 6) gengivet i nærværende arbejde som tabel 6.

Fra lokaliteter beliggende i såvel åen som i bækken Spåbæk og Pølbæk, samt i de vigtigste mindre tilløb, er der udtaget prøver af mikrovegetationen på de forskellige årstider, på hvilke lokaliteterne har været besøgt. Prøverne er for størstedelens vedkommende fremskaffet ved afskrab, navnlig fra sten, i mindre omfang fra træ (pæle og lignende) samt fra bevoksninger på makrovegetationen, og der er herunder lagt vægt på såvel at fremskaffe de her forekommende alger som bakterier (jernbakterier).

På grund af det store antal kemiske analyser, der er udført under opholdet i Tim stationsby, har der imidlertid kun været ringe lejlighed til at foretage undersøgelser af mikrovegetationen i levende tilstand. Størstedelen af materialet er derfor konserveret ved tilsætning af ca 40% formalin, og organismene er derefter bestemt efter hjemkomsten.

Det har enkelte gange været forsøgt at anvende glasplader til opvækst for alger, men på grund af den store udfældning af okker har de vist sig uanvendelige.

Prøverne til bakteriologisk undersøgelse er alle udtagne i specielle sterile flasker med sleben glasprop. Flaskerne er inden forsendelsen tilbundet og anbragt i specielle beholdere med is.

Forsendelsen til instituttet er sket på hurtigst mulig måde, således at det har været muligt indenfor 22–24 timer efter prøveudtagningen at foretage udsåning af kulturer, hvilket er foretaget sterilt og under iagttagelse af den sædvanlige bakteriologiske teknik.

Vandprøver til bestemmelse af opløste salte er udtaget i specielle flasker og tilsendt Danmarks geologiske undersøgelse til analysering på dettes kemiske laboratorium.

GEOLOGISKE BEMÆRKNINGER

Undergrunden består af miocæn-aflejringer, som formentlig må henføres til nedre miocæn, der forekommer i Midtjylland og omfatter vekslende lag af glimmerler og glimmersand med nogle få underordnede lag af brunkul.

Såvel glimmerler som glimmersand anses ligesom brunkullene for at være afsat i ferskvand.

Brunkullenes kvalitet i disse aflejringer er ikke særlig god; vand-, aske og svovlprocenterne er ofte meget betydelige, og kullene smuldrer let.

Overfladedannelserne, hvor kilderne til Timå, d. v. s. Polbæk og Spåbæk har deres udspring, består overvejende af morænesand og smeltevandssand. En af de store israndslinier fra den 3. istid strækker sig tværs over den østlige del af Skovbjerg højdeøerne fra egnen ved Estrup nær Idum og Naur til egnen umiddelbart syd for Bording. Den ligger kun ca. 8 km fra det sted, hvor bækkene har deres udspring, hvilket område hører til de såkaldte

bakkeøer, der opstod ved indlandsisens afsmeltning efter 2. istid. Bakkeøerne ligger udenfor det område, der i den 3. istid var dækket af is.

I sit videre løb kommer Timå gennem en hedeslette, inden den ca. 3 km før udløbet i Stadil fjord når ud i et område, der tidligere var en del af Stadil fjord, men nu er hævet havbund. Det henføres til de postglaciale marine aflejringer, jfr. MILTHERS (1948).

Hedesletterne, der ligger mellem bakkeøerne er opstået ved, at lavningerne i det gamle glacielle landskab blev udfyldt med smeltevandssand fra isranden under den sidste istid, jfr. ROSENKRANTZ (1939, p. 72).

Af ler forekommer der kun ubetydelige forekomster, bl. a. ved Thorsted i egnen syd for åen.

På åens nordre side hæver terrainet sig indtil 60 m i det store Thorsteds Indsande; her og i dets omegn er istidslandskabets former tildels tilsløret af et dække af flyvesand, jfr. MILTHERS (1948, p. 126).

METEOROLOGISKE BEMÆRKNINGER

Nedbørsområdet for Timå strækker sig fra Grønbjerg-Ørnvej området i øst til Stadil fjord i vest og er mod syd begrænset af Hoverdal plantage, mod nord af Storesande kronhede og hedecaralerne ved Rejkær plantage. Af nedbørsområdet dækker den del, der ligger øst for lokalitet 19, ved Nørre Esp dambrug, ifølge LARSEN og OLSEN (1950, p. 5), ca. 14 140 ha, hvoraf 1470 ha afvandes gennem Spåbæk,

hvortil drænvandet fra brunkulslejet ved Skråstrup ledes ud.

I tabel 1, som er udfærdiget på grundlag af Meteorologisk Årbog for Danmark, er der givet en oversigt over måneds- og årssummer af af nedbøren samt den største nedbør i et døgn for undersøgelsesårene 1948–50. Nedbørmængden er målt ved Nørre Omme, beliggende ca. 2 km øst for brunkulslejet (lok. 3).

Tabel 1. Månedss- og årssummer af nedbøren i mm samt største nedbør i et døgn for Timå-området (uddrag af Meteorologisk Årbog for Danmark).

Station Nørre Omme	januar	februar	marts	april	maj	juni	juli	august	september	oktober	november	december	året	Maximum 24 h.	
														mm	datum
1948	50	54	12	50	30	47	59	56	96	101	53	43	651	—	—
1949	82	34	16	43	32	24	52	52	79	130	62	111	717	45,3	3/9
1950	44	74	39	57	16	51	73	105	170	—	72	57	—	—	—
1951	86	76	46	50	29	57	43	132	64	14	127	112	838	25,7	20/8
1952	68	34	30	36	24	42	85	192	107	138	56	45	857	64,3	2/8
1953	55	23	23	46	57	75	131	132	69	42	79	44	776	40	27/7

I tabel 2 er givet en oversigt over månedernes og årets middeltemperatur samt den absolut højeste og laveste temperatur. Målin-

gerne har fundet sted i Studsgård, beliggende ca. 25 km syd for brunkulslejet.

Tabel 2. Månedernes og årets middeltemperatur samt absolut højeste og laveste temperatur (°C) (uddrag af Meteorologisk Årbog for Danmark).

Station Studs- gaard	januar	februar	marts	april	maj	juni	juli	august	september	oktober	november	december	året	Absolut	
														max.	min.
1948	±0,3	±0,8	4,1	8,5	11,5	14,6	16,2	15,3	13,0	7,8	5,0	3,1	8,2	33,0	±18,6
1949	2,5	3,4	1,0	7,3	11,1	13,8	16,2	15,3	15,7	10,5	5,2	3,5	8,8	27,5	±11,4
1950	±0,3	1,7	4,2	6,2	12,3	14,6	15,7	16,5	12,0	7,4	3,4	±1,1	7,7	29,3	±13,8
1951	0,0	0,6	0,0	5,3	10,3	14,1	14,6	15,8	13,7	7,7	6,7	4,8	7,8	26,7	±10,3
1952	±0,1	1,1	0,3	8,3	11,3	12,0	15,2	15,2	10,1	6,5	1,7	0,6	6,9	29,7	±11,6
1953	1,2	±0,7	3,3	6,5	11,5	16,4	15,4	15,2	12,4	10,4	7,2	3,0	8,5	30,1	±14,6

OVERSICHT OVER DE UNDERSØGTE LOKALITER¹⁾

Lokalitet 1 er beliggende ved Spåbæk, Nørre Omme sogn, ca. 1 km fra bækken ud-spring. På sin vej hertil har vandløbet gennem-løbet en engstrækning omgivet af opdyrkede marker.

Vanddybden er på dette sted ca. 0,40–0,50 m, bækken bredde ca. 0,50 m, vandet stærkt strømmende, som oftest klart og rent, ligesom bunden i bækkelejet er sandet og stenet. Der findes nogen okkerudfældning på sten.

Spåbæk modtager ganske vist spildevandet

¹⁾ Et oversigtskort findes som bilag efter pag. 52.

fra den lille bebyggelse ved Ørnvej, men denne forurening sætter sig som regel ikke synlige spor ved denne lokalitet og må derfor betragtes som overvundet.

Lokalitet 2 er beliggende i dræningsgrøften fra brunkulslejet (lok. 3), Nørre Omme sogn. På den første del af strækningen fra brunkuls-lejet er grøften nu tildækket. Lokaliteten er beliggende, hvor drænrøret fra den overdæk-kede strækning munder ud i grøften. På dræn-røret, navnlig på dets yderside, har der i tidens løb afsat sig en fast og meget hård skorpe af

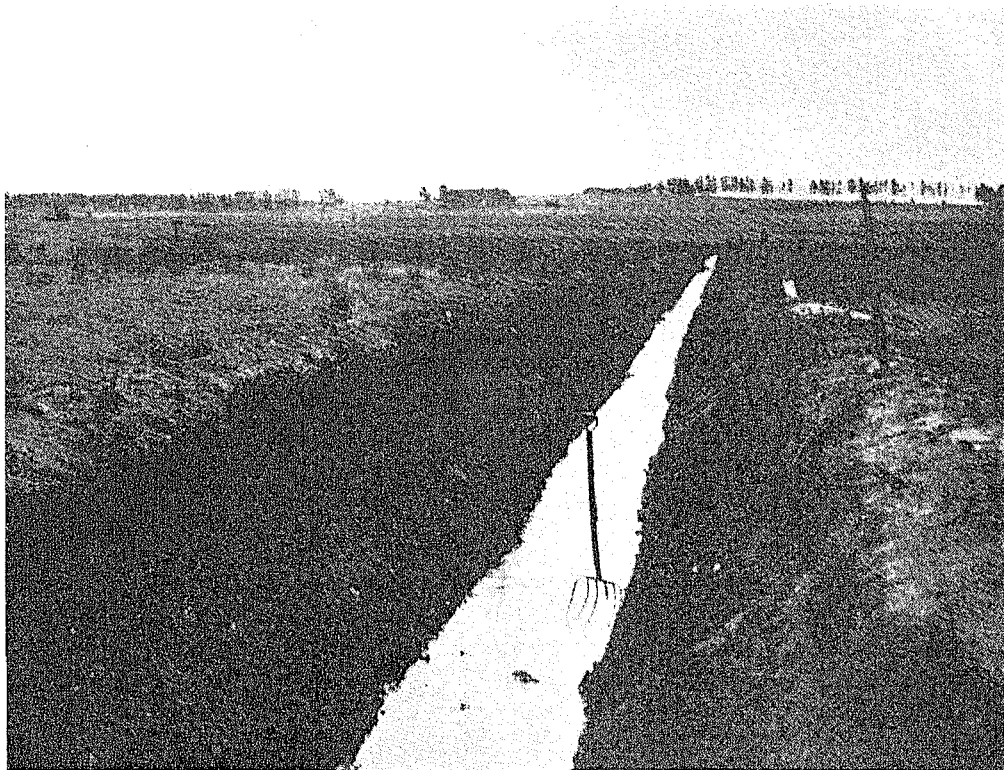


Fig. 1. Dræningsgroften fra brunkulslejet (lok. 2).

udfældet jern i form af okker. Selve udpumpningen af vand fra brunkulslejet er ophørt i juni måned 1946, men der siver dog stadig en del vand ud i groften. Vandføringen er normalt ringe, ifølge LARSEN og OLSEN (1950, p. 12) var den den 6.-7. september 1946 anslået til 3-5 l/sek. Vandet er klart og rent, og bunden består af sand, men siderne af sort muldjord.

Lokalitet 3 er beliggende i den største af dammene ved de store bunker afømning fra brunkulslejet ved Skrårstrup, Nørre Omme sogn. Afømningen består i hovedsagen af groft sand og dækker ifølge LARSEN og OLSEN (1948, p. 12) et areal på ca. 5,8 ha. Vandets farve i dammene er set ovenfra stærkt rødbrun, udtaget i klare flasker er farven gulbrun. Der findes skorper af jernudfældning langs bredderne.

Lokalitet 4 er beliggende i Spåbæk ved Skrårstrup, Nørre Omme sogn, ca. 2 km fra lok.

1 og ca. 450 m nedenfor afløbsgroftens udløb i bækken.

Bæklejet er ca. 0,50 m bredt, vanddybden ca. 0,40 m, strømhastigheden er temmelig stor, men vandet er som oftest meget uklart. Okkerudfældningen er meget betydelig.

Lokalitet 5 er beliggende i Grønbjerg ved Pølbæk, Nørre Omme sogn, ved vejen fra Spjald stationsby ca. 1300 m fra det sted, hvor jernbanen skærer bækken.

Lokaliteten er kun besøgt den 8. juli 1948, ved hvilken lejlighed der fandtes en ringe og og stillestående vandmængde, noget uklar og med tydelig jernudfældning.

Lokalitet 6 er beliggende på det sted, hvor jernbanen skærer Pølbæk.

Lokaliteten er kun besøgt en enkelt gang og måtte skønnes uden særlig interesse, hvorfor nærmere undersøgelser ikke er foretaget.

Lokalitet 7 er beliggende i Pølbæk ved Holmegårde, Nørre Omme sogn, ca. 5 km fra Grøn-

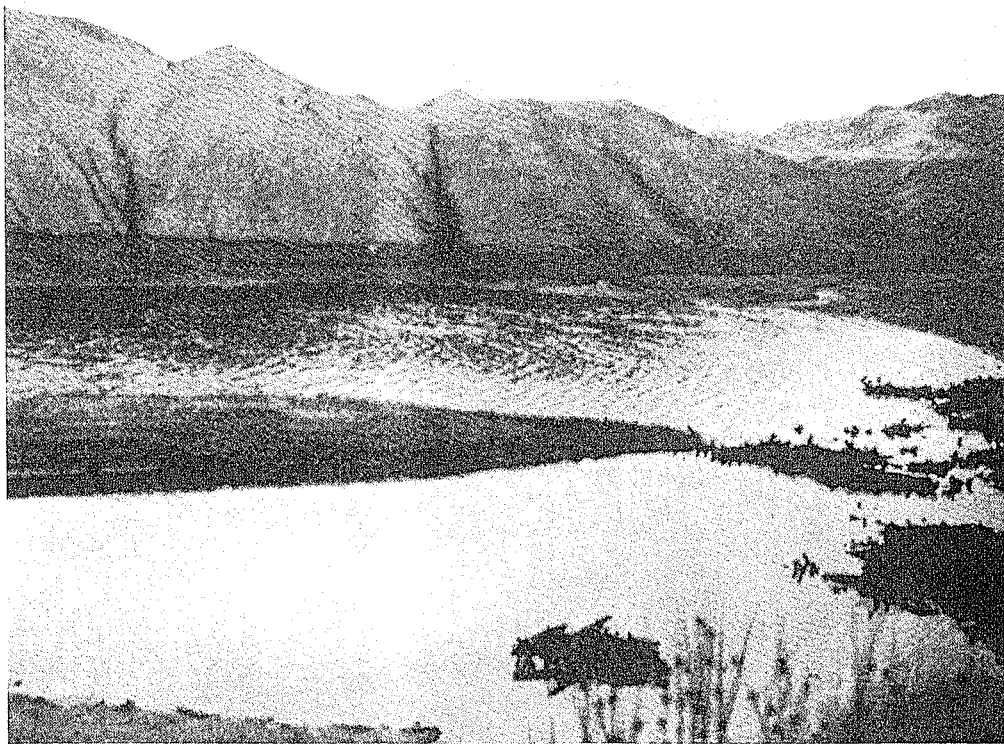


Fig. 2. En af dammene i brunkulslejet ved Skråstrup (lok. 3).

bjerg by. Bækken løber her gennem engstrækninger og dyrkede marker.

Bækkelejet er sandet med stenet bund, bredde ca. 0,50 m, vanddybde i juli 1948 ca. 0,40 m. Strømføringen ret stærk og vandet noget uklart, formentlig på grund af tilledning af spildevand fra Grønbjerg by, for hvilket bækken er recipient. Den 13. juni 1949 var vandet tillige brunfarvet, hvilket formentlig skyldtes tilførsel af vand fra tørvegravning. Der findes kun ringe okkerudfældning.

Lokalitet 8a er beliggende i et tilløb til Pølbæk ved Thorsted-Nørre Omme vejen, Nørre Omme sogn. Tilløbet har sit udspring i moseområdet ved Nørre Omme by.

Lokalitet 8b er beliggende i et tilløb til Pølbæk ved Thorsted-Nørre Omme vejen, Thorsted sogn, ca. 150 m fra lokalitet 8a. Tilløbet kommer fra moseområdet Kjæret, i hvilket udgravning af tørv finder sted. Vandets farve er svagt brunlig.

Lokalitet 9 er beliggende i Timå i Nørre Omme sogn, ca. 100 m nedenfor sammenløbet mellem Spåbæk og Pølbæk, ca. 1,9 km fra tilløbet fra brunkulslejet. Lokaliteten er omgivet af brede og meget fugtige engstrækninger. Åen er her ca. 0,75–1,00 m bred, vanddybden ca. 0,60 m, strømhastigheden noget ringere end i de foran nævnte bække. Vandet er noget uklart, okkerudfældning forekommer.

Lokalitet 10 er beliggende i tilløbet fra Fejgsø mose på det sted, hvor Thorsted-Ørn-høj vejen skærer dette, d.v.s. ca. 300 m før udløbet i Timå. Tilløbet danner grænsen mellem Nørre Omme og Thorsted sogne. Vandet er brunt, ofte noget uklart; bunden er fast, den består af grus og sand.

Lokalitet 11 er omgivet af et smalt bælte af sure enge, til hvilke endnu uopdyrkede hede-strækninger grænser. Den er beliggende i Timå i Thorsted sogn overfor den store grusbakke Egebjerg, ca. 2,9 km fra lokalitet 9 og

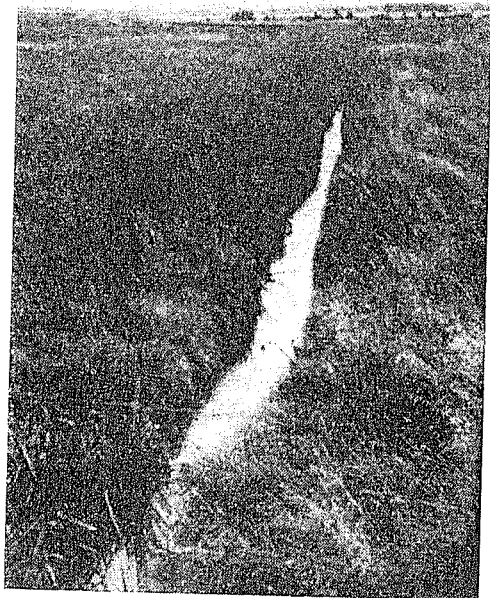


Fig. 3. Tilløb til Polbæk (lok. 8 a).

ca. 0,4 km ovenfor tilløbet fra Horsebjerg (lok. 12). Vanddybde ca. 0,70–1,30 m, bredde ca. 1,20 m. Vandet er rent og klart, jernudfældning forekommer.

Lokalitet 12 er beliggende i tilløbet fra Horsebjerg mose i nærheden af Thorsted-Grønberg vejen, Thorsted sogn, ca. 0,4 km fra lok. 11. Tilløbet er ca. 1,20 m bredt, men vandstanden er kun ringe, ca. 0,25–0,40 m, bunden sandet og stenet i midterlejet, vandet er brunt, men iøvrigt klart. Tilløbet er omgivet af hedestrækninger.

