

Korrigerering av vattenkemi för kalkningspåverkan

Val av referenser och
beräkning av osäkerheter



Korrigerering av vattenkemi för kalkningspåverkan

Val av referenser och beräkning av
osäkerheter

Jens Fölster, Stephan Köhler,
Claudia von Brömsen, Cecilia Akselsson,
Pernilla Rönnback

Institutionen för vatten och miljö, SLU
Box 7050
750 07 Uppsala
Tel. 018 – 67 31 10
<http://www.slu.se/vatten-miljo>

Omslagsfoto: Gåsgruvans kalkbrott. Foto: Fredrik Karlsson Sundell

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU
Uppsala, 2011-02-28

Förord

I denna rapport redovisas arbetet med en genomgång av olika metoder för att korrigera vattenkemi för kalkningspåverkan på ett stort datamaterial i både sjöar och vattendrag i olika rumslig skala. Arbetet har utmynnat i en rekommenderad metod både för beräkning och för val av referenser för indata till beräkningarna. Arbetet har också omfattat framtagning av verktyg för beräkningarna som ska göras tillgängliga för avnämare.

Projektet har finansierats av Naturvårdsverket enligt överenskommelse dnr. 235-4025-09 N1

Sammanställning och analys av vattenkemiska data från ett stort antal undersökningar har genomförts av Stephan Köhler. Cecilia Akselsson har gjort beräkningarna i PROFILE och analysen av resultaten från modellen. Claudia von Brömssen bidrog med statistisk analys och programmering av verktygen. Pernilla Rönback gjorde analysen av tidsseriedata. Jens Fölster slutligen ledde projektet, skrev rapporten och bidrog till utvecklingen av verktygen.

Johan Temnerud interngranskade rapporten och bidrog med värdefulla synpunkter.

Läsanvisning: Rapporten omfattar en betydande del med utvärdering av ett stort datamaterial. Om man bara är intresserad av det verktyget för bedömning av okalkad kemi och försurningspåverkan i kalkade vatten kan material och metoder samt största delen av resultatdelen hoppas över.

Innehåll

FÖRORD	3
INNEHÅLL	5
SAMMANFATTNING	7
ENGLISH SUMMARY	9
INLEDNING	11
Bakgrund	11
Försurningsbedömning av kalkade vatten	12
Erfarenheter från Målsjöinventeringen	15
Mål och syfte med denna studie	16
MATERIAL OCH METODER	17
Dataunderlag	17
Beräkningar	32
RESULTAT OCH DISKUSSION	33
Val av modell för beräkning av okalkad kemi	33
Val av referensvärde för Ca/Mg	44
Verktyg för uppskattning av osäkerheten	60
Tillämpning av verktygen på målsjöinventeringen	64
SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER	66
REFERENSER	68

Sammanfattning

Kalkning för att motverka försurning har under flera decennier varit en av Sveriges största miljövårdsinsatser. Då försurningstrycket har minskat, finns behov av att minska kalkningsinsatserna. Kalkade sjöar och vattendrag som tidigare varit försurade börjar nu återhämta sig. Kalkdoserna kan då minskas och i en del fall helt avslutas. I vissa fall kan också kalkningen ha startats på felaktiga grunder eftersom underlaget för beslut om att kalka ibland var bristfälligt. När kalkning avslutas ska det inte av misstag ske i vatten som fortfarande är försurade så att återvunna biologiska värden går förlorade. Det är därför viktigt att i varje enskilt fall kunna bedöma hur surhet och försurning skulle vara i ett kalkat vatten om kalkningen avslutades.

Den så kallade okalkade surheten och försurningen i kalkade vatten brukar i Sverige beräknas med hjälp av kvoten mellan icke-marint kalcium och magnesium, Ca^*/Mg^* , från närliggande okalkade referenssjöar. Metoden har använts i flera sammanhang och bedömts ge tillförlitliga resultat i regional skala, men för enskilda vatten är felet ofta stora. I utvärderingen av en stor inventering av alla kalkade så kallade målsjöar 2007 – 2008 poängterades vikten av att minska osäkerheten och att kunna bedöma storleken på osäkerheten vid beräkning av okalkad surhet och försurning för enskilda vatten.

I denna studie utvärderas den befintliga metoden för beräkning av okalkad kemi liksom ansatser till alternativa metoder. Vidare utvärderas variationen i tid och rum hos Ca/Mg i okalkade referenser i ett stort datamaterial med sjöar och vattendrag för att ge underlag till val av metod och beräkning av osäkerheten. Slutligen har verktyg tagits fram för beräkning av okalkad kemi, försurningspåverkan och osäkerheten.

Variation i rum och tid av Ca/Mg studerades i ett flertal olika dataset omfattande:

- Vattendragsnätverk med provtagning av alla bäckförgreningar i små skogsdominerade avrinningsområden med mellan 15 och 39 provplatser i varje område.
- Skogsvattendrag med provtagning mellan 2 och 3 platser längs samma vattendrag omfattande 47 provplatser.
- Målsjöundersökningens okalkade referenser utvalda av länsstyrelserna omfattande ca 1800 sjöar.
- Trendstationer i 73 sjöar och 67 vattendrag inom den nationella miljöövervakningen.

Den hittills använda metoden att beräkna okalkad kemi med den marinkorrigerade kvoten mellan kalcium och magnesium (Ca^*/Mg^*) jämfördes med motsvarande kvot utan marinkorrigerering (Ca/Mg). Det visade sig av Ca/Mg gav mindre fel i uppskattningen av okalkad kemi jämfört med Ca^*/Mg^* . Ca/Mg var också stabilare i tiden jämfört med Ca^*/Mg^* som också hade nackdelen att kunna ge negativa värden på beräknad Ca -halt. Alternativa metoder för att beräkna okalkad kemi ur omgivningsfaktorer och kemiska variabler som inte påverkas av kalkning prövades, men de gav inte bättre resultat än metoden med Ca/Mg . Möjligheten att beräkna Ca/Mg ur mineralsammansättningen i markemidata från miljöövervakningen i skogsmark (RIS-MI) prövades, men de gav stora fel

och en kraftig underskattning av Ca/Mg. Vi drog därför slutsatsen att metoden att beräkna okalkad kemi med Ca/Mg-kvoten från okalkade referenser var att föredra.

Beräkningen av okalkad kemi med Ca/Mg gav varierande resultat för de olika dataseten. För vattendragsnätverken Krycklan och Ottervattsbäcken i norra Sverige gav modellen tillförlitliga resultat med små fel. I de sydliga vattendragsnätverken gav modellen acceptabla resultat i tre av fyra fall, men först efter att avvikande värden rensats bort. Motiven för att utesluta provplatser var att de hade avvikande geologi i avrinningsområdet eller var misstänkt påverkade av okänd kalkning. Resultaten tyder på att man måste granska referenser noga för att kunna sortera bort sådana som inte är representativa för de kalkade vatten som ska bedömas. Den visar också att man måste vara vaksam på att även om modellen ger god prediktion i de flesta fall, kan den i enstaka fall ge stora fel.

Skogsvattendragen omfattar relativt små avrinningsområden som valts ut för att representera skogslandskapet och därför domineras av skog, myr och sjö i avrinningsområdet. För dessa vattendrag fungerade modellen väl, vilket är positivt eftersom den motsvarar vattendrag av samma karaktär och med samma fördelning över landet som många kalkade vatten.

Resultaten från målsjöarnas referenser visade på större fel om man inte kunde hitta uppströms liggande referenser som motsvarar minst 20 % av avrinningsområdet. Eftersom uppströms liggande sjöar ofta används som åtgärdssjöar, d.v.s. de kalkas för nedströms effekt på målområden, är man oftast hänvisad till närliggande referenser utanför avrinningsområdet.

Den rumsliga variationen ökar ofta med minskande storlek på avrinningsområdet, men för Ca/Mg var denna effekt liten. Det finns därför ingen anledning att utesluta referenser med små avrinningsområden, även om större avrinningsområden är att föredra.

En databas med referenssjöar för värden på Ca/Mg togs fram. Den bestod av 1622 okalkade referenser inom målsjöinventeringen som provtogs både hösten 2007 och våren 2008. Sjöar med stor variation i Ca/Mg (skillnaden mellan de två provtagningarna i Ca/Mg större än 1) och misstänkt kalkpåverkade sjöar (både $\text{Ca/Mg} > 3$ och $\text{pH} > 6,2$) hade då rensats ut ur datasetet. I första hand bör uppströms liggande referenser väljas. Om det saknas uppströms liggande referenser bör referensvärdet för Ca/Mg beräknas som medelvärdet av referenserna inom 20 km avstånd bland de referenser som ingår i databasen. Detta värde gav i regel mindre fel än om den referens som länsstyrelserna valt ut för varje sjö användes.

Två verktyg togs fram för beräkning av okalkad kemi och försurningspåverkan i kalkade vatten. Verktiget KALKREF tar fram medelvärde och standardavvikelse av Ca/Mg för referenser inom 20 km avstånd. Verktiget OKALK beräknar okalkad kemi, förbereder ett dataset för MAGIC_{bibliotek} och tar fram underlag för osäkerhetsbedömning med Monte-Carlo-simulering.

En tillämpning av verktygen på Målsjöinventeringen visade att 43 % av målsjöarna var försurade med högre sannolikhet än 80 %, medan 24 % hade lägre än 20 % sannolikhet för försurning. För 33 % av sjöarna låg sannolikheten för försurning mellan 20 % och 80 % vilket innebär att försurningsbedömningen är mycket osäker.

English summary

Liming to mitigate the effects of acidified waters has been a major part of Swedish environmental management during recent decades. Since acid deposition has now decreased, there is less of a need for liming. Limed lakes and streams that have been acidified are now recovering. Thus, liming can be reduced and in some cases even terminated. In some cases liming may have started for the wrong premises or due to poor information. When liming is cut back it is important to avoid accidental termination in waters that still are acidified as this could cause a loss of newly restored biological values. It is therefore important to assess how acidic and acidified a limed water should be without liming.

The so-called “non-limed” acidity and acidification in Swedish waters is usually calculated by use of the ratio of non-marine calcium and magnesium, Ca^*/Mg^* , from nearby non-limed reference lakes. The method is widely used and is considered to give reasonable results on a regional scale, but for single waters, the errors are sometimes large. The importance of reducing and quantifying the uncertainty in calculation of non-limed water chemistry was stressed in the evaluation of a large survey of limed lakes in 2007-2008

In this study we evaluated the present method for calculation of non-limed chemistry, as well as several alternative methods. Furthermore, the spatial and temporal variation of Ca/Mg was explored in a large dataset from lakes and streams so as to give a base for choosing a method and for calculation of uncertainty. Finally, tools were developed for calculation of non-limed water chemistry, acidification and uncertainty.

Temporal and spatial variation in Ca/Mg was studied in a range of datasets including:

- Stream networks sampled in all stream junctions within 6 small forest dominated catchments with between 15 and 39 sampling points within each catchment.
- Forest streams with 2 to 3 sampling points along each stream comprising 47 sampling points.
- About 1800 non-limed reference lakes sampled 2007 – 2008 in the national survey of limed lakes.
- Time series lakes ($n = 73$) and streams ($n = 67$) within the national monitoring program.

The commonly used method for calculation of non-limed chemistry by using the ratio between non-marine calcium and magnesium (Ca^*/Mg^*), was compared with the corresponding ratio of total concentrations (Ca/Mg). Using Ca/Mg was shown to give smaller errors in estimated non-limed Ca-concentrations compared to Ca^*/Mg^* . Ca/Mg was also more stable over time compared to Ca^*/Mg^* , which also had a drawback of sometimes giving negative concentrations. Alternative methods to calculate non-limed Ca were tested but did not give better results than Ca/Mg . Calculating Ca/Mg using soil chemical composition data from the national forest soil inventory was tested, but it gave large systematic and random errors. We concluded that the method using Ca/Mg to calculate non-limed water chemistry was preferred.

Calculation of non-limed chemistry with Ca/Mg gave different results with the different datasets. For the stream networks in Krycklan and Ottervattsbäcken the model gave relia-

ble results with small errors. In southern catchments the model gave acceptable results in three out of four catchments, but only after excluding outliers representing diverging geology or suspected liming. The results indicated that references have to be checked and those not representative for limed acidified lakes should be excluded. It also indicated that even if the model gives reliable results in most cases, large errors might occur in single cases.

The dataset with forest streams represents relatively small catchments selected to be representative of the forested landscape, hence forests, mire and lakes are the dominant land cover in these catchments. For those streams, the model worked gave reliable results, which was positive, since they represent the same character and spatial distribution as many limed waters.

The results from the non-limed reference lakes showed larger errors if a reference not could be found with more than 20% overlap between the catchments. Since upstream lakes are often limed for downstream effect, references are usually outside the catchment of the limed lakes.

The spatial variation of water chemistry often increases with decreasing catchment area, but for Ca/Mg, this effect was small. Hence, there is no reason for excluding references with small catchments, although larger catchments are preferred.

A database of reference lakes with values for Ca/Mg was created. It consisted of 1622 non-limed reference lakes from the national survey of limed lakes, sampled autumn 2007 and spring 2008. Lakes with a difference larger than 1 in Ca/Mg between the two sampling dates were excluded as well as lakes with both a Ca/Mg > 3 and a pH > 6,2 units. For calculation of non-limed chemistry, an upstream reference is preferred. Otherwise an average of Ca/Mg in the references within 20 km is recommended. This value gave generally smaller errors compared to the references subjectively selected for each lake by the local counties.

Two tools were developed for calculation of non-limed chemistry and acidification in limed waters. The tool KALKREF calculates mean and standard deviation of Ca/Mg for references within 20 km distance. The tool OKALK calculates non-limed chemistry, prepares a dataset for MAGIC_{bibliotek} (a tool for assessment of acidification) and prepares data for calculation of uncertainty using a Monte Carlo simulation.

An application of the tools to the national survey of limed lakes showed that 43 % of the lakes were acidified with a probability by 80 % or more, while 24 % had a probability of less than 20 % of being acidified. For 33 % of the lakes the probability for acidification was between 20 % and 80 %, which means that the assessment of acidification is very uncertain.

Inledning

Bakgrund

Försurningen har varit ett av de största miljöproblemen i Sverige i flera decennier. Efter att problemen upptäcktes i slutet av 1960-talet genomfördes ganska snart till åtgärder inom Sverige för att minska de utsläpp av försurande ämnen, främst svavel, som orsakar försurningen. Det ledde till något minskade nedfall, men det stod snart klart att det inte var tillräckligt eftersom huvuddelen av nedfallet kommer från utsläpp utanför Sveriges gränser. Kalkning sågs då som ett sätt att minska de skadliga effekterna av försurning på vattenlevande organismer. Efter en försöksverksamhet på några år startade Naturvårdsverket 1982 den storskaliga verksamheten som sedan dess varit en av de största miljövårdsåtgärderna i Sverige (Naturvårdsverket, 2010). Kalkningen har bidragit till att bevara och återställa värdefulla biologiska värden i försurade vatten. Mellan 1983 och 2005 satsades 3,8 miljarder av statliga på kalkningsverksamheten och idag omfattar det statliga anslaget till kalkningsverksamheten 208 miljoner årligen (Naturvårdsverket, 2009). Vid 2005 kalkades 3 284 så kallade målsjöar inom kalkningen d.v.s. de hade uppsatta mål för kalkningsverksamhet. Därutöver kalkades 3 835 så kallade åtgärdssjöar enbart för nedströms effekt. Kalkningen av vattendrag omfattade 12 420 km uppdelade på ca 1 500 målvattendrag.

Från början riktades kalkningsinsatserna mot södra Sverige där problemen var störst, men i början 1990-talet kom verksamheten att utvidgas även till norra Sverige motiverat av bl. a. låga uppmätta pH-värden. Samtidigt hade man inom forskningen börjat visa på att många vatten i skogslandskapet är naturligt sura (Laudon m.fl., 2001). Kalkningen i Norrland kom därför att ifrågasättas. Ett politiskt beslut ledde till en mycket snabb utbyggnad av kalkningen i Norrland och ofta var underlagen för bedömningen av kalkningsbehoven bristfälliga (Lundqvist, 2003).

Under 1980-talet genomfördes åtgärder för att minska utsläppen av försurande ämnen i Västeuropa. De politiska förändringarna i Östeuropa kring 1990 ledde till stora utsläppsminskningar från den regionen. Idag är nedfallet av försurande ämnen bara 10 % av vad det var 1970 (Naturvårdsverket, 2010) och andelen försurade sjöar har mer än halverats sedan 1980-talet (Naturvårdsverket, 2007a). Mot bakgrund av den minskade försurningen och att en del av kalkningen startade på lösa grunder är det uppenbart att kalkningen kan minskas. Samtidigt är det viktigt att inte avsluta kalkningen i vatten som fortfarande är försurade vilket skulle kunna leda till att de värden som kalkningen bidragit till att bevara går till spillo. Det är därför avgörande att kunna bedöma vilket tillstånd ett vatten skulle ha om man slutade kalka, både med avseende på surhet och försurningspåverkan.

Försurningsbedömning av kalkade vatten

Statliga bidrag till kalkning ges bara för vatten som är försurade. Enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder definieras ett vatten som försurat om pH har förändrats mer än 0,4 enheter sedan förindustriell tid (Naturvårdsverket, 2007b; Fölster m.fl., 2007). Det förindustriella tillståndet beräknas med en geokemisk dynamisk modell – MAGIC (Cosby m.fl.; 2001, Moldan m.fl., 2004). För vatten där underlag för modellen saknas kan en bedömning göras med verktyget MAGIC_{bibliotek} som bedömer vattnet från ett liknande vatten som modellerats med MAGIC (<http://www.ivl.se/magicbibliotek>). Indata till det verktyget är bl. a. pH, Ca och Mg. För kalkade vatten måste vattenkemin först korrigeras för kalkningspåverkan för att få reda på hur surt och försurat vattnet skulle vara om det inte kalkades. Man antar då att kalkningen påverkar vattenkemin genom att tillföra CaCO₃. Den okalkade Ca-halten beräknas med kvoten mellan Ca och Mg (Ca/Mg) enligt ekvation 1:

$$Ca_{okalk} = Mg \left(\frac{Ca}{Mg} \right)_{ref} \quad (mekv/l) \quad (ekv. 1)$$

Det har visat sig att Mg-halten för vissa kalkningsmedel är så hög att man måste korrigera även för Mg-påverkan från kalkningen. Den beräkningen görs enligt ekvationerna 5 till 7 i figur 1. När de okalkade koncentrationerna av Ca och Mg beräknats kan de okalkade värdena för alkalinitet och ANC (*Acid Neutralizing Capacity*) beräknas enligt ekvationerna 8 och 9 i figur 1. ANC beräknas enligt (ekv 2):

$$ANC = Ca + Mg + Na + K - SO_4 - Cl - NO_3 \quad (mekv/l) \quad (ekv. 2)$$

Det okalkade pH-värdet kan slutligen beräknas ur ANC_{okalk} och halten organiskt kol (TOC) med en jämviktskemisk modell (Hruska m.fl., 2003).

I tillämpningen av metoden i Sverige har hittills beräkningarna gjorts med kvoten av de icke-marina andelarna av Ca och Mg som betecknas Ca* respektive Mg*. Icke marina halter beräknas ur Cl-halten enligt ekvationerna 2 och 3 (Umweltbudesamt, 1996):

$$Ca^* = Ca - 0,037 \cdot Cl \quad (mekv/l) \quad (ekv. 3)$$

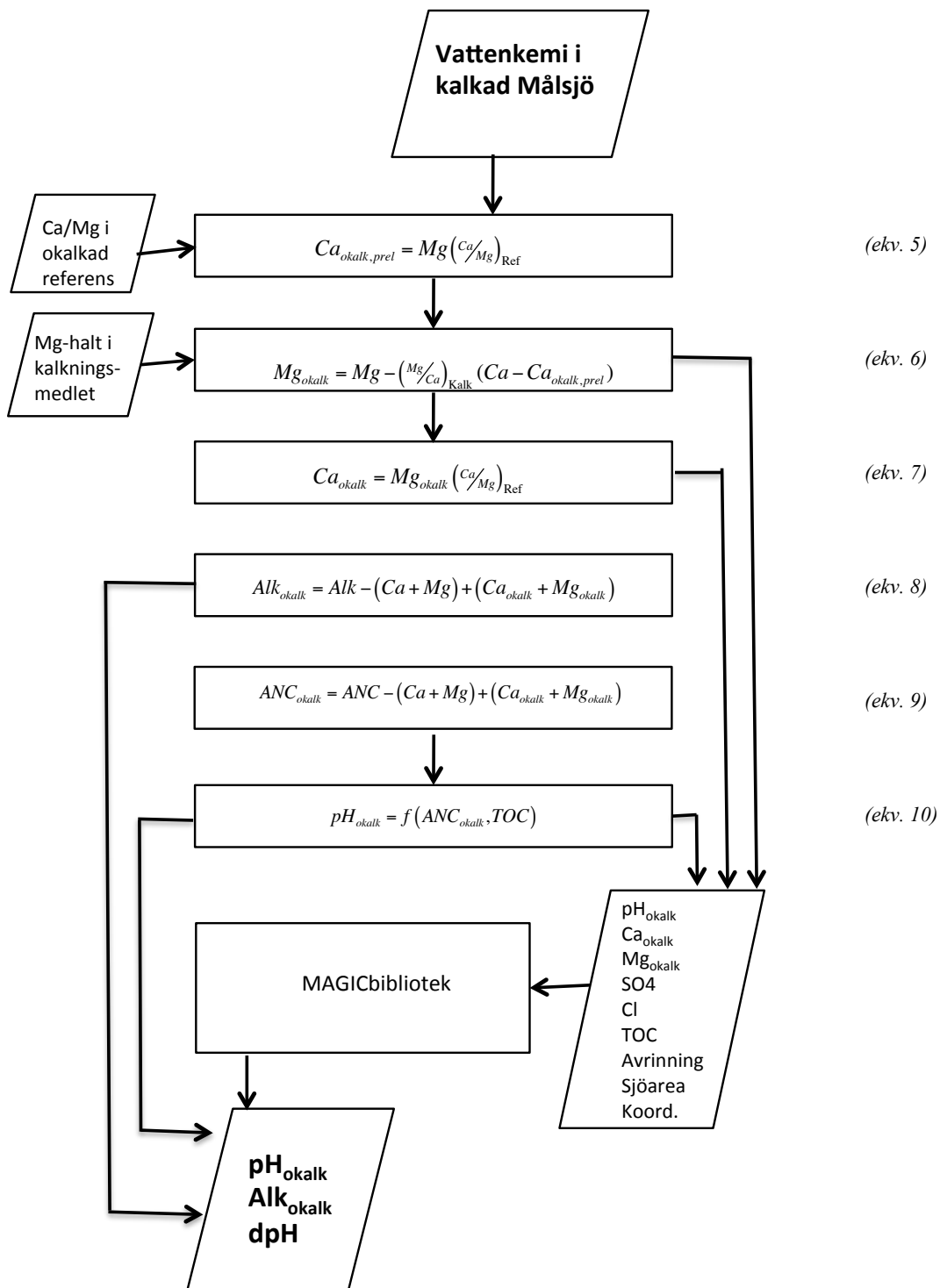
$$Mg^* = Ca - 0,198 \cdot Cl \quad (mekv/l) \quad (ekv. 4)$$

Anledningen till att man använt den icke-marina kvoten är att man tidigare använde medelvärden för större regioner där påverkan av havssalter kunde variera inom regionerna. Tanken bakom metoden är att om man räknar bort påverkan av havssalt kommer Ca*/Mg* att bestämmas av markens mineralsammansättning vilken antas ha en liten variation på kortare avstånd.

Nästan alltid saknas data med Ca, Mg och Cl från provtagning före kalkning och man är hänvisad till att skatta värdet på Ca*/Mg*. Metoden att korrigera vattenkemin för kalkning med Ca*/Mg från okalkade referenser har använts för att beräkna andelen försurade sjöar i Sverige och överskridande av kritisk belastning utifrån Riksinventeringarna av sjöar (t.ex. Wilander m.fl., 2003). Värdet på Ca*/Mg* har då tagits som medianvärdet av kvoterna för okalkade sjöar inom en ruta eller medelvärde av närliggande sjöar (Göransson m.fl., 2006).

Metoden har visats ge pålitliga resultat för bedömning av populationen sjöar i Sverige, men alltför osäker för enskilda vatten. I ett arbete från 2005 gjordes ett försök att förbättra beräkningarna för enskilda objekt (Fölster och Wilander, 2005). Det konstaterades då att referensunderlaget som då fanns tillgängligt var bristfälligt. Det utgjordes av okalkade referenser från Riksinventeringarna. Antalet referenser i närheten av de kalkade sjöarna var för få för att ge en tillräckligt god uppskattning av Ca^*/Mg^* . Dessutom var uppgifterna om kalkning och annan påverkan osäker så att det var svårt att säkert bedöma vilka sjöar som kunde klassas som referenser för de kalkade sjöarna med avseende på Ca^*/Mg^* .

