



Stockholm 2011-02-07

SLUTRAPPORT FÖR IKEU

## Målsjöinventeringen 07/08 - modellering av Ali och pH vid förändrad kalkning

Carin Sjöstedt<sup>1</sup> och Cecilia Andrén<sup>2</sup>

<sup>1</sup>KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik, Teknikringen 76, 100 44 Stockholm

E-post: carinsj@kth.se Tel 08-790 86 54

<sup>2</sup>Stockholms universitet, Institutionen för tillämpad miljövetenskap, ITM, 106 91 Stockholm

E-post: cecilia.andren@itm.su.se

### ***Sammanfattning***

Målet med denna studie är att undersöka vad som händer vid en förändrad kalkning i sjöar, för att se om det går att minska på kalkdosen utan att det innebär en risk för låga pH och höga Ali-halter (monomert oorganiskt aluminium). De viktiga parametrarna pH och Ali har simulerats med en geokemisk jämviktsmodell, dels vid nuvarande uppmätta förhållanden i Målsjöinventeringen 07/08 (ca 3000 sjöar) och dels vid olika scenarier där kalcium- och magnesiumhalterna har minskat. Kalcium- och magnesiumkoncentrationerna har minskats ner till framräknade halter som är en uppskattning av vad de skulle vara i sjöarna utan tillsatt kalk, baserat på kvoten  $Ca^*/Mg^*$  i närliggande okalkade sjöar.

För den ursprungliga situationen vid uppmätta förhållanden så hade mindre än 1% av de kalkade sjöarna över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  beräknad halt Ali och uppmätt pH låg på i medeltal 6,8. När istället icke-kalkpåverkade kalcium- och magnesiumkoncentrationer matades in i modellen, blev resultatet att pH minskade till i medeltal 5,7 och Ali ökade till i medeltal  $31 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ca 40% av sjöarna fick pH-värden under 5,6 och ca 35% fick Ali-värden över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . De faktorer som mest styrde vilka sjöar som fick lägst pH var dels hur mycket Ca och Mg-koncentrationerna minskade i förhållande till syraneutraliserande förmåga (ANC) (dvs mängden katjoner till starka baser minus anjoner till starka syror) och dels en geografisk skillnad. Om Ca- och Mg-koncentrationerna minskade med mer än 50% av ANC så minskade pH med mer än 0,4 pH-enheter. Det är alltså en riskfaktor som bör studeras innan avslutad eller minskad kalkning. De län som var mest drabbade av både surt pH och höga Ali-halter var Skånes, Hallands, Västra Götalands, Kronobergs och Örebros län. Där bör följaktligen kalkningen absolut fortsätta. Några län minskade dock väldigt lite i pH och ökade lite i Ali, speciellt Gävleborg och Jämtlands län. I dessa län bör man kunna överväga att minska ner på kalkningen.

Om istället kalcium- och magnesiumkoncentrationerna bara minskades motsvarande en halverad kalkning skedde en mycket mindre förändring av pH och Ali. Antalet sjöar med pH under 5,6 blev nu istället 2,5% och 3% hade Ali över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . Det skulle kunna betyda att för de flesta sjöarna så skulle det gå att minska på kalkningen utan några dramatiska följder. Av sjöarna i denna

studie så var de län som var mest drabbade Kronobergs, Örebro och Västra Götalands län, som därmed inte bör minska ner på kalkningen.

## 1. Inledning

Inför en förändrad kalkning är det viktigt att känna till hur en minskad kalkdos inverkar på de viktiga parametrarna pH och monomert oorganiskt aluminium (Ali). Kalkning ökar pH och vattnets förmåga att buffra mot pH-sänkningar. Vid låga pH, under ca pH 6, ökar andelen monomert oorganiskt aluminium, där de positivt laddade oorganiska aluminiumformerna anses vara de mest giftiga, särskilt för fisk (Gensemer and Playle, 1999). Det är därför viktigt att kunna prediktera vad som händer med pH och Ali om man minskar på kalkdosen. För att kunna göra detta kan det vara lönsamt att ha tillgång till en modell som kan beskriva Ali utifrån redan uppmätta vattenkemiska parametrar. Med en sådan modell skulle man även kunna simulera vad som händer vid förändrade förhållanden i sjöarna. Om kalkandet minskar i en sjö, så kommer Ca-halten minska eftersom kalk innehåller mycket Ca. Kalk innehåller även lite Mg, så dessa halter minskar också troligen lite grann.

För att kunna utnyttja kemisk jämviktsmodellering till att beräkna effekter vid förändrad kalkning behövs en modell som kan simulera både pH och Ali samtidigt. En sådan geokemisk modell finns beskriven i Sjöstedt et al. (2010), där programmet Visual MINTEQ (Gustafsson, 2009) har använts tillsammans med en modell som beskriver organiska syror dissociering och metallbinding: Stockholm Humic Model (SHM) (Gustafsson, 2001). Denna geokemiska modell kräver som invariabler uppmätta halter av Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, F, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ , samt löst organiskt kol (DOC). Som mått på DOC har här uppmätta halter av totalt organiskt kol (TOC) använts eftersom de oftast inte skiljer mer än 5% för barrskogsområden i Fennoskandia (Gadmar et al 2002; Temnerud et al, 2007).

Ett lämpligt dataset för att studera effekter av kalkning är Målsjöinventeringen 07/08. Inventeringen omfattade ca 5000 sjöar provtagna två gånger, under hösten/vintern 2007 respektive våren 2008. Omkring 3000 av sjöarna är kalkade målsjöar och ca 2000 är okalkade referenssjöar antingen uppströms eller i närområdet av de kalkade sjöarna. Inom referensdatasetet (okalkade sjöar) för våren finns även ett deldataset från ca 300 sjöar som förutom ovan nämnda grundläggande vattenkemi även innehåller data på aluminiumfraktioner. Aluminiumfraktioneringarna mäter bland annat halten monomert oorganiskt aluminium (Ali). Aluminiumfraktioneringarna är gjorda enligt Driscolls (1984) metod med en katjonbytarkolonn med bestämning av Ali med pyrokatekolviolettmotoden (beskriven i Andrén och Rydin, 2009). Detta deldataset användes för kalibrering av modellen både för pH och Ali.

Målet med projektet är att simulera vad som händer med Ali och pH vid förändrad kalkdos ner till en framräknad avslutad kalkning med endast ”icke-kalkpåverkade” kalcium- och magnesiumhalter i sjöarna. Med ”icke-kalkpåverkade” kalcium- och magnesiumhalter menas här halter i sjöarna som inte kommer från tillsatt kalk. Den icke-kalkpåverkade kalcium- och magnesiumhalten räknas fram enligt Fölster och Wilander (2005) och Fölster (2010, personlig kommunikation). De har använt kvoten av  $\text{Ca}^*/\text{Mg}^*$  (\*: halter korriigerade för havssalt) i närliggande okalkade referenssjöar som ett mått på vad det icke-kalkpåverkade förhållandet är, vilket också rekommenderas i Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (1999). Denna metod grundar sig på att Ca och Mg har liknande kemiska egenskaper och därför samvarierar i tid och rum (Naturvårdsverket, 1999; Fölster och Wilander, 2005). Vid kalkning ökar kvoten  $\text{Ca}^*/\text{Mg}^*$  normalt eftersom kalk har en hög Ca/Mg kvot. Fölster (2010) har därför justerat ner Ca-halten i förhållande till Mg-halten i den kalkade sjön till referenskvoten. Till sist har de även justerat ner Mg också med den halt som kalken innehåller. I medeltal innehåller den kalk som använts i svenska vatten  $1,8 \pm 0,7$  %-enheter Mg (som molprocent av Ca) (Fölster och Wilander, 2005).

Vi kommer i denna studie att simulera pH och Ali vid nuvarande förhållanden (100% kalkdos) samt vid minskade Ca- och Mg-koncentrationer som motsvarar 75%, 50%, 25% och 0% kalkdos, där 0% är de framräknade icke-kalkpåverkade Ca- och Mg-halterna. Utifrån våra resultat hoppas vi kunna se hur många samt vilka sjöar som löper risk att sjunka mycket i pH och öka i koncentration av Ali om kalkningen upphör. Vi hoppas även kunna identifiera riskfaktorer att ta hänsyn till vid minskad kalkning.

## 2. Metodik

Vi började med att ta fram och kalibrera en geokemisk modell utifrån kalibreringsdatasetet (se 2.1). Därefter simulerades sjöarna utifrån olika scenarion, både utifrån de ursprungliga uppmätta halterna och utifrån beräknade minskade halter av Ca och Mg (se 2.2).

### 2.1 Kalibrering och validering av modellen

Först kalibrerades den geokemiska modellen för pH utifrån kalibreringsdatasetet (n=322). Metodiken finns detaljerat beskriven i Sjöstedt et al (2010), men här följer ett sammandrag. pH simulerades utifrån laddningsbalansen för katjonerna  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  samt  $\text{Mn}^{2+}$  och anjonerna  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , oorganiskt kol (huvudsakligen  $\text{HCO}_3^-$ ) samt organiska syror. Kiselsyra användes även i modellen. Kiselsyrakoncentrationen sattes till  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  i alla sjöar, på grund av att det inte fanns uppmätta halter. Medelvärdet för kiselkoncentrationen i Riksinventeringen 2000 (Wilander, 2003) var  $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$  och 90-percentilen var  $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$  så det är ett rimligt antagande. Kiselsyrakoncentrationen påverkar vid sådana koncentrationer bara försumbart pH-simuleringarna, och utgör en försumbar del av halten Ali (<1% av total Ali). Uppmätta halter av analyserade parametrar användes annars direkt, men oorganiskt kol och organiska syror behövde beräknas eftersom direkta mätvärden saknades.

För oorganiskt kol kan olika slags estimeringar göras. Halten löst oorganiskt kol kan beräknas med hjälp av uppmätt pH och alkalinitet. Men detta går inte för sjöar utan alkalinitet (dvs med pH-värden under ungefär 5,6). Därför valdes även ett samband mellan DOC och koldioxidtryck som föreslagits av Sobek et al. (2003) för ej isbelagda sjöar i Sverige:

$$p\text{CO}_2 = (1.079 \cdot \text{DOC} + 2.332) \cdot 10^{-4} \quad (\text{Ekvation 1})$$

där  $p\text{CO}_2$  är partialtrycket av  $\text{CO}_2$  i sjön i atm och DOC är uppmätt halt löst organiskt kol i  $\text{mg L}^{-1}$ .