Lokalitet 13 er beliggende i Timå ved Gammelby vad, Thorsted sogn, ca. 1,7 km fra lok. 11, og er omgivet af fugtige engstrækninger, vandet er klart, bunden, der består af sand, er fast. Nogen jernudfældning forekommer ved bredderne.

Lokalitet 14 er beliggende i Timå ved Vinkælder, Thorsted sogn, ca. 6,4 km fra tilløbet fra brunkulslejet. Lokaliteten er omgivet af engstrækninger, hvortil grænser dyrkede marker. De strækninger, der ligger øst for broen, som fører over vandløbet, benyttes til græs-

ning for kreaturer, de vest for broen liggende engstrækninger er mere sure og fugtige. I denne lokalitet i åen forekommer der en betydelig jernudfældning. Vandet er ofte noget uklart trods ålejets sandbund. Vandløbets bredde ca. 2,00 m, vanddybde ca. 0,50–1,00 m.

Lokalitet 15 er beliggende i Thorsted sogn ved et vad over åen ca. 1,4 km fra Vinkælder, og er omgivet af engstrækninger. Mod nord, ca. 150 m fra åen, hæver Thorsted plantage sig højt over terrainet, mod syd hæver terrainet sig ligeledes, men går her over i dyrkede marker.

Vandløbets bredde er her ca. 2,00 m, vanddybden ca. 1,00 m, strømhastigheden stort vandet klart og rent. Bunden er sandet og tæ, belagt med større og mindre sten, jernudfældningen er meget betydelig.

Lokalitet 16 er beliggende i Timå i nærheden af det sted, hvor vejen fra Thorsted til Ulvsborg skærer denne, Thorsted sogn, ca. 8,7 km fra tilløbet fra brunkulslejet. Åen er her ca. 2,5 m bred, ca. 1,00–1,25 m dyb og er på begge sider omgivet af fugtige enge. Efter engstrækningerne hæver terrainet sig og går på sydsiden over i dyrkede marker, på nordsiden over i Thorsted plantage, der ligger ca. 200 m fra åen. Vandet øst for broen er klart og strømhastigheden forholdsvis stor. Bunden er stenet og der er stærk jernudfældning langs bredderne.

Lokalitet 17 er beliggende i tilløbet fra Østersig, lige ved Tim-Thorsted vejen, Thorsted sogn. Dette tilløb afvander området indtil Hoverdal plantage, et område, der består af hede og opdyrkede hedestrækninger. Vandføringen er stærkt svingende, tilløbet var f.eks. udtørret i juli 1948, vandførende i april og august 1949 og endog stærkt vandførende i juni 1949.

Lokalitet 18 er beliggende i tilløbet fra Vestersig ved Tim-Thorsted vejen, Thorsted sogn, ca. 1,8 km fra lokalitet 17. Dette tilløb har sit udspring i hedestrækningerne ved Hoverdal plantage, men løber i sit nedre løb gennem opdyrkede hedestrækninger.

Lokalitet 19 er beliggende i Timå ved Nørre Esp, Thorsted sogn, umiddelbart efter at van-

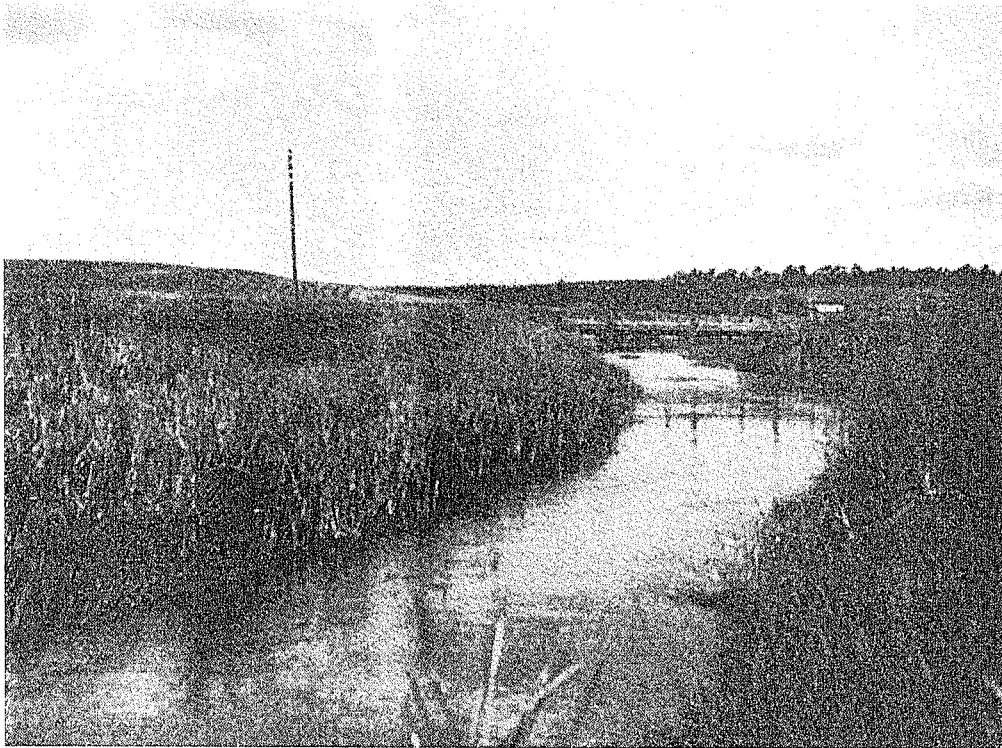


Fig. 4. Timå ved Vinkælders (lok. 14).

det har passeret Thorsted vandmølle og ca. 2,3 km fra lokalitet 16. Bunden består af sand med enkelte sten og er noget blød.

Nedenfor vandmøllen er vandet rent og klart, medens det ovenfor vandmøllen er noget uklart. På et enkelt sted forekommer jernudfældning.

Nørre Esp dambrug, der er beliggende i umiddelbar nærhed af denne lokalitet, har været ude af drift fra 1944 til 1948, men i 1949 var der påny i sommerhalvåret udsat yngel i dammene.

Lokalitet 20 er beliggende ca. 1,3 km fra lok. 19, i Timå ved Oxbjerg gård, Tim sogn, og er omgivet af engstrækninger og dyrkede marker. Bunden består her af sand og grus, men er dog temmelig blød, vandet er forholdsvis klart.

Lokalitet 21 er beliggende i Timå ved Tim by elektricitetsværk, Tim sogn, ca. 250–300 m ovenfor dette sted, hvor jernbanelinien Ringkøbing–Holstebro skærer vandløbet og ca. 1,9

km fra lokalitet 20. Ca. 200 m ovenfor elektricitetsværket føres en del af vandet udenom værket og tilledes påny åen ca. 180 m længere nede. Umiddelbart nedenfor afledningen findes anbragt i selve vandløbet et mindre antal kasser med sumpbævere. Åen er på dette sted ca. 5 m bred, men vanddybden er kun ringe, ca. $\frac{1}{2}$ m. Ålejet er sandet, men vandet er noget uklart.

Lokalitet 22 er beliggende i Timå ved Møllgård bro, Tim sogn, hvor landevejen Ringkøbing–Lemvig skærer åen. Øst for broen løber åen mellem græsmarker og enge, vest for broen mellem dyrkede marker. Vandløbet har på dette sted en bredde af 2–3 m, vanddybde $\frac{1}{2}$ –1 m. Bunden er sandet og stenet, og vandet er meget klart.

Lokalitet 23 er beliggende i Timå i nærheden af Tim kirkeby, Tim sogn, den er omgivet af dyrkede marker og engstrækninger med tørveskær. Lejet er sandet med enkelte sten,

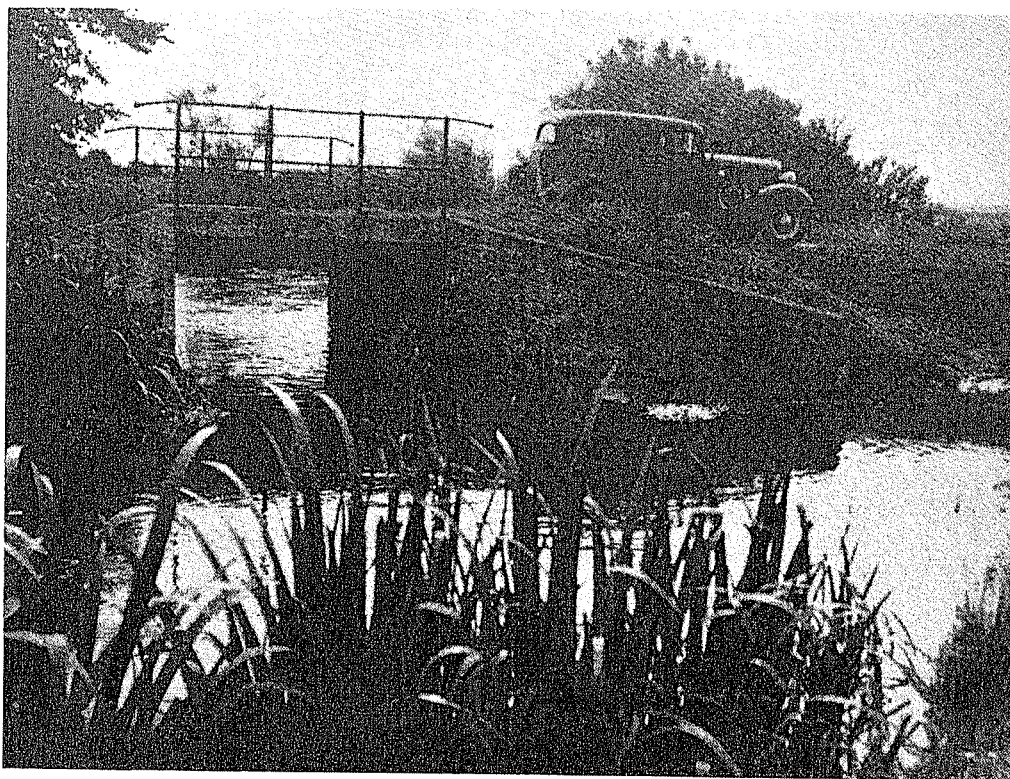


Fig. 5. Timå ved Nørre Esp (lok. 19).

vanddybde ca. $\frac{1}{2}$ m, bredde 2,5–3 m. Vandet er noget uklart, hvilket dels skyldes tilledning af spildevand fra Tim stationsby, dels tilførsel af vand fra tørvegravning.

Lokalitet 24 er beliggende ved Kolby bro i Stadil sogn, umiddelbart efter sammenløbet

mellem Gammelå og Timå. Ca. 700 m ovenfor har Timå modtaget tilløbet fra Ejstrup bæk. Åen, der her er omgivet af engstrækninger, har en bredde af ca. 5 m, vandstanden er ca. 1 m, bunden består af sand og sten og er temmelig fast, vandet er noget uklart.

KEMISKE ANALYSER

a. Analysemetoder.

pH.

Der er ved prøveudtagningen lagt vægt på, at prøver fra samme serie er udtaget så hurtigt som muligt efter hinanden, og det er ved benyttelse af bil lykkedes at nedbringe tiden for udtagning af samtlige prøver til $2\frac{1}{2}$ –3 timer.

Da det endvidere for de her omhandlede analyser måtte anses af værdi, at bestemmelsen foretoges så hurtigt efter prøveudtagningen som vel muligt, jfr. FELEGY et al. (1948), der anfører, at pH-værdien ændrer sig efter prøveudtagningen i løbet af kort tid, har forfatteren udført analyserne i Tim stationsby, hvor prø-

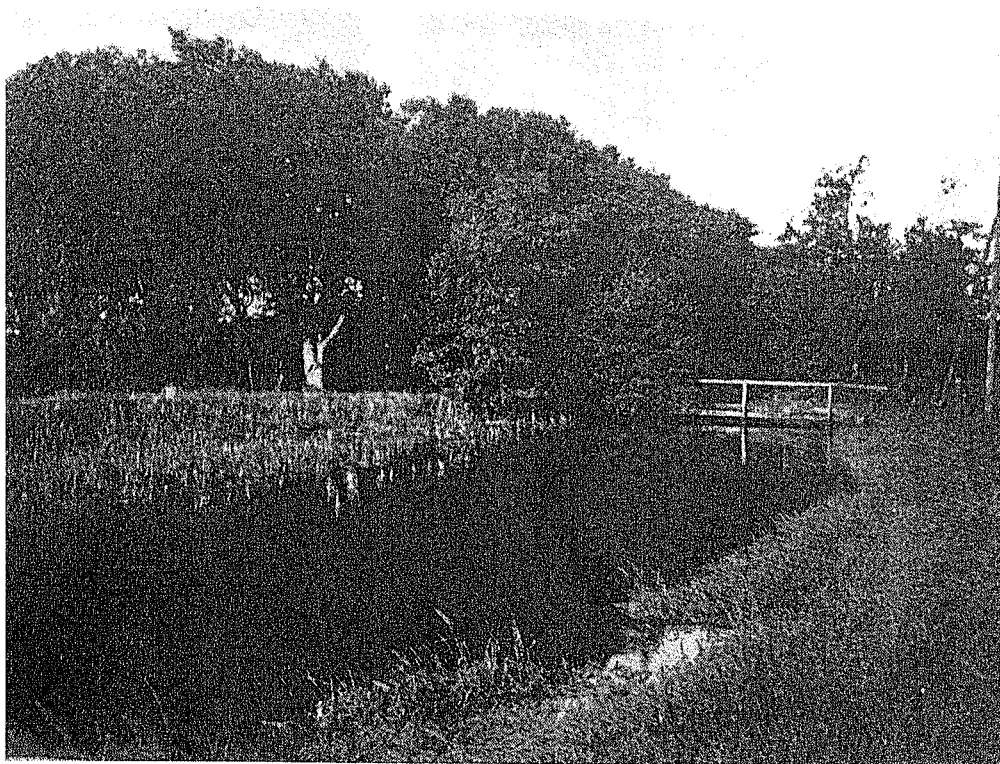


Fig. 6. Timå ved elektricitetsværket (lok. 21).

verne er taget i arbejde, indenfor et tidsrum af ca. 2–3 timer efter de enkelte prøvers udtagning.

Undersøgelserne over Timå med henblik på tidsfaktorens betydning for pH-værdien har dog vist, at pH-værdien i vand, der henstod i en måned, kun ændredes med $\frac{1}{10}$.

Brintjonkoncentrationen er bestemt med »Rørjonometer«, fabrikat Radiometer.

Alkalinitet

Alkalinitet defineres her som vandets syrebindingsevne og angives som den mængde n/10 saltsyre pr. 100 ml vandprøve, der skal anvendes for at sænke pH til 4,4, ved hvilken værdi praktisk talt alt bikarbonat er omdannet til kulsyre. Bestemmelsen er foretaget ved hjælp af jonometer og med mikroburette.

Aciditet

Total aciditet

Aciditet defineres her som vandets basebindende egenskaber og angives som den mængde syre vandet indeholder, med undtagelse af fri CO_2 . Til titreringen, der foretages efter BOISEN BENNIKE (1943, p. 12) med n/10 NaOH og fenolftalein som indikator, anvendes 100 ml vandprøve, der har kogt i 5 minutter og derefter holdes nær kogepunktet for at forhindre, at vandet optager kuldioxid fra luften. Der er i resultaterne fradraget en korrektur på 0,025 ml pr. 100 ml prøve, svarende til det antal ml n-10 NaOH, som må tilsættes for at ændre farven på 100 ml destill. vand, der er behandlet på tilsvarende måde, jfr. BOISEN BENNIKE.

Denne aciditetsbestemmelse svarer til total aciditet hidrørende fra frie mineralsyrer samt fra ferrisulfat og aluminiumsulfat, jfr. SCOTT

(1947, p. 2072), og indikatoren giver farveomslag når de frie syrer er neutraliseret, og ferrisulfat samt aluminiumsulfat er omsat til hydroxyd. I prøver med stor aciditet, er bestemmelse dog også foretaget med jonometer, idet der titreredes til pH 8,3.

Bestemmelsen af aciditet anses af nogle forfattere for vanskelig, når der er jern til stede, jfr. f.eks. HAWORTH & EWANS (1921, p. 92 T). Men SELVIG & RATLIFF (1922, p. 127) betegner dog metoden som tilfredsstillende.

Frie syrer

Det kan imidlertid være af interesse at konstatere, hvor stort indholdet af fri svovlsyre er. En titrering med n/10 NaOH med methylorange som indikator giver imidlertid for vand, der indeholder betydelige mængder af saltene ferrisulfat og aluminiumsulfat, for høje værdier, da ferrisulfat og aluminiumsulfat hydrolyseres meget hurtigt, jfr. SCOTT (1947).

En beregning af fri svovlsyre i minevand ved fuldstændig mineral analyse af filtreret prøve og kombineret af baserne som normale sulfater, idet det overskydende sulfat betragtes som fri svovlsyre, giver ifølge SELVIG & RATLIFF (1922, p. 126) ikke tilfredsstillende resultater. CAPPS & BOIES (1915, p. 65) fjernede derfor først ferrisulfat ved at reducere det til ferrosulfat ved hjælp af cadmiumamalgam, medens HAWORTH & EVANS (1921, p. 92) titrerede med en standard af kalkvand. RANKIN (1918, p. 96) anbefaler at reducere ferrisulfat til ferrosulfat ved at tilsætte i overskud kaliumjodidopløsning til vandet, hvorefter det frigjorte jod reduceres til jodidion ved at tilsætte natriumthiosulfat, indtil den gule farve, der skyldes frit jod, forsvinder.

SELVIG & RATLIFF (1922), der har foretaget forsøg med bestemmelse af frie syrer, anfører, at »fairly satisfactory results« for frie syrer kan opnås, dersom ferrisulfat efter RANKINS metode er reduceret til ferrosulfat forud

for titreringen. Men iøvrigt er det muligt, dersom stor nøjagtighed er påkrævet, at korrigere for hydrolysen af aluminiumsulfat ved at kalkulere virkningen af tilstedeværende aluminiumsulfat og fradrage resultatet fra den fundne værdi for frie syrer bestemt efter reduktion af ferrisulfat. Der er dog i de af forfatteren her foretagne bestemmelser af frie syrer ikke foretaget korrektion for aluminiumsulfat, da et tilnærmelsesvis resultat skønnedes tilstrækkeligt. SELVIG & RATLIFF understreger iøvrigt, at bestemmelsen af total aciditet på grund af tilstedeværelsen af ferrisulfat, frie syrer og aluminiumsulfat er af lige så stor betydning som bestemmelsen af fri svovlsyre i minevandet.

Når den frie syre i vandløbet er neutraliseret eller vandet fortyndet ved tilløb, vil ferrisulfat og aluminiumsulfat hydrolyseres og frigøre mere syre. Disse sulfatforbindelser kan således betragtes som latente kilder for fri syre og spiller derfor en meget betydelig rolle i minevandets korrosive virkning.

Det anses almindeligvis indenfor hydrokemien for at være af overordentlig stor betydning, at aciditetsbestemmelserne foretages med natriumhydroxyd, og at denne ikke ved forbindelse med luften omdannes til natriumkarbonat. Det skal derfor her fremhæves, at SELVIG & RATLIFF (1922, p. 127) ved forsøg har vist, at der ikke kunne opnås nogen difference i aciditetsbestemmelsen i minevand, om der blev benyttet natriumkarbonat i stedet for natriumhydroxyd ved titreringen med fenoltalein som indikator.