I Norge använder man kvoten Ca/Mg utan korrigerig för havssalter för att beräkna okalkad kemi (Hindar och Larsen, 2005). Påverkan av havssalter är här ofta så stor att korrigeringen leder till negativa halter av havssaltkorrigerad Mg (Mg^*). En utvärdering av vilken av metoderna, med och utan havssaltskorrigerig, som ger bäst skattning av den okalkade Ca -halten i svenska förhållanden har hittills inte gjorts.

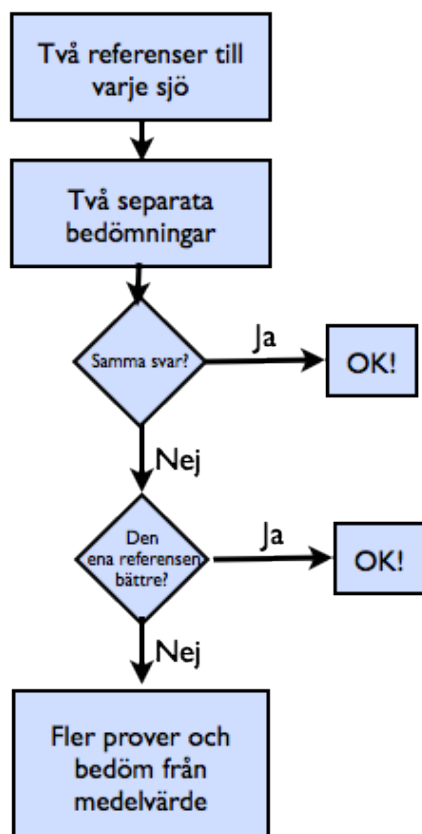


Figur 1. Flödesschema för beräkning av okalkad kemi och försurningspåverkan med ett referensvärde på Ca/Mg och magnesiumhalten i kalkningsmedlet.

Erfarenheter från Målsjöinventeringen

Enligt utvärderingen av Riksinventeringen 2005 skulle bara 20 % av de kalkade sjöarna vara försurade om de slutade kalkas. Beräkningarna innehöll stora osäkerheter, bl.a. framhölls det bristfälliga referensunderlaget för Ca^*/Mg^* (Wilander och Fölster, 2007). Dessutom saknades uppgifter om kalkningsmedel vilket gjorde att man inte kunde göra en korrekt bedömning av Mg-tillskottet från kalkningen. Även om beräkningen innehöll stora osäkerheter var det en tydlig indikation på att kalkningens omfattning borde minska. Naturvårdsverket lät därför genomföra en provtagning av samtliga målsjöar hösten 2007 och våren 2008 (Naturvårdsverket, 2011). Undersökningen omfattade även ca 1800 okalkade referenssjöar. Kvoten Ca^*/Mg^* från referenserna skulle användas för att beräkna okalkad kemi för målsjöarna för att sedan kunna göra försurningsbedömningar. Referenserna valdes ut av länsstyrelserna så att varje målsjö skulle ha två referenssjöar. Referenserna skulle vara opåverkade av kalkning och annan direkt påverkan och vara representativ för de kalkade sjöarna. En del referenssjöar kunde tjäna som referens åt flera målsjöar och för en del målsjöar gick det inte att hitta några referenser. Därför stannade antalet referenser på 1800. I utvärderingen var det tänkt att för varje målsjö skulle två alternativa beräkningar av okalkad kemi och försurningspåverkan göras utifrån de Ca^*/Mg^* från de två referenserna (figur 2). Om de två referenserna gav samma bedömning eller om den ena referensen genom expertbedömning kunde anses mera pålitlig, kunde bedömningen ses som pålitlig. Annars skulle ett bättre dataunderlag samlas in. Uppgifter om kalkning samlades in för hela landet där mängd, typ av kalk och koordinat samlades in för varje kalkningsinsats de senaste tre åren. Det gick därigenom att korrigera för Mg-tillskottet från kalkningen på ett korrekt sätt, vilket inte varit möjligt i tidigare utvärderingar av sjöinventeringar.

Resultaten från målsjöundersökningen bekräftade att en stor del av kalkningen kan avslutas, men bara i mindre än hälften av fallen (Naturvårdsverket, 2011). Utvärderingen visade på vikten av bra referenser för Ca^*/Mg^* och tillgängliga uppgifter om kalkningen. I samband med utvärderingen av målsjöundersökningen utvecklades även bedömningsverktyget MAGIC_{bibliotek} bl. a. genom att cirka 1000 av de okalkade referenserna modellerades med MAGIC och lades in i biblioteket.



Figur 2. Schema för bedömning av försurningspåverkan med separata bedömningar med Ca/Mg från två referenser.

Målsjöundersökningen kunde i en del fall ge säkra svar på om kalkningen skulle fortsätta eller avslutas, men i alltför många fall var osäkerheten så stor att underlaget inte kunde utgöra en säker grund för beslut om fortsatt kalkning. Även om båda referenserna gav samma svar med avseende på försurning var osäkerheten ibland så stor att resultatet lika gärna kunde bero på slumpen. Det var också problem med att många sjöar på Västkusten inte kunde bedömas eftersom korrigeringen för havssalt gav negativa halter av Mg*. Erfarenheterna visade på behovet av att ytterligare utveckla metoden för beräkning av okalkad kemi och att beräkna osäkerheten i bedömningen så att man i enskilda fall kan avgöra om försurningsbedömningen är tillförlitlig eller om man måste samla in mer data.

Mål och syfte med denna studie

Syftet med denna studie är att förbättra beräkningen av okalkad kemi för kalkade vatten och att beräkna osäkerheten i okalkad kemi och försurningsbedömning så att resultaten från vattenkemiska undersökningar kan användas som underlag för beslut om avslutad kalkning i enskilda fall.

Arbetet omfattar att ta fram en bättre modell för korrigerig av okalkad kemi och att testa modellen på ett stort och nytt datamaterial som inte fanns tillgängligt vid den förra utvärderingen av modellen med Ca*/Mg* (Fölster och Wilander, 2005).

Vidare ska metoder och verktyg tas fram för att beräkna förväntat värde och osäkerhet för okalkad kemi och försurningspåverkan i kalkade sjöar och vattendrag.

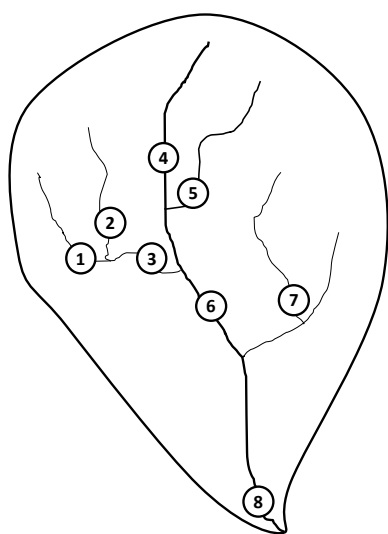
Material och metoder

Dataunderlag

I studien användes ett flertal olika typer av data:

- Vattendragsnätverk med provtagning av alla bäckförgreningar i små avrinningsområden med mellan 15 och 39 provplatser i varje område.
- Skogsvattendrag med provtagning mellan 2 och 3 provplatser längs samma vattendrag.
- Målsjöundersökningens okalkade referenser.
- Trendstationer i sjöar och vattendrag

I Vattendragsnätverken, Skogsvattendragen och ett urval av målsjöundersökningens referenser studerades sambandet av vattenkemi mellan uppströms och nedströms liggande provplatser. De uppströms liggande stationerna användes då som referens för en nedströms liggande station. För Vattendragsnätverken kunde varje provplats ingå i flera par av uppströms/nedströms liggande provplatser (figur 3).



Möjliga kombinationer
Uppströms-Nedströms

1-3
2-3
1-6
2-6
3-6
4-6
5-6
1-8
2-8
3-8
4-8
5-8
6-8
7-8

Figur 3. Hypotetiskt avrinningsområde med 8 olika provplatser som kan användas att bilda 14 olika par av prover uppströms och nerströms.

Huvuddelen av målsjöundersökningens okalkade referenser användes för att studera sambandet av vattenkemi mellan närliggande sjöar som inte låg uppströms/nedströms varandra. Trendstationerna användes för att studera variationen av Ca^*/Mg^* och Ca/Mg i tiden. Nedan följer en beskrivning av de enskilda dataseten.

TRIANGELDIAGRAM

Triangelndiagram som beskriver det relativa bidraget av koncentrationerna av olika element till hela vattenprovet. Denna typ av diagram ger ett mått på spridningen av variationen av huvudelementen och på så vis en snabb översikt över den kemiska variabiliteten. Axeln längst ner karakteriserar andel positiv laddningsbidrag till hela positiva laddningen av kalcium $[Ca/(Ca+Mg+Na+K)]$, den som löper från vänster hörn upp till mitten andelen magnesium $[Mg/(Ca+Mg+Na+K)]$ och den som löper ner från mitten till höger hörn andel av summan kalium och natrium $[(K+Na)/(Ca+Mg+Na+K)]$ jämfört med hela katjonladdningen. Ett exempel på ett triangelndiagram är figur 5. Motsvarande diagram kan även göras för anjonerna (t ex figur 5).

Vattendragsnätverk

KRYCKLAN

Krycklans avrinningsområde i Västerbotten är föremål för en mycket omfattande forskningsverksamhet (figur 4, Buffam m.fl., 2007). I denna studie har vi använt vattenkemin från 2003 – 2006 i 15 provplatser med avrinningsområden mellan 0,03 och 67,8 km² (tabell 1). Denna dataserie innehåller data från områden med stora variationer i markanvändning, provtagningar från både hög- och lågflödesperioder och områden av varierande storlek. Varje provpunkt har provtagits cirka 100 gånger. Provplatserna kunde kombineras till 14 unika par av uppströms/nedströms liggande stationer (tabell 2).

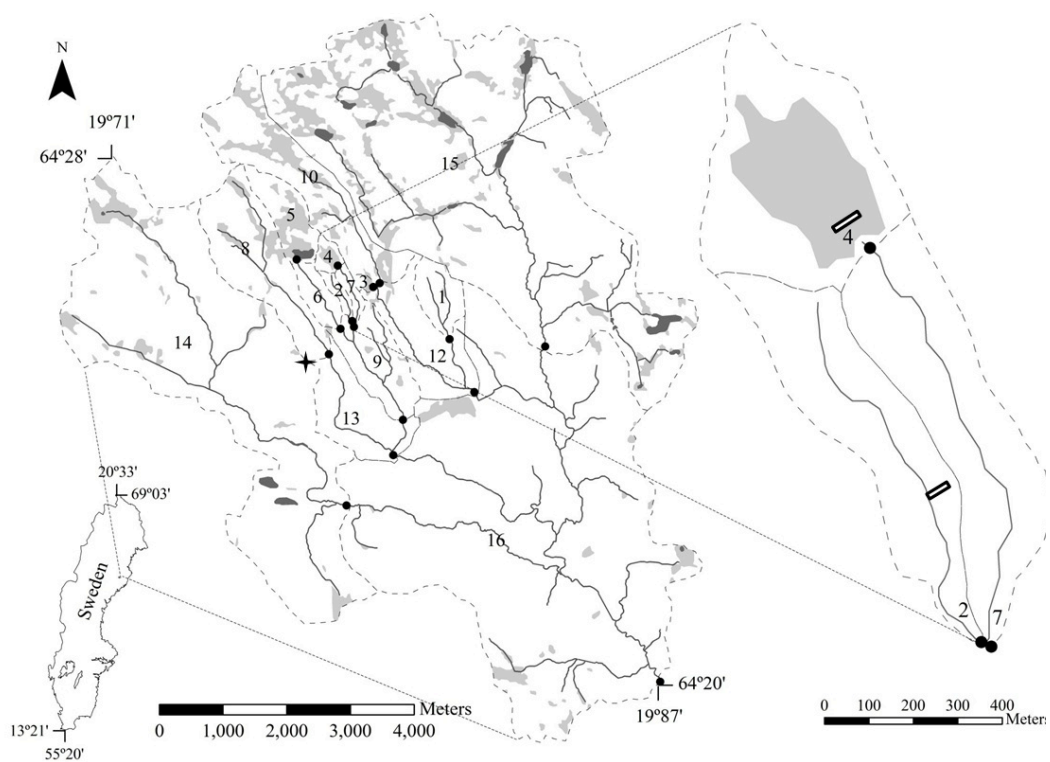
Data omfattar 1468 vattenkemiska mätningar där förhållandet mellan katjonerna visade på en liten spridning med några få undantag (figur 5).

Tabell 1. Beskrivning av data från Krycklan.

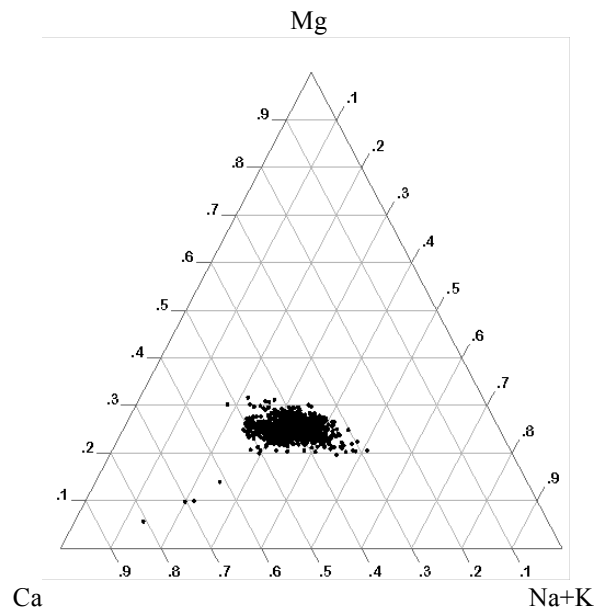
Antal provplatser	15	
Antal par av provplatser	14	
Antal prov per par	93 - 110	
Antal prover	1468	
	Nedre gräns	Övre gräns
Storlek av avrinningsområdet [km ²]	0.03	67.8
Flödessituation vid provtagning [mm]	0.1	7
Tidsperiod	2003	2006

Tabell 2. Par av uppströms-nedströms provplatser i data från Krycklan. Uppströms provplatser användes som referens för nedströms provplatser.

Nedströms provplats	Uppströms provplats	Antal mätvärden
16	15	109
16	14	109
16	13	109
16	12	107
13	9	97
13	8	110
12	10	107
12	3	93
12	1	107
9	7	97
9	6	97
7	4	109
7	2	108
6	5	109



Figur 4. Karta över Krycklans avrinningsområde med provplatserna markerade.



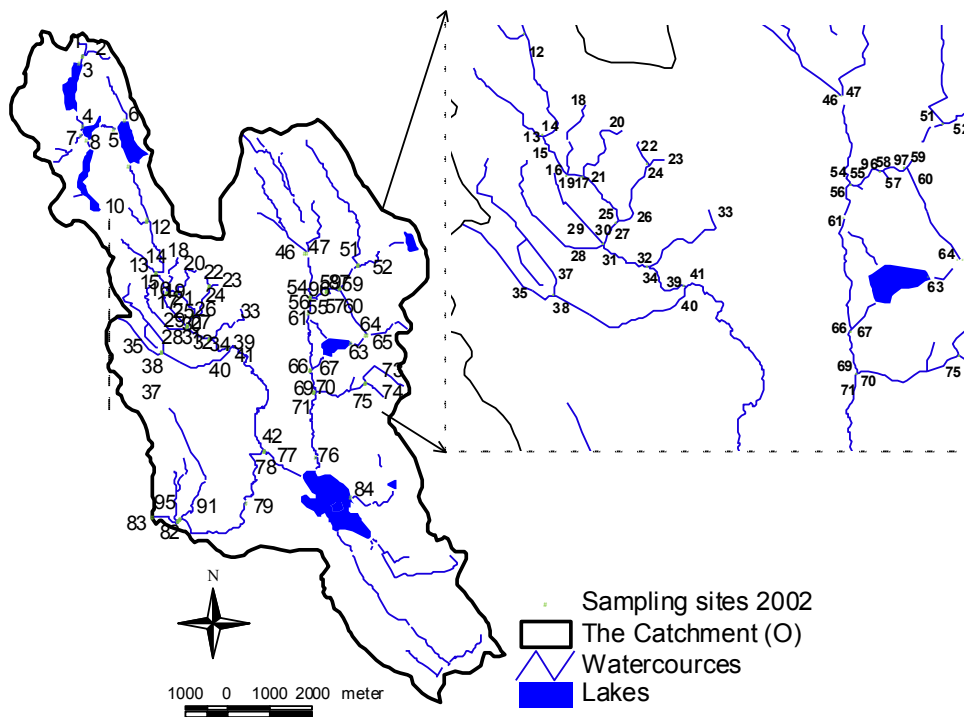
Figur 5. Triangeldiagram som karakteriserar den vattenkemiska variationen av katjoniska huvudelement (Ca, Mg, Na och K) inom Krycklan. Axeln längst ner karakteriserar andel positiv laddningsbidrag till hela positiva laddningen av kalcium [$\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})$], den som löper från vänster hörn upp till mitten andelen magnesium [$\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})$] och den som löper ner från mitten till höger hörn andel av summan kalium och natrium [$(\text{Na}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})$] jämfört med hela katjonladdningen.

OTTERVATTSBÄCKEN

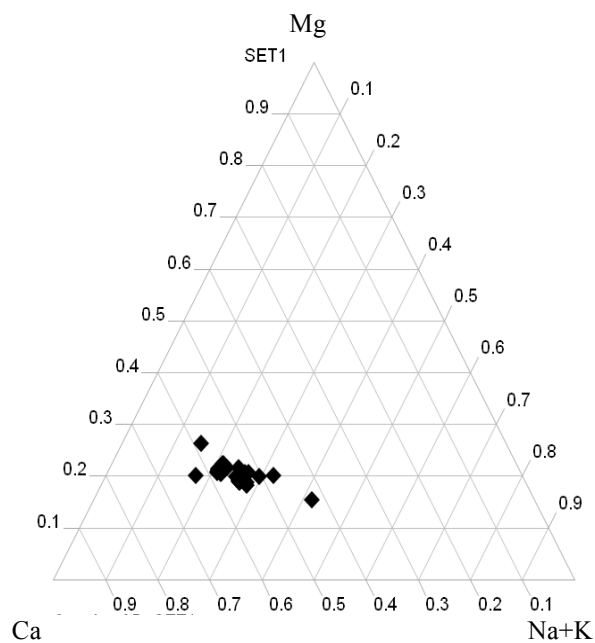
Materialet från Ottervattnsbäcken omfattar en synoptisk provtagning från augusti 2002 vid lågflöde i bäckar med avrinningsområden mellan 0,6 och 77 km² (tabell 3, figur 6) (Temnerud m.fl., 2007). Provtagningen omfattade 39 provplatser vilka kunde kombineras till 29 par av uppströms/nedströms liggande stationer. Triangeldiagrammen tyder på relativ homogena geokemiska betingelser.

Tabell 3. Beskrivning av data från Ottervattnsbäcken.

Antal provplatser	39
Antal par av provplatser	29
Antal prov per par	1
Storlek av avrinningsområde [km ²]	0,6 – 77 km ²



Figur 6: Provtagningsplatser i Ottervatnsbäcken. Bild till höger är en förstoring av inramad del (Temnerud m.fl., 2007).



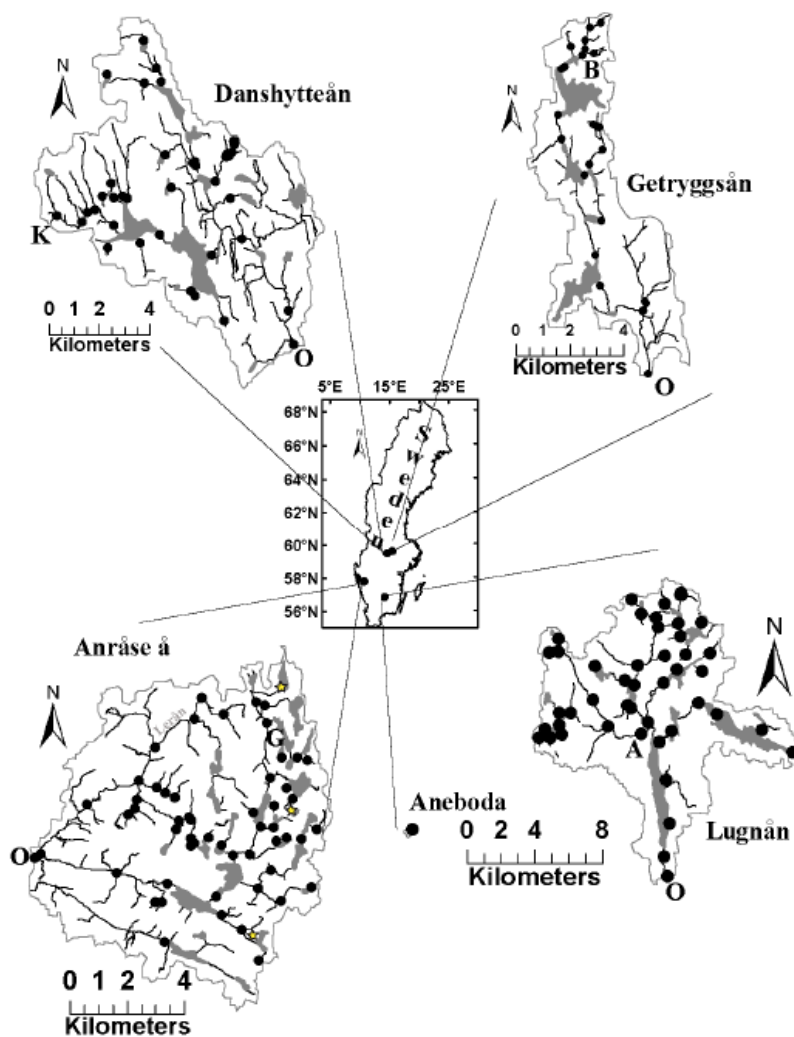
Figur 7. Triangeldiagram som karakteriserar den vattenkemiska variationen av katjoniska huvudelement (Ca, Mg, Na och K) inom Ottervatnsbäcken som ligger inom Öreälvens avrinningsområde.

FYRA AVRINNINGSOMRÅDEN I SÖDRA OCH MELLERSTA SVERIGE

Synoptiska provtagningar genomfördes hösten 2007 och våren 2008 i fyra avrinningsområden i södra Sverige (tabell 4, figur 8) (Temnerud m.fl., 2009). I denna studie användes data från 2008 då de vattenkemiska analyserna var mer konsistenta.

Tabell 4. Uppgifter om provplatser i fyra avrinningsområden i södra Sverige med synoptisk provtagning våren 2008.