För organiska syror så behövdes också en estimering göras av deras bidrag till laddningsbalansen och hur mycket aluminium som de binder. Denna estimering grundades i detta fall på modellen SHM inkluderad i Visual MINTEQ-programmet. Den enda parametern som då behövdes kalibreras är procentdelen aktivt löst organiskt material (DOM) från uppmätt halt DOC. DOM anses innehålla 50% kol, så kvoten "aktivt DOM"/DOC kan som mest vara 2 om 100% av det organiska materialet är aktivt. Kvoten "aktivt DOM"/DOC kalibrerades genom att låta modellen simulera pH vid olika kvoter och sedan välja den kvot som gav lägst rmse-värde (root mean square error) på pH. Detta gjordes för kalibreringsdatasetet och kvoten 1,65 "aktivt DOM"/DOC bestämdes som optimal, vilket innebär att 82,5% av det organiska materialet är aktivt och kan binda vätejoner och metaller.

Därefter simulerades Ali (dvs summan positiva monomera oorganiska aluminiumformer) utifrån uppmätta pH-värden men med samma kvot för det aktiva DOM. Den simulerade Ali-halten hade ett tydligt och signifikant linjärt samband med de uppmätta Ali-värdena med ett r-värde på 0,87. Det fanns dock ett litet systematiskt fel med lägre halter simulerat Ali jämfört med uppmätt Ali. Därför infördes en korrigeringsfunktion för att åtgärda detta:

$$\text{Ali\#} = 12,4 + 1.10 \cdot \text{Ali}_{\text{MOD}} \quad (\text{Ekvation 2})$$

där Ali# är den korrigerade simulerade halten Ali i  $\mu\text{g L}^{-1}$  och  $\text{Ali}_{\text{MOD}}$  är den simulerade halten i  $\mu\text{g L}^{-1}$  med Visual MINTEQ. Se även figur 2a i (Sjöstedt et al, 2010).

Modellen validerades på ett stort antal datapunkter (n=2611) från olika dataset i hela Sverige med samma aluminiumfraktioneringsmetod (pyrokatekolviolettmotoden). pH gick att simulera med ett fel på i genomsnitt 0,2 pH-enheter och Ali gick att simulera med ett fel på i genomsnitt  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  (se även fig 1b och S1a i Sjöstedt et al, 2010).

En känslighetsanalys utfördes enligt Cory et al (2007). För pH-simuleringarna beräknades ett medelprov för alla sjöar i Målsjöinventeringen 2008 och sedan ändrades varje parameter till dess uppmätta min- och maxvärde, en i taget. För Ali så sattes pH till 5,0 i alla simuleringar, eftersom det

vid detta pH kan finnas höga halter av Ali, och sedan ändrades varje parameter till det uppmätta min- och maxvärdet.

## **2.2 Simulering av de 5000 sjöarna i Målsjöinventeringen**

Det två dataseten (höst 2007 och vår 2008) rensades på värden som inte hade fullständiga indata för modellen. Det gjorde att det återstod 2961 kalkade och 1738 okalkade sjöar för hösten 2007 samt 3076 st kalkade och 1807 okalkade sjöar för våren 2008. Av dessa hade 2898 respektive 3043 sjöar uträknade värden för Ca och Mg utan kalkpåverkan från Fölster (2010) (några värden var negativa vilka ströks).

pH simulerades samtidigt som Ali för den ursprungliga situationen med uppmätta halter av Ca och Mg. pH simulerades både med uppmätt alkalinitet och med sambandet mellan DOC och pCO<sub>2</sub> (Ekvation 1).

Ali simulerades även med uppmätta pH-värden, för att kunna utvärdera felet i att använda simulerat pH istället för uppmätt pH, eftersom pH har en stor inverkan på simulerad halt Ali.

Därefter simulerades pH och Ali med minskade kalkhalter genom att en (oftast) lägre koncentration av Ca och Mg matades in i modellen, enligt Fölsters (pers. komm., 2010) framtagna halter. Dessa halter av Ca och Mg var baserade på kvoten Ca\*/Mg\* i omkringliggande eller uppströms okalkade referenssjöar. Halterna representerar därmed en beräknad koncentration av Ca och Mg om kalkningen helt upphör och halterna av Ca och Mg till slut går ner till vad som förväntas i jämförelse med andra sjöar runtomkring. Vi försökte även uppskatta vad som skulle hända med pH och Ali om kalkningen minskades stegvis. Från den ursprungliga situationen (med nuvarande kalkning och uppmätta halter Ca och Mg) till den icke-kalkningspåverkade situationen så simulerades pH och Ali i tre steg, med lägre och lägre halter av Ca och Mg. Halterna av tillsatt Ca och Mg minskades från 100% (ursprungligen uppmätta halter) till 75%, 50% och 25% ner till 0% (icke-kalkningspåverkade halter). Dessa Ca och Mg-koncentrationer beräknades enligt principen:

$$(\text{”Nuvarande [Ca el Mg]”} - \text{”ej kalkningspåverkade [Ca el Mg]”}) * X\% + \text{”ej kalkningspåverkade [Ca el Mg]”}$$

(Ekvation 3)

där [Ca el Mg] är koncentrationen av Ca eller Mg och X% representerar procentandelen av den del av Ca eller Mg som kommer från kalkningen.

Det ska nämnas att för ett litet antal sjöar så ökade Ca-halterna (=66 st av 3043 för 2008) och Mg-halterna (=69 st för 2008) vid de framräknade icke-kalkpåverkade halterna jämfört med de uppmätta halterna. En förklaring till detta kan vara icke lämpliga referenssjöar eller eventuellt något mätfel, eftersom det inte är troligt att Ca-halterna ökar vid avslutad kalkning. Dessa sjöar bör alltså öka i pH med de framräknade icke-kalkpåverkade Ca- och Mg-halterna.

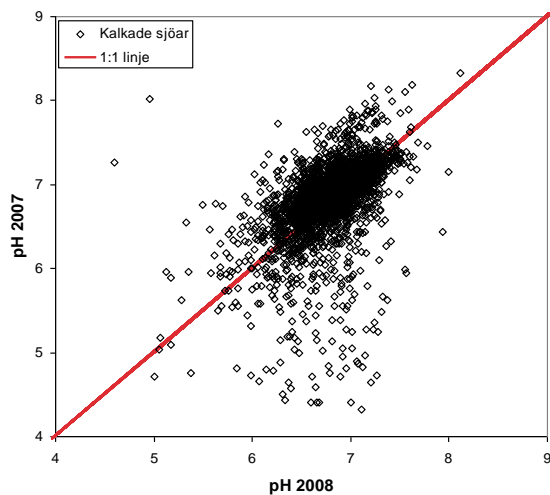
## ***3. Resultat***

### **3.1 Uppmätta resultat-skillnader 2007 och 2008**

De uppmätta kemiska parametrarnas medelvärden var relativt lika för 2007 och 2008 (Tabell 1). För de okalkade sjöarna skiljde sig Fe och TOC sig mest åt, med högre medelvärden på hösten 2007 än på våren 2008. För de kalkade sjöarna så skiljde sig alkaliniteten, Ca, Fe, Mn och TOC sig mest åt, med högre halter hösten 2007 än våren 2008. Medelvärdena för pH var relativt lika, dock skiljde sig några av de uppmätta pH-värdena sig delvis åt ganska mycket för de kalkade sjöarna, de var lägre för hösten 2007 än för våren 2008 (Fig 1). Sammanfattningsvis betyder det att sjöarna var relativt lika under hösten och våren, men vissa skillnader fanns och dessa kan ha betydelse för vissa enskilda sjöar, men troligtvis inte på det sammanlagda resultatet.

Tabell 1. Uppmätta och simulerade kemiska och fysikaliska parametrar för alla sjöarna, uppdelade på okalkade referenser och kalkade sjöar för de två provtillfällena hösten 2007 och våren 2008. Standardavvikelser inom parentes.

	2007 okalkade	2008 okalkade	2007 kalkade	2008 kalkade
<b>Uppmätta värden</b>				
n	1738	1807	2894	3043
pH	5,9 (± 0,9)	5,8 (± 0,8)	6,8 (± 0,5)	6,8 (± 0,3)
Temp ° C	2,9 (± 2,6)	12,4 (± 5,9)	2,7 (± 2,5)	11,3 (± 6,0)
Alk/acid (mekv L <sup>-1</sup> )	0,060 (± 0,139)	0,057 (± 0,124)	0,173 (± 0,103)	0,138 (± 0,084)
Ca (mmol L <sup>-1</sup> )	0,068 (± 0,065)	0,063 (± 0,060)	0,132 (± 0,054)	0,111 (± 0,049)
Mg (mmol L <sup>-1</sup> )	0,033 (± 0,019)	0,031 (± 0,020)	0,034 (± 0,014)	0,032 (± 0,014)
Na (mmol L <sup>-1</sup> )	0,13 (± 0,10)	0,13 (± 0,10)	0,14 (± 0,089)	0,14 (± 0,09)
K (mmol L <sup>-1</sup> )	0,013 (± 0,010)	0,014 (± 0,010)	0,015 (± 0,011)	0,015 (± 0,011)
Fe ICPAES (µg L <sup>-1</sup> )	857 (± 857)	618 (± 583)	716 (± 816)	482 (± 507)
Mn ICPAES (µg L <sup>-1</sup> )	46 (± 69)	43 (± 49)	41 (± 155)	32 (± 29)
Al ICPAES (µg L <sup>-1</sup> )	231 (± 175)	220 (± 141)	178 (± 141)	183 (± 116)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	0,033 (± 0,022)	0,035 (± 0,023)	0,036 (± 0,020)	0,037 (± 0,020)
Cl <sup>-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	0,12 (± 0,11)	0,12 (± 0,12)	0,13 (± 0,10)	0,13 (± 0,10)
F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,094 (± 0,078)	0,093 (± 0,073)	0,093 (± 0,072)	0,090 (± 0,066)
TOC (mg L <sup>-1</sup> )	15,0 (± 9,4)	12,7 (± 7,0)	13,6 (± 7,4)	11,9 (± 5,8)
<b>Simulerade värden</b>				
CO <sub>2</sub> (µatm) enligt Sobek et al.	1850 (± 1010)	1600 (± 750)	1700 (± 800)	1520 (± 620)
pH sim. medel med Sobek	6,0 (± 0,8)	5,9 (± 0,8)	6,7 (± 0,4)	6,6 (± 0,3)
rmse Sobek	0,24	0,20	0,25	0,21
Medelfel	0,18	0,15	0,19	0,18
Ali (µg L <sup>-1</sup> ) sim. med uppmätt pH	34,3 (± 35,9)	32,6 (± 35,5)	14,2 (± 10,3)	13,0 (± 3,9)
Antal över 30 µg L <sup>-1</sup>	589	566	81	21
Ali (andel i %)	(33,9%)	(31,3%)	(2,8%)	(0,7%)
Antal över 50 µg L <sup>-1</sup>	395	339	46	13
Ali (andel i %)	(22,7%)	(18,8%)	(1,6%)	(0,4%)