Opløste salte

Ved disse analyser, der er foretaget på Rigsgeologisk Instituts kemiske laboratorium af kemikerne, afdelingsgeolog WERNER CHRISTENSEN og assistent K. SKOUSBØLL-HANSEN, er anvendt de metoder, der er angivet i Dansk Standard (1939) undtagen for nitrat, aluminium og til dels for jern. Nitrat er bestemt efter DEWARDAS metode (jfr. OHL-

MÜLLER-SPITTA, (1931, p. 89). Aluminium er bestemt som differens, idet de samlede oxyder $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5 = R$ er udfældet med ammoniak, glødet og vejjet, og aluminium er da beregnet således:

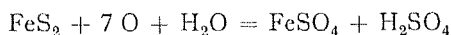
$$Al_2O_3 = R - (Fe_2O_3 + P_2O_5)$$

Fe_2O_3 er bestemt gravimetrisk for prøver fra de lokaliteter, hvor der findes jern af betydning, og det vil her sige i alle tilfælde, hvor der findes aluminium i prøverne. For de lokaliteter, hvor jern kun er til stede i mindre mængde, er bestemmelsen foretaget kolorimetrisk.

b. Minevand.

I Danmark er efter den første verdenskrig opstået tilfælde af forurening af vandløb ved tilledning af surt vand. I den sidste halvdel af perioden mellem de 2 verdenskrige blev der som led i beskæftigelsesforanstaltninger til bekæmpelse af arbejdsløshed gennemført en række afvandingsarbejder af mose- og engdrag.

I nogle tilfælde viste det sig, som det er omtalt af OTTERSTRØM (1938), CHRISTENSEN (1941) og PAPE (1941), at der efter dræningen dannedes fri svovlsyre, idet de svovlforbindelser, der indeholdes i tørven (hovedsageligt svovlkis (FeS_2), som hidrører fra nedbrydningen af de tørvedannende planter), når vandstanden sænkes, bliver udsat for den atmosfæriske luft og derefter ganske langsomt bliver iltet til ferrosulfat og svovlsyre efter formlen:



Denne svovlsyre, der således kom ud i ellers normale vandløb med ringe indhold af bikarbonater, fremkaldte katastrofer i Ørredambrug.

Under normale forhold har brydningen af de danske brunkul, der almindeligvis er af ringe kvalitet og indeholder betydelige svovl-

procenter, kun undtagelsesvis fundet sted, men i årene under den første og den anden verdenskrig samt i tiden efter 1945 har det været nødvendigt at ty til denne brændselsreserve.

Medens der ikke foreligger oplysninger om, at drænvandet fra brudene fra første verdenskrig har voldt vanskeligheder i recipienterne, er forholdet anderledes med hensyn til brydningen under anden verdenskrig.

LARSEN & OLSEN (1950) anfører, at drænvandet fra brunkulslejet ved Spåbæk i tiden fra 1941-47 har medført katastrofer for et dambrug beliggende ca. 11 km fra tilledningsstedet for drænvandet.

LARSEN & OLSEN har betegnet det af surt minevand påvirkede åvand som et patologisk vand. Denne betegnelse forekommer imidlertid lidet hensigtsmæssig alene af den grund, at den fuldstændig tilslører den egentlige årsag til tilstanden: forureningen forårsaget ved menneskers indgriben, d.v.s. den industrielle udnyttelse af brunkullene. Forfatteren har derfor benyttet den af såvel amerikanske som europæiske forfattere anvendte betegnelse: minevandsforurening. Denne form for forurening betragtes som en industriel forurening.

c. De kemiske processer i minevand.

Ifølge BACH (1931, p. 926) indeholder vandet i de åbne brunkulslejer, uanset om det hidrører fra grundvand eller fra nedbør, ofte brunkul så findelt, at det i realiteten forekommer i kolloid tilstand, hvorfor det ved simpel

sedimentering er umuligt at fjerne nogen betydeligere del af det svævende materiale.

Minevand kan enten have en næsten neutral, en alkalisk eller en sur reaktion, men langt de fleste miner afleder dog surt vand, og der ken-

Tabel 3. pH, alkalinitet og aciditet.

Lokalitet	Dato	pH	Alkalinitet ml n/10 HCl pr. 100	Aciditet ml n/10 NaOH pr. 100 ml	
				fenolftalein (varmt)	efter reduktion af ferrisulfat til ferrosulfat
1. Spåbæk ca. 25 m oven- for lokalitet 4	8/7 -1948	5.53	0.20	0.10	
	16/4 -1949	5.75	0.10	0.10	
	13/6 - »	5.90	0.20	0.09	
	30/8 - »	6.07	0.25		
	19/5 -1950	5.70	0.13	0.19	
	25/8 - »	5.70	0.30	0.18	
	17/11 - »	5.70	0.30	0.19	
	1/9 -1951	6.28			
	12/9 -1952	6.70			
2. Dræningsgrøften fra brunkulslejet	8/7 -1948	3.14	0	42.8	
	16/4 -1949	3.22	0	35.2	
	13/6 - »	3.26	0	37.6	
	30/8 - »	3.56	0	41.2	
	19/5 -1950	3.12	0	46.0	
	25/8 - »	3.60	0	37.5	32.0
	17/11 - »	3.30	0	41.7	40.2
	1/9 -1951	3.25	0	51.0	
	12/9 -1952	2.50			
3. Brunkulslejet ved Skråstrup	8/7 -1948	2.50	0	48.0	
	16/4 -1949	2.72	0	46.4	
	13/6 - »	2.65	0	46.4	
	30/8 - »	2.69	0	47.3	
	19/5 -1950	2.45	0	48.8	
	25/8 - »	2.70	0	49.9	41.8
	17/11 - »	2.80	0	48.2	42.1
	1/9 -1951	2.58	0	43.0	
	12/9 -1952	2.60			
4. Spåbæk ved Skråstrup	8/7 -1948	3.20	0	3.8	
	16/4 -1949	4.11	0	2.8	
	13/6 - »	3.51	0	4.6	
	30/8 - »	3.82	0	4.8	
	19/5 -1950	3.61	0	4.12	
	25/8 - »	3.5	0	5.5	5.25
	17/11 - »	3.8	0	6.96	2.81
	1/9 -1951	2.90	0	2.9	
	12/9 -1952	3.70			
5. Pølbæk ved Grønbjerg	8/7 -1948	6.75	0.85		
7. Pølbæk ved Holme- gårde	8/7 -1948	5.69	0.21	0.02	
	16/4 -1949	5.78	0.20	0.02	
	13/6 - »	6.23	0.28	0	
	30/8 - »	6.56	0.31	0	
	19/5 -1950	5.90	0.06	0.06	
	25/8 - »	6.40	0.62	0	
	17/11 - »	6.30	0.62	0	
	1/9 -1951	5.58			

Lokalitet	Dato	pH	Alkalinitet ml n/10 HCl pr. 100	Aciditet ml n/10 NaOH pr. 100 ml	
				fenoltalein (varmt)	efter reduktion af ferrisulfat til ferrosulfat
8 a. Tilløb fra Nørre Omme	16/4 -1949	3.87	0	1.21	
	13/6 - »	3.62	0	1.75	
	30/8 - »	4.37	-	0.38	
	19/5 -1950	3.50	0	1.50	
	25/8 - »	3.70	0	1.18	
	17/11- »	3.50	0	1.60	
8 b. Tilløb fra mosen Kjæret	16/4 -1949	4.9	0.03	0.45	
	13/6 - »	4.84	0.02	0.52	
	30/8 - »	3.87	0	1.21	
	19/5 -1950	5.83	0.12	0.03	
	25/8 - »	5.10	0.42	-	
	19/11- »	4.50	-	1.00	0.62
9. Timå ca. 100 m neden- for Spåbæk og Pølbæks sammenløb	8/7 -1948	4.01	0	1.20	
	13/6 -1949	4.12	0	0.92	
	30/8 - »	4.44	0.03	0.96	
	19/5 -1950	4.10	0	1.14	
	25/8 - »	3.9	0	1.35	
	17/11- »	4.7	0.10	1.20	1.08
10. Tilløb fra Fejgsø mose	8/7 -1948	5.69	0.11		
	14/4 -1949	5.55	0.13	0.12	
	13/6 - »	5.91	0.09	0.11	
	30/8 - »	5.95	0.31	0.18	
	19/5 -1950	5.87	0.12	0.16	
	25/8 - »	6.15	0.46	-	
	17/11- »	4.60	0.16	0.48	
11. Timå ca. 350 m oven- for tilløbet fra lokali- tet 12	8/7 -1948	3.9	0	0.86	
	16/4 -1949	4.6	0.02	0.90	
	13/6 - »	3.76	0	0.62	
	30/8 - »	3.65	0	1.02	
	19/5 -1950	3.66	0	0.90	
	25/8 - »	3.50	0	2.32	0.55
	17/11- »	4.30	0	2.35	0.92
12. Tilløb fra mosen ved Horsbjerg	8/7 -1948	5.56	0.30	0.04	
	14/4 -1949	4.89	0.07	0.20	
	13/6 - »	4.74	0.05	0.12	
	30/8 - »	5.40	0.19	-	
	19/5 -1950	4.15	0	0.17	
	25/8 - »	4.60	0.16	-	
	17/11- »	4.70	0.21	0.30	
13. Timå ved Gammelby	7/7 -1948	4.30	-	-	
	14/4 -1949	4.78	0.03	0.28	
	16/6 - »	4.07	0	0.50	
	30/8 - »	3.55	0	0.76	
	19/5 -1950	4.1	0	0.61	
	25/8 - »				
	17/11- »				
13 a. Tilløb fra nord, ca. 10 m fra lokalitet 14	7/7 -1948	6.8	0.30		
	12/6 -1949	6.35	0.42		
	30/8 - »	6.88	0.39		

Lokalitet	Dato	pH	Alkalinitet ml n/10 HCl pr. 100	Aciditet ml n/10 NaOH pr. 100 ml	
				fenolftalein (varmt)	efter reduktion af ferrisulfat til ferrosulfat
14.	8/7 -1948	4.38	0	0.15	
	16/4 -1949	4.78	0.03	0.30	
	13/6 - »	4.22	0	0.31	
	30/8 - »	4.49	0.02	0.46	
	19/5 -1950	3.72	0	0.58	
	25/8 - »	3.93	0	0.64	0.40
	17/11 - »	4.60	0.08	0.48	0.36
	1/9 -1951	4.50			
	12/9 -1952	4.10			
14 a.	12/6 -1949	4.21	0	0.40	
	30/8 - »	4.15	0	0.56	
	25/8 -1950	4.20	0	0.80	
14 b.	12/6 -1949	5.67	0.12	—	
	30/8 - »	5.68	0.10	—	
14 c.	12/6 -1949	4.24		0.50	
	30/8 - »	5.70	0.17	—	
15.	8/7 -1948	4.83	0.01	—	
	14/4 -1949	4.83	0.01	—	
	12/6 - »	4.55	0.02	0.26	
	16/6 - »	4.84	0.01	—	
	30/8 - »	4.30	—	—	
15 a.	12/6 -1949	6.12	0.32	—	
	25/8 -1950	6.05	0.21	—	
15 b.	14/4 -1949	4.81	0.01	—	
	12/6 - »	4.36	—	—	
	30/8 - »	4.47	—	0.36	
15 c.	15/4 -1949	6.24	0.11		
15 d.	14/4 -1949	4.92	0.01	—	
	12/6 -1949	4.49	—	0.20	
15 e.	14/4 -1949	6.58	0.30	—	
	14/6 - »	6.30	0.29	—	
15 f.	14/6 -1949	6.88	1.12	—	
	30/8 - »	7.25	1.30	—	
15 g.	14/4 -1949	5.05	0.08	—	
	12/6 - »	5.02	0.10	—	
	16/6 - »	4.97	0.02	—	
	30/8 - »	4.76	0.15	—	
15 h.	15/5 -1949	6.56	0.20	—	
	31/8 - »	6.85	—	—	

Lokalitet	Dato	pH	Alkalinitet ml n/10 HCl pr. 100	Aciditet ml n/10 NaOH pr. 100 ml	
				fenolftalein (varmt)	efter reduktion af ferrosulfat til ferrosulfat
15 i. Timå ca. 15 m fra lokalitet 15 c	15/4 -1949 12/6 - »	4.85 4.91	0.01 0.13	- 0.10	
15 j. Ca. 70 m fra lokalitet 15 c	15/4 -1949 12/6 - »	4.90 4.66	0.01 0.04	- -	
15 k. Ca. 220 m fra lokalitet 15 c	15/4 -1949 12/6 - »	4.91 4.76	0.01 0.05	- -	
15 l. Tilløb fra syd ca. 300 m fra lokalitet 15 c, Timå	15/4 -1949 30/8 - »	6.30 6.50	0.51 0.88	- -	
15 m. Timå ca. 310 m fra lokalitet 15 c	12/6 -1949 30/8 - »	5.03 6.5	0.10 0.88	-	
15 n. Timå ved Thorsted kirkegård	15/4 -1949 12/6 - »	5.24 6.34	0.10 0.50	-	
15 o. Tilløb fra syd ca. 210 m før kirkegården	30/8 -1949	7.05	1.60	-	
15 p. Timå ca. 10 m før lokalitet 16	15/4 -1949	5.35	0.10	-	
16. Timå ved Thorsted	8/7 -1948 16/4 -1949 13/6 - » 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- » 1/9 -1951 12/9 -1952	6.15 5.30 5.69 5.49 5.15 5.10 5.50 5.42 5.90	0.29 0.09 0.16 0.14 0.08 0.04 0.18	- - - 0.08 - 0.06 0.04	0.04
16 a. Tilløb fra syd ved lokalitet 16	30/8 -1950 17/11- »	6.45 -	0.51 -	- -	
16 b. Afløb fra Thorsted mejeri	15/4 -1949 14/6 - » 30/8 - » 25/8 -1950 17/11- »	5.76 6.56 7.05 7.20 6.10	1.35 2.65 3.02 3.21 0.42	- - - - -	
16 c. Timå ca. 12 m fra lokalitet 16	15/4 -1949	5.46	-	-	
16 d. Tilløb fra syd ved lokalitet 16	14/6 -1949	5.72	0.17	-	
16 e. Timå ca. 50 m fra lokalitet 16	29/8 -1949	6.0	0.16	-	

Lokalitet	Dato	pH	Alkalinitet ml n/10 HCl pr. 100	Aciditet ml n/10 NaCH pr. 100 ml	
				fenolftalein (varmt)	efter reduktion af ferrisulfat til ferrosulfat
16 f. Tilløb fra syd ca. 100 m fra lokalitet 16	14/6 -1949 29/8 - »	5.72 5.5	0.17 0.19	- -	
16 g. Timå ca. 200 m fra lo- kalitet 16	15/4 -1949	5.36	0.10	-	
16 h. Ca. 370 m fra lokali- tet 16	14/6 -1949 28/8 - »	5.86 5.79	0.16 0.17	-	
16 i. Tilløb fra syd ca. 400 m fra lokalitet 16	14/6 -1949 29/8 - »	6.35 5.68	0.31 0.25	- -	
16 j. Tilløb fra syd ca. 402 m fra lokalitet 16	14/6 -1949 29/8 - »	6.25 6.15	1.22 1.21	- -	
17. Tilløb fra mosen Østersig	8/7 -1948 15/4 -1949 12/6 - » 30/8 - » 25/8 -1950 17/11- »	- 6.70 6.60 6.71 6.50 6.70	- 1.00 1.00 1.22 1.42 0.43	- - - - - -	
18. Tilløb fra mosen Vestersig	15/4 -1949 12/6 - » 30/8 - » 25/8 -1950 17/11- »	7.11 6.95 7.10 7.1	1.28 1.50 1.90 0.61	- - - -	
19. Timå ved Nørre Esp	8/7 -1948 16/4 -1949 12/6 - » 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- » 12/9 -1952	6.78 6.55 6.62 6.40 6.40 7.20 6.60 6.70	0.60 0.36 0.45 0.42 0.52 0.64 0.43	- - - - - -	
19 a. Tilløb fra Halkjær mose	13/6 -1949 30/8 - » 25/8 -1950 17/11- »	6.85 6.76 6.80 6.30	0.83 0.96 - 0.41	- - - -	
20. Timå ved Oxbjerg gård	16/4 -1949 13/6 - » 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- » 16/9 -1952	6.80 7.06 6.89 6.67 7.02 6.50 6.90	0.76 0.81 0.85 0.60 1.02 0.65		

Lokalitet	Dato	pH	Alkalinitet ml n/10 HCl pr. 100	Aciditet ml n/10 NaOH pr. 100 ml	
				fenolftalein (varmt)	efter reduktion af ferrisulfat til ferrosulfat
21. Timå ved Tim elektricitetsværk	8/7 -1948 16/4 -1949 13/6 - » 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- » 12/9 -1952	8.10 7.29 7.26 7.00 6.86 7.30 6.50 6.70	0.90 0.84 0.82 0.75 0.65 0.84 0.60		
21 a. Tilløb fra syd nær lokalitet 21	11/6 -1949 30/8 - » 25/8 -1950 17/11- »	7.0 6.85 7.35 6.6	1.4 1.2 2.1 0.96		
21 b. Tilløb fra nord, ca. 100 m efter lokalitet 21	11/6 -1949 30/8 - » 25/8 -1950 17/11- »	7.31 7.1 7.5 6.7	1.70 1.75 1.76 1.20	- -	
22. Timå ved Møllegård bro	8/7 -1948 16/4 -1949 11/6 - » 13/6 - » 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- » 12/9 -1952	8.10 7.30 7.59 7.48 7.52 6.88 7.80 6.30 7.00	0.91 0.84 0.81 - 0.90 0.88 1.20 0.97	- - - - - - - -	
22 a. Spildevandstilløb fra Tim stationsby	11/6 -1949	7.17	3.5	-	
23. Timå ved Tim kirkeby	6/7 -1948 16/4 -1949 13/6 - » 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- »	8.5 7.30 7.34 7.35 6.97 7.9 6.4	- 1.00 0.78 0.90 0.90 1.00 1.00	- - - - - - -	
24. Timå ved Kolby bro	17/4 -1949 13/6 - » 30/8 - »	7.40 7.70 7.80	0.68 0.82 0.91	- - -	
25. Midtvejs mellem lokalitet 25 og 26	8/7 -1948 17/4 -1949 13/6 - » 30/8 - »	7.45 8.0 7.71 7.58	1.03 1.22 0.76 0.92	- - - -	
26. Stadil fjord	17/4 -1949	7.66	0.60	-	

Tabel 4. Opløste

Dato	Lokalitet	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe ⁺⁺
16/4 -1948	1. Spåbæk ca. 25 m oven- for lokali- tet 4	17	33	28	Spor		0	13	4.5	0.32
8/7 - »		12	35	25	»		0	11	3.3	0.4
13/6 -1949		18	30	27	5			12	5.6	0.28
30/8 - »		15	26	29	10		0	11	5.2	0.1
19/5 -1950		23	28	26	5-10		0	10	3.6	0.34
25/8 - »		23	28	38	10			13	4.4	0.7
17/11- »		12	32	37	20		0.2	18	2.1	0.3
1/9 -1951		24	34	24	Spor		0.2	12	3.5	0.1
25/9 -1952		27.5	27	23	»		0	11	4.0	>0.2
16/4 -1948	2. Drænings- grøften fra brunkuls- lejet		3127	23	0		0	349	159	704
8/7 - »			3064	23			0	179	347	631
16/4 -1949			3190	23				310	133	631
13/6 - »			3206	23	0			347	173	737
8/7 - »			3192	28				353	176	720
30/8 - »			3299	23			0.2	354	184	787
/9 - »			3280	25				354	174	787
19/5 -1950			3397	27				354	175	854
25/8 - »			3440	25				364	185	927
17/11- »			3090	16			Spor	249	140	709
1/9 -1951			3764	24	0		0.1	457	214	1030
25/9 -1952			3588	21	0			293	171	1053
16/4 -1948	3. Brunkuls- lejet ved Skråstrup		3966	23	0		0	343	189	838
8/7 - »			4259	28	0		0	214	297	854
16/4 -1949			4428	24				378	154	815
13/6 - »			4219	23	0			375	210	905
8/7 - »			4616	24				362	240	966
30/8 - »			4239	26			0.2	426	223	949
/9 - »			3564	22				460	190	810
19/5 -1950			4855	29				399	227	1094
25/8 - »			4266	23				280	203	916
17/11- »			3455	20			Spor	354	171	905
1/9 -1951			3435	23	0		0.1	314	177	837
25/9 -1952			4867	27	0		0.3	259	152	815
16/4 -1948	4. Spåbæk ved Skråstrup		244	25	0		0	40	17	27
8/7 - »			261	24	Spor		0	40	19	59
13/6 -1949			331	23	0			46	13	28
/7 - »			372	24			0	53	28	42
30/8 - »			378	27			0	54	26	31
/9 - »			332	25				53	24	21
19/5 -1950			350	23			0	44	23	89
25/8 - »			405	33				48	24	106
17/11- »			217	16			0	33	14	58
1/9 -1951			272	23	Spor		0.2	40	17	7.8
25/9 -1952			411	25	0		0	45	23	66
16/4 -1948	7. Pølbæk ved Holmegårde	18	43	28	Spor		0	16	3.9	0.28
8/7 - »		18	33	25	0		0	12	3.2	0.55
13/6 -1949		24	36	25	5			11	5.1	0.72
30/8 - »		24	62	24	Spor		0	9.6	3.9	0.30
19/5 -1950		18	41	25	»		0	26	3.8	0.21
1/9 -1951		18	34	24	»		0.1	22	4.7	0.1
8/7 -1948	9. Timå ca. 100 m nedenfor Spåbæk og Pølbæks sammenløb		97	24	Spor		0	21	9.0	15.4
13/6 -1949			112	23	1			21	8.4	0.56
30/8 - »			125	24	Spor		0	23	9.7	0.62
19/5 -1950			123	23	»		0	21	11	1.4
25/8 - »			130	26	»			24	11	0.84
19/11- »			95	27	10	0.2		21	7.9	10

salte m.v. (mg/l).