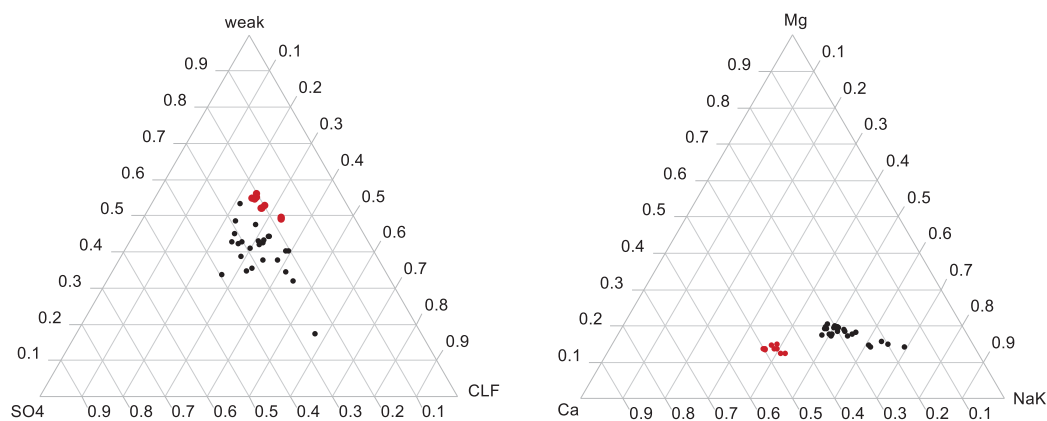
Område	Antal provplatser	Antal par	Avrinningsområdenas storlek km ²
Getryggsån	24	21	0,06 - 36
Danshytteån	35	91	0,03 - 80
Anråse	16	75	0,03 - 86
Lugnån	12	8	0,12 - 127



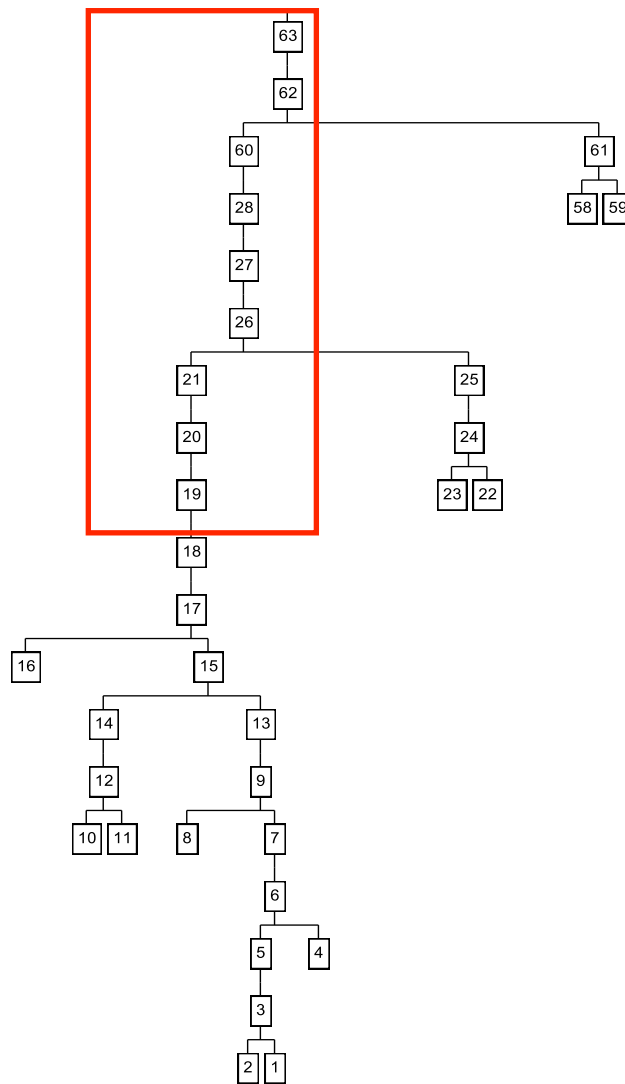
Figur 8. Karta över Sverige med geografiskt läge på provplatserna inom fyra avrinningsområden som provtogs april 2008.

GETRYGGSÅN

Fördelningen av olika baskatjoner i provplatserna inom Getryggsåns avrinningsområde fördelar sig på två grupper där en grupp har relativt höga halter av Ca (röda punkter i figur 9). Dessa provplatser ligger nedströms i vattendragsnätverket och de relativt höga Ca-halterna tyder på en avvikande geologi med inslag av kalk jämfört med resten av provplatserna eller på påverkan av tidigare kalkning (figur 10). Det sker dock ingen känd kalkning inom området.



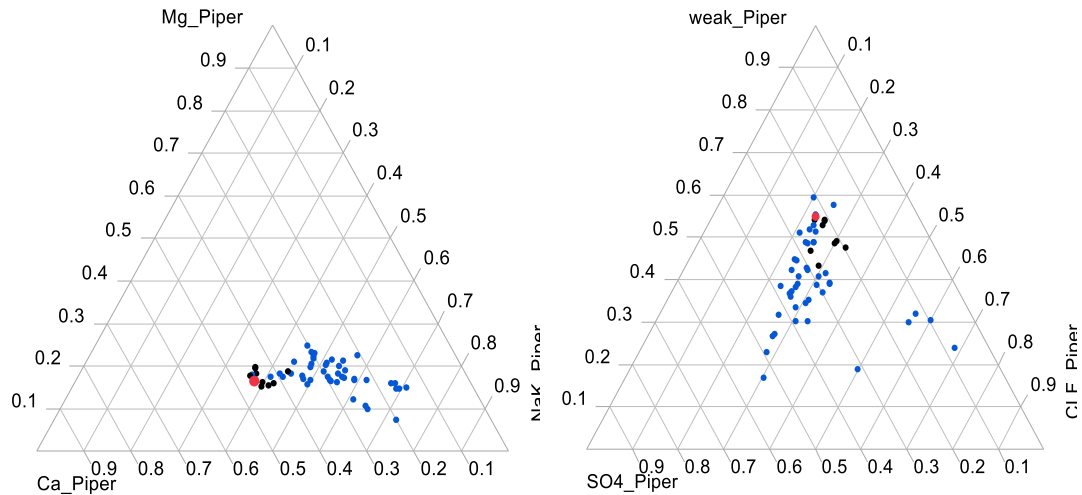
Figur 9. Triangeldiagram av anjoner och katjoner i Getryggsåns avrinningsområde. De röda punkter markerar provplatser där skattningen av kalcium avviker mer än 65 %. Antagligen varierar geologi eller så är dessa provplatser påverkade av kalkning uppströms. *Weak* står för summan av laddningen av bikarbonat och organiska syror.



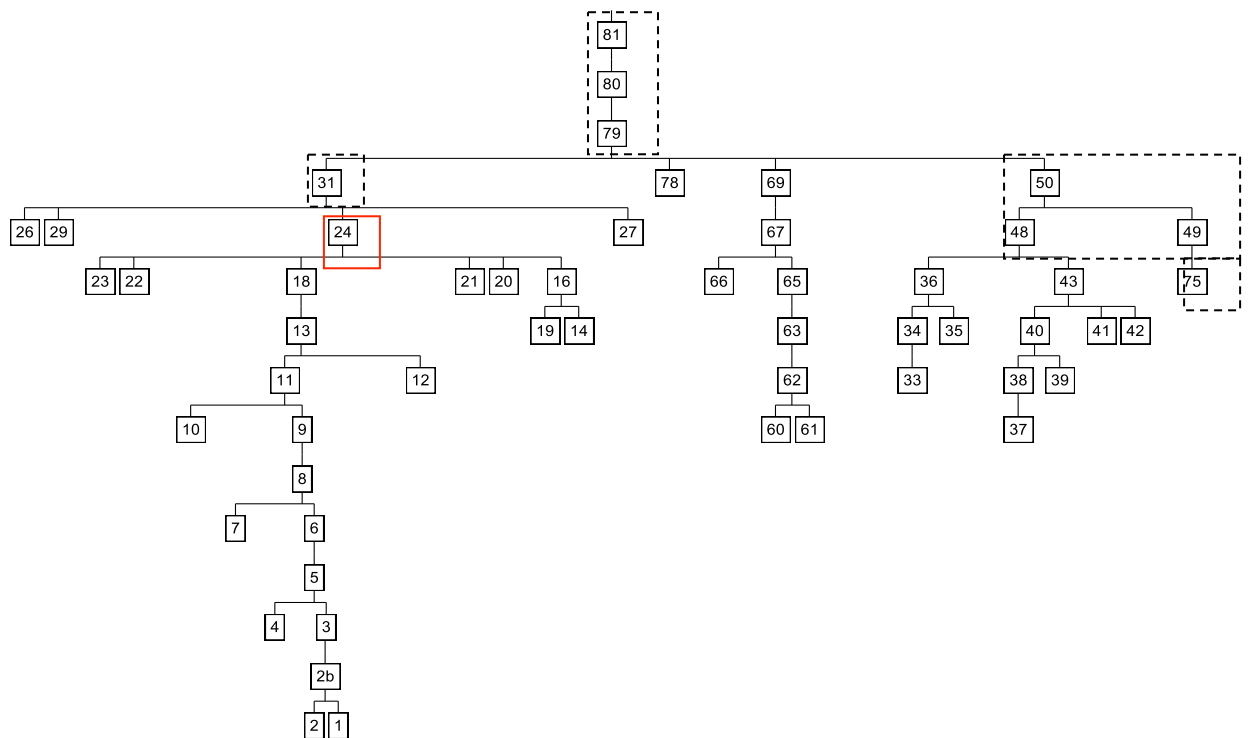
Figur 10. Flödesnätverk av provplatser inom Getryggsåns avrinningsområde. Provpplatser som ligger inom det röd markerade området skiljer sig kemiskt från de andra områdena. Mynningen är nummer 63.

DANSHYTTEÅN

Danshytteån visar på en större spridning i det inbördes förhållandet mellan jonerna jämfört med Gettryggsån. En del av spridningen beror på att de nedre delarna av avrinningsområdet är påverkade av kalkning (figur 11 och 12). Dessa provplatser används inte för den senare utvärderingen.



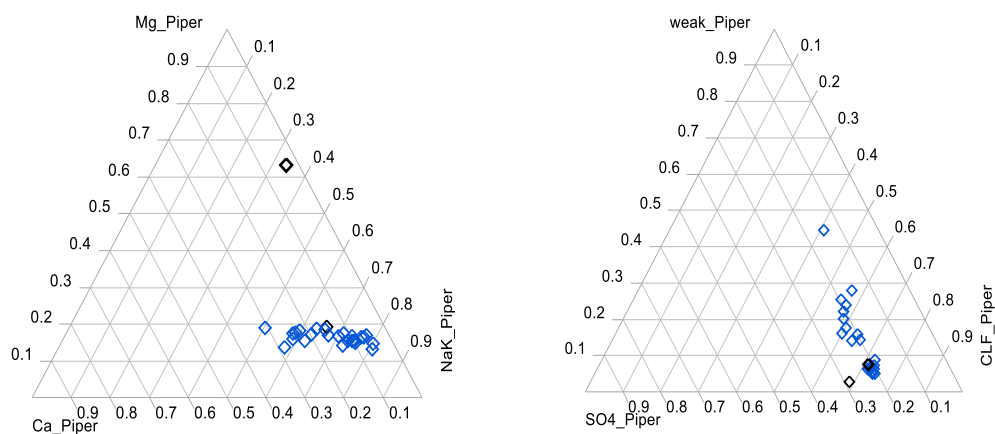
Figur 11. Triangeldiagram av anjoner och katjoner i Danshytteåns avrinningsområde. De svartmarkerade punkterna har kalkats enligt kända uppgifter. Det röda markerade provet kan möjligen ha påverkats av kalkning. Bara de blå markerade provena ingick i studien.



Figur 12. Flödesnätverk av provplatser inom Danshytteåns avrinningsområde. Det område som ligger inom de svart randade områdena har kalkats enligt kända uppgifter. Det rödmarkerade området kan möjligen ha påverkats av kalkning. Mynningen är nummer 81.

ANRÅSE Å

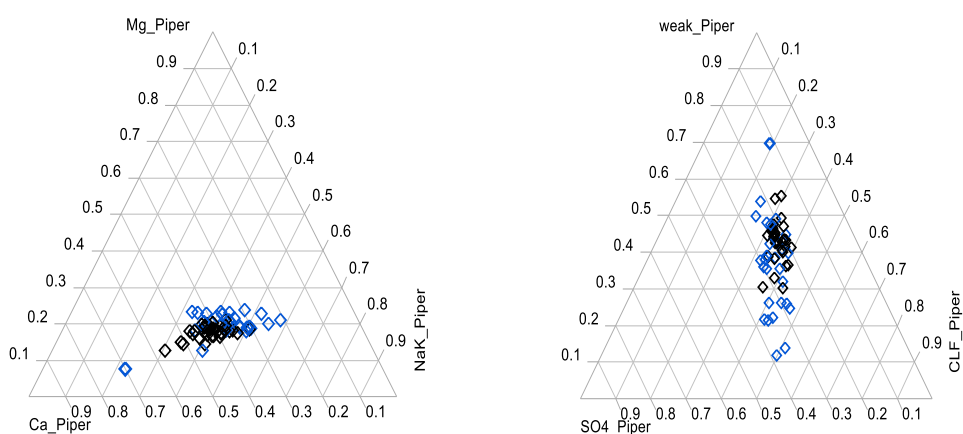
Anråse å ligger på västkusten och jonsammansättningen domineras därför av Na och Cl från havssalter (figur 13). Många provplatser som ingick i provtagningen fick uteslutas eftersom de var påverkade av kalkning. Bland de okalkade platser skiljer en provplats ut sig med en hög relativ Mg-halt, vilket tyder på en avvikande geologi.



Figur 13. Triangeldiagram av anjoner och katjoner i Anråse ås avrinningsområde. De svart och blå markerade proverna är okalkade enligt kända uppgifter. Den svarta provplatsen skiljer sig avsevärt från de andra i Triangeldiagram med avseende på katjoner.

LUGNÅN

Även Lugnåns avrinningsområde är påverkat av kalkning vilket reducerar antalet provplatser som kan användas i denna studie. Av provplatserna utan känd kalkningspåverkan skiljer sig en av platserna från de andra genom en hög relativ Ca-halt vilket kan tyda på okänd kalkningspåverkan (figur 14).



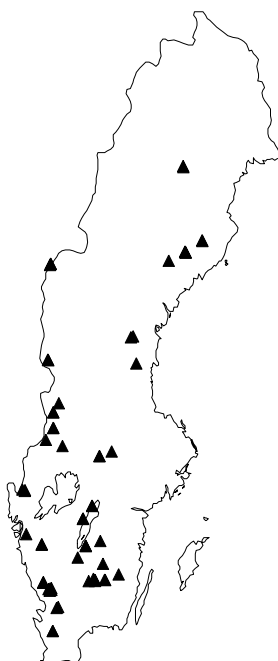
Figur 14. Triangeldiagram av anjoner och katjoner i Lugnåns avrinningsområde. De kalkade områden är markerade i svart. En provpunkt i diagrammet (ner till vänster i vänstra diagrammet) tyder på inslag av naturlig eller antropogen kalkpåverkan

Skogsvattendrag

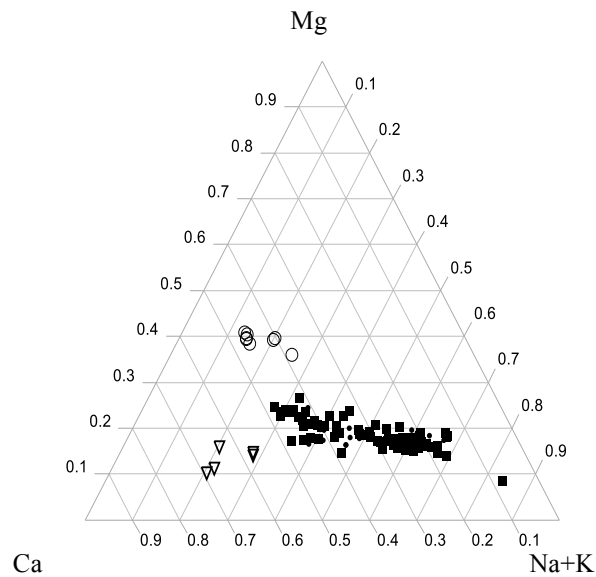
En undersökning av vattenkemin i vattendrag av olika storlekar genomfördes under 2006 (Löfgren m.fl., 2009). Undersökningen omfattade 114 provplatser i vattendrag i olika storleksklasser med tre provplatser längs varje vattendrag. För denna studie valdes 47 okalkade provplatser ut vilka kunde ordnas i 32 par av uppströms och nedströms provplatser (tabell 5, figur 15). Platserna provtogs 2 – 4 gånger vilket gav 121 jämförelser. Den stora spridningen i katjonsammansättningen enligt triangeldiagrammet avspeglar den stora geografiska variationen i dessa data jämfört med data från vattendragsnätverk.

Tabell 5. Uppgifter om provplatser i skogsvattendrag

Antal provplatser	47
Antal par av provplatser	32
Antal prov per par	2 - 4
Storlek av avrinningsområde [km ²]	< 2 - > 10 km ²



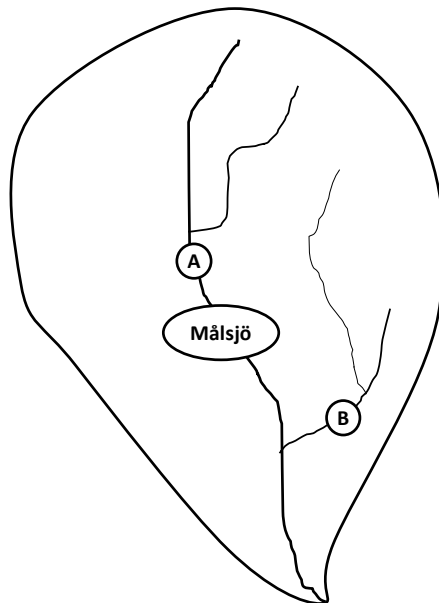
Figur 15: Karta över Sverige med geografiskt läge på provplatserna i skogsvattendrag som ingick i studien.



Figur 16. Triangeldiagram som karakteriserar den vattenkemiska variationen av katjoniska huvudelement i datasetet från skogsvattendrag. Cirklar och trianglar markerar prover som avsevärt skiljer sig från de övriga.

Målsjöundersökningens okalkade referenser

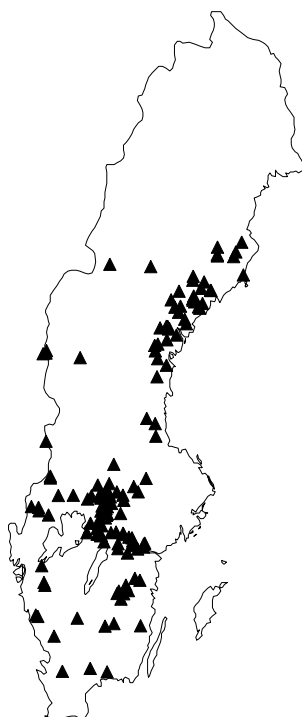
Målsjöundersökningens referenser omfattade drygt 1800 okalkade sjöar (Naturvårdsverket, 2011). Sjöarna hade valts ut av länsstyrelserna för att utgöra referenser för de kalkade målsjöarna. Målet var att hitta två referenser till varje målsjö. I en del fall var detta inte möjligt och i många fall kunde samma referens användas för fler än en målsjö. I första hand skulle referenser uppströms de kalkade sjöarna väljas, men i de flesta fall gick det inte att hitta någon okalkad sjö uppströms målsjön utan en närliggande sjö utanför målsjöns avrinningsområde fick väljas (figur 17).



Figur 17: Urval av två referenssjöar där sjö A ligger uppströms den kalkade målsjön och referens B ligger i närheten, men utanför avrinningsområdet till den kalkade målsjön.

ÖVERLAPPANDE SJÖAR

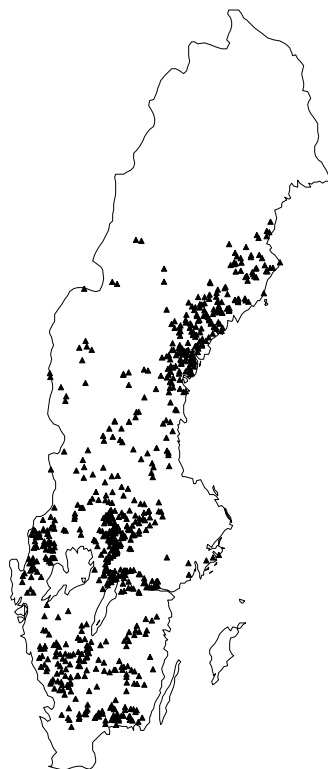
För samtliga sjöar togs avrinningsområden fram med hjälp av GIS och ett vattendragsnätverket VIVAN (Nisell, 2007). På så sätt kunde par av referenssjöar väljas ut där den ena sjön låg uppströms en annan. 138 par av uppströms/nedströms liggande sjöar kunde plockas ut och användas för att beräkna vattenkemin för nedströms liggande sjön från Ca/Mg kvoten från den uppströms liggande sjön (figur 18). Detta motsvarar att en kalkad sjö korrigeras för kalkningspåverkan med Ca/Mg från en uppströms liggande referens. Dessa par av sjöar med överlappande avrinningsområden kallas ”överlappande sjöar”:



Figur 18: Överlappande sjöar. 138 okalkade referenser inom målsjöundersökningen 2007-2008 med andra okalkade referenser inom avrinningsområdet.

NÄRLIGGANDE SJÖAR

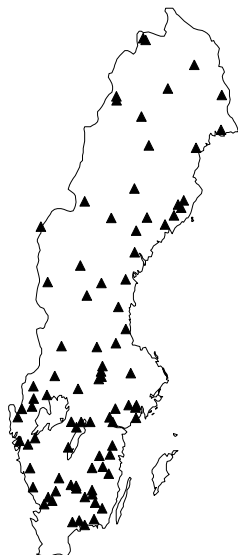
Från målsjöarnas referenser kunde 748 unika par av sjöar där båda sjöarna i varje par valts ut som två referenser till en sjö av länsstyrelserna och där sjöarnas avrinningsområden inte överlappade varandra (figur 19). I studien beräknades vattenkemin i referenssjö 1 från Ca/Mg kvoten från referenssjö 2. Detta motsvarar att en kalkad sjö korrigeras för kalkningspåverkan med Ca/Mg från en närliggande referens utanför den kalkade sjöns avrinningsområde.



Figur 19: Närliggande sjöar. 748 par av okalkade sjöar som länsstyrelserna valt ut som referenser till en närliggande kalkad sjö inom ramen för målsjöundersökningen 2007-2008.

Trendsjöar

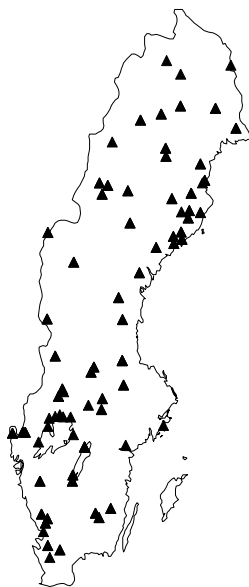
Data med tidsserier i sjöar inom det nationella Miljöövervakningsprogrammet omfattade 73 sjöar med tidsserier mellan 1999 och 2008 och utan omfattande påverkan av punktutsläpp, jordbruk och kalkning (figur 20). Sjöarna provtogs fyra gånger per år.



Figur 20: Karta över Trendsjöar inom det nationella miljöövervakningsprogrammet.

Trendvattendrag

Data med tidsserier i vattendrag inom de nationella Miljöövervakningsprogrammen omfattade 67 vattendrag med tidsserier mellan 1999 och 2008 och utan omfattande påverkan av punktutsläpp, jordbruk och kalkning (figur 21). Vattendragen provtogs tolv gånger per år.



Figur 21: Karta över Trendvattendrag inom det nationella miljöövervakningsprogrammet.

Beräkningar

Uppskattning av Ca/Mg från modellering av vittringen med PROFILE

Kvoten mellan kalcium och magnesium (Ca/Mg) i avrinnande vatten på 50 cm djup beräknades från markkemi-data med PROFILE-modellen (Akselsson m.fl., 2004). Beräkningen gjordes på 17333 ytor inom Riksinventeringen för skog (RIS) som tidigare modellerats med avseende på vittring och kritisk belastning. Två körningar gjordes, en med ursprungliga indata och en där växtupptag och förnafall av kväve och baskatjoner satts till noll. Den senare körningen gjordes eftersom målet med studien är att koppla resultaten till sjökemin, och i rotzonen är kemin kraftigt påverkad av träden genom upptag och förnafall. Man kan anta att vittringen från marken under rotzonen är betydande för vatten som bildar avrinning. Genom att simulera markkemin utan upptag och förnafall var förhoppningen att få ett starkare samband mellan markkemi i rotzonen och sjökemin.

Ca/Mg-kvoten i sjövatten jämfördes med den genomsnittliga Ca/Mg-kvoten för de modellerade markpunkterna inom avrinningsområdet jämfördes med Ca/Mg i sjöar. Detta gjordes för 129 målsjöreferenser med RIS-tytor inom avrinningsområdena. En motsvarande jämförelse gjordes också för skogsvattendragen (se nedan).

Bedömning av försurningspåverkan med MAGIC_{bibliotek}

Försurningspåverkan bedömdes enligt Bedömningsgrunder (Naturvårdsverket, 2007b) med MAGIC_{bibliotek} (www.ivl.se/magicbibliotek). En förändring i pH med mer än 0,4 enheter klassas som försurat (Fölster m.fl., 2007).

Statistiska beräkningar

Fördelningar av parametrar beskrevs med 10-, 25-, 50-, 75- och 90-percentiler presenterat i boxplottar. Spridningen beskrevs med det interkvartila spannet d.v.s. skillnaden mellan 25- och 75-percentilerna.

