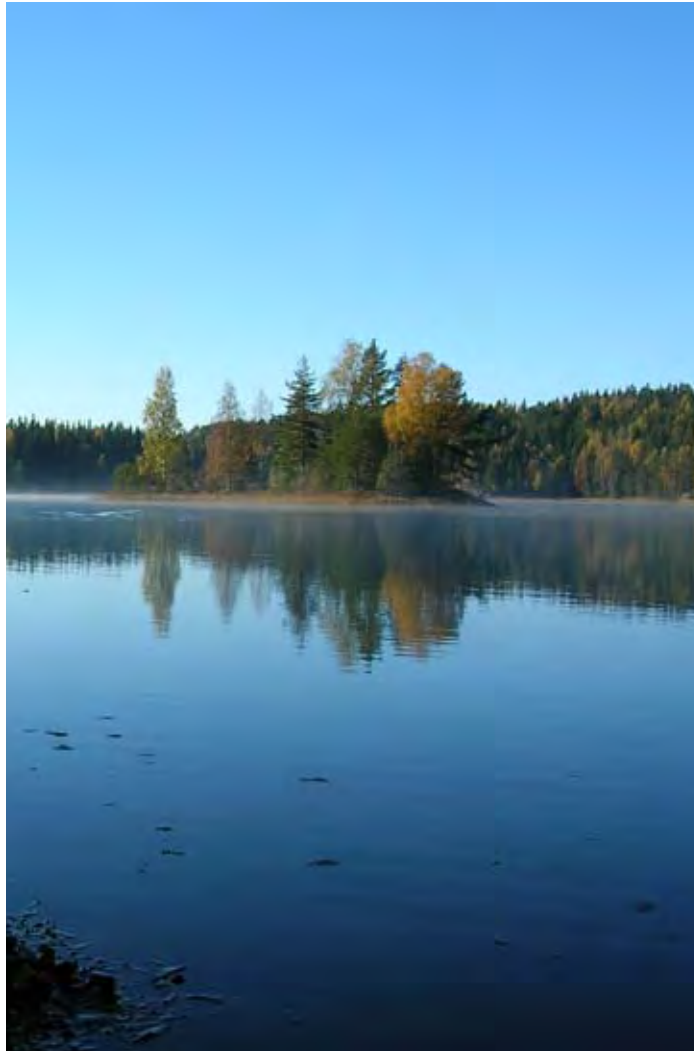


FÖRSURADE SJÖAR I VÄRMLANDS LÄN

MAGIC-modellering av försurningspåverkan på sjövatten och markkemi i 47 sjöar med avrinningsområden i Värmlands län

LÄNSSTYRELSEN I VÄRMLANDS LÄN

RAPPORT NR 2007:11



Fotona visar tidsseriesjöarna Stor-En, Tvällen och Mögesjön som alla ingår i MAGIC-modelleringen.
Rapport nr 2007:11
ISSN: 0284-6845

Länsstyrelsen i Värmlands län, 651 86 Karlstad
054-19 70 00, länsstyrelsen@s.lst.se
www.s.lst.se

FÖRSURADE SJÖAR I VÄRMLANDS LÄN

*MAGIC-modellering av försurningspåverkan på sjövattnen
och markkemi i 47 sjöar med avrinningsområden i
Värmlands län*

**Veronika Kronnäs och Filip Moldan,
IVL Svenska Miljöinstitutet
Box 5302, 400 14 Göteborg
veronika.kronnas@ivl.se**

LÄNSSTYRELSENS FÖRORD

Värmland är ett län med stor andel försurade sjöar och vattendrag. Förbränning av fossila bränslen i kombination med jordarterna och berggrundens svaga buffringsförmåga har bidragit till att flertalet av länets sjöar och vattendrag drabbats av försurning i varierande utsträckning. Även skogsbruket bidrar till försurningen eftersom avverkning och uttag av biomassa för bort de baskatjoner som behövs för att neutralisera de syror som bildats i marken under skogens tillväxtperiod.

2006 uppdrog Länsstyrelsen till IVL att modellera försurningsutvecklingen i 47 värmländska sjöar med syfte att förbättra underlaget för försurningsbedömning av sjöar i länet, såväl för den samlade sjöpopulationen som för enskilda sjöar. Resultaten ska också kunna utgöra underlag för kalkningsstrategier, kalkningsplanering och annat åtgärdsarbete.

Modelleringen visar att även om den minskade depositionen av försurande ämnen har bidragit till att sjöarna i viss mån återhämtat sig så kommer försurningspåverkan inte att försvinna inom en översiktlig framtid. Tvärtom tyder modelleringarna på en oroväckande utveckling då flera av sjöarna kan komma att återförsuras på sikt. Förklaringen till detta ligger i skogsbrukets uttag av biomassa i kombination med att nedfallsminskningen inte är tillräckligt stor för att markens basmättnadsgrad ska kunna återhämta sig i någon större utsträckning. Således kommer kalkningsverksamheten att spela en viktig roll under en lång tid framöver för att återställa vattenkemin till de värden som rådde i förindustriell tid.

Filip Moldan och Veronika Kronnäs vid IVL i Göteborg har ansvarat för modelleringarna i föreliggande projekt. Författarna svarar för de bedömningar och slutsatser som framförs i rapporten och dessa kan inte åberopas som Länsstyrelsens ställningstagande.

Sandra Woronin, kalkningshandläggare Länsstyrelsen i Värmlands län

Innehåll

Sammanfattning.....	1
1. Inledning.....	2
1.1 Målsättningen med projektet	2
2. Metod.....	3
2.1 Förurningsmodellen MAGIC.....	3
Databehov	3
Kalibrering.....	5
Sjöarna.....	5
2.2 Data.....	8
Mark- och avrinningsområdesdata	8
Atmosfärdata och framtidsscenarier	9
2.3 Förurningspåverkan	10
2.4 Litteraturstudie, kalkpåverkan	11
3. Resultat och diskussion	13
3.1 Kalibrering av modellen	13
3.2 Modellresultat, fördelningar för sjöarna.....	13
3.3 Modellresultat för referenssjöarna, jämförelse med mätdata	17
3.4 Modellresultat för RI-sjöarna, jämförelse med mätdata.....	19
3.5 Förurningspåverkan	21
3.6 Kalkpåverkan på sjökemi	22
4. Slutsatser.....	28
5. Referenser.....	29
Bilaga A Förurningspåverkansklasser och beräkning av pH från ANC och TOC	30
Bilaga B Resultat för enskilda referenssjöar	32
Bilaga C Resultat för enskilda riksinventeringssjöar.....	51
Bilaga D Kalkpåverkan på enskilda parametrar	79

Sammanfattning

47 sjöar i Värmlands län har modellerats med försurningsmodellen MAGIC 7. Syftet med modelleringen var att uppskatta historiskt tillstånd, försurningsförlopp och återhämtningsförlopp under de närmaste årtiondena för sjöarna i länet, bedöma behovet av framtida åtgärder mot försurningen och jämföra modellerad försurningsutveckling utan kalkning med utvecklingen i verkligheten, med kalkning, för två av sjöarna. 19 av sjöarna är så kallade referenssjöar som har provtagits med avseende på vattenkemi flera gånger årligen sedan 1983 (i ett fall sedan 1995). Övriga 28 sjöar är riksinventeringsjöar som har provtagits med avseende på vattenkemi en till sju gånger mellan 1978 och år 2005.

I modelleringen används nederbörds- och depositionsuppskattningar från Mistraprogrammet ASTA (International and National Abatement Strategies for Transboundary Air Pollution) för åren 2002-2004 för området runt respektive sjö. Avrinningsdata tillhandahölls av länsstyrelsen. Markkemiska och -fysikaliska egenskaper för sjöarnas avrinningsområden är tagna från Markinventeringen, utförd av SLU med start år 1983. Vegetationsdata för avrinningsområdena kommer också från ASTA och bygger på Riksskogstaxeringsdata utförd av SLU.

Modellberäkningar som redovisas i denna rapport tyder på att nedfallsminskningarna har haft en tydlig positiv effekt på vattenkemin och länets sjöar har återhämtat sig från försurningens påverkan till en stor del sedan 1980. Dock kommer försurningspåverkan inte att försvinna helt inom en överskådlig framtid och förindustriellt tillstånd kommer inte vara återställt i alla länets sjöar ens om 100 år. Tvärtom kan vissa sjöar komma att återförsuras något. Detta beror på att nedfallsminskningen i kombination med dagens skogsbruk inte är tillräcklig för att markens basmättnadsgrad ska kunna återhämta sig i någon större utsträckning.

När försurningspåverkan bedöms utifrån beräknad pH-förändring från förindustriell tid hade 29 % av de modellerade sjöarna år 2000 pH mer än 0.4 enheter under 1860 års värde och kan räknas som försurningspåverkade. År 2010 kommer motsvarande siffra vara 24 % av sjöarna. Efter 2010 avstannar förbättringen i sjökemi och ersätts för många av sjöarna enligt modelleringen med en långsam återförsurning. Detta beror på att nedfallsminskningen tillsammans med ett modellerat litet GROT-uttag till biobränsle är tillräckligt försurande för att markens basmättnadsgrad i avrinningsområdena inte ska kunna återhämta sig utan tvärtom i många fall fortsätter försuras.

Tre kalkade sjöar har modellerats med data från före kalkningen. Utifrån modellresultaten verkar natrium, kalium, klorid, ammonium och nitrat, sulfat, TOC och ofta men inte alltid magnesium vara opåverkade vid kalkning. Dessa resultat stämmer väl överens med litteraturen. pH och kalcium och därmed ANC påverkas av kalkningen, men "okalkad" kalcium kan uppskattas med hjälp av Ca/Mg-kvoten (om Mg verkar opåverkat) i närliggande sjöar. "Okalkad" ANC kan räknas ut med hjälp av den korrigerade kalciumhalten. pH kan uppskattas från "okalkad" ANC och TOC. Den här "okalkade" sjökemin kan användas vid försurningsbedömning med hjälp av dynamisk modellering eller med MAGIC-biblioteket.

1. Inledning

1.1 Målsättningen med projektet

Målet för projektet har varit att uppskatta historiskt tillstånd, försurningsförlopp och återhämtningsförlopp under de närmaste årtiondena utifrån dynamiska modellberäkningar på utvecklingen av sjövattnen- och markkemi från ca 1860 till ca 2030 på ett antal sjöar i Värmlands län. Analys av data och modellberäkningarna ligger till grund för en belysning av följande frågor:

- Vad var det förindustriella tillståndet i mitten av 1800-talet?
- Hur försurningspåverkade är de modellberäknade riksinventeringssjöarna respektive tidsseriesjöarna?
- Hur långt har återhämtningen redan gått och hur kan den fortsatta utvecklingen uppskattas?

En andra del av projektet är en begränsad litteratur- och metodstudie om hur modellberäkningar på okalkade sjöar skulle kunna användas för att belysa frågor kring utvecklingen i kalkade sjöar. Mätdata från två av de modellerade referenssjöarna, som har provtagits före och efter kalkning och kalibrerats till okalkade data jämförs med den modellberäknade sjövattnenkemin, som alltså visar hur sjöarna hade utvecklats utan kalkning. En undersökning görs om och hur data från dessa kalkade sjöar kan användas för att uppskatta återhämtningspotential och försurningsbedömning med hjälp av dynamisk modellering eller MAGIC-biblioteket. Följande frågor belyses:

- På vilket sätt kan sjövattnenkemi efter kalkningen användas för att uppskatta återhämtningspotential om man skulle sluta kalka?
- Vilka sjökemiska parametrar är relativt opåverkade av kalkningen?
- Vilka sjökemiska parametrar som behövs för bedömningen är påverkade av kalkningen och behöver uppskattas på annat sätt?

Utifrån detta ska förslag ges på provtagningsparametrar för sjöprovtagning inom kalkningsprogrammet och på hur man skulle kunna fortsätta (inom ett senare projekt) om målet är att modellberäkna utvecklingen på 100 kalkade sjöar.

Modellberäkningarna har utförts av IVL Svenska Miljöinstitutet på uppdrag av Länsstyrelsen i Värmlands Län.

2. Metod

2.1 Försurningsmodellen MAGIC

En dynamisk modell som används för att beskriva utvecklingen av försurning räknar på materialbalanser i sjöar och deras tillrinningsområden. Tillförsel och bortförsel av syror och basiska ämnen beräknas årsvis med hänsyn till att flöden och förråd ändras med tiden. Den dynamiska försurningsmodell för ytvatten som använts mest i Sverige och internationellt är MAGIC (Model of Acidification of Groundwater in Catchments) Den beskriver förändringar av syra- och basförhållandena i marken och i ytvatten när faktorer som nedfall av försurande ämnen och skogsbruket förändras. Förändringarna beskrivs genom tidsserier för indikatorvärden, som markens basmättnadsgrad i tillrinningsområdet samt pH, ANC (Acid Neutralising Capacity, dvs buffringsförmåga i vattnet, som räknas ut som summan av baskatjoner och ammonium minus summan av nitrat, sulfat och klorid), och halter av oorganiskt aluminium i ytvatten. Man räknar ofta från mitten/slutet av 1800-talet, som då representerar det förindustriella referenstillståndet. Modellen kan tillämpas på både rinnande vatten och sjöar. Modellberäkningarna i sjöar omfattar även vissa interna processer, t.ex. sedimentation utöver tillrinningsområdets och avrinningsvattnets kemi.

MAGIC modellen består av tre delar:

1. En del som behandlar markkemiska jämviktsreaktioner där halterna av olika ämnen i jonform kontrolleras av sulfatadsorption, utbyte av katjoner på markpartiklarna, upplösning- utfällning- speciering av aluminium, samt upplösning- speciering av oorganiskt och organiskt kol.
2. En del som beräknar massbalanser där flödet till och från marken kontrolleras av atmosfäriskt nedfall, vittring, nettoupptag i biomassa samt utlakning.
3. En del kopplar samman de markkemiska jämviktsreaktionerna med massbalansberäkningarna. Centralt i modellen är det utbytbara förrådet av baskatjoner i marken. Om förrådet förändras över tiden, på grund av påverkan från luftföroreningar eller skogsbruk, förändras även jämvikterna mellan mark och markvatten, vilket i sin tur ändrar avrinningens kemi. Tidsstegen i modellen är normalt år vid simuleringar under långa perioder. Hur omfattande och snabba förändringarna blir beror både på storleken av flödet av till exempel luftföroreningar och markens naturliga grundegenskaper.

MAGIC modellen har använts i många länder i mer än 20 år och har hela tiden utvecklats och kompletterats. Mera ingående beskrivningar av modellens utveckling och egenskaper finns i Cosby m. fl. (1985a,b,c, 2001) och Jenkins m. fl. (2002).

Databehov

Modellen drivs av tidsserier på deposition av olika joner, hydrologi, biologiskt upptag av joner, interna markkemiska processer samt klimatvariabler (se tabell 1). Konstanta parametrar i modellen inkluderar fysikaliska och kemiska egenskaper i mark och vatten och termodynamiska konstanter.

Tabell 1. Databehov för beräkningar med MAGIC.

<p>Hydrologiska parametrar</p> <ul style="list-style-type: none"> • Avrinning (m/år) • Nederbörd (m/år)
<p>Markparametrar</p> <ul style="list-style-type: none"> • Markdjup (m) • Porositet (%) • Bulkdensitet (kg/m³) • CEC (meq/kg) • SO₄ maximal adsorptionskapacitet (meq/kg) • SO₄ halvmättnadskonstant (meq/m³) • Löslighetskonstant för aluminiumhydroxid i fast fas, KA1(OH)3 (log10) • Temperatur (årsmedel) (°C) • pCO₂ (%) • Organiska syror (mmol C/m³) • Löslighetskonstant för organiska syror (pK) • Nitrifikation (% av kvävetillförsel)
<p>Ytvattenparametrar</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sjöns retentionstid (år) • Sjöns relativ area (% av avrinningsområde) • Temperatur (årsmedel) (°C) • Löslighetskonstant för aluminiumhydroxid i fast fas, KA1(OH)3 (log10) • pCO₂ (%) • Organiska syror (mmol C/m³) • Löslighetskonstanter för organiska syror (pK1-3) • Nitrifikation (% av kvävetillförsel)
<p>Ytvatten- och markkemi under kalibreringsåret</p> <ul style="list-style-type: none"> • Koncentrationer av makrokonstituenten (Ca, Mg, Na, K, Al, NH₄, SO₄, Cl, NO₃, F) (meq/ m³) • Utbytbara baskationer i mark (Ca, Mg, Na, K) (meq/kg)
<p>Depositionsparametrar</p> <ul style="list-style-type: none"> • Koncentrationer av makrokonstituenten (Ca, Mg, Na, K, NH₄, SO₄, Cl, NO₃, F) under kalibreringsåret • Tidsserie på förändringar av våt och torr deposition av olika joner

Tidsserier för historisk och framtida nedfall av försurande luftföroreningar som används i modellberäkningarna fås från uppskattningar och prognoser utarbetade inom Konventionen för Gränsöverskridande Luftföroreningar (CLRTAP, www.unece.org/env/lrtap/).

Det framtida nedfallet i modellberäkningarna baseras i regel på att det senaste internationella avtalet om utsläppsbegränsningar, det så kallade Göteborgsprotokollet från 1999, genomförs fram till år 2010. Därefter minskar nedfallet bara lite i de modellberäkningar som utnyttjar ett basscenario. De relativa förändringarna är ganska lika i hela landet, men den relativa minskningen efter 1997 är något mindre i norra Sverige som aldrig haft så högt nedfall som de södra delarna.

Kalibrering

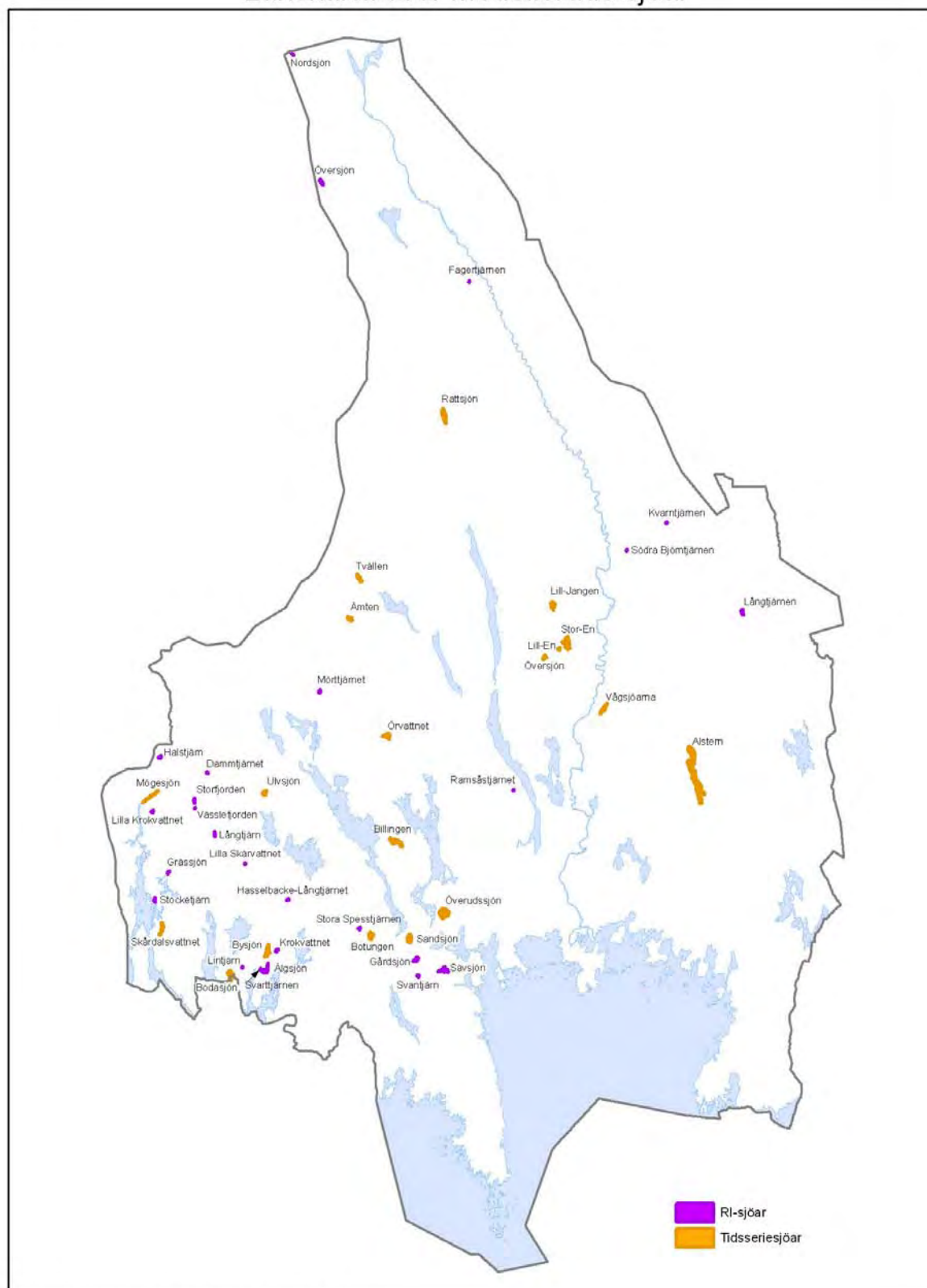
Kalibreringen behövs eftersom en del av parametrarna, såsom initialvärden, dvs sjö- och markkemi år 1860, inte är kända. Vid kalibreringen provas olika kombinationer av de okända parametrarna tills modellen hittar en kombination som ger rätt nutida kemi. Upp till tio sådana kombinationer sparas och används vid modelleringen och de resultat man använder är medianresultaten. Modellen kalibreras till sjökemi (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ och K^+) och avrinningsområdets basmättnadsgrad i marken för fyra individuella baskatjoner (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) för ett visst kalibreringsår. Kalibreringen sker i flera steg:

- Uppmätta ämnen som antas passera genom mark och vatten (främst klorid) balanseras i modellberäkningarna så att tillförsel och bortförsel i avrinningsområdet blir lika stora.
- Retentionen av kväve och adsorptionen av sulfat i mark i modellberäkningarna justeras så att beräknade anjonflöden stämmer överens med uppmätta.
- Beräknade och uppmätta halter av baskatjoner i avrinningen och som utbytbara joner på markpartiklarna matchas genom att justera markens jonbytesselektivitet och vittringshastighet samt markens och vattnets "steady state"-tillstånd år 1860.
- Beräknade och uppmätta halter av pH och aluminium matchas genom att justera löslighetskonstanten för aluminium.

Sjöarna

Data från 47 sjöar i Värmlands län ligger till grund för modelleringen (figur 2.1). Alla var okalkade eller hade mätdata från före kalkningen påbörjades. Sjöarna består av två grupper, dels sjöar i Värmlands län från riksinventeringarna (28 RI-sjöar) och dels 19 referenssjöar. RI-sjöarna försågs med ett ID-nummer som består av S och ett löpnummer, med början på 101. S122 saknas, eftersom den sjö som fick det numret visade sig vara kalkad under hela mätperioden. Referenssjöarna hade redan ID-nummer, S01-S19. I tabell 2 visas karakteristika för sjöarna.

Länskarta över modellerade sjöar



Figur 1. Karta över Värmland med sjöarna markerade. Referenssjöarna är ifyllda med orange och riksinventeringsjöarna med lila.

Tabell 2. Karakteristika för de modellerade sjöarna.

ID	Namn	X (m)	Y (m)	Sjöarea (km ²)	Omsättnings- tid (år)	Avrinnings- områdesarea (km ²)
Tidsseriesjöar						
S01	Alstern	6623220	1393390	9.5	7.1	61
S02	Lill-Jangen	6655030	1362840	0.90	2.0	4.4
S03	Stor-En	6646140	1367020	1.7	2.4	16
S04	Översjön	6644100	1361920	0.38	5.0	2.1
S05	Rattsjön	6696830	1340000	1.4	1.9	12
S06	Tvällen	6660230	1322870	0.70	0.40	23
S07	Ämten	6652070	1320830	0.47	2.2	3.5
S08	Örvattnet	6626820	1328600	0.72	5.1	3.1
S09	Vågsjöarna	6632220	1373220	0.61	0.57	11
S10	Överudssjön	6591050	1339820	2.3	1.4	16
S11	Billingen	6604570	1329200	1.8	0.82	25
S12	Botungen	6584440	1324830	0.80	0.68	20
S13	Sandsjön	6585510	1332670	1.2	0.33	32
S14	Ulvsjön	6615210	1301820	0.50	3.3	4.5
S15	Mögesjön	6613360	1276280	0.68	1.8	9.5
S16	Skårdalsvattnet	6585780	1280040	0.61	2.3	6.0
S17	Bodasjön	6575560	1295160	1.3	2.0	10
S18	Bysjön	6580860	1302640	1.2	2.3	11
S19	Lill-En	6646030	1364840	0.14	2.4	1.4
RI-sjöar						
S101	Daltjärn	6572290	1338950	0.11	0.97	0.98
S102	Svantjärn	6576820	1334930	0.11	3.5	0.50
S103	Älgsjön	6577810	1302860	0.76	0.19	18
S104	Sävsjön	6577830	1341130	0.82	0.85	14
S105	Svartjärnen	6577930	1301420	0.050	0.55	0.60
S106	Lintjärn	6578670	1297640	0.055	2.9	0.28
S107	Gårdsjön	6579910	1333630	0.55	2.4	3.7
S108	Krokvattnet	6582240	1304560	0.12	0.81	2.3
S109	Stora_Spesstjärnen	6586880	1322030	0.12	2.3	0.81
S110	Hasselbacke- Långtjärnen	6592700	1306870	0.063	1.4	0.69
S111	Stocketjärn	6592880	1278710	0.20	1.6	2.0
S112	Grässjön	6598350	1281560	0.11	0.46	3.8
S113	Lilla_Skärvattnet	6600740	1298070	0.061	1.5	0.28
S114	Långtjärn	6606080	1291650	0.078	1.7	0.73
S115	Lilla_Krokvattnet	6611760	1278440	0.13	0.45	4.5
S116	Vässlefjorden	6612040	1287430	0.050	0.29	2.7
S117	Storfjorden	6613300	1287370	0.096	1.1	1.3
S118	Ramsåstjärnen	6615940	1354910	0.037	0.35	1.7
S119	Dammtjärnet	6619460	1290140	0.070	0.81	0.99
S120	Halstjärn	6622850	1279840	0.13	0.75	2.7
S121	Abborrtjärn	6635540	1359360	0.040	0.11	4.4
S123	Långtjärnen	6653660	1403180	0.29	3.7	0.98
S124	Södra_Björntjärnen	6666750	1378700	0.050	0.76	0.40
S125	Kvarntjärnen	6672680	1387440	0.047	0.59	0.98
S126	Fagertjärnen	6723930	1345610	0.043	2.5	0.21
S127	Översjön	6743970	1314600	0.38	0.14	34
S128	Dammsjön	6770810	1308470	0.035	0.11	4.0
S129	Nordsjön	6771560	1308380	0.12	0.25	5.9

2.2 Data

RI-sjöarna har provtagits mellan tre och sju gånger under åren 1978-1980, 1985, 1990, 1995, 2000 och 2005. Referenssjöarna har provtagits 2 till 27 gånger per år (med en medianfrekvens på 3 gånger per år) under åren 1983 till 2005. De vattenkemiparametrar som ligger till grund för modelleringen är pH, koncentration av Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{4-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ och totalt organiskt kol (TOC), för tre år antingen kring år 2000 eller senaste (okalkade) åren det finns data för. I de fall det fanns flera mätningar från samma år användes medianvärden. Sjöar som kalkats och som därigenom återfått en acceptabel vattenkvalitet ingår i modelleringen med mätvärden från prover tagna innan kalkningen. Undantaget är Sävsjön (6577830, 1341130), som kalkades en gång år 1983, men ändå modellerades med mätvärden från år 2000, eftersom kalken bör ha gått ur sjön långt innan dess.

Uppmätt eller uppskattat TOC antogs lika med löst organiskt kol (DOC).

Uppgifter om sjöarea, avrinning till sjön och sjövolym (för hälften av sjöarna) togs fram av länsstyrelsen i Värmlands län. Hälften av sjöarna saknades uppgift om sjövolym och den uppskattades då från sjöarean med hjälp av en linjärregression för de sjöar som hade uppgift om sjövolym. Upphållstiden för sjön räknades ut som kvoten mellan volym och avrinning.

Medelsjövattentemperatur över året antogs lika med årsmedeltemperaturen för mark och för luft, vilken avlästes från en karta till ca 4°C för alla sjöarna. Detta är en tämligen grov uppskattning av en parameter som modellen inte är särskilt känslig för.

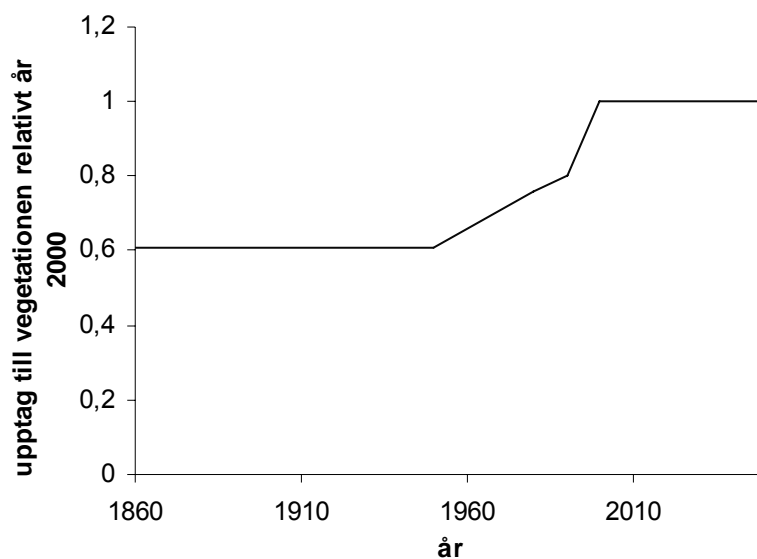
De värden på sjövattenkemin som användes vid kalibreringen av modellen var medel av de årsmedianerna i anslutning till kalibreringsåret, för att minska effekten av mellanårsvariationer. Kalibreringsåren var år 1990 för RI-sjön Dammtjärnet, 1993 för referenssjön Vågsjön, 1995 för referenssjön Stor-En, och RI-sjöarna Älgsjön och Svarttjärnen och 2000 för övriga sjöar. Alla de fem sjöar som inte hade år 2000 som kalibreringsår är numera kalkade sjöar och de kalibrerades till de sista årens vattenkemi innan kalkningen, de är alltså modellerade som om de inte vore kalkade.

Mark- och avrinningsområdesdata

Uppgifter om avrinningsområdesarea för sjöarna togs fram av länsstyrelsen i Värmlands län. Markkemi och -fysik för avrinningsområdet uppskattades från närliggande mätpunkter mätningar inom Markinventeringen, som är ett nationellt markprovtagningsprogram som bedrivs av Sveriges Lantbruksuniversitet, SLU. De parametrar som användes var effektiv katjonbyteskapacitet (CEC, dvs markens kapacitet att lagra positiva joner), andel av CEC som upptas av utbytbar kalcium (ExCa), magnesium (ExMg), natrium (ExNa) och kalium (ExK), vilkas summa utgör basmättnadsgraden (BS), jorddjup, bulkdensitet, mark-pH och mängd kol och kväve i marken. För att få värden på parametrarna för avrinningsområdena, trots att det inte alltid låg någon provpunkt i avrinningsområdet togs medelvärden av parametervärdet från alla punkter inom en radie av mellan 21,8 km och 24,5 km från sjöns koordinater, beroende på nordkoordinaten. Bakgrunden till den varierande radien är att Markinventeringen är anpassad till att variationen i parametrarna är större ju längre söderut i Sverige man kommer, på så sätt att provpunkterna ligger tätare i längst i söder och glesnar successivt mot norr enligt en formel. Radien som användes var uträknad för att matcha Markinventeringens design så att ungefär lika många markprovpunkter kommer att användas för varje sjö (i medeltal 13 provpunkter).

Markanvändning, dvs brukad mark, lövskog, barrskog eller vatten, samt näringsupptag i vegetationen togs från ASTA-databasen. Upptaget ökades över tid (se Figur 2.2) eftersom stående biomassa har ökat sedan 1950-talet och andelen skördade grenar och trädtoppar (GROT) har ökat sedan 1990. Andelen näringsuttag i GROT respektive stamved är hämtat från

ASTA-databasen, och är beräknade utifrån data från Riksskogstaxeringen. Upptaget i MAGIC är nettoupptag som bortförs från marken på längre sikt. Upptaget efter år 2000 hölls konstant.

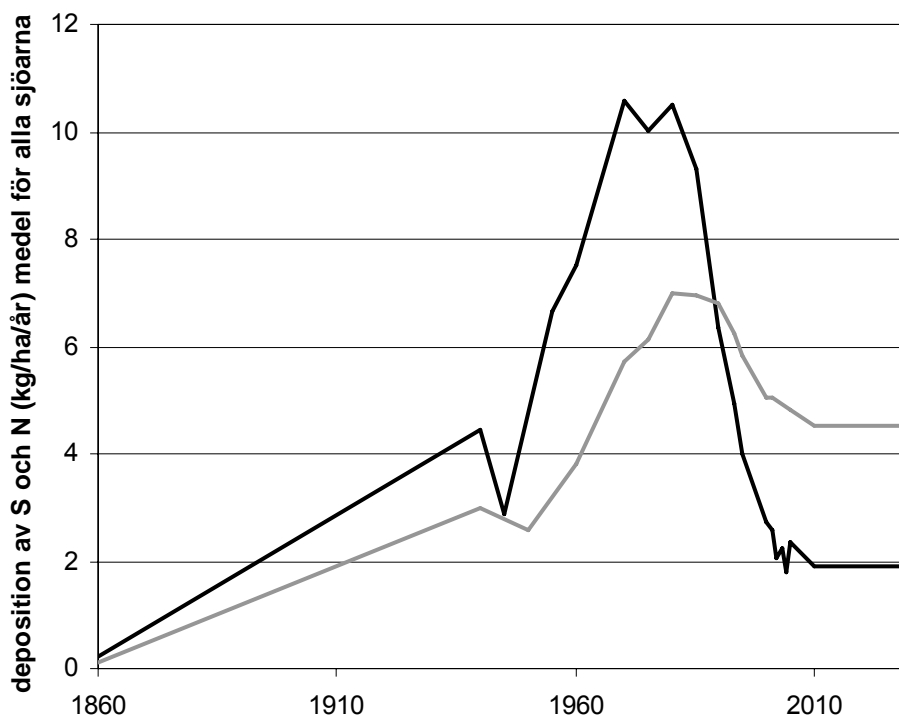


Figur 2.2. Upptaget av baskatjoner till vegetationen i avrinningsområdena, relativt år 2000.

Atmosfärdata och framtidsscenarioer

Långtidsmedelvärden för nederbörd och medeldeposition åren 2002-2004 togs från ASTA-databasen. Depositionen justerades dock för varje sjö för att stämma med sjökemin och kalibreringsåret. Detta görs eftersom den faktiska depositionen i sjöns avrinningsområde ofta inte är densamma som medelvärdet för ASTA-rutan och eftersom depositionsåringar är osäkra, särskilt för baskatjoner. Cl⁻-nedfall räknades direkt från sjökemin under antagandet att Cl⁻-flöde i avrinningen är detsamma som Cl⁻-nedfall. SO_x-deposition räknades från sjökemin på samma sätt men justerades ner för kalibreringsåret genom att divideras med 1,2 som en uppskattning av desorptionen av SO₄²⁻ från marken, d.v.s utlakning av SO₄²⁻ som finns lagrad i marken sedan höga nedfallsår under 1980- och 1990-talen. För de tre sjöar med högst uppehållstid justerades SO_x-depositionen ner ännu mer jämfört med halten i sjövattnet, eftersom SO₄²⁻ även lagras i sjövattnet. Depositionen av NH_x och NO_x räknades från den uppskattade SO_x-depositionen och från förhållandet mellan respektive kvävejon och SO_x i depositionen i ASTA-databasen, justerat för de respektive jonernas historiska förändring mellan sjökemiåret och depositionsåret. Kvävejonerna binds i växlighet och mark och felaktiga värden på depositionen orsakar därför inte samma kalibreringsproblem som exempelvis för klorid. Kvävenedfallet behöver dock ändå justeras eftersom förhållandet mellan kväve och svavel annars blir fel om man antar att ASTA-värdet stämmer med värdet för sjöns avrinningsområde för kväve men inte för svavel. Nedfallet av marint Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ och K⁺ räknades från Cl⁻-nedfall, under förutsättningen att all klorid i nedfallet (och i sjön) kommer från havssaltet. Nedfallet av ickemarina baskatjoner togs från ASTA-databasen.

Framåt och bakåt i tiden skalades kväve- och svaveldepositionen om med hjälp av depositionssekvenser från IIASA (International Institute for Applied Systems Analysis, i Österrike), som finns tillgängliga vid förfrågan för varje EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air pollutants in Europe) 50*50 km-ruta (www.mnp.nl/cce/). Medelsekvensen för de rutor som täcker Värmland användes. Framåt i tiden användes scenarier med depositionsminskning enligt Göteborgsprotokollet till år 2010 och konstant deposition därefter. Depositionen av övriga ämnen hölls konstant under hela den modellerade perioden. För NH_x före år 2000 användes samma sekvens som för NO_x. Se figur 2.3.



Figur 2.3. Deposition av ickemarin S (svart linje) och N (grå linje) i kg/ha/år, medianvärde för alla sjöarna.

2.3 Försurningspåverkan

Under miljö kvalitetsmålet Bara Naturlig försurning i Värmlands län, Delmål 1, har man definierat att: ” År 2010 ska högst 5 % av antalet sjöar i Värmlands län som är större än 4 ha och högst 15 % av sträckan rinnande vatten med tillrinningsområden som överstiger 15 km², vara drabbade av försurning som orsakats av människan.” (Länsstyrelsen i Värmlands län, 2005).

I de nya bedömningsgrunderna för försurning (Fölster, 2006) bedöms försurningspåverkan utifrån minskningen av pH från förindustriell tid, modellerat med MAGIC (eller någon annan dynamisk försurningsmodell) eller framtaget med hjälp av MAGIC-biblioteket (www.ivl.se/magicbibliotek) från en sjö med liknande förutsättningar. Förändringen i pH räknas ut från TOC och ANC under förindustriell tid och nutid, eftersom pH anses ha en bättre koppling till biologin än ANC men är en osäkrare parameter i MAGIC-modelleringen (se bilaga A). Klassindelningen framgår av tabell 3. En pH-förändring på mer än 0.4 pH-enheter räknas som försurningspåverkat.

Tabell 3 Klasser för försurningspåverkan, enligt de nya bedömningsgrunderna.

Klass	pH-minskning	Ramdirektivet	Miljömål
1	< 0.2	Hög status	Ingen påverkan
2	0.2 - 0.4	God status	Ingen påverkan
3	0.4 - 0.6	Måttlig status	Måttlig påverkan
4	0.6 - 0.8	Otillfredsställande status	Stor påverkan
5	> 0.8	Dålig status	Mycket stor påverkan

2.4 Litteraturstudie, kalkpåverkan

Två stora studier är nyligen gjorda på hur sjökemin påverkas av kalkning, med inriktning på bedömning av kalkningsbehov och försurning. De (Hindar och Larssen, 2005; Fölster och Wilander, 2005) är gjorda på SLU i Sverige respektive NIVA i Norge, båda är från förra året och de är i mycket överens.

Enligt studierna påverkas pH, kalcium- och delvis magnesiumhalten och därmed ANC av kalkning, medan alla övriga joner som behövs för att göra en bedömning av hur försurad sjön skulle vara om man inte kalkade eller slutade kalka (dvs Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- och TOC) är opåverkade i svenska och norska sjöar.