Mn ⁺⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺ & K ⁺ beregnet	SiO ₂	KMnO ₄ forbrug	CO ₂ fri	Hårdhed (D.H.) ¹⁾	Al ⁺⁺⁺	Al ₂ O ₃	Udfældet		
									Fe	Al	Mn
0.11	0	17	7.6	3.68	9.9	2.9					
0	0	19	2.4	2.45	0	2.3					
0	Spor	14	6.0	3.04	18	3.0					
0	»	14	5.4	2.88	15	2.7					
0	»	20	7.4	2.56	8,3	2.2					
0	0.2	23	8.0	4.9	19	2.8					
0	Spor	19	3.6	5.12	22	3.0					
0	»	21	5.0	11,4	17	2.5					
0.15	0	18	6.6	2.16	13	2.5					
13.2	0 (?)		57			85.5	78				
8.8	0		85			105.1	91				
			95			74.1	155		89		
8.8	?		46			88.7	84				
9.1			59			90.0	95				
7.5			38			91.9	64				
2.8			41			89.6	86	162			
11.0			10			89.9	67				
9.2			45			93.6	70				
7.6			38				76				
62.0			53			247.8	77	145			
15.0	0		48			80.4	112				
9.24			50			91.6	112				
						98.4	151				
9.9			127			88.4	103	172			
16.2			89			100.9	94	177			
10.0			153			106.0	112				
3.3			59			111.0	82				
14.0			43			108.2	72	135			
11.0			46			108.2	78				
8.0			70			86.0	124				
31.0			30				104				
9.9	0		47			174.3	7.4				
			58			71.3	50.0				
0.84	0		14			9.5	4.3				
0	0		14	1.14		10.0	12.0				
1.2	?		15			9.2	4.3				
1.0			29			13.9	4.0				
1.16			17			13.5	6.4		28	2.8	2.2
2.2			14			12.9	2.8	5.2	53	0	
0.9			15			11.5	6.9				
1.3			20			12.3	2.1				
0.3			6.0				9.5				
0.8	+		12			10.3			108		
1.1	Spor		13			11.6	10.0		56		
0.18	0	20	7.6	2.8	15	3.1					
0	Spor	19	9.0	2.78	6.6	2.4					
0	»	20	5.0	5.4	14	2.7					
0	»	36	8.0	5.28	13	2.2					
0.03	»	5.8	5.6	2.08	4.4	4.5					
0	»	4.6	7.0	9.92	11	4.2					
0.33	Spor		9.6	2.04		5.0	1.1				
0	0	29	12	2.08		4.9			11		
0.39	Spor			5.04		5.5					
0.3	»		8.0	1.92		5.5					
0.55	»		14	2.56		5.9					
0.2	»	16	5.4			4.8			4.0		

¹⁾ Danske hårdhedsgrader.

Dato	Lokalitet	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe ⁺⁺
16/4 -1948 13/6 -1949 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - »	11. Timå ca. 350 m ovenfor tilløbet fra lokalitet 12		84 85 98 95 109	26 22 24 23 30	Spor » » » »		0 0 0.1	21 15 19 19 21	7.8 5.7 7.5 6.8 9.8	1.20 0.28 0.53 1.8 0.72
19/5 -1950	12. Tilløb fra mosen ved Horsbjerg	6.1	38	28	Spor		0	8.9	4.5	0.07
16/4 -1948 8/7 - » 13/6 -1949 30/8 - » 19/5 -1950 25/8 - » 17/11- » 1/9 -1951 25/9 -1952	14. Timå ved Vinkælder		66 53 63 67 72 82 61 54 0.0	27 23 23 24 22 39 26 21 24	Spor » 1 Spor » » 10 0 0		0 0 0 0.1 0.1 0.1 0.2	16 13 19 15 16 16 17 23 15	6.2 3.9 5.2 3.5 5.0 8.2 6.2 4.8 6.6	0.70 0.15 0.16 0.13 0.20 0.28 0.40 0.10 0.30
16/4 -1948 8/7 - » 16/6 -1949 19/5 -1950 17/11- » 1/9 -1951 25/9 -1952	16. Timå ved Thorsted	9.2 18.0 12.0 6.1 0.0 12.0 6.1	54 35 50 59 56 57 67	22 24 24 23 25 21 25	0 Spor 1 Spor 10 0 Spor		0 0 0 0 Spor 0.2 0.1	18 14 16 16 17 16 20	5.9 2.1 6.0 4.9 5.6 3.1 7.0	0.28 0.24 0.18 0.08 0.10 0.10 0.25
16/4 -1948 8/7 - » 16/6 -1949 30/8 - » 19/5 -1950 17/11- »	19. Timå ved Nr. Esp	41 49 43 43 31 18	43 29 37 38 44 49	23 22 23 23 22 25	Spor » 1 Spor » 10		Spor 0 0 0 0.1	20 21 20 21 21 19	3.7 2.6 4.8 2.6 4.8 4.8	0.24 0.20 0.14 0.10 0.07 0.1
16/4 -1948 12/6 -1949 25/8 - » 19/5 -1950	20. Timå ved Oxbjerg gård	43 55 54 37	36 42 32 37	22 24 22 22	Spor 1.0 10 Spor		0 0 0	20 17 23 25	5.1 7.9 10.0 3.9	0.40 0.20 0.15 0.20
16/4 -1948 8/7 - » 13/6 -1949 30/8 - » 19/5 -1950	21. Timå ved Tim elektricitetsværk	43 61 52 55 37	38 27 33 34 36	24 24 24 23 23	Spor 0 1 Spor »		0 0 0 0.15	22 22 22 24 26	5.2 3.0 4.8 4.7 4.5	0.30 0.60 0.10 0.46 0.13
8/7 -1948	22. Timå v. Mølgård 36 bro	31	27	23	0		0	22	2.8	0.48
16/4 -1948 13/6 -1949 25/8 - » 19/5 -1950	23. Timå ved Tim kirkeby	64 61 61 49	33 30 33 33	25 23 23 24	0 1 Spor »		0 0 0 0	28 23 26 27	4.9 4.5 4.9 4.4	0.44 0.14 0.48 0.23
8/7 -1948	27. Timå ved Kolby bro	67	26	24	Spor		0	23	3.9	0.36

Mn++	NH ₃ +	Na+&K+ beregnet	SiO ₂	KMnO ₄ forbrug	CO ₂ fri	Hårdhed (D.H.) ¹⁾	Al+++	Al ₂ O ₃	Udfældet		
									Fe	Al	Mn
0.30	Spor	18	8.0	2.64	26	4.7			2.2		
0.22	0	27	11	1.68		3.4			2.2		
0.33	Spor		8.6	2.80		4.4					
0.2	»		10	1.52		4.2					
0.50	»		9.6	2.06		5.2					
	Spor	20	6.0		13	2.3					
0.25	0	19	6.0	1.84	22	3.7					
	0	18	5.0	1.71	4.4	2.7					
0.19	0	13	10.0	2.24		3.9					
0.17	Spor	24	9.6	3.28		2.9					
0.1	»	21	4.0	1.84	12	3.4					
0.30	»		10.0	2.24		4.1					
0.09	»	14	6.0	3.20	24	3.8			1.10		
0	»	6.2	6.4	4.80	22	4.3			22.00		
0.20	0	22.0	9.2	2.24	31	3.6			6.30		
0.25	Spor	12	6.0	2.32	8.8	3.9					
	0	19	5.0	1.46	0	2.4					
0.17	0	14	6.4	2.24	6.6	3.6					
0.1	Spor	18	5.6	1.12	15.0	3.4					
0.19	»	13	6.4	2.56	22	3.7			4,1		
0.33	»	21	6.0	4.80	8.8	2.9					
0.50	0	14	7.4	2.32	22.0	4.4					
0.25	0	21	9.0	2.08	8.8	3.7					
	0	18	7.6	1.71	4.4	3.5					
0	0	17	8.6	2.16	8.8	3.9					
0	Spor	20	9.0	3.36	8.8	3.5					
0	»	14	6.0	1.44	6.1	4.0					
0.33	»	16	4.0	2.88	18	3.8			0.80		
0.22	0	15	9.6	3.04	8.8	4.0					
0	0	22	12.0	2.88	8.8	4.2					
0	Spor	5.3	11.0	3.84	8.8	5.5					
0	0	9.7	6.4	1.76	6.6	4.4					
0.03	0	15.0	12.0	3.04	6.6	4.3					
	0	21.0	7.2	2.12	0	3.8					
0	0	17.0	15.0	3.36	0	4.2					
0	Spor	15.0	7.4	2.56	8.8	4.5					
0	0	7.6	14.0	2.88	4.4	4.7					
	2.4	36.0	4.0	2.29		3.7					
0.02	0	15.0	9.0	3.52	8.8	5.0					
0	0	17.0	13.0	3.44	4.4	4.3					
0	Spor	14.0	6.0	2.40	6.6	4.8					
0	0	11.0	6.4	2.08	3.3	4.8					
	0	20.0	4.8	2.45		4.1					

¹⁾ Danske hårdhedsgrader.

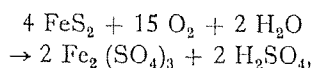
des fra U.S.A. drænvand fra miner med pH 2,9, ja endog med pH 1,4, jfr. f.eks. COLMER & HINKLE (1947, p. 253).

Der kan være forskelle med hensyn til indholdet af jern og sulfat, men i hovedsagen gælder, at sure minevande er stærkt jern- og sulfatholdige, evt. tillige med et relativt stort indhold af mangan og aluminium.

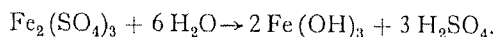
Efter de af NELSON et al, (1933, p. 1355) og af LI & PARR (1926, p. 1299) udførte undersøgelser, jfr. ligeledes SOUTHCATE (1948, p. 102), over iltningen af pyrit og marcasit i kul, iltes pyrit i almindelighed langsomt, medens marcasit derimod iltes langt hurtigere.

BURKE & DOWNS (1937) antager, at iltningen af pyrit, når kullene er afdækkede og vand og ilt har adgang til svovlforbindelserne, foregår i flere trin, indtil alt det svovl, der til at begynde med var bundet uopløseligt til jern, er frigjort i vandløbet som fri svovlsyre, jfr. forfatteren (1956, p. 218).

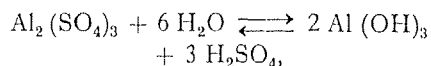
Summen af iltningsprocesserne kan formentlig udtrykkes således:



og hydrolysen af ferrisulfat:



Aluminium foreligger oprindeligt som sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), der ligesom ferrisulfat kan hydrolyseres:



hvorved der også dannes svovlsyre, samt aluminiumhydroxyd. Er svovlsyre til stede i tilstrækkeligt omfang, vil den dræbe alt levende i strømmen og give vandet en korrosiv karakter over for det i brobygninger anvendte beton. Ligeledes vil svovlsyren kunne opløse kalcium- og magnesiumkarbonat i de jordlag, vandet passerer, og således forårsage en stor stigning i vandets permanente hårdhed, jfr. tabel 4. Mængden og arten af det minedrænvand, der ledes ud i vandløbet, strømhastigheden i recipienten og størrelsen af dennes alkalinitet tilligemed koncentrationen af opløst ilt og en række andre faktorer bestemmer, hvor langt og hvor intensivt de foran nævnte reaktioner vil finde sted, og ligeledes dels det tidsrum, der vil hengå, før processerne er afsluttede, dels hvor langt ned ad vandløbet ferrosulfat forureningen og okkerudfældningen strækker sig.

Det har vist sig, at man ikke uden videre af svovlprocentens størrelse i kullene kan slutte noget med hensyn til drænvandets indflydelse på et vandløb.

d. Brunkulslejet ved Skråstrup (lok. 3).

Det her omhandlede brunkulsleje hører til den type miner, der udleder surt vand, rigt på jern og sulfat. Brydningen af kullene ophørte i juni 1946, og afrømningen fra brydningen dækker herefter et areal på ca. 5,8 ha.

Lejet hører til de åbne brunkulsbrud. Det er med henblik på minevandsforureningen den farligste form for minedrift, bl.a. fordi det er et typisk træk for den form for kulbrydning, at der går en lang tidsperiode fra brudets åbning, til det sure drænvand viser sig, hvorfor

man i den mellemliggende tid let lader sig forlede til den fejlagtige opfattelse, at alt er såre godt.

De første fysiske og kemiske analyser fra minevandet hidrører ifølge LARSEN & OLSEN (1950, p. 18) fra september 1943 og fra 7. marts 1944. De viser et pH på henholdsvis 5,4 og 5,7, men i de efterfølgende analyser fra 3. april 1944 til 30. april 1947 varierer pH mellem 3,0 og 4,2. Jern er bl.a. bestemt ved en prøveudtagning den 7. marts 1944 og ud-

gjorde da 3 mg/l; men i de senere analyser indtil 30. april 1947 svinger jernindholdet mellem 66 og 260 mg/l. Sulfatindholdet varierer i analyserne fra 17. april 1945 til 30. april 1947 mellem 756 og 1509 mg/l. Aciditeten er bestemt i prøverne fra 21. april og 30. april 1947 (LARSEN & OLSEN). Den udgjorde henholdsvis 21,2 og 20,9 (10,8), jfr. tabel 6, der efter LARSEN & OLSEN (1950) gengiver hovedtrækkene i det analysemateriale, der foreligger forud for den heromhandlede undersøgelses begyndelse. LARSEN & OLSEN omtaler vandet i brunkulslejet ved prøveudtagningen den 30. april 1947 således: »When sampled the water was clear and without suspended particles, and on the reception it was still clear and without sediment.«

Denne beskrivelse viser tilligemed de nedenfor citerede analyseresultater, at de kemiske processer i vandet i brunkulslejet endnu ikke var tilendebragt på det tidspunkt, da denne prøve (30. april 1947) blev udtaget.

Da forfatteren i april måned 1948 for første gang besøgte lejet, forefandtes 3 større vandansamlinger (damme) med et vand, der var stærkt rødbrunt. Udtaget i klare flasker havde vandet derimod en stærk gulbrun farve. To dage efter prøveudtagningen var flaskerne indvendig belagt med et tykt lag udfældet okker.

Også de kemiske analyser viser en stor ændring fra de tidligere foreliggende, jfr. tabel 3 og 4. pH er således faldet til 2,5, medens aciditeten er steget til 48,0, SO_4^{--} til 4259 mg/l,

Ca^{++} udgør 214 mg/l, Mg^{++} 297 mg/l, Fe 854 mg/l, Al^{+++} 151 mg/l og total hårdhed 98,4 D.H. Påfaldende er først og fremmest den store stigning for aciditet, sulfat og jern samt faldet i pH.

Vel viser de efterfølgende analyser fra 1948 til 1951 variationer, undertiden endog temmelig store variationer, men disse ændrer intet ved vandets extreme karakter, og det ville formentlig være nærliggende at betragte nedbørsforholdene og fordampningens intensitet tilligemed omfanget af udludningen af saltene som nogle af de vigtigste faktorer, der bestemmer svingningerne i de kemiske forhold, jfr. foran p. 30.

FELEGY et al. (1948) anfører imidlertid, at svingninger i fri og total aciditet ikke kan henføres til svingninger i vandføringen og henviser til undersøgelser i Pennsylvania, hvor de fandt, at i nogle tilfælde steg aciditeten, når vandmængden i vandløbet steg, og faldt, når vandmængden aftog.

I prøverne fra henholdsvis 25. august og 17. november 1950 er efter RANKINS metode bestemt den del af aciditeten, der skyldes fri syre (svovlsyre), denne var ækvivalent med henholdsvis 41,8 og 42,1 ml n/10 NaOH pr. 100 ml, jfr. tabel 3. Det må dog bemærkes, at der i disse resultater *ikke* er korigeret for den ved hydrolysen af aluminiumsulfat anvendte NaOH, jfr. p. 18; de anførte værdier er derfor noget for høje.

e. Dræningsgrøften

(lok. 2).

Bunden i grøften består af groft sand, medens siderne er dannet af sort muldjord. Fra de store bunker af afrømning er der en konstant udsiven af vand, der samlet i en strøm anslås til at have en vandføring på 3–5 l/sek., jfr. LARSEN & OLSEN (1950, p. 11). Vandet i denne grøft er rent og klart uden bundfald, og det forbliver således, selvom det henstår i

tillukkede flasker i indtil 8 dage. Tages proppen af, sker der imidlertid en hurtig ændring, idet udfældningen af okker i løbet af kort tid begynder at vise sig som et gulbrunt bundfald.