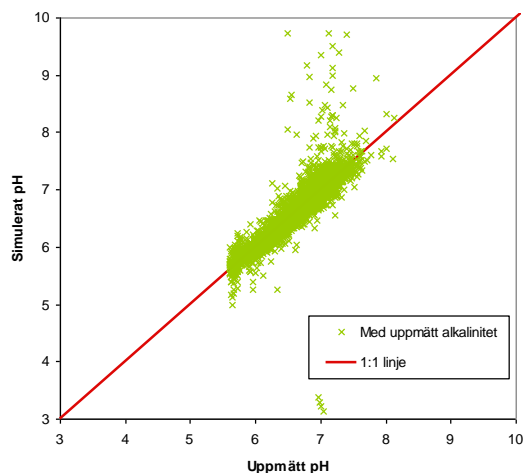


**Fig. 1.** Förhållandet mellan uppmätt pH våren 2008 och uppmätt pH hösten 2007 för de kalkade sjöarna.

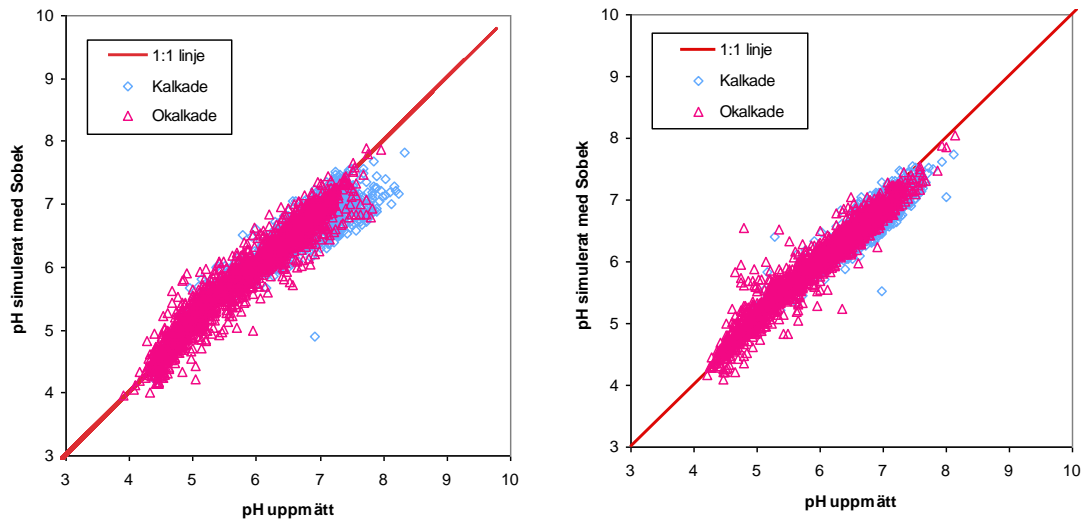
### **3.2 Simulering av de 5000 sjöarna- ursprunglig situation**

Det visade sig att när uppmätta halter av alkalinitet användes så blev vissa pH-värden väldigt höga (ca pH 8-10) och vissa väldigt låga (ca pH 3) för våren 2008 (Fig. 2). Detta har vi även sett förut för andra dataset (opublicerade data) och felet beror troligen på felmätt alkalinitet. Därför användes hädanefter sambandet för oorganiskt kol enligt Sobek et al. (2003) (Ekvation 1) för alla uträkningar, vilket fungerade bättre (Fig. 3a och b).

Resultatet av pH-simuleringen av alla sjöar 2007 och 2008 med hjälp av Sobeks samband för oorganiskt kol (Ekvation 1) visade på ett starkt positivt samband mellan uppmätta och simulerade pH (Tabell 1 och Fig. 3a och 3b, uppdelade på kalkade och okalkade sjöar). pH-värdena var bättre simulerade för 2008 än för 2007. För både 2007 och 2008 så var de okalkade sjöarna bättre simulerade än de kalkade. Eftersom pH-värdena var bättre simulerade för 2008 än 2007, så beslöt vi att fortsättningsvis bara simulera för 2008, med undantag av situationen med Ca- och Mg- halter korrigerade för 0% kalk (se sektion 3.7), då båda åren simulerades.



**Fig. 2.** Förhållande mellan uppmätt pH och simulerat pH (baserat på uppmätt alkalinitet) för de målsjöar som våren 2008 hade en uppmätt alkalinitet (dvs både pH-värden över 5,6).  $r^2=0,73$ .

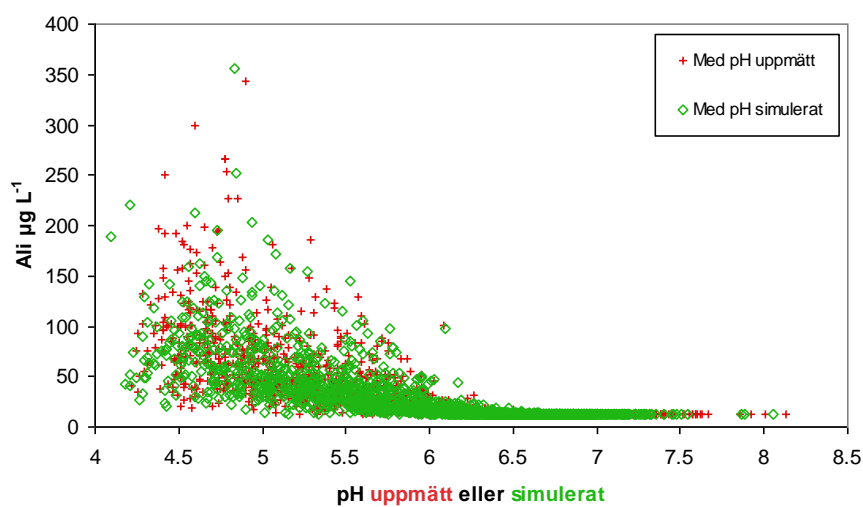
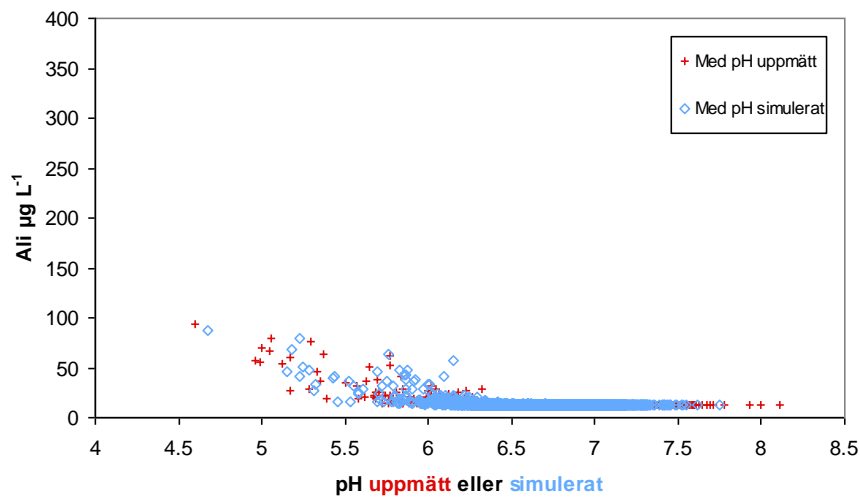


**Fig. 3a.** Förhållande mellan uppmätt pH och simulering av pH (baserat på sambandet mellan  $pCO_2$  och DOC) för de 5000 sjöarna för 2007. Kalkade sjöar  $r^2=0,80$ . Okalkade sjöar  $r^2=0,93$ . **3b.** Förhållande mellan uppmätt pH och simulering av pH (baserat på sambandet mellan  $pCO_2$  och DOC) för de 5000 sjöarna för 2008. Kalkade sjöar  $r^2=0,82$ . Okalkade sjöar  $r^2=0,94$ .

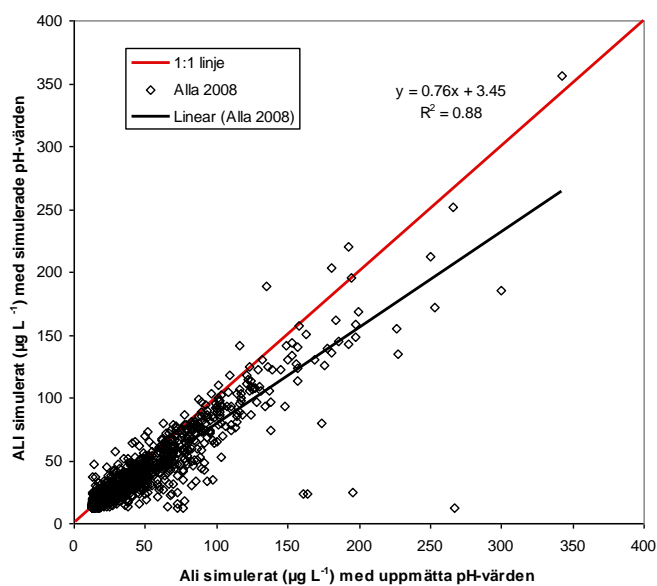
Ali- simuleringen med uppmätt pH och med simulerat pH för 2008 gav en liknande bild, både för de kalkade och för de okalkade sjöarna ( Fig. 4a och b, Tabell 1, 2 och 3). Detta visar att simulerat pH fungerar som ett alternativ för uppmätt pH för ett stort dataset. Dock finns det en liten skillnad. Med uppmätt pH blev medelvärdet för Ali  $20,2 \mu\text{g L}^{-1}$  för alla sjöar och med simulerat pH  $18,9 \mu\text{g L}^{-1}$ . Det fanns ett systematiskt fel, det blev lite högre halter simulerat Ali med uppmätta pH jämfört med när man samtidigt simulerar pH (Fig. 5). Det beror troligtvis på att pH simulerades lite högre än uppmätt vid låga pH-värden (Fig. 3b).