Samband mellan parametrar studerades med linjär regression och med multivariat metod (PLS, Partial Least Square regression)

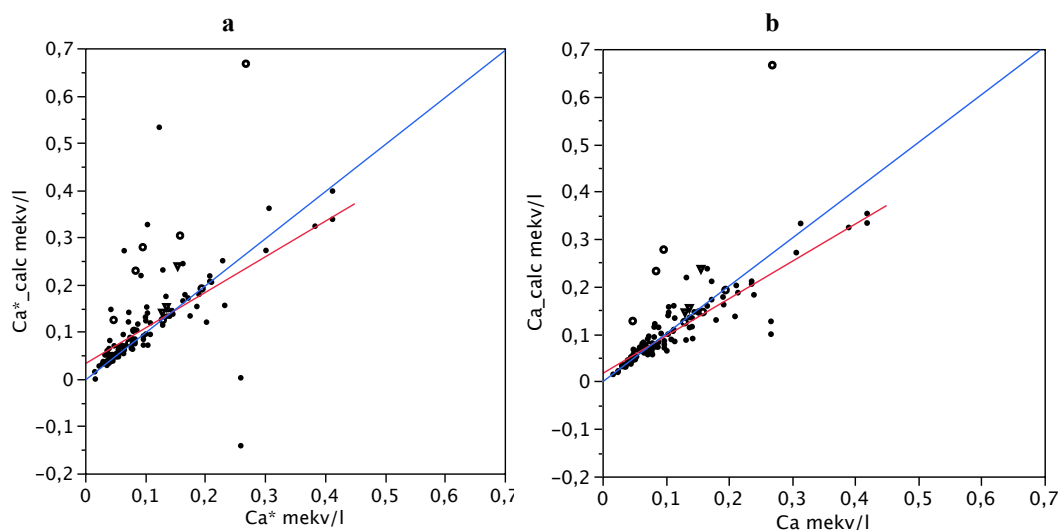
Resultat och diskussion

Val av modell för beräkning av okalkad kemi

Ger korrigering för havssalt bättre prediktion?

Den okalkade Ca-halten beräknades med både marinkorrigerad och icke korrigerad kvot mellan Ca och Mg. Jämförelsen av resultaten visar att havssaltkorrigering över lag ger större fel jämfört med utan havssaltkorrigering. Detta kan exemplifieras med skogsvattendragen (figur 22 a, b) där skillnaden blir särskilt tydlig om man utesluter 13 prover med avvikande jonsammansättning (figur 16). R^2 -värdet för en regressionsmodell med marinkorrigerade värden blir 0,43 medan halter utan marinkorrigerad ger ett r^2 -värde på 0,84. Resultaten visar också att marinkorrigeringen kan ge negativa värden. Även om punkterna med negativa värden utesluts är r^2 -värdet lägre med marinkorrigerad, 0,54, jämfört med utan marinkorrigerad.

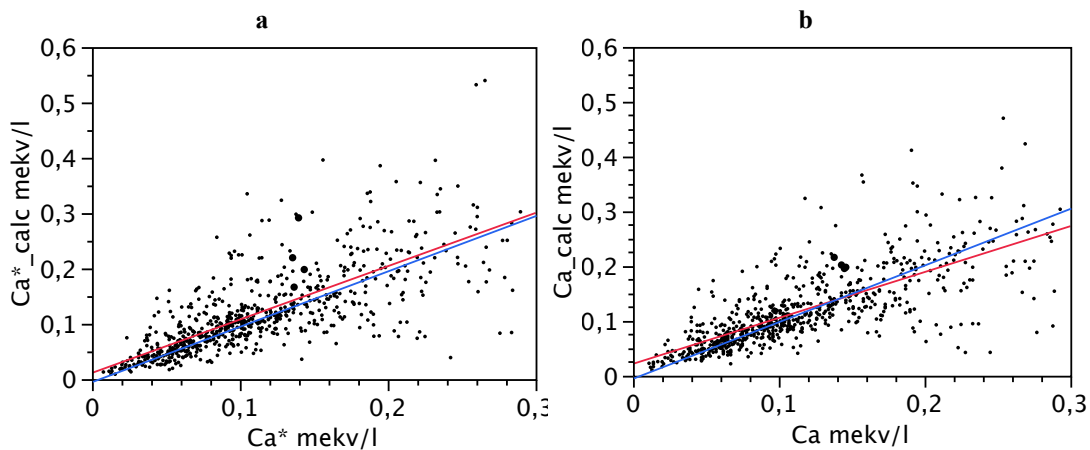
SKOGSBÄCKAR



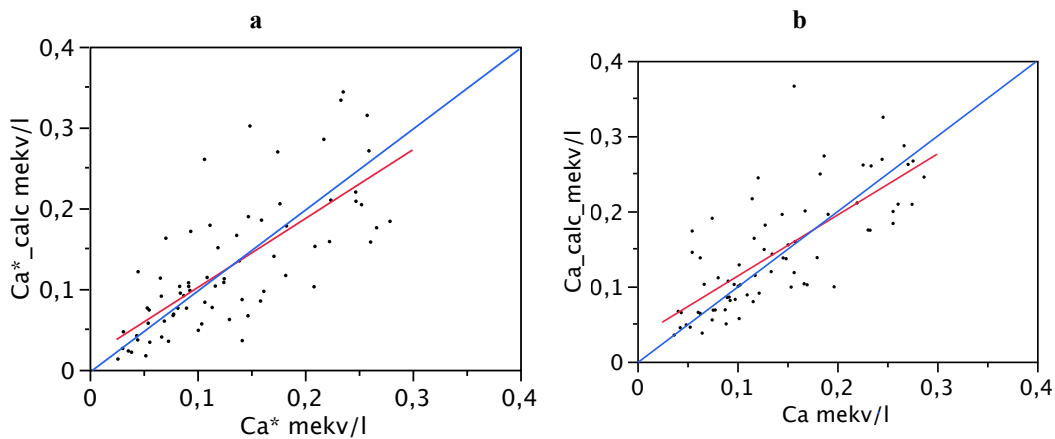
Figur 22. Jämförelse mellan beräknad och uppmätt halt av kalcium med havssaltkorrigering (a) och utan havssaltkorrigering (b). Data från skogsvattendrag där kalciumhalten beräknats från kvoten mellan kalcium och magnesium från uppströms liggande referens. Cirklar och trianglar visar på prover med avvikande jonsammansättning och dessa ingår inte i den linjära regressionen. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.

För närliggande målsjöreferenser var skillnaden inte lika tydlig, men regressionen mellan modellerat och icke modellerat värde var ändå lägre med marinkorrigerade värden, 0,50, jämfört med 0,56 för ickekorrigerat (figur 23 a,b)

I ett urval av de 10 % av sjöarna som hade högst kloridhalt ($Cl > 0,21$ mekv/l) gav marinkorrigerad ett större fel, även om skillnaden inte blev lika stor som för hela datasetet (figur 24 a,b). Regressionen av modellerat mot uppmätt halt gav ett r^2 -värde på 0,54 för marinkorrigerade värden jämfört med 0,56 för okorrigerade värden.



Figur 23. Jämförelse mellan beräknad och uppmätt halt av kalcium med havssaltkorrigering (a) och utan havssaltkorrigering (b). Data från närliggande målsjöreferenser 2007 med $Ca < 0,3$ mekv/l där kalciumhalten beräknats från kvoten mellan kalcium och magnesium från uppströms liggande referens. Två avvikande värden i figur a visas inte. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.



Figur 24. Jämförelse mellan beräknad och uppmätt halt av kalcium med havssaltkorrigering (a) och utan havssaltkorrigering (b). Data från närliggande målsjöreferenser 2007 med $Ca < 0,3$ mekv/l och $Cl^- > 0,21$ mekv/l. Calciumhalten har beräknats från kvoten mellan kalcium och magnesium från uppströms liggande referens. Två avvikande värden i figur a visas inte. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.

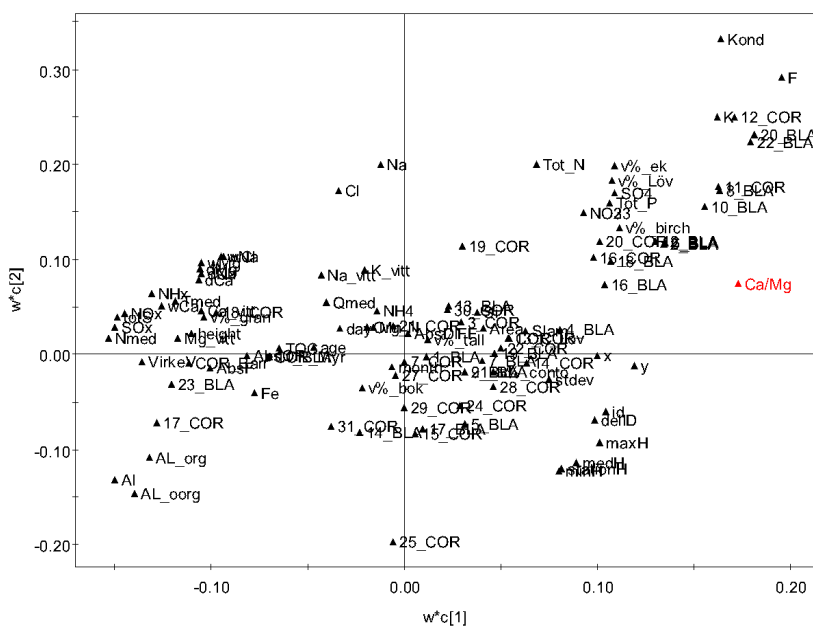
Kan Ca/Mg beräknas ur parametrar som inte påverkas av kalkning?

I en multivariat analys (PLS) modellerades Ca/Mg-kvoten ur en stor mängd data som bedöms inte bedömdes som påverkade av kalkning. I det här fallet användes alltså inte en närliggande referens i modellen, utan syftet var att undersöka om Ca/Mg kunde modelleras utan att använda en referensstation. Som indata användes ett stort antal variabler omfattande vattenkemi, depositions kemi, markanvändning enligt Blå kartan och Corine land cover. Analysen gjordes på data från skogsbackarna för varje enskilt mätvärde, d.v.s. data omfattade flera mätningar i varje bäck.

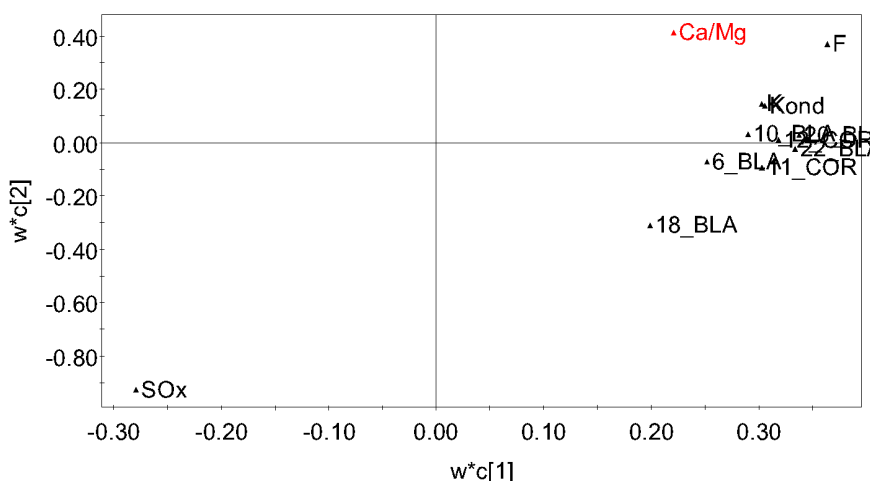
De flesta variablerna hade mycket svagt samband med Ca/Mg, vilket visar sig i att de grupperar sig nära origo (figur 25). Om man valde ut de 11 variabler som hade högst

förklaringsgrad (VIP) erhöjls en modell som bara förklarade 49 % av variationen i Ca/Mg och medelfelet för Ca/Mg var 0,8 (tabell 5, figurer 26 och 27). De flesta av variablerna med hög förklaringsgrad var olika typer av jordbruksmark enligt kartdata. En stor del av det sambandet berodde på ett fåtal provplatser med hög andel jordbruksmark.

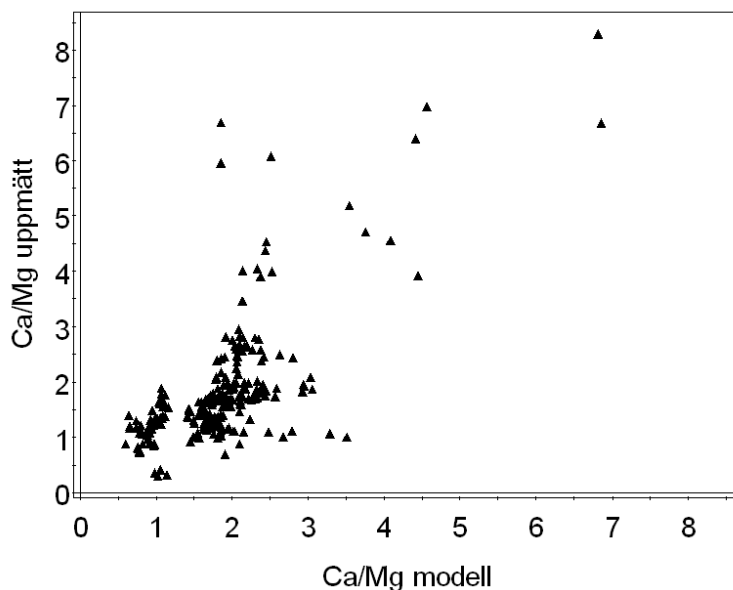
Denna översiktliga studie visar att det inte är möjligt att ur kartdata och vattenkemi som inte påverkas av kalkning, beräkna Ca/Mg med större noggrannhet jämfört med att använda en närliggande referens.



Figur 25. Loading plot (projektion av variablernas samband i en två dimensionell rymd) av alla variabler i en PLS modell av Ca/Mg som en funktion av ett stort antal variabler i skogsvattendrag.



Figur 26. Loading plot (projektion av variablernas samband i en två dimensionell rymd) av alla variabler i en PLS modell av Ca/Mg som en funktion av de 11 viktigaste variablerna i data från skogsvattendrag. Modellen förklarade runt 50 % av variationen, varav cirka 30 % förklarades av första komponenten.



Figur 27. Uppmätta värden av Ca/Mg mot beräknade värden enligt en PLS modell med 11 variabler. Modellen förklarar 49 % av variationen

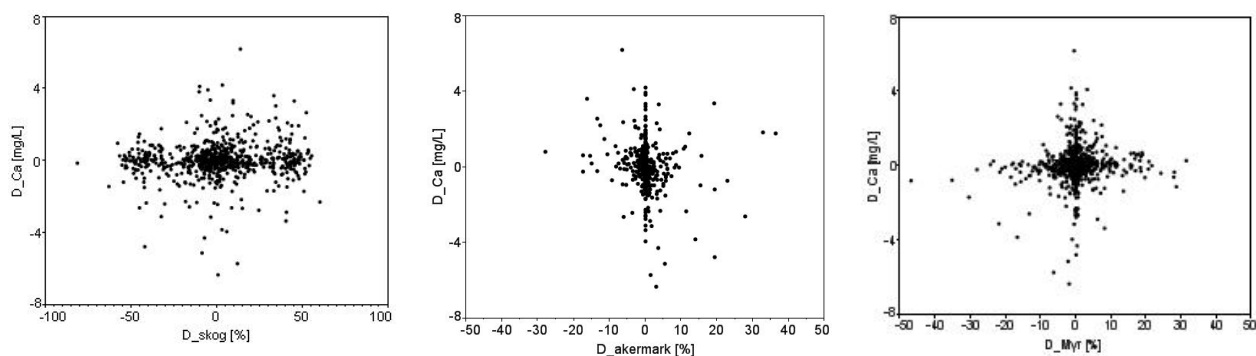
Tabell 5. Översikt över 11 variabler med högst förklaringsgrad för Ca/Mg modellen enligt kriteriet VIP (variable importance).

Variabel	VIP
SO _x i nederbörd [mg m ⁻² år ⁻¹]	1,89
Fluorid [mekv L ⁻¹]	1,05
Blå karta (Öppen mark[%])	0,97
Blå karta (Åkermark [%])	0,90
CORINE (Åkermark [%])	0,89
Blå karta (Betesmark [%])	0,88
CORINE (Betesmark[%])	0,84
Konduktivitet [μS cm ⁻¹]	0,77
Kalium [mekv L ⁻¹]	0,77
Blå karta (Åker [km ²])	0,75
Blå karta (Öppen mark [km ²])	0,73

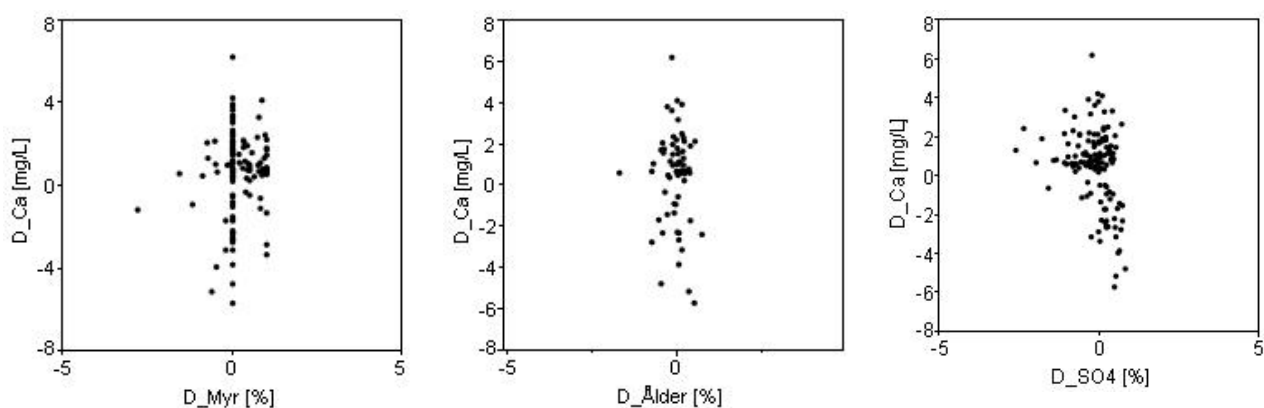
Förbättring av modellen med omgivningsfaktorer

Möjligheten att förbättra beräkningen av Ca ur Ca/Mg från en referens undersöktes genom att plotta skillnad mellan beräknad och uppmätt halt av kalcium och skillnad i markanvändning mellan referenssjön och den sjö som modellerades i datasetet, med närliggande målsjöreferenser. Resultaten visade inte på några samband mellan modelleringsfel och skillnad i markanvändning (figur 28). Motsvarande analys gjordes för fler parametrar än de exempel som redovisas här, men ingen av parametrarna visade på att det finns möjligheter att ytterligare förbättra modellen baserat på skillnad i markanvändning.

En liknande analys upprepades även för överlappande målsjöreferenser, men inte heller den gav några antydningar till att det skulle gå att förbättra modellen genom att lägga till fler parametrar (figur 29).



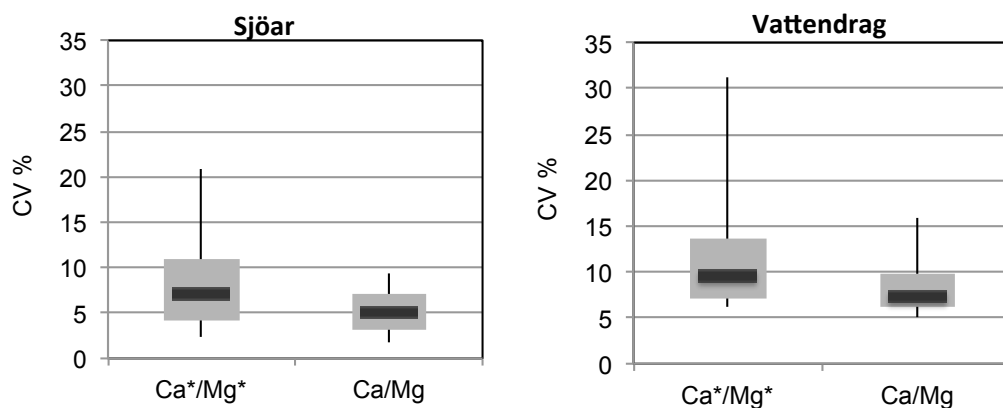
Figur 28. Skillnad mellan modellerad och uppmätt halt av Ca (mg/l) plottat mot skillnad i markanvändning mellan referens och modellerad sjö (% åkermark, % myrmark och % skog inom avrinningsområdet). Data från närliggande målsjöreferenser.



Figur 29. Skillnad mellan modellerad och uppmätt halt av Ca (mg/l) plottat mot skillnad i markanvändning mellan referens och modellerad sjö (% åkermark, % myrmark och % skog inom avrinningsområdet). Data från överlappande referenssjöar.

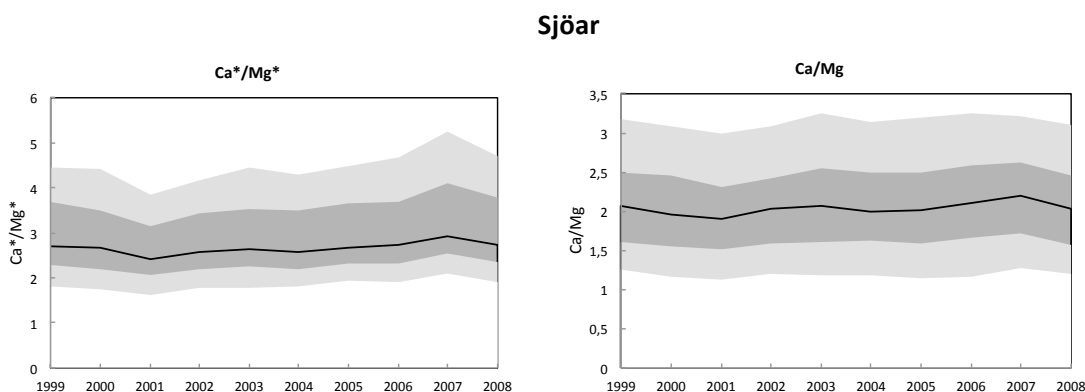
Variationen i tid i Ca/Mg-kvoten med och utan marin-korrigerig

Variationen i tiden studerades i data från 73 sjöar och 66 vattendrag med 10 respektive 9-åriga tidsserier. För varje enskild tidsserie beräknades variationskoefficienten för Ca^*/Mg^* och Ca/Mg . Ca/Mg var mer stabilt i tiden jämfört med Ca^*/Mg^* . En jämförelse av fördelningarna av variationskoefficienterna visar tydligt att den okorrigerade kvoten är stabilare i tiden (figur 30). Medianerna av variationskoefficienten var 7,1 % för Ca^*/Mg^* jämfört med 4,0 % för Ca/Mg i trendsjöarna. För trendvattendragen var motsvarande siffror 9,5 % respektive 7,3 %. Skillnaden var ännu större för 90 percentilerna som visar på mycket stor variation i tiden med havssaltkorrigerade värden för en mindre andel av sjöarna och vattendragen.



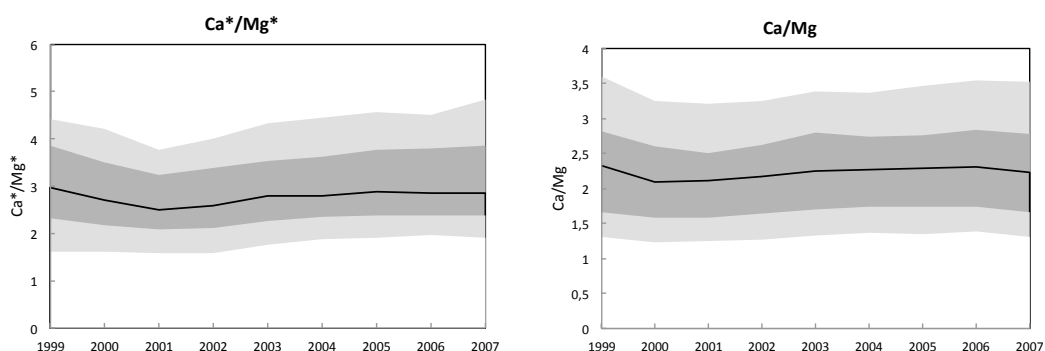
Figur 30. Fördelningen i variationskoefficienten i Ca/Mg i 73 sjöar med fyra mätningar per år och 66 vattendrag med 12 mätningar per år under perioden 1999-2007. "*" avser kvoter mellan marinkorrigerade halter.

Jämför man de långsiktiga gemensamma förändringarna i hela datasetet ser man något tydligare tendenser till svängningar i Ca*/Mg* jämfört med Ca/Mg både för sjöar och vattendrag (figurer 31 och 32). Generellt var kvoterna lägre kring 2001, vilket kan ha samband med de höga vattenföringarna hösten 2000. I sjöarna kan man även se en tendens till höga kvoter under 2007.