I modsætning hertil anfører LARSEN & OLSEN (p. 15), at »in the ditch were found thin sedimenta of ochre«, and »when sampled the water was clear, but on the reception it

was opalescent without sediments». LARSEN & OLSEN fandt ved prøveudtagning den 30. april 1947 et pH på 3,4, et jernindhold på 175 mg/l og et indhold af sulfat på 1509 mg/l, medens aciditeten var 20,9, jfr. tabel 6.

Ved forfatterens senere undersøgelser i tiden 8. juli 1948 til 12. september 1952 er fundet et pH svingende mellem 2,5 og 3,6, en aciditet svingende mellem 35,2 og 42,8, medens indholdet af ioner som SO_4^{--} svinger mellem 3064 og 3764 mg/l, Ca^{++} mellem 179

og 457 mg/l Mg^{++} mellem 133 og 347 mg/l, Fe mellem 631 og 1055 mg/l, Al^{+++} mellem 64 og 155 mg/l, medens totalhårdheden svinger mellem 74,1 og 247,8 D.H., jfr. tabel 3 og 4. Der er således sket betydelige ændringer i vandets kemiske sammensætning.

I prøverne fra henholdsvis den 25. august 1950 og 17. november 1950 er bestemt den del af aciditeten, der skyldes fri syre (svovlsyre), denne er ækvivalent med henholdsvis 32,0 og 40,2 ml n/10 NaOH pr. 100 ml.

f. Aciditetstitreringens forløb i vand fra brunkulsleje og dræningsgrøft.

At der er en principiel forskel på vandets kemiske sammensætning i de to lokaliteter viser sig især ved titreringen med n/10 NaOH.

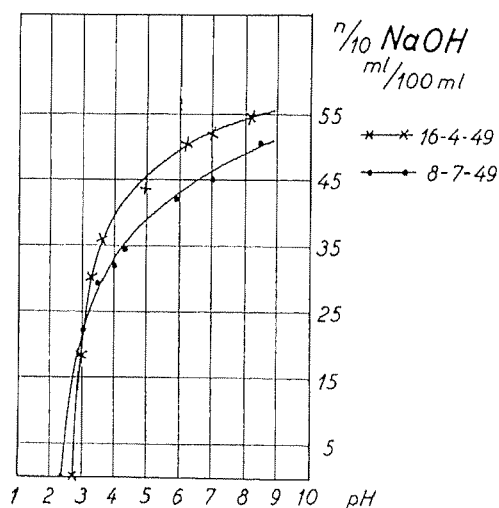


Fig. 7.
Titreringskurver for vandprøver
fra dræningsgrøften.

Vandet fra brunkulslejet bevarer sin gulbrune farve under titreringen, medens vandet fra dræningsgrøften, der er ganske klart og farveløst, bliver grønt (med et svagt skær af blå).

og dette farveomslag er fuldstændigt efter tilsætning af fra 2,0–5,2 ml base. Farveomslaget skyldes, at det tilstedeværende ferrosulfat hydrolyseres til ferrohydroxyd, som udfælder sig som et grønt bundfald, og først ved tilsætning af ialt 41 ml base slår farven om til blårød (analyse af 30. august 1949, udkogt vandprøve), for efter tilsætning af yderligere 4,0 ml base at slå om til fenoltaleinets karminrøde farve.

Forløbet af disse titreringer tyder på, at i vandet i brunkulslejet er jern fortrinsvis til stede som ferriion, medens det i dræningsgrøften fortrinsvis er til stede som ferroion.

Der er foretaget et stort antal syre-basetitreringer med vandprøver med lave pH-værdier. Alle titreringer er forløbet som en kurve analog med den i fig. 7 givne grafiske fremstilling.

Bemærkelsesværdigt er det, at der i de af forfatteren foretagne titreringer i alle tilfælde skulle tilsættes ca. 17 ml base for blot at hæve pH fra 2,5 til 3,0 (brunkulsvandet), medens LARSEN & OLSEN (p. 19) ved deres titreringer havde pH 3,4 som udgangspunkt. Mellem pH og aciditet kan der i prøverne fra brunkulslejet og dræningsgrøften ikke påvises korrelation, hvilket stemmer overens med de af RITTER & BROWN (1949, p. 66) gjorde iagttagelser.

g. Ferro- og ferrijern.

Som nævnt i det foregående afsnit tydede aciditetstitreringernes forløb på, at ferroion dominerede i dræningsgrøften (lok. 2) og ferriion i selve brunkulslejet (lok. 3). I prøver, som udtoges den 12. september 1952, undersøgtes ved hjælp af »berlinerblåtprøven«¹⁾ fordelingen af ferro- og ferriion i brunkulslejet og dræningsgrøft for lejerne i Skråstrup og i Damstrup. Resultaterne er opført i tabel 5.

For lejet i Skråstrup fandtes også nu næsten udelukkende ferroion i dræningsgrøften, medens der i selve lejet var betydelige mængder af både ferroion og ferriion. Interessant er det, at iltningen af ferroion er fuldstændig tilendebragt allerede 450 m neden for dræningsgrøftens udløb i Spåbæk (lok. 4.) Ved brunkulslejet i Damstrup, hvor jern kun findes i ringe mængde, er ferroion overvejende, både i selve lejet og i dræningsgrøften.

Tabel 5. Ferro- og ferrijern i prøver fra den 12/9 1952.

Lokalitet	Kaliumferrocyanidreaktion for ferrijern	Kaliumferricyanidreaktion for ferrojern
1. Spåbæk ovenfor tilløbet fra brunkulslejet	÷	svagt grønlig
2. Dræningsgrøft	svagt blå	stærkt blå
3. Brunkulslejet	stærkt blå	stærkt blå
4. Spåbæk efter tilløbet fra brunkulslejet ...	blå	÷
Damstrup:		
brunkulsleje	÷	grønlig
afløbsgrøften	svagt blå	middel stærk blåfarvning

TIMÅ OG DENS TILLØB SPÅBÆK OG PØLBÆK

1. Spåbæk.

Ovenfor tilløbet fra brunkulslejet er vandet i Spåbæk (lok. 1) svagt surt (pH, min 5,5 og max. 6,7), aciditet hidrørende fra andre syrer end CO₂ er kun i ringe grad til stede og varierer fra 0,09 til 0,19. Alkaliniteten er kun ringe fra 0,1 til 0,3, ligeledes indholdet af opløste

salte, hvilket også kommer til udtryk i ionbalancen, der kun viser relativt små udsving. Totale antal milliekvivalenter pr. l udgør kun henholdsvis 3,22 (min.) og 4,06 (max.), jfr. tabel 3 og 4.

Nitrat er til stede i alle prøver, men kun i små mængder, nitrit er ikke påvist, hvorimod svage spor af ammoniak er påvist i en del prøver. Fosfat er fundet i enkelte prøver (0,2 mg/l).

Indholdet af såvel kvælstofforbindelser som fosfat skyldes navnlig den omstændighed, at vandløbet benyttes som vandingsted for kre-

¹⁾ Denne beror på, at ferroion reagerer med kaliumferricyanid og danner ferroferricyanid, som er et blåt farvestof (berlinerblåt). Det samme stof dannes ved reaktion mellem ferriion og kaliumferrocyanid. Kaliumferricyanid kan derfor bruges som reagens på ferroion og kaliumferrocyanid som reagens på ferriion.

Tabel 6. Hovedtræk af analysematerialet fra Timå-området forud for nærværende undersøgelse.¹⁾

Lokalitet	Dato	pH	Fe mg/l	SO ₄ mg/l	Alkalinitet ml n/10 HCl/100 l	Aciditet ml n/10 NaOH 100 l	Lednings- evne H ₂₀ · 10 ⁶
Spåbæk ovenfor lejet	3/4 -1944	5.4					
	17/12-1945	5.7	1.3	27			
	11/4 -1946	7.2	3.5				
	6/9 -1946	5.9	12				
	21/4 -1947	6.1	1.5	+	0.22		173
	30/4 -1947	5.9	3.5	4.6	0.22	0	173
Brunkulslejet	/9 -1943	5.4					
	7/3 -1944	5.7	3				
	3/4 -1944	4.2	131				
	17/12-1945	4.2	260	1461			
	»	3.8	260	1460			
	22/3 -1946	3.7	165				
	»	3.5	255				
	24/2 -1946	4.1	250	1274			
	»	4.0	260	1376			
	11/4 -1946	4.1	110				
	6/9 -1946	3.0	66				
	21/4 -1947	3.1	200	+++	0	21.2	2600
	30/4 -1947	3.4	175	1509	0	20.9	3100
	»	3.4	90	756	0	10.8	2655
Spåbæk nedenfor Brunkulslejts afløb	3/4 -1944	5.4					
	17/12-1945	4.7	12.2	90			
	»	4.5	5.1	80			
	11/4 -1946	4.4	52.5				
	6/9 -1946	3.6	14				
	21/4 -1947	3.4	12	+	0	0.85	520
	30/4 -1947	4.6	90	85	0	0.71	381
Pølbæk	17/1 -1945	4.7	6.5	44			
	11/4 -1946	7.2	3.5				
	6/9 -1946	4.8	24				
	21/4 -1947	4.4	4	+	0	0.15	226
	30/4 -1947	4.8	8.5	23	ca. 0.01	0.13	202
Timå, mellem Spåbæks og Pølbæks sammenløb og Vin- kælder	/9 -1943	5.8					
	17/12-1945	4.9	3.8	59			
	»	4.8	13.3				
	30/4 -1947	4.6	10	39	0	0.25	241
Timå v. Nr. Esp fiskeri	»	5.3	7.9	17	0.04	0.04	191
	4/12-1943	6.7					
	3/4 -1944	6.6					
	»	6.8	19				
	17/12-1945	6.0	20.4				
	6/9 -1946	7.0	11				
	21/4 -1947	6.6	1.5	+	0.52	0	191
	30/4 -1947	6.9	4.7	7.1	0.53	0	181
	2/1 -1948	6.8	12		0.3		
	/1 -1948	6.2	12.5		ca. 0.1		

¹⁾ Efter tabel VI i *Larsen og Olsens* arbejde (1950).

aturer, der græsser på de tilgrænsende enge, et forhold som også kommer til udtryk i kaliumpermanganatforbruget, som f.eks. i prøven fra 31. august 1951 når op på 11,4 mg/l, medens det i de øvrige prøver ikke overstiger 5,12 mg/l (min. 2,45 mg/l i prøven fra den 8. august 1948). Spåbæk er således i sit øvre løb et ganske normalt vandløb med et stødpudefattigt vand, der med hensyn til hårdhed (ca. 3 D.H.) må betegnes som et meget blødt vand, jfr. ØDUM & CHRISTENSEN (1936, p. 33).

Vandet kan til tider være noget uklart af husmusstoffer på grund af kreaturernes færden på de tilgrænsende enge, men efter hendsstand og bundfældning er vandet klart, og om nogen større forurening er der ikke tale. Efter tilledning af det stærkt sure og stærkt sulfat- og jernholdige drænvand fra lokalitet 2, sker der imidlertid en gennemgribende ændring i vandets udseende og i dets kemiske sammensætning. Det fremgår af tabellerne 3 og 4, at vandet i lokalitet 4 er stærkt surt, pH min. og max. henholdsvis 3,2 og 4,1. Sulfat, der i prøverne ovenfor tilløbet fra dræningsgrøften ikke oversteg 35 mg/l udgør efter tilløbet fra 217 til 411 mg/l, for jern er de tilsvarende talværdier 0,7, 7,8 og 106 mg/l. Aluminium er til stede i mængder, der varierer fra 2,1 til 12,0

mg/l. Aciditet i form af andre mineralsyrer end CO_2 forefindes i betydelig mængde, fra 2,8 til 6,9. Frie syrer i form af svovlsyre er påvist i prøverne udtaget den 25. august 1950 og 17. november 1950 og er ækvivalent med henholdsvis 5,25 og 2,81 mg n/10 base pr. 100 ml. Disse forhold kan føres tilbage til det udledede drænvand fra brunkulslejet, og der foreligger således et tilfælde af forurening med surt minevand.

Der er imidlertid store svingninger i vandets kemiske sammensætning, hvilket dels skyldes svingninger i drænvandets kemiske sammensætning, dels vandføringen i selve Spåbæk, men jern forekommer dog i alle prøver i sådanne mængder, at det vil være en begrænsende faktor for de fleste organismer. Noget tilsvarende gælder aluminium og i nogen grad frie syrer.

Store mængder af jernet udfældes i bæk-lejet som gulbrunt okker, når minevandet kommer ud i Spåbæk, også aluminium udfældes, omend i mindre omfang. Det er imidlertid en kendt sag, at udfældningen af jern foregår over en lang strækning, CZENSNY (1942, p. 171) mener, at forklaringen herpå må være den, at der åbenbart er en kemisk ligevægt til stede, og at denne kun langsomt lader sig ændre.

2. Pølbæk.

Ca. 1900 m nedenfor tilledningen fra brunkulslejet løber Spåbæk sammen med Pølbæk, der fortrinsvis gennemstrømmer opdyrkede hedestrækninger. Pølbæk (lok. 7) fører et svagt surt vand, pH svinger mellem 5,7 og 6,5 og alkaliniteten mellem 0,06 og 0,62, jfr. tabel 3.

En ikke uvæsentlig årsag til svingninger i alkaliniteten må formentlig søges i udvaskningen af den markerne i grundforbedringsøjemed tilførte mergel.

Aciditet hidrørende fra andre syrer end CO_2 er påvist i de tilfælde, hvor vandets pH var under 6,0, men kun i ringe omfang.

Indholdet af opløste salte er kun ringe, det totale ionindhold ligger i disse prøver mellem 3,38 og 4,74 milliækvivalenter pr. l, men der forekommer store svingninger for de enkelte saltes vedkommende, jfr. tabel 4.

Den totale hårdhed svinger mellem 2,2 og 4,5 D.H., og der er således tale om et meget blødt vand, der iøvrigt ikke i væsentlig grad adskiller sig fra det vand, Spåbæk fører ovenfor tilledningen af drænvandet fra brunkulslejet.

3. Timå.

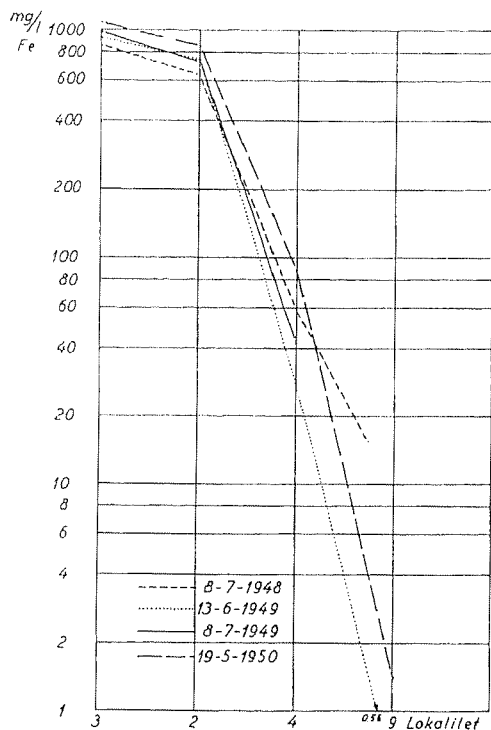


Fig. 8. Diagram over indholdet af Fe.

Efter sammenløbet af bækkene Spåbæk og Pølbæk bærer vandløbet betegnelsen Timå. Den første station, lokalitet 9, er beliggende ca. 100 m nedenfor sammenløbet. De herfra foreliggende pH-målinger viser, at opspædningsvandet fra Pølbæk kun i ringe grad formår at ændre pH-værdien i vandet fra Spåbæk, jfr. tabel 3, hvoraf det også ses, at aciditeten i det store og hele viser et større fald, navnlig for så vidt angår prøverne udtaget i året 1950.

For de opløste stoffers vedkommende foregår der en meget betydelig reduktion, når bortses fra indholdet af Cl^- , der kun udviser ubetydelige ændringer. Som det også var tilfældet i lok. 4 (samt i lokaliteterne 2 og 3) er indholdet af jern (Fe) underkastet meget store svingninger fra prøve til prøve. Der kan, som det fremgår af tabel 3 sammenholdt med tabel 4 ikke siges at foreligge noget, der tyder på, at faldet i Fe fra lok. 4 til lok. 9 i nogen større

grad skulle være betinget af opspædningen med vand fra Pølbæk, jfr. i denne forbindelse også, at f.eks. indholdet af SO_4^{--} i prøven fra 25. august 1950 er påfaldende stort i lok. 9, 130 mg/l, hvilket iøvrigt er max. for denne lokalitet; det må derfor formodes, at variationen i Fe navnlig må tilskrives omfanget af de biologiske processer, jfr. iøvrigt p. 42-43.

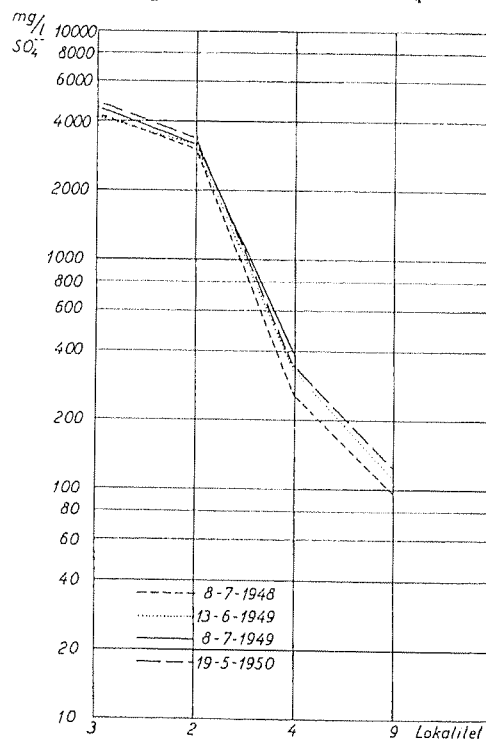
I de efterfølgende lokaliteter sker der et stadigt fald i indholdet af opløste salte, navnlig for så vidt angår sulfat og jern.

Det er dog bemærkelsesværdigt, at pH-værdierne for lok. 11 gennemgående er lavere end for lok. 9. Dette skyldes formentlig tilløb fra de sure jordlag, der på visse steder omgiver åen.

En grafisk afbildning af ændringerne i jern- resp. sulfatindholdet ved de første lokaliteter findes i figurerne 8 og 9.

For nærmere at kunne fastslå, hvor langt det sure minevand gør sig gældende i Timå,

Fig. 9. Diagram over indholdet af SO_4^{--} .



er der på strækningen mellem Vinkælder (lok. 13) og Nørre Esp (lok. 19) med kortere mellemrum foretaget pH-målinger (lok. 14 a-c; 15 a-p og 16 a-j) resultatet heraf er anført i tabel 3. Det fremgår heraf, at først ved lok. 16 h findes pH-værdi, der er lige så høj som i den uforurenede Spåbæk.

Også analyserne for opløste salte ved lok. 19 viser, at forholdene har ændret sig betydeligt. Vandet har således opnået en ret konstant sammensætning, hvori der i de efterfølgende lokaliteter 20-27 kun sker mindre udsving, jfr. tabel 3 og 4.