Vid bedömning av om sjön skulle vara försurad om man inte kalkade behöver man alltså korrigera kalciumhalten, eventuellt magnesiumhalten, pH och ANC, för att få värden på "okalkad" vattenkemi, det vill säga värden på hur vattenkemin tros ha varit om man inte hade kalkat. På kort sikt, med oförändrat skogsbruk och klimat i området och liten ändring i den försurande depositionen är det också de här värdena sjövattnet kommer att närma sig om man slutar kalka.

I både de norska och den svenska studien korrigeras kalciumhalten med hjälp magnesiumhalten i den kalkade sjön och förhållandet mellan kalcium och magnesium, Ca/Mg-kvoten, antingen (helst) i samma sjö innan kalkningen påbörjades, i en eller flera okalkade sjöar uppströms den kalkade sjön, eller i en eller ett par okalkade närliggande sjöar i samma geologiska och geografiska område. Ca/Mg-kvoten är, förutom vid kalkning, ganska konstant i tid, men kan enligt Fölster och Wilander (2005) variera mycket rumsligt. Detta verkar inte vara ett lika stort bekymmer i Norge, om man bara väljer närliggande sjöar med samma berggrundsförhållanden (Hindar och Larssen, 2005). Det tjockare svenska moräntäcket gör det kanske svårare att avgöra om sjöarna har samma geologiska förutsättningar eller ej.

Hindar och Larssen (2005) använder totalhalter av kalcium och magnesium för korrigeringen till "okalkad" vattenkemi, medan Fölster och Wilander använder ickemarina koncentrationer, det vill säga de räknar bort det marina bidraget i halterna, som fås från kloridhalten. All klorid antas komma från havssalt. Anledningen till att räkna bort marin koncentration är att havssaltsdepositionen inte är konstant år från år, så man kan få varierande Ca/Mg-kvoter. Hindar och Larssen (2005) visar dock att ickemarin magnesium i sjövattnet kan vara mycket låg eller till och med negativ, eftersom magnesium adsorberas i marken, vilket inte kloriden gör. Därför kan Ca/Mg-kvoten vara väldigt variabel och till och med bli negativ om man räknar ut den med de icke-marina koncentrationerna. Detta inträffar oftare i kustnära områden, eftersom det mesta av magnesiumhalten där är marin. Längre från kusten blir det här problemet mindre, men i gengäld blir variationen i Ca/Mg-kvot på grund av fluktuerande havssaltsdeposition också mindre och det spelar mindre roll om man väljer att räkna bort havssaltet eller ej.

Den kalk man använder vid kalkning av sjöar innehåller en oftast liten mängd magnesium (ofta bara runt en procent) och olika tillverkare håller olika halter beroende på utgångsmineralet. Om man känner till vilken tillverkares kalk sjön har kalkats med kan man korrigera magnesiumhalten också, till hur stor man tror den skulle varit om man inte hade kalkat, genom att dra bort skillnaden mellan uppmätt och korrigerad kalciumhalt gånger andelen magnesium i kalkningmedlet (Fölster och Wilander, 2005). Sedan kan man räkna om en ny korrigerad kalciumhalt med hjälp av den korrigerade magnesiumhalten. Eftersom magnesiumkorrigeringen blir så liten behöver man inte räkna om kalciumkorrigeringen mer än en gång.

Om magnesiumhalten har blivit mer än bara lite påverkad av kalkningen (vilket man t ex kan se om man korrigerar magnesiumhalten enligt ovan) kan man istället korrigera både kalcium och magnesium med hjälp av deras respektive kvoter med kalium i närliggande sjöar. Kvoterna med kalium varierar mer över tid än Ca/Mg-kvoten så därför är det viktigt att proverna i de närliggande sjöarna är tagna samma tid som proverna i den kalkade sjön. (Hindar och Larssen, 2005)

Fölster och Wilander (2005) avslutas med rekommendationer och ett flödesschema för hur man kan korrigera vattenkemin för kalkning.

3. Resultat och diskussion

3.1 Kalibrering av modellen

MAGIC modellen kalibrerades till de 47 sjöarna. Alla sjöarna gick att kalibrera.

Efter modellkalibreringen räknades tidsutvecklingen av sjö- och markkemi fram med MAGIC modellen för varje kalibrerad sjö mellan åren 1860 och 2100. Syftet med att modellera långt fram i tiden trots att alla inparametrar är konstanta senast efter år 2020 är att vissa förändringar av sjö- eller markkemi är långsamma, så för att se vart åt parametrarna går krävs några extra decennier.

Alla modellresultat representerar årsmedianer, inte extremvärden under året.

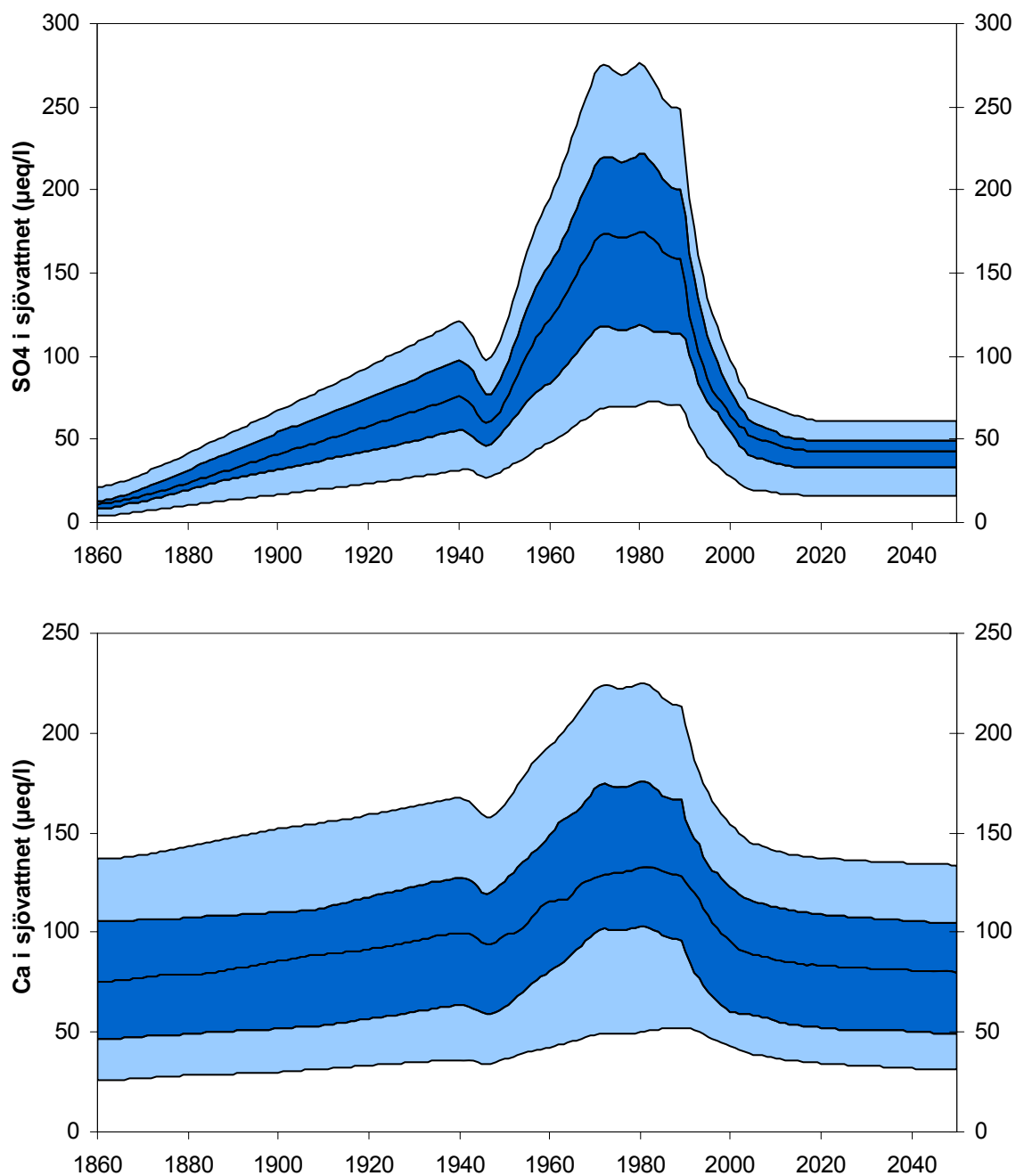
Två av RI-sjöarna, Älgsjön (6577810, 1302860, som getts ID S103) och Svarttjärnen (6577930, 1301420, som getts ID S105), som både uppgavs ha kalkats från och med år 1997, och därför kalibrerades till data från 1995, har misstänkt höga kalciumhalter (700 respektive 1100 $\mu\text{eq/l}$, jämfört med högst 300 $\mu\text{eq/l}$ för den av övriga sjöar med högst kalciumhalt, Lilla Skärvattnet, som aldrig har varit försurningspåverkad enligt modelleringen) och ANC-värden redan 1995, särskilt jämfört med tidigare pH-mätningar. Vi tror därför att de var kalkpåverkade redan år 1995. Om de inte var kalkpåverkade år 1995 var de i alla fall så kalkrika att det inte fanns någon anledning att kalka dem. Resultat för de två sjöarna finns i bilaga C, Figur C.3. och C.5, men de finns inte med i fördelningarna i kapitel 3.2. Resultaten, som alltså inte är realistiska, visar hur sjöarnas vattenkemi hade sett ut om de hade legat i så kalkpåverkade områden att de aldrig hade behövt kalkas. Om de här två sjöarna hade varit med hade 95-percentilen på Ca-diagrammet ligga ca 130 $\mu\text{eq/l}$ högre, 95-percentilen på ANC-diagrammet ca 70 $\mu\text{eq/l}$ högre och 95-percentilen på pH-diagrammet ligger ca 0.1 enheter högre hela vägen. I övrigt är alla linjer på alla diagram nästan identiska med eller utan de två sjöarna.

pH-värden som redovisas i den här rapporten är uträknade från ANC och TOC enligt bilaga A, utanför själva MAGIC-modellen. Anledningen till detta är att den metoden ska användas vid de nya bedömningsgrunderna. Skillnaderna i resultaten mellan MAGIC-modellens pH-värden och de uträknade enligt bilaga A är små.

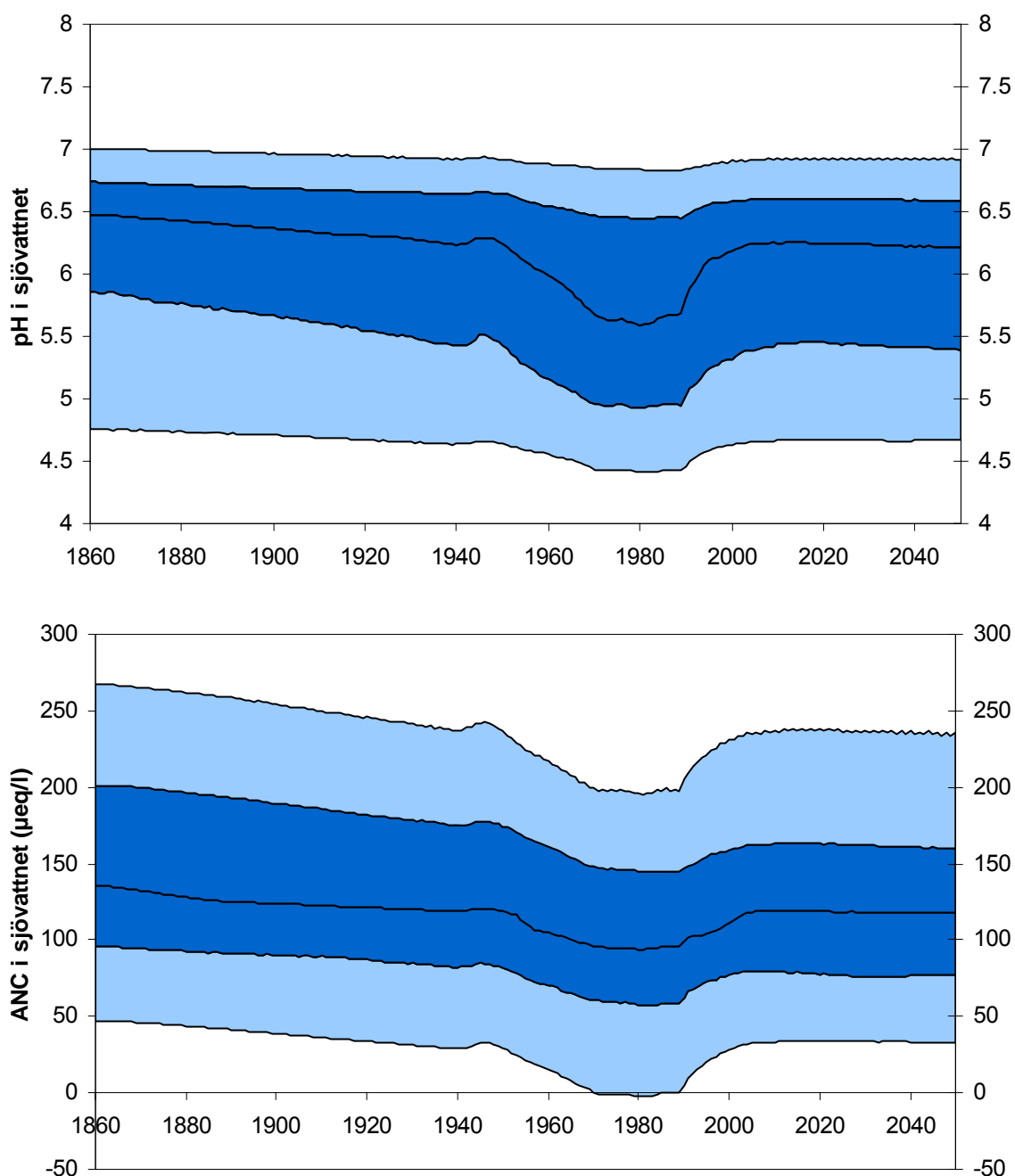
3.2 Modellresultat, fördelningar för sjöarna

I Figur 3.1 och 3.2 visas hur ANC i sjöarna sjönk medan sulfathalten ökade kraftigt som följd av de ökande försurande utsläppen mellan 1860 och 1970. Samtidigt ökade kalciumhalten i sjöarna eftersom svavelsyran lakade ut kalcium ur marken. Detta motverkade sjöförsurningen så att ANC-minskningen inte blev lika stor som sulfatökningen. Efter 1980 minskade utsläppen av sulfat kraftigt och ANC återhämtade sig ganska snabbt. Kalciumhalten minskade också, för att så småningom i slutet av den modellerade perioden nå ungefär förindustriella värden. Eftersom sulfathalten inte minskar lika mycket kommer ANC inte kunna återhämta sig helt. De sista 30 åren i figuren är sulfatdepositionen nere i samma nivå som i slutet av 1800-talet (Figur 2.2). Trots detta återhämtar sig inte ANC ytterligare efter ca 2015, snarare sker i vissa sjöar en svag återförsurning enligt beräkningarna. pH i sjövattnet (Figur 3.2) påverkas olika beroende på var i pH-intervallet sjön befinner sig - sjöar med högt (över 6.5) eller lågt (under 5) pH-värde påverkas mindre än de med pH-värden däremellan. Mest påverkas 25-percentilen av sjöarna, som har ett förindustriellt pH-värde på 5.9, ett lägsta pH (ca 1980) på 4.9, och ett delvis återhämtat pH på 5.4, dvs en halv pH-enhet lägre än det förindustriella värdet. De här

sjöarna har aldrig varit särskilt välbuffrade, varken av kolsyrasystemet eller av organiska syror (klarvattensjöar), utan deras buffringsförmåga uttömdes relativt snabbt och de fick därför stora pH-förändringar.

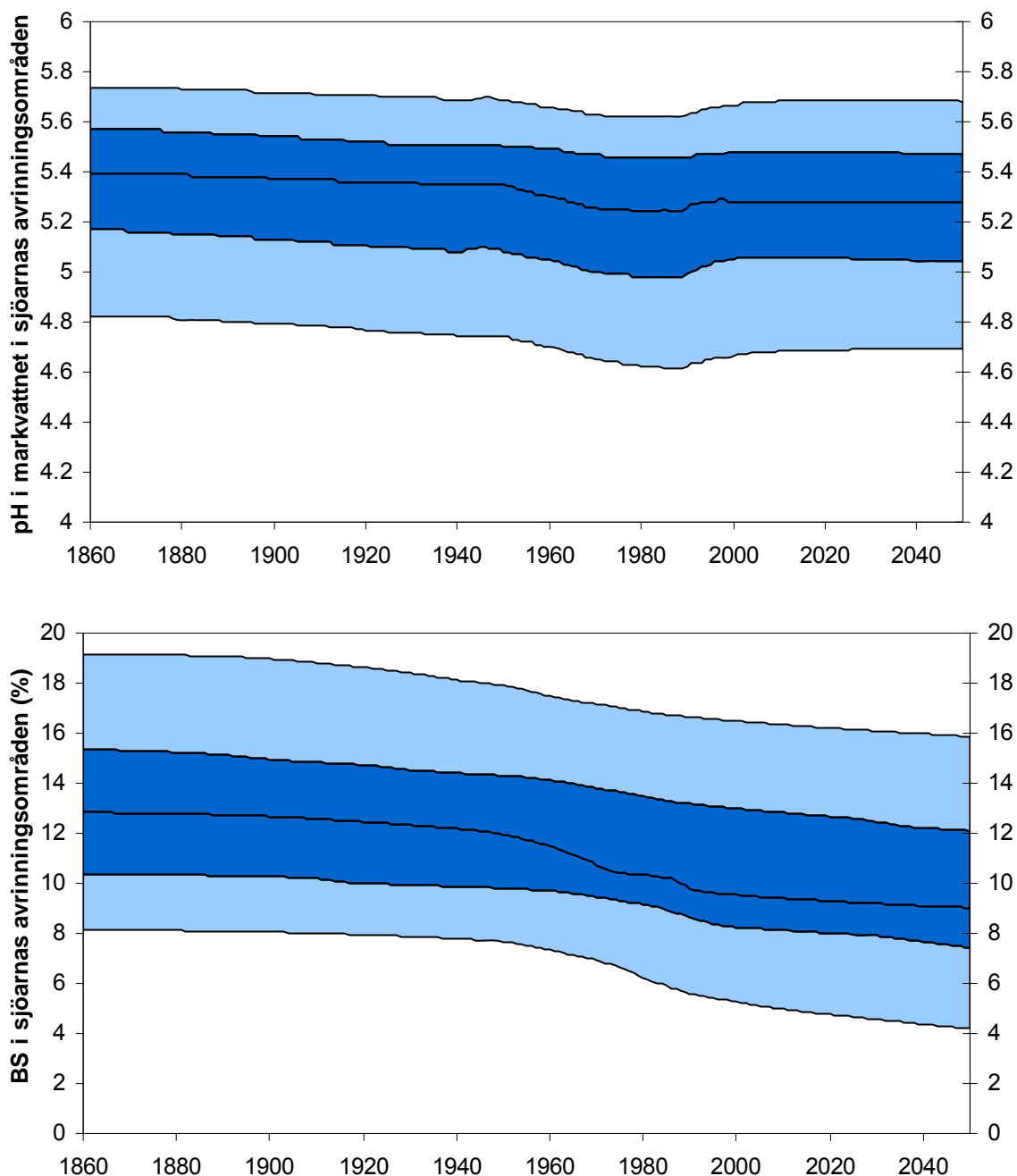


Figur 3.1. Förändring av sjökemi (SO_4^{2-} och Ca^{2+}) över tiden för 45 modellerade sjöar (alla utom de misstänkt kalkade S103 och S105). Medianen av sjöarnas värden markeras av mittlinjen, det mörkare blåa bandet omsluter de mittersta 50 % av sjöarnas värden och de ljusare blåa banden ytterligare 40 %.



Figur 3.2. Förändring av sjökemi (pH och ANC) över tiden för alla 45 modellerade sjöar (alla utom de misstänkt kalkade S103 och S105). Medianen av sjöarnas värden markeras av mittlinjen, det mörkare blåa bandet omsluter de mittersta 50 % av sjöarnas värden och de ljusare blåa banden ytterligare 40 %.

I Figur 3.3 visas förändring av pH i markvattnet och markens basmättnadsgrad (BS) i sjöarnas avrinningsområden under samma tid som i Figureerna 3.1 och 3.2. pH i markvattnet uppvisar inte så stor variation, medan BS minskar under hela den modellerade perioden. Utsläppsminskningarna är inte tillräckliga för att markförsurningstrenden ska brytas vad gäller basmättnadsgraden, enligt beräkningarna. Det är detta som är grunden till att ANC i sjövattnet inte återhämtar sig fullt ut utan till och med återförsuras under 2000-talet i vissa fall.



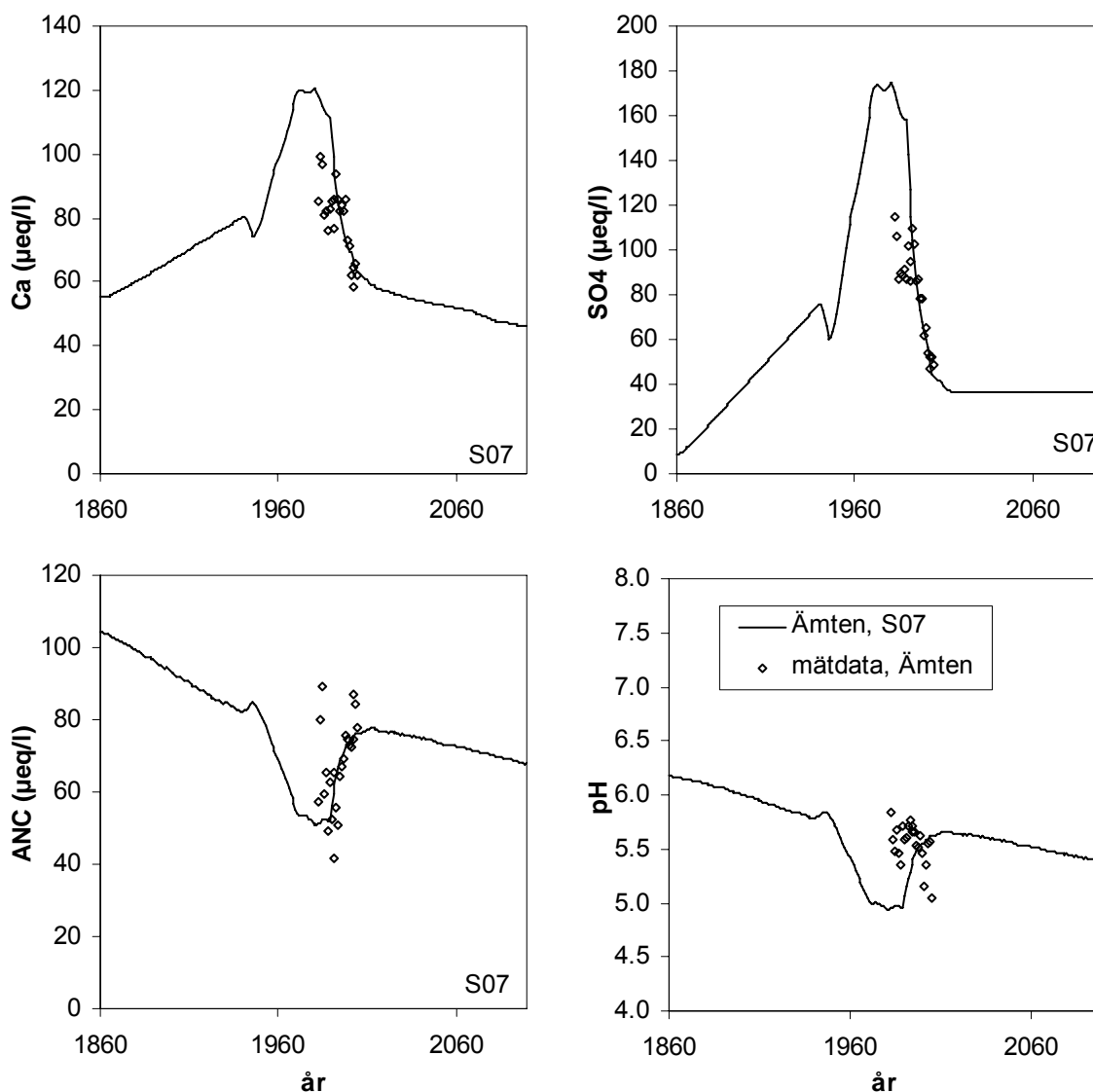
Figur 3.3. Förändring av markkemi (pH och basmättnadsgrad, BS) över tiden i 45 av de modellerade sjöarnas (alla utom de misstänkt kalkade S103 och S105) avrinningsområden. Medianen av avrinningsområdenas värden markeras av mittlinjen, det mörkare blåa bandet omsluter de mittersta 50 % av avrinningsområdenas värden och de ljusare blåa banden ytterligare 40 %.

Baskatjoner förs bort från marken i sjöarnas avrinningsområden huvudsakligen genom två mekanismer: utlakning till avrinningen och upptag till skogen som sedan förs bort efter avverkningen (nettoppdrag). Ur markförsurnings synvinkel är båda dessa poster förluster. Markförsurning sker om summan av tillförseln av baskatjoner från vittringen och från nedfallet är lägre än summan av nettoppdrag och utlakning. Skogsbrukets relativa betydelse för försurningen ökar när nedfallet minskar. Det genomsnittliga nettoppdraget av baskatjoner i sjöarnas avrinningsområden var 32 meq/m² år 1990. På grund av ett måttligt GROT-uttag på 20% antas nettoppdraget därefter öka till 40 meq/m² år 2010 (Figur 2.1). Nedfallet av ickemarin svavel antas samtidigt sjunka från 40 meq/m² år 1990 till 12 meq/m² år 2010. Därmed är den

beräknade bortförelsen av baskatjoner från marken år 2010 på grund av nedfallet av SO_x bara knappt en fjärdedel av den totala bortförelsen på grund av nedfall och skogsbruk.

3.3 Modellresultat för referenssjöarna, jämförelse med mätdata

De modellerade referenssjöarna lämpar sig mycket väl för en jämförelse med mätdata av sjökemi, eftersom antalet provtillfällen är så stort (över 90 prover för nästan alla referenssjöar) och proverna är tagna under en såpass lång tid (1983-2005). Särskilt det sistnämnda gör att parametrarnas tidsutveckling kan kontrolleras. Årsmedianer av mätvärden och modellresultat för en av referenssjöarna, Ämten, finns i Figur 3.4. Resultat för alla referenssjöarna finns i bilaga B. Vid modelleringen används genomsnittlig hydrologi, så den årliga variation som finns i mätvärdena, och som kan vara betydande, finns inte med i modellresultaten. Skillnader mellan åren beror i modellresultaten bara på de långsiktiga trenderna i indata.



Figur 3.4 Årsmedianer av mätvärden och modellresultat för referenssjön Ämten.

Ämten är en av de modellerade sjöarna som snabbt blir bättre i och med den minskande depositionen av försurande ämnen, men som efter det börjar återförsuras, enligt modelleringen. Detta beror på sjunkande kalciumhalter i sjön, vilket i sin tur beror på att marken fortsätter att försuras. Basmättnadsgraden i marken sjunker (se bilaga B, Figur B.7) eftersom depositionen och

vittringen av baskatjoner inte väger upp utlakningen (som i sin tur beror av svaveldepositionen) och nettobortförselelsen av baskatjoner pga skogsbruket.

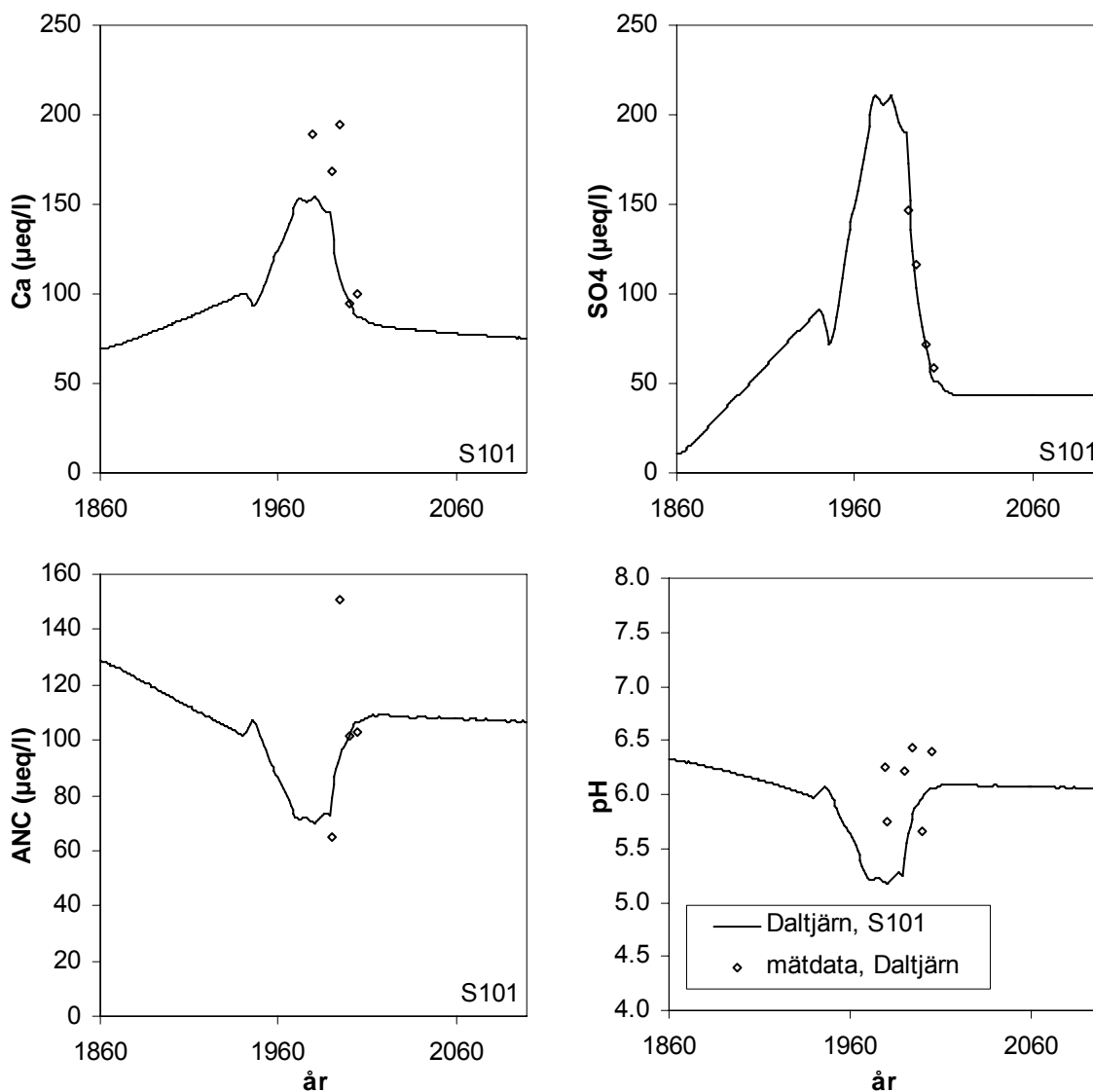
Flera av de övriga referenssjöarna uppvisar liknande trender som Ämten, med tendenser till långsam återförurning efter år 2010 (se Bilaga A). För övriga avstannar återhämtningen och ANC ligger på en konstant nivå, under den förindustriella nivån. Ett par sjöar (Alstern (S01), Översjön (S04) och Örvattnet (S08)) har längre uppehållstid och får därför en något mer utslätad bild, med långsammare försurnings- och återhämtningsförlopp. ANC i referenssjöarna år 2020 är mellan 3 och 30 $\mu\text{eq/l}$ lägre än år 1900, men mellan 8 och 50 $\mu\text{eq/l}$ högre än år 1980. 13 av de 19 modellerade tidsseriesjöarna har försurats över den tröskel på 0.4-pH-enheters minskning sedan 1860, som är bedömningsgrundernas gräns för att de ska räknas som påverkade (Tabell 4).

Tabell 4 Några modelleringsresultat för tidsseriesjöarna; pH år 1860, det årtal då sjön först försurades (då pH hade sjunkit 0.4 jämfört med 1860), lägsta modellerade pH (som sjöarna hade runt år 1980), det år då sjön först återhämtade sig och pH år 2000, 2010 och 2020. Resultaten för de sjöar som har kalkats (markerade med asterisk) visar på sjökemi om sjön aldrig hade kalkats.

Namn	ID	pH år 1860	först försurad	lågsta pH	först återhämtad	pH år 2000	pH år 2010	pH år 2020	pH 2020 - pH 1860
Alstern	S01	6.9	-	6.8	-	6.9	6.9	6.9	0
Lill-Jangen	S02	5.8	1915	4.7	2014	5.3	5.4	5.5	-0.3
Stor-En *	S03	5.7	1908	4.5	efter 2100	5.0	5.2	5.2	-0.5
Översjön	S04	6.1	1955	5.0	efter 2100	5.4	5.6	5.6	-0.4
Rattsjön	S05	6.5	1965	6.0	1994	6.3	6.3	6.3	-0.2
Tvällen	S06	6.3	1959	5.2	efter 2100	5.7	5.8	5.7	-0.6
Ämten	S07	6.2	1950	4.9	efter 2100	5.5	5.6	5.6	-0.6
Örvattnet	S08	5.8	1911	4.4	efter 2100	4.8	5.0	5.1	-0.7
Vågsjön *	S09	5.8	1931	4.8	efter 2100	5.1	5.3	5.3	-0.5
Överudssjön	S10	7.0	-	6.7	-	6.9	6.9	6.9	-0.1
Billingen	S11	7.0	-	6.8	-	6.9	6.9	7.0	0
Botungen	S12	6.7	-	6.4	-	6.6	6.6	6.6	-0.1
Sandsjön	S13	6.8	-	6.6	-	6.7	6.7	6.7	-0.1
Ulvsjön	S14	6.5	1955	5.5	2000	6.1	6.2	6.2	-0.3
Mögesjön	S15	6.8	-	6.4	-	6.6	6.6	6.6	-0.2
Skårdalsvattnet	S16	6.5	1956	5.6	1996	6.2	6.3	6.3	-0.2
Bodasjön	S17	6.7	1963	6.0	1996	6.5	6.5	6.5	-0.2
Bysjön	S18	6.8	1979	6.4	1985	6.6	6.6	6.7	-0.1
Lill-En	S19	5.2	1929	4.4	2005	4.7	4.8	4.8	-0.4

3.4 Modellresultat för RI-sjöarna, jämförelse med mätdata

Alla RI-sjöarna har provtagits flera gånger mellan 1978 och år 2005. pH har mätts fler gånger än komplett vattenkemi, upp till sju tillfällen mellan 1978 och 2005. Det gör att tidsutvecklingen i modelleringarna kan kontrolleras till viss del även för dessa sjöar. Mätvärden och modellresultat för en RI-sjö, Daltjärn (6572290, 1338950), finns i Figur 3.5. Resultat för alla RI-sjöarna finns i bilaga C, några resultat i tabell 5.



Figur 3.4 Mätvärden och modellresultat för Daltjärn (6572290, 1338950).

Tabell 5 Några modelleringsresultat för riksinventeringssjöarna; pH år 1860, det årtal då sjön först försurades (då pH hade sjunkit 0.4 jämfört med 1860), lägsta modellerade pH (som sjöarna hade runt år 1980), det år då sjön först återhämtade sig och pH år 2000, 2010 och 2020. Resultaten för de sjöar som har kalkats (markerade med asterisk) visar på sjökemi om sjön aldrig hade kalkats. De två sjöar som misstänks (utifrån vattenkemin) ha kalkats redan vid kalibreringsåret (se kapitel 3.1) är markerade med **.

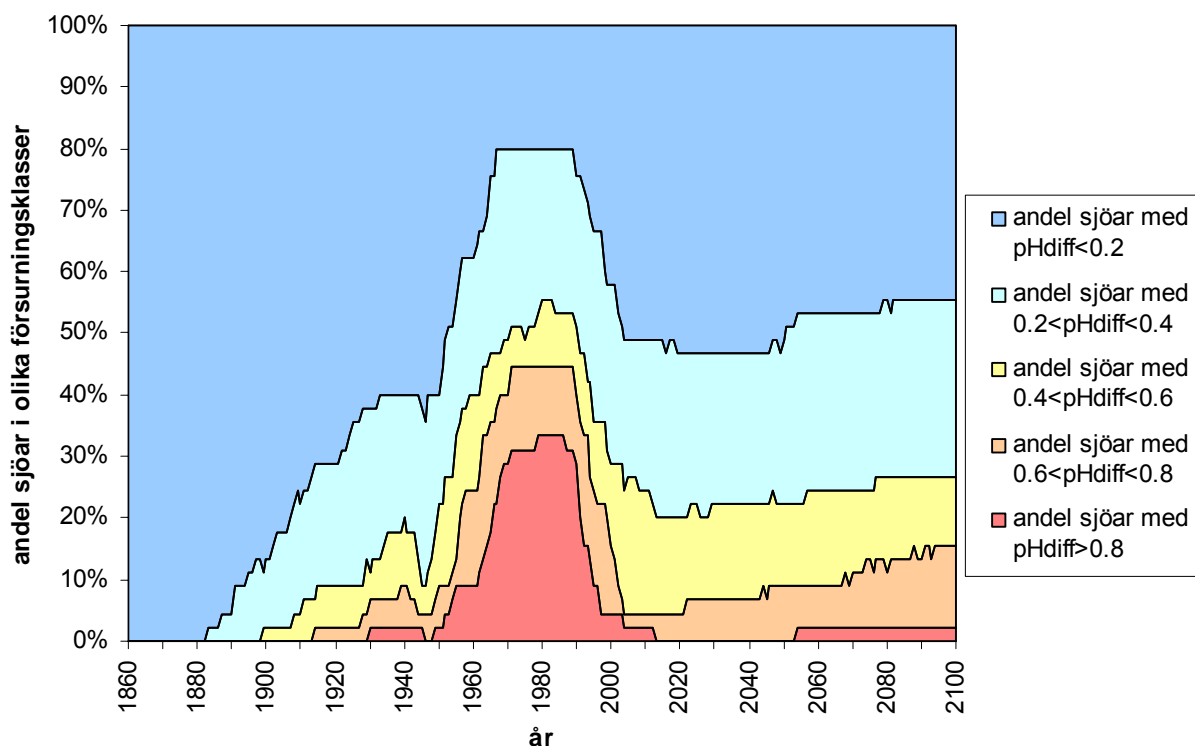
Namn	ID	pH år 1860	först försurad	lägsta pH	först återhämtad	pH år 2000	pH år 2010	pH år 2020	pH 2020 - pH 1860
Daltjärn	S101	6.3	1952	5.2	2000	6.0	6.1	6.1	-0.2
Svantjärn	S102	5.9	1899	4.4	efter 2100	4.9	5.2	5.3	-0.6
ÄLGSJÖN **	S103	7.6	-	7.5	-	7.6	7.6	7.6	0
Sävsjön *	S104	6.7	-	6.3	-	6.6	6.6	6.6	-0.1
SVARTTJÄRNEN **	S105	7.8	-	7.7	-	7.7	7.7	7.7	-0.1
Lintjärn	S106	6.7	1963	6.0	1994	6.4	6.5	6.5	-0.2
Gårdsjön	S107	6.9	-	6.6	-	6.8	6.8	6.8	-0.1
Krokvattnet	S108	6.1	1957	5.3	2001	5.7	5.7	5.7	-0.4
Stora_Spesstjärnen	S109	6.5	1955	5.5	1996	6.2	6.3	6.3	-0.2
Hasselbacke-Långtjärnen	S110	5.9	1935	4.9	2009	5.4	5.5	5.5	-0.4
Stocketjärn	S111	6.8	-	6.6	-	6.8	6.8	6.8	0
Grässjön	S112	7.0	-	6.8	-	6.9	6.9	6.9	-0.1
Lilla_Skärvattnet	S113	7.2	-	7.0	-	7.1	7.1	7.1	-0.1
Långtjärn	S114	6.6	-	6.4	-	6.5	6.5	6.5	-0.1
Lilla_Krokvattnet	S115	5.8	1952	5.0	efter 2100	5.3	5.4	5.4	-0.4
Vässlefjorden	S116	6.4	2077	5.9	1981	6.1	6.1	6.1	-0.3
Storfjorden	S117	6.5	1969	6.0	1992	6.2	6.2	6.2	-0.3
Ramsåstjärnen	S118	5.8	1934	4.9	efter 2100	5.2	5.3	5.3	-0.5
DAMMTJÄRNEN *	S119	4.4	-	4.1	-	4.2	4.3	4.3	-0.1
Halstjärn	S120	6.8	-	6.5	-	6.6	6.6	6.6	-0.2
Mörttjärnet	S122	6.7	1980	6.3	1991	6.4	6.5	6.4	-0.3
Långtjärnen	S123	6.6	-	6.3	-	6.5	6.5	6.5	-0.1
Södra_Björntjärnen	S124	6.0	1950	5.0	efter 2100	5.4	5.5	5.5	-0.5
Kvarntjärnen	S125	6.7	-	6.5	-	6.6	6.6	6.6	-0.1
Fagertjärnen	S126	5.0	-	4.7	-	4.8	4.9	4.9	-0.1
Översjön	S127	6.0	1971	5.5	1992	5.7	5.8	5.8	-0.2
Dammsjön	S128	4.7	-	4.5	-	4.6	4.6	4.6	-0.1
Nordsjön	S129	4.7	-	4.5	-	4.6	4.6	4.6	-0.1

3.5 Försurningspåverkan

pH-förändringen, beräknad från ANC-värden för 1860, 2000 och 2010, modellerade med MAGIC, framgår av tabell 6. För år 2000 är 29 % av de modellerade sjöarna försurningspåverkade enligt förslaget till nya bedömningsgrunder. Tio år senare har andelen sjunkit något, till 24 %. Utvecklingen övriga år framgår av Figur 3.5. Under de värst försurningsdrabbade åren i början av 1980-talet var 56 % av sjöarna försurningspåverkade. Sedan sjunker andelen kraftigt, till som minst 20 % under mitten av 2010-talet. Enligt modelleringen, med försurande deposition enligt Göteborgsprotokollet och visst okompenserat GROT-uttag, så återförsuras sedan 7 % av sjöarna till år 2100.