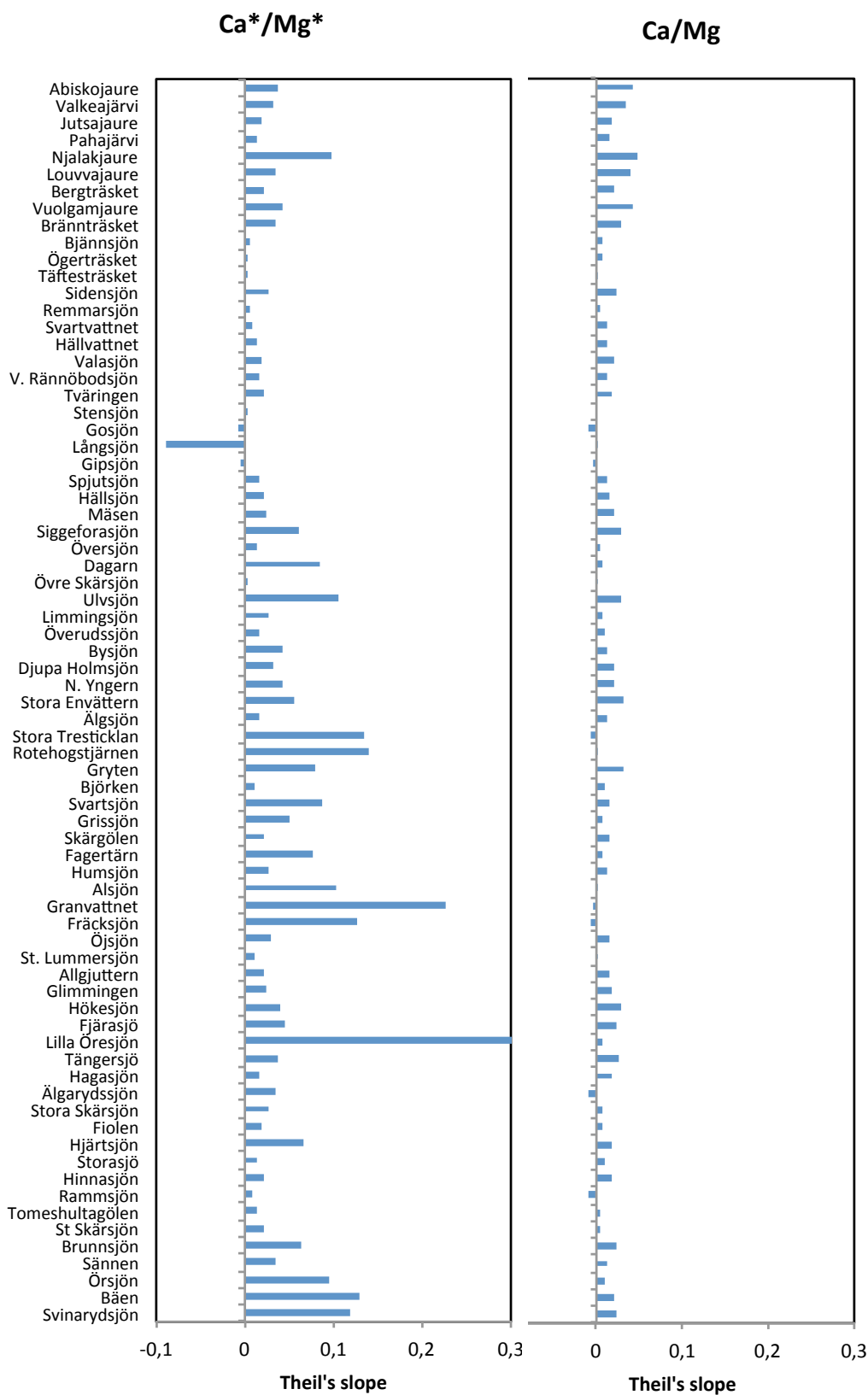
Figur 31. Jämförelse av Ca*/Mg*- och Ca/Mg-kvoter i 73 tidsseriesjöar under perioden 1999-2008. Den svarta linjen visar årsmedianen, de följande mörkgrå fälten är 25- respektive 75-percentilen och de ljusgrå fälten är 10- respektive 90-percentilen.

Vattendrag

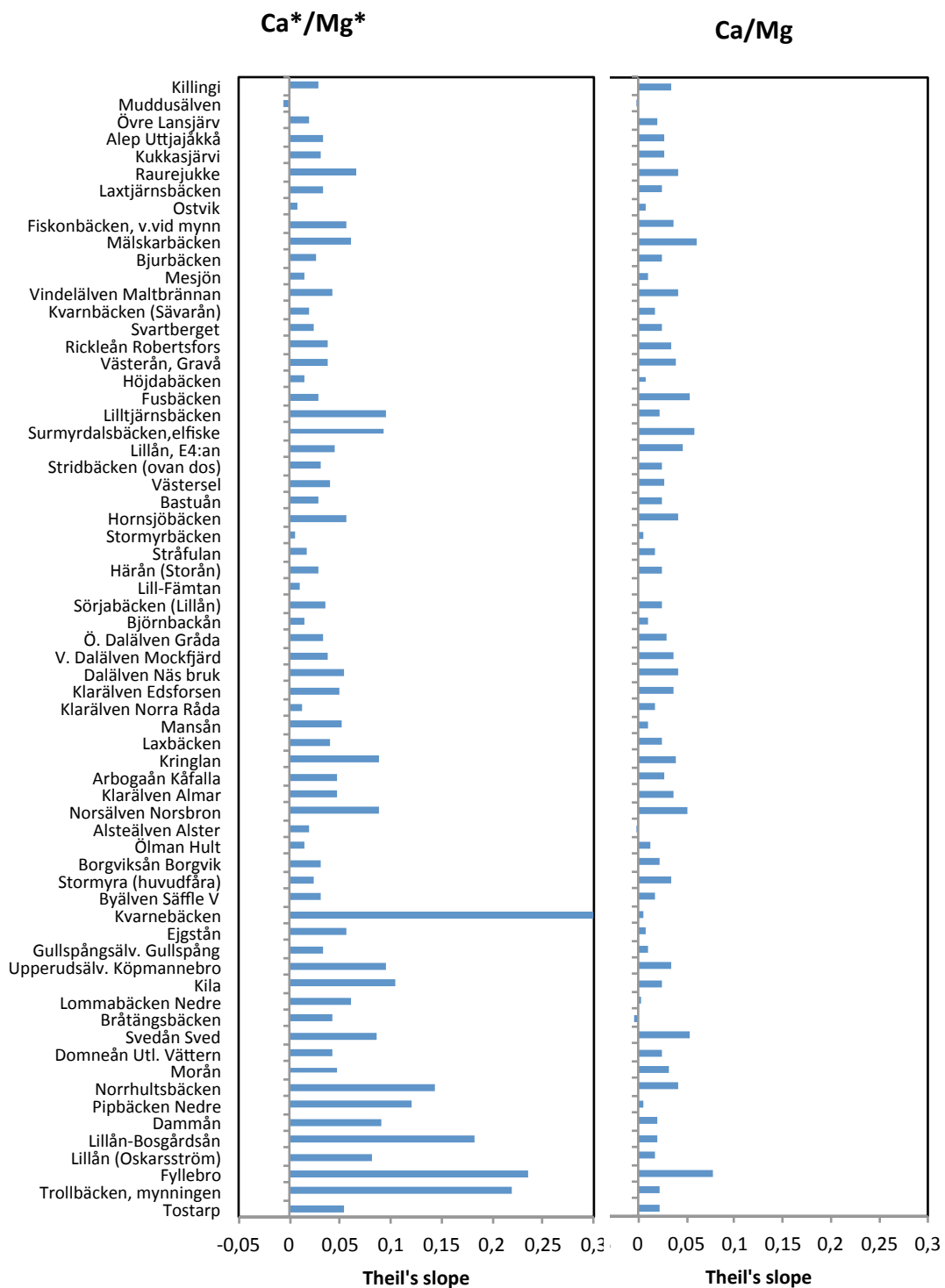


Figur 32. Jämförelse av Ca*/Mg*- och Ca/Mg-kvoter i 66 tidsserievattendrag under perioden 1999-2007. Den svarta linjen visar årsmedianen, de följande mörkgråa fälten är 25- respektive 75-percentilen och de ljusgråa fälten är 10- respektive 90-percentilen.

För varje enskild station beräknades trender från 1999 till 2007/2008 med Theils slope. Eftersom trenderna i många fall inte var monotona utan uppvisade svängningar (figurer 31 och 32) gjordes ingen test av den statistiska signifikansen. Trendanalysen visade tydligt att marinkorrigerade kvoten Ca*/Mg* uppvisade större trender jämfört med den okorrigerade kvoten Ca/Mg för både sjöar och vattendrag (figurer 33 och 34). Ca*/Mg* visade ett tydligt rumsligt mönster med störst trender i södra Sverige vilket inte återfanns i Ca/Mg.



Figur 33. Trender i Ca*/Mg*- och Ca/Mg-kvoter i 73 tidseriesjöar under perioden 1999-2008. Trenderna är beräknade med Theil's slope. Sjöarna är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ned).

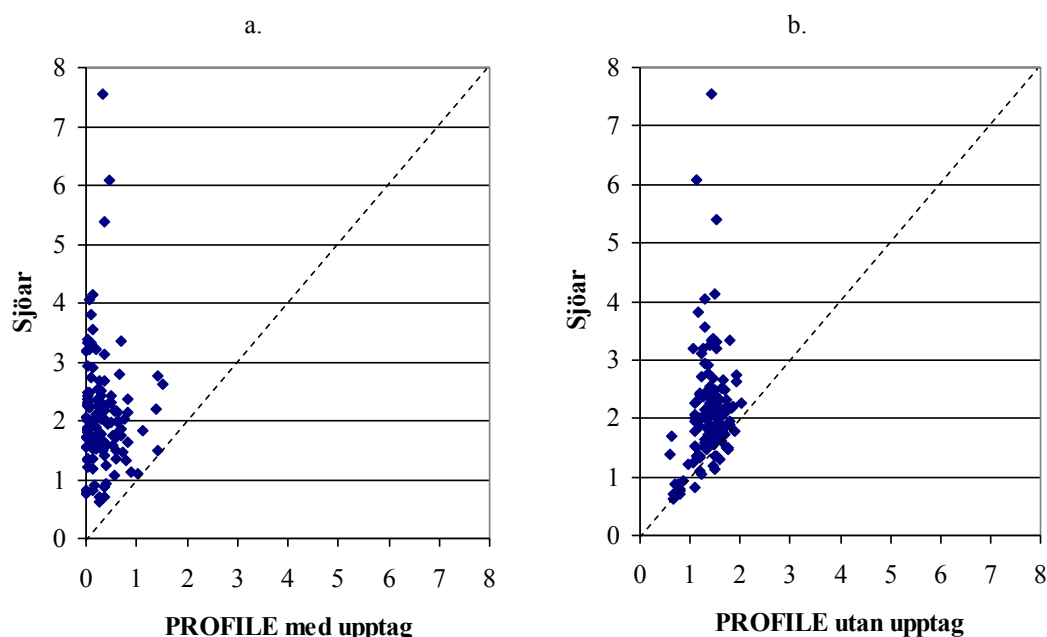


Figur 34. Trender i Ca*/Mg*- och Ca/Mg-kvoter i 66 tidsserievattendrag under perioden 1999-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ned).

Kan Ca/Mg uppskattas från beräkning av vittring med data från markinventeringen?

MODELLERING AV CA/MG MED OCH UTAN VÄXTUPPTAG

Ca/Mg kvoten i markvatten vid 50 cm djup beräknades med PROFILE ur markkemi-data för provplatser inom markinventeringen. För 129 målsjöreferenser med beräkningspunkter inom avrinningsområdet jämfördes den uppmätta Ca/Mg-kvoten i sjön med medelvärdet av de beräknade punkterna inom avrinningsområdet. Jämförelsen visar att beräkningen av med PROFILE ger betydligt lägre kvoter jämfört med de uppmätta värdena i sjövattnet. I sjöarna ligger kvoten oftast mellan 1 och 3, men PROFILE ger nästan alltid en kvot under 1 (figur 35 a). En förklaring till de låga Ca/Mg-kvoterna enligt PROFILE-beräkningarna skulle kunna vara att modellen bara räknar på de översta 50 cm av marken och tar hänsyn till skogens upptag av baskatjoner. Eftersom träden tar upp mer Ca än Mg leder det till lägre Ca/Mg än om man bara räknar på vad som kommer från vittringen med en viss mineralogi. Om man ska jämföra PROFILE-modelleringarna med sjökemi kan det vara motiverat att utesluta trädens upptag eftersom det är möjligt att en stor del av vittringen sker djupare än 50 cm och att trädens upptag då är obetydligt. En alternativ beräkning utan växtupptag gjordes därför. Den beräkningen gav visserligen högre Ca/Mg-kvoter, mellan 1 och 2, men de ligger ändå nästan alltid betydligt under de uppmätta värdena i sjöarna (figur 35 b). Resultaten visar att det inte är möjligt att beräkna Ca/Mg-kvoten i sjöar från PROFILE-modellerad markkemi.



Figur 35. Ca/Mg i sjöar från 129 avrinningsområden plottat mot medelvärdet för PROFILE-modellerat Ca/Mg i rotzonen från RIS-tytor inom respektive avrinningsområde, med trädens upptag inkluderat i modellen (a) samt utan trädens upptag inkluderat i modellen (b). Den streckade linjen är en 1:1 linje.

Diskussion och slutsatser - val av modell.

I utvärderingen av tillståndet av kalkade vatten har den okalkade kemin uppskattats med kvoten mellan marinkorrigerade halter av kalcium och magnesium, Ca^*/Mg^* , som oftast hämtats från närliggande referenser (Göransson m.fl., 2006). Anledningen till att den marinkorrigerade kvoten valdes var att den skulle bero av geologin i avrinningsområdet och inte påverkas av depositionen av marina salter som kan variera i tid och rum. Det har dock visat sig att Ca^*/Mg^* är problematiskt genom att marinkorrigeringen ibland ger negativa värden, främst på Mg^* . Orsaken till detta är att när det sker en episod av hög havssaltdeposition rör sig de mobila anjonerna Cl och SO_4 snabbt genom marken medan de marina katjonerna fördröjs av jonbytesprocesser (Wiklander, 1975; Hindar m.fl., 1994). Förutom att det kan leda till försurningsepisoder gör det också att förhållandet mellan katjoner påverkas. I ett magnesiumfattigt vatten kommer magnesiumjonerna i en puls av havssalt att bytas ut mot andra katjoner. När man sedan beräknar Mg^* med ett konstant förhållande mellan klorid och magnesium (ekv. 3) leder det till att Mg^* blir betydligt lägre än vad som motsvaras av bidraget från marken. Ibland kan det även bli negativt. Marinkorrigeringen ger också ett slumpmässigt fel som beror av analysfelet i Cl . Detta visar sig tydligt i resultaten ovan som visar att Ca^*/Mg^* ger större fel i beräkning av Ca -halten från Mg -halten och kvot från närliggande referenser enligt ekv 1, jämfört med Ca/Mg . Den marinkorrigerade kvoten är också mer variabel i tiden. Det är alltså uppenbart att det är lämpligare att använda den okorrigerade kvoten.

I det tidigare underlaget till beräkning av okalkad kemi fann man ingen möjlighet att ta fram en bättre modell än att använda Ca^*/Mg^* i närliggande okalkade vatten (Fölster och Wilander, 2005). Förutom att ersätta Ca^*/Mg^* med Ca/Mg (utan marinkorrigerering) lyckades vi inte heller i detta arbete ta fram en bättre modell. Sambandet mellan Ca/Mg och parametrar som inte påverkas av kalkning är svag. Det gäller både vattenkemiska parametrar och olika typer av kartinformation.

Slutsatsen är alltså att det bästa sättet att beräkna vilken kemi ett kalkat vatten skulle ha om det inte kalkades är att använda den okorrigerade kvoten Ca/Mg från okalkade referenssjöar.

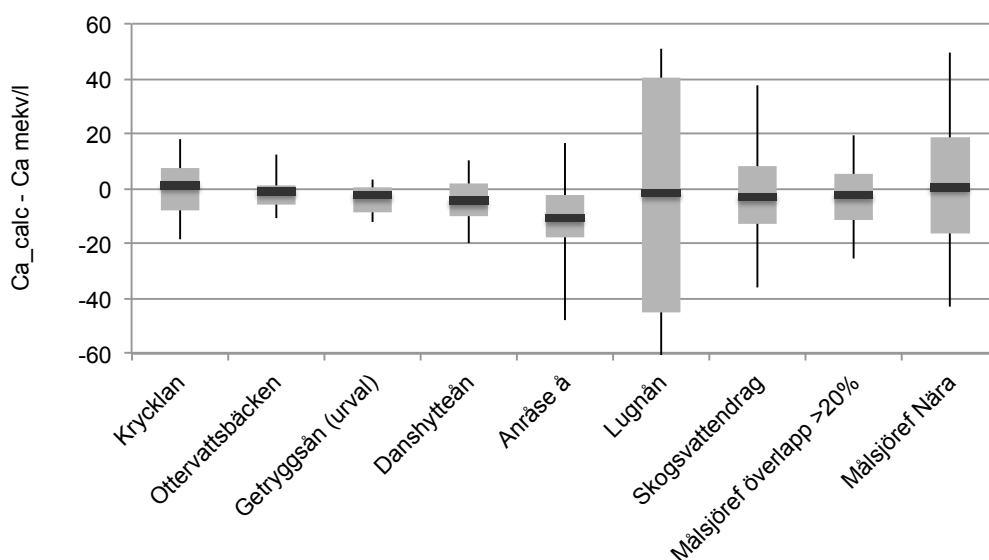
Val av referensvärde för Ca/Mg

Modellering av Ca

Den valda modellen för beräkning av okalkad Ca tillämpades på en rad dataset med vattenkemi i vattendrag och sjöar. Syftet var att undersöka hur stort felet i beräknad Ca-halt blir med modellen för olika typer av vatten och för att ge underlag för hur referenser för kalkade sjöar ska väljas så att felet blir så litet som möjligt vid beräkning av okalkad kemi och försurningspåverkan. Resultaten sammanfattas i tabell 6. Felet beskrivs som percentiler av skillnaden mellan uppmätt och modellerat värde (figur 36).

Tabell 6. Linjär regression av Ca-halt beräknat ur Ca/Mg från en referens mot uppmätt halt. Samtliga enheter i $\mu\text{ekv/l}$.

Dataset	Linjär regression modellerat mot uppmätt			N
	lutning	intercept	R ²	
Avrinningsområden				
Krycklan	1,02	-1,43	0,84	1423
Ottervattsbäckens	0,94	8,65	0,96	29
Getryggsån <i>urval</i>	0,65	12,0	0,35	75
Danshytteån <i>urval</i>	1,05	-7,43	0,88	91
Anråseån	1,00	-11,9	0,85	21
Lugnån	0,48	88,3	0,27	8
Skogsvattendrag <i>urval</i>				
	0,79	16,4	0,84	108
Målsjöar, Ca < 300 $\mu\text{ekv/l}$				
Överlapp > 20%	1,00	3,7	0,95	63
Närliggande medel	0,85	20,0	0,58	713
Närliggande 2007	0,84	21,7	0,56	716
Närliggande 2008	0,86	17,7	0,60	715

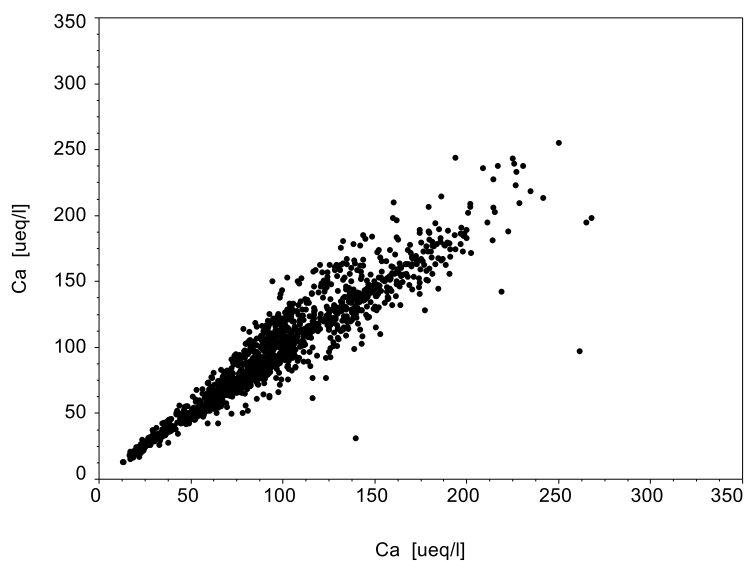


Figur 36. Fördelning av felet i beräkning av Ca-halten med Ca/Mg från en uppströms eller närliggande referens (Beräknat – uppmätt halt). Boxen anger 25 och 75 percentiler, markeringen i boxen anger medianen och de lodräta strecken markerar 10 och 90 percentiler.

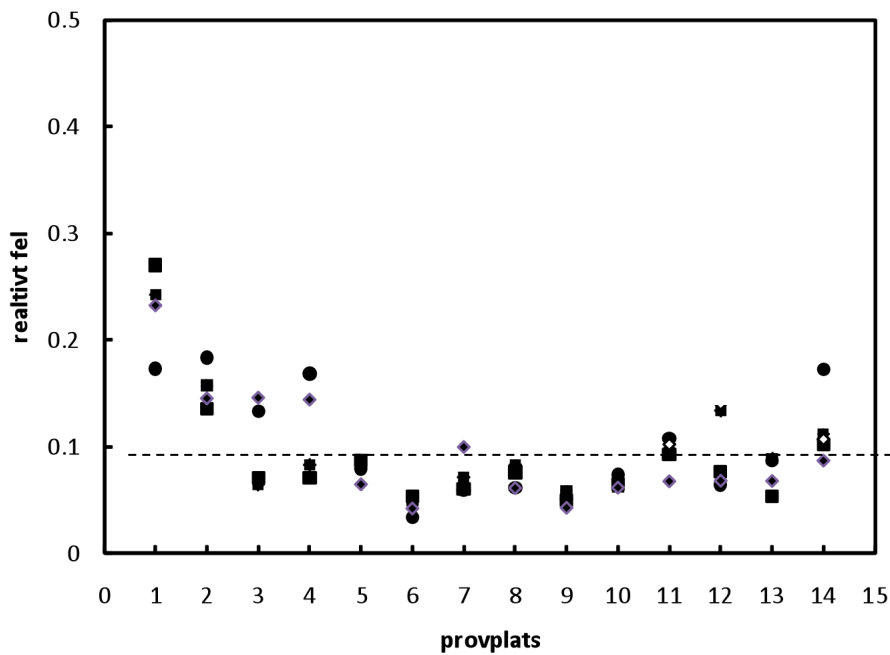
KRYCKLAN

Data från Krycklans avrinningsområde omfattar prover i 15 provplatser som kunde kombineras till 14 par där Ca-halten modellerades från en uppströms provplats för varje enskilt mättillfälle. Cirka 100 mätvärden fanns för varje par (tabell 2). En plot av beräknad mot uppmätt halt av Ca visar på ett relativt bra samband (figur 37). Bara ett fåtal punkter ligger utanför huvudsvärmen av punkter. Regressionslinjen ligger nära 1:1-linjen (tabell 6). Medianen av felet är 1 $\mu\text{ekv/l}$ och interkvartila avståndet är 16 $\mu\text{ekv/l}$ med en viss skevhet åt det negativa (figur 36). Det goda sambandet mellan modellerat och uppmätt Ca-halt i Krycklan tyder på en homogen geologi i området.

Genom att omvänt modellera Ca i uppströms provplatser från nedströms Ca/Mg har man en möjlighet att beskriva variationen inom Krycklans avrinningsområde inklusive källflödena (figur 38). Avvikelsen mellan uppmätt och modellerat sjunker med stigande storlek på avrinningsområdet. Från denna analys framgår att större avrinningsområden uppströms ger bättre underlag för beräkning av kalciumhalten nerströms. Delvis beror dock det större relativa felet för små avrinningsområden på att halterna där är lägre.



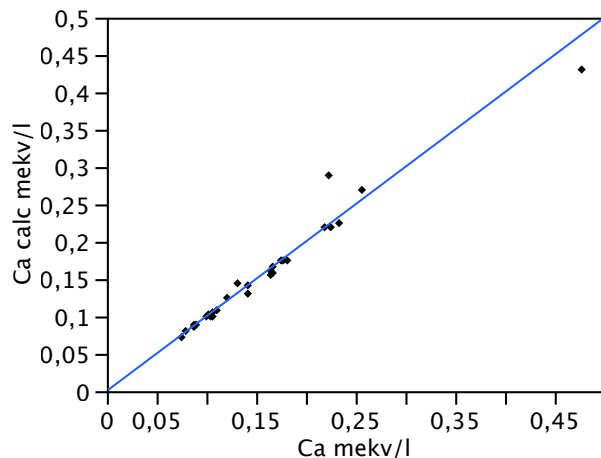
Figur 37. Ca-halt beräknad (y-axeln) med Ca/Mg från *uppströms* provplats mot uppmätt värde (x-axeln) i 1468 unika jämförelser av enskilda mätningar från 14 par av uppströms och nedströms platser inom Krycklans avrinningsområde.