Medelvärdena av Ali i den ursprungliga situationen för de kalkade sjöarna låg mellan  $13,0$  och  $14,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , för 2007 och 2008 och med både uppmätta pH och med simulerade pH (Tabell 1, 2 och 3). Mellan 21 och 81 sjöar hade Ali-värden över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ , beroende på årstid och om uppmätt eller simulerat pH användes (Tabell 1, 2 och 3).

Känslighetsanalysen visade att Cl,  $SO_4^{2-}$  och TOC påverkade det simulerade pH-värdet mest, följt av Na, Ca och Mg. För Ali så var de viktigaste parametrarna vid ett satt pH på 5,0 Al, TOC, och F, samt i viss mån Fe, Ca och Mg. Detta kan jämföras med Cory et al. (2007) som fick samma parametrar för Ali.



**Fig. 4a.** Samband mellan simulerade halter av Ali och uppmätt respektive simulerat pH i de kalkade sjöarna våren 2008. **4b.** Samband mellan simulerade halter av Ali och uppmätt respektive simulerat pH i de okalkade sjöarna våren 2008.



**Fig. 5.** Jämförelse mellan Ali simulerat med uppmätta pH och Ali simulerat med simulerade pH med sambandet mellan TOC och  $p\text{CO}_2$  för alla sjöar våren 2008.



### 3.3 Simulering av de 3000 kalkade sjöarna- med minskade halter Ca och Mg

De kalkade sjöarna från hösten 2007 och våren 2008 simulerades sedan med olika minskade halter av Ca och Mg enligt Ekvation 2 för pH och Ali (Tabell 2 och 3). Nedan följer en detaljerad redovisning av resultaten för de olika simuleringarna (sektion 3.4-3.7). Resultaten jämförs med Naturvårdsverkets (2010) vattenkemiska mål för kalkningen för att se hur många sjöar som inte uppföljer målen. pH får där inte underskridas pH 6,0 för sjöar med lax och mört eller under 5,6 för övriga sjöar. Om Ali överskrider 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  (eller 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  för naturliga laxvatten) bör kalkningen fortsättas.

Därefter följer även en jämförelse mellan de okalkade referenserna och situationen med 0% Ca och Mg från kalk (sektion 3.8).

**Tabell 2.** Kalcium- och magnesiumhalter för de olika simuleringarna samt resultat för pH och Ali för de kalkade sjöarna för hösten 2007 ( $n=2898$ ).

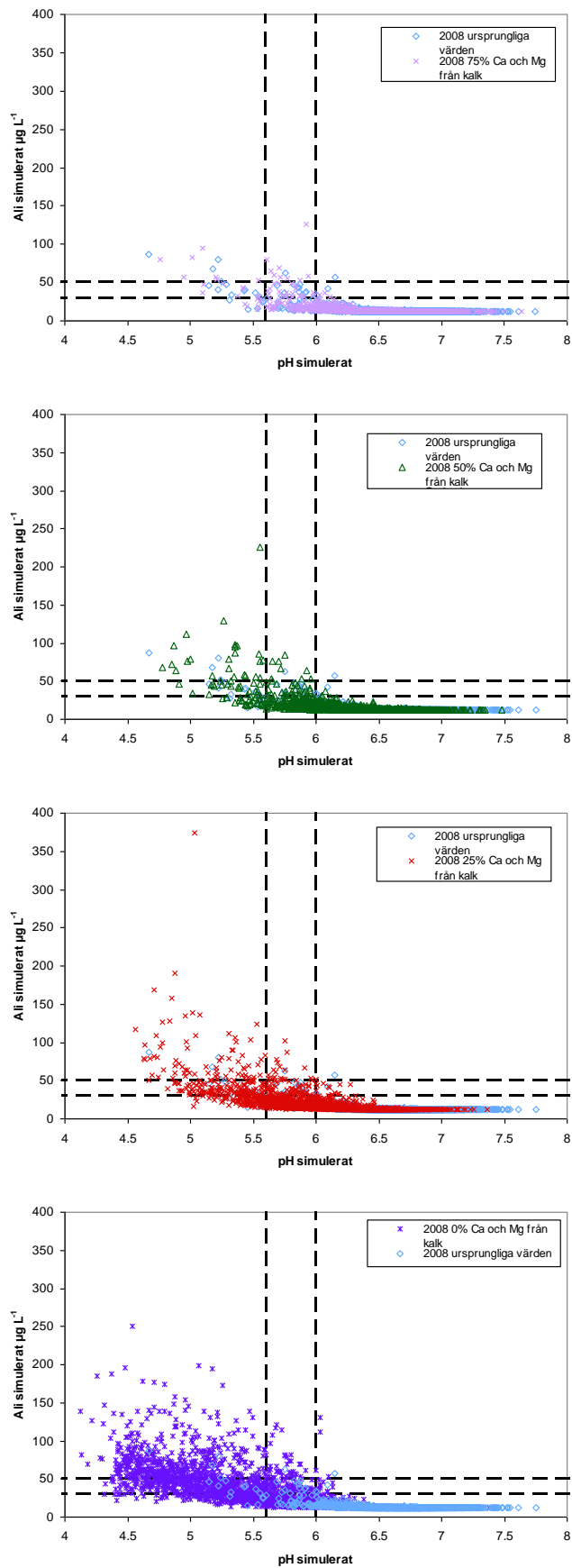
<b>Hösten 2007</b>	<b>100% Ca och Mg från kalk</b>	<b>0% Ca och Mg från kalk</b>
<b>Ca mmol L<sup>-1</sup></b> (± standardavv.)	0,132 (± 0,054)	0,049 (± 0,029)
<b>Mg mmol L<sup>-1</sup></b> (± standardavv.)	0,034 (± 0,014)	0,030 (± 0,017)
<b>pH</b>		
Simulerat pH medel (± standardavv.)	6,70 (± 0,39)	5,67 (± 0,69)
Simulerad pH-förändring jämfört med 100% Ca och Mg	-	-1,02 (± 0,71)
Antal sjöar med pH-sänkning över 0,4 pH-enheter	-	2287 (78,9%)
Antal sjöar med pH under 6,0 (andel i %)	150 (5,2%)	1793 (61,9%)
Antal sjöar med pH under 5,6 (andel i %)	32 (1,1%)	1272 (43,9%)
<b>Ali (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>		
Simulerat Ali medel $\mu\text{g L}^{-1}$ Ali (± standardavv.)	13,8 (± 7,6)	31,9 (± 27,9)
Simulerad förändring av Ali jämfört med 100% Ca och Mg	-	+16,4 (± 24,3)
Antal sjöar med Ali högre än 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (andel i %)	53 (1,8%)	1074 (37,1%)
Antal sjöar med Ali högre än 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (andel i %)	31 (1,1%)	539 (18,6%)

**Tabell 3.** Kalcium- och magnesiumhalter för de olika simuleringarna samt resultat för pH och Ali för de kalkade sjöarna för våren 2008 (n=3043).

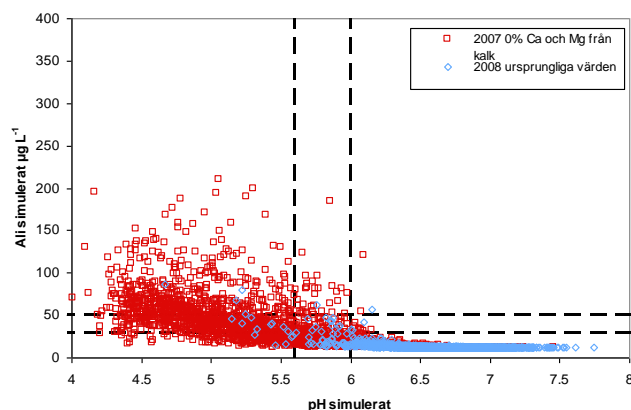
<b>Våren 2008</b>	<b>100% Ca och Mg från kalk</b>	<b>75% Ca och Mg från kalk</b>	<b>50% Ca och Mg från kalk</b>	<b>25% Ca och Mg från kalk</b>	<b>0% Ca och Mg från kalk</b>
<b>Ca mmol L<sup>-1</sup></b> (± standardavv.)	0,111 (± 0,049)	0,095 (± 0,040)	0,079 (± 0,032)	0,063 (± 0,027)	0,047 (± 0,027)
<b>Mg mmol L<sup>-1</sup></b> (± standardavv.)	0,032 (± 0,014)	0,031 (± 0,014)	0,030 (± 0,014)	0,029 (± 0,015)	0,028 (± 0,016)
<b>pH</b>					
Simulerat pH medel (±standardavv.)	6,65 (± 0,31)	6,54 (± 0,31)	6,38 (± 0,34)	6,14 (± 0,42)	5,73 (± 0,63)
Simulerad pH-förändring jämfört med 100% Ca och Mg	-	- 0,11 (± 0,06)	- 0,27 (± 0,15)	- 0,51 (± 0,32)	- 0,92 (± 0,65)
Antal sjöar med pH-sänkning över 0,4 pH-enheter (andel i %)	-	1 (0,0%)	479 (15,7%)	1802 (59,2%)	2322 (76,3%)
Antal sjöar med pH under 6,0 (andel i %)	71 (2,3%)	139 (4,6%)	376 (12,4%)	976 (22,3%)	1841 (60,5%)
Antal sjöar med pH under 5,6 (andel i %)	17 (0,6%)	22 (0,7%)	76 (2,5%)	318 (10,5%)	1196 (39,3%)
<b>Ali (µg L<sup>-1</sup>)</b>					
Simulerat Ali medel µg L <sup>-1</sup> Al (± standardavv)	13,2 (± 3,6)	13,7 (± 5,2)	14,9 (± 8,6)	18,7 (± 15,0)	31,1 (± 27,3)
Simulerad förändring av Ali jämfört med 100% Ca och Mg	-	+ 0,5 (± 2,2)	+ 1,8 (± 6,1)	+ 5,5 (± 13,1)	+ 17,9 (± 26,2)
Antal sjöar med Ali högre än 30 µg L <sup>-1</sup> (andel i %)	28 (0,9%)	46 (1,5%)	89 (2,9%)	306 (10,1%)	1047 (34,4%)
Antal sjöar med Ali högre än 50 µg L <sup>-1</sup> (andel i%)	6 (0,2%)	16 (0,5%)	33 (1,1%)	98 (3,2%)	544 (17,9%)

### **3.4 Simulering av de 3000 kalkade sjöarna 2008- 75% kalk**

pH sjönk då i genomsnitt med 0,11 pH-enheter jämfört med de simulerade pH-värdena i den ursprungliga situationen (Tabell 3). En sjö sjönk med över 0,4 pH-enheter. Det var ytterligare 5 sjöar som fick pH under 5,6 jämfört med den ursprungliga situationen (totalt 22 st). Medelvärdet för Ali var 13,7 µg L<sup>-1</sup>. Ali ökade i genomsnitt med 0,5 µg L<sup>-1</sup> räknat från ursprungssituationen. Fyrtiosex sjöar hade över 30 µg L<sup>-1</sup> Ali. Resultaten liknade den simulerade ursprungssituationen (Fig 6a).