Tabell 6. Andel av de modellerade sjöarna (utan de två misstänkt kalkade) i olika klasser för försurningspåverkan.

Försurningspåverkan	pH-minskning	andel sjöar år 2000	andel sjöar år 2010
Ingen påverkan/Hög status	< 0.2	42 %	51 %
Ingen påverkan/God status	0.2 - 0.4	29 %	24 %
Måttlig påverkan/Måttlig status	0.4 - 0.6	13 %	20 %
Stor påverkan/Otillfredsställande status	0.6 - 0.8	11 %	2 %
Mycket stor påverkan/Dålig status	> 0.8	4 %	2 %
Påverkade	> 0.4	29 %	24 %



Figur 3.5 Andel av de modellerade sjöarna (utom de två misstänkt kalkade) inom olika klasser för försurningspåverkan.

3.6 Kalkpåverkan på sjökemi

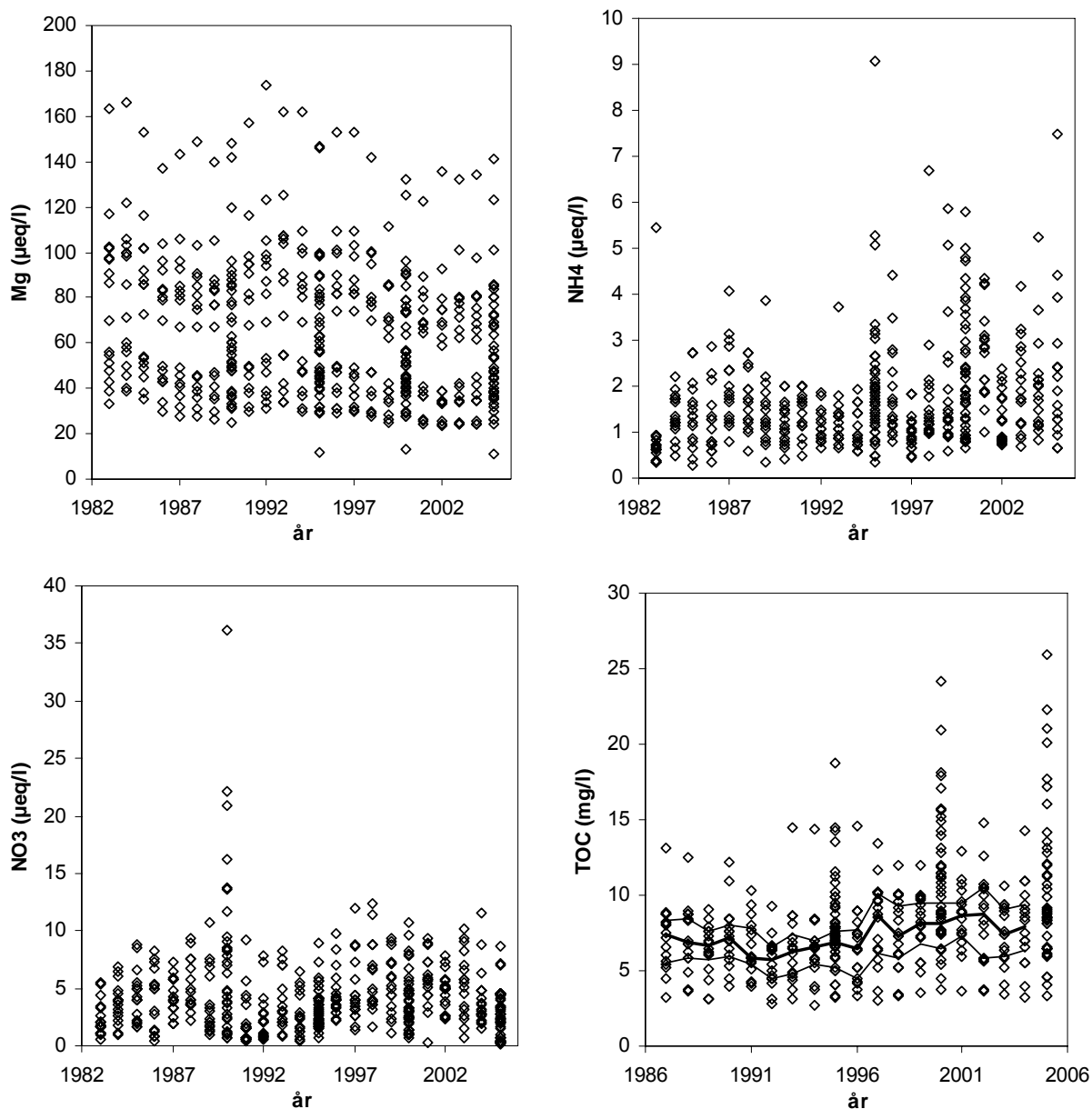
Fem av de modellerade sjöarna har kalkats efter kalibreringsåret, se tabell 7. Två av dem, Älgsjön och Svarttjärnen, verkar vara kalkpåverkade redan kalibreringsåret, se kapitel 3.1 om kalibreringen och bilaga C, Figur C.3 och C.5. De är därför inte med nedan.

Tabell 7. De fem modellerade sjöar som kalkats.

Namn, ID	Kalibreringsår	Kalkstart	Mätår; mätningar/år (kompleta data)
Stor-En, S03	1995	1997	1983-2005; 3-6 ggr/år
Vågsjön, S09	1993	1995	1983-2005; 2-6 ggr/år
Älgsjön, S103	1995	1997, trol. tidigare	1990, 1995, 2000, 2005; 1 gng/år
Svarttjärnen, S105	1995	1997, trol. tidigare	1995, 2000, 2005; 1 gng/år
Dammtjärnet, S119	1990	1993	1990, 1995, 2000, 2005; 1 gng/år

De övriga kalkade sjöarnas modellresultat visar däremot hur de hade sett ut om man även fortsättningsvis hade låtit bli att kalka dem. Genom att jämföra deras mätvärden och modellresultat kan vi se vilka parametrar som verkar opåverkade av kalkningen och vilka som verkar ha påverkats, se figurer i bilaga D.

Kalkningen höjer kalciumhalten, ANC och pH i alla tre sjöarna. Natrium-, kalium-, sulfat- och kloridhalterna verkar inte påverkas av kalkningen. Kalken som används innehåller magnesium i mindre mängder och det kan påverka magnesiumhalterna något - magnesiumhalterna i sjön är konstanta för S03 och S09 under den period som kalkningen påbörjas och ökar för S119, till skillnad från modellresultaten som visar på sjunkande magnesiumhalter på grund av minskande syrabelastning. Mätningarna i de ickekalkade sjöarna uppvisar långsamt sjunkande magnesiumhalter (Figur 3.12), så det verkar finnas en viss kalkningspåverkan på magnesium, absolut för S119, men kanske även för S03 och S09. I Figur 3.14 visas Mg/K-kvoter för kalkade och okalkade sjöar. De är konstanta för de flesta kalkade sjöar, men inte alla (här är även S103 och S105 med), vilket visar att magnesiumhalterna kan påverkas av kalkning, men inte alltid gör det. Påverkan är dock mycket mindre än för kalcium, när kalciumhalten i S119 mer än tiodubblas på grund av kalkningen ökar magnesiumhalten till nästan det dubbla. Ammoniumhalterna ökar under perioden, men det gör de i de okalkade sjöarna också (Figur 3.12), till skillnad från modelleringen, där halterna minskar. Minskningen i modellresultaten beror på att kväve har behandlats förenklat vid modelleringen, eftersom halterna är så låga att de knappt har någon betydelse för försurningen och kommer troligtvis inte öka till betydelsefulla halter inom överskådlig framtid, såvida inte kvävedepositionen kommer öka istället för att fortsätta minska. Ammoniumökningen verkar alltså inte bero på kalkningen. Den skulle kunna bero på ändrade hydrologiska förhållanden eller sakta ökande kvävemättnad i avrinningsområdena. Det sistnämnda motsägs av att nitrat inte har ökat i samma utsträckning, varken för de tre kalkade sjöarna, eller för alla de okalkade sjöarna (Figur 3.12). Nitrat verkar alltså inte påverkas av kalkning. TOC har ökat för de kalkade sjöarna under samma tid som kalkningen har påbörjats, men det har den även gjort i de okalkade sjöarna under samma period, så även denna parameter verkar opåverkad av kalkningen. I tabell 8 sammanfattas hur parametrarna verkar påverkas av kalkning.



Figur 3.12 Uppmätta halter av magnesium, ammonium, nitrat och TOC för alla okalkade sjöar (årsmedianer). För TOC visas också 25-, 50- och 75-percentilerna för de okalkade referenssjöarna (utom S19, som började provtas först 1995).

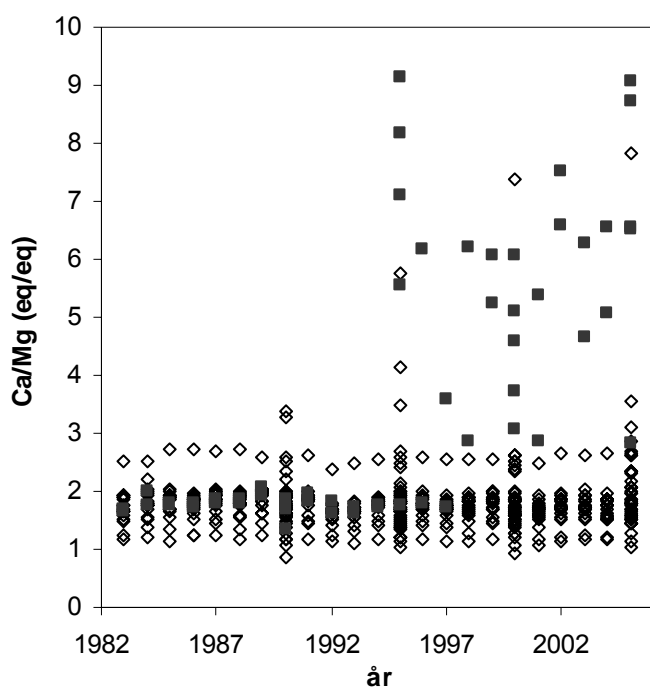
Tabell 8. Sjökemiparametrar och deras kalkpåverkan.

Parameter	Påverkan
Ca	stor
Mg	liten/ibland
Na	ingen
K	ingen
NH ₄	ingen
Cl	ingen
SO ₄	ingen
NO ₃	ingen
ANC	stor
pH	stor
TOC	ingen

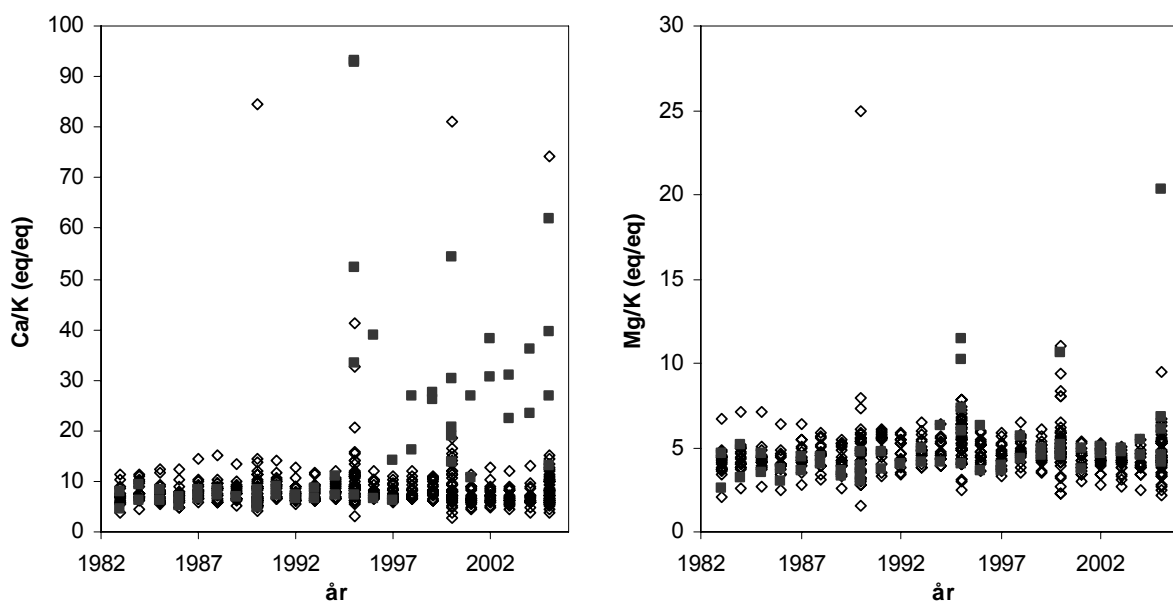
Icke-kalkade kalciumvärden för kalkade sjöar kan uppskattas med hjälp av Ca/Mg-kvoten i närliggande sjöar, helst uppströms den kalkade sjön och helst ett par stycken sjöar så man kan kontrollera resultaten, eller bättre Ca/Mg-kvoten i samma sjö innan kalkningen påbörjades. Ca/Mg-kvoten är ofta ganska konstant i tid men med relativt stor rumslig variation (Fölster och Wilander, 2005). För de modellerade sjöarna är uppmätt Ca/Mg-kvot tämligen konstant, utom för de kalkade sjöarna (Figur 3.13). Figuren visar totalkalcium och -magnesium, men om man istället använder ickemarina koncentrationer, som Fölster och Wilander (2005) föreslår blir bilden snarlik. I områden långt från kusten, som Värmland, är havssaltsdepositionen låg och det spelar mindre roll om man räknar bort den eller ej. I kustnära områden varierar magnesium med havssaltsdepositionen och Ca/Mg-kvoten blir inte lika konstant över tid. Däremot kan då ickemarin magnesium bli väldigt låg och ibland till och med negativ, eftersom en del magnesium adsorberas i marken medan kloriden passerar ut i sjön mer opåverkad (Hindar och Larssen, 2005).

Om man misstänker att magnesiumhalten också har påverkats mer än marginellt av kalkningen kan man kontrollera det genom att jämföra Mg/K-kvoten i sjön med den i närliggande sjöar, då denna kvot också är ganska konstant (Figur 3.14). Är magnesiumhalten mycket kalkpåverkad kan man uppskatta en opåverkad magnesiumhalt med hjälp av Mg/K-kvoten och en opåverkad kalciumhalt med hjälp av Ca/K-kvoten i närliggande sjöar (Figur 3.14, Hindar och Larssen, 2005). Alternativt kan man korrigera magnesiumhalten om man vet magnesiumhalten i den använda kalken. Då räknar man om kalciumhalten från Ca/Mg-kvot ifrån närliggande sjö eller innan kalkning och magnesiumhalten i den kalkade sjön, räknar om magnesiumhalten genom att räkna bort skillnaden i "kalkad" kalciumhalt och "okalkad" kalciumhalt gånger halten magnesium i kalken och eventuellt kan man räkna om "okalkad" kalciumhalt med den nya magnesiumhalten. Eftersom magnesiumhalten i kalkmedlen normalt är låga blir korrigeringen av magnesiumhalten liten och man behöver inte räkna om "kalkad" kalciumhalt mer än en gång (Fölster och Wilander, 2005).

"Okalkad" ANC kan räknas ut med hjälp av den korrigerade Ca-halten och eventuellt korrigerade Mg-halten. "Okalkad" pH kan räknas ut med hjälp av "okalkad" ANC och TOC med hjälp av samma procedur som använts för att omvandla förändring i ANC till förändring i pH, se bilaga A.



Figur 3.13 Ca/Mg-kvoter för alla uppmätta årsmedianer för de modellerade sjöarna. Data från okalkade sjöar är markerade med öppna fyrkanter och från de kalkade sjöarna är markerade med fyllda fyrkanter, även för de okalkade åren. De kalkade sjöarna hade normala Ca/Mg-kvoter innan kalkningen och väldigt varierande efter. En av de påstått okalkade RI-sjöarna har också höga Ca/Mg-kvoter år 1995, 2000 och 2005, nämligen Lilla Skärvattnet.



Figur 3.14 Ca/K-kvoter och Mg/K-kvoter för alla uppmätta årsmedianer för de modellerade sjöarna. Data från okalkade sjöar är markerade med öppna cirklar och från de kalkade sjöarna är markerade med fyllda fyrkanter, även för de okalkade åren. De kalkade sjöarna hade normala Ca/K-kvoter innan kalkningen och väldigt varierande efter. Däremot påverkades magnesiumhalten bara i enstaka fall av kalkningen, vilket visar sig genom att de flesta kalkade Mg/K-kvoter ligger kvar inom samma intervall som för de okalkade sjöarna.

Om man alltså vill göra en bedömning av hur försurade sjöar vore utan kalkning, eller hur försurade de skulle bli om man slutade kalka, behövs mätningar på huvudanjoner och -katjoner,

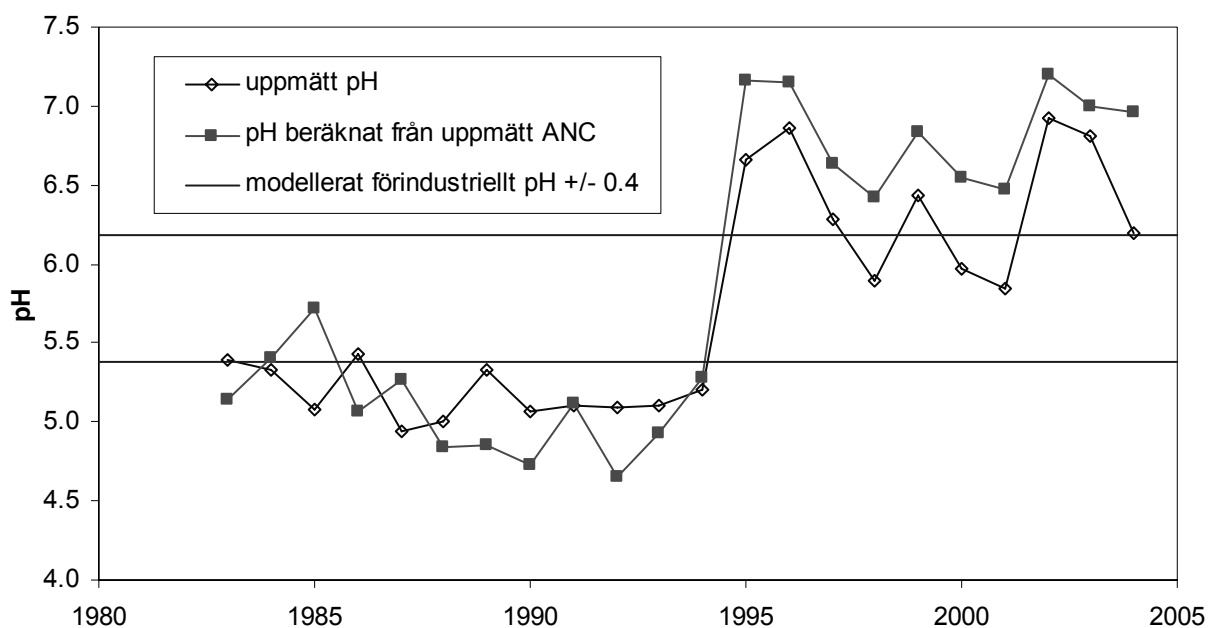
det vill säga Ca, Mg, Na, K, NH₄, Cl, SO₄, NO₃, TOC och pH, i sjön som ska bedömas, samt värden på åtminstone Ca och Mg i sjön innan kalkningen påbörjades eller i brist på det, i några närliggande sjöar för samma tidsperiod. Ca och pH får sedan korrigeras med hjälp av Ca/Mg-kvoten i de närliggande sjöarna. Eventuellt kan Mg behöva korrigeras också, och då behövs även K för de närliggande sjöarna. När man har full kalkningskorrigerad sjökemi kan man antingen använda MAGIC-biblioteket för att bedöma försurningspåverkan med hjälp av en liknande sjö, eller så kan man modellera sjön med MAGIC (eller någon annan dynamisk försurningsmodell).

Enligt MAGIC-modelleringen av de tre modellerade kalkade sjöarna, Stor-En, Vågsjön och Dammtjärnet, var Stor-En försurad redan 1908, Vågsjön 1930 medan Dammtjärnet aldrig var försurningspåverkad (enligt kriteriet att pH ska ha minskat minst 0.4 enheter), bara sur och med högt TOC (Tabell 9). År 2000 skulle Stor-En och Vågsjön fortfarande varit försurade, om de inte hade kalkats. Nu har de ju kalkats, så år 2000 låg deras pH över förindustriellt pH med 1.2 pH-enheter för Stor-En, 0.8 pH-enheter för Vågsjön och 2.2 pH-enheter för Dammtjärnet (årsmedianer, och uträknat från uppmätt ANC och kalibreringsårets TOC, för att vara jämförbart med modellerat pH med avseende på kolsyratryck, TOC, mm). Uppmätt pH år 2000 ligger något lägre än det beräknade från ANC, eftersom TOC ökade sedan kalibreringsåret (och kolsyratrycket kanske inte var detsamma heller), på 6.6, 6.0 och 5.7.

Både uppmätt pH och från ANC uträknat pH ligger mer än 0.4 pH-enheter över förindustriellt, MAGIC-beräknat pH. Sjöarna kan därför anses vara påverkade, fast inte försurningspåverkade utan kalkpåverkade. Både uppmätt pH och modellerat pH utifrån uppmätt ANC varierar mycket år från år (Figur 3.15). Vissa år ligger de över förindustriellt pH + 0.4, vissa år är de under. Likaså före kalkningen är pH vissa år under förindustriellt pH - 0.4 (försurningspåverkat) och vissa år är de över. Dock ligger alla pH-årsmedianer för alla kalkade år ganska långt över vad som skulle räknas som försurningspåverkat, så kalkningen i sjöarna skulle enligt modelleringen kunna minskas utan att sjöarna skulle räknas som försurade.

Tabell 9 Försurningsbedömning för tre av de kalkade sjöarna. Sjönamn, det år då sjöns modellerade pH-årsmedian för första gången var 0.4 under den förindustriella pH-årsmedianen, förindustriell pH-årsmedian, den lägsta modellerade pH-årsmedian sjön haft (runt 1980), den modellerade pH-årsmedian sjön skulle haft år 2005 om den inte kalkats och den "modellerade" pH-årsmedian från uppmätt ANC (också årsmedian) som den kalkade sjön faktiskt hade år 2000 och uppmätt DOC från kalibreringsåret (uträknat istället för uppmätt pH, för jämförbarhetens skull).

Namn	Första försurningsårtal	pH år 1860	lägsta pH	"okalkat" pH år 2000	kalkat pH år 2000
Stor-En	1908	5.7	4.5	5.0	6.9
Vågsjön	1929	5.8	4.8	5.1	6.6
Dammtjärnet	-	4.4	4.1	4.2	6.6



Figur 3.15 Uppmätt pH och pH beräknat från uppmätt ANC för och olika år i Vågsjön, jämfört med förindustriellt pH modellerat med MAGIC. De två pH-kurvorna visar tillståndet i den kalkade sjön. De två horisontella linjerna på ± 0.4 förindustriellt pH representerar gränsen för var avvikelse från förindustriellt tillstånd räknas som påverkat. Sjön kalkas från och med 1995.

4. Slutsatser

Resultaten av modellberäkningarna av sjöar i Värmlands län, tillsammans med de data som använts vid modelleringen, visar att:

- Nedfallet av ickemarin S har minskat kraftigt från drygt 10 kg/ha/år år 1985 (medianvärde) till 2.5 kg år 2000. Nedfallet kommer minska ytterligare till strax under 2 kg/ha/år i 2010, men beräknas stanna på ungefär den nivån om inte ytterligare utsläpps begränsningar sker.
- Nedfallet av kväve har inte minskat lika mycket, från 7 kg/ha/år år 1985 (medianvärde) till 5 kg/ha/år, för att beräknas minska ytterligare till 4.5 kg/ha/år år 2010, med givna överenskommelser på utsläpps begränsningar.
- Alla de modellerade sjöarna har försurats åtminstone något och alla har också återhämtat sig till en viss grad. Dock har de flesta inte nått tillbaka till förindustriellt tillstånd.
- 26 av 45 modellerade sjöar har någon gång haft ett pH mer än 0.4 enheter under 1860 års värde och vara försurningspåverkade enligt det nya förslaget till bedömningsgrunder.
- 11 av de modellerade sjöarna (24 %) kommer enligt modelleringen år 2010 att vara försurningspåverkade enligt bedömningsgrunderna (9 med måttlig påverkan/måttlig status, en med stor påverkan/ otillfredsställande status och en med mycket stor påverkan/dålig status). Av de 11 försurningspåverkade sjöarna är 7 referenssjöar och 4 RI-sjöar.
- Medianvärdet av ANC i sjövattnet har sjunkit från 136 $\mu\text{eq/l}$ (medianvärde 1860) med ca 94 $\mu\text{eq/l}$ till 1980. Fram till år 2000 har medianvärdet återhämtat sig med ca 15 $\mu\text{eq/l}$ till ca 109 $\mu\text{eq/l}$, men ytterligare stigning av ANC förväntas vara liten (10 $\mu\text{eq/l}$) om inte nedfallet minskar mer än väntat. Många sjöar återförsuras tvärtom något på sikt.
- Basmättnadsgraden i marken i avrinningsområdena har sjunkit från ca 13 % (medianvärde 1860) till ca 10 % år 1985 och 9.4% år 2010.
- Modellerad basmättnad i marken återhämtar sig inte p.g.a. kombinationen av kvarvarande nedfall, skogsbruk och de låga vittringshastigheterna som berggrunden i länet bjuder på. Utebliven stigning av basmättnadsgraden är också anledningen till att ANC i sjöarna inte kommer upp till de förindustriella värdena inom de närmaste århundradena enligt beräkningarna.
- Ytterligare nedfallsminskningar, mindre intensivt skogsbruk eller näringsåterföring till skogen skulle på sikt innebära en större återhämtning och att färre sjöar återförsurades.
- Utifrån modell- och mätresultaten för tre modellerade kalkade sjöar verkar pH och kalcium och därmed ANC påverkas mycket av kalkningen, magnesium påverkas lite och natrium, kalium, klorid, ammonium, nitrat, sulfat och TOC inte påverkas alls vid kalkning.
- För att bedöma hur försurningspåverkad en kalkad sjö vore utan kalkning, eller hur försurningspåverkad den skulle bli om man avslutade kalkningen, kan "okalkad" sjökemi uppskattas med hjälp av data från före kalkningen eller från närliggande sjöar och användas för försurningsbedömning med hjälp av dynamisk modellering eller med MAGIC-biblioteket.

5. Referenser

- Cosby, B.J., Hornberger, G.M., Galloway, J.N., Wright, R.F. (1985a) Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resources Research*, **21**(1), 51-63.
- Cosby, B.J., Wright, R.F., Hornberger, G.M., Galloway, J.N. (1985b) Modeling the effects of acid deposition: Estimation of long-term water quality responses in a small forested catchment. *Water Resources Research*, **21**(11), 1591-1601.
- Cosby, B.J., Hornberger, G.M., Galloway, J.N., Wright, R.F. (1985c) Time scales of catchment acidification: A quantitative model for estimating freshwater acidification. *Environmental Science and Technology*, **19**, 1144-1149.
- Cosby, B.J., Ferrier, R.C., Jenkins, A., Wright, R.F. (2001) Modelling the effects of acid deposition: refinements, adjustments and inclusion of nitrogen dynamics in the MAGIC model. *Hydrology and Earth System Sciences*, **5**(3), 499-517.
- Fölster, J., Wilander, A., 2005. Försurningsbedömning i kalkade vatten med kvoten Ca*/Mg*. Institutionen för Miljöanalys, SLU, Rapport 2005:3.
- Fölster, J. 2006. Bedömningsgrunder för försurning i sjöar och vattendrag, Preliminärt förslag för cirkulation, Institutionen för Miljöanalys, SLU,
http://www.vattenportalen.se/docs/Bedomningsgrunder_forsurning_april2006.pdf
- Hindar, A., Larssen, T., (2005) Metodikk for å avgjøre om og når kalkning av innsjøer kan avsluttes i områder med redusert sur nedbør. NIVA, Rapport LNR 5029-2005. ISBN 82-577-4729-7
- Jenkins, A., Larssen, T., Moldan, F., Posch, M., Wright, R.F. (2002) *Dynamic modelling of surface waters: impact of emission reduction – possibilities and limitations*. ICP Waters Report 70/2002, NIVA, Norway.
- Lien, L., Raddum, G. G., Fjellheim, A., and Henriksen, A. 1996. A critical limit for acid neutralizing capacity in Norwegian surface waters, based on new analyses of fish and invertebrate responses. *Sci. Tot. Environ.* **177**: 173-193.
- Naturvårdsverket. 2000. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Sjöar och vattendrag. Rapport 4913
- Naturvårdsverket. 2003. Bara naturlig försurning, Underlagsrapport till fördjupad utvärdering av miljömålsarbetet. Rapport 5317
- Miljömål för Värmlands län", Rapport 2005:13 Länsstyrelsen i Värmlands län,
http://www.s.lst.se/NR/rdonlyres/18C2E616-24CC-4C17-8B52-042559D97719/37811/MiljomalforVarmlandslan_lagupplnr2005_13.pdf
- Moldan, F., Kronnäs, V., Wilander, A, Karlton, E., and Cosby, B.J., 2004 Modelling acidification and recovery of Swedish lakes. WASP Focus, Volume 4, Nos. 2-3, 2004.
- Hruška, J., Laudon, H., Johnson, C.E., Köhler, S., Bishop, K., 2001 Acid/base character of organic acids in a boreal stream during snowmelt. *Water Resour. Res.* Vol. 37 , No. 4 , p. 1043 (2000WR900290)

Bilaga A Försurningspåverkansklasser och beräkning av pH från ANC och TOC

Försurningspåverkan

Klass	pH-minskning	Ramdirektivet	Miljömål
1	< 0.2	Hög status	Ingen påverkan
2	0.2 - 0.4	God status	Måttlig påverkan
3	0.4 - 0.6	Måttlig status	Stor påverkan
4	0.6 - 0.8	Otillfredsställande status	Mycket stor påverkan
5	> 0.8	Dålig status	

pH

Klass	Tillstånd	Intervall
1	Neutralt till högt pH	>6,8
2	Nära neutralt pH	6,2-6,8
3	Lågt pH	5,6-6,2
4	Mycket lågt pH	5,0-5,6
5	Extremt lågt pH	<5,0

Buffertkapacitet - Alkalinitet och ANC

Klass	Tillstånd	Intervall
1	Hög buffertkapacitet	>200
2	Måttlig buffertkapacitet	50-200
3	Låg buffertkapacitet	20-50
4	Mycket låg buffertkapacitet	0-20
5	Extremt låg buffertkapacitet	<0

Beskrivning av pH-beräkningen

(Jens Fölster, SLU pers. comm.)

Översättningen av ANC-förändringen till pH-förändring bygger på kemiska jämviktsekvationer och jonbalansvillkor. TOC sätts till samma för nutid och förindustriellt tillstånd. Kolsyratrycket sätts till 4 ggr bakgrunds halten i atmosfären. Detta grundar sig på beräkningar av kolsyratrycket i referenssjöar och Riksinventeringar där kolsyratrycket igenomsnitt varierar mellan 4 och 6 ggr atmosfärens kolsyratryck. De organiska syror beräknas med en enkel modell, OTM (Oliver, 1983, modifierad av Köhler 1999). Beräkningen går till enligt följande:

Man sätter ett värde på pH och beräknar ANC enligt ekv 1. Om det beräknade ANC-värdet avviker mer än 0.1 $\mu\text{eq/l}$ prövar man sig fram genom iteration tills man finner det pH där ekvationen stämmer.

$$\text{ANC}_{\text{pH}} = \text{OH}(-) + \text{HCO}_3(-) + 2 * \text{CO}_3(2-) + \text{RCOO}(-) - \text{H}+ \quad (\text{ekv 1})$$

Där

$$\text{H}+ = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{OH}(-) = (10^{-\text{pKw}}) / \text{H}$$

$$\text{HCO}_3(-) = k_1 * k_h * \text{pCO}_2 / \text{H}$$

$$\text{CO}_3(2-) = \text{HCO}_3(-) * k_2 / \text{H}+$$

Konstanterna är:

$$k_h = 10^{-1.45}$$

$$k_1 = 10^{-6.35}$$

$$k_2 = 10^{-10.33}$$

$$\text{pKw} = 14$$

$\text{RCOO}(-)$ beräknas enligt:

$$\text{RCOO}(-) = \text{sitedens} * \text{DOC} * k_{\text{Org}} / (k_{\text{Org}} + \text{H}(+))$$

där

$$\text{sitedens} = 8$$

och

$$k_{\text{Org}} = 10^{-(\text{oliver1} + \text{oliver2} * \text{pH} + \text{oliver3} * \text{pH}^2)}$$

med konstanterna:

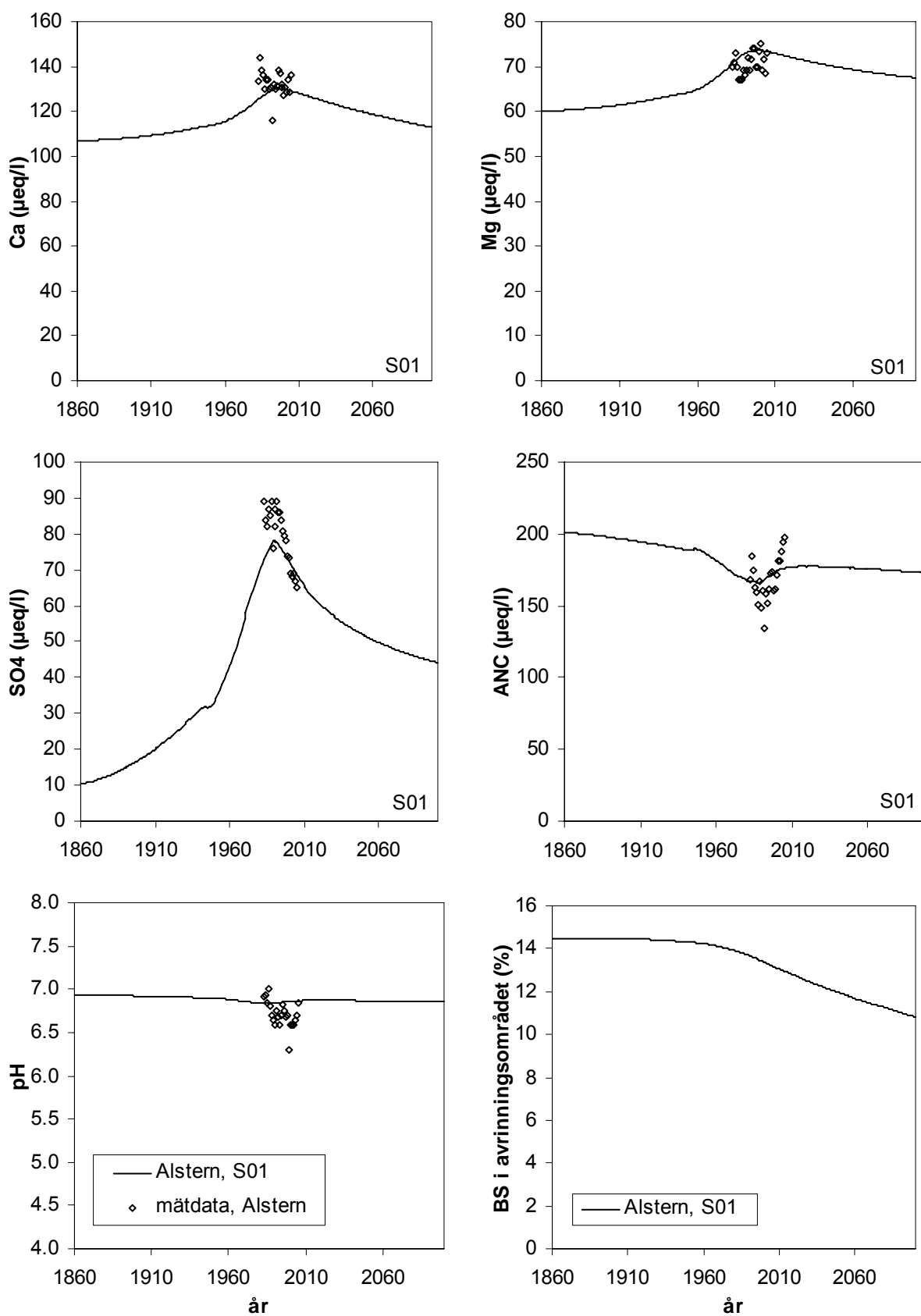
$$\text{oliver1} = 0.96$$

$$\text{oliver2} = 0.9$$

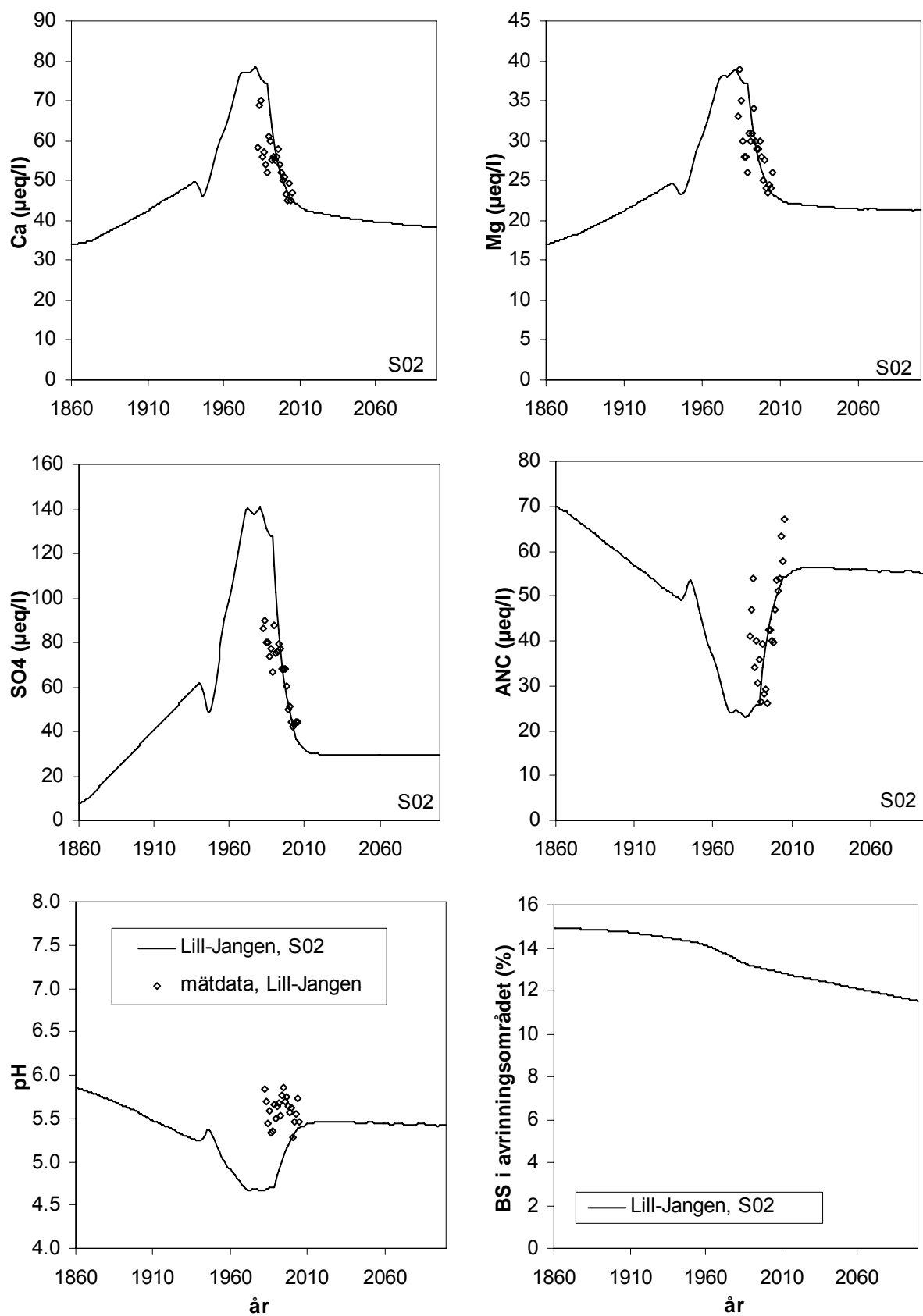
$$\text{oliver3} = -0.039$$

Bilaga B Resultat för enskilda referenssjöar

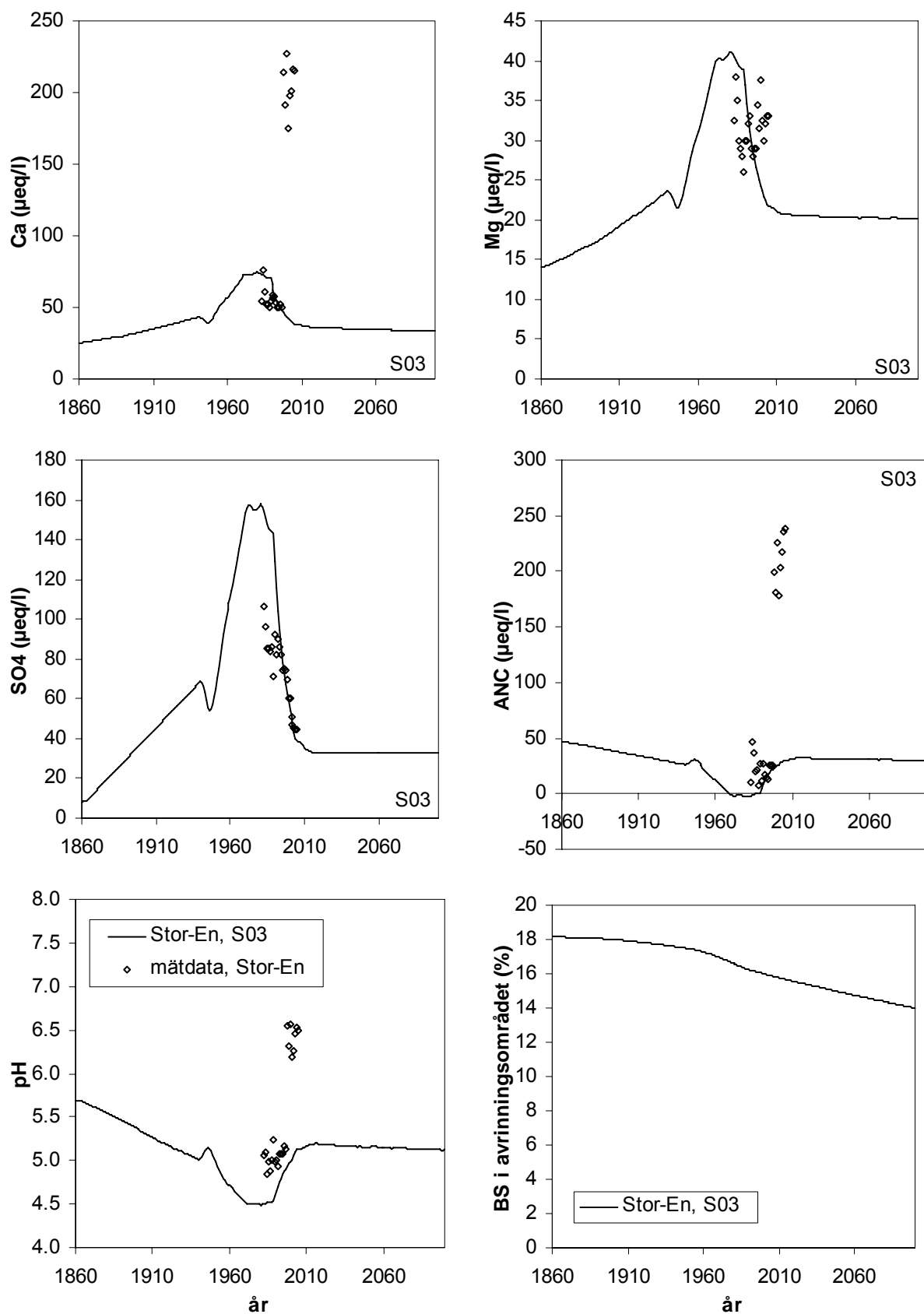
Figur B.1. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Alstern (6623220, 1393390).



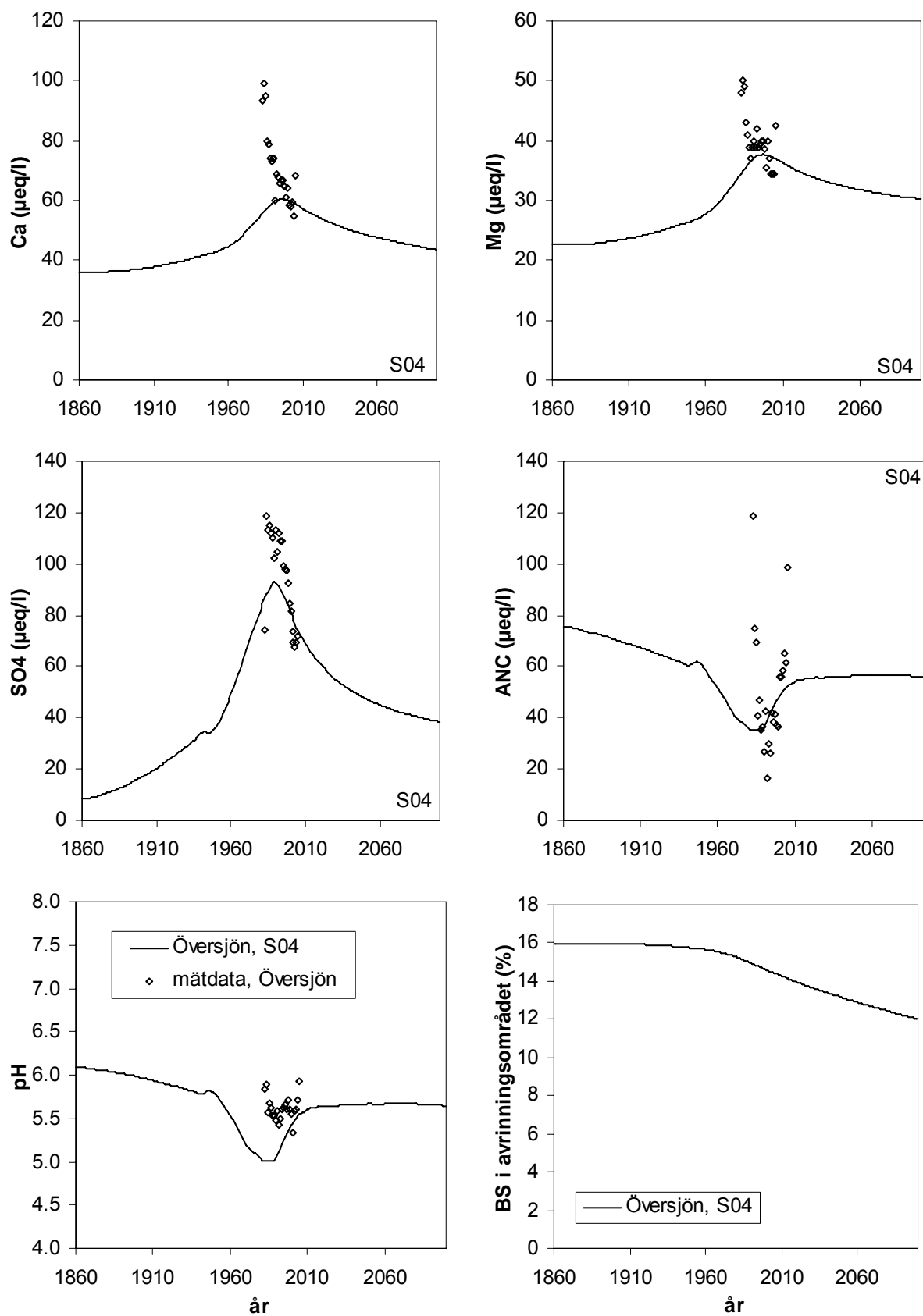
Figur B.2. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Lill-Jangen (6655030, 1362840).



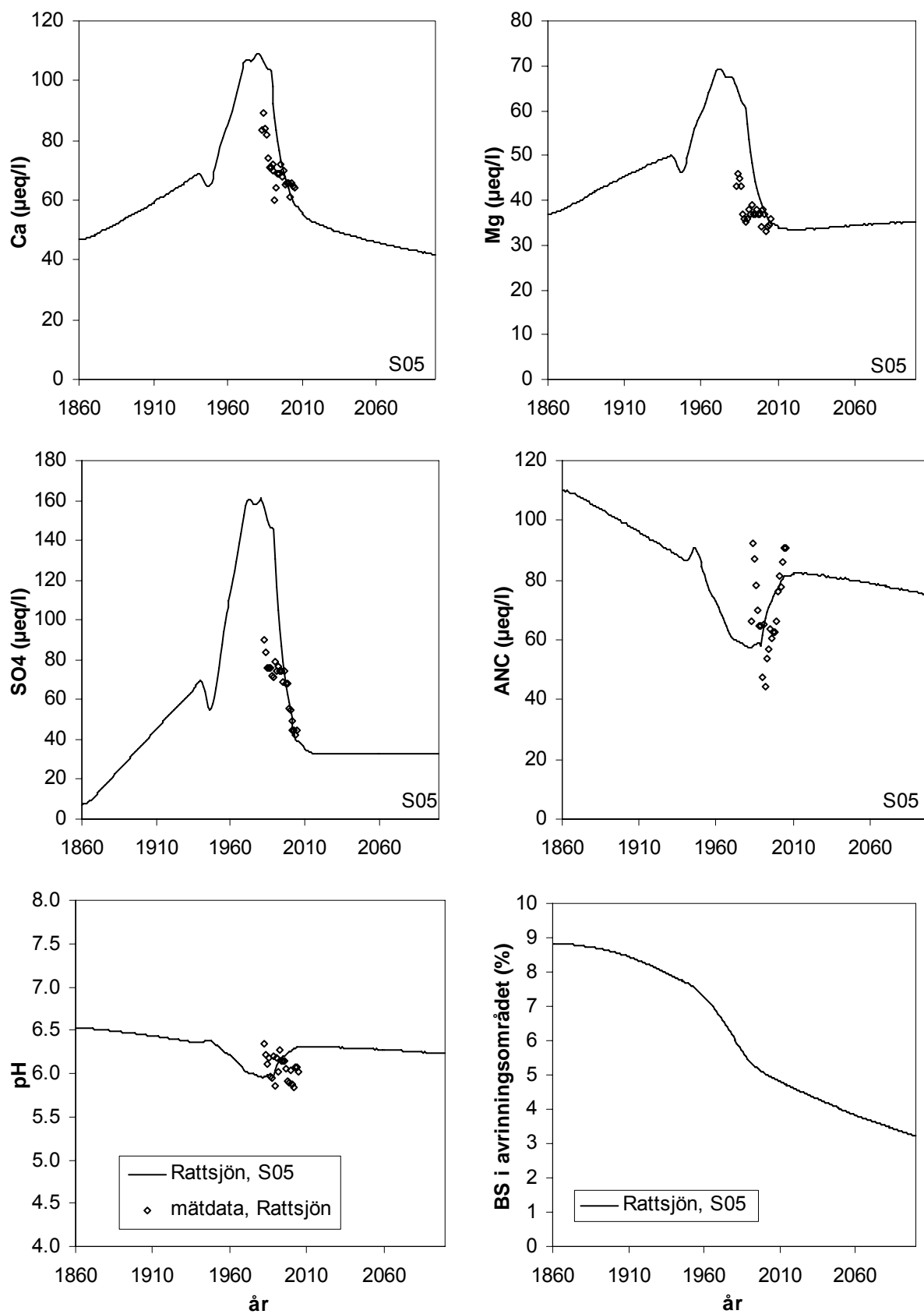
Figur B.3. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Stor-En (6646140, 1367020). Stor-En kalkades år 1997.



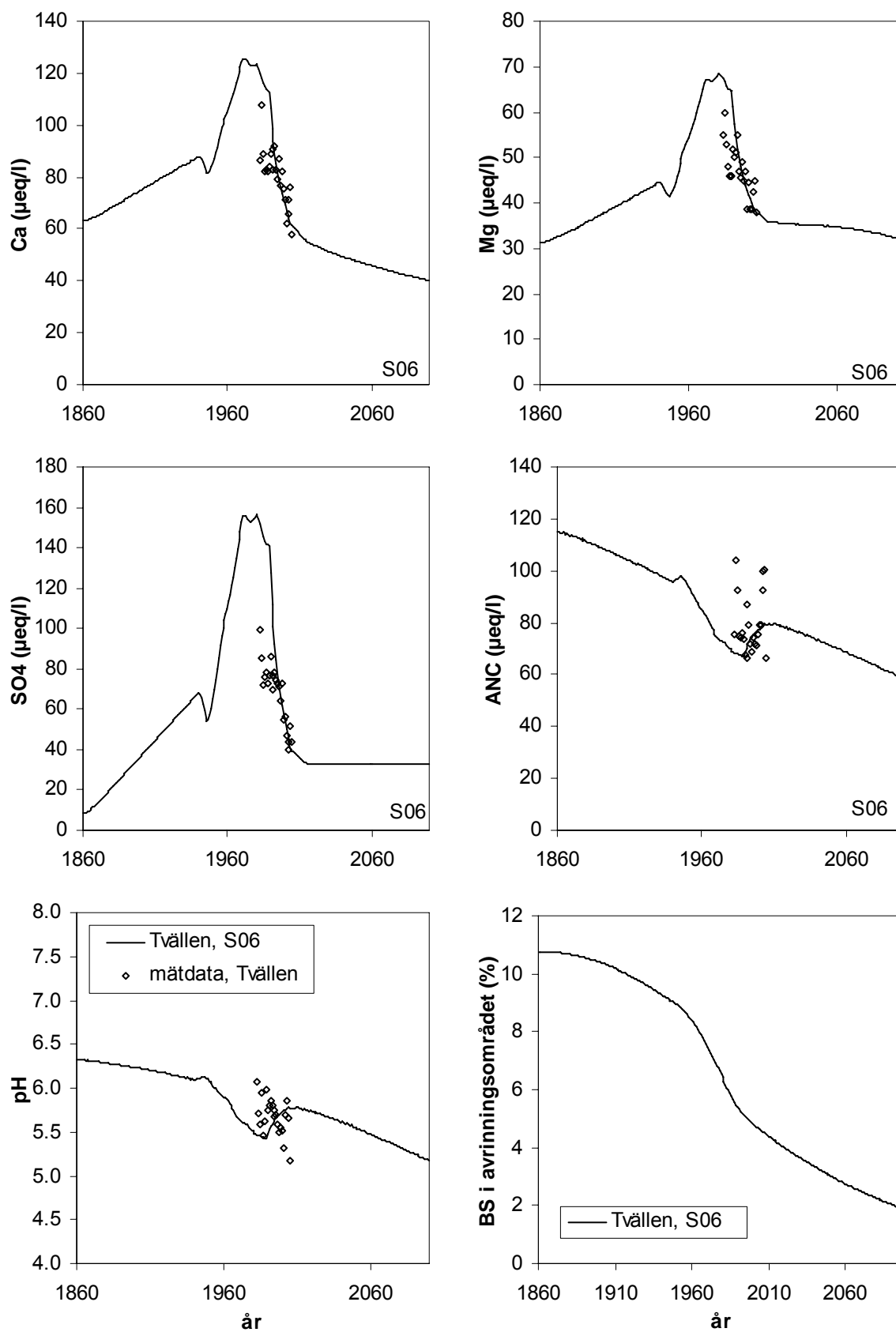
Figur B.4. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Översjön (6644100, 1361920).



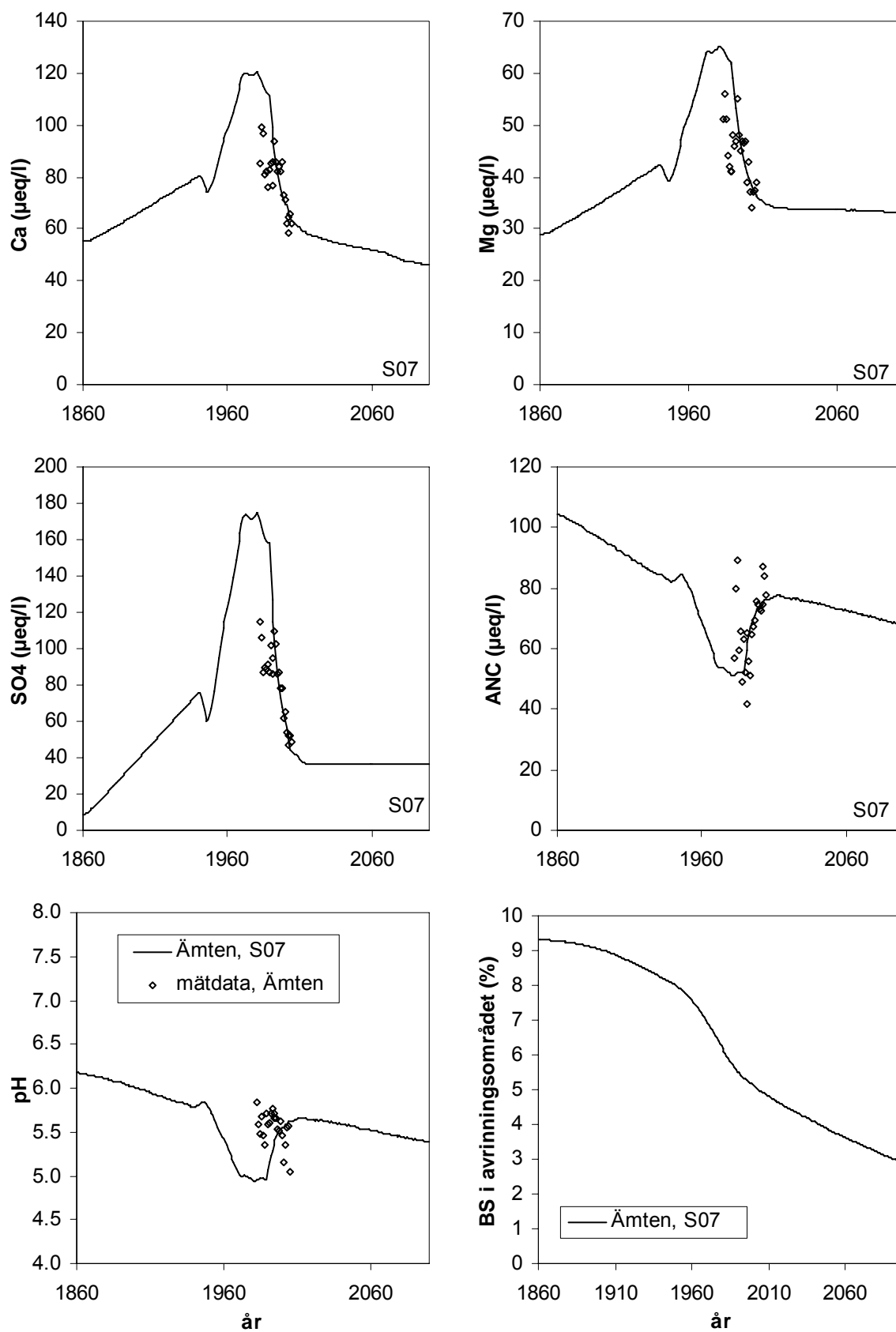
Figur B.5. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Rattsjön (6696830, 1340000).



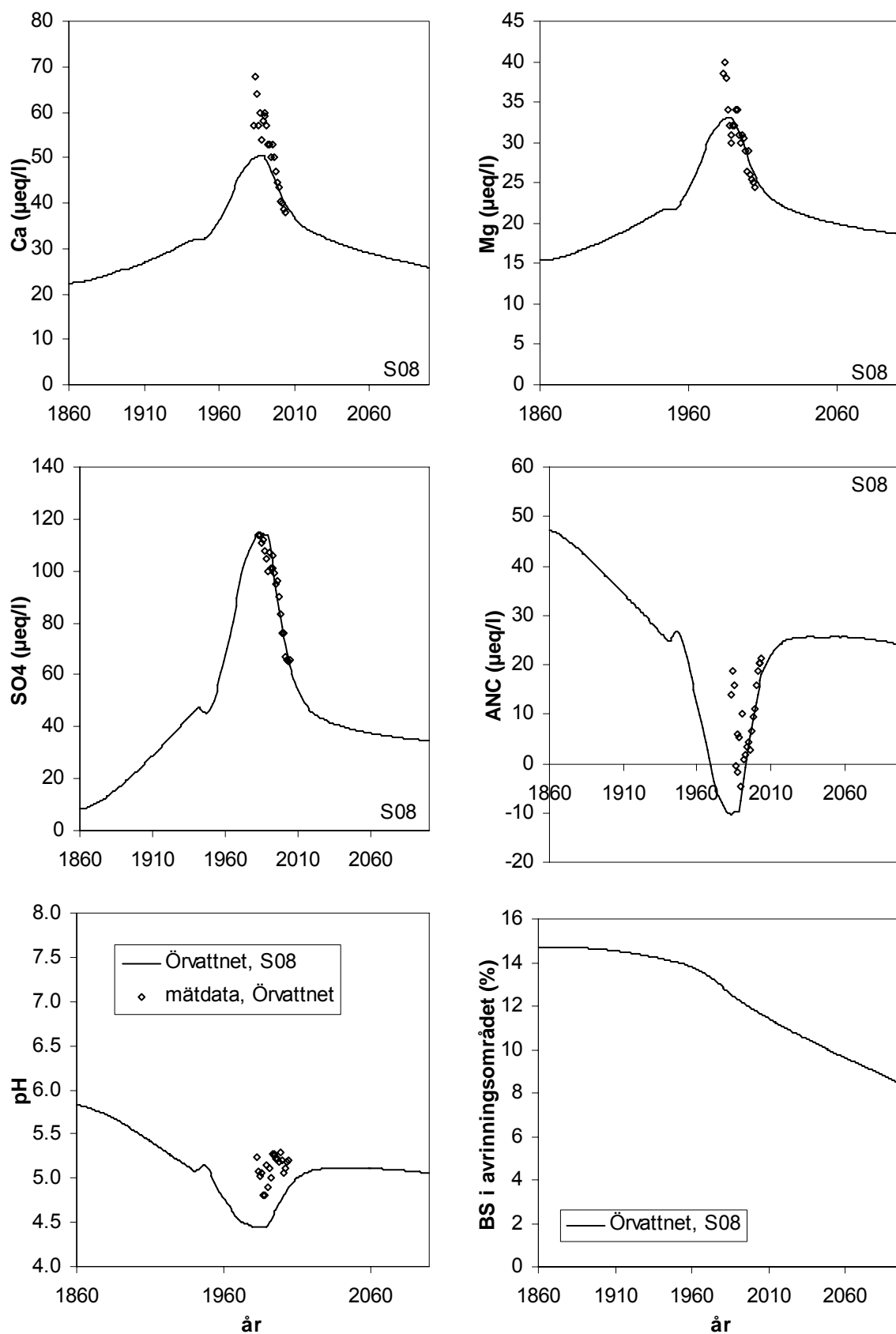
Figur B.6. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Tvällen (6660230, 1322870).



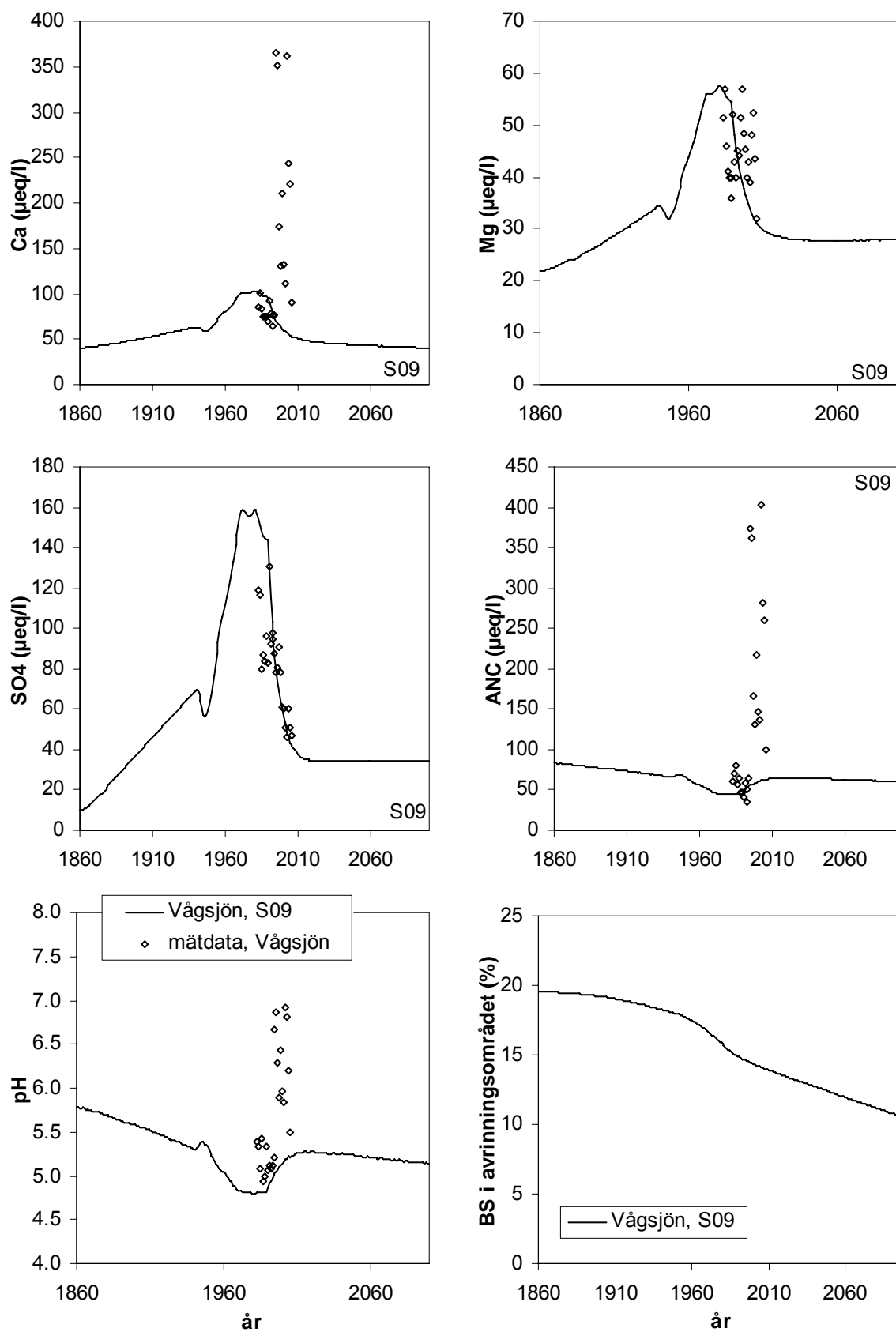
Figur B.7. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Ämten (6652070, 1320830).



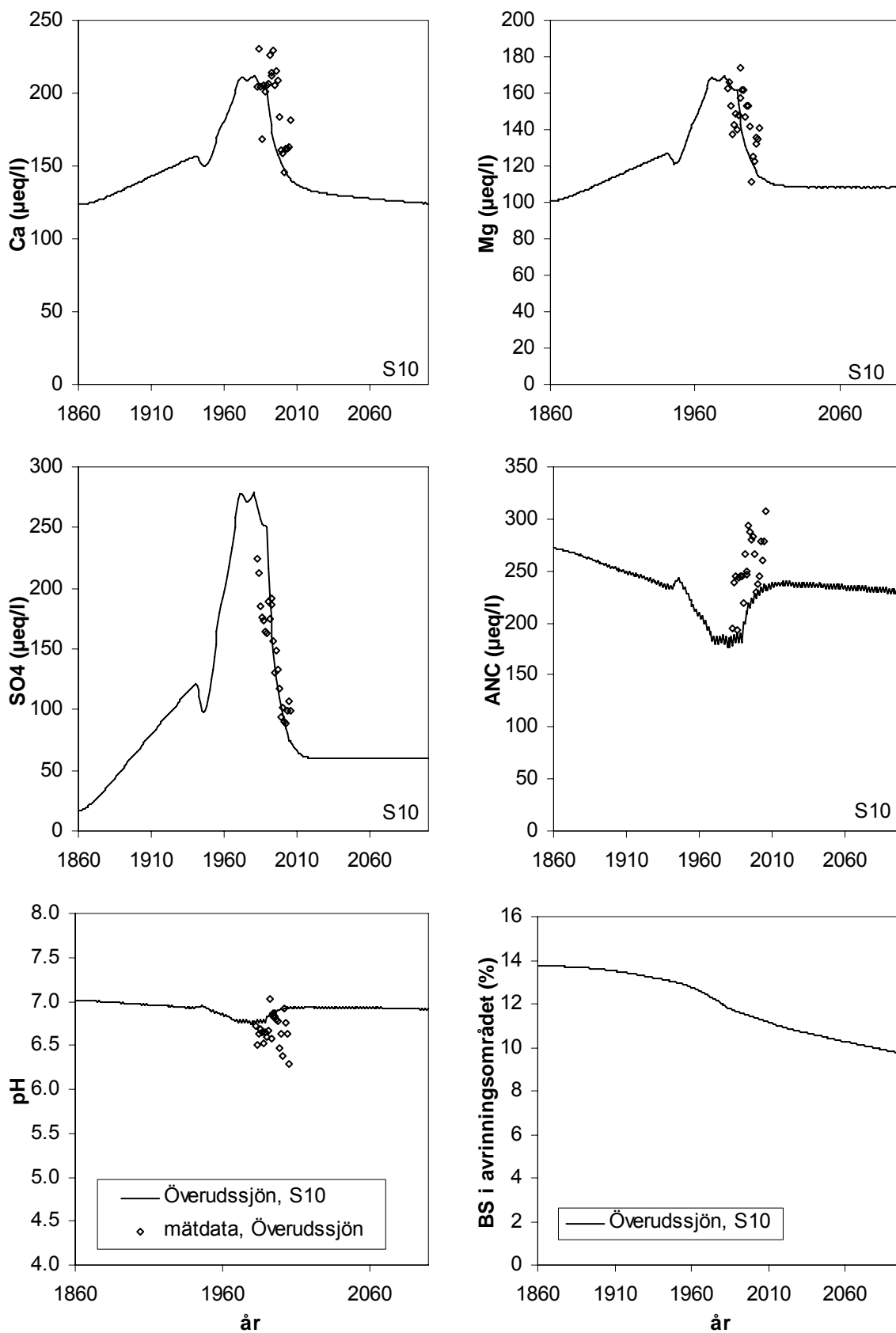
Figur B.8. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Örvattnet (6626820, 1328600).



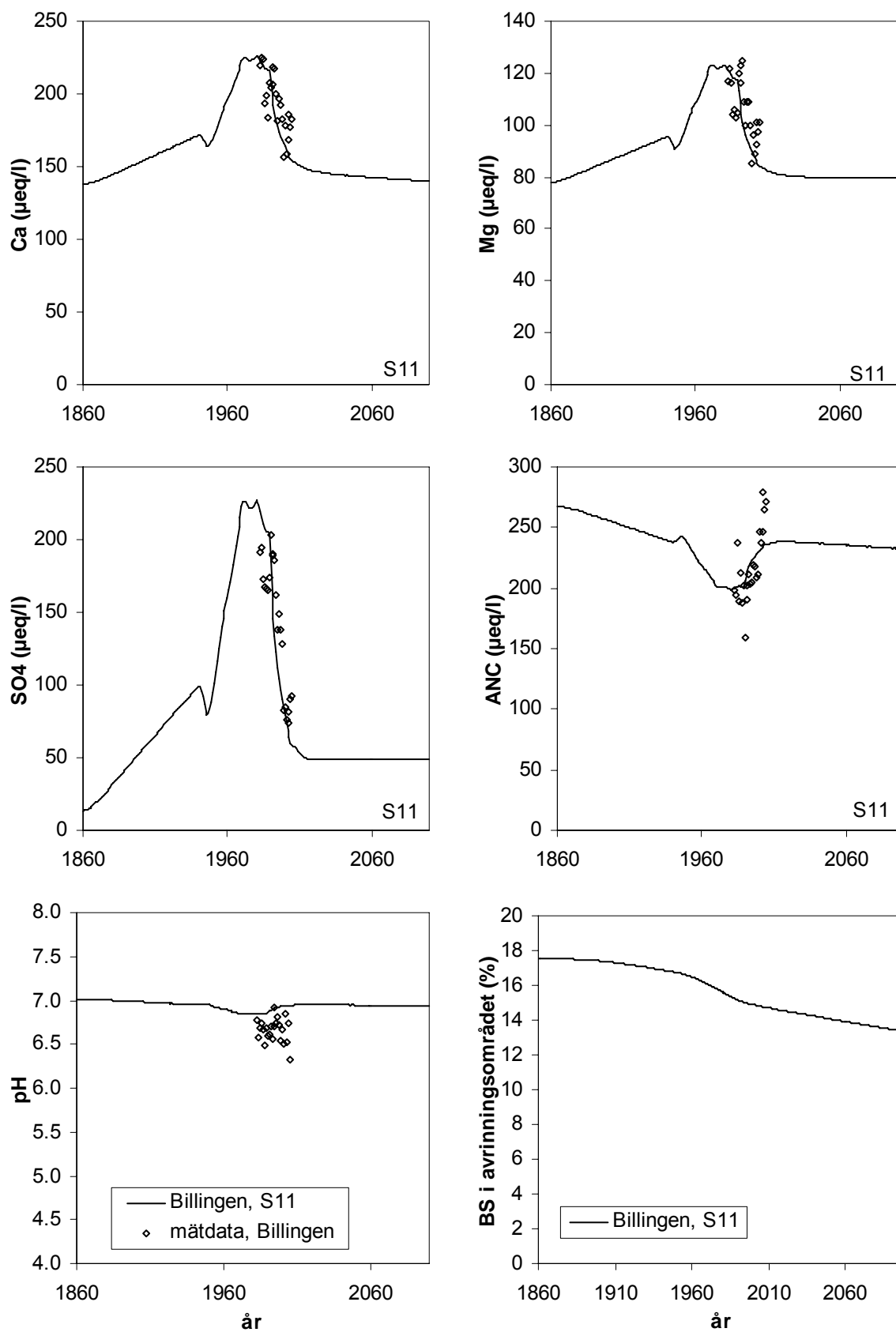
Figur B.9. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Vågsjön (6632220, 1373220). Vågsjön kalkades år 1995.



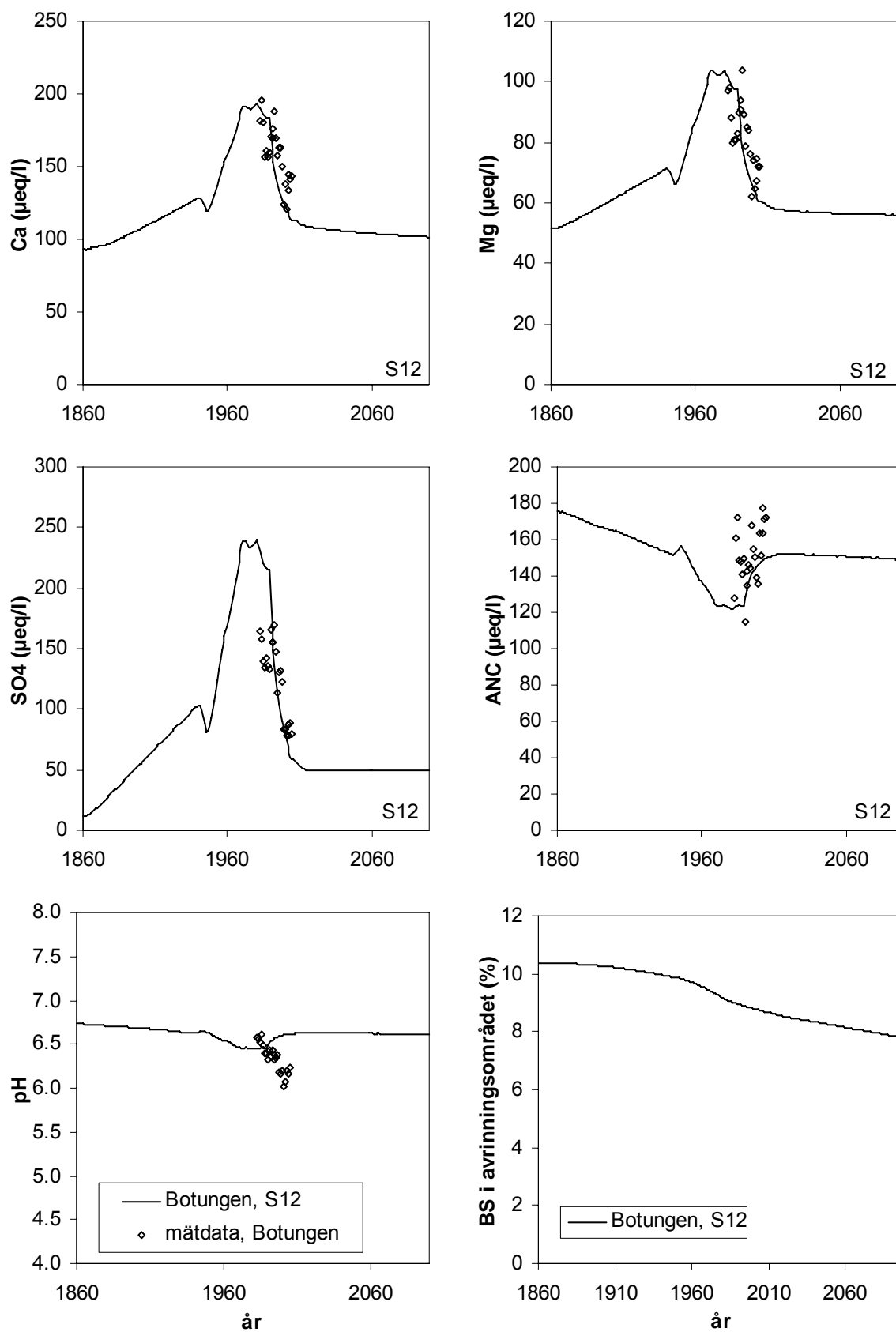
Figur B.10. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Överudssjön (6591050, 1339820). Hackigheten i ANC-kurvan är en artefakt som beror på avrundning i modellkörningen.