4. De mindre tilløb.

Ud fra den betragtning, at ethvert tilløb til åen i større eller mindre omfang bidrager til, at forureningen med minevand overvindes, er der lagt vægt på at fremskaffe en oversigt over faktorer som pH, alkalinitet og aciditet i alle de mange større og mindre tilløb, der bidrager til forøgelse af vandmængden i Timå. Analyserne omfatter 26 tilløb og findes anført i tabel 3. Langt de fleste tilløb fører kun ringe vandmængder til åen, men et fælles træk for næsten alle tilløb er, at der i dem finder en betydelig okkerudfældning sted. Ofte er det udfældede okker dækket af en tæt hinde af jernbakterier (*Chlamydothrix ochracea*, andre jernbakterier forekommer kun sjældent i tilløbene).

Fra nord kommer kun få tilløb, hvoraf de vigtigste er de fra Fejgsø mose og fra Halkjær mose, hvoraf sidstnævnte munder ud i Timå midtvejs mellem lokaliteterne 19 og 20. Medens tilløbet fra Fejgsø mose viser store svingninger i pH, fra 4,6 til 6,1, så ligger pH i tilløbet fra Halkjær mose stedse over 6 (fra 6,3 til 6,8). De vigtigste af de fra syd kommende tilløb er tilløbene fra Nørre Omme, fra Kjæret, fra Horsbjerg, fra Østersig og fra Vester-sig.

Såvel pH som alkalinitet og aciditet svinger stærkt, i nogen grad afhængig af udvaskningen af den mergel, som er tilført de opdyrkede

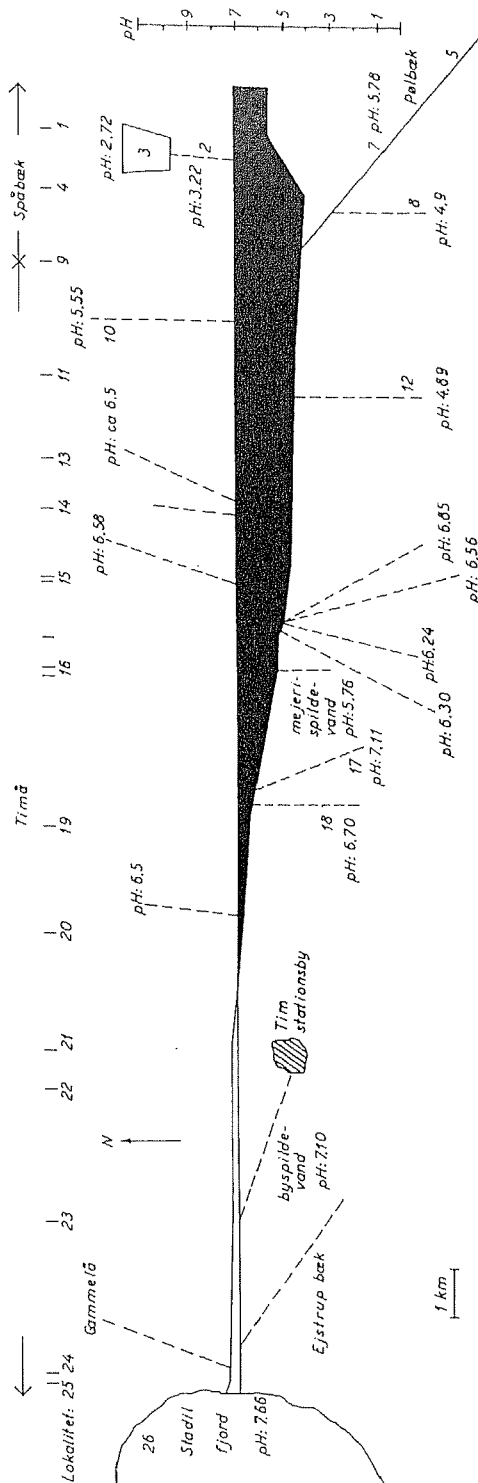


Fig. 10. Øjebliksbillede af Timå med tilløb.

strækninger. Tilløbene er i det hele, således som analyserne fra selve Timå viser, kun i ringe grad i stand til at påvirke vandet i Timå i gunstig retning.

Et »øjebliksbillede« (baseret på prøver, udtaget over ca. 2 ½ time) af surhedsgraden ved en række lokaliteter i Timå med tilløb er givet i fig. 10.

5. Bemærkninger om analyser fra andre danske brunkulsbrud.

I forbindelse med undersøgelserne i Timå-området er der udtaget vandprøver til kemisk undersøgelse fra brunkulsbruddene Udstrup (østlige, vestlige, nordlige og sydlige del) og Damstrup, begge beliggende i Nørre Omme sogn nord for Skråstrup-bruddet.

Som det fremgår af tabel 7, er der også her tale om vande, der er stærkt sure. Det er yngre brud, og derfor står indholdet af salte ikke på højde med de for brunkulslejet ved Skråstrup fundne værdier. Bemærkelsesværdigt for lejet ved Udstrup er det iøvrigt, at de kemiske forhold varierer overordentlig stærkt, afhængig af

stedet, hvor prøverne er udtaget. I bruddets østlige del, hvor pH-værdien var 2,8, fandtes de højeste værdier for stoffer som sulfat og jern, der her udgjorde henholdsvis 2138 mg/l og 117 mg/l, medens de nævnte stoffer i prøven udtaget i den sydlige del af lejet kun udgjorde henholdsvis 56 og 0,12 mg/l, hvilket er minimum. Aciditeten, der kun er bestemt for prøverne fra Udstrup vest, nord og syd, var henholdsvis 2,4, 2,7 og 0,5, hvilket er meget ringe sammenlignet med værdierne fundet for brunkulslejet ved Skråstrup.

Tabel 7. Kemiske analyser fra andre danske brunkulsbrud (mg/l).

Lokalitet	Dato	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	Fe	Mn ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SiO ₂	Hårdhed (DHF)	Al ⁺⁺⁺	pH	Aciditet ml n/10 NaOH /100 ml
Udstrup øst...	8/7-1949	0	2138	31	117	2,5	19	7,4	62	4,4	3,51	2,8	-
» vest...	8/7-1949	0	185	38	1,7	0,55	26	13	-	6,6	-	3,4	2,4
» nord...	8/7-1949	0	356	26	0,19	1,0	61	28	9,0	15,0	-	3,4	2,7
» syd...	8/7-1949	0	56	34	0,12	0,22	21	5,7	1,5	4,3	-	4,0	0,5
Damstrup...	12/9-1952	6,1	16	24	0,2	-	-	-	-	2,0	-	4,6	-
»	8/12-1952	-	17,8	-	-	-	-	-	-	-	-	4,7	-
»	8/2-1953	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,8	-

BEMÆRKNINGER OM BAKTERIELLE PROCESSER I MINEVAND

Iltningen af jern- og svovlforbindelser er i det foregående udelukkende betragtet som kemiske processer, og selv om forløbet kan ses i sammenhæng som en kemisk proces, er der dog mange punkter i de mellemliggende reaktioner, som ikke vil kunne tolkes som rent kemiske processer.

Eksperimentelle undersøgelser med surt minevands indvirkning på husspildevand førte CARPENTER & HERNDON (1933) ind på den tanke, at en bakteriel aktivitet spillede en rolle ved dannelsen af syre, og ved at sammenligne steriliserede prøver med ikke steriliserede prøver kom disse forfattere til den slutning, at i

det mindste en del af den svovlsyre, der er dannet i minevand, kan henføres til bakteriel virksomhed. Deres forsøg på at finde den organisme, der er ansvarlig for aciditeten, lykkedes imidlertid ikke.

HOFFERT (1947, p. 645) anfører, at der er en mærkbar forskel på processerne i naturligt minevand og i et syntetisk vand, der i kemisk henseende er identisk med dette. Iltningen foregår meget langsommere i det syntetiske vand. Tilsættes der imidlertid et iltende stof som f.eks. H_2O_2 til dette vand, eller det podes med naturligt minevand (drænvand), bliver forløbet af den normale iltning i høj grad fremskyndet, hvilket bestyrker tanken om den mulige rolle, som bakterier spiller ved dannelsen af surt minevand.

COLMER & HINKLE (1947, p. 254) har påpeget, at tilstedeværende ilt ikke er det eneste kriterium for, at ferrosulfat i vandet vil omdannes til ferrisulfat, og giver som bevis herfor bl.a. følgende oplysning: dersom mer-

kuriklorid, fenol, eller formaldehyd tilsættes det klare sure minevand i koncentrationer fra »one part per thousand to one part per hundred billion«, vil okkerudfældningen kun finde sted i de prøver, der indeholder den mindste koncentration, samt i kontrolprøverne. På tilsvarende måde udeblev okkerudfældningen, dersom klart minevand blev filtreret gennem et Seitzfilter og opbevaret i sterile beholdere under luftens adgang.

COLMER & HINKLE fandt en bakterie i surt minevand, hvis vækst i denne type vande skulle være årsag til iltningen af ferrojern til ferrijern med påfølgende udfældning af okker. Senere har COLMER et al. (1950) givet en nærmere beskrivelse af denne organisme, som det var lykkedes at dyrke. TEMPLE & COLMER (1951 a) omtaler yderligere forsøg med og undersøgelser af organismen, og det anføres, at denne, som de giver navnet *THIOBACILLUS FERROOXYDANS*, er en autotroph jernilter.

EGNE FORSØG MED MATERIALE FRA SURE MINEVANDE

a. Thiobacillus ferrooxydans Templer & Colmer.

Forsøg med tilsætning af baktericide stoffer som merkuriklorid, fenol og formaldehyd i varierende koncentrationer til prøver af minevand straks efter udtagelsen af prøverne og derefter efter hjemkomsten til instituttet at lade disse prøver henstå i indtil 3 måneder med luftgennemblæsning fra laboratoriets tryklufsanordning, bekræftede det af COLMER & HINKLE (1947, p. 254) anførte, at okkerudfældningen foruden i kontrolprøverne kun fandt sted – og da kun i ringe omfang – i de prøver, hvor koncentrationen af de nævnte baktericide stoffer var yderst ringe.

Ved kulturforsøg med prøver af vand fra lokaliteterne 2, 4, 14, 16 samt fra brunkulslejet ved Udstrup er *Thiobacillus ferrooxydans* påvist. De bakterielle processer er påvist: 1) ved ændringen i pH 2) ved titrering med n/10

NaOH og 3) ved ferricyan- og ferrocyanprøver. Resultatet af disse forsøg viser klart, at alt jern i mediet tilsat minevand er omdannet til ferrijern under dannelse af svovlsyre (faldet i pH), medens i kontrolprøverne jern kun er til stede som ferrojern d.v.s. uændret, hvilket ligeledes er tilfældet for pH, jfr. iøvrigt tabel 8. Ved kulturforsøgene er benyttet det af LEATHEN et al. (1951, p. 280) omtalte medium.

Såvel COLMER et al. (1950) som TEMPLE & COLMER (1951 a og b) og forfatterens egne undersøgelser, for hvilke der andet steds er gjort detailleret rede (forf. 1956), viser klart, at der ved iltningen af jern fra ferro- til ferri-stadiet under samtidig dannelse af sulfat og svovlsyre indgår bakterielle processer.

Tabel 8. Oversigt over pH-værdier, titreringer m. v. af kulturer af *Thiobacillus ferrooxydans*.

Dato for prøveudtagning	Lokalitet	Antal dage incuberet	pH		n/10 NaOH ml/ml	Ferricyanid- reaktion	Ferrocyanid- reaktion
			kontrol	mediet			
13/9 -1952	2	21		2.6		-	+++
»	4	21		2.9		-	+++
»	A ¹⁾	21		2.7		-	+++
»	kontrol	21	3.6			+++	(Spor)
9/12- »	2	187		2.08	0.70	-	+++
»	4	187		2.0	0.57	-	+++
»	14	187		2.1	0.65	-	+++
»	16	187		2.0	0.55	-	+++
»	B ²⁾	187		2.14	0.70	++	+++
»	kontrol	187	3.6			+++	+
16/2 -1953	2	79		2.0	0.40	-	+++
»	4	79		2.0	0.45	-	+++
»	14	79		2.0	0.43	-	+++
»	A	79		2.1	0.30	-	+++
»	kontrol	79	3.5				
24/2 - »	2	80		2.4	0.15	-	+++
»	14	80		2.5	0.13	-	+++
3/3 - »	2	88		2.0	1.0	-	+++
»	4	88		2.1	0.50	-	+++
»	14	88		2.1	0.40	-	+++
»	A	88		2.1	0.42	-	+++
»	kontrol	88	3.6			+++	(Spor)
31/3 - »	2	74		2.0	0.55	-	+++
»	4	74		1.9	0.55	-	+++
»	14	74		2.1	0.45	-	+++
»	A	74		2.0	0.55	-	+++
»	kontrol	74	3.6			+++	-
16/4 - »	2	56		2.0	0.38	-	+++
21/4 - »	2	61		2.1	0.40	-	+++
»	4	61		2.1	0.40	-	+++
»	14	61		2.1	0.40	-	+++
»	A	61		2.1	0.45	-	+++
»	kontrol	61	3.6			+++	-
29/4 - »	2	60		2.2	0.55	-	+++
»	4	60		2.1	0.48	-	+++
»	14	60		2.2	0.36	-	+++
»	A	60		2.0	0.40	-	+++
»	kontrol	60	3.6			+++	-
12/5 - »	2	42		2.0	0.45	-	+++
»	4	42		2.0	0.40	-	+++
»	A	42		2.1	0.48	-	+++
»	kontrol	42	3.6			+++	-
10/6 - »	2	38		2.1	0.35	-	+++
»	4	38		2.4	0.20	-	+++
»	A	38		2.25	0.25	-	+++
»	kontrol	38	3.6			+++	-

¹⁾ Brunkulstejet ved Damstrup.

²⁾ Brunkulstejet ved Udstrup.

b. Thiobacillus thiooxydans Waksman & Joffe.

Denne bakterie, der henter sin energi fra iltningen af elementært svovl eller thiosulfat til svovlsyre, er ligeledes påvist ved kulturforsøg i vandprøver fra lokaliteterne 2, 3, 4, og 14 samt fra brunkulslejet ved Udstrup. Orga-

nismen forekommer i meget betydeligt antal, selv i prøver udtaget efter at minevandet er opspædet med Spåbækvand, jfr. forfatteren (1956).

c. Thiobacillus thioparus Beijerinck.

Bakterien kan dække sit energiforbrug ved iltningen af svovl, sulfid, thiosulfat eller tetrathionat. Fra Timåområdet er den ved kulturforsøg påvist fra lokaliteterne 2, 4, 14 og fra brunkulslejet ved Udstrup. Også denne bak-

terie forekommer i betydeligt antal i de udtagne prøver. Der er endvidere foretaget dyrkningsforsøg med vand fra andre brunkulslejer, fra hvilke de nævnte Thiobaciller ligeledes er påvist.

d. Sammenfattede bemærkninger.

Da det ved de foretagne bakteriologiske undersøgelser er påvist, at *Thiobacillus ferrooxydans* omdanner jern fra ferro- til ferri-stadiet under samtidig dannelse af svovlsyre, og *Thiobacillus thiooxydans* og *Thiobacillus thioparus* omdanner de tilstedeværende svovlforbindelser til sulfat, ligeledes under dannelse af svovlsyre, og da forsøg har vist, at omsætningen af jernet fra ferro- til ferristadiet udebliver eller i al fald hæmmes meget stærkt, når vandet er tilsat baktericidt stof, må man sige, at selv om den initiale reaktion ved dannelsen af de stoffer, som producerer det sure minevand, ikke er helt klarlagt, så må der dog tillægges de nævnte Thiobaciller en ikke ringe rolle som accelererende hydrolysen af jernsulfat til dannelse

af surt minevand. Herved forklares også det forhold, at der, som foran omtalt, kan forekomme minevande med alkalisk reaktion. Samtlige de 3 nævnte Thiobaciller synes efter det foreliggende at virke accelererende ved hydrolysen, dels samtidig, og dels alternerende. I nogle tilfælde synes det at være *Thiobacillus ferrooxydans*, der først indfinder sig og gør vandet surt, hvorefter der er skabt betingelser for at *Thiobacillus thioparus* kan sætte ind og yderligere sænke pH-værdien i vandet. Der skabes her ved mulighed for, at *Thiobacillus thiooxydans* kan komme til udfoldelse med endnu stærkere dannelse af svovlsyre til følge. I andre tilfælde, hvor det drejer sig om ældre brud, har *Thiobacillus ferrooxydans* ikke kunnet påvises, hvorimod *Thiobacillus thiooxydans* og *thioparus* altid har kunnet påvises.

FORURENINGENS UDBREDELSE OG OMFANG¹⁾

A. Forureningen med minevand og okkerudfældningen.

Der foreligger en række tidligere undersøgelser over naturlige recente okkerudfældninger, her skal blot henvises til nogle enkelte afhandlinger om dette spørgsmål: NAUMANN

(1921), DORFF (1934), VAN BENEDEN (1951) og THUNMARK (1937 og 1943). I sidstnævnte arbejde gives fyldige oplysninger om de til udfældningerne knyttede mikrosamfund.

¹⁾ Jfr. fig. 11.

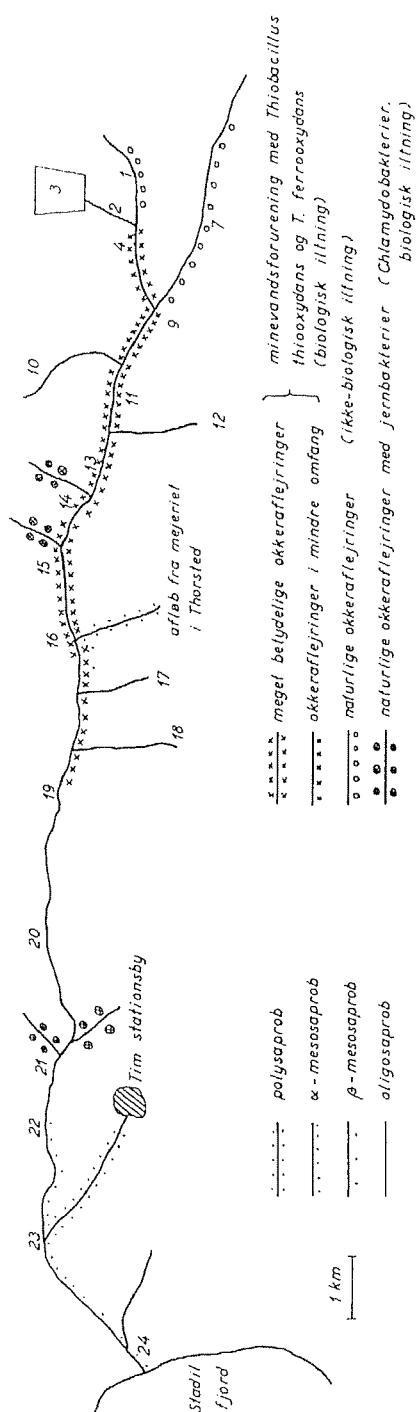


Fig. 11. Oversigt over forureningens udbredelse.