**Fig. 6 a-d.** Ali simulerat vid de olika simulerade pH-värdena för de kalkade sjöarna våren 2008 ( $n=3043$ ). **a.** Jämförelse mellan de ursprungliga värdena och där Ca- och Mg-halterna minskat till 75% (**a**), 50% (**b**), 25% (**c**) och 0% (**d**) av den kalkningspåverkade fraktionen av Ca och Mg. För **d** finns en punkt som ligger utanför skalan. Streckade linjer visar gränserna för de vattenkemiska målen vid pH 6,0 och 5,6 samt Ali 30 µg L<sup>-1</sup> och 50 µg L<sup>-1</sup>.



**Fig. 7.** Ali simulerat vid de olika simulerade pH-värdena för de kalkade sjöarna hösten 2007 ( $n=2898$ ). Jämförelse mellan de ursprungliga värdena och där Ca- och Mg-halterna minskat till 0% av den kalkningspåverkade fraktionen av Ca och Mg. Streckade linjer visar gränserna för de vattenkemiska målen vid pH 6,0 och 5,6 samt Ali  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  och  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### **3.5 Simulering av de 3000 kalkade sjöarna 2008- 50% kalk**

pH sjönk i genomsnitt med 0,27 pH-enheter jämfört med de simulerade pH-värdena i den ursprungliga situationen. Medelvärdet för simulerat Ali var  $14,9 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ali ökade i genomsnitt med  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  från ursprungssituationen. Sextioen st fler sjöar fick Ali-koncentrationer över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  jämfört med ursprungssituationen (totalt 89 st). De län med flest sjöar över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  var Kronobergs, Örebro och Västra Götalands län. De flesta sjöarna fick ett liknande pH och Ali som i ursprungssituationen (Fig. 6b).

### **3.6 Simulering av de 3000 kalkade sjöarna 2008- 25% kalk**

pH sjönk i genomsnitt med 0,51 pH-enheter jämfört med de simulerade pH-värdena i den ursprungliga situationen. Antal sjöar under pH 5,6 var nu 318 (10,5%). Medelvärdet för simulerat Ali var  $18,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ali ökade i genomsnitt med  $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Av de 3043 sjöarna så hade 306 nu Ali-halter över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  och 1802 sjöar hade minskat pH med mer än 0,4 pH-enheter. Resultaten skiljde sig nu från ursprungssituationen (Fig. 6c).

### **3.7 Simulering av de 3000 kalkade sjöarna 2007 och 2008- 0% kalk**

Detta representerar vad som skulle hända om kalkningen helt upphör. För 2008 sjönk pH i genomsnitt med 0,92 pH-enheter jämfört med de simulerade pH-värdena i den ursprungliga situationen. 1196 sjöar fick pH-värden under 5,6, vilket motsvarar 38% av sjöarna. Medelvärdet för simulerat Ali var  $31,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , vilket är över gränsvärdet för laxvatten på  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ali ökade i genomsnitt med  $17,9 \mu\text{g L}^{-1}$  från ursprungssituationen. Antal sjöar med Ali-halter över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  var nu 1047 (34,4%). För 2007 såg resultaten liknande ut ( Tabell 2 och Fig. 7). Det förelåg inga större skillnader mellan antal sjöar med låga pH och höga Ali-koncentrationer, och medelvärdena var liknande. Därav dras slutsatsen att de två olika årstiderna generellt inte påverkade resultatet i så stor utsträckning för denna sorts simulering.

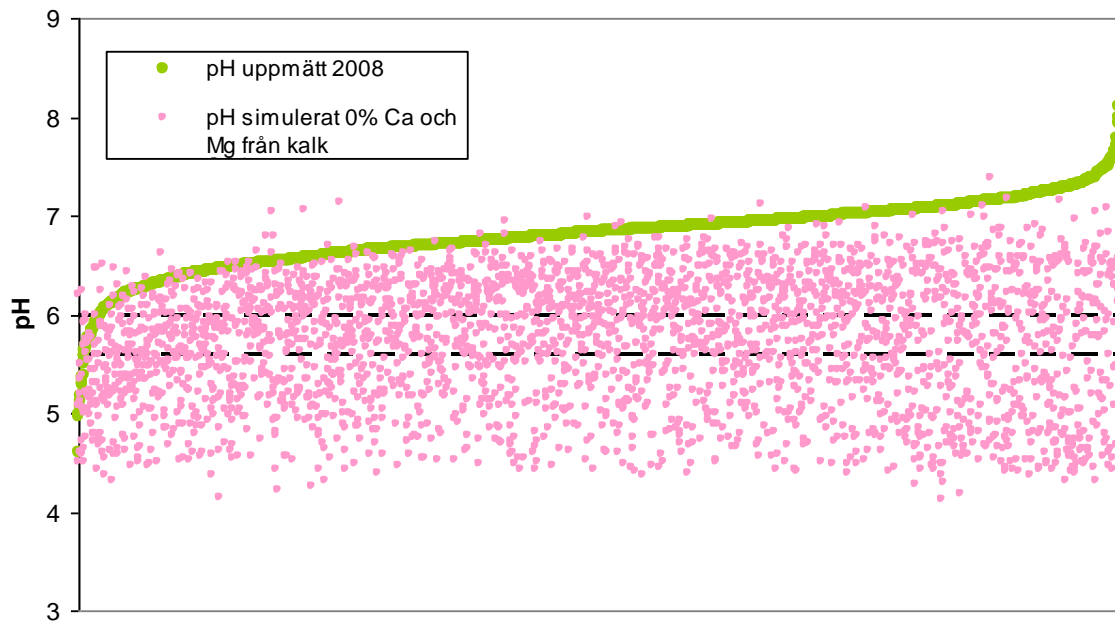
pH-minskningen var väldigt olika för olika sjöar och varierade i storlek med upp till 3 pH-enheter (Fig. 8 och 9). Det fanns ingen direkt korrelation mellan en vattenkemisk parameter och pH-minskningen. Låga halter av de beräknade Ca-koncentrationerna vid avslutad kalkning ( $<0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ) gav de största förändringarna på pH, vilket dock inte är så förvånande. Men pH-skillnaden kunde korreleras till andelen av minskningen i Ca och Mg i laddningsekvivalenter mellan ursprungliga halter jämfört med de beräknade Ca och Mg-halterna och syraneutraliserande förmåga (ANC) (Fig. 10). ANC beräknas här som skillnaden mellan katjoner till starka baser och anjoner till starka syror enligt formeln:

$$\text{ANC} = (2 * \text{Ca}^{2+} + 2 * \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}) - (\text{Cl}^{-} + 2 * \text{SO}_4^{2-} + \text{F}^{-}) \quad (\text{Ekvation 4}).$$

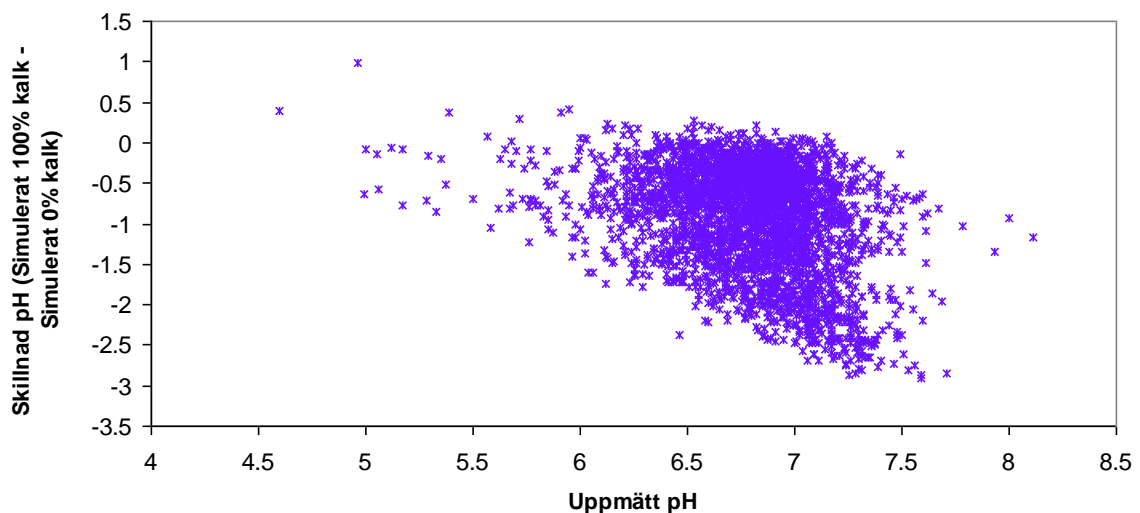
För att få pH att minska med mer än 0,4 pH-enheter, så måste minskningen av Ca och Mg utgöra mer än 25% av ANC. Om Ca och Mg tillsammans minskade med mer än 50% av ANC, så sjönk pH med mer än 0,4 pH-enheter. Därav skulle man kunna se på hur stor del av ANC som skillnaden i Ca och Mg utgör för att kunna göra en grov uppskattning i pH-minskningen.