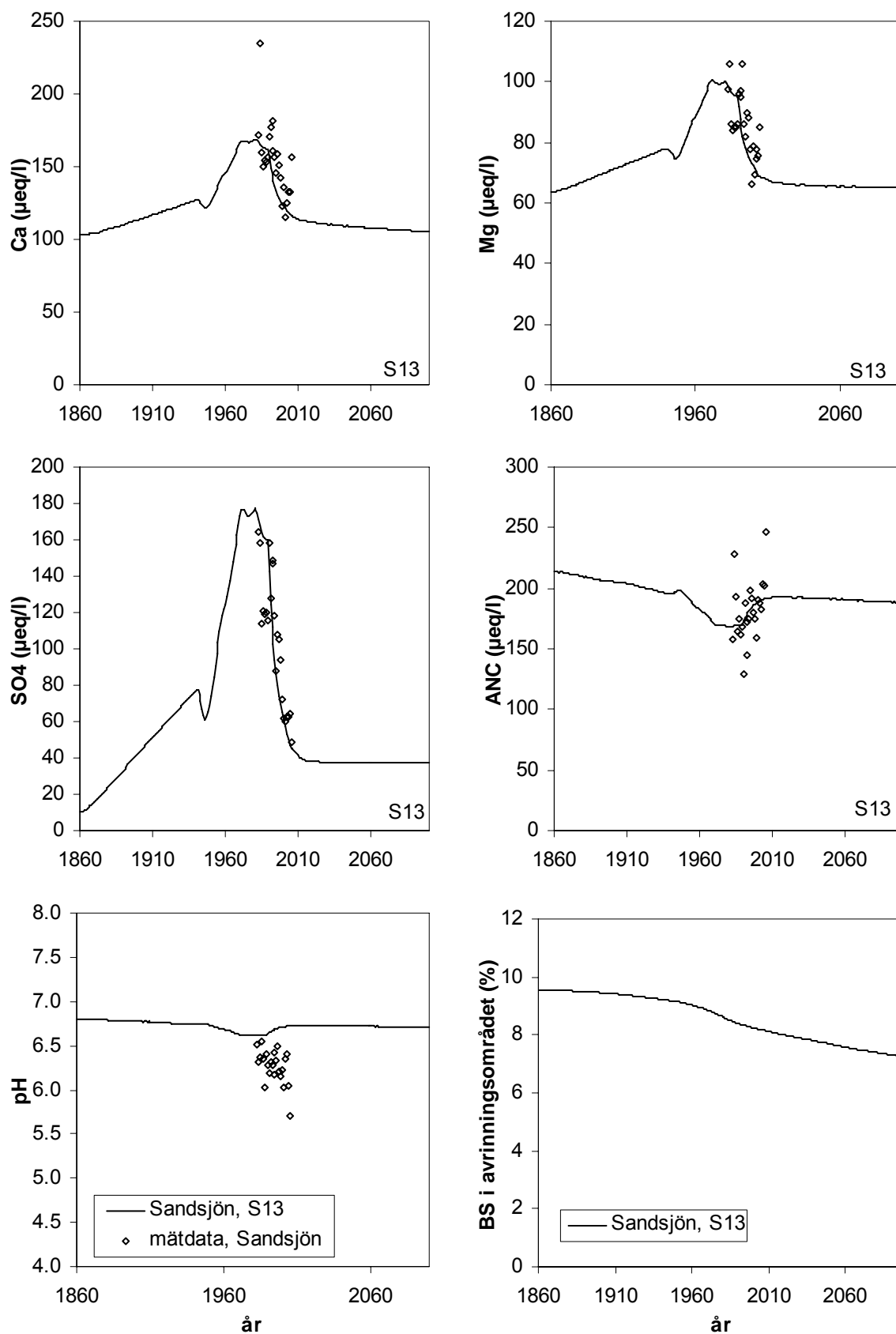
Figur B.11. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Billingen (6604570, 1329200).



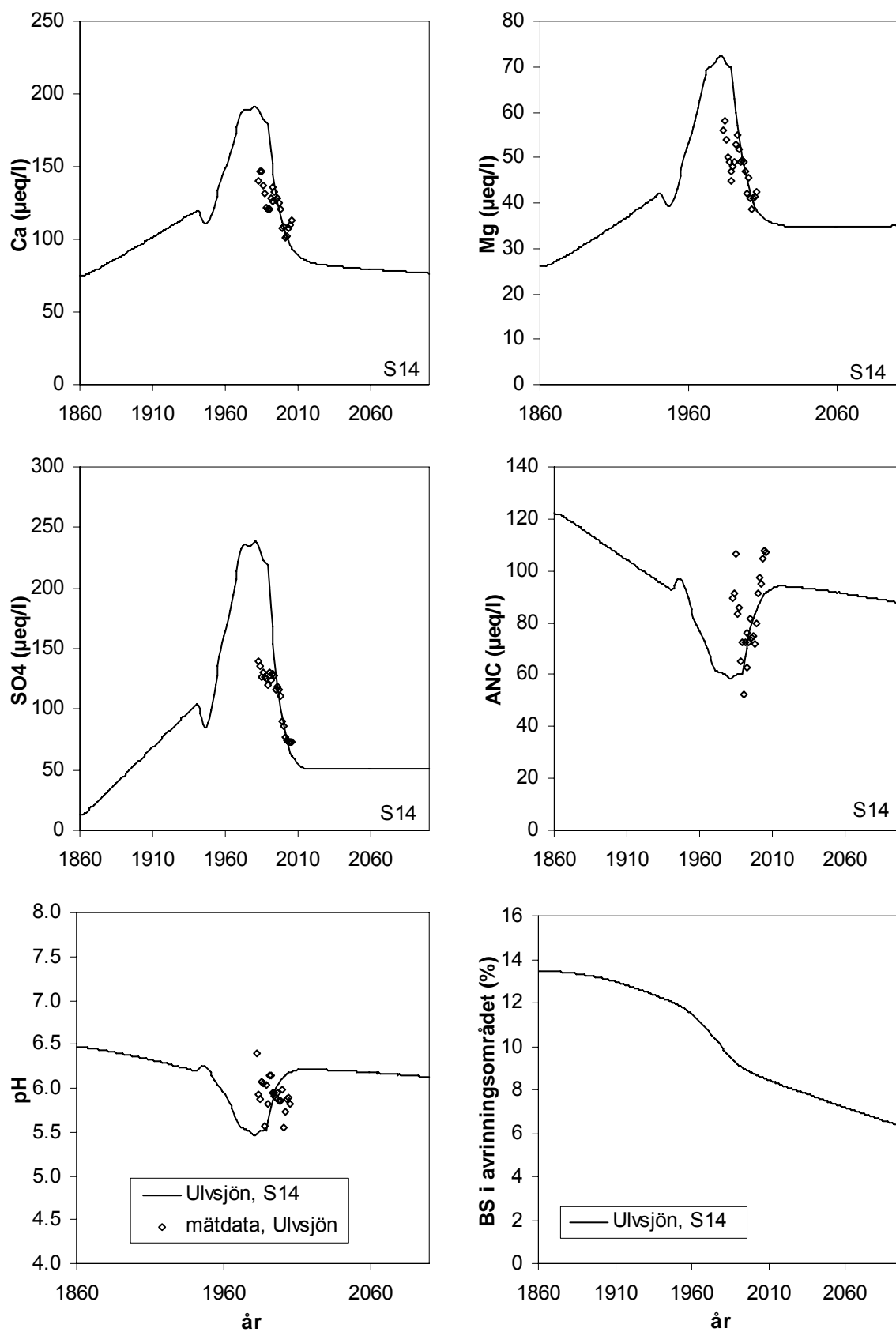
Figur B.12. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Botungen (6584440, 1324830).



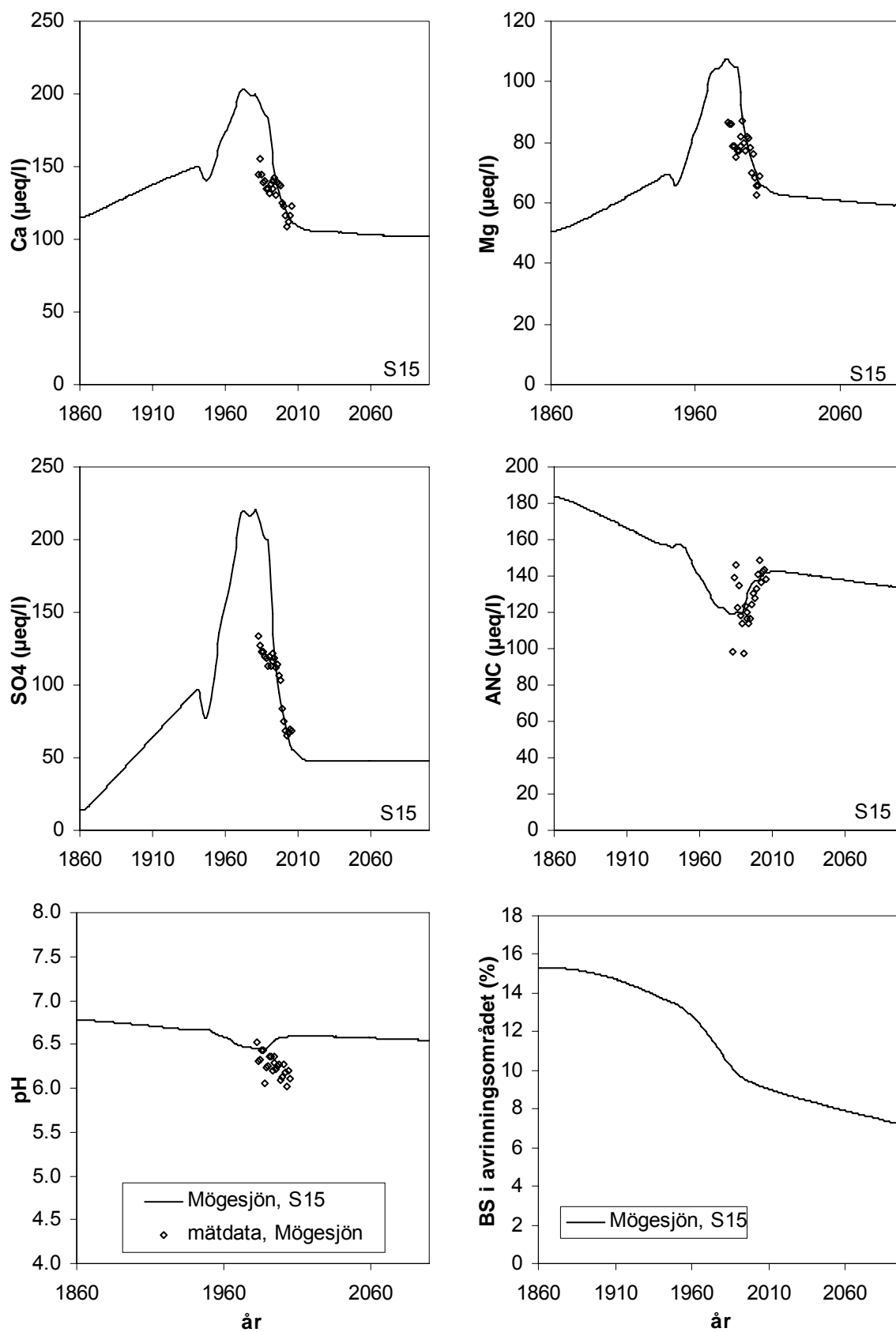
Figur B.13. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Sandsjön (6585510, 1332670).



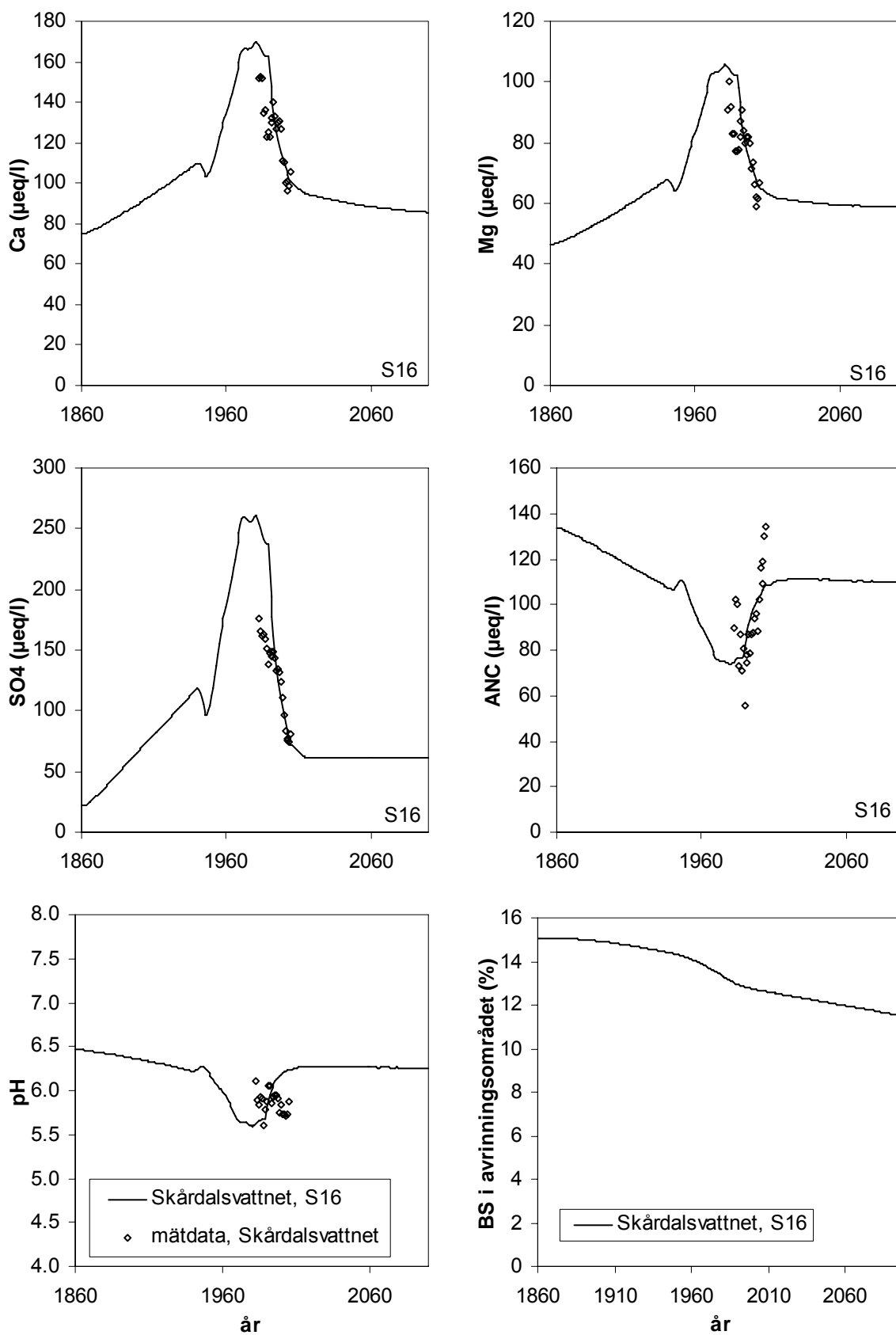
Figur B.14. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Ulvsjön (6615210, 1301820).



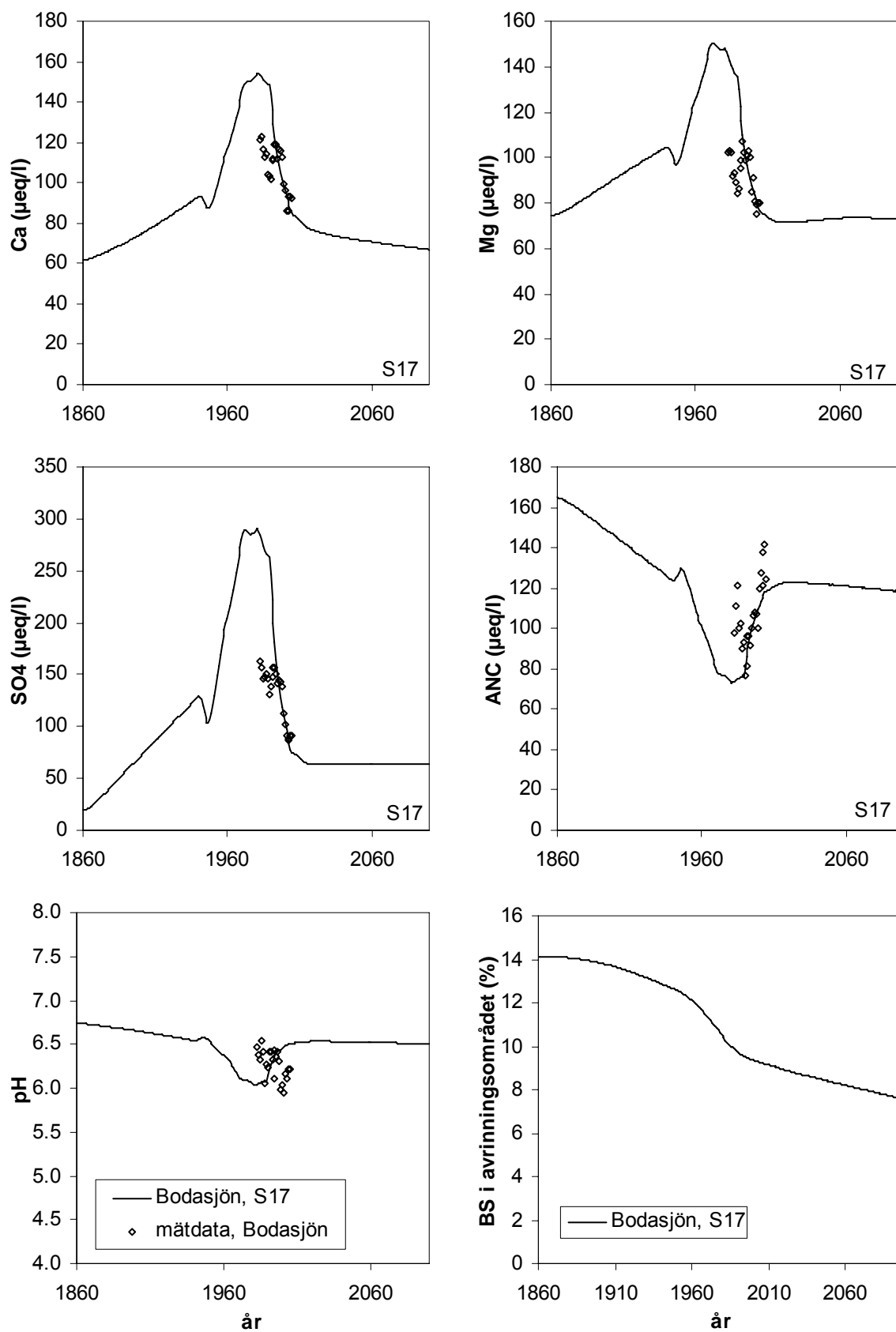
Figur B.15. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Mögesjön (6613360, 1276280).



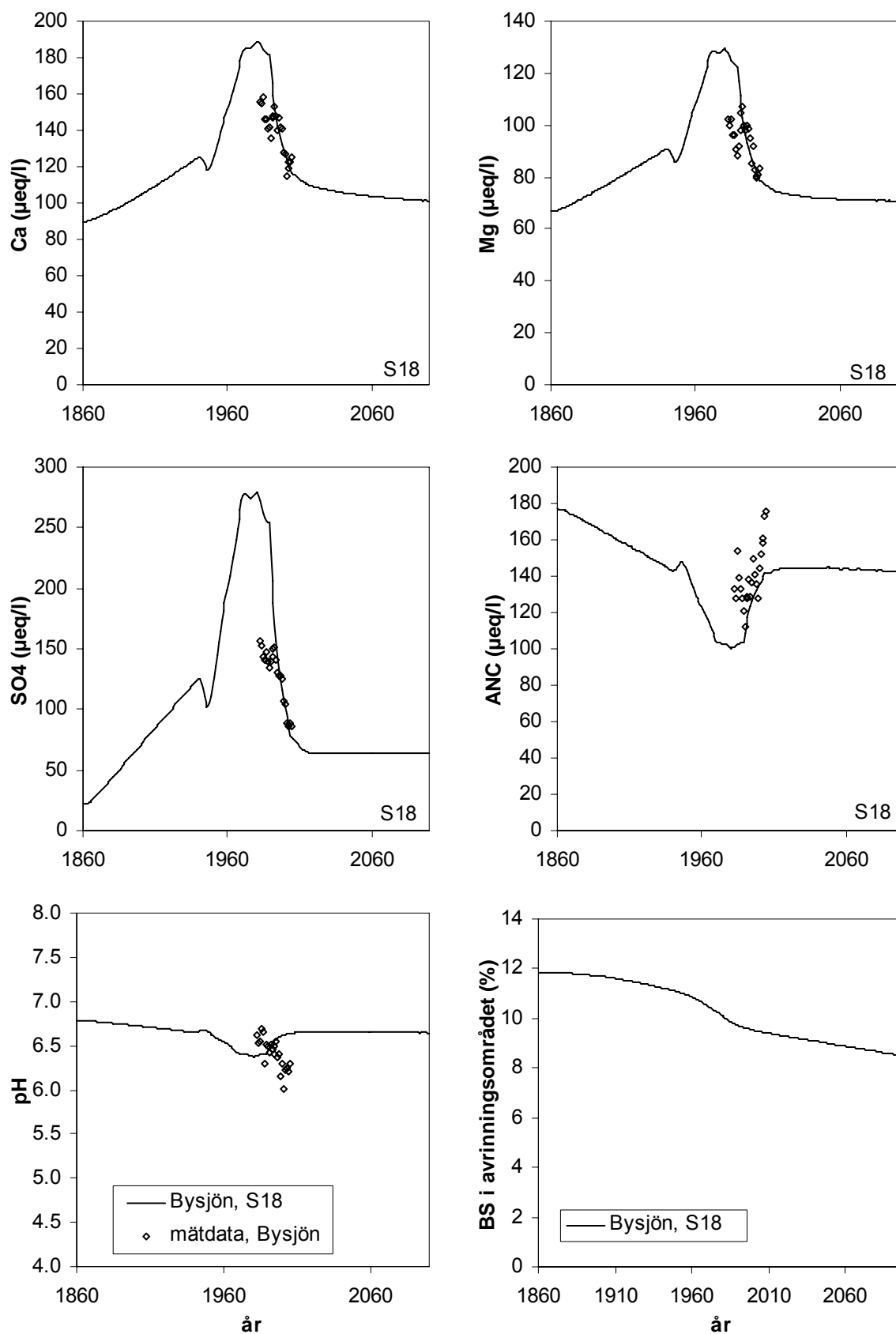
Figur B.16. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Skårdalsvattnet (6585780, 1280040).



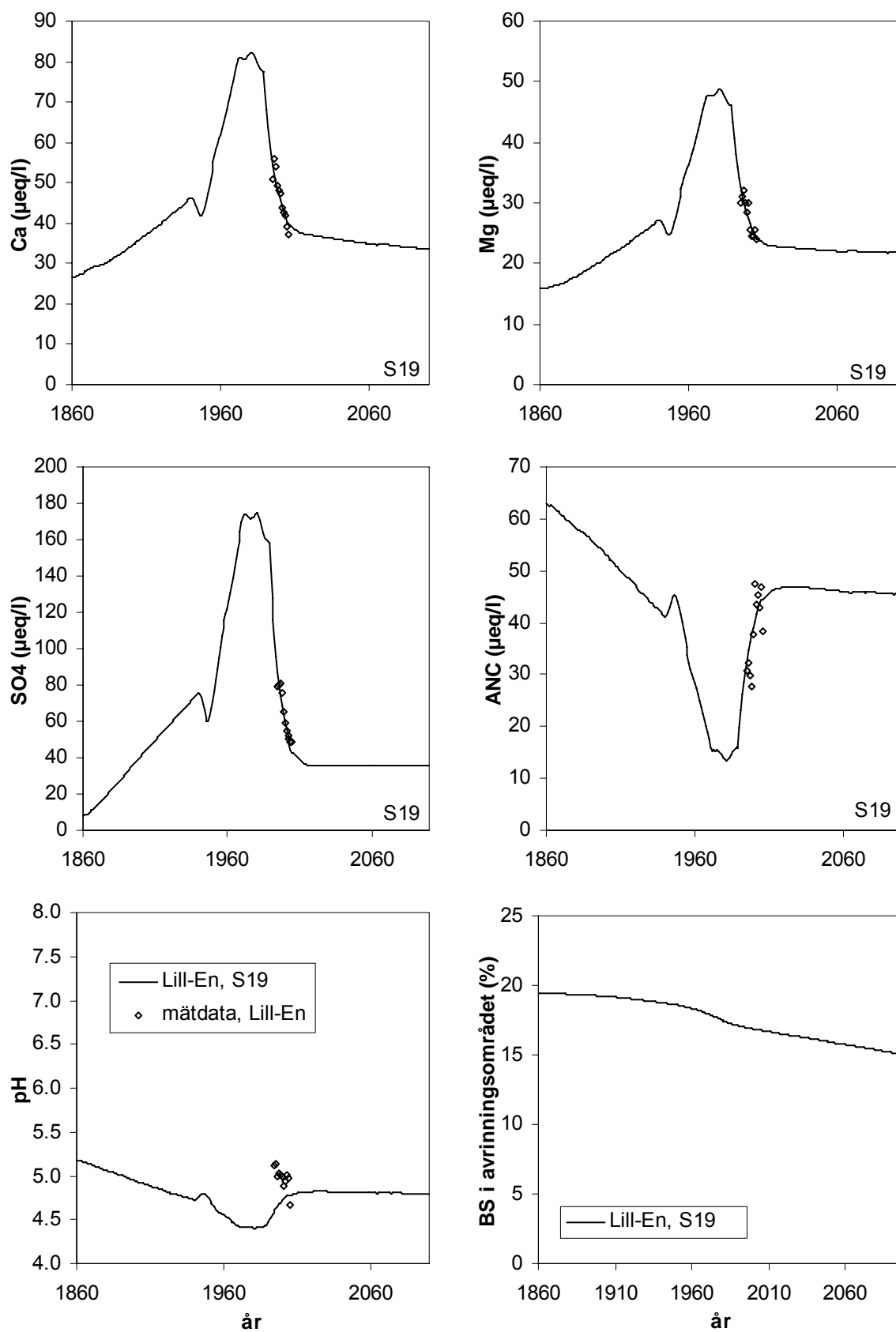
Figur B.17. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Bodasjön (6575560, 1295160).



Figur B.18. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Bysjön (6580860, 1302640).

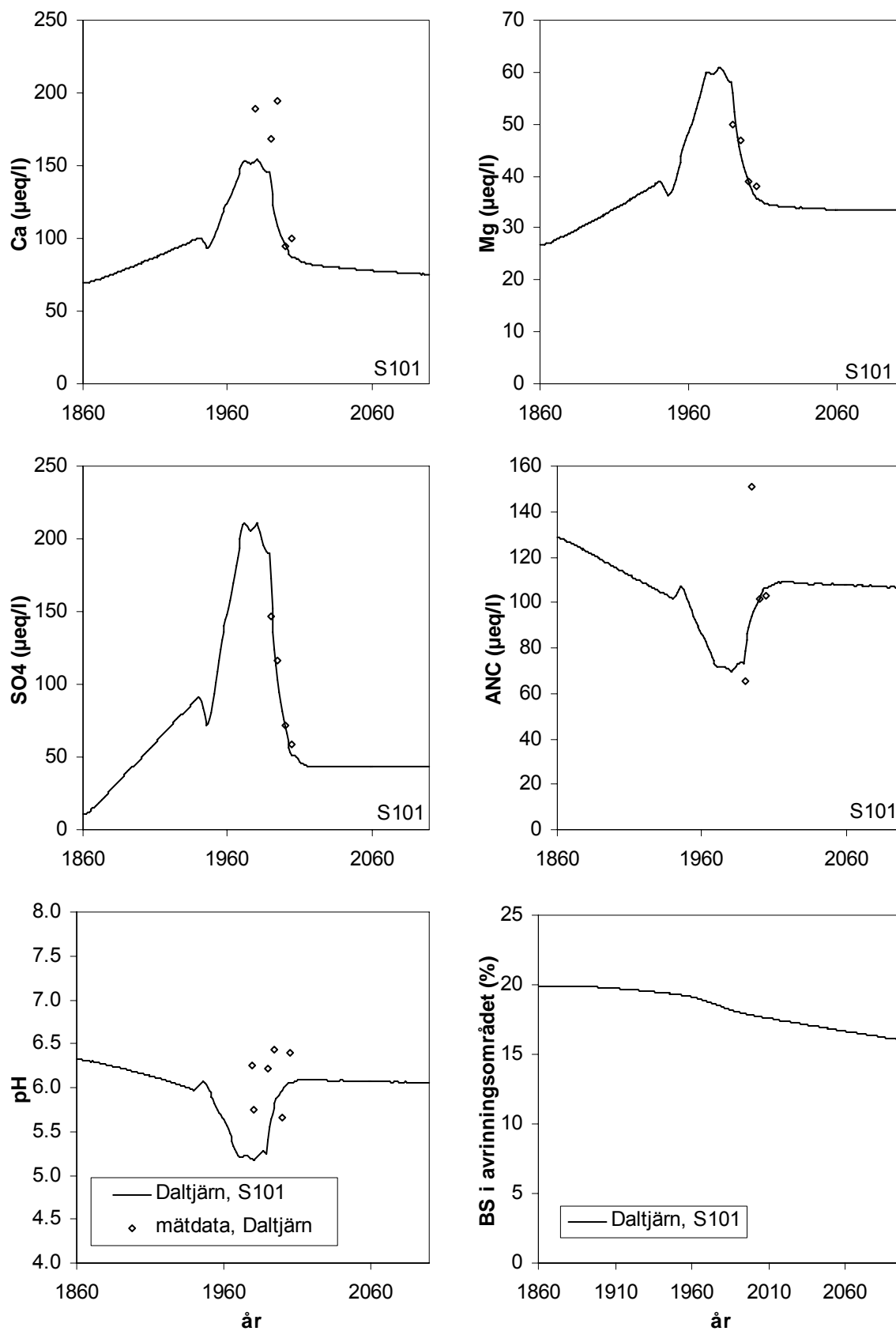


Figur B.19. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Lill-En (6646030, 1364840).

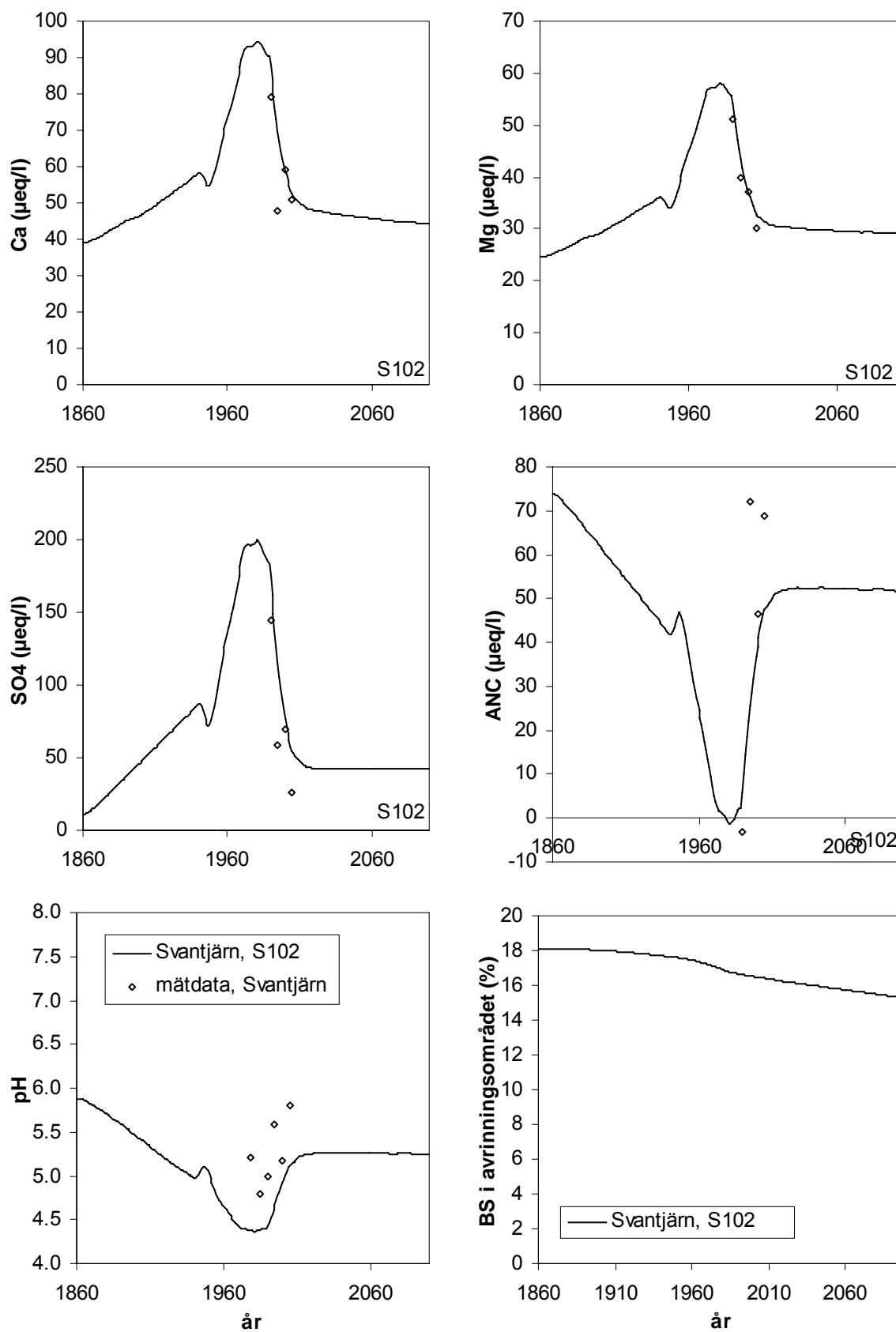


Bilaga C Resultat för enskilda riksinventeringssjöar

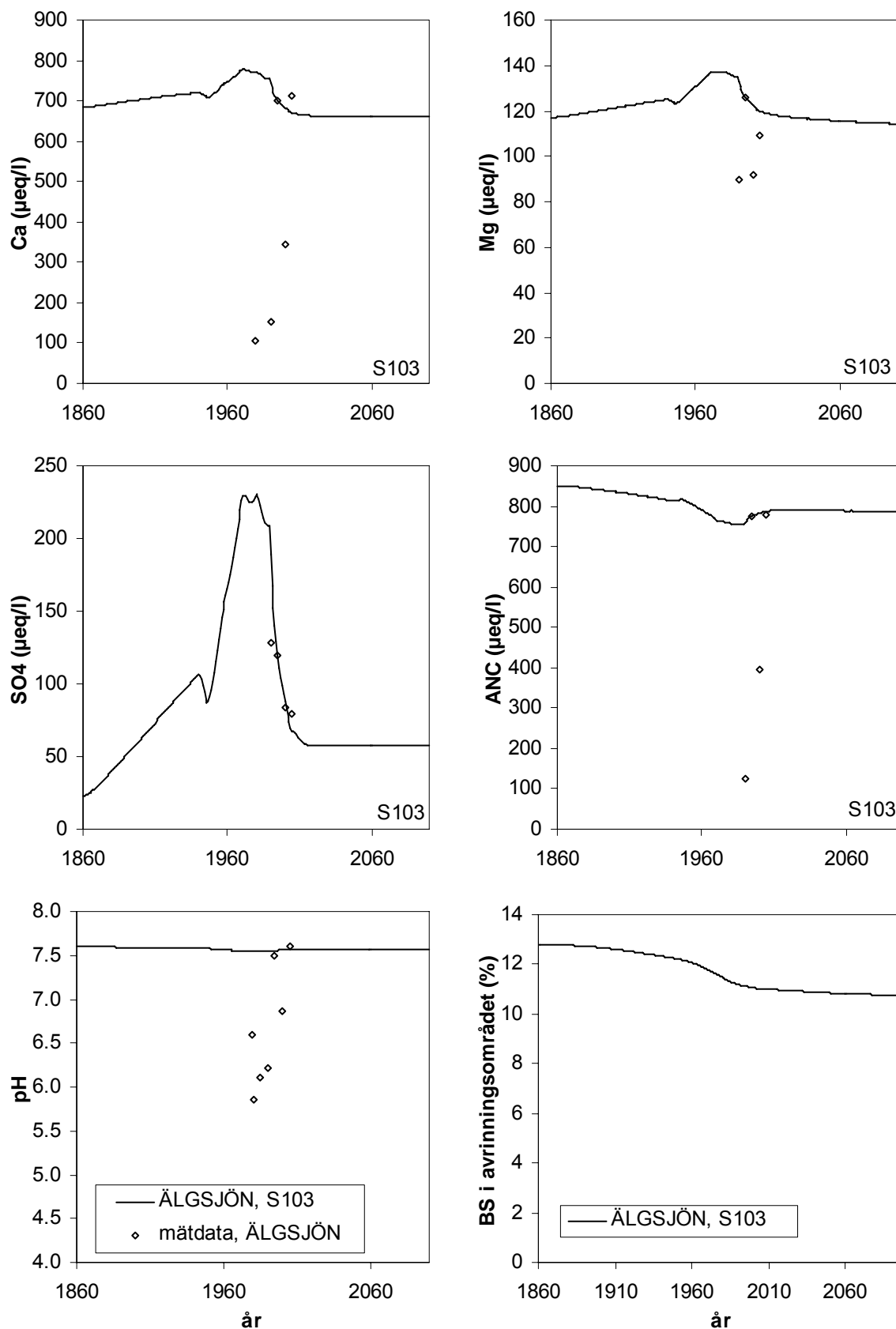
Figur C.1. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Daltjärn (6572290, 1338950).