Figur 38. Genomsnittlig årlig relativ avvikelse mellan beräknad och uppmätt kalciumhalt för de 15 olika provplatser i data från Krycklan för år 2003-2006. De olika symbolerna representerar olika år. Provplatser 2, 3 och 4 har en stor andel myrmark inom avrinningsområdet. Provplats 1 har det minsta avrinningsområdet.

OTTERVATTSBÄCKEN

Ottervattsbäcken är ett homogent område med avseende på det goda sambandet mellan uppmätt Ca-halt och modellerat värde från uppströms Ca/Mg (figur 39) (Temnerud m.fl., 2007). Regressionslinjen som ligger nära 1:1-linjen hade ett r^2 -värde på 0,96 och det interkvartila avståndet var bara $7\mu\text{ekv/l}$.

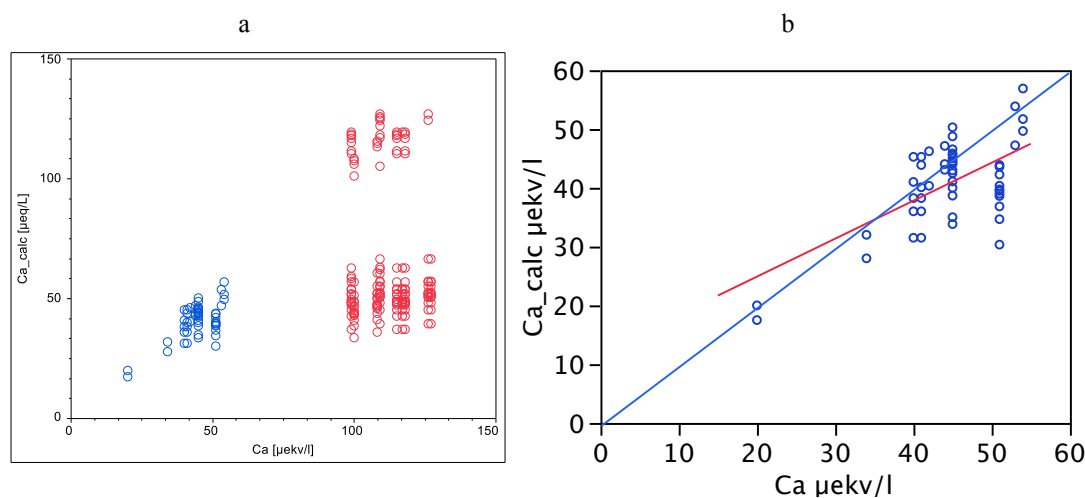


Figur 39. Beräknad (calc) och uppmätt kalciumkoncentration nerströms inom intervallet 0- 0,45 mekvL⁻¹ i Ottervattsbäcken för år 2002. Blå linje avser 1:1-linje.

SYDLIGA AVRINNINGSOMRÅDEN

Gettryggsån

När modellerade Ca-halter för hela Gettryggsån plottas mot de uppmätta halterna blir sambandet dåligt (figur 40 a). Det visar sig dock att provplatser med stora fel i modellerade halter sammanfaller med provplatser som har avvikande baskatjonsammansättning enligt triangeldiagrammet och höga Ca/Mg-kvoter (figur 9). Dessa provplatser låg alla längst ner i systemet (figur 10) och kan ha avvikande geologi som inte är representativ för försurade vatten i området, eller vara påverkad av för oss okänd kalkning. Om dessa tvivelaktiga provplatser uteslöts återstod ett mycket homogent dataset. Regressionsmodellen av modellerat mot uppmätt värde hade visserligen låg förklaringsgrad ($r^2=0,35$), men det berodde på den ringa spridningen i halt (figur 40b). Felet i uppskattningen var litet, interkvartil avstånd var 9 $\mu\text{ekv/l}$ (figur 36).

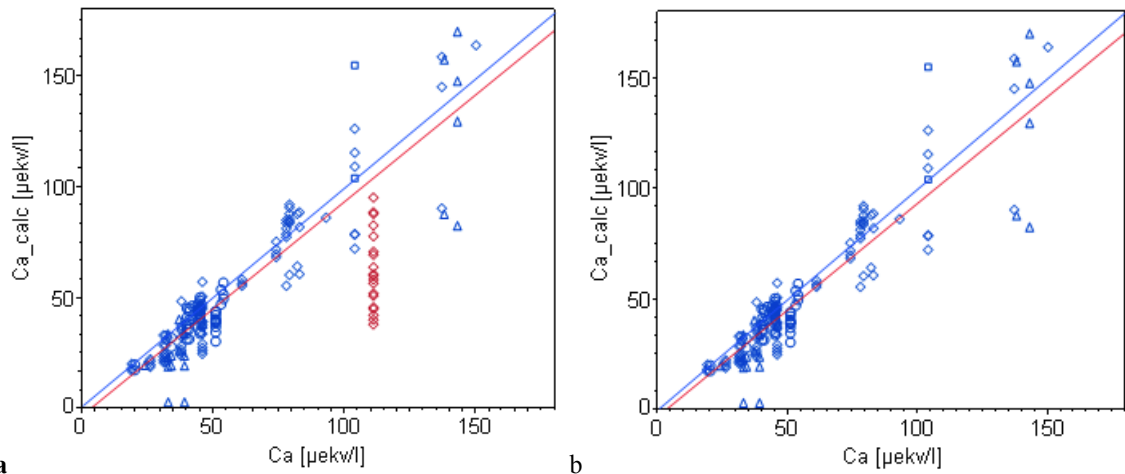


Figur 40. Jämförelse mellan beräknad (calc) och uppmätt kalciumhalt i vattendrag i Gettryggsåns avrinningsområde med (a) och utan (b) de tvivelaktiga data. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.

Danshytteån

Danshytteån omfattade en provplats som i ringeldiagrammet låg närmare de kalkade vattendragen än de okalkade (figur 11). Eftersom den provplatsen låg strax uppströms de kalkade provplatserna misstänktes att den platsen har påverkats av kalkning (figur 12). Alla par som inkluderade den misstänkt kalkade platsen ströks före regressionsanalysen (figur 41 a).

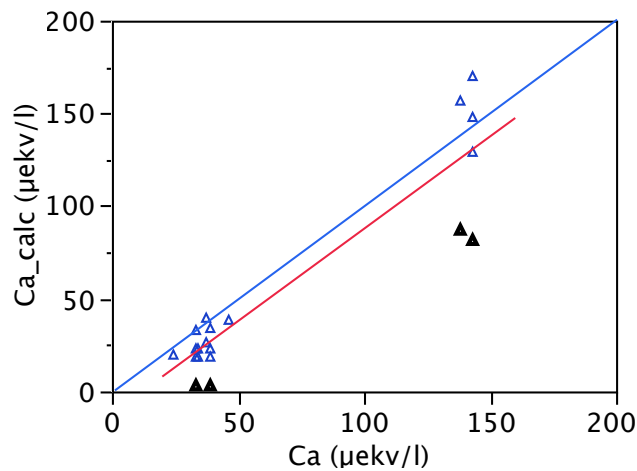
När de misstänkt kalkade provplatserna strukits låg regressionslinjen nära 1:1-linjen med ett r^2 -värde på 0,88 (figur 41 b, tabell 6). Spridningen av felen var relativt liten med ett interkvartil avstånd på 16 $\mu\text{ekv/l}$, men med en tydlig förskjutning åt det negativa (figur 36). Medianfelet var -10 $\mu\text{ekv/l}$. Modellen ger alltså en systematisk underskattning av Ca-halten i Danshytteåns avrinningsområde.



Figur 41. Jämförelse mellan beräknad (calc) och uppmätt kalcium i Danshytteåns avrinningsområde. De röd markerade punkterna omfattar en jämförelse som inkluderar en provplats med avvikande kemi vilken liknade de kalkade provplatserna. Dessa provplatser ströks därför i regressionsanalysen (b). Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.

Anråse å

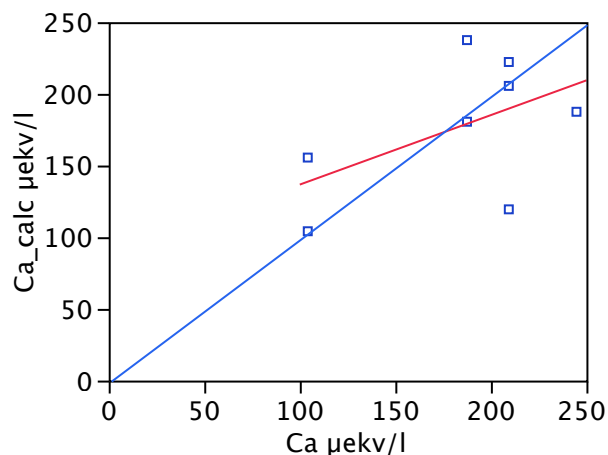
Anråse å på Västkusten är kraftigt påverkat av havssalt och har också kalkats i stor omfattning. När provplatserna med känd kalkning uteslutits återstod 21 par av provplatser för modellering av Ca-halt från uppströms Ca/Mg. Den linjära regressionen gav en lutning nära 1:1, men med ett intercept som gav en viss underskattning av Ca-halten (figur 42 och 36).



Figur 42. Jämförelse mellan beräknad (calc) och uppmätt kalcium i Anråse ås avrinningsområde. De svartmarkerade provplatserna skiljer sig dock avsevärt från de andra i jonsammansättning. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.

Lugnån

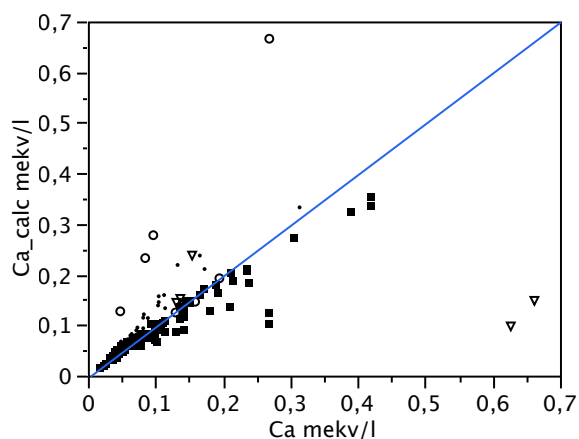
Lugnån hade kalkats i ännu större grad än Anråse å vilket gjorde att 12 provplatser kvarstod för studien vilka kunde inordnas i 8 par av uppströms och nedströms jämförelser. Modellen gav en dålig prediktion av Ca-halten med ett interkvartil avstånd på 85 $\mu\text{ekv/l}$ (figur 36 och 43, tabell 6). Linjär regression mellan modellerat och uppmätt halt gav ett r^2 -värde så lågt som 0,27 (tabell 6)



Figur 43. Jämförelse mellan beräknad (calc) och uppmätt kalcium i Lugnåns avrinningsområde. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje.

SKOGSVATTENDRAG

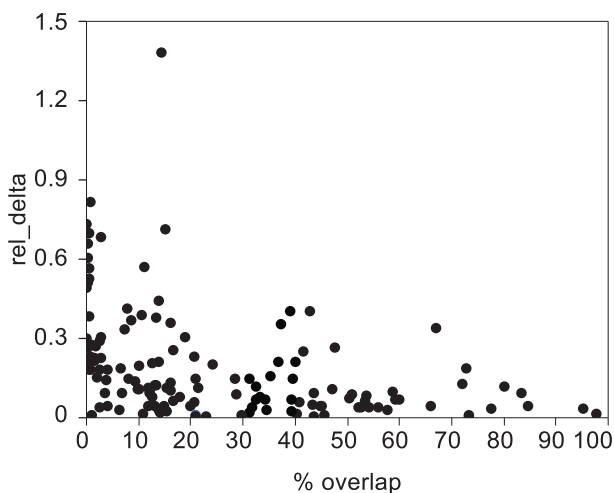
Data från skogsvattendragen omfattade värden från 32 par av uppströms och nedströms liggande vattendrag med 2-4 prover tagna i varje provplats. Ett fåtal provplatser med avvikande jonsammansättning gav stora fel i beräknad Ca-halt (figur 16 och 44). Om dessa uteslöts hade en regressionsmodell mellan beräknat och uppmätt Ca-halt ett r^2 -värde på 0,84. Det interkvartil avståndet för felen i de modellerade värdena var 21, vilket får ses som lågt med tanke på det stora intervallet av Ca-halt.



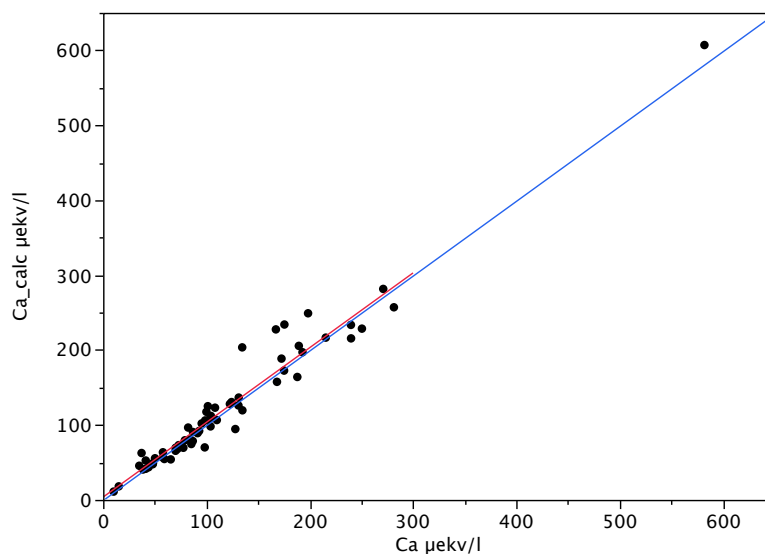
Figur 44. Beräknad (calc) och uppmätt kalciumhalt i 32 skogsvattendrag. Provpplatser med avvikande jonsammansättning (trianglar och cirklar) kan leda till en dålig skattning av kalciumhalten (se figur 16).

ÖVERLAPPANDE MÅLSJÖREFERENSER

Det ursprungliga datasetet med överlappande målsjöreferenser omfattade 139 par sjöar där den ena sjön låg uppströms den andra. Det relativa felet var betydligt högre om överlappet mellan avrinningsområdena var mindre än 20 % (figur 45). För den fortsatta analysen begränsades därför data till 64 sjöar med större överlapp än 20 %. Modellen gav då en god prediktion av Ca-halten. Det interkvartila avståndet för felet var 16 $\mu\text{ekv/l}$ och regressionslinjen mellan modellerat och uppmätt värde gav först ett r^2 -värde på 0,96. Det höga r^2 -värdet berodde dock på ett enskilt högt värde. Om det värdet ströks sjönk r^2 -värdet till 0,92, vilket är mer rättvisande, men fortfarande mycket högt. Regressionslinjen låg nära 1:1-linjen (figur 46).



Figur 45. Relativa felet i skattningen av kalcium som funktion av % överlapp av områden för målsjöreferenser med överlappande avrinningsområden.

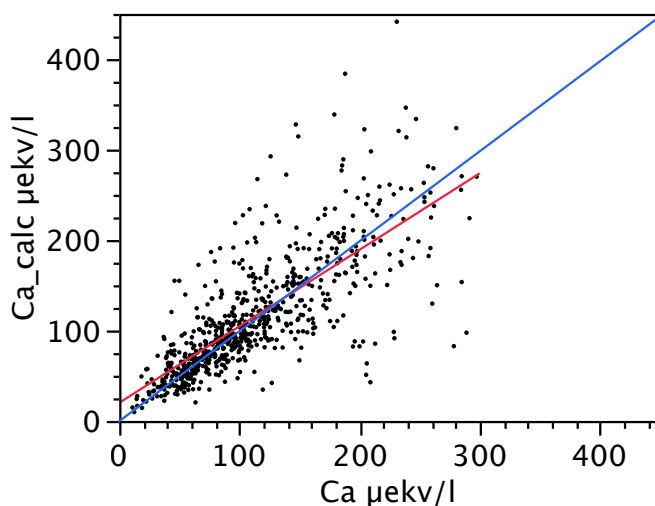


Figur 46. Jämförelse mellan skattad och uppmätt kalcium i överlappande målsjöreferenser. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje. Provplatsen med avvikande hög halt är struken i regressionsanalysen.

NÄRALIGGANDE MÅLSJÖREFERENSER

I datasetet med par av sjöar som länsstyrelserna valt ut som referens till närliggande kalkade målsjöar och som inte överlappande varandra var felet större. För medelvärden mellan proverna hösten 2007 och våren 2008 var det interkvartila avståndet för felet 35 $\mu\text{ekv/l}$, vilket var de största felet jämfört med de andra dataseten med undantag för Lugnån (figur 36). För den linjära regressionen uteslöts 31 sjöar med Ca-halt > 300 $\mu\text{ekv/l}$ för att undvika ett missvisande högt r^2 -värde som beror på få höga värden och för att få resultaten jämförbara med de överlappande målsjöreferenserna. Linjär regression mellan modellerat och uppmätt värde på det reducerade materialet gav ett r^2 -värde på 0,58 och regressionslinjen avvek från 1:1-linjen med en något lägre lutning och ett positivt intercept (figur 47, tabell 6).

Upprepar man analysen för provtagningarna hösten 2007 och våren 2008 var för sig blir sambanden bättre för våren 2008 jämfört med hösten 2007 (tabell 6). Detta kan bero på att vårens provtagning är mer dominerad av vinterns och vårens högflöden, och att den rumsliga variationen i vattenkemi ofta minskar vid höga flöden (Buffam m.fl., 2007)



Figur 47. Jämförelse mellan skattad och uppmätt kalcium i närliggande målsjöreferenser. Röd linje är regressionslinje och blå linje är 1:1 linje. En provplats med avvikande hög modellerad halt är struken i regressionsanalysen. Analysen omfattar endast sjöar med Ca < 300 $\mu\text{ekv/l}$.

SAMMANFATTNING AV MODELLRESULTATEN

Modellen för beräkning av Ca-halten från Ca/Mg-halten från en referens enligt figur 1 gav varierande resultat för de olika dataseten. För vattendragsnätverken Krycklan och Ottervattsbäcken i norra Sverige gav modellen bra resultat med små fel. Det avspeglar att dessa områden är rumsligt homogena. I de sydliga vattendragsnätverken gav modellen acceptabla resultat i tre av fyra fall, men först efter att avvikande värden rensats bort. Motiven för att utesluta provplatser var att de har avvikande geologi i avrinningsområdet eller är misstänkt påverkade av okänd kalkning. Resultaten tyder på att man för södra Sverige måste granska referenser noga för att kunna sortera bort sådana som inte är representativa för de kalkade vatten som ska bedömas. Den visar också att man måste vara vaksam på att även om modellen ger god prediktion i de flesta fall, kan det i enstaka fall ge stora fel.

Skogsvattendragen omfattar relativt små avrinningsområden som valts ut för att representera skogslandskapet och därför domineras av skog, myr och sjö i avrinningsområdet. För dessa vattendrag fungerade modellen väl, vilket är positivt eftersom den motsvarar vattendrag av samma karaktär och med samma fördelning över landet som många kalkade vatten.

Resultaten från målsjöarnas referenser var mindre positiva. Om man inte kan hitta en referenssjö uppströms den kalkade sjön som motsvarar minst 20 % av avrinningsområdet blir felet i många fall stort. Eftersom uppströms liggande sjöar ofta används som åtgärds-sjöar, d.v.s. de överkalkas för nedströms effekt på målområden, är man oftast hänvisad till närliggande referenser.

Man får också komma ihåg att referenssjöarna i målsjöundersökningen valdes ut subjektivt av länsstyrelserna utan extra ekonomisk ersättning och på kort tid. Möjligheten att lägga ner resurser på att välja ut lämpliga referenser var därför begränsad. Den stora variationen avspeglar därmed delvis hur bra/dåligt länsstyrelserna lyckats med att hitta representativa referenser. Resultaten kan därför vara svåra att tolka, men visar samtidigt hur stora felen kan bli när de kalkade sjöarna ska korrigeras för kalkningspåverkan med det material som finns till förfogande.

Filter för att ta bort olämpliga referenser

Resultaten ovan visar på vikten av att sortera bort referenser som inte är representativa för de kalkade sjöar som referenserna ska användas till. I utvärderingen av målsjöundersökningen ledde en granskning av resultaten till att flera referenser i efterhand ströks för att de visade sig vara kalkade eller på andra sätt olämpliga. Nedan följer ett antal förslag på kriterier för att granska referenser.

CA/MG – INTERVALL

I data med närliggande målsjöreferenser var felet i beräknad Ca-halt betydligt högre för sjöar med Ca/Mg > 3 (tabell 7). Det betyder att referenser med Ca/Mg > 3 bör granskas extra noga innan de accepteras som referenser. Det går dock inte stryka alla referenser med höga Ca/Mg-kvoter eftersom de kan vara representativa för en avvikande geologi som även omfattar de kalkade sjöarna som den ska användas för. En hög Ca/Mg-kvot kan t ex förekomma i ett jonfattigt vatten med en låg Mg-halt. En kombination av hög Ca/Mg och högt pH gör det troligt att vattnet är påverkat av kalk i någon form och att referensen bör strykas.

Tabell 7. Fel i beräknat värde för Ca ($\mu\text{ekv/l}$) för närliggande målsjöreferenser 2007 för olika klasser av Ca/Mg. Medianer av absolutbeloppet av skillnaden mellan uppmätt och beräknad halt.

Klass Ca/Mg	Antal sjöar	Fel i Ca $\mu\text{ekv/l}$
< 1	38	20
1 - 2	371	15
2 - 3	247	17
3 - 4	48	33
> 4	13	56

TRIANGELDIAGRAM

Triangelndiagram över förhållandet mellan katjoner eller anjoner ger en mer detaljerad bild över hur referensernas jonsammansättning liknar varandra och kan därför användas till att hitta misstänkt felaktiga referenser, men precis som för Ca/Mg-kvoten kan det inte utgöra ett enskilt skäl till att stryka referensen utan bara grund för en noggrannare granskning.

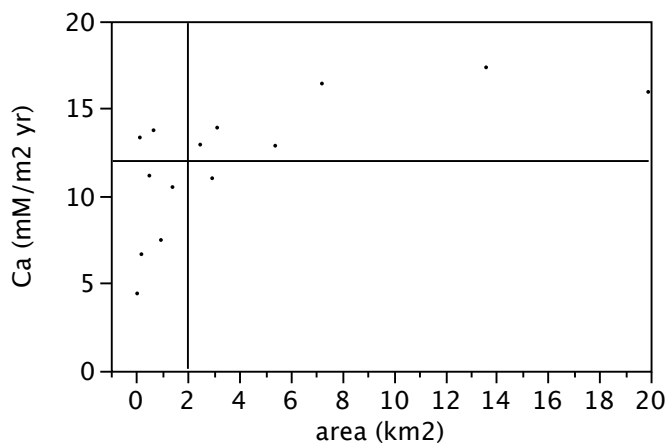
VARIABEL CA/MG

Ca/Mg-kvoten är för det mesta stabil i tiden (se ovan). I de fall som upprepade mätningar visar på stor variation i tiden bör referenserna uteslutas, om man inte har goda skäl till att variationen är synkron med det kalkade vattnet och man har tillgång till många mätningar.

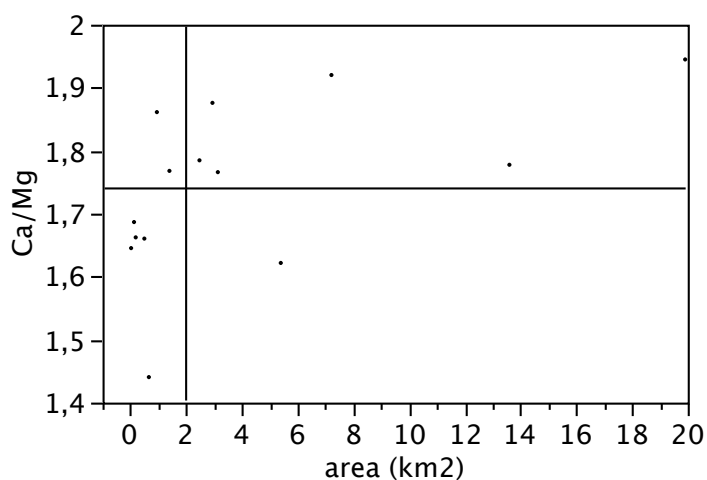
Betydelsen av avrinningsområdets storlek för felet

Den rumsliga variationen av ämneshalter ökar ofta med minskande avrinningsområde. Ofta är variationen betydligt större när avrinningsområdet är mindre än 2 km^2 (Temnerud m.fl., 2007). Detta exemplifieras här med Ca-transporten för 2003-2006 i 14 avrinningsområden i Krycklan (figur 48). För Ca/Mg-halten beräknat för transporten är effekten inte lika tydlig som för Ca-halten. Med undantag för en enstaka provplats är det svårt att se ett samband mellan spridningen av Ca/Mg och avrinningsområdets storlek i Krycklan (figur 49). Variationen i Ca/Mg mellan platserna inom Krycklan är dock liten.