De sjöar med den högsta pH-minskningen var ofta de minsta sjöarna under 0,75 km<sup>2</sup> (Fig. 11), men det var inget tydligt samband.

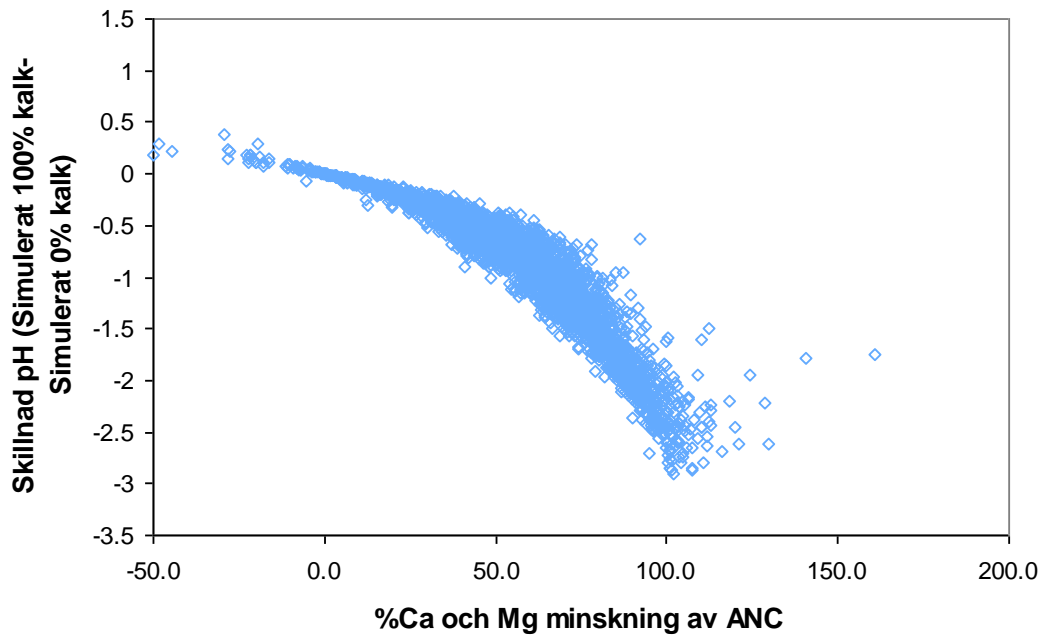
Skillnaden i pH gick delvis att dela upp i en geografisk skillnad, se sektion 3.7.1.



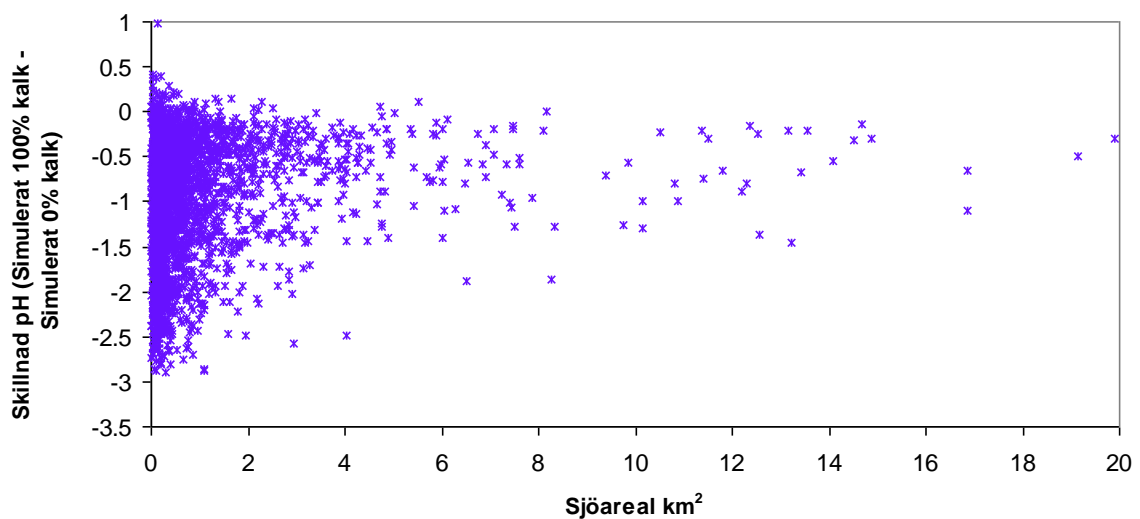
**Fig. 8.** De simulerade pH-värdena med de framräknade Ca och Mg-halterna vid icke-kalkningspåverkade halter sorterade i ordning efter stigande uppmätt pH för 2008. Streckade linjer visar gränserna för bedömningsgrunderna vid pH 6,0 och 5,6.



**Fig. 9.** Förhållandet mellan uppmätt pH och skillnaden i simulerat pH mellan förhållandena med 0% och 100% av Ca och Mg från kalk för 2008.  $r^2 = 0,12$

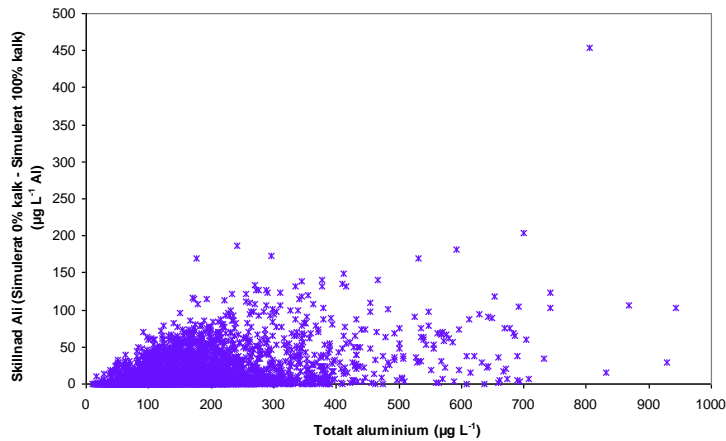


**Fig. 10.** Förhållandet mellan procentandelen av minskningen av Ca och Mg av ANC och skillnaden i simulerat pH mellan förhållandena med 0% och 100% av Ca och Mg från kalk för 2008.  $r^2=0,12$



**Fig. 11.** Förhållandet mellan sjöareal ( $km^2$ ) och skillnaden i simulerat pH mellan förhållandena med 0% och 100% av Ca och Mg från kalk för 2008. Några sjöar med areor över 20  $km^2$  och med en pH-minskning som var lägre än 1 pH-enhet visas inte.  $r^2=0,01$

För ökningen av Ali så fanns det ingen annan kemisk variabel som styrde den så tydligt som pH-värdet. Det finns t.ex. bara ett svagt samband mellan totalhalt Al och ökningen av Ali från 100% kalk mot 0% kalk (Fig. 12). Däremot fanns det en geografisk skillnad och ett liknande förhållande som för pH med större skillnader i små sjöar ( $<0,75 km^2$ ), som dock troligen båda var samkorrelerade med pH (se sektion 3.7.1).



**Fig. 12.** Förhållandet mellan uppmätt totalt Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) och ökningen av Ali från simulerat pH vid 100% Ca och Mg från kalk till 0%.  $r^2=0,15$

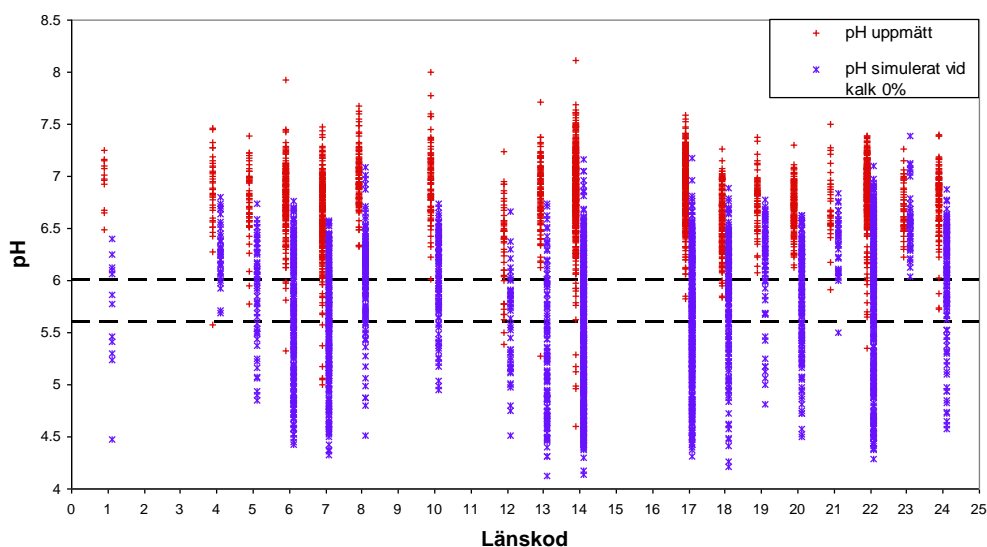
### 3.7.1 Geografisk uppdelning

Med en geografisk uppdelning länsvis så kan det konstateras att vissa län fick fortsatt höga pH vid 0% kalk (Tabell 4 och Fig. 13a). Högst medelvärden för simulerat pH (över 6,0) och få sjöar med värden under 5,6 fick Södermanlands, Dalarnas, Gävleborgs och Jämtlands län. Likhande medelvärden men fler sjöar med värden under 5,6 fick Kalmar, Blekinge och Västerbottens län. Medelvärden för simulerat pH mellan 5,6 och 6,0 fick Stockholms, Östergötlands, Jönköpings, Kronobergs, Värmlands, Örebro, Dalarnas och Västernorrlands län. Lågst simulerat pH i medel fick Skåne, Hallands och Västra Götalands län.