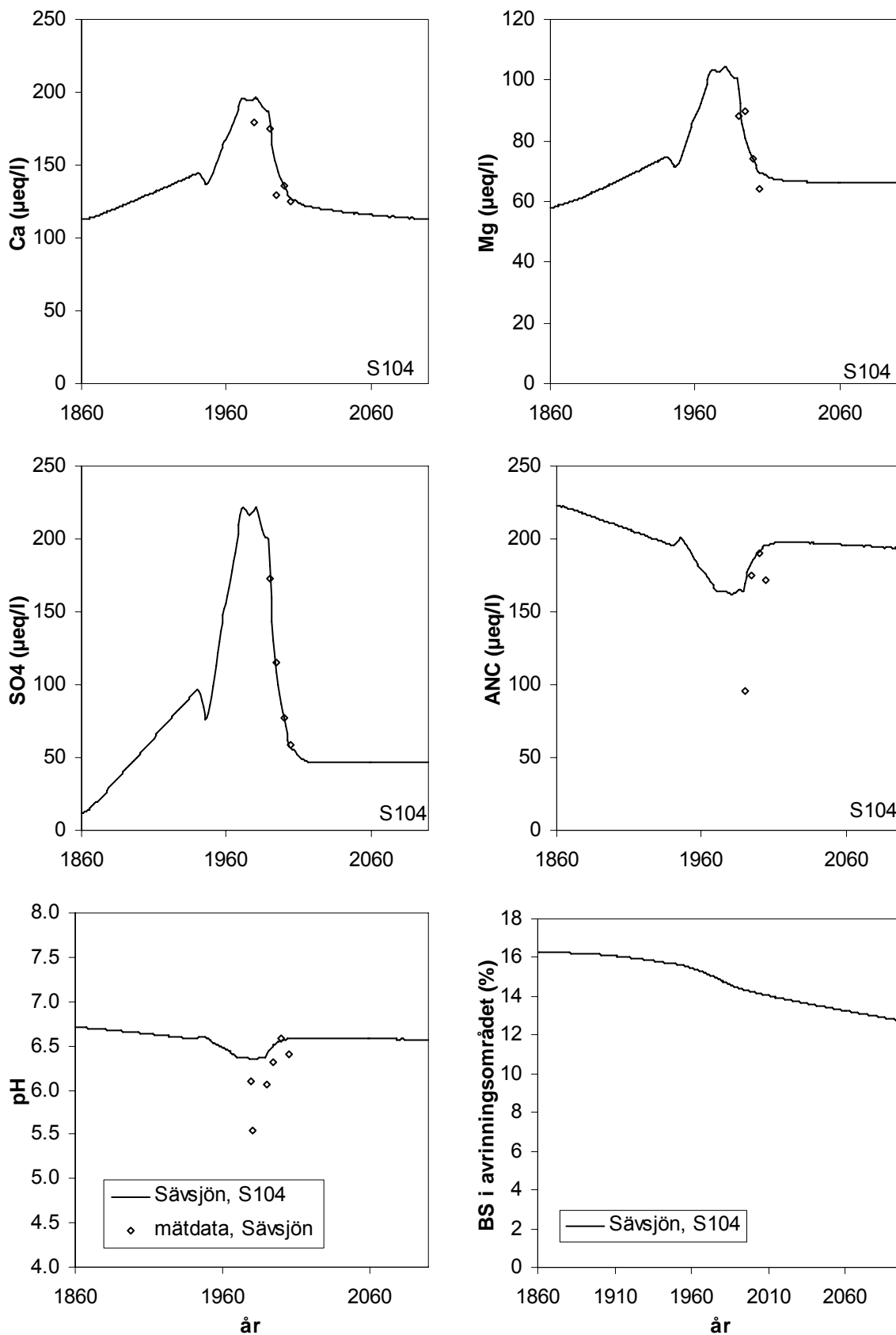
Figur C.2. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Svantjärn (6576820, 1334930).



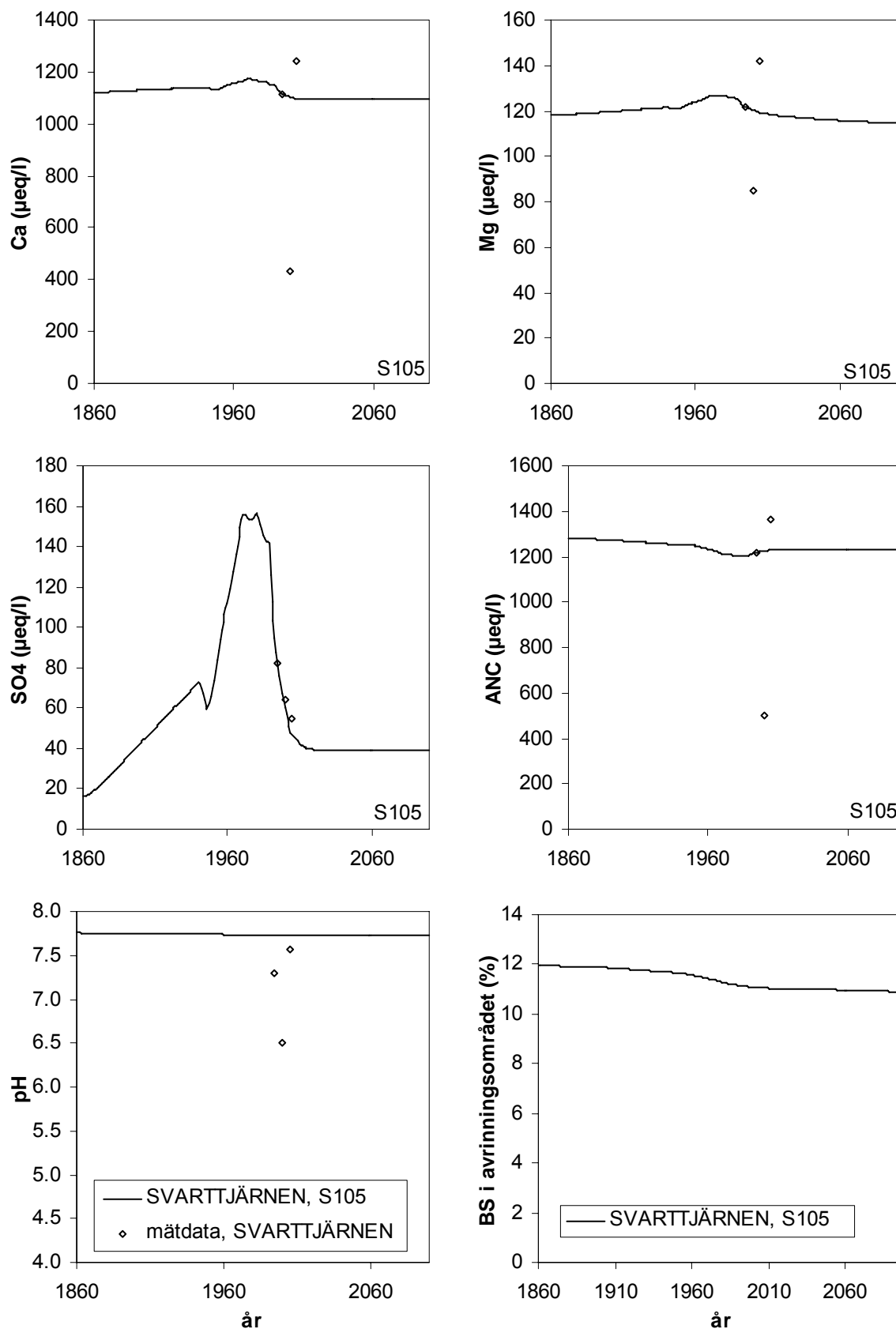
Figur C.3. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Älgsjön (6577810, 1302860). Älgsjön kalkades uppgift från länsstyrelsen från och med 1997 och är kalibrerad till år 1995. Dock verkar även 1995 vara kalkpåverkat med tanke på det höga ANC-värdet och kalciumhalten (som sjunker rejält till nästa mätilfälle, år 2000).



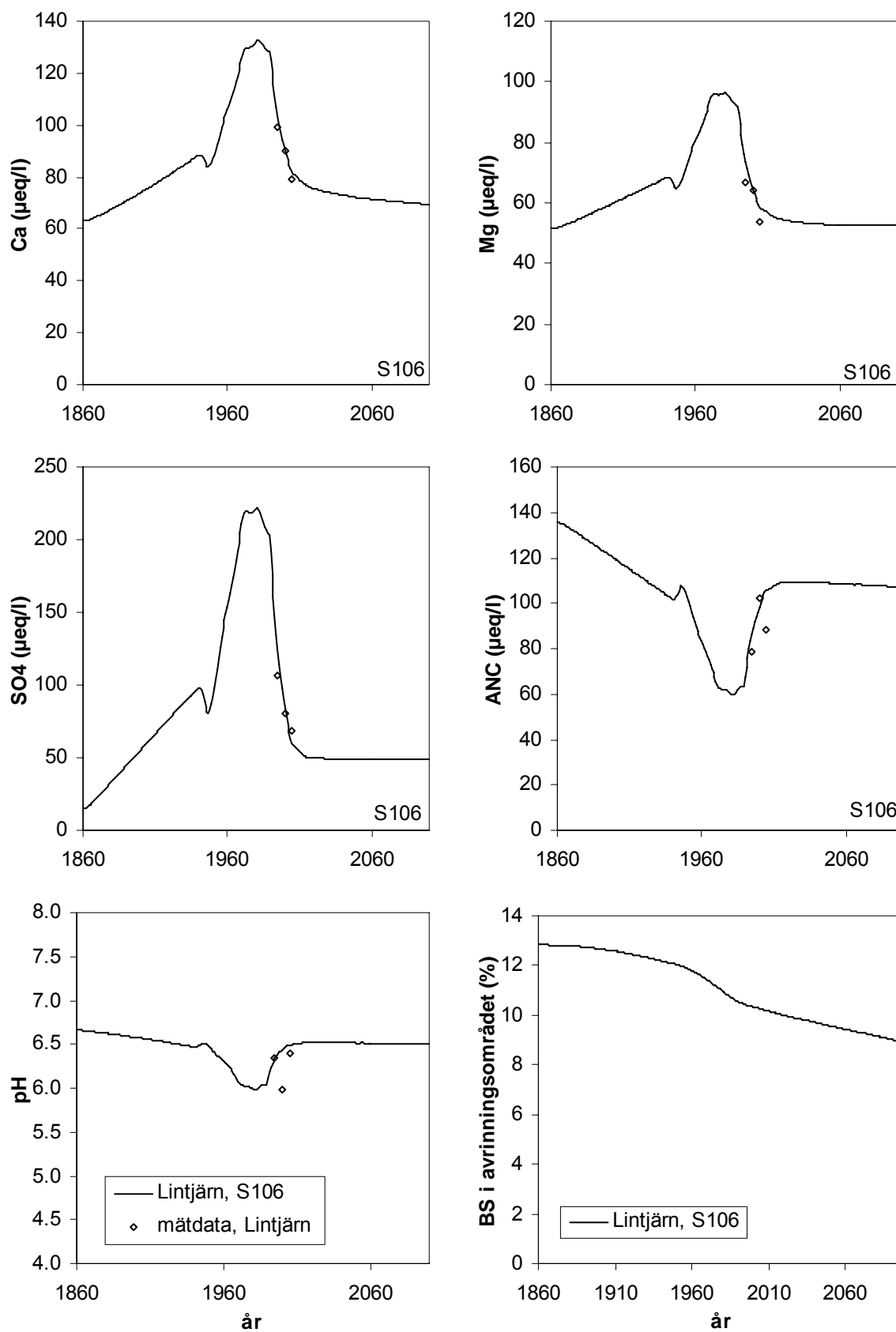
Figur C.4. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Sävsjön (6577830, 1341130). Sävsjön kalkades en gång år 1983, detta har ej tagits hänsyn till vid modelleringen då kalken borde ha försvunnit sedan länge år 2000.



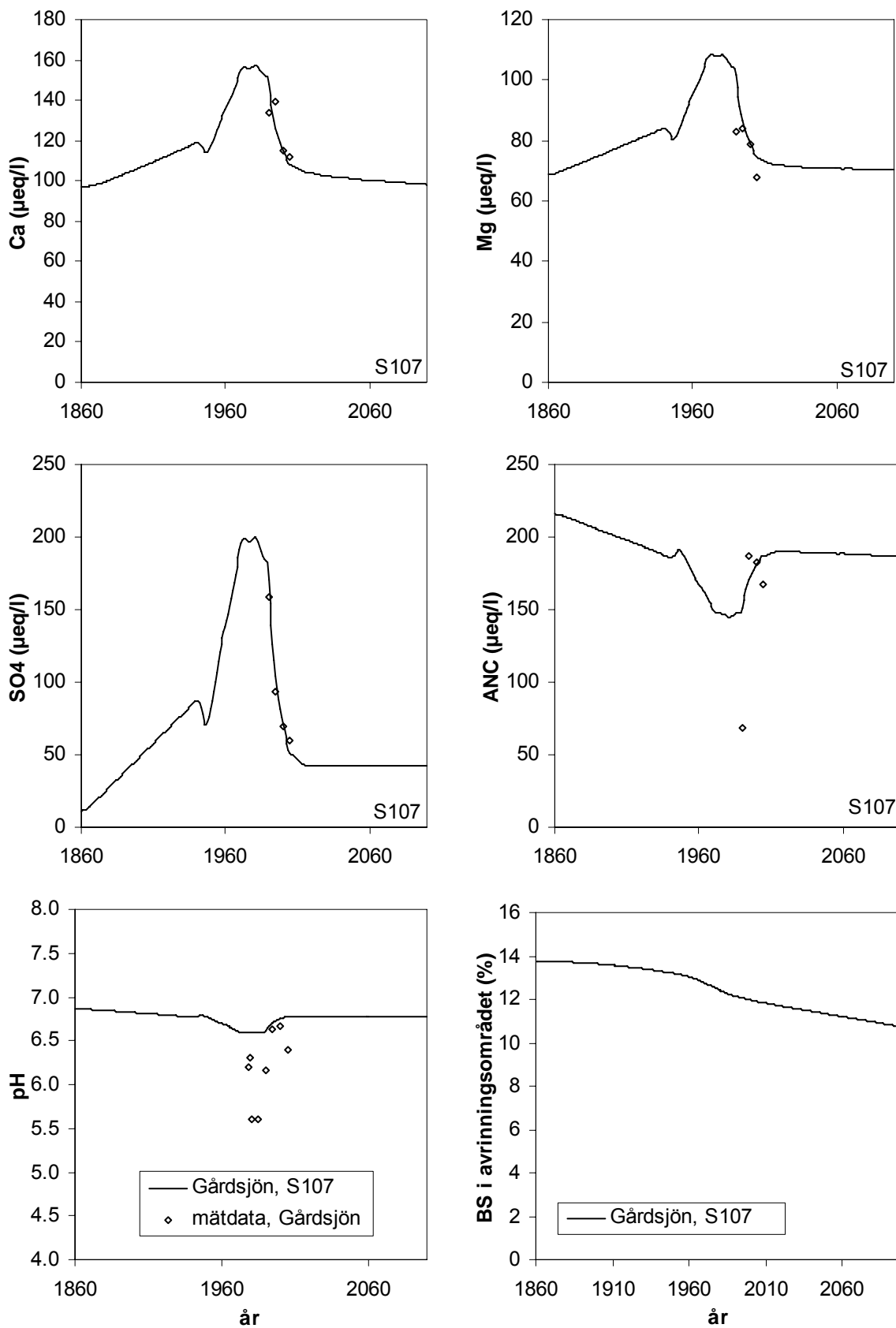
Figur C.5. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Svarttjärnen (6577930, 1301420). Svarttjärnen kalkades enligt uppgift från länsstyrelsen från och med 1997 och är kalibrerad till år 1995. Dock verkar även 1995 vara kalkpåverkat med tanke på det höga ANC-värdet och kalciumhalten (som sjunker rejält till nästa mättillfälle, år 2000).



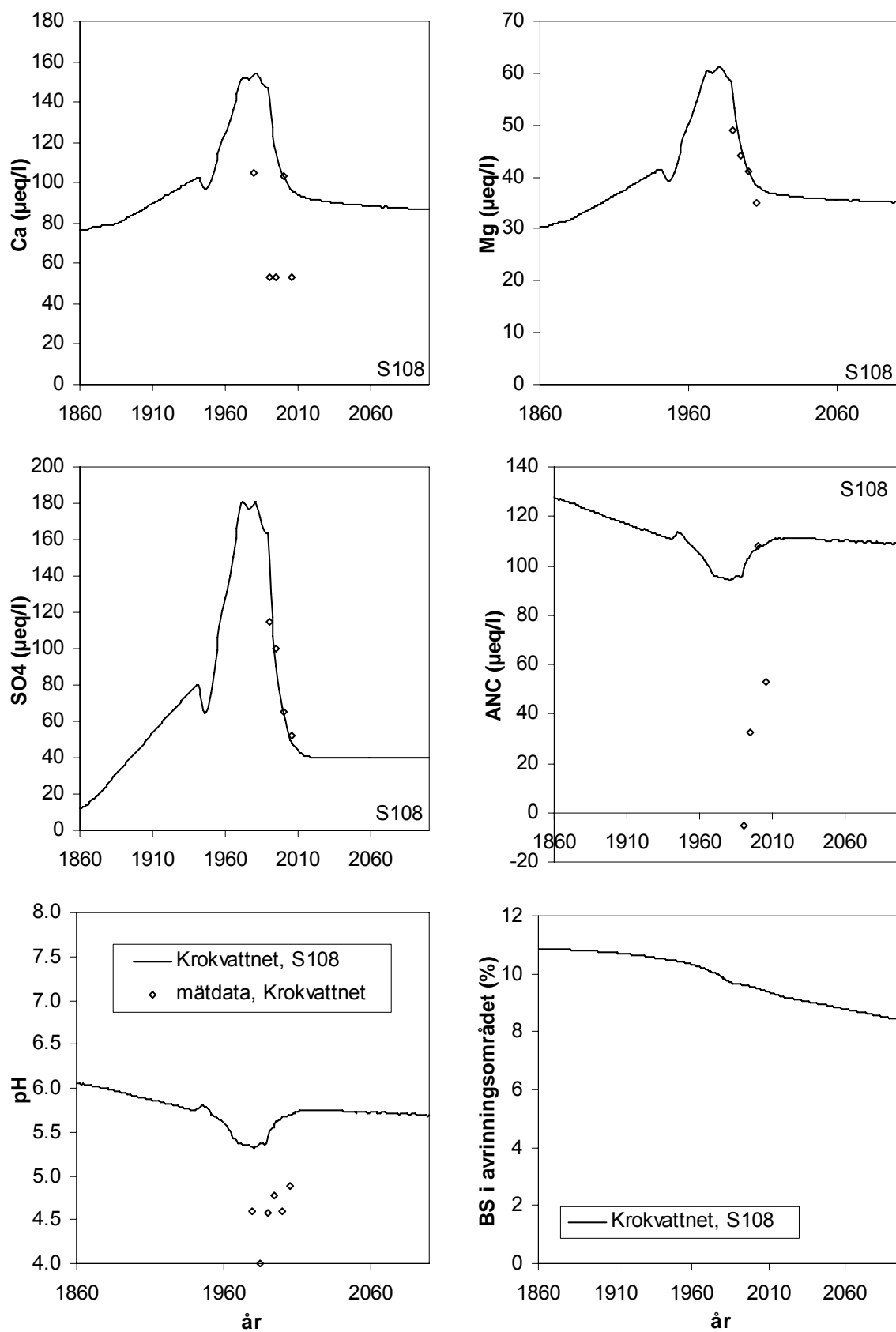
Figur C.6. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Lintjärn (6578670, 1297640).



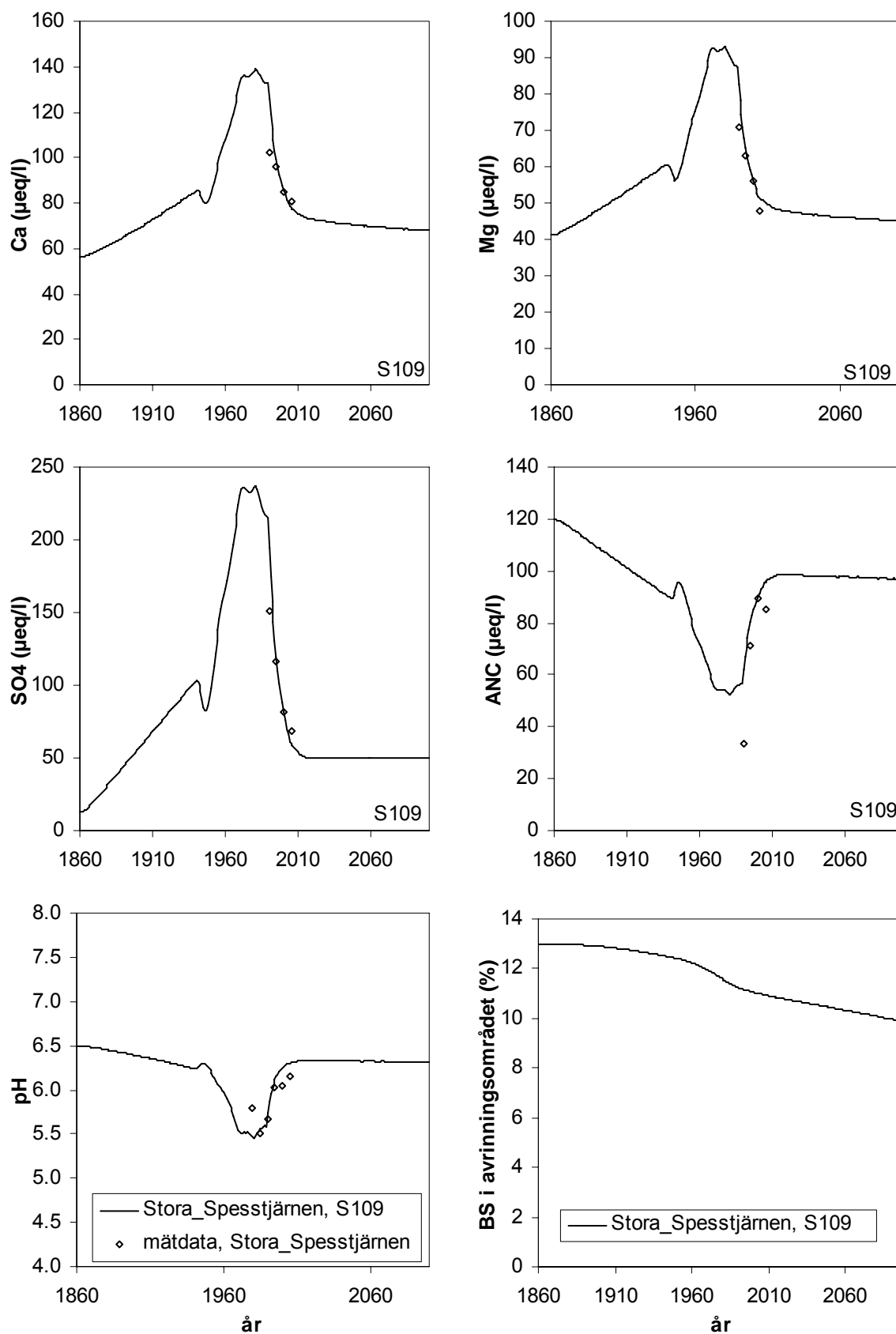
Figur C.7. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Gårdsjön (6579910, 1333630).



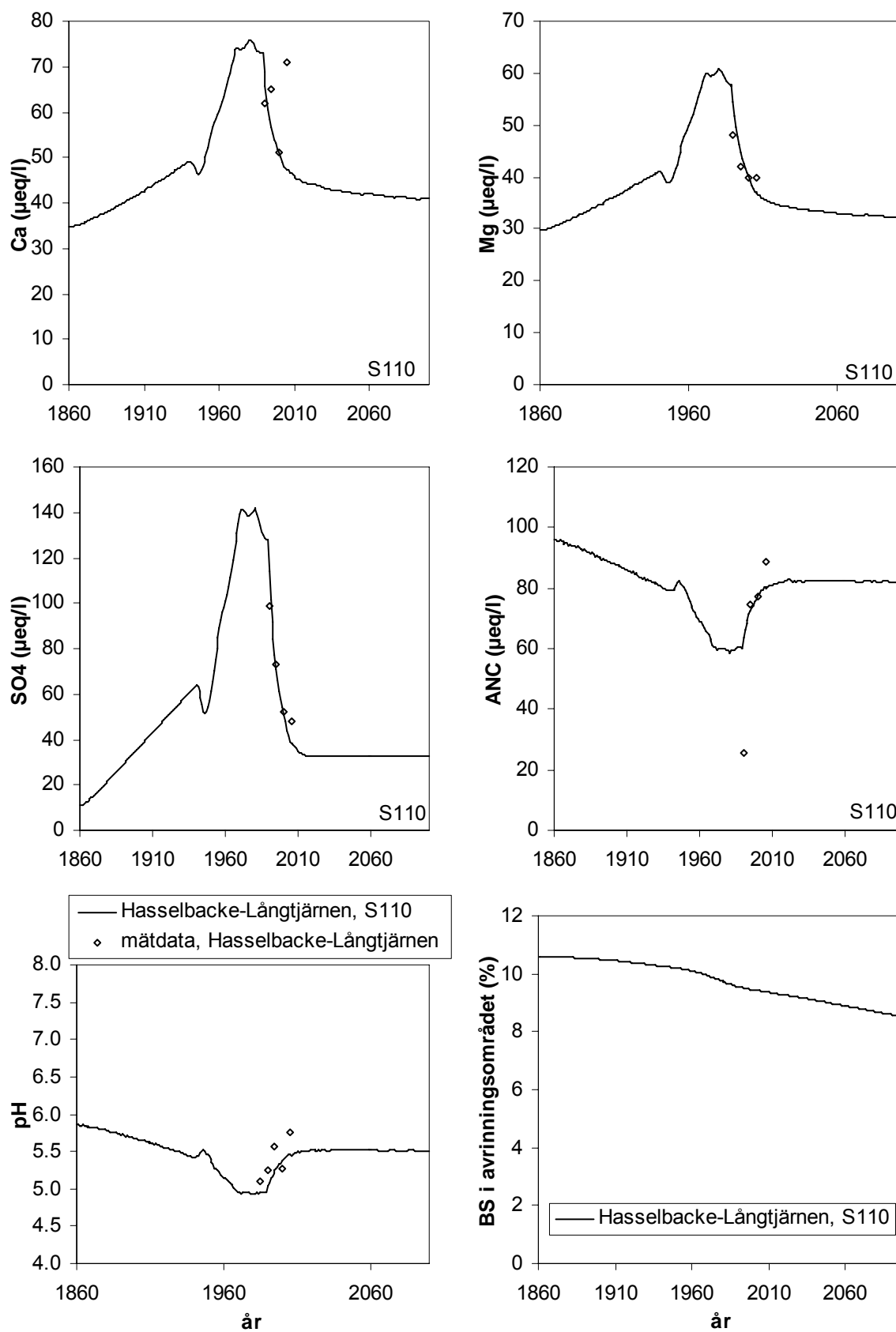
Figur C.8. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Krokvattnet (6582240, 1304560).



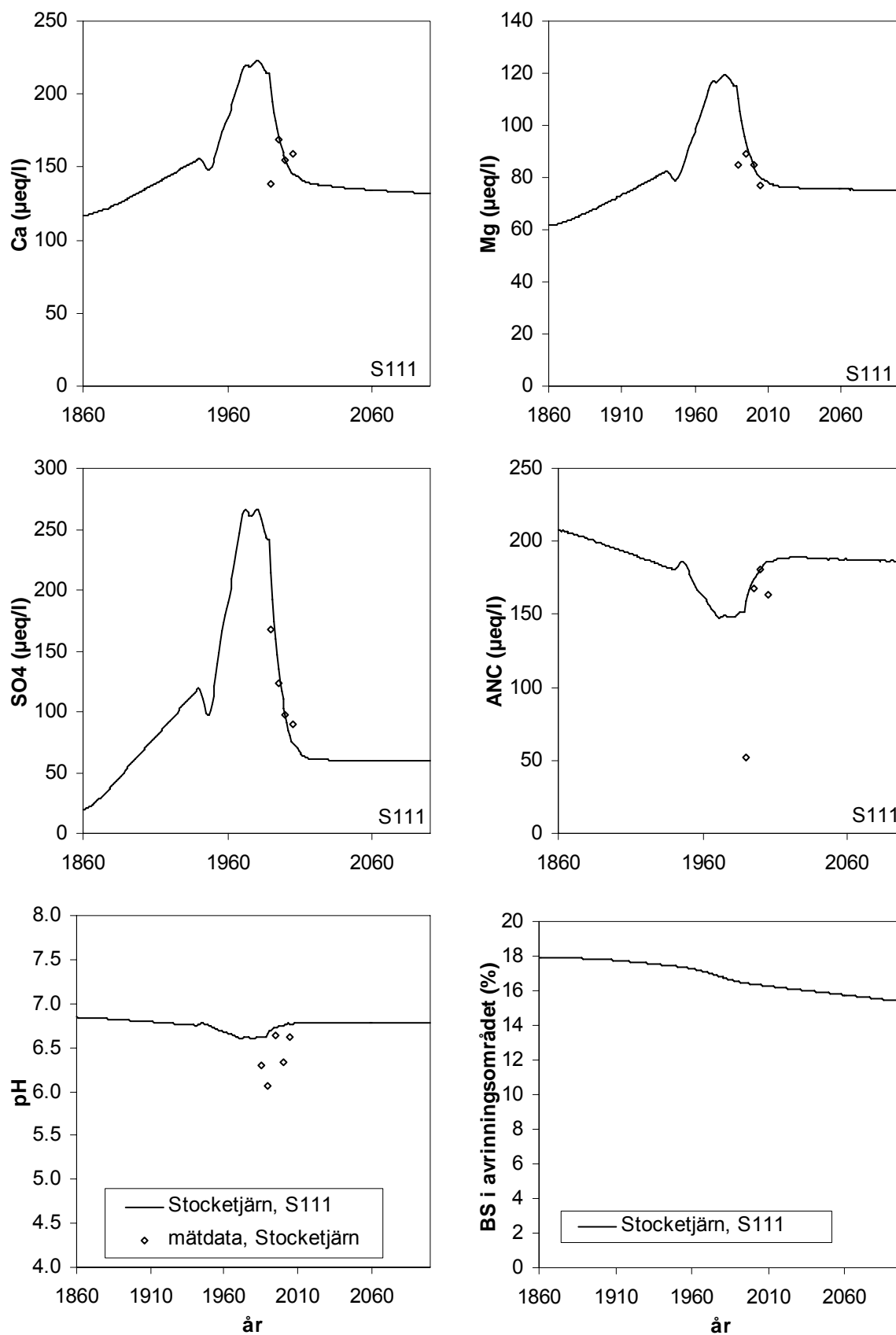
Figur C.9. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Stora_Spesstjärnen (6586880, 1322030).



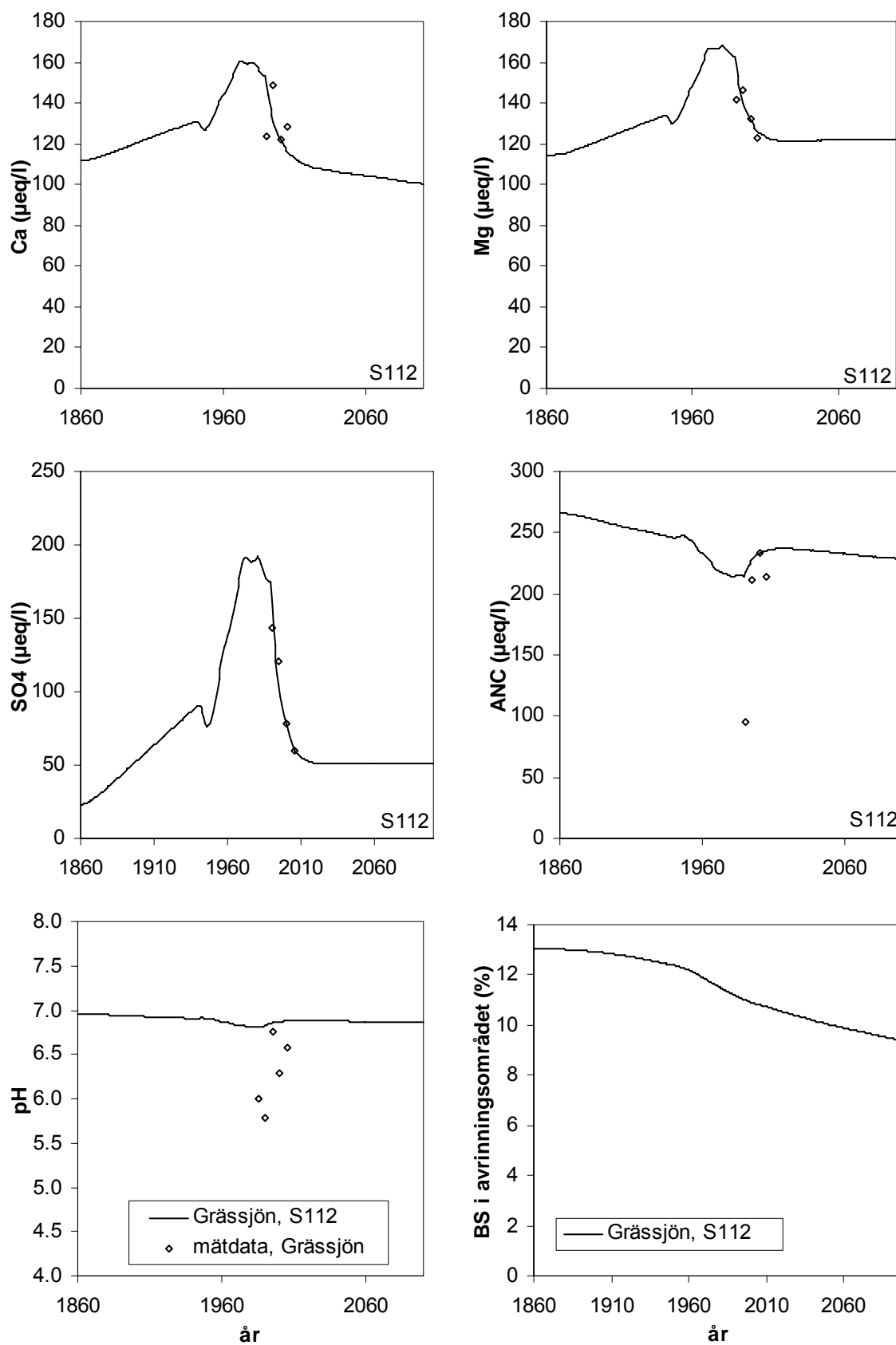
Figur C.10. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Hasselbacke-Långtjärnen (6592700, 1306870).



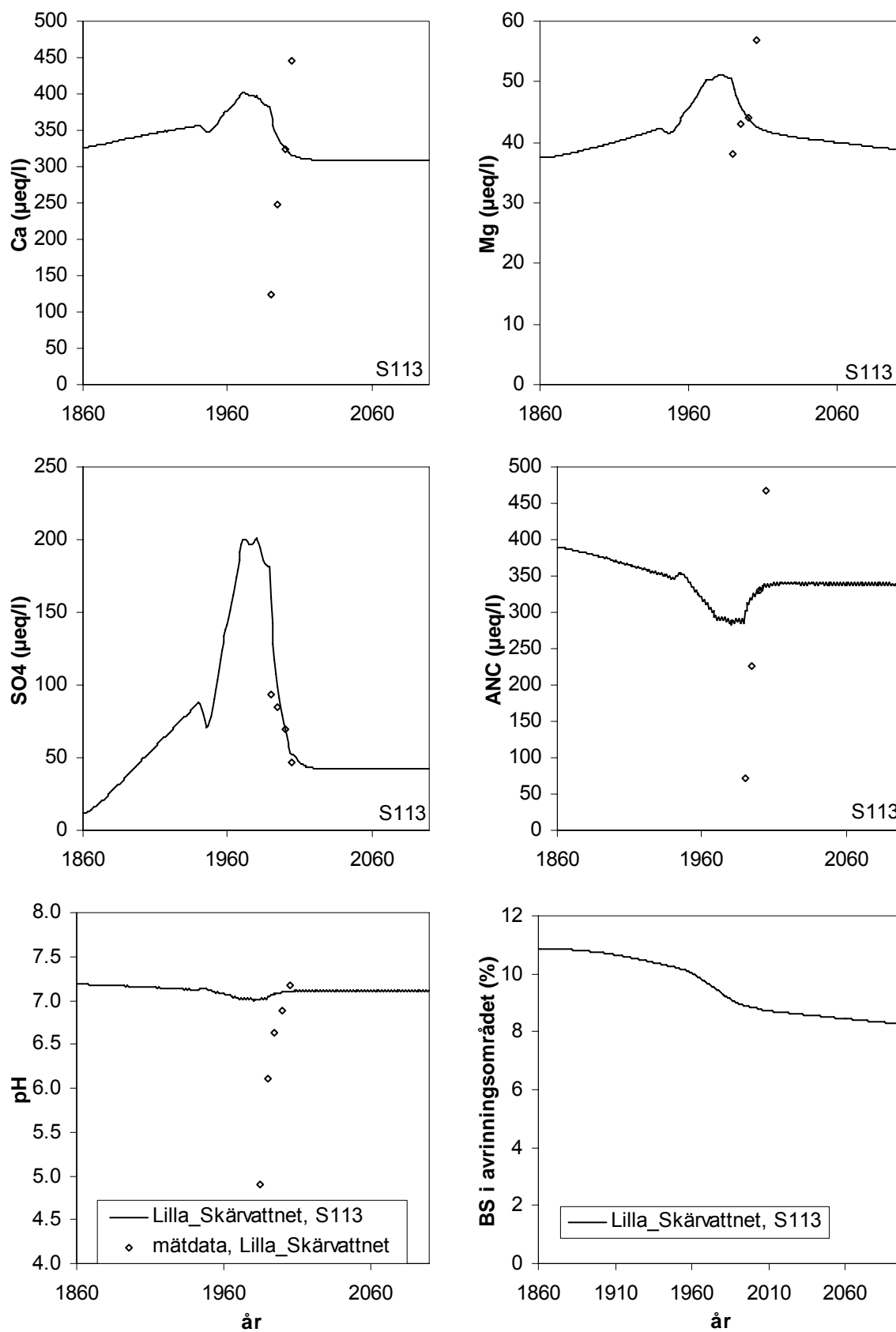
Figur C.11. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Stocketjärn (6592880, 1278710).