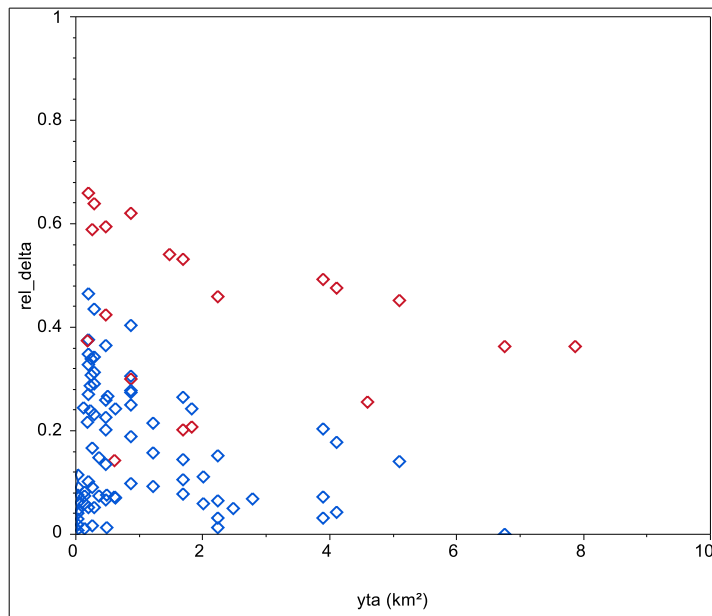
I Danshytteån, Anråse å och Skogsvattendragen finns däremot tendenser till större spridning i avrinningsområden $< 2 \text{ km}^2$ om man ser till det relativa felet i modellerad Ca-halt. För dessa data är det dock få provplatser med stora avrinningsområden (figurer 50, 51 och 52).



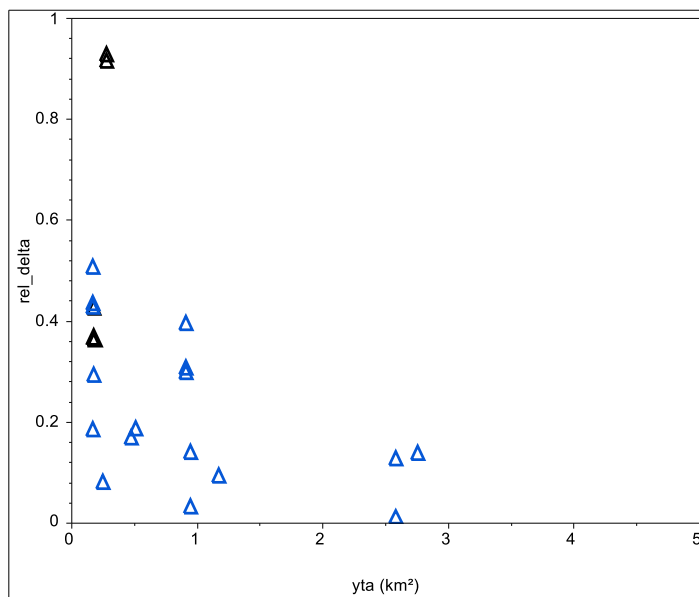
Figur 48. Årstransporten av Ca i 14 avrinningsområden i Krycklan 2003-2006 mot avrinningsområdets storlek. Den horisontella linjen anger medelvärdet för alla stationer.



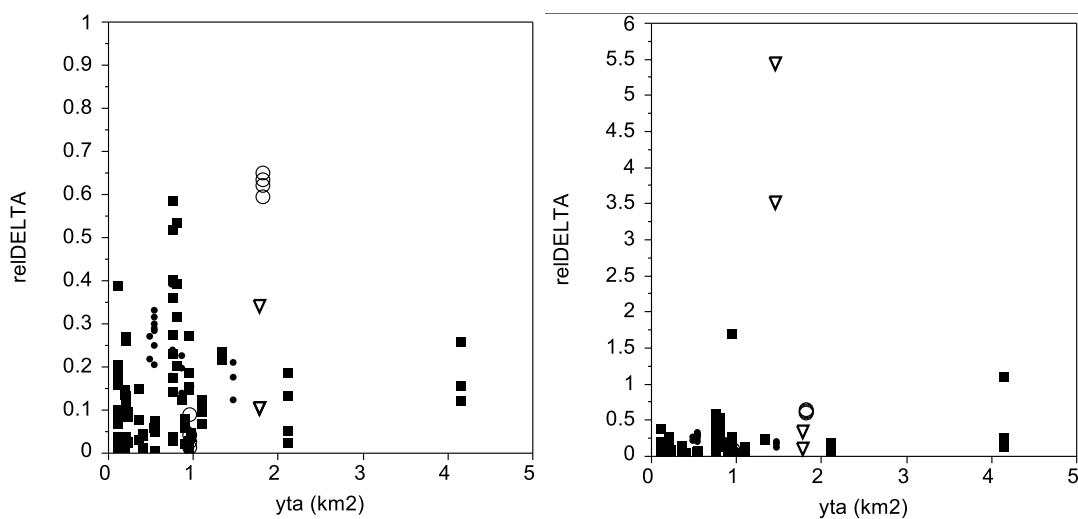
Figur 49. Ca/Mg mot avrinningsområdets storlek för 14 avrinningsområden i Krycklan beräknat på årstransporter 2003-2006. Den horisontella linjen anger medelvärdet för alla stationer. En provplats med avrinningsområde på 68 km^2 (utloppet) och med Ca/Mg på 1,49 visas inte i figuren. Den ligger i ett sedimentrikt område.



Figur 50. Relativa felet av beräknad Ca-halt i Danshytteån plottat mot avrinningsområdets storlek för referensen. De röda punkterna visar resultat från ett område som misstänks vara kalkningspåverkat.

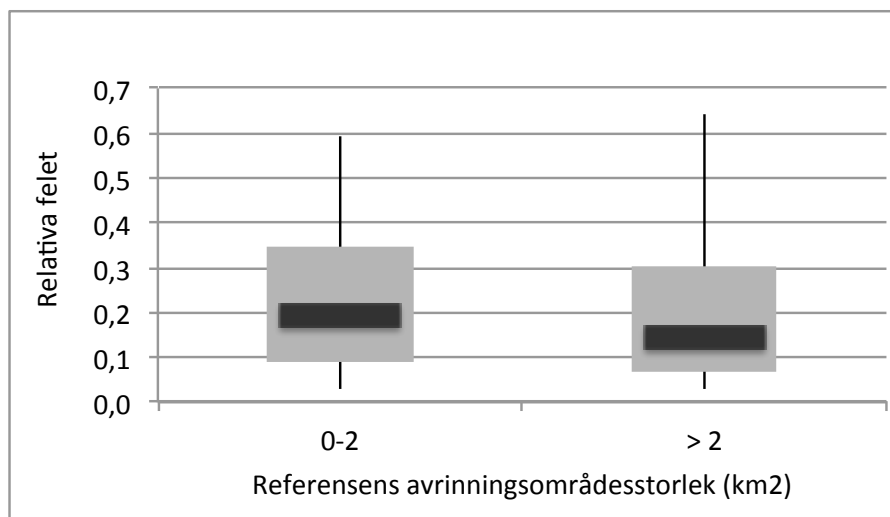


Figur 51. Relativa felet i skattningen av Ca i Anråse å, plottat mot avrinningsområdets storlek. De svarta punkterna avser prover med avvikande sammansättning av katjoner (se figur 13).



Figur 52. Relativ avvikelse mellan beräknad och uppmätt halt av Ca i Skogsvattendrag plottad mot avrinningsområdets storlek med två olika skalor på y-axeln. Prover med avvikande jonsammansättning enligt figur 16 är markerade med ofyllda symboler.

Bland målsjöreferenserna hade mer än hälften av referenserna avrinningsområden som var mindre än 2 km². Jämför man hur bra modellen för beräkning av Ca-halt fungerar med referenser större eller mindre än 2 km², ser man att referenser med små avrinningsområden ger något större fel (figur 53). Skillnaden är liten, men statistiskt signifikant (p=0,03, Wilcoxon).



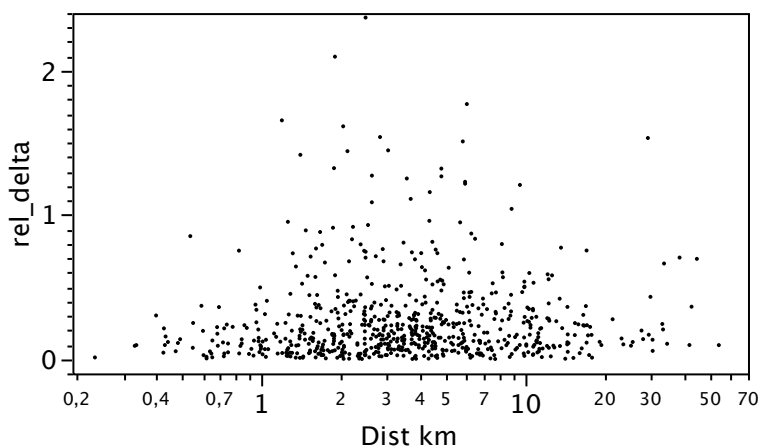
Figur 53. Relativa felet av Ca modellerad med Ca/Mg från närliggande referens mot referensens avrinningsområdesstorlek. Närliggande målsjöreferenser, medelvärde 2007-2008, Ca < 300µekv/l.

Sammanfattningsvis kan man dra slutsatsen att det inte finns någon anledning att avstå från referenser med små avrinningsområden, men att man bör sträva efter referenser med så stora avrinningsområden som möjligt. Detta gäller särskilt för vattendrag eftersom tidsvariationen i vattenkemin är särskilt stor i små avrinningsområden.

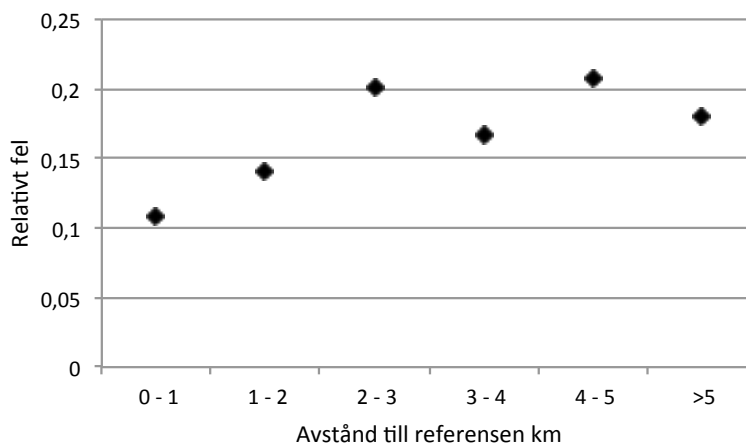
Rumsligt beroende av Ca/Mg för referenser utanför avrinningsområdet.

Om man inte kan hitta en okalkad referens uppströms ett kalkat vatten är man hänvisad till att använda en referens som ligger i närheten utanför avrinningsområdet. Att en närliggande referens ska väljas motiveras av att det är troligt att geologin är mer likartad ju närmare två sjöar ligger varandra och att Ca/Mg därmed bör vara likartad. Ett rumsligt beroende har påvisats både för Ca och Mg i okalkade sjöar (Göransson m.fl., 2006) och för mineralogi (Akselsson m.fl., 2004).

Om skillnaden mellan Ca/Mg mellan två sjöar är beroendet av avståndet skulle felet i modellen öka med avståndet. En plot av det relativa felet mot avståndet till referensen antyder ett sådant samband upp till någon km, men därefter tycks felet åter minska (figur 54). Diagram med väldigt många punkter kan vara svåra att tolka, och det är möjligt att den minskade spridningen av felet över 2 km beror på att det är färre punkter med långa avstånd. Om man delar in data i klasser efter avstånd och beräknar medianen för varje klass bekräftas ett svagt samband mellan fel och avstånd upp till 3 km (figur 55).



Figur 54. Relativa felet av Ca modellerad med Ca/Mg från närliggande referens mot avstånd till referensen, logaritmisk skala. Närliggande målsjöreferenser, medelvärde 2007-2008, Ca > 300µekv/l.



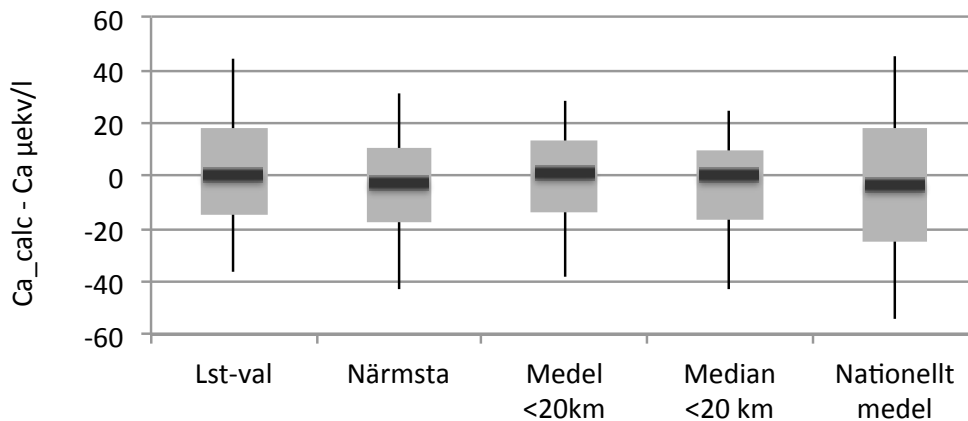
Figur 55. Relativa felet av Ca modellerad med Ca/Mg från närliggande referens mot avstånd till referensen. Närliggande målsjöreferenser, medelvärde 2007-2008, Ca > 300µekv/l. Varje punkt visar medianen för det relativa felet för varje avståndsklass.

VILKEN REFERENS SKA MAN TA NÄR DET INTE FINNS NÅGON OKALKAD REFERENS UPPSTRÖMS I AVRINNINGSSOMRÅDET?

Resultaten ovan visar att om man inte kan hitta en referens inom avrinningsområdet till den sjö för vilken vattenkemin ska korrigeras för kalkningspåverkan kan felet för den uppskattade okalkade Ca-halten bli betydlig. I målsjöinventeringen valde Länsstyrelserna ut två referenser till varje kalkad sjö, och vi har i en del av analysen använt den ena av referensen (referens 2) för att beräkna Ca-halten för den andra referensen (referens 1) som om den vore kalkad. När referenserna granskades visade det sig att en del referenser inte var lämpliga. Länsstyrelsernas resurser att lägga ner mycket möda på att undersöka om varje referens är representativ för varje enskild sjö var begränsad. Man kan därför ifrågasätta om detta subjektiva val är bättre än att bara använda den geografiskt närmsta referensen eller ett medelvärde av flera närliggande referenser. Med tanke på det svaga rumsliga sambandet i Ca/Mg kan man även undra om man inte lika gärna kan ta medelvärdet för landet av sjöar som är representativa för kalkade sjöar i de fall det saknas uppströms referens.

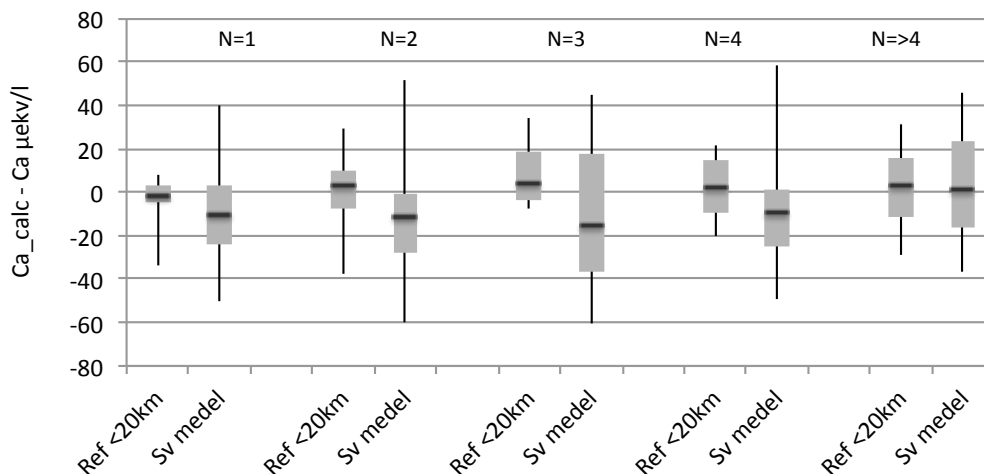
För att undersöka detta tog vi fram ett urval av samtliga målsjöreferenserna. 1788 målsjöreferenser hade provtagits både 2007 och 2008 och för dessa beräknades medelvärdet av de två provtagningarna. Av dessa uteslöts 49 sjöar för att skillnaden i Ca/Mg mellan de två provtagningarna var större än 1. Ytterligare 137 sjöar med $\text{Ca/Mg} > 3$ och ett $\text{pH} > 6,2$ togs bort. Kvar återstod ett rensat urval av 1612 sjöar som av länsstyrelserna bedömts som referenser för kalkade sjöar. Ca-halten beräknades från Ca/Mg enligt följande alternativ: 1. Länsstyrelsernas val på samma sätt som i ovanstående analyser. 2. Den geografiskt närmsta referensen. 3. Medelvärdet av alla referenser inom 20 km radie. 4. Medianen av alla referenser inom 20 km radie. Avgränsningen till referenser inom 20 km baserat på en studie som visar på ett rumsligt beroende av vittringen av Ca och Mg (Akselsson m.fl., 2004). 5. Nationellt medelvärde av alla 1622 referenser.

Ca-halten beräknades med Ca/Mg enligt ovanstående fem alternativ för samma urval av målsjöreferenser som använts i ovanstående utvärderingar. Resultaten visar att den närmsta referensen ger något mindre fel jämfört med den referens som länsstyrelserna valt ut (figur 56). Den närmsta referensen ger däremot en viss underskattning av Ca-halten i genomsnitt. Om man istället tar medelvärdet för sjöarna inom 20 km minskar spannet mellan 10 och 90-percentilerna av felen något och skevheten blir mindre jämfört med den närmsta referensen. Medianen av referenser inom 20 km ger ungefär samma fel som medelvärdena, men med en skevhet mot underskattningar. Tar man istället medelvärdet för alla referenser ($\text{Ca/Mg} = 1,8$) blir felet större än för alla andra fall. Det interkvartila spannet var 43 jämfört med 28 för medelvärden från referenser inom 20 km. Resultaten visar att det ger minst fel om man tar medelvärdet av närliggande referenser.



Figur 56. Skillnad mellan beräknat (calc) och uppmätt värde av Ca för Närliggande målsjöreferenser, medelvärde 2007-2008 med Ca > 300µekv/l. För det beräknade värdet har använts Ca/Mg från: Länsstyrelsernas utvalda referens, geografiskt närmsta referens, medelvärdet respektive medianen av referenser inom 20 km samt medelvärdet för alla 1612 referenser i landet Närliggande målsjöreferenser, medelvärde 2007-2008 med Ca > 300µekv/l.

För de flesta sjöarna fanns ett stort antal referenser inom 20 km, men för 81 av 685 sjöar fanns färre än 5 referenser inom det avståndet. En jämförelse av felen i beräknad Ca-halt visar att felen blir mindre med närliggande referenser jämfört med medelvärdet för alla sjöar (figur 57). Detta gäller även om det är få närliggande referenser. Om man inte har bra underlag för att välja en speciell referens är det alltså bäst att ta medelvärdet för kända okalkade referenser inom 20 km radie.



Figur 57. Skillnad mellan beräknat (calc) och uppmätt värde av Ca för Närliggande målsjöreferenser, medelvärde 2007-2008 med Ca < 300µekv/l. För det beräknade värdet användes Ca/Mg från referenser. Antingen medelvärdet av referenser inom 20 km avstånd, eller medelvärdet för alla 1612 referenser i referensunderlaget. Sjöarna är uppdelade efter hur många referenser (N) som fanns inom 20 km.

Verktyg för uppskattning av osäkerheten

Detta arbete bekräftar tidigare studier som visat att den okalkade kemin i ett kalkat vatten kan beräknas med ett referensvärde för Ca/Mg med ett gott resultat för en grupp sjöar, men att felet kan bli stort för enstaka sjöar (Göransson m.fl., 2006; Fölster och Wilander, 2005). I utvärderingen av målsjöinventeringen visades på problemet med att använda referensvärdet från en eller två av länsstyrelserna utvalda referenser (Naturvårdsverket 2011). Även om felet i den beräknade okalkade kemin ofta är litet, kan det i många fall vara så stort att det leder till felaktiga beslut om att fortsätta eller avsluta kalkning när det gäller enskilda objekt. Felet kan minskas genom att använda Ca/Mg-kvoten utan marin-korrigerig i stället för med marinkorrigerig. En uppströms liggande referens ger mindre fel än referenser utanför avrinningsområdet för den kalkade sjön, men i de flesta fall är det svårt att hitta okalkade referenser uppströms och man är hänvisad till det senare. Ett omfattande material med referenser är de okalkade referenser som provtogs i samband med målsjöundersökningen 2007 - 2008. Det ger mindre fel om man tar ett medelvärde av referenserna inom 20 km än om man väljer de referenser som länsstyrelserna ursprungligen valde ut för var och en av målsjöarna. Trots det kvarstår att felet ibland kan bli stort och för beslutsfattare är det nödvändigt att göra en uppskattning av hur stort felet är i varje enskilt fall. Det räcker dock inte med att bara beräkna felet i Ca/Mg eftersom felet har så olika stor praktisk betydelse från fall till fall. Felets betydelse för korrigerad alkalinitet och ANC beror på Ca/Mg-kvoten och Mg-halten. För beräkning av okalkat pH beror det också på vilket pH-intervall man befinner sig med störst känslighet för fel inom intervallet 5 – 6. För försurningsbedömning med MAGIC_{bibliotek} beror felet dessutom på hur lika sjöar det finns bland de MAGIC-körda sjöarna som ingår i verktyget.

Istället för ett enskilt värde på den okalkade kemin och försurningspåverkan är det bättre att beräkna ett konfidensintervall för intressanta parametrar. För att fatta beslut om avslutning av kalkning eller ej är det värdefullt att kunna beräkna sannolikheten för att vattnet skulle uppnå en viss alkalinitet eller en viss försurningspåverkan utan kalk. Enligt kalkningshandboken ska bara vatten som är försurade enligt Bedömningsgrunder kalkas vilket motsvaras av en minskning av pH med mer än 0,4 enheter sedan förindustriell tid (Naturvårdsverket, 2007b och 2010). En viktig parameter att beräkna för ett enskilt kalkat vatten är därför sannolikheten för försurning.

I följande avsnitt redovisas en metodik för att ta fram väntevärde och standardavvikelse för på Ca/Mg samt en metodik att med en så kallad Monte-Carlo-simulering uppskatta t ex konfidensintervall för okalkad kemi och sannolikhet för försurning. Vidare har två verktyg tagits fram: KALKREF som tar fram medelvärde och standardavvikelse av Ca/Mg för referenserna inom 20 km från det kalkade vattnet ur en lista på för närvarande 1622 okalkade referenser. OKALK beräknar okalkad kemi, indata till MAGIC_{bibliotek} och underlag för en osäkerhetsuppskattning.

Uppskattning av standardavvikelsen i Ca/Mg

Uppströms liggande referenser

För en okalkad referens som ligger uppströms det kalkade vattnet kan man anta att felet ökar ju mindre överlappet är, men det var inget vi såg i datamaterialet från målsjöreferenserna. Felet var ungefär lika stort för sjöpar med 20 % - 50 % överlapp som för sjöpar med 50 % - 100 % överlapp och standardavvikelsen för kvoten Ca/Mg var i bägge fallen 0,3. Vi förslår därför att för uppströms liggande referenser med > 20 % överlapp sätts standardavvikelsen till 0,3.

Närliggande referenser

När det saknas uppströms liggande referenser är man hänvisad till verktyget som beräknar medelvärde och standardavvikelse av Ca/Mg från referenser inom 20 km enligt underlaget ovan. Av de 1612 referenser som ingår i referensverktyget hade 1450 sjöar fem eller fler referenser inom 20 km². Medianen av de beräknade standardavvikelseerna var 0,44 (tabell 8). 10- och 90-percentilerna var 0,28 respektive 0,64 (tabell 8). Om antalet referenser inom 20 km var mindre än 5 sattes värdet för standardavvikelsen till värdet för alla referenser. För de 1612 referenser som ingår i verktyget är standardavvikelsen för kvoten Ca/Mg 0,63. Det sammanfaller ungefär med 90-percentilen av standardavvikelseerna för referenser inom 20 km.