En liknande bild men med vissa skillnader blev det för Ali-simuleringen (Tabell 4 och Fig. 13b). Några län fick fortsatt låga halter Ali (i medel under  $16 \mu\text{g L}^{-1}$  Al) med de 0% justerade Ca och Mg-koncentrationerna. Dessa län var Södermanlands, Gävleborgs och Jämtlands län. Lite högre halter och med några fler sjöar över  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  fick Stockholms, Värmlands, Västmanlands, Dalarnas och Västerbottens län. Medelvärden över  $28 \mu\text{g L}^{-1}$  och med ännu fler sjöar med höga halter ( $>50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) fick Östergötlands, Jönköpings och Västernorrlands län. Högst halter och flest sjöar med höga halter fick Kronobergs, Kalmar, Blekinge, Skåne, Hallands, Västra Götalands och Örebro län. Med andra ord bör kalkningen inte avslutas i dessa sistnämnda län, i alla fall inte till fullo.

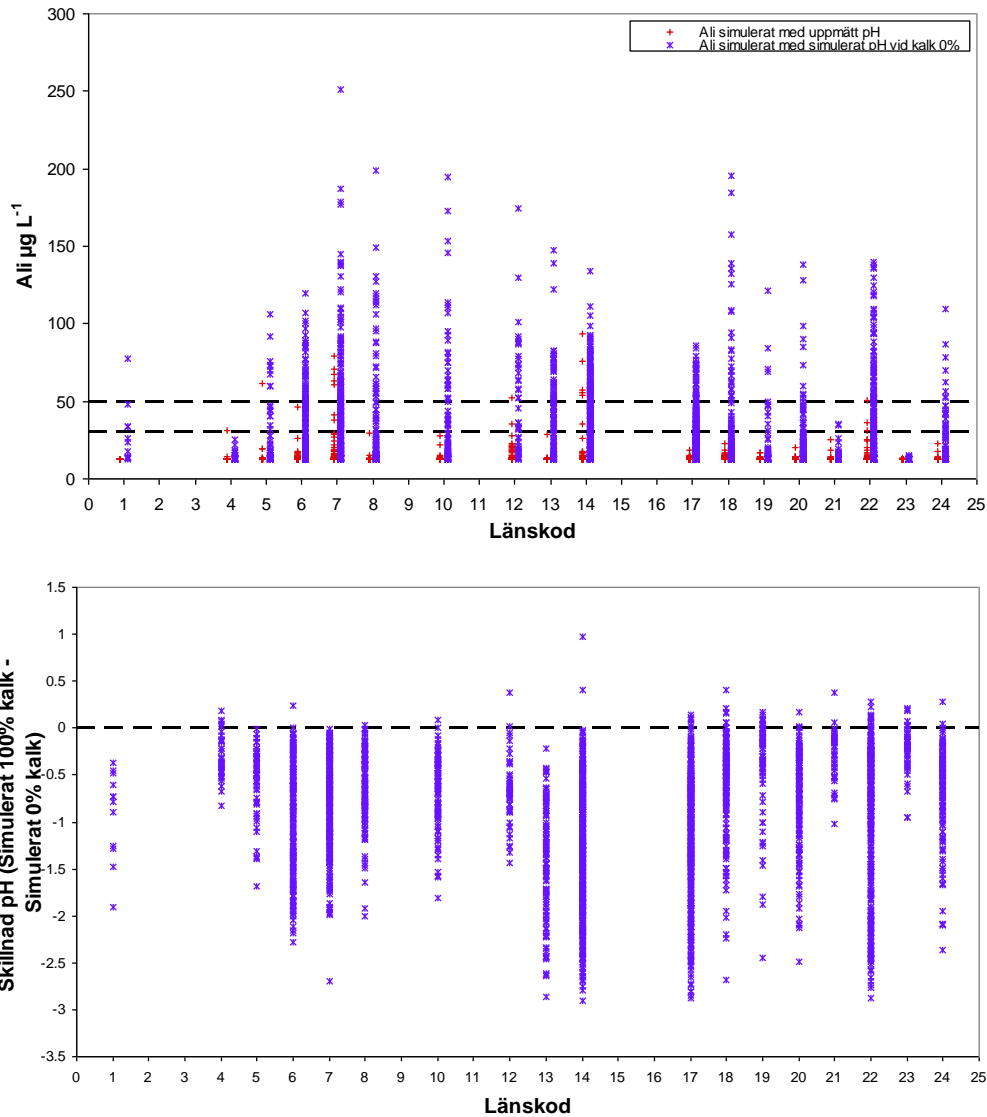
**Tabell 4.** Resultat för Ali-simuleringen för våren 2008 med uppmätta pH, och med simulerade pH vid Ca- och Mg-koncentrationer med 0% kalkpåverkan, uppdelade på de olika länen.

Län	Länskod	N	2008 pH uppmätt	2008 Ali simulerat ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) med uppmätt pH	2008 0% kalk pH simulerat	2008 0% kalk Ali simulerat $\mu\text{g L}^{-1}$
Stockholm	1	12	6.95	12,5	5.71	27,3
Södermanland	4	37	6.86	13,1	6.30	14,2
Östergötland	5	59	6.75	13,6	5.92	28,3
Jönköping	6	217	6.78	12,9	5.66	32,1
Kronoberg	7	288	6.61	14,4	5.60	43,4
Kalmar	8	129	6.97	12,7	6.04	40,6
Blekinge	10	100	6.94	12,8	6.01	39,8
Skåne	12	50	6.35	15,9	5.59	46,5
Halland	13	119	6.84	12,7	5.33	41,1
Västra Götaland	14	530	6.83	13,1	5.46	33,3
Värmland	17	464	6.90	12,5	5.60	26,1
Örebro	18	189	6.58	13,0	5.83	28,9
Västmanland	19	71	6.75	12,8	6.15	22,0
Dalarna	20	167	6.71	12,6	5.82	23,4
Gävleborg	21	37	6.73	13,1	6.35	15,5
Västernorrland	22	390	6.87	12,9	5.83	29,8
Jämtland	23	49	6.70	12,5	6.56	12,7
Västerbotten	24	135	6.77	12,7	6.01	20,9



**Fig. 13a.** Uppmätta pH-värden och simulerade pH-värden där Ca-och Mg-balterna minskat till 0% av den kalkningspåverkade fraktionen av Ca och Mg uppdelade länsvis för de kalkade sjöarna 2008. Streckade linjer visar gränserna för de vattenkemiska målen vid pH 6,0 och 5,6.

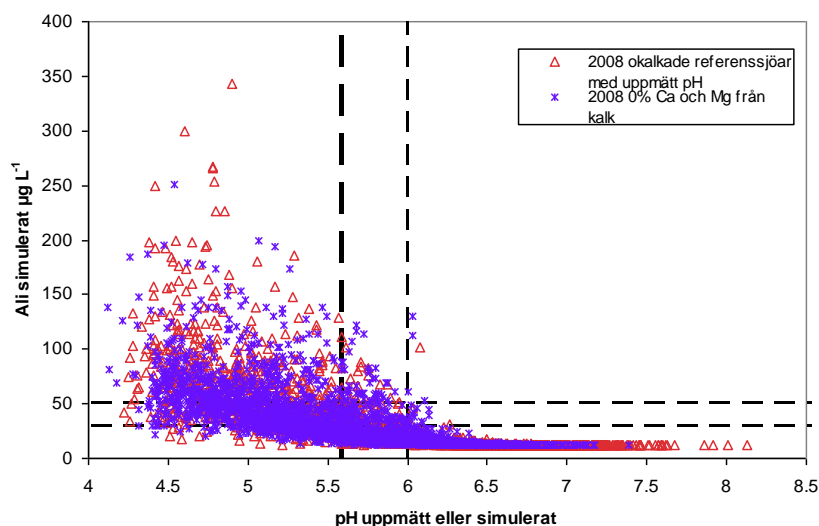




**Fig. 13b.** Simulerade Ali-värden vid uppmätt pH och simulerade Ali-värden där Ca- och Mg-halterna minskat till 0% av den kalkningspåverkade fraktionen av Ca och Mg uppdelade länsvis för de kalkade sjöarna 2008. Streckade linjer visar gränserna för de vattenkemiska målen vid Ali 30 µg L<sup>-1</sup> och 50 µg L<sup>-1</sup>. Ett värde i län 8 (0% kalk) ligger utanför skalan. **13c.** pH-förändringen mellan det simulerade pH-värdena för den ursprungliga situationen och simulerade pH-värdena där Ca- och Mg-halterna minskat till 0% av den kalkningspåverkade fraktionen av Ca och Mg uppdelade länsvis för de kalkade sjöarna 2008. Streckade linjen visar ingen förändring på pH.

### 3.8 Simulering av de okalkade referenssjöarna

De okalkade referenssjöarna kan jämföras med de kalkade sjöarna vid 0% Ca och Mg från kalk, i förhållande till halt Ali mot pH (Fig. 14). Som synes får man en liknande bild av Ali. Denna bild stämmer ännu bättre om man delar upp den länsvis. Det är rimligt att de kalkade sjöarna vid kalkavslut mer och mer liknar de okalkade sjöarna i samma område. Dels eftersom geologin och andra förutsättningar är liknande, men även eftersom i dessa simuleringar Ca och Mg har justerats efter de okalkade referensernas Ca\*/Mg\* kvot.



**Fig. 14.** Simulerat Ali mot uppmätt pH för okalkade referenssjöar i jämförelse med simulerat Ali mot simulerat pH för de kalkade sjöarna med 0% Ca och Mg från kalk för 2008. Streckade linjer visar gränserna för bedömningsgrunderna vid pH 6,0 och 5,6 samt Ali 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  och 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4. Diskussion

Resultatet visar att Ali-halten kan stiga med i genomsnitt ca 17  $\mu\text{g L}^{-1}$  vid ett simulerat kalkavslut där Ca-halter och Mg-halter är framräknade genom kvoten  $\text{Ca}^*/\text{Mg}^*$  i de utvalda målsjöarna. Det visade sig också att över en tredjedel av sjöarna fick mer än 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ali och en femtedel fick mer än 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ali, vilket är över Naturvårdsverkets (2010) gränser för de vattenkemiska målen för kalkningen. pH visade sig i simuleringarna sjunka i genomsnitt med 0,9 till 1,1 pH-enheter. I över en tredjedel av sjöarna sjönk pH till under 5,6.