Spørgsmålet om omfanget af den industrielle minevandsforurening lader sig vanskeligt bedømme alene på grundlag af selve okkerudfældningen, da denne i Timå-området ikke alene er betinget af minevandets udledning til vandløbet. Makroskopisk synlige udfældninger forekommer endnu i biotoper med pH $\approx$ 3,0.

pH-bestemmelserne giver et vist grundlag for bedømmelse, medens en bestemmelse af jernindholdet i vandet i denne henseende kun har betydning for de nærmest tilledningen liggende stationer, og noget tilsvarende gælder for indholdet af sulfat og for aciditet. I Spåbæk, lokalitet 1, beliggende ovenfor tilledningen af minevand, finder der okkerudfældning sted, omend i mindre omfang, hvilket ligeledes er tilfældet i Pølbæk, lokaliteterne 5 og 7. Okkeren er her meget fint kornet. I begge vandløb er der, som foran omtalt, p. 33-36, ganske vist påvist tilstedeværelsen af andre syrer end CO_2 , men dog kun i ringe mængde, jfr. tabel 3. En bakteriel medvirken ved udfældningen af jern har ikke kunnet påvises, og okkeraflejringerne kan derfor ikke betragtes som biologiske, men må henføres til en kemisk iltning, d. v. s. en ikke-biologisk dannelse.

Okkerudfældning som følge af en kemisk iltning, ofte i forbindelse med en biologisk iltning ved organismer som *Leptothrix* og *Gallionella*-arter, er almindelig i de mange små tilløb til åen.

Medens afløbsgrøften fra brunkulslejet er uden eller næsten uden udfældning i sin øvre del, så tiltager udfældningen af okker i Spåbæk stærkt, efter at vandet fra afløbsgrøften er ledet ud i vandløbet, og denne udfældning af jern fortsætter i Timå indtil hen mod lokalitet 19 ved Nørre Esp. Okkeren fra lokalitet 4 er groft kornet, udfældningen er biologisk, idet bakterien *Thiobacillus ferrooxydans* her deltager i udfældningen. Arter som *Leptothrix* og *Gallionella* er derimod ikke fundet indenfor dette område af vandløbet. Udfældningen aftager i intensitet, efter at åen ved lokalitet 16, har modtaget spildevandet fra Thorsted mejeri. Mejerispildevandet indeholder store mængder af organisk stof, hvormed de kolloide jernfor-

bindelser i åvandet forbinder sig og udfældes. Endvidere afsvækker de organiske stoffer på virksom måde jernets giftvirkning og forøger muligheden for tilstedeværelsen af forskellige organismer, jfr. USPENSKI (1927, p. 54). Denne forurening med mejerispildevand, der iøvrigt overvindes på en kortere strækning, kommer derfor til at virke som en ikke uvæsentlig faktor ved bekæmpelsen af den industrielle forurening med minevand. Som det er omtalt foran (p. 39), kan den jernfældende bakterie *Thiobacillus ferrooxydans* påvises til og med lokalitet 16, den aftager i åen gradvis i antal, men er dog alligevel til stede i betydeligt antal, også i denne lokalitet. Tilstedeværelsen af denne bakterie kan derfor benyttes som indikator for forurening med mi-

nevand. De ved lokalitet 16 forefaldende katastrofer i et ørreddambrug kan, som konstateret af LARSEN & OLSEN (1950), henføres til okkerkvælning. Det vil være rimeligt at antage, at dette skyldes tilstedeværelsen af denne bakterie, der formentlig har sat sig fast på fiskenes gæller, hvorved jernudfældningens intensitet i meget væsentlig grad forøges.

Fra lokalitet 19 til lokalitet 21 er Timå en ren å med et fast og rent åleje uden okkerudfældning. De længere nede ad åen ved bredden forekommende pletvise mindre udfældninger hidrører alle fra små tilløb eller væld og står således ikke i forbindelse med den industrielle forurening.

B. Forureningen med organisk stof.

Der forekommer i vandløbene stedvise forureninger med organisk stof forårsaget fortrinsvis af de på engstrækningerne langs vandløbene græssende kreaturer; disse forureninger er dog kun af ringe omfang og udstrækning. Selv den betydelige mængde organisk stof, som mejerispildevandet fra Thorsted mejeri tilfører åen ved lokalitet 16, påvirker, som foran omtalt (p. 42), kun vandløbet på en mindre strækning. Selve tilløbsgrøften er en typisk polysaprop lokalitet, kendetegnet, som den er, ved det sorte, stinkende slamlag, der dækker bunden, og med typiske polysaprobe organismer som *Euglena viridis*, *Beggiatoa alba*, *B. minima*, der danner store sammenhængende bevoxninger.

Flere steder langs åen holdes Sumpbævere, der ligeledes forårsager en stedvis forurening; således mellem lokaliteterne 15 og 16 samt ved lokalitet 21.

Den største forurening med organisk stof kan påvises ved lokalitet 23,

hvor vandløbet modtager spildevandet fra Tim stationsby (ca. 500 indbyggere). I dette spildevand indgår afløbet fra mejeriet i Tim stationsby. Spildevandet herfra føres efter at have passeret en mindre bundfældningstank ad en ca. 3 km lang grøft ud i åen. Grøften er endnu umiddelbart før udløbet i åen typisk polysaprob med store pletvise bevoxninger af *Euglena viridis*, *Beggiatoa alba* m.v. Desuden foregår der i nærheden af lokalitet 23 en betydelig tørvegravning. Drænvandet herfra indeholder betydelige mængder af organisk stof og føres ligeledes ud i vandløbet umiddelbart før lokalitet 23. Mikrofloraen viser da også for denne lokalitet, at der er tale om en betydelig forurening. Lokaliteten må i saprobemæssig henseende betegnes som α -mesosaprob. Denne forurening med byspildevand er åen kun delvis i stand til at overvinde, og ved udløbet i Stadil fjord må vandløbet endnu betegnes som nærmest β -mesosaprob.

C. Metoder til bekæmpelse af forurening med minevand.

BACH (1931), HODGE (1937) og HOFFERT (1947) m.fl. har givet en sammenfattende oversigt over de vigtigste metoder, der har været forsøgt ved bekæmpelsen af minevandsforurening.

Det synes nærliggende at neutralisere det sure vand ved hjælp af calciumhydroxyd eller calciumkarbonat under en eller anden form, f.eks. læsket kalk eller kalksten, hvilket også vil kunne lade sig gøre, dersom der tages de fornødne forholdsregler til at fjerne det calciumsulfat, der i så fald vil dannes. I modsat tilfælde vil det udfældede sulfat snart dække kalken og standse dens videre virksomhed. Omkostningerne ved denne neutralisering af vandet samt til rensningsanlæg ville imidlertid ifølge HOFFERT (1947, p. 644) blive meget høje, således at det i praksis næppe vil have nogen større interesse. Neutralisering med kalk vil desuden give et stærkt mineraliseret vand med en meget betydelig hårdhed forårsaget af calciumsulfat, et forhold, der med hensyn til vandets anvendelse til andre formål, vil kunne skabe vanskeligheder.

WEIMANN (1951, p. 116) omtaler således tilfælde, hvor kalktilsætning til surt vand, hidrørende fra bejdsespildevand (pH 3,0), resulterede i en stor alkalinitet og et pH på 10. Dette nu stærkt basiske vand blev på sin vis ligeså ødelæggende for organismerne, som det stærkt sure vand forhen havde været, jfr. også SCHÄPERCLAUS (1940).

REINECKER (1929, p. 99-110) omtaler den maskinmæssige kalkning af tilløb, der fører surt vand, og JOHNSON (1946) har redegjort for behandlingen af en række sure vande med et pH på 2,7-4,4. FELEGY et al. (1948) udtaler sig ligesom HOFFERT mod kalkningsmetoden, men forsøg med anvendelse af kalk til behandling af surt spildevand fortsættes imidlertid, navnlig i U.S.A.¹⁾ LEWIS (1949, p. 117-

19) diskuterer således spørgsmålet om neutralisering af sure vande med kalk, ligeledes har LEWIS & YOST (1950), JACOBS (1947, p. 247-54), JONES (1950), HOAK et al. (1948, p. 2062), HOAK et al. (1945, p. 553) og ASH et al. (1951, p. 58) behandlet spørgsmålet om anvendelse af kalk ved industrielle spildevande.

Der hersker nogen uoverensstemmelse med hensyn til det pH, man bør tilstræbe at opnå ved kalkningen, nogle forskere anser et pH på 4-4,4 for tilstrækkeligt, medens andre mener, at behandlingen bør fortsætte, til pH når i det mindste 5,8-6,0.

BILHARZ (1949, p. 282-91) har for at hæve pH og udfælde jernsaltene behandlet surt minevand i rensningsanlæg med læsket kalk, indtil et pH på 4,5 med tilfredsstillende resultat.

Med hensyn til den åbne brydning af brunkul anfører HOFFERT (1947, p. 645), at dersom vandløbene skal beskyttes mod surt drænvand fra disse miner, må det svovlholdige affald samles og tildækkes omhyggeligt, ligesom af-rømningen skal fyldes tilbage i udgravningen for så vidt muligt at udelukke luften fra at nå ind til kullene.

En anden metode består i anlæggelse af søer eller damme i brunkulslejet med omhyggelig beskyttelse mod udvaskning. De fritliggende kul hældes da i vandet for derved at standse iltningen af svovlforbindelserne.

Ifølge BACH (1931, p. 930) kan de samme reaktioner, som foregår, når minevandet kommer ud i vandløbet, anvendes, før minevandet ledes ud, hvorved man kan forhindre, at reaktionerne, eller i det mindste den skadeligste af dem, okkerudfældningen, kommer til at foreløbe i floden, BACH anser neutraliseringen af surt vand med kalk eller soda for at være for bekostelig og foreslår i stedet, dersom det overhovedet er muligt, at anvende en del af flodvandet til opblanding med minevandet i lave bassiner eller kanaler, der løber parallelt med floden og først lede det neutraliserede blandingsvand ud i floden, når udfældningen af okker er ophørt. Denne metode er med held anvendt af Ruhrverband for floden Ruhr, der

¹⁾ Afdelingsleder, cand mag. Knud Larsen, Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser (personlig meddelelse) har gjort opmærksom på, at tilsætning af melkalk i de senere år er blevet almindeligt foran dambrug i Vestjylland, især i vinter-tiden. Virkningen hævdes at være god.

fra talrige fabrikker modtager store mængder spildevand med en høj ferrosulfatkoncentration.

Senere har HORN (1950) været inde på løsningen af spørgsmålet på en tilsvarende måde, idet han foreslår for de egne, hvor de naturlige vandløb er alkaliske, at regulere tillæden af surt vand ved hjælp af damme.

Er indholdet af ferrosulfat tilstrækkeligt stort, kan det også lade sig gøre at udkrystallisere dette. Ifølge HODGE (1937, p. 1051) må denne metode i praksis lades ude af betragtning på grund af de høje omkostninger og forskellige tekniske vanskeligheder, men metoden har dog ifølge såvel BACH (1931) som HOFERT (1947) været anvendt.

KAPLAN (1930, p. 91) har påpeget, at man ved opvarmning af minevandet kan fremkalde en udfældning af basisk jernsulfat med »a rouge of brilliant colour«, der vil kunne anvendes i farveindustrien. Metoden er ifølge RUDOLFS (1953, p. 347) patenteret af KAPLAN & REGER (1932), men omkostningerne var for høje til industriel udnyttelse.

BACH (1931) understreger, at omhyggelige studier i de enkelte tilfælde må gå forud, før der tages bestemmelse om, hvilken metode der skal bringes i anvendelse, da sammensætningen af såvel minevandet som flodvandet kan variere stærkt.

D. Brunkulslejet ved Skråstrup.

For at få et udtryk for omfanget af den fortynding, der måtte kræves for at »neutralisere« svovlsyren i minevandet fra dræningsgrøften (lok 2), er der foretaget forsøg med fortynding af minevand med destilleret vand. Der er fremstillet en række fortyndingsserier i følgende forhold 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 osv. op til 1:400.

Fortyndingerne er omhyggeligt omrystet og efter henstand i ca. 1 time påny omrystede, hvorefter pH er bestemt. Det destillerede vand havde ved forsøgets begyndelse et pH på 6,0.

Forsøgets forløb er gengivet i tabel 9. pH stiger i spring og har ved den største fortynding

nået værdien 4,8. I et andet forsøg med fortynding af minevand (pH 2,3) og vand fra selve Spåbæk (lok. 1) med pH 6,5 fandtes for forholdet 1:100 pH 3,0 og for 1:200 pH 6,0.

CARPENTER & DAVIDSON (1930, p. 96), der ligeledes har foretaget forsøg med fortynding af minevand med destilleret vand, fandt, at man for at hæve pH fra 1,9 til 5,2 skulle op på en fortynding på 1:4000.

Skal man på grundlag af de foretagne undersøgelser i Timåområdet give retningslinier for bekæmpelsen af den sure minevandsforurening i åen, synes den vigtigste foranstaltning, man bør gennemføre at være den, at lade de store bunker af-rømning fylde ud i de åbne brud, hvorved det må påses, at det svovlholdige affald dækkes omhyggeligt, og at påfyldningen får hældning ind efter mod dammene i bruddet. Spåbæk selv har for ringe en alkalinitet, til at man kan anvende vandet herfra til at neutralisere minevandet, og man bør derfor om muligt undgå udledning af drænvand fra området til dette vandløb. Såfremt det trods disse foranstaltninger måtte vise sig nødvendigt alligevel at føre drænvand fra området ud i vandløbet, bør der opføres en række bas-

Tabel 9. Ændringer af pH i minevand ved fortynding med destilleret vand.

Fortynding	pH
Ufortyndet	2.2
1:5	2.5
1:10	2.9
1:15, 1:20, 1:25, 1:30	3.0
1:90, 1:100, 1:110	3.7
1:120, 1:130, 1:140	3.8
1:180, 1:190, 1:200, 1:210	4.1
1:230, 1:240, 1:250, 1:260	4.2
1:370, 1:380, 1:390, 1:400	4.8

siner, hvis vægge og bund må bestå af kalksten. Da mængden af drænvand er ret ringe, af LARSEN & OLSEN (1950, p. 11) anslået til 2-3 l/sck., turde en kalkning herefter være uforuden, dersom de nævnte foranstaltninger gennemføres. Ved at tildække bruddene vil man iøvrigt opnå, at den agerbrugsjord, der nu kun tjener til oplagsplads for afømningen, påny gøres fri, og at selve lejet, der henligger som et trøsteløst månelandskab, vil kunne beplantes.

Det ville have været en fordel, om det ved lov var påbudt brunkulsbryderne straks, når brydningen var ophørt, at tildække bruddene. Det er ifølge MILLER (1949, p. 103) ved lov påbudt brunkulsbryderne i Pennsylvania inden et års forløb efter brydningens ophør at fuldføre den fuldstændige restaurering af områderne. MILLER anfører imidlertid, at erfaringen har vist, at det ville være at foretrække, om bruddene straks blev tildækkede og at jorden herefter fik lov til at henligge en tid, inden beplantningen blev påbegyndt.

Det danske Hedeselskab har udført nogle beplantningsforsøg på afømninger fra brunkulslejer fra den første verdenskrig, og MØRCH SØRENSEN (1949) har redegjort herfor. Der

har med tilfredsstillende resultat været plantet: *Pinus montana* MILL., *P. silvestris* L., som er meget hårdføre, især når de beskyttes af et bælte af *Sarothamnus scoparius* (L.) WIMM., og på nogenlunde beskyttede steder *Larix leptolepis* MURRAY. Af løvtræer klarer *Alnus incana* (L.) MOENSCH., *Betula*, *Sorbus suecica* (L.) KROK og visse *Salix*-arter som *S. caprea* L., *S. cinerea* L. sig bedst, men de er ikke så sikre som fyrretræer.

MILLER (1949) har omtalt beplantningsforsøg i U.S.A. Han anfører, at tilsåning med græs eller beplantning med buskads vil fremme restaureringen.

Til trods for at brydningen af brunkul i Spåbækbruddet ophørte i begyndelsen af året 1943, fandtes der i 1948 ingen vegetation på rømningerne, men efter dette tidspunkt er der opstået en meget sparsom vegetation bestående af arter som: *Festuca ovina*, *Rumex acetosella*, *Agropyrum repens*, *Agrostis tenuis* og *Deschampsia flexuosa*.

RAHN & NIELSEN (1952, p. 45-55) har undersøgt vegetationen på nogle afømninger fra midtjyske brunkulslejer og fandt her i det store og hele en lignende vegetation, der først indfandt sig efter nogen tids forløb.

RESUMÉ

- 1) Nærværende arbejde er dels en beretning om den indflydelse, som den industrielle minevandsforurening, hidrørende fra et brunkulsleje beliggende ved Skråstrup i Jylland, har på recipienten (Spåbæk/Timå), dels en beretning om de kemiske forhold i mine og recipient og endelig en redegørelse for nogle af de bakterielle processer, der står i forbindelse med minevandets skadelige påvirkning.
- 2) Efter at Spåbæk har forenet sig med Pølbæk bærer recipienten navnet Timå. Vandløbet har, regnet fra udspringet af Spåbæk til Timås udløb i Stadil fjord, en længde af 25 km. Det afvander områderne ved Grønbjerg (Spåbæk) og Ørnhøj (Pølbæk) og modtager på sin vej en række mindre tilløb, fortrinsvis fra moseområder.
- 3) I geologisk henseende består undergrunden af miocænaflejringer, medens overfladedannelserne, hvor kilderne til Timå har sit udspring, overvejende består af morænesand og smeltevandssand.
- 4) En oversigt over måneds- og årssummer for nedbøren samt den største i et døgn for undersøgelsesområdet i årene 1948-52 er givet i tabel 1.
- 5) En oversigt over de undersøgte lokaliteter findes anført p. 11 ff.
- 6) Resultaterne af pH-målinger, alkalinitetsbestemmelser og aciditetsbestemmelser fremgår af tabel 3, og indholdet af opløste salte fremgår af tabel 4, medens der i tabel 6 efter LARSEN & OLSEN (1950) er givet en oversigt over de forud for nærværende arbejde foreliggende analyser.
- 7) De kemiske processer i minevand er betinget af, at pyrit (FeS_2), på hvilken kulene i det heromhandlede brunkulsleje er rig, afdækkes og udsættes for luft og vand.
- 8) Aluminium, der er påvist i vandet, jfr. tabel 4, foreligger oprindeligt som sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), der kan hydrolyseres, hvorved der dannes aluminiumhydroxyd og svovlsyre.
- 9) Brunkulslejet ved Spåbæk hører til de åbne brunkulsbrud, der udleder surt vand, rigt på jern og sulfat. Brydningen af kullene ophørte i juni 1943, og afrømningerne fra brydningen dækker herefter et areal på ca. 5,8 ha.
I prøverne udtaget henholdsvis 25. august og 17. november 1950 er bestemt den del af aciditeten, der skyldes fri syre (svovlsyre), denne var ækvivalent med henholdsvis 41,8 og 42,1 ml n/10 NaOH pr. 100 ml, jfr. p. 31.
- 10) Ovenfor tilløbet fra brunkulslejet er vandet i Spåbæk (lok. 1) svagt surt, og aciditet hidrørende fra andre syrer end CO_2 er kun i ringe grad til stede. Alkaliniteten er ligeledes ringe, og tilsvarende gælder for de opløste salte, men efter tilledningen af det stærkt sure og stærkt sulfat- og jernholdige minevand sker der imidlertid en gennemgribende ændring i vandets udseende og i dets kemiske sammensætning, jfr. tabellerne 3 og 4 (lok. 4), hvoraf også fremgår, at der er store svingninger i vandets kemiske sammensætning.
- 11) Pølbæk fører også et svagt surt vand, og alkaliniteten ligger mellem 0,06 og 0,62. Årsagen til svingningerne i alkaliniteten må formentlig søges i udvaskningen af den markerne i grundforbedringsøjemed tilførte mergel. Indholdet af salte er kun ringe, det totale ionindhold ligger i disse

prøver mellem 3,38 og 4,74 milliækvivalenter pr. l.