Tabell 8. Fördelning av standardavvikelseerna för kvoten Ca/Mg hos okalkade referenser inom 20 km radie från 1450 referenser med 5 eller fler referenser inom det avståndet.

Percentil	Stdv.
90	0,64
75	0,55
Median	0,44
25	0,34
10	0,28

KALKREF -VERKTYG FÖR BERÄKNING AV MEDELVÄRDE OCH STANDARDAVVIKELSE FÖR CA/MG

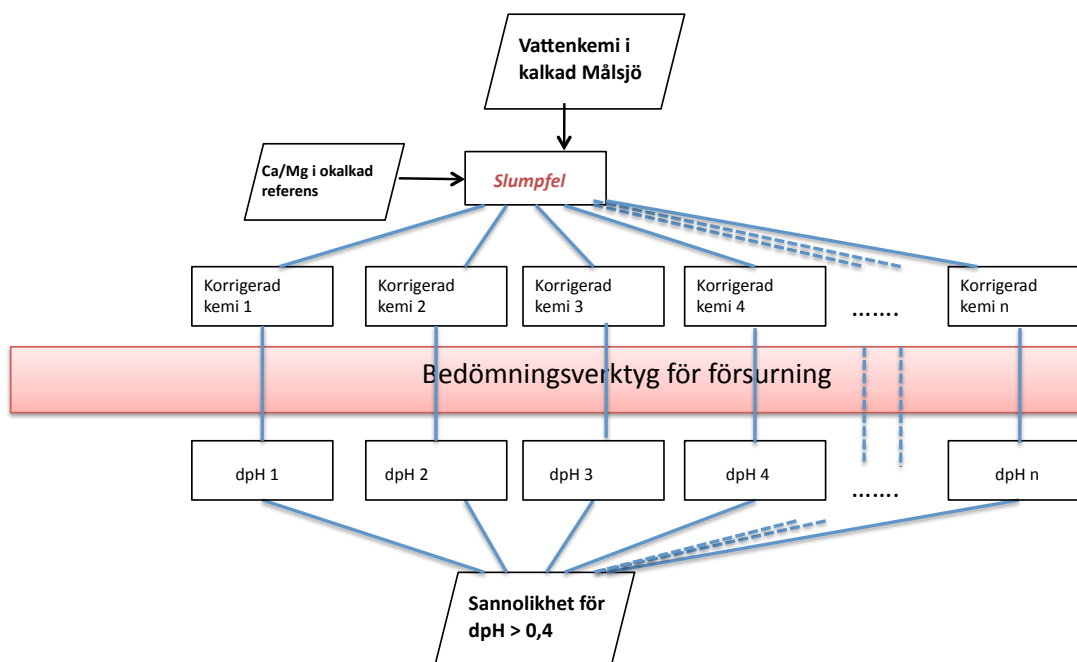
Indata till verktyget är koordinaterna för de kalkade vatten som ska bedömas. Koordinaterna anges som 6-siffriga koordinater enligt Rikets nät.

Verktyget plockar för varje vatten ut okalkade referenser inom 20 km från det kalkade vattnet. Därefter beräknas medelvärde och standardavvikelse av Ca/Mg ut för referenserna inom avståndet. Om antal referenser är mindre än 5 sätts standardavvikelsen till värdet för alla referenser i verktyget. Om det helt saknas referenser inom 20 km sätts Ca/Mg till medelvärdet för hela landet i enlighet med ovanstående stycke.

Referenserna i den version av KALKREF som presenteras här utgörs av 1612 okalkade referenser som provtogs hösten 2007 och våren 2008 inom målsjöinventeringen (Naturvårdsverket, 2010). Från början omfattade materialet 1788 sjöar som av länsstyrelserna bedömts som lämpliga referenser. 49 sjöar plockades bort för att skillnaden i Ca/Mg mellan höst och vår var större än 1. Dessutom plockades 137 sjöar bort för att Ca/Mg var större än 3 och pH > 6,2. Ca/Mg-värdet för referenserna utgörs av medelvärdet mellan de två provtagningarna.

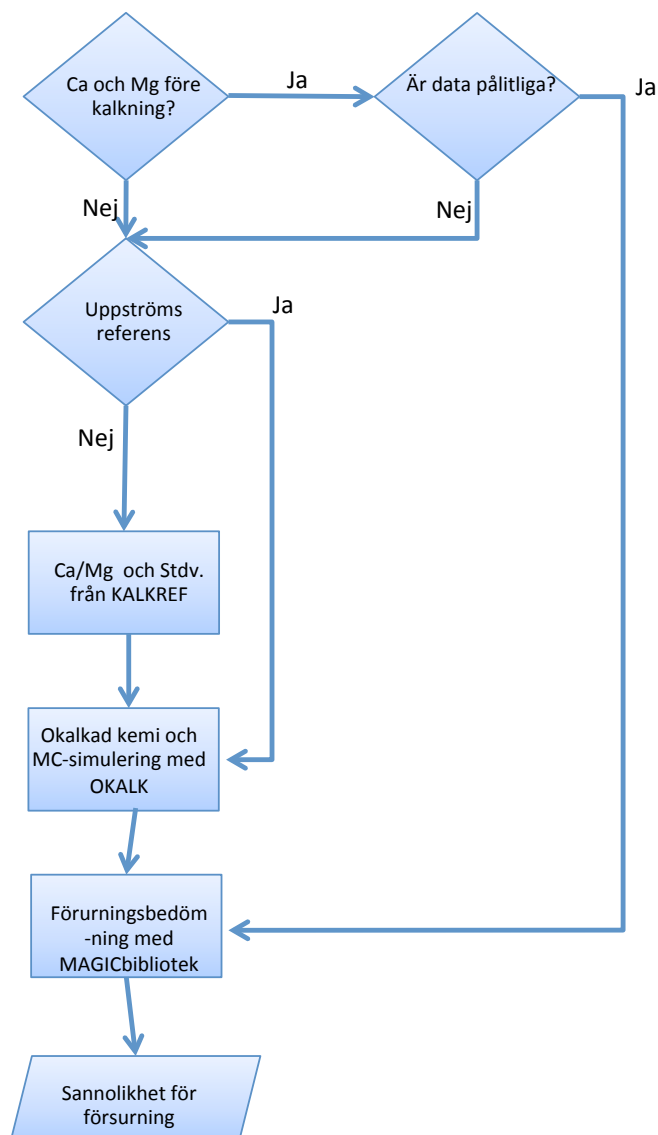
OKALK - VERKTYG FÖR BERÄKNING AV OKALKAD KEMI OCH UNDERLAG FÖR INDATA TILL MAGIC-BIBLIOTEK MED SIMULERING AV SLUMPMÄSSIGA FEL.

Verktyget OKALK beräknar okalkad kemi och förbereder ett dataset med indata till MAGIC_{bibliotek}. Möjlighet finns att beräkna underlag för en osäkerhetsuppskattning med Monte-Carlo-simulering. Det fungerar så att ett slumpmässigt fel läggs till den uppskattade värdet på Ca/Mg utifrån en normalfördelning och en standardavvikelse som beräknats med referensverktyget (se ovan). Normalfördelningen är trunkerad, d.v.s. värden över eller under uppsatta gränsvärden tillåts inte för att undvika orealistiska värden. Efter beräkningen av Ca/Mg-kvoten beräknas den korrigerade kemien utifrån det värdet. Proceduren upprepas ett antal gånger (t ex 100 ggr), vilket ger en fördelning av okalkad kemi för varje kalkad sjö. Beräkningarna kan göras för flera sjöar samtidigt. När beräkningarna är klara skrivs den korrigerade kemien för varje enskild simulering ut och ett dataark skrivs ut som kan klistras in i batch-verktyget för MAGIC_{bibliotek}. När batchverktyget körts får man ett antal försurningsbedömningar (t.ex. 100 stycken) för varje sjö. Ur dessa resultat kan konfidensintervallen för okalkade värden på pH, alkalinitet och ANC samt dpH beräknas liksom sannolikheten för att ett kalkat objekt är försurat enligt kriteriet $\text{dpH} > 0,4$ (figurer 58 och 59).



Figur 58. Flödesschema för Monte-Carlosimulering av osäkerheten i försurningsbedömning med MAGIC_{bibliotek} för kalkade sjöar.

FLÖDESSCHEMA FÖR FÖRSURNINGSBEDÖMNING AV KALKADE VATTEN



Figur 59. Flödesschema för försurningsbedömning av kalkade sjöar med uppskattning av osäkerhet.

Tillämpning av verktygen på målsjöinventeringen

Verktygen tillämpades på resultaten från målsjöinventeringen 2007 – 2008 (Naturvårdsverket, 2011). Vattenkemin för varje sjö utgjordes av medelvärden av två provtagningar. Först togs Ca/Mg fram för de referenser som låg inom målsjöarnas avrinningsområden med hjälp av GIS. Därefter beräknades medelvärde och standardavvikelse av Ca/Mg för alla referenser inom 20 km från varje sjö med verktyget ”KALKREF”. Ca/Mg från referenser vars avrinningsområde utgjorde > 20 % av avrinningsområdet för den kalkade sjön valdes i första hand. Om det fanns flera referenser som uppfyllde det kriteriet togs medelvärdet av Ca/Mg för dessa referenser. Standardavvikelsen sattes då till 0,3 (se ovan). För de övriga målsjöarna användes medelvärde och standardavvikelse för Ca/Mg från verktyget KALKREF. Slutligen korrigerades vattenkemin för kalkningspåverkan, dels enbart utifrån medelvärdet och dels med en Monte Carlo simulering utifrån standardavvikelseerna med verktyget OKALK.

Av de 3086 målsjöarna hade 112 uppströms liggande okalkade referenssjöar vars avrinningsområden utgjorde mer än 20 % av målsjöns avrinningsområde. 415 sjöar hade mellan 1 och 4 referenser (tabell 9). Bara 12 sjöar saknade helt referenser inom 20 km.

Okalkad kemi beräknades sedan med verktyget OKALK inklusive 100 simuleringar med slumpfel i Ca/Mg för varje sjö. Den okalkade kemin kördes sedan i MAGIC_{bibliotek}. Nästan alla sjöar, 3066 av 3086, fick matchningar i MAGIC_{bibliotek} för samtliga 100 simuleringar. De flesta sjöarna, 2974, fick matchning antingen med ”filter 1” eller ”filter 2” vilket innebär att det fanns sjöar i biblioteket med stor likhet som de sjöar som bedömdes. Bara 2 sjöar fick inte någon matchning. Resultaten visar att korrigeringen med Ca/Mg nästan alltid ger en kemi som motsvaras av sjöar som finns i MAGIC_{bibliotek}.

Försurningsbedömningarna gav samma resultat som med Länsstyrelsernas referenser i 79 % av sjöarna. Av de 58 sjöar som inte kunde bedömas pga. att korrigeringen med Ca*/Mg* (marinkorrigerad) gav negativa resultat kunde samtliga nu bedömas. Beräkningen med medelvärdet av Ca/Mg för referenser inom 20 km gav något större andel försurade sjöar jämfört med när Ca*/Mg* från länsstyrelsens referens 1 användes (tabell 10).

Monte Carlo simuleringen gav att 67 % av sjöarna kunde ges en bedömning som antingen försurad eller icke försurad med 80 % säkerhet (tabell 11).

Tabell 9. Resultat från verktygen KALKREF och OKALK för målsjöinventeringen 2007-2008.

	Antal sjöar
Totalt	3086
Ref uppströms > 20 %	112
≥ 5 referenser inom 20 km	2547
1 - 4 referenser inom 20 km	415
Inga Ref inom 20 km	12

Tabell 10 Andel försurade sjöar i målsjöinventeringen med tre alternativa metoder för att beräkna okalkad kemi.

Korrigerig	Andel försurade sjöar
Ca*/Mg* Lst.-ref 1	53
Ca/Mg medel 20 km	61

Tabell 11. Beräkning av sannolikheten för försurning med Monte Carlosimulering som tar hänsyn till felet i Ca/Mg vid uppskattning av okalkad kemi. Tabellen visar andel av sjöar i målsjöinventeringen inom olika klasser av sannolikhet för försurning.

Sannolikhet för försurning	Andel sjöar (%)
0	8
0 - 20	16
20 - 80	33
80 - 100	27
100	16

Stöd vid tolkningen

Om standardavvikelsen är hög leder det till stora osäkerheter i den beräknade okalkade kemien och försurningsbedömningen. Om den höga standardavvikelsen beror på att antal referenser var färre än 5 kan det avhjälpas med att hitta fler referenser i närheten och provta dessa.

Om standardavvikelsen är hög trots att antalet referenser är fem eller fler så kan det bero på att geologin i området är heterogen och den höga standardavvikelsen avspeglar den verkliga osäkerheten. Det kan också bero på att 20-km cirkeln omfattar en gräns mellan två områden med olika geologi eller att ett antal referenser på annat sätt inte är representativa för den målsjö som ska bedömas. Det är därför motiverat att granska de referenser som ligger bakom höga standardavvikelser för att se om man utifrån lokalkännedom kan utesluta vissa av referenserna. Medelvärde och standardavvikelse kan då räknas om med verktyget OKALK utifrån de referenser som kvarstår och ersätta de värden som verktyget tagit fram.

Bedömningen av osäkerheten i försurningsbedömningen bygger på att när kemien varierar med Monte Carlo-simuleringen kommer MAGIC_{bibliotek} matcha mot olika sjöar som har något olika försurningspåverkan. MAGIC_{bibliotek} omfattar för närvarande 2400 sjöar och 130 vattendrag. Trots det kan det för vissa typer av sjöar vara få sjöar i biblioteket som liknar den sjö som ska bedömas. Det kan då leda till att MAGIC_{bibliotek} matchar mot samma sjö, eller bara ett fåtal sjöar trots att kemien varierar enligt det slumpmässiga felet. Det är därför viktigt att granska hur många olika sjöar som MAGIC_{bibliotek} matchar mot för att bedöma om osäkerhetsbedömningen är pålitlig.

Slutsatser och rekommendationer

I detta projekt har vi utvärderat metodiken för att beräkna okalkad kemi i kalkade vatten, dvs. vilka värden på alkalinitet, pH och försurningspåverkan som ett kalkat vatten skulle ha om man avslutade kalkningen. Den metod som hittills används i Sverige utgår från ett referensvärde på kvoten mellan marinkorrigerad Ca och Mg – Ca^*/Mg^* (Göransson m.fl., 2006). Vi har visat att felet blir något mindre och att kvoten blir något mer stabil i tiden om man istället använder sig av okorrigerade halter – Ca/Mg . Det gör också att man slipper problem med negativa halter som kan uppstå vid korrigeringen för marin påverkan när den är hög. Att man från början använde Ca^*/Mg^* motiverades främst av att man använde medelvärden för stora regioner, som t.ex. EMEP-rutor. Om det fanns en stor gradient i marin påverkan inom rutan var den marinkorrigerade kvoten troligen att föredra. När vi nu har tillgång till betydligt fler referenser som ligger uppströms eller i närheten av det kalkade vattnet är den okorrigerade kvoten mera lämplig.

Metoden för korrigeringen av vattenkemin med Ca/Mg från en referens bygger på att Ca/Mg i referensen är nära vad den skulle vara utan kalkning i det kalkade vattnet. I utvärderingen av målsjöinventeringen användes två referenser som användes för två oberoende beräkningar av korrigerad kemi som en kontroll av att referenserna var relevanta. Utvärderingen av resultaten visade att de två referenserna ofta gav likvärdiga resultat, men alltför ofta var skillnaden i okalkad kemi för stor för att resultaten skulle vara användbara som underlag för beslut om kalkavslut. Osäkerheten i resultaten är svår att beräkna eftersom den inte bara beror på felet i Ca/Mg utan också på halterna av Ca och Mg, hur stor försurningspåverkan är och värdet på okalkat pH. I detta projekt har vi visat att osäkerheten är betydligt mindre om den okalkade referensen ligger uppströms det kalkade vattnet. Vi har också visat att den stora osäkerheten i Ca/Mg för närliggande referenser utanför det kalkade vattnets avrinningsområde beror på ett svagt rumsligt samband i Ca/Mg . Det innebär att en referens som ligger strax intill det kalkade vattnet bara är obetydligt bättre jämfört med en som ligger ett par mil bort. De subjektivt valda referenserna var i genomsnitt inte bättre än medelvärdet för referenserna inom ett par mil. Samtidigt är det bättre att ta närliggande referenser än att ta ett medelvärde för hela landet. Vi tog därför fram ett verktyg som för varje kalkat vatten beräknar medelvärdet för referenserna inom 20 km radie. Referensunderlaget utgörs av referenserna inom målsjöinventeringen efter att de med stor variation i Ca/Mg mellan de två proven 2007 och 2008 rensats bort liksom referenser med både höga pH och Ca/Mg .

Kalkningsverksamheten är utformad så att små sjöar uppströms de sjöar och vattendrag som man vill åtgärda ofta kalkas för nedströms effekt. Det gör att det är svårt att hitta okalkade referenssjöar i de kalkade vattnens avrinningsområden, vilket visade sig när Länsstyrelserna valde ut referenssjöar för målsjöinventeringen. Det är troligen lättare att hitta okalkade vattendrag uppströms kalkobjekten som skulle kunna användas som referenser. Ofta finns det t ex etablerade provplatser uppströms kalkningsdoserare. Det vore därför värdefullt att söka ut och provta okalkade vattendrag i de kalkade vattnens avrinningsområden.

För att resultaten från kalkningskorrigerad vattenkemi ska kunna vara användbara som underlag måste osäkerheten i bedömningen uppskattas i varje enskilt fall. Verktyget

beräknar därför även standardavvikelsen av Ca/Mg. Med hjälp av så kallad Monte Carlo-simulering kan vi sedan beräkna fördelningen av den okalkade kemin och i slutändan sannolikheten för att ett vatten skulle vara försurat om man slutade kalka. Detta kommer väsentligt öka användbarheten av resultaten från vattenkemiska undersökningar av kalkade vatten. Man kan då skilja ut de vatten där resultaten ger tillförlitliga bedömningar från de där osäkerheten är stor.

En kvarstående osäkerhet finns i beräkningen av okalkat pH som även används i försurningsbedömningen. Modellen är en enkel triprotisk modell (Hruska, m.fl., 2003) med antagandet av ett visst kolsyratryck. Beräkningen kan förbättras om man gör en uppskattning av kolsyratrycket från varje sjö utifrån TOC (Sobek m.fl., 2003; Sjöstedt m.fl., 2010). Med en mer avancerad kemisk jämviktsmodell skulle säkerheten på det okalkade pH-värdet öka ytterligare, men framför allt skulle det erbjuda möjligheten att även beräkna halten oorganiskt aluminium, Ali, om man slutade kalka. Ali är toxiskt och höga halter är ofta orsaken till biologiska skador vid försurning. Ali ingår också som stödparameter i uppföljningen av vattenkemin efter kalkavslut i kalkningshandboken (Naturvårdsverket, 2010).

Även om beräkningen av okalkad kemi kan förbättras ytterligare med fler uppströms liggande referenser och en förbättra pH-modell kommer det alltid kvarstå en vis osäkerhet som måste hanteras vid besluten om att avsluta kalkning. De vattenkemiska resultaten ska vägas mot annan information som t ex enstaka mätningar av pH från tiden före kalkning, uppgifter om fiskdöd, försurningsituationen i närliggande vatten och försurningsutvecklingen i regionen. Det finns därför behov av att ta fram riktlinjer för hur sådan information ska värderas så att tillförlitligheten i den kan ställas mot de vattenkemiska resultaten.

Referenser

Akselsson, C., J. Holmqvist, M. Alveteg, K. Kurz and H. Sverdrup (2004). "Scaling and mapping regional calculations of soil chemical weathering rates in Sweden." Water, Air, and Soil Pollution: Focus **4**: 671-681.

Buffam, I., Laudon, H., Temnerud, J., Mörth, C.-M. and Bishop, K., 2007. Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *J. Geophys. Res.*, 112(G1): G01022.

Cosby, B. J., R. C. Ferrier, A. Jenkins and R. F. Wright (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. och A. Wilander (2005). "Försurningsbedömning in kalkade vatten med kvoten Ca*/Mg*. Institutionen för Miljöanalys, SLU. Rapport 2005:3."

Fölster, J., C. Andrén, K. Bishop, I. Buffam, N. Cory, W. Goedkoop, K. Holmgren, R. Johnson, H. Laudon and A. Wilander (2007). "A Novel Environmental Quality Criterion for Acidification in Swedish Lakes – An Application of Studies on the Relationship Between Biota and Water Chemistry." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **7**(1): 331-338.

Göransson, E., E. Bringmark, L. Rapp and A. Wilander (2006). "Modeling the effect of liming on calcium concentration in Swedish lakes. ." Environmental Monitoring and Assessment **119**: 331-348.

Hindar, A., A. Henriksen, K. Tørseth and A. Semb (1994). "Acid water and fish death." Nature **372**: 327-328.

Hindar, A. and T. Larssen (2005). Metodikk for å avgjøre om og når kalkning av insjøer kan avsluttes i områder med redusert sur nedbør. NIVA. Rapport LNR 5029-2005.

Hruska, J., Kohler, S., Laudon, H. and Bishop, K., 2003. Is a universal model of organic acidity possible: Comparison of the acid/base properties of dissolved organic carbon in the boreal and temperate zones. *Environmental Science & Technology*, 37(9): 1726-1730.

Laudon, H., O. Westling, A. B. S. Poléo and L. A. Vøllestad (2001). Naturligt sura och försurade vatten i Norrland. Naturvårdsverket. Rapport 5144.

Lundqvist, A., 2003. The Liming in Northern Sweden - the administrative handling of the scientific disputes. Department of thematic studies. Norrköping, Linköpings universitet. **BSc**: 27.

Löfgren, S., Cory, N. and Zetterberg, T., 2009. Aluminum concentrations in Swedish forest streams and co-variations with catchment characteristics. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166(1-4): 609-624.

Moldan, F., V. Kronnäs, A. Wilander, E. Karlun and B. J. Cosby (2004). "Modelling acidification and recovery of Swedish lakes." Water, Air and Soil Pollution: Focus **4**: 139-160.

- Nisell, J., A. Linsjö and J. Temnerud (2007). "Rikstäckande virtuellt vattendrags nätverk för flödesbaserad modellering VIVAN. Rapport 2007:17. Institutionen för miljöanalys, SLU."
- Naturvårdsverket 2007a. "Bara naturlig försurning. Underlagsrapport till fördjupad utvärdering av miljömålsarbetet. Rapport 5766."
- Naturvårdsverket, 2007b. "Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag. Bilaga A till Handbok 2007:4."
- Naturvårdsverket, 2009. Naturvårdsverkets årsredovisning 2009.
- Naturvårdsverket, 2010. Handbok för kalkning av sjöar och vattendrag. Handbok 2010:2 Naturvårdsverket.
- Naturvårdsverket, 2011. Målsjöundersökningen 2007 – 2008.
- Sjöstedt, C. S., Gustafsson, J. P. and Köhler, S. J. (2010). Chemical Equilibrium Modeling of Organic Acids, pH, Aluminum, and Iron in Swedish Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (22), pp 8587–8593
- Temnerud, J., Seibert, J., Jansson, M. and Bishop, K., 2007. Spatial variation in discharge and concentrations of organic carbon in a catchment network of boreal streams in northern Sweden. *Journal of Hydrology*, 342(1-2): 72-87.
- Temnerud, J., J. Fölster, F. Pilström and K. Bishop (2009). Synoptisk provtagning av små vattendrag i södra Sverige oktober 2007. Rapport 2009:6; Institutionen för vatten och miljö, SLU.
- Sobek, S., G. Algesten, A. K. Bergstrom, M. Jansson and L. J. Tranvik (2003). "The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes." *Global Change Biology* 9(4): 630-641.
- Umweltbundesamt (1996). Manual on methodologies and criteria for mapping critical loads/levels. (Mapping Manual). Texte 71/96. Berlin, UBA.
- Wiklander, L. (1975). "The role of neutral salts in the ion exchange between acid precipitation and soil." *Geoderma* 14: 93-105.
- Wilander, A. and J. Fölster (2007). Sjöinventeringen 2005 - En synoptisk vattenkemisk undersökning av Sveriges sjöar. Institutionen för Miljöanalys, SLU. Rapport 2007:16.
- Wilander, A., R. K. Johnson and W. Goedkoop (2003). Riksinventering 2000, Institutionen för Miljöanalys, SLU. Rapport 2003:1.