Dock innebär en minskning med 50% av Ca- och Mg-koncentrationerna som kom från kalk ganska liten pH- och Ali-skillnad (0,3 pH-enheters minskning och en ökning med 1,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ali), vilket tyder på att kalkhalterna eventuellt skulle kunna minskas lite utan några dramatiska följder. Det var också då bara ca 3% av sjöarna som understeg Naturvårdsverkets (2010) pH-gränsvärde på 5,6 och bara 3% som översteg Ali-gränsvärdet på 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ . För de flesta sjöarna bör därför kalkningen kunna minska, med undantag för sjöarna i Kronobergs, Örebros och Västra Götalands län, som hade flest sjöar som översteg gränsvärdet.

Det fanns få vattenkemiska parametrar som direkt kunde korreleras med pH-minskningen. Men det gick att korrelera pH-minskningen till hur stor del av andelen ANC som minskningen av Ca och Mg utgjorde. Vid en minskning av Ca och Mg med över 50% av ANC så blev det en pH-minskning på minst 0,4 pH-enheter. Denna andel skulle därmed kunna användas som ett preliminärt mått på pH-minskningen vid avslutad kalkning.

En analys av den geografiska skillnaden visade att vissa län skulle påverkas mer än andra vid avslutad kalkning. De län med störst ökning i Ali och lägst pH vid simulerat kalkavslut var Kronobergs, Kalmars, Blekinges, Skånes, Hallands, Västra Götalands och Örebros län. Däremot fanns län utan påfallande stora skillnader i Ali och pH vid simulerat kalkavslut: Södermanlands, Gävleborgs, och Jämtlands län. I dessa län borde det vara möjligt att kunna börja minska ner på kalkningen.

En faktor förutom minskningen av Ca och Mg och det geografiska läget var också sjöns storlek, små sjöar hade i allmänhet större risk för stora minskningar av pH, men sambandet var inte så tydligt.

Modellen kan endast prediktera Ali med ett medelfel av 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Det kan ses som ett relativt stort fel med tanke på att bedömningsgrunderna säger att det finns en risk vid 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ali. Men medelfelet för Ali är lägre vid de låga Ali-halterna, så om modellen predikterar låga halter av Ali så betyder det förmodligen att det är relativt säkra värden. Men för simulerade värden runt 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  är det förstås svårt att säga exakt ifall de ligger över eller under gränsvärdet.

Fel i uppmätta halter kan förstås också ge stora osäkerheter. Men eftersom denna studie grundar sig på två separata mätningar vid två tillfällen, och resultaten var liknande för båda tillfällena vid den beräknade avslutade kalkningen, så bör resultaten vara relativt robusta.

Förutom osäkerheterna i modellen, diskuterade delvis i Sjöstedt et al (2010), så finns det även andra osäkerheter. I denna studie har endast hänsyn tagit till minskade Ca- och Mg- halter vid en avslutad kalkning. Därmed blir pH-förändringen direkt jämförbar med ett utbyte av  $\text{Ca}^{2+}$  och  $\text{Mg}^{2+}$  med  $\text{H}^{+}$ -joner i laddningsbalansen. Det är dock troligt att även andra parametrar ändras vid avslutad kalkning. Exempel på viktiga sådana är halten organiskt kol, totalhalten aluminium, halten oorganiskt kol med flera. Wällstedt et al (2009) har undersökt vad som händer vid kalkavslut för IKEU-sjöarna Trehörningen och Långsjön och jämfört med den okalkade referensen Årsjön och den fortsatt kalkade Stensjön i Tyresta. De såg till exempel att TOC-halten (totalt organiskt kol) ökade för Trehörningen, Långsjön och Årsjön, men inte för den kalkade Stensjön.

Dock kanske inte totalhalten Al har så stor betydelse, eftersom det visade sig att Ali inte är direkt beroende av hur mycket totalt Al som finns, förutom vid låga totalhalter Al (Fig. 12). Men halten TOC kan däremot påverka hur mycket Ali som finns i sjöarna, dels genom att pH blir lägre vid mer TOC men också eftersom Ali blir lägre vid hög halt TOC.

En annan möjlig felkälla är halten oorganiskt kol som här beräknas enligt Sobek et al. (2003) (Ekvation 1). Även om den befunnits stämma relativt bra så är det osäkert vad som händer vid en minskad kalkdos, dels för halten organiskt kol som förhållandet grundas på och dels halten oorganiskt kol. Sambandet är baserat på studier av 33 lågproduktiva sjöar från tre områden i Sverige, som har pH-värden mellan 3,6-6,8 (Sobek, 2003). Det står inte nämnt ifall dessa sjöar är kalkade eller inte. Metoden visade sig stämma lite bättre för våra data för de okalkade referenssjöarna än för de kalkade sjöarna speciellt för hösten 2007 (Fig. 3a och b). Därför är det kanske rimligt att metoden fungerar bättre när man ska simulera sjöar som slutats att kalkas jämfört med kalkade sjöar.

En möjlig felkälla är pH-mätningarna, som baseras på uppmätta värden i samband med alkalinitetsmätningen. Det kan ha gett ett felaktigt värde på uppmätt pH eftersom kvävgas har bubblats genom provet, vilken kan ta bort koldioxid som i sin tur påverkar pH. Uppmätt pH på laboratoriet skulle därför kunna vara högre än det verkliga pH-värdet i sjön.

## 5. Slutsatser

- En geokemisk jämviktsmodell för hur man samtidigt simulerar pH och Ali i svenska sjöar har presenterats.
- Modellen har använts för att simulera pH och Ali vid uppmätta förhållanden, samt vid en förändrad Ca- och Mg-halt i kalkade sjöar för att simulera vad som händer vid en minskad kalkning. För de 5000 sjöarna i Målsjöinventeringen våren 2008 så kunde den simulera pH med ett rmse på 0,20 pH-enheter och ett medelfel på 0,16 pH-enheter.
- När Ca- och Mg-halterna sedan minskades ner till framräknade icke-kalkpåverkade halter (dvs helt avslutad kalkning), så minskade pH i de kalkade sjöarna med i genomsnitt 0,9 till 1,1 pH-enheter. Ali ökade med ca  $17 \mu\text{g L}^{-1}$  och över en tredjedel av sjöarna fick Ali-halter över  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ .
- Om Ca och Mg-halterna istället bara minskades med 50% skedde en mycket mindre påverkan på pH och Ali. Det skulle kunna betyda att kalkdosen kan minskas för de flesta sjöarna utan någon dramatisk förändring på pH och Ali.
- Det fanns stora skillnader mellan de olika länen. Störst ökning av halter i Ali och störst minskningar av pH-värdena hade Kronobergs, Kalmar, Blekinge, Skåne, Hallands, Västra Götalands och Örebro län. De län med lägst skillnader i Ali och pH var Södermanlands, Gävleborgs, och Jämtlands län.
- pH-minskningen kunde korreleras till hur stor del av ANC (Ekvation 4) som minskningen av Ca- och Mg-halterna utgjorde. Om minskningen av Ca och Mg utgjorde mer än 50% av ANC så sjönk pH med mer än 0,4 enheter.

## Tackord

Denna studie är finansierad av Naturvårdsverket. Stort tack till Jens Fölster för de framtagna Ca- och Mg-halterna. Tack även till Estelle Lerceteau-Köhler och Stephan Köhler som hjälpt till och

tagit fram databaserna. Tobias Vrede och Jon Petter Gustafsson har hjälpt till att föreslå förändringar i rapporten.

## **Referenser**

Andren, C. och Rydén, E. Which aluminium fractionation method will give true inorganic monomeric Al results in fresh waters (not including colloidal Al)? *Journal of Environmental Monitoring* **2009** 11 1639-1646.

Cory, N., Andrén, C., och Bishop, K. Modelling inorganic aluminium with WHAM in environmental monitoring. *Appl. Geochem.* **2007** 22. 1196-1201.

Driscoll, C. T. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1984** 16 267–283.

Fölster, J. och Wilander, A. Försurningsbedömning i kalkade vatten med kvoten Ca\*/Mg\*. Rapport 2005:3, 38 pp. **2005** Institutionen för Miljöanalys, SLU, Uppsala.

Fölster, J. Hösten **2010**. Personlig kommunikation via e-post med Fölsters framräknade halter av Ca och Mg i Målsjöarna enligt Ca\*/Mg\* kvoten i närliggande referenssjöar.

Gadmar, T.C., Vogt, R.D., Østerhus, B.,. The merits of the high temperature combustion method for determining the amount of natural organic carbon in surface freshwater samples. *Intern. J. Environ. Analytical Chem.* **2002** 82 (7), 451–461.

Gensemer R. W. och Playle R. C. The bioavailability and toxicity of aluminium in aquatic environments. *Critical reviews in Environ. Sci. Technol.* **1999** 29 (4) 315-450.

Gustafsson J. P. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.* **2001** 244 (1) 102-112.

Gustafsson J.P. Visual Minteq 2.61 program.  
<http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftWare/Vminteq/index.html> **2009**.

Naturvårdsverket. Bedömningsgrunder för Miljökvalitet. Sjöar och vattendrag. Rapport 4913, 102 pp. **1999** Uppsala.

Naturvårdsverket. Handbok för kalkning av sjöar och vattendrag. Handbok 2010:2. Utgåva 1. 90 pp. Mars **2010**. 106 48 Stockholm.

Sjöstedt C., Köhler S. and Gustafsson J.P. Chemical equilibrium modeling of organic acids, pH, aluminium and iron in Swedish surface waters. *Environ. Sci. Technol.* **2010** 44 (22) 8587–8593.

Sobek, S., Algesten, G., Bergström, A.-K., Jansson, M., och Tranvik L.J. The catchment and climate regulation of pCO<sub>2</sub> in boreal lakes. *Global Change Biol.* **2003** 9 630-641.

Temnerud, J., Seibert, J., Jansson, M., och Bishop, K. Spatial variation in discharge and concentrations of organic carbon in a catchment network of boreal streams in northern Sweden. *J. Hydrol.* **2007** 342. 72-87.

Wilander, A., Johnson, R.K., och Goedkoop, W. Riksinventering 2000: En synoptisk studie av vattenkemi och bottenfauna i svenska sjöar och vattendrag. Rapport 2003:1. 36 pp **2003**  
Institutionen för miljöanalys, SLU, Box 7050 750 07 Uppsala.

Wällstedt T., Edberg F. och Borg H. Long-term water chemical trends in two Swedish lakes after termination of liming. *Sci. Tot. Environ.* **2009** 407. 3554-3562.