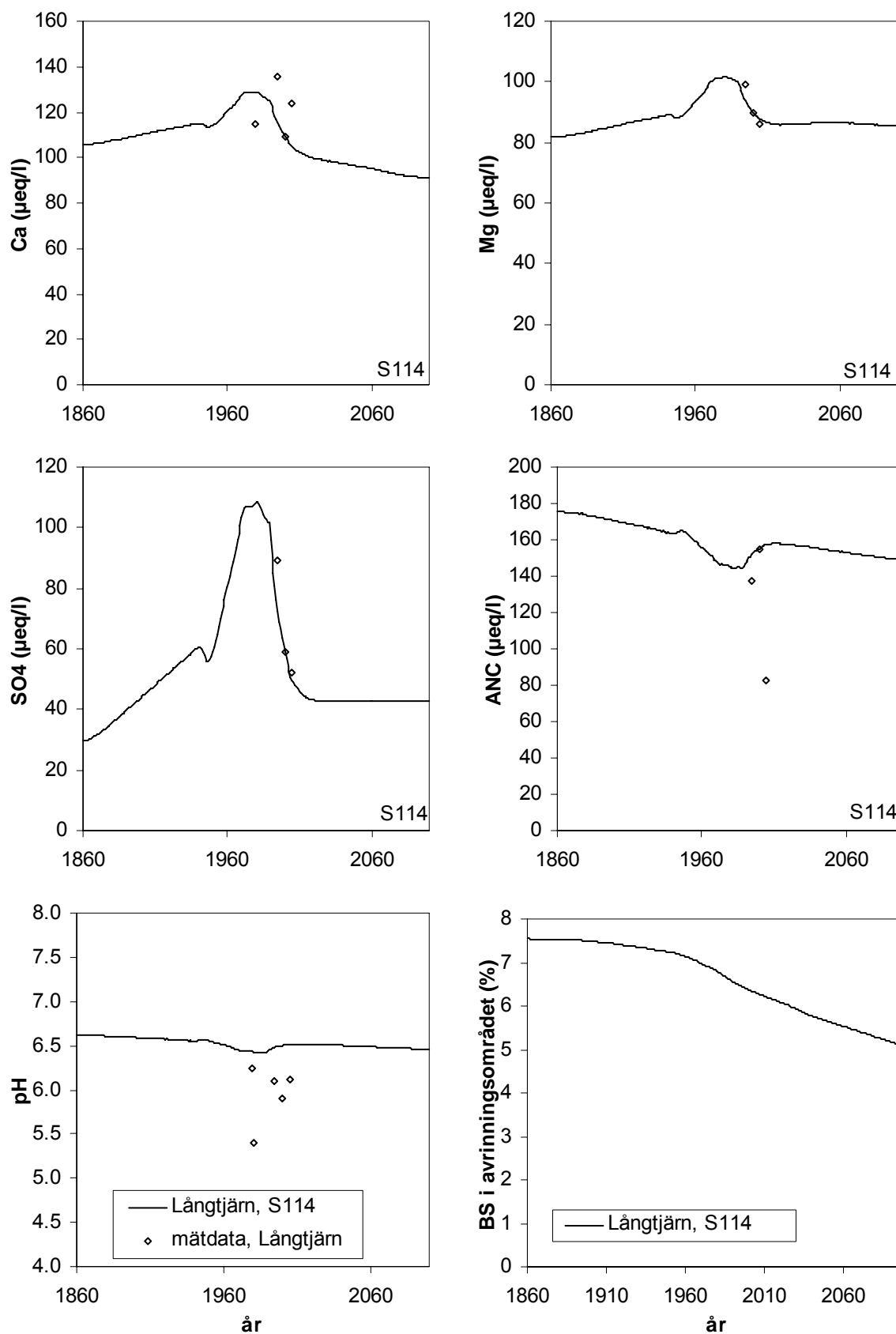
Figur C.12. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Grässjön (6598350, 1281560).



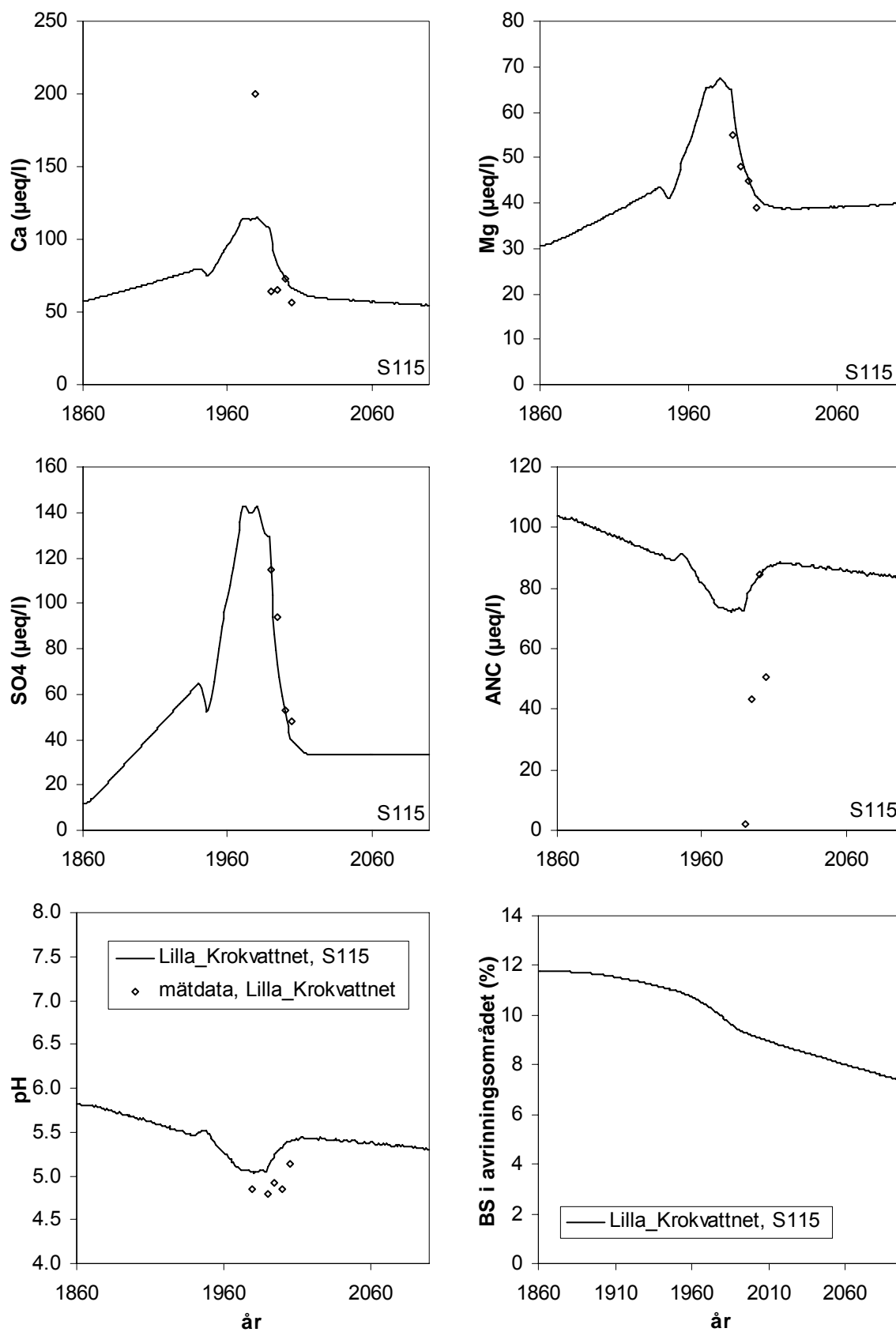
Figur C.13. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Lilla_Skärvattnet (6600740, 1298070).



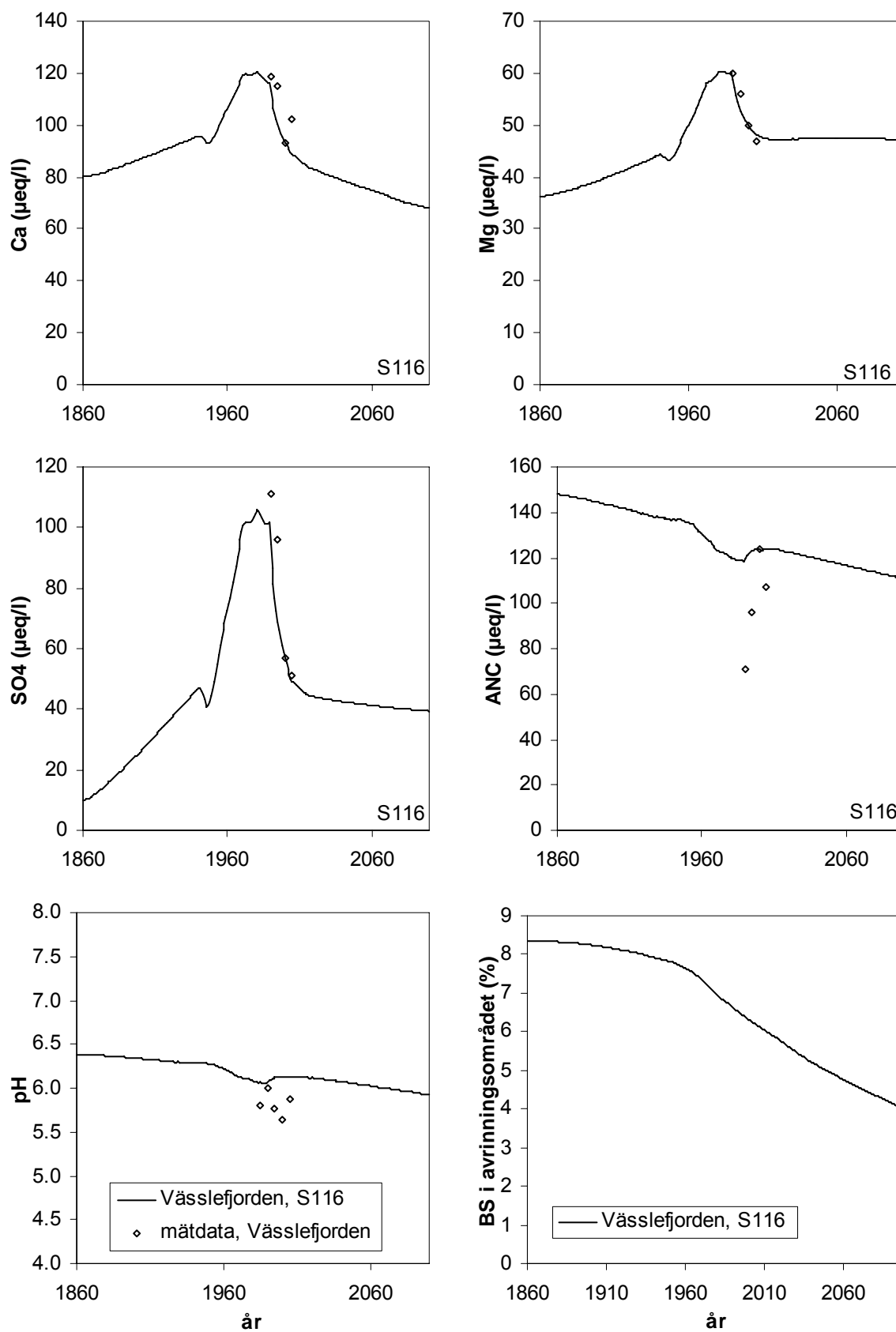
Figur C.14. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Långtjärn (6606080, 1291650).



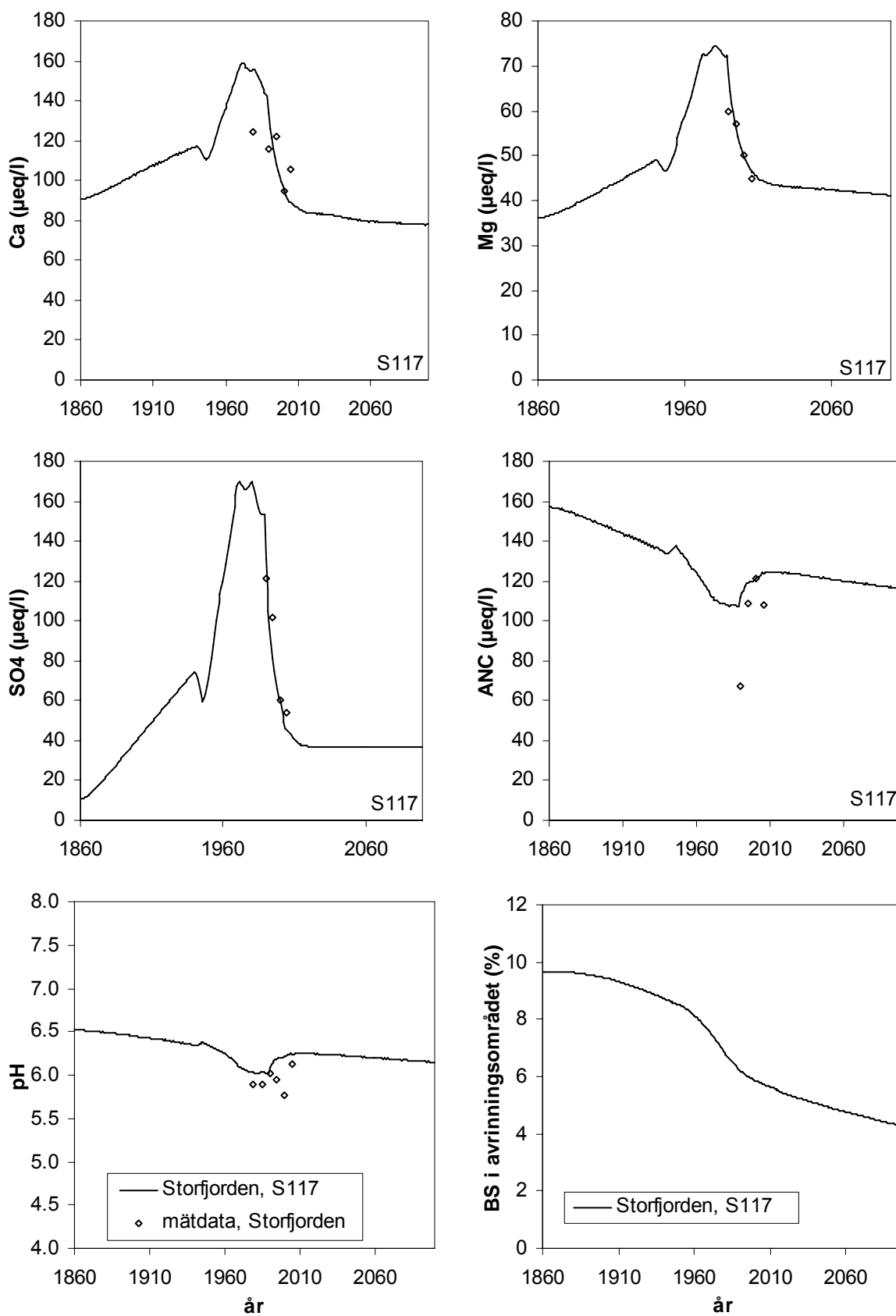
Figur C.15. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Lilla_Krokvattnet (6611760, 1278440).



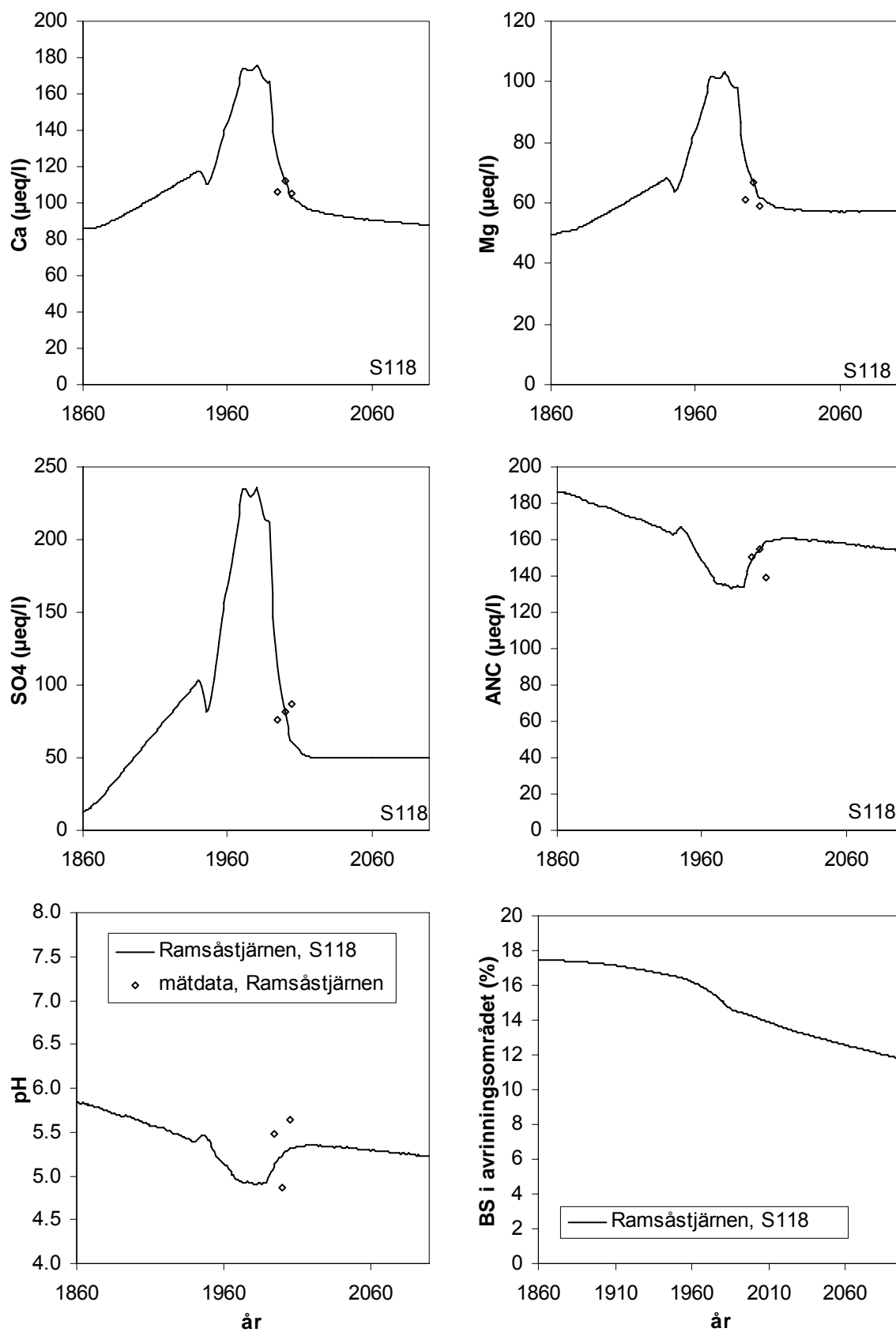
Figur C.16. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Vässlefjorden (6612040, 1287430).



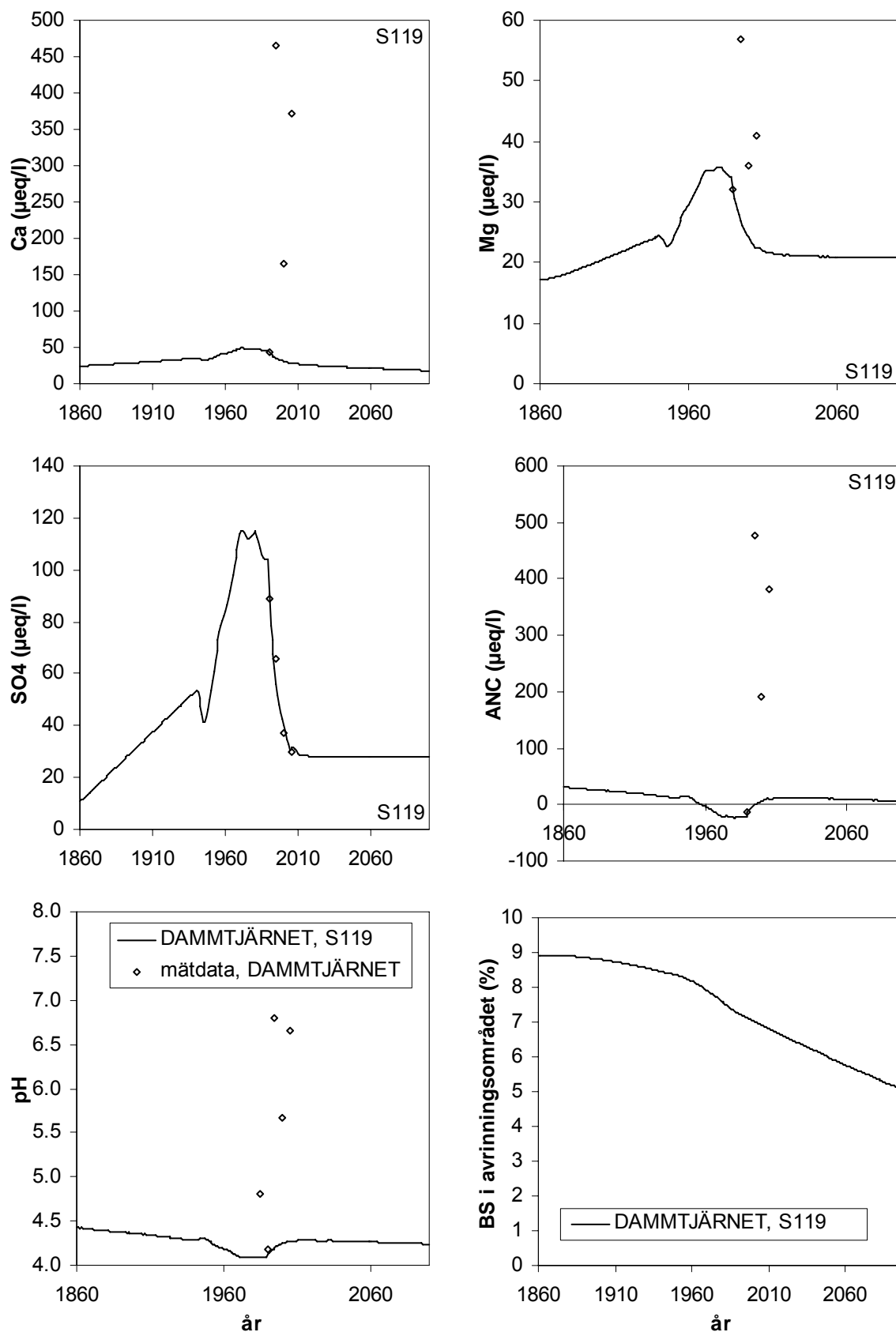
Figur C.17. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Storfjorden (6613300, 1287370).



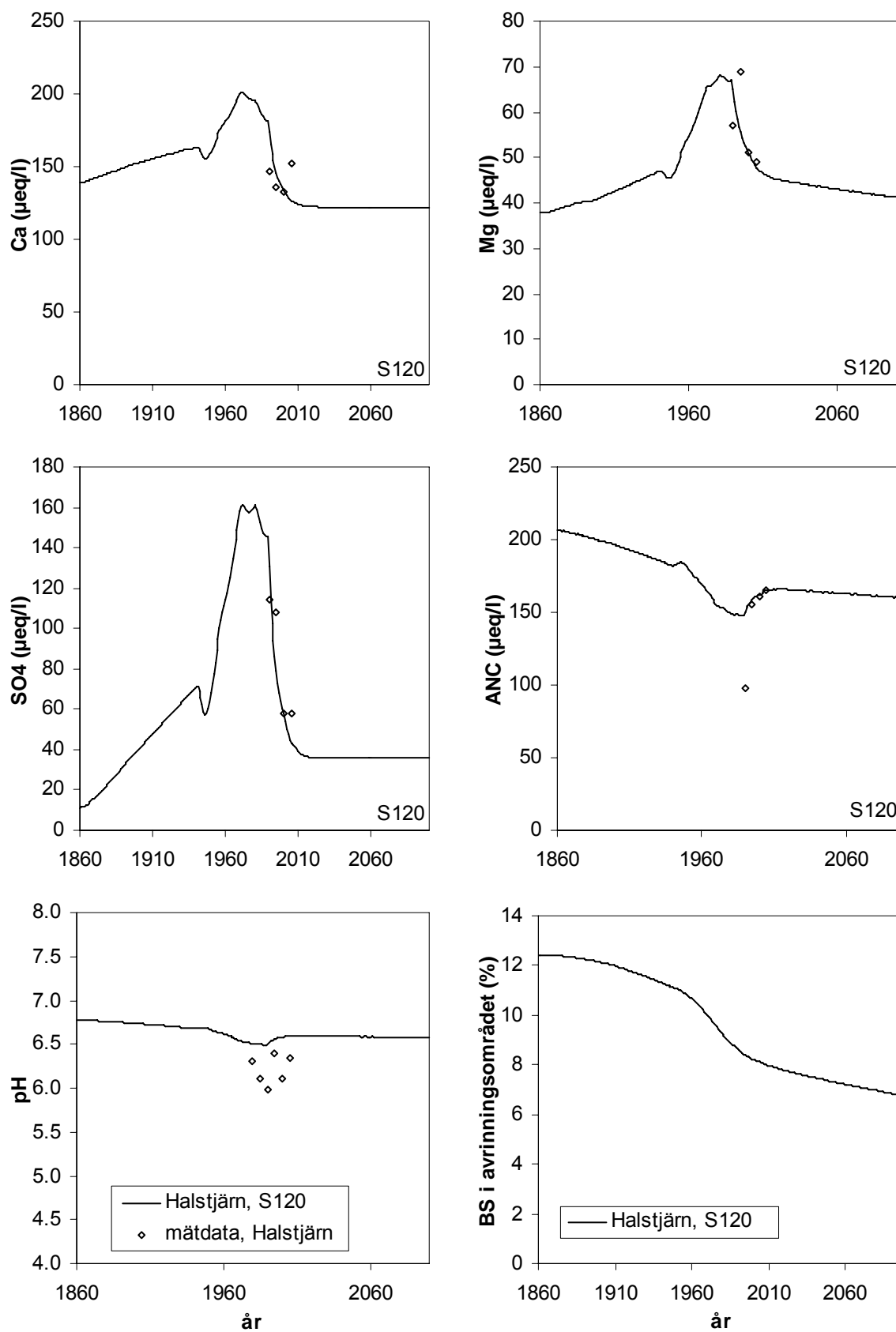
Figur C.18. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Ramsåstjärnen (6615940, 1354910).



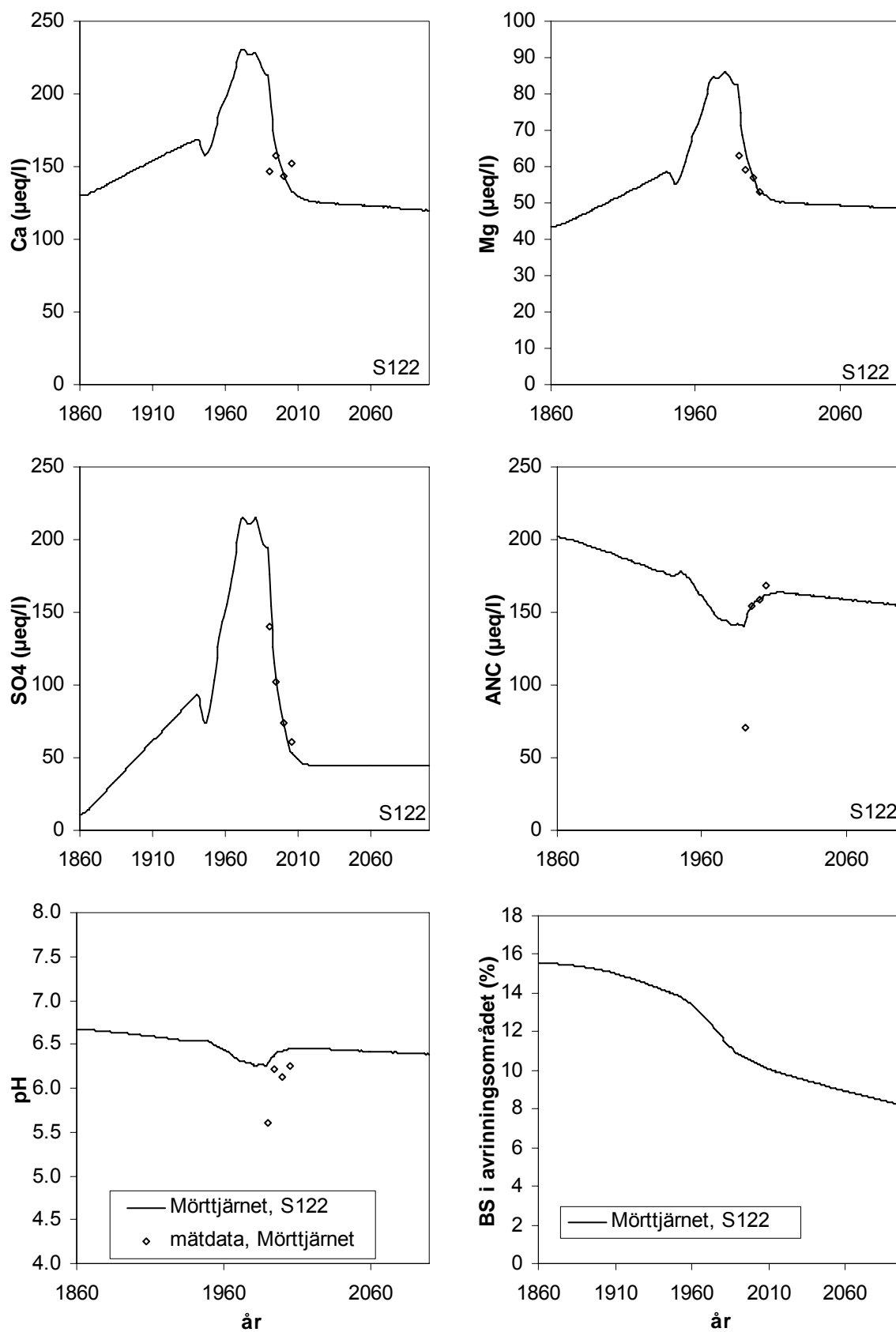
Figur C.19. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Dammtjärnet (6619460, 1290140). Dammtjärnet kalkades från och med 1993.



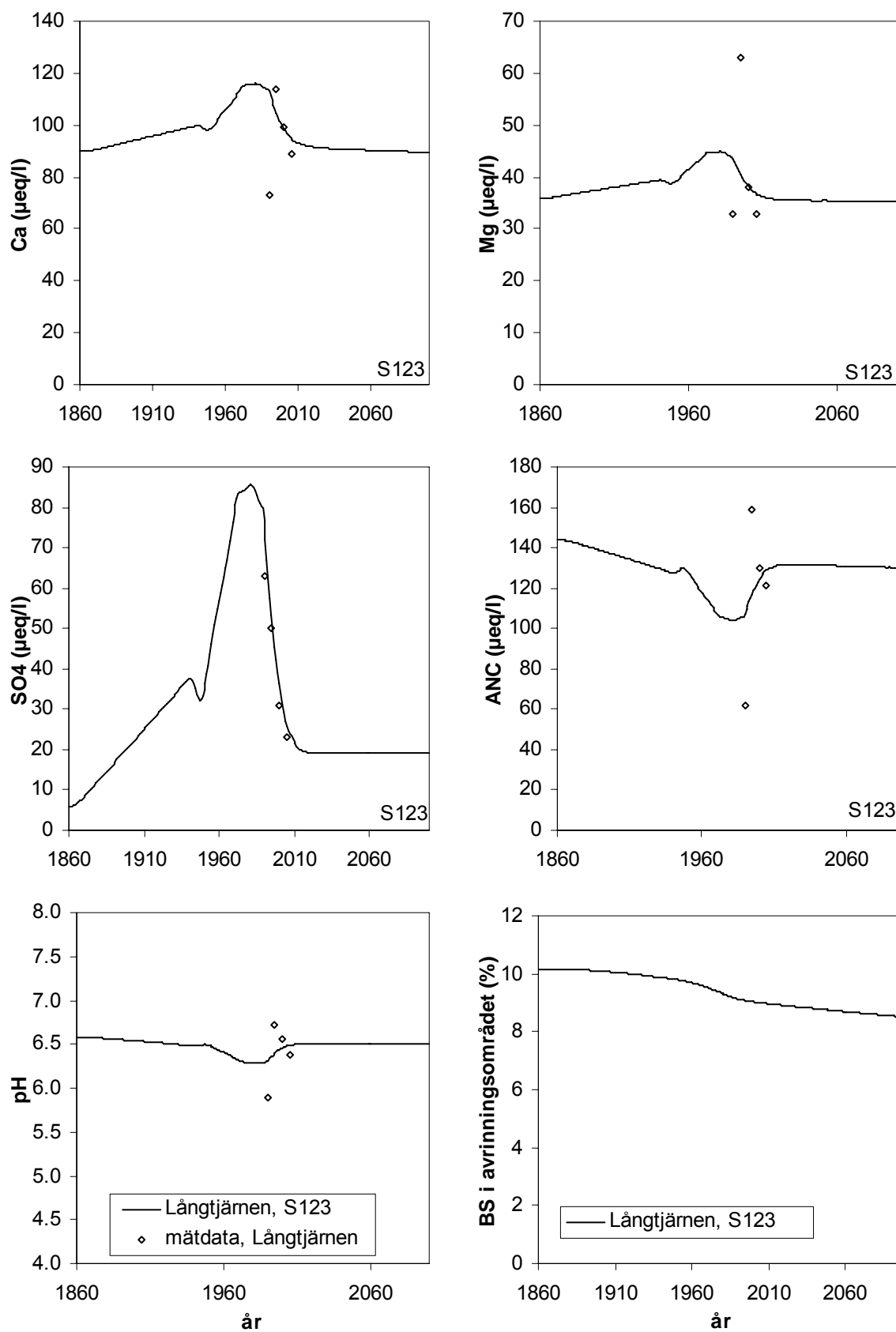
Figur C.20. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Halstjärn (6622850, 1279840).



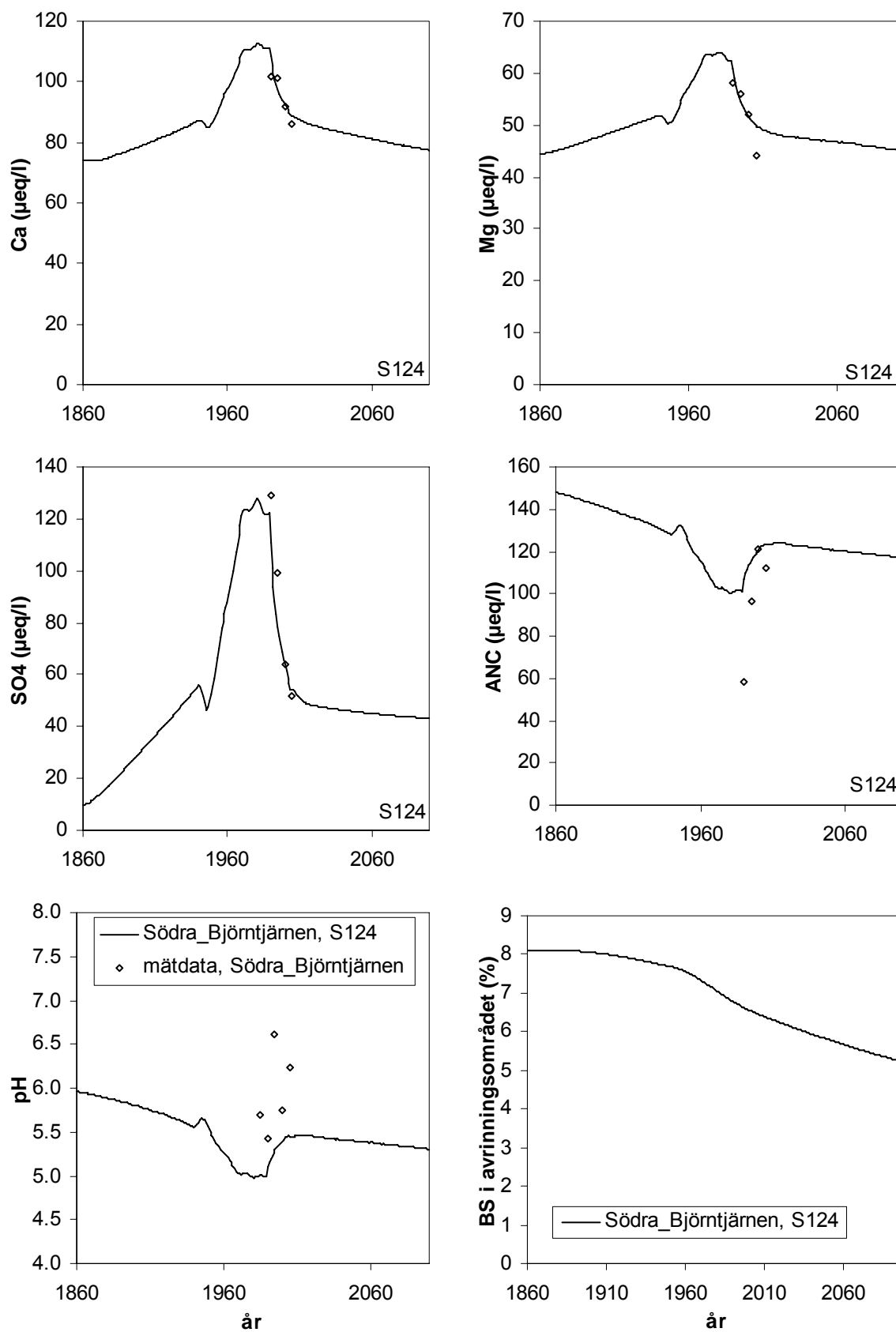
Figur C.21. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Mörttjärnet (6636580, 1313770).



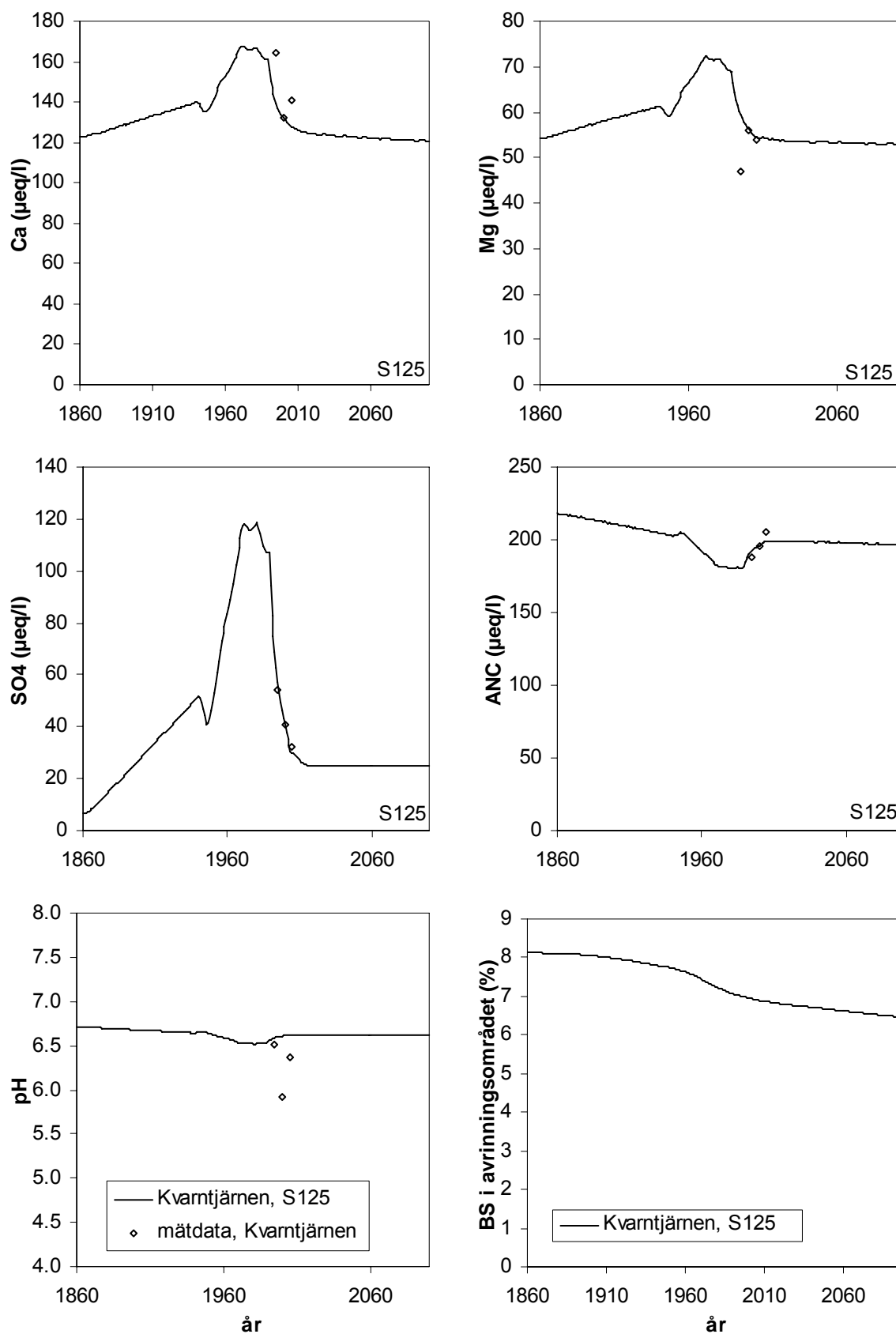
Figur C.22. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Långtjärnen (6653660, 1403180).