- 12) Analyserne fra den første station i selve Timå (lok. 9), beliggende ca. 100 m nedenfor sammenløbet af Spåbæk og Pølbæk viser, at opspædningsvandet fra Pølbæk kun i ringe grad formår at ændre pH-værdien i vandet fra Spåbæk (lok. 4), jfr. p. 36 og tabellerne 3 og 4. I de efterfølgende lokaliteter sker der et stadigt fald i indholdet af de opløste salte, navnlig så vidt angår sulfat og jern, således at vandet ved lokalitet 19 har opnået en ret konstant sammensætning, jfr. p. 37, hvorefter der i de efterfølgende lokaliteter, 20–27 kun sker mindre udsving.
- 13) Analyser af vandet fra de mindre tilløb, ialt 26, er opført i tabel 3. De fleste tilløb fører kun ringe vandmængder til åen, men et fælles træk for næsten alle tilløb er, at der i dem finder en betydelig okkerudfældning sted.
- 14) Der er foretaget en række undersøgelser med henblik på den rolle, som måtte tilkendes bakterier med hensyn til dannelsen af aciditet i minevand. Det er lykkedes i en række prøver at isolere den af TEMPLE & COLMER (1951 a) omtalte *Thiobacillus ferrooxydans*. De bakterielle processer er påvist ved ændringer i 1) pH-værdi, 2) ved forbruget af $n/10$ NaOH (titrering) og 3) ved ferricyan- og ferrocyanprøver, jfr. tabel 8. Såvel de af COLMER et al. (1950) og TEMPLE & COLMER (1951 a og b), som de af forfatteren selv foretagne undersøgelser viser klart, at der ved iltningen af jernet fra ferro- til ferri-stadiet under samtidig dannelse af

sulfat og svovlsyre indgår bakterielle processer jfr. p. 38.

Thiobacillus thiooxydans og *T. thioparus* bidrager til dannelsen af svovlsyre.

- 15) Minevandsforureningen og okkerudfældningens omfang og udstrækning fremgår af fig. 11.

Der er i lokalitet 1 i selve Spåbæk, ovenfor udledningen af minevandet, ikke påvist en bakteriel udfældning af jern, heller ikke af de almindelige jernbakterier som *Leptothrix* og *Gallionella*, hvorfor okkeraflejringer her må betragtes som ikke-biologiske, forårsaget af kemisk iltning, hvorimod okkeren, der er udfældet i lok. 4 er af biologisk oprindelse, idet *Thiobacillus ferrooxydans* her deltager i udfældningen. Udfældningen aftager i intensitet efter at åen ved lok. 16 har modtaget spildevandet fra Thorsted mejeri, jfr. p. 43. Dette spildevand påvirker kun vandløbet på en mindre strækning. Selve afløbsgrøften fra mejeriet er en typisk polysaprob lokalitet.

- 16) Den største forurening med organisk stof kan påvises ved lok 23, hvor åen modtager spildevandet fra Tim stationsby. Lokalteten må betegnes som α -mesosaprob. Denne forurening er vandløbet kun delvis i stand til at overvinde, og endnu ved udløbet i Stadil fjord må åen betegnes som β -mesosaprob.
- 17) De hidtil anvendte metoder til bekæmpelse af forurening med minevand er omtalt p. 44 ff, og der er givet forslag til bekæmpelse af denne industrielle forurening.

SUMMARY

This paper is a report on some investigations concerning the influence on a stream (Spåbæk/Timå) caused by industrial mine water pollution from the Skråstrup lignite pit, Jylland, also taking into account the physical and chemical conditions found in mine water and receiving stream, and some of the bacteriological processes connected with the damaging influence of mine water pollution.

The brook of Spåbæk joins the Pølbæk to form the rivulet Timå. The total length of the joint watercourses from the beginning of Spåbæk until the outflow of Timå in the bay of Stadil fjord is 25 km. They drain the regions of Grønbjerg (Spåbæk), and Ørnvej (Pølbæk), receiving in their course some small effluents, chiefly from moorlands.

Regarding composition of the underground layers, these rest on a miocene stratum, and consist more superficially of glacial clay and sand, from which latter strata the wells of the Timå emerge.

Table 1 gives a survey of the average rainfall in single months and years as well as the biggest rainfall measured for 24 hr during the years 1948–52 on the area in question.

A survey of the positions of sampling stations is given on page 11–16. The results of pH measurements and determinations of titrable alkalinity and acidity are presented in table 3 and the contents of dissolved salts are shown on table 4, while table 6 gives a summary of earlier investigations according to LARSEN & OLSEN (1950).

The chemical processes in mine waters are initiated by the uncovering of pyrite (FeS_2) which is abundantly present in the coal of this lignite pit, followed by the exposure of FeS_2 to the influence of water and air.

Aluminium, which is demonstrated in the water samples, cf. table 4, is originally present as sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) which may be hydrolyzed to aluminium hydroxide.

The lignite pit of Spåbæk (Skråstrup) belongs to the type of mine delivering acid water, rich in iron and sulphates, resulting from strip-or open pit mining. The mining came to an end in June 1943 and the deserted area now covers about 5.8 hectares.

In samples taken on 25th of August and 17th of November 1950 is determined that part of the acidity due to free acid (sulphuric acid) being equivalent to 41.8 and 42.1 ml/0.1 N NaOH per 100 ml respectively on the days mentioned, cf. page 31.

The water of Spåbæk is weakly acid before receiving mine water effluent, and acidity due to acids more stable than carbonic acid is only present in negligible amount. The alkalinity is scant as well, and the same holds true as to salts in solution. However, following the afflux of the very acid mine water, containing also sulphate and iron, a decisive change takes place in the character and chemical composition of the watercourse, cf. tables 3 and 4, which show large oscillations regarding the chemical composition of the water as well.

The brook of Pølbæk also is weakly acid, and the alkalinity is situated between 0.06 and 0.62. The reason for these oscillations in alkalinity may probably be found in a wash-out of marl placed on nearby fields to improve the soil. The contents of salts are but low, the total ionconcentration lying between 3.38 and 3.74 meqv. per l in these samples.

The analyses from the first sampling station of the Timå proper (loc. 9) situated about a 100 meters below the junction of the brooks

of Spåbæk and Pølbæk, show that the added water from the Pølbæk is only in slight degree able to change the pH-value of the Spåbæk-water (loc. 4), cf. p. 36 and the tables 3 and 4. In successive localities a continuous drop in concentration of dissolved salts takes place, especially regarding sulphates and iron, resulting in a considerable durability of the composition of the water at locality 19, and so in following localities 20–27, only minor oscillations are found.

Analyses of the waters of such joining smaller streams, 26 in total, are to be found in table 3. Most of them only carry small amounts of water to the river, but almost all of them have in common a considerable deposition of ochre. A number of investigations have performed as to the possible role played by bacteria in the formation of acids in mine waters. In a series of samples the author succeeded in isolating *Thiobacillus ferrooxydans*, described by TEMPLE & COLMER (1951a). The bacterial processes have been demonstrated by means of changes in pH, changes in titrable acidity (0.1 N NaOH consumption), and by the ferric and ferrous cyanide tests, cf. table 8. It is clearly demonstrated during the investigations of COLMER et al. (1950) and TEMPLE & COLMER (1951 a and b) as well as by the author that bacterial processes play their part in the oxidation of ferrous to ferric iron and the simultaneous formation of sulphate and sulphuric acid. *Thiobacillus thiooxydans* and *T. thioparus* contribute to the formation of

sulphuric acid. The extent and localisation of the mine water pollution and the deposits of ochre appear from figure 11.

At locality 1, in the Spåbæk proper before the afflux of mine water, no bacterial deposition of iron was demonstrated, not even a deposition due to common iron bacteria like *Leptothrix* and *Gallionella*, for which reason deposits of ochre in these localities must be considered nonbiological, caused by pure chemical oxidation. However, the ochre found at locality 4 must be considered biological, as *Thiobacillus ferrooxydans* at this place takes part in the formation of deposits.

The intensity of deposition decreases following the pollution of the watercourse at locality 16 with sewage and wastes from the Thorsted dairy farm. This sewage influences only for a short distance the character of the rivulet. The ditch from the dairy farm is typically polysaprobic.

The biggest amount of pollution with organic matter is found at locality 23, where the watercourse receives the sewage from the village of Tim. The locality must be considered α -mesosaprobic.

The watercourse is only partly able to conquer this pollution, and at the outlet in Stadil Bay, it must still be considered β -mesosaprobic.

The methods previously applied to combat mine water pollution are described on pages 44–45, and suggestions are made to fight against this particular sort of industrial pollution.

LITTERATUR

- ASH, S. H.; FELEGY, E. W.; KENNEDY, D. O. & MILLER, P. S.; 1951: Acid-mine drainage problems, Bull. 508, Bureau of mines, Washington, 1-72.
- BACH, H.; 1931: The disposal of coal mine liquid wastes, Proceed. third intern. conference on bituminous coal, 2, 924-57.
- BENEDEN, GEORGES VAN; 1951: Contribution nouvelle a l'étude des ferrobacteriacées, Hydrobiologia, 3, 1-64.
- BILHARZ, O. W.; 1949: Experiences with acid mine-water drainage in Tri-State Field, Transact. American Inst. of Mining and Metallurgical Engrs., 181, 282-91.
- BOISEN BENNIKE, S. A.; 1943: Contributions to the ecology and biology of the Danish fresh-water leeches (Hirudinea), Folia Limnologica Scandinavica, 2, 1-109.
- BURKE, S. P. & DOVNS, R.; 1937: Oxidation of pyritic sulphur in coal mines, citeret i Chem. Abstr. 1937, 2392^o: American Inst. Mining and Metallurgical Engrs. Tech. Pub. no. 769, 1-20.
- CAPPS, J. H. & BOIES, O. W.; 1915: A reduction of ferric sulphate in acid solution by means of cadmium amalgam, for titration of iron and free sulphuric acid, Journ. Phys. Chem. 19, 65-75.
- CARPENTER, LEWIS V. & DAVIDSON, ALFRED H.; 1930: Developments in the treatment of acid mine drainage, Proceed. West Virginia Acad. Sci., 4, 93-99.
- CARPENTER, LEWIS & HERNDON, L. K.; 1933: West Virginia Univ. Engr. Exp. Stat. Res. Bull. 10, 1-38.
- CHRISTENSEN, WERNER; 1941: Moseafvanding og svovlsyreforgiftning i vandløb, ferskvandsfiskeribladet, 39, 69-78.
- COLMER, ARTHUR E. & HINKLE, M. E.; 1947: The role of microorganisms in acid mine drainage, Sci., 106, 253-56.
- COLMER, ARTHUR; TEMPLE, KENNETH, L. & HINKLE, MELVIN, E.; 1950: An iron oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines, Journ. Bact., 59, 317-27.
- CZENSNY, RUDOLF; 1942: Über die Löslichkeit von Eisenhydroxyden in Abhängigkeit vom pH-Wert, Zeitschr. f. Fischerei, 40, 171-78.
- DORFF, PAUL; 1934: Die Eisenorganismen, Kolkwitz Pflanzenforsch., 16, 1-62.
- FELEGY, E. W.; JOHNSON, L. H. & WESTFIELD, J.; 1948: Acid mine water in the anthracite region of Pennsylvania, U.S. Bureau Mines, techn. paper, 710, 1-49. (citeret i Chem. Abstr. 1948, 42, 9015-17).
- FJERDINGSTAD, E.; 1956: Bacteriological investigations of mine water from lignite pits in Denmark, Schweizerische Zeitschr. f. Hydrologie, 18, 215-38.
- HAWORTH, J. & EWANS, J.; 1921: Ochre streams of the valleys of the Don and Loxley, Journ. Soc. chem Ind., 40, 91-92 T.
- HOAK, R. D.; LEWIS, C. J. & HODGE, W. W.; 1945: Treatment of Pickle Liquors with limestone and lime, Ind. Engr. Chem., 37, 553-59.
- HOAK, R. D.; LEWIS; SYNDLINGER, C. J. & KLEIN, B.; 1948: Pickle liquor neutralization, economic and technologic factors, ibid. 40, 2062-67.
- HODGE, WILLARD W.; 1937: Pollution of streams by coal mine drainage, Ind. Engr. Chem., 29, 1048-55.
- HODGE, WILLARD W.; 1937: Effects of coal mine drainage on, etc., West Virginia Univ. Engr. Exp. Stat., Techn. Bull. 9.
- HOFFERT, J. RAYMUND; 1947: Acid mine drainage, Ind. Engr. Chem., 39, 642-46.
- HORN, WILLIS, M. VAN; 1950: The problem of industrial pollution, Report of Pollution Study Committee, American Fisheries Soc. pp. 15. (ikke set).
- JACOBS, H. L.; 1947: Acid neutralization, Chem. Engr. Progress, 43, 247-54.
- JOHNSON, L. H.; 1946: Treatment of acid mine water for breaker use in the anthracite region of Pennsylvania, U.S. Bureau Mines informat. circl. 7382, 1-14, (citeret i Chem. Abstr., 1947, 41, 4595 g).
- JONES, EDWARD M.; 1950: Acid wastes treatment, Sewage & Ind. Wastes, 22, 224-27.
- KAPLAN, B. B.; 1930: The recovery of marketable by-products from acid mine water, Proceed. West Virginia Acad. Sci., 4, 90-92.
- LARSEN, KNUD & OLSEN, SIGURD; 1948: Okkerkvælning af fisk i Tim å. Beretn. danske biol. stat., 50, 1-25.
- LARSEN, KNUD & OLSEN, SIGURD; 1950: Ochre suffocation of fish in the river Tim å. Reprint

- of Report of the Danish Biological Station, 1-27.
- LEATGEN, WILLIAM W. & MCINTYRE, LOIS D. & BRALEY, S. A., Sr.; 1951: A medium for the study of the bacterial oxidation of ferrous iron, *Sci.*, 114, 280-81.
- LEWIS, C. J.; 1949: Some practical suggestions on waste acid treatment, *Rock Products*, 52, 6, 117-19.
- LEWIS, C. J. & YOST, L. J.; 1950: Lime in waste acid treatment, *Sewage and Ind. Wastes*, 22, 893-903.
- LI, S. H. & PARR, S. W.; 1926: The oxidation of pyrites as a factor in the spontaneous combustion of coal, *Ind. Engn. Chem.* 18, 1299-1304.
- MILLER, E. WILLARD; 1949: Strip mining and land utilization in Western Pennsylvania, *Scientific Monthly*, 69, 94-103.
- MILTHERS, V.; 1948: Det danske Istidslandskabs Terrænformer og deres Opståen, *Danm. geol. unders.* III række, 28, 1-233.
- NAUMANN, EINAR; 1921: Untersuchungen über die Eisenorganismen Schwedens. I. Die Erscheinungen der Sideroplastie in den Gewässern des Teichgebietes Aneboda, *Kgl. Svenska Vetenskapsad. Handl.*, 62, No: 4, 1-68.
- NELSON, H. W.; SNOW, R. D. & KEYES, D. B.; 1933: Oxidation of pyritic sulfur in bituminous coal, *Ind. Engn. Chem.*, 25, 1355-58.
- OTTERSTRØM, C. V.; 1938: Svovlsyreforgiftning af vandløb fra udgrøftet eng. Katastrofen i Ørredambruget ved Lysbro, *Ferskvandsfiskeribladet*, 36, 2-14.
- OHLMÜLLER-SPITTA; 1931: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, 5' Auflage, Berlin.
- PAPE, C. H.; 1941: Om moseafvanding og svovlsyreforgiftning i vandløb, *Ferskvandsfiskeribladet*, 39, 115-16.
- RAHN, KNUD & NIELSEN, BENT FREDSKILD; 1952: Nogle undersøgelser over vegetationen på rømjordsdyngerne ved de midtjyske brunkulslejer, *Bot. Tidsskr.*, 49, 45-55.
- RANKIN, JAMES J.; 1918: Acidity determination in water, leach liquors, mine water etc., *Metallurgical & Chem. Engn.*, 18, 96.
- REINECKER, P.; 1929: Maschinelle Kalkung in von Natur aus sauren Vorflutern, *Zeitschr. Fischerei*, 27, 99-110.
- RITTER, R. E. & BROWN, C. F.; 1949: Leaching of mine wastes, *Proceed. West Virginia Acad. Sci.*, 21, 66-67.
- ROSENKRANTZ, ALFRED; 1939: Kortfattet oversigt over Danmarks geologi, 2. udg., Kbhvn., 1-104.
- RUDOLFS, W.; 1922: Oxidation of iron-pyrites by sulfoxidizing organisms and their use for making material phosphates available, *Soil Sci.*, 14, 135-47.
- RUDOLFS, W.; 1953: Industrial wastes. Their disposal and treatment. London.
- SCHÄPERCLAUS, W.; 1940: Seenverschlechterung, *Zeitschr. Fischerei*, 38, 345.
- SCOTT; 1947: Standard methods of chemical analysis, 2, 1-2072, 5. udg. ved Fuhrmann, N. H.
- SELVIG, W. A. & RATLIFF, W. C.; 1922: The nature of acid water from coal mines and the determination of acidity, *Journ. Indust. Engn. Chem.*, 14, 125-27.
- SOUTHGATE, B. A.; 1948: Treatment and disposal of industrial waste waters, *Department. Scientific and Indust. Research*, London, 1-322.
- SØRENSEN, MØRCH; 1949: Brunkulslejernes tilplantning, *Hedeselskabets Funktionærblad*, 10, 284-86.
- TEMPLE, KENNETH L. & COLMER, ARTHUR; 1951a: The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*, *Journ. Bact.* 62, 605-11.
- TEMPLE, KENNETH L. & COLMER, ARTHUR, R.; 1951a: The formation of acid mine drainage, *Transact. American Inst. Mining Met., Engrs. Techn. publ. no. 3167 - F (i Mining Engn., 1951, 3, 1090-2) (også citeret i Chem. Abstr. 1952, 46, 1677h).*
- THUNMARK, SVEN; 1937: Über die regionale Limnologie von Südschweden, *Sveriges Geol. Undersökn., Ser. C. No. 410, Årsbok 31, No. 6.* 1-160, Stockholm.
- THUNMARK, SVEN; 1943: Über rezente Eisenocker und ihre Mikroorganismengemeinschaften, *Bull. Geol. Inst. Uppsala*, 29, 1-285.
- USPENSKI, E. E.; 1927: Eisen als Faktor für die Verbreitung niederer Wasserpflanzen, *Kolkwitz: Pflanzenforschung*, H. 9., 1-104.
- ØDUM, HILMAR & CHRISTENSEN, WERNER; 1936: Danske grundvandstyper og deres geologiske optræden, *Danm. geol. unders.*, III række, 26, 1-184.
- WEIMANN, R.; 1951: Zur Gewässerüberwachung, *Technische u. Volkswirtschaftliche Berichte des Wirtschafts u. Verkehrsmist. Nordrhein-Westfalen*, Nr. 8, 1-221.