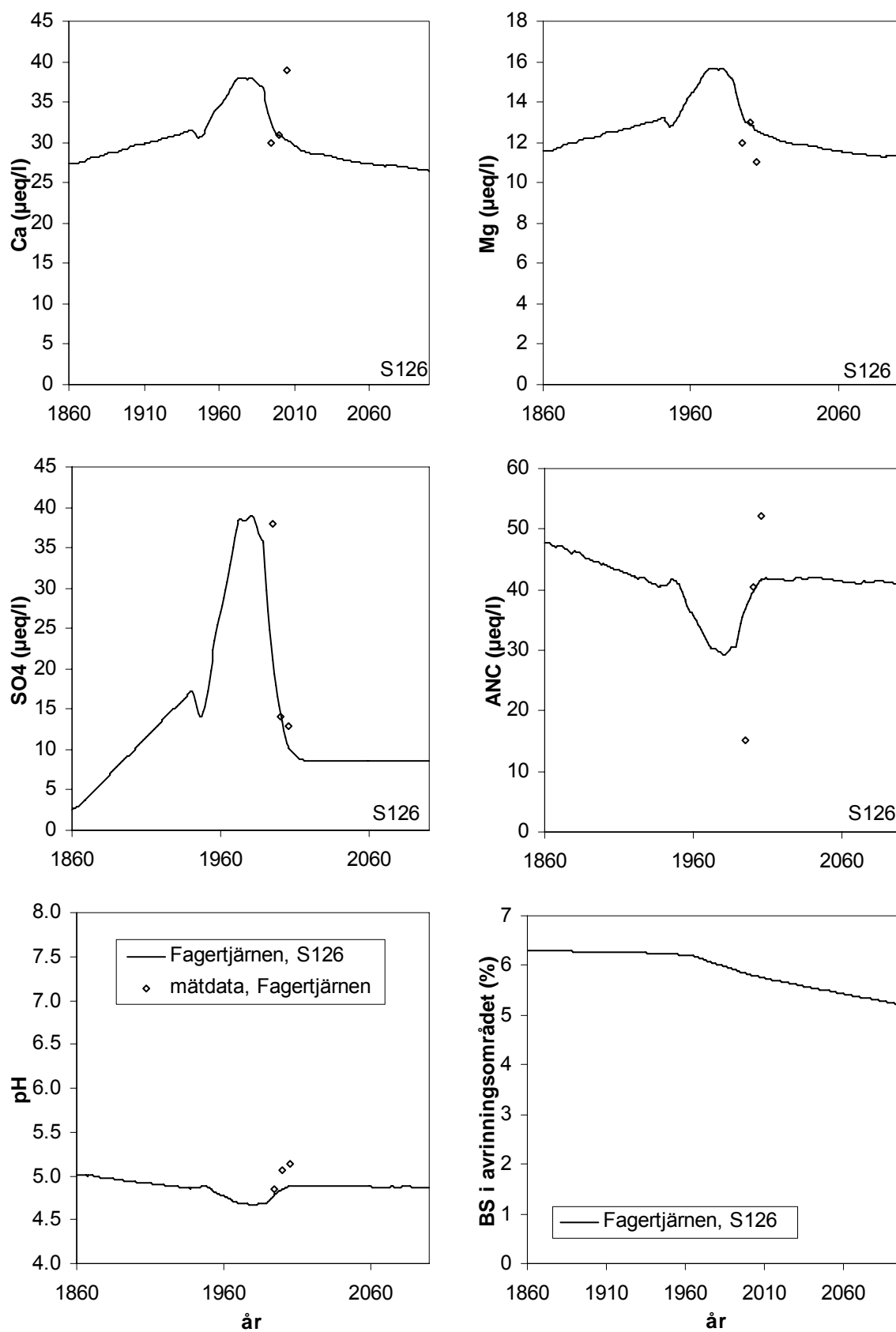
Figur C.23. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Södra_Björntjärnen (6666750, 1378700).



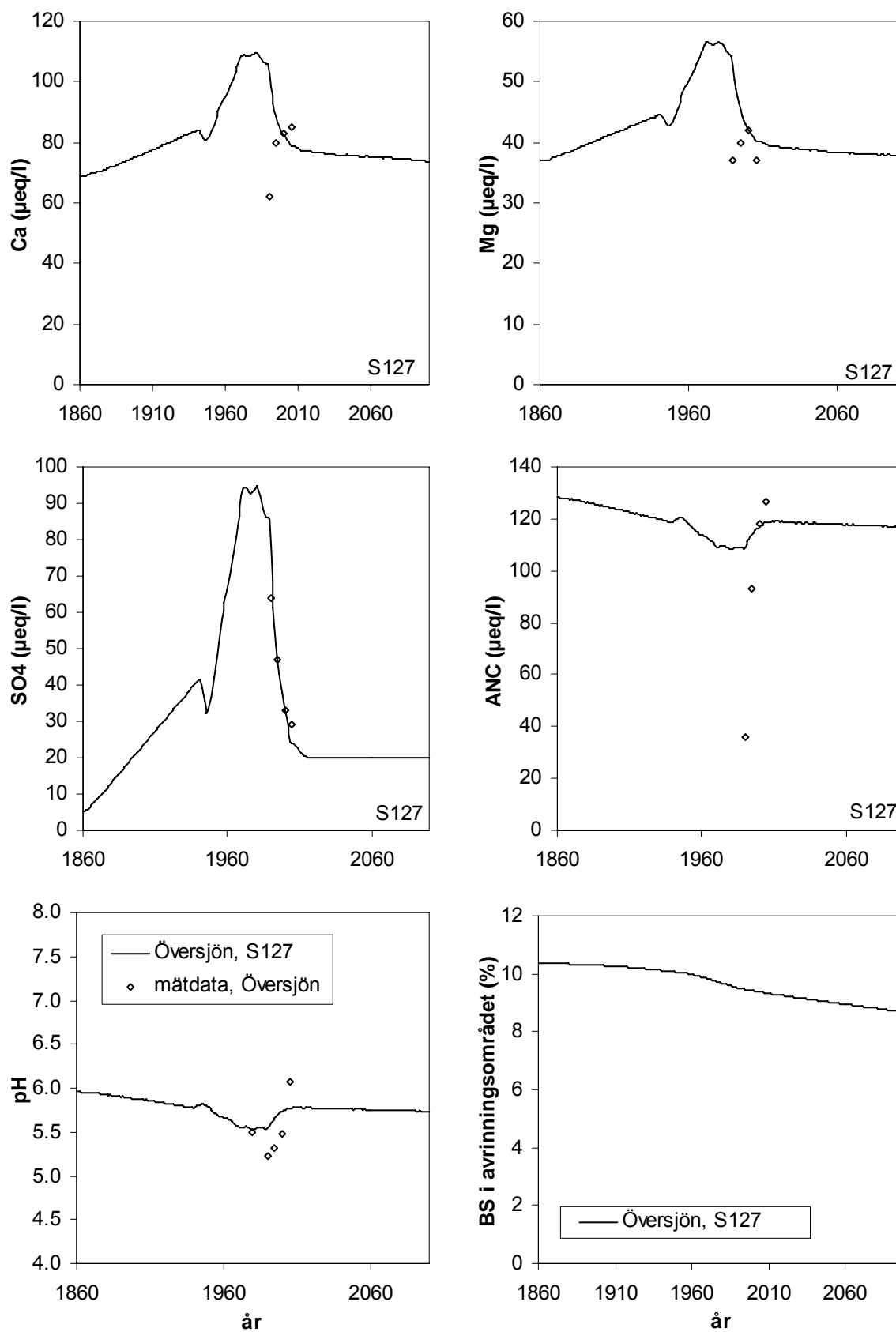
Figur C.24. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Kvarntjärnen (6672680, 1387440).



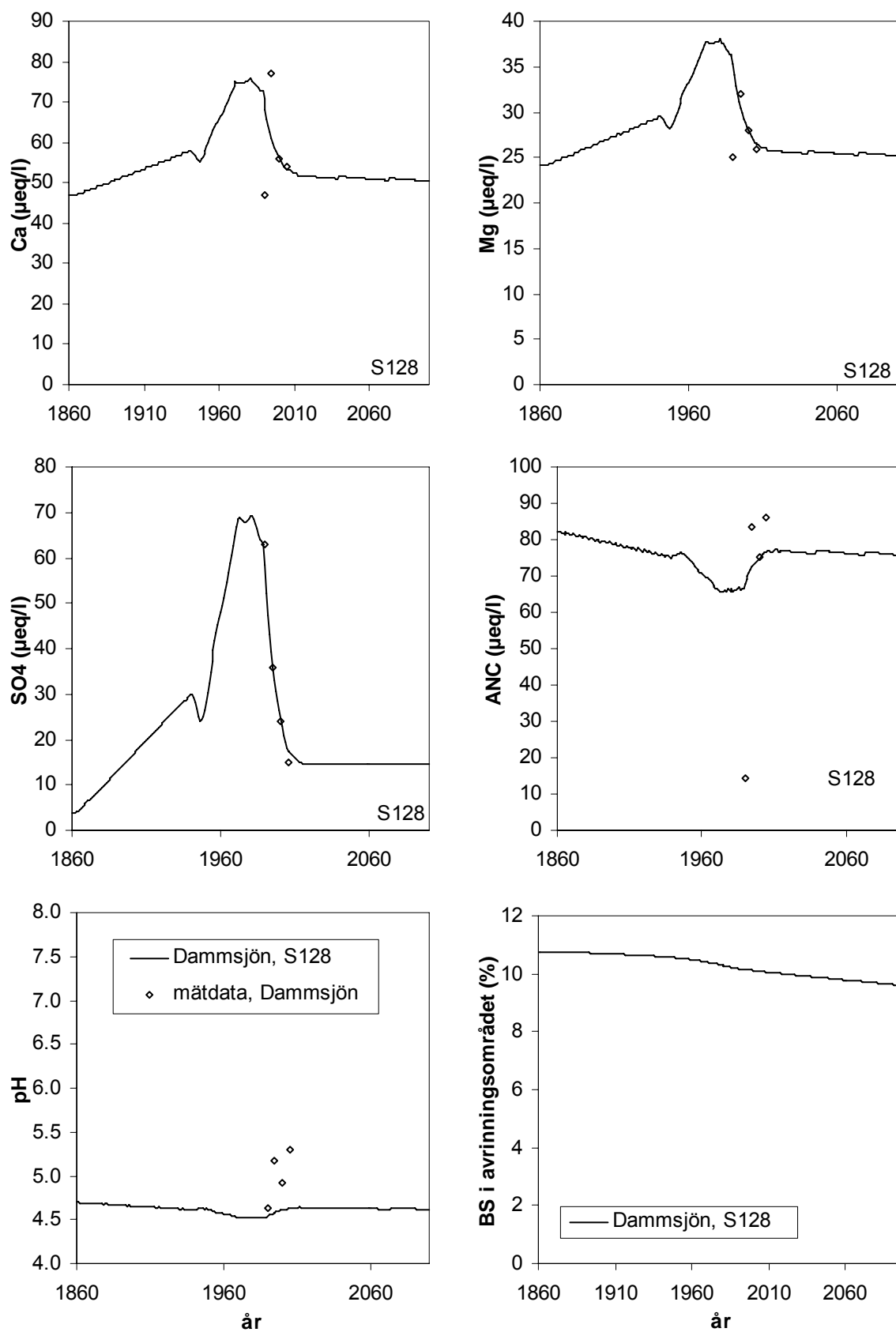
Figur C.25. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Fagertjärnen (6723930, 1345610).



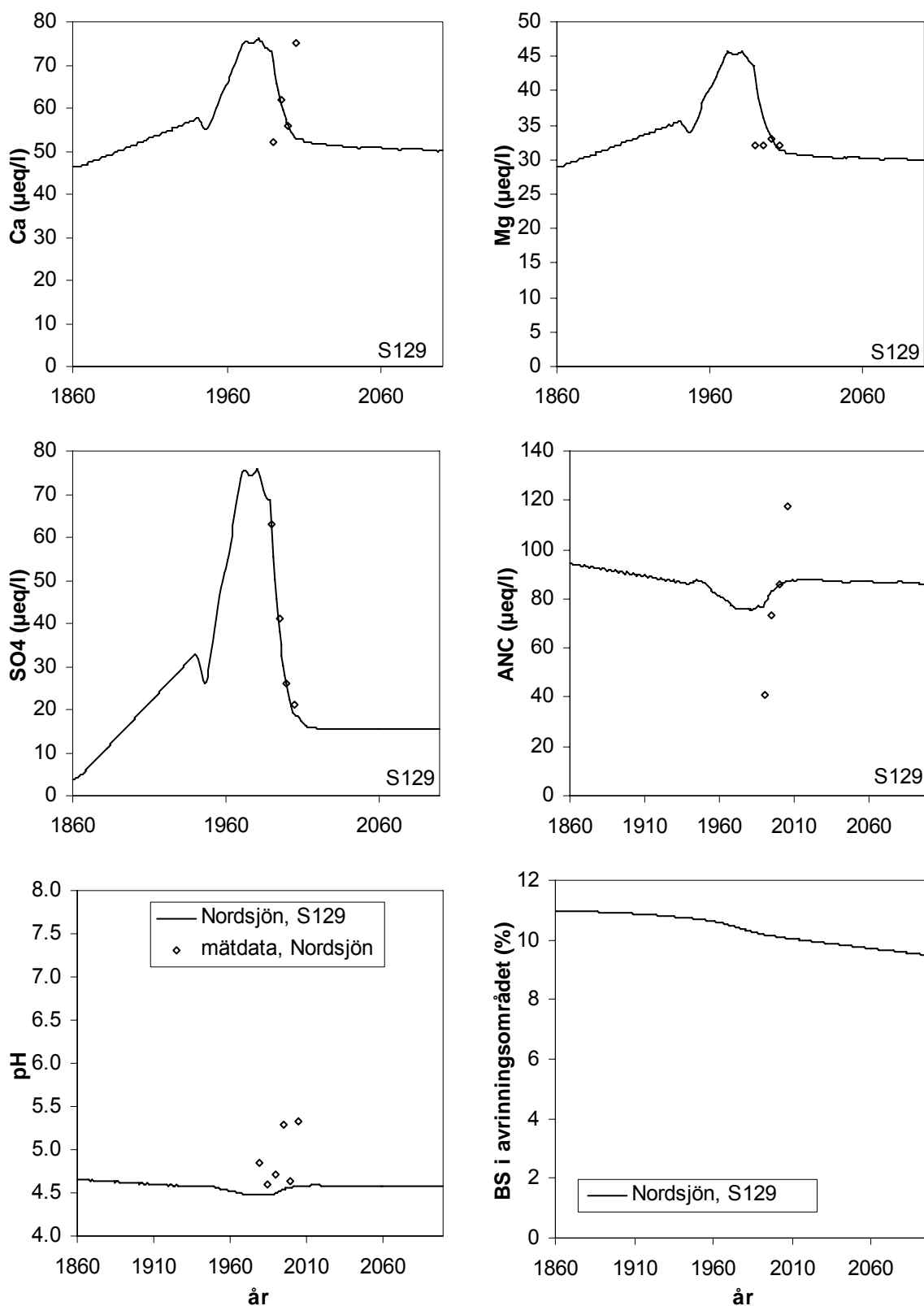
Figur C.26. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Översjön (6743970, 1314600).



Figur C.27. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Dammsjön (6770810, 1308470).

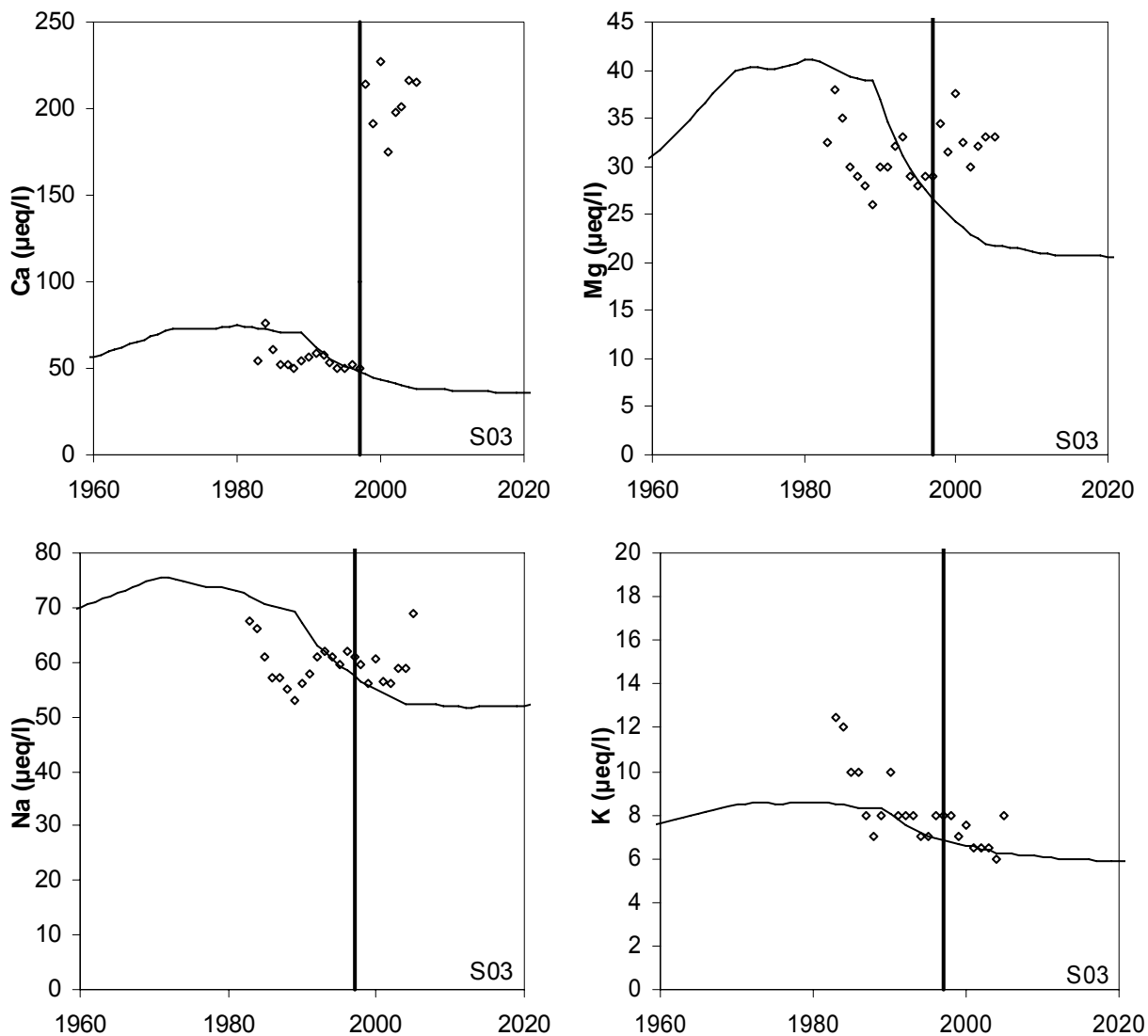


Figur C.28. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , ANC och pH i sjövattnet, modellresultat och mätvärden, samt basmättnadsgrad i avrinningsområdet för Nordsjön (6771560, 1308380).

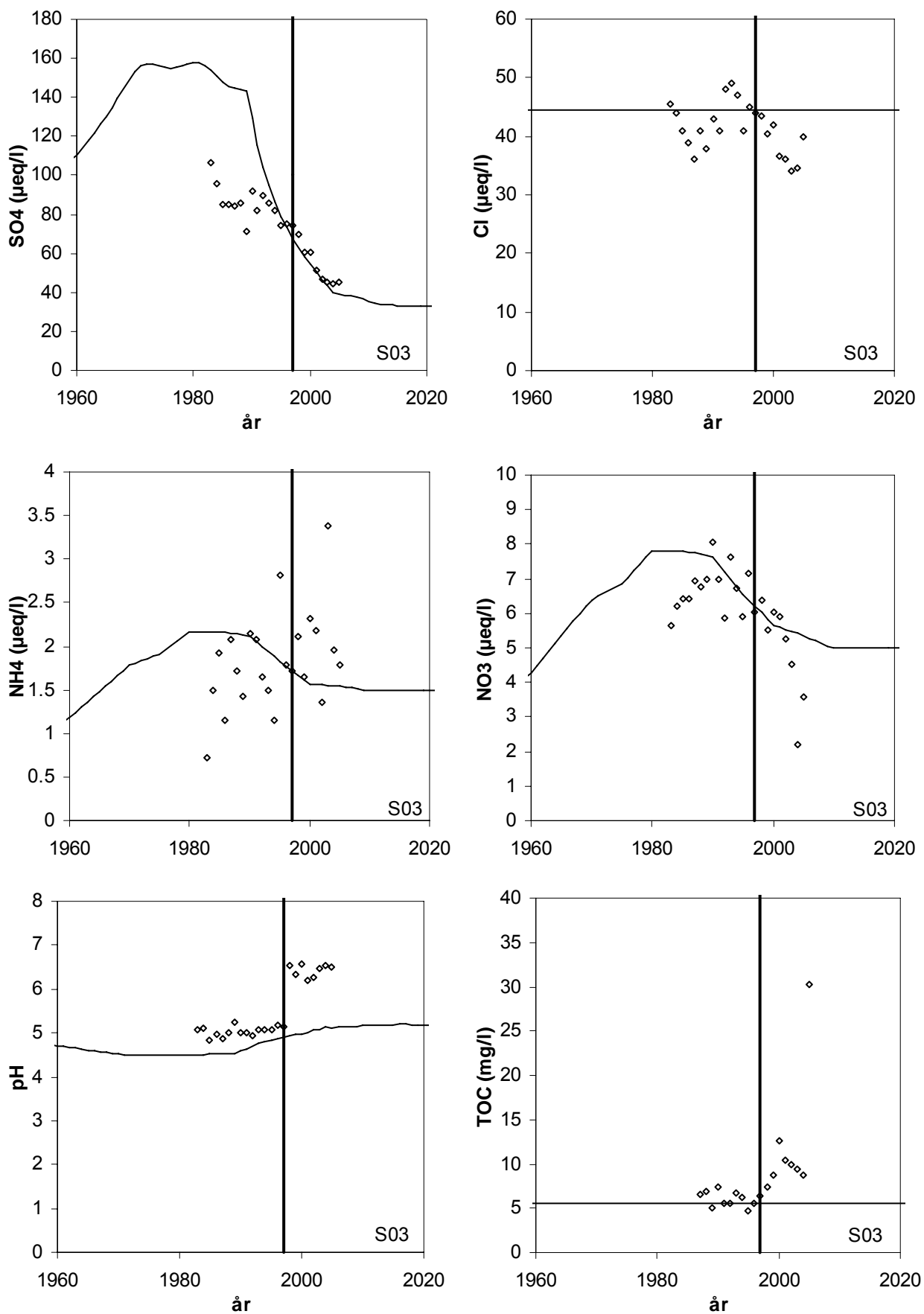


Bilaga D Kalkpåverkan på enskilda parametrar

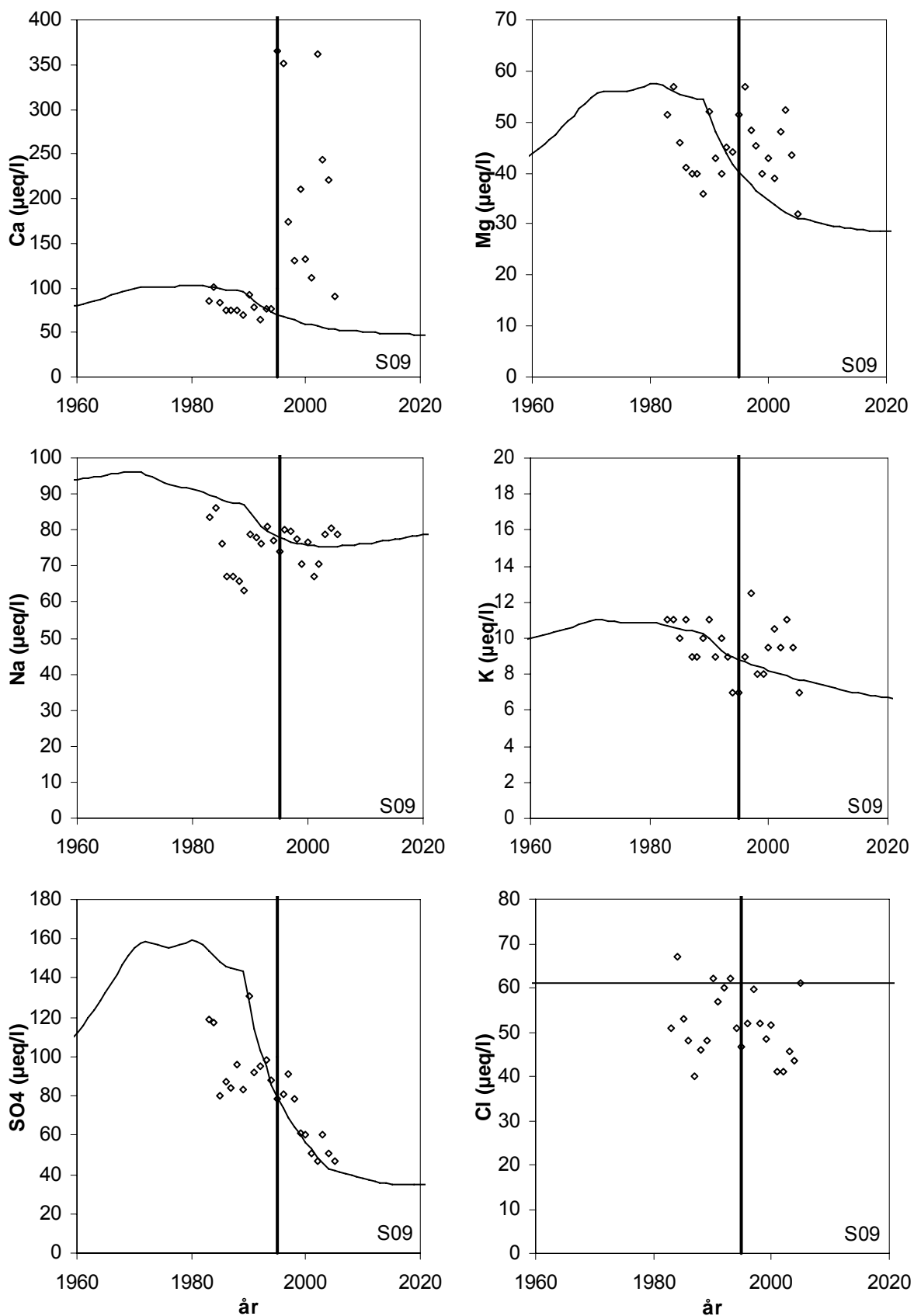
Figur D.1 Baskatjoner i Stor-En under åren 1960 till 2020. Det vertikala strecket markerar kalkstarten år 1997. Kalcium är tydligt påverkad av kalkningen, magnesium skulle möjligen kunna vara lite påverkad, de övriga verkar inte alls påverkade.



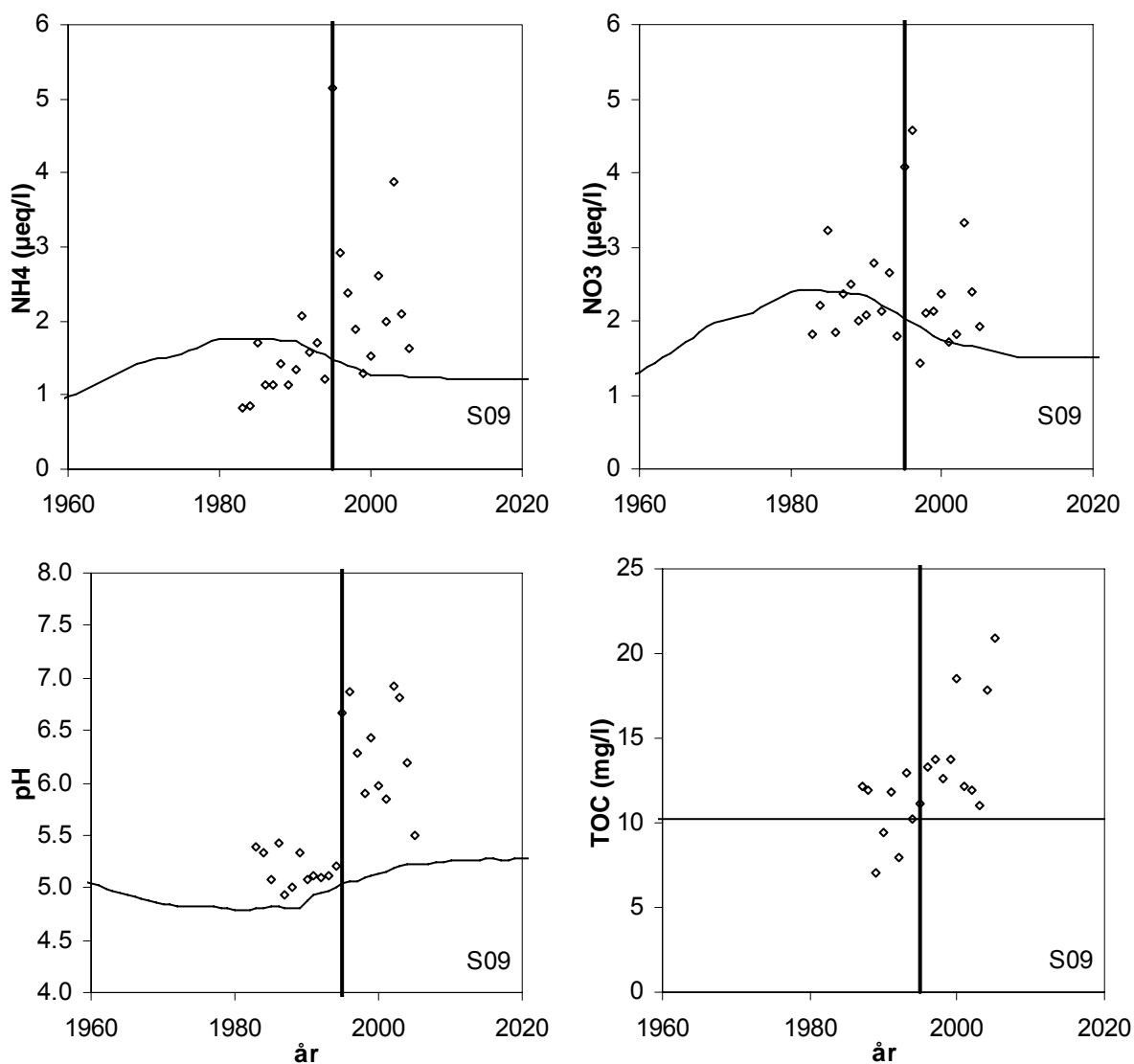
Figur D.2 Sulfat, klorid, ammonium, nitrat, pH och TOC i Stor-En under åren 1960 till 2020. Det vertikala strecket markerar kalkstarten år 1997. pH påverkas av kalkningen och TOC ökar åren efter kalkningen.



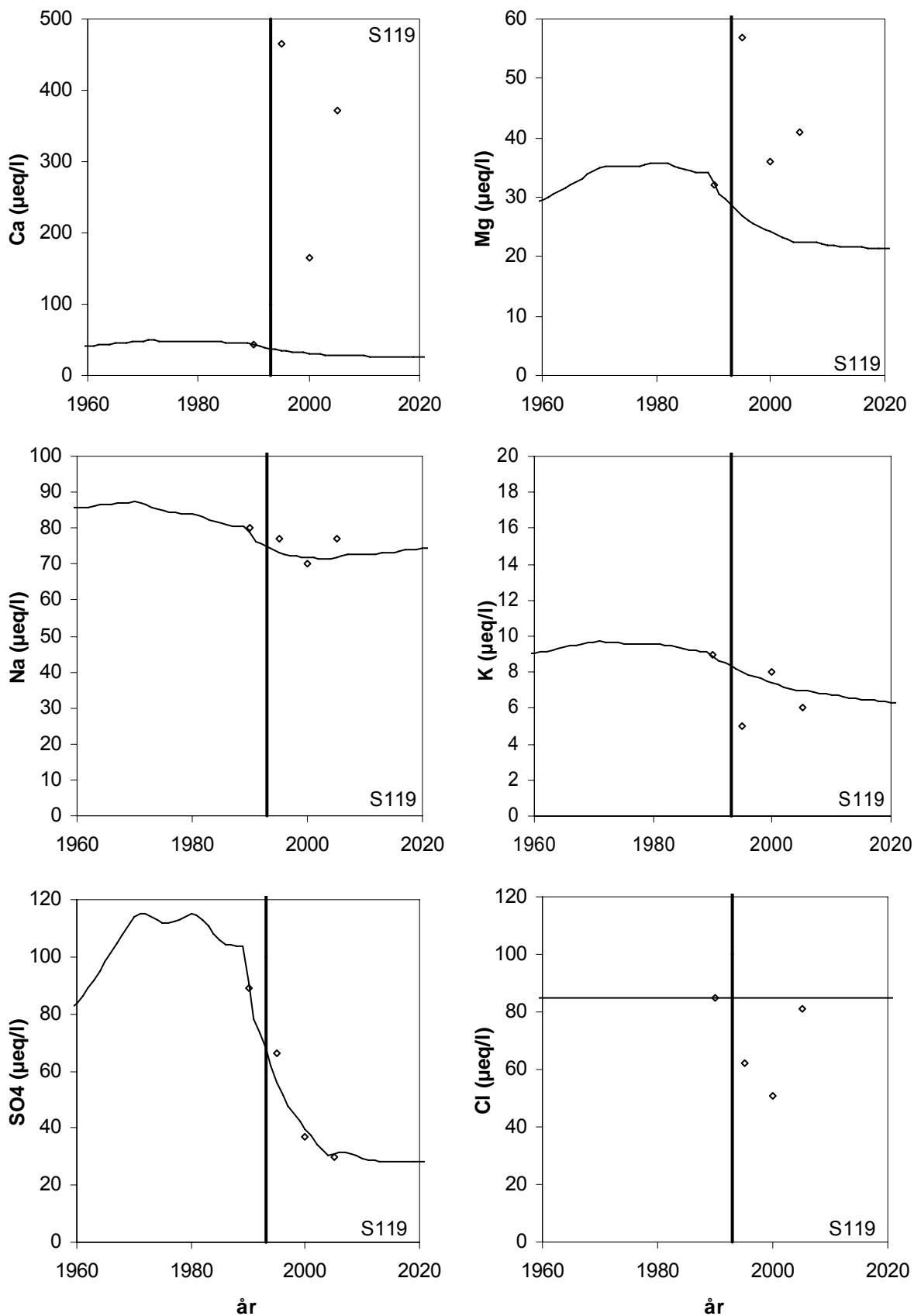
Figur D.3 Baskatjoner, sulfat och klorid i Vågsjön under åren 1960 till 2020. Det vertikala strecket markerar kalkstarten år 1995. Kalcium är tydligt påverkad av kalkningen, magnesium och kalium skulle möjligen kunna vara lite påverkade, de övriga verkar inte alls påverkade.



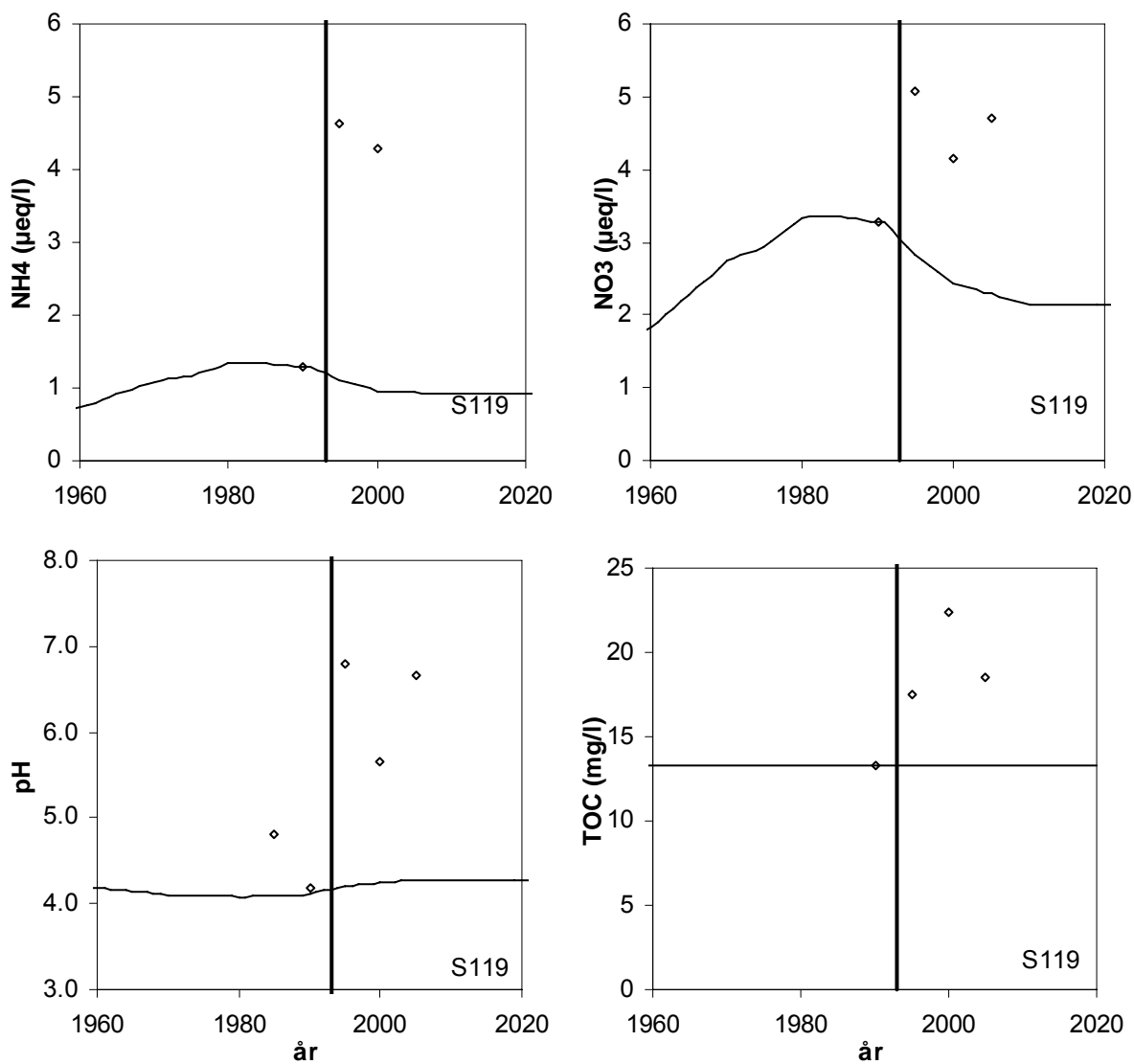
Figur D.4 Ammonium, nitrat, pH och TOC i Vågsjön under åren 1960 till 2020. Det vertikala strecket markerar kalkstarten år 1995. pH påverkas av kalkningen och TOC ökar åren efter kalkningen.



Figur D.5 Baskatjoner, sulfat och klorid i Dammtjärnet under åren 1960 till 2020. Det vertikala strecket markerar kalkstarten år 1993. Kalcium är tydligt påverkad av kalkningen, magnesium verkar påverkad och de övriga är troligen inte påverkade, även om det är svårt att säga med så få mätvärden.



Figur D.6 Ammonium, nitrat, pH och TOC i Dammtjärnet under åren 1960 till 2020. Det vertikala strecket markerar kalkstarten år 1993. Alla parametrarna ökar efter kalkningen.





Länsstyrelsen
Värmland

Länsstyrelsen i Värmlands län
Våxnäsgatan 5, 651 86 Karlstad
054-19 70 00
www.s.lst.se