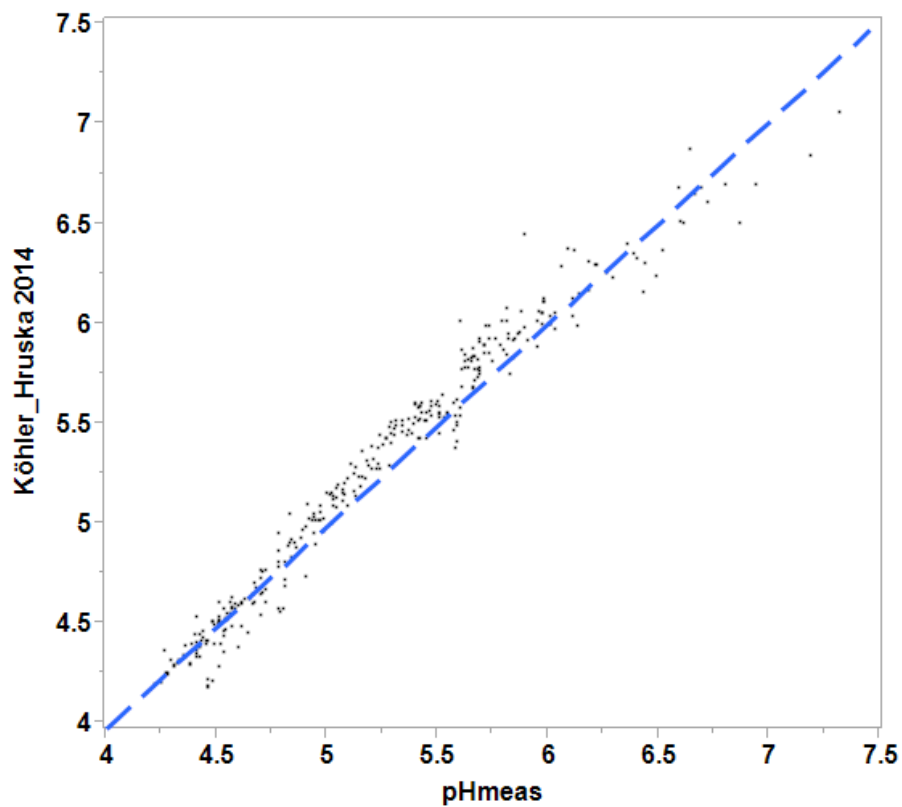


pH beräkningar för ytvatten

-slumpvisa och systematiska fel av olika pH modeller -



Stephan J. Köhler (SLU, Uppsala)

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

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU
Uppsala, 2015-07-30

Denna rapport interngranskades av Anders Wilander. Stort tack Anders !

Ordlista	7
Introduktion	8
Bakgrund	8
Mål och syfte	9
Kemiska jämviktsberäkningar som baseras på laddningsbalans	9
Material, Teori och modeller	10
Indata	10
Dataset Målsjöar	11
Dataset IKEU vattendrag Refintensiv.....	11
Teori:	11
Bidrag från naturligt organiskt material till neaktiv laddning.....	12
Bidrag till laddning av katjoner och anjoner som ingår i ANC	12
Bidrag till laddning av oorganiskt aluminium.....	12
Laddningsbalans och pH.....	13
Modeller	13
MAGIC	13
EXCEL	15
Optimering.....	15
PHREEQC.....	15
VISUAL- Minteq.....	16
Översikt över modellerna.....	18
Resultat	20
MAGIC	20
EXCEL	21
PHREEQC	24
Visual Minteq	26
Skillnader mellan olika modeller för organiska syror (OA-)	27

Bedömning av systematiska avvikelser i modellerat pH.....	29
Förslag för tillämpning av modellerna.....	31
Sammanfattning.....	32
Summary	33
Litteratur.....	34
Appendix:	38
Laddningsbalansberäkningar Dataset Trendsjöar	39
Jämförelse mellan ANC (NV 2007) och ANC&	39
Jämförelse mellan CBALK och ANC&.....	40
Bidrag av Laddningen av aluminium	41
Jämförelse av OA- från olika modeller	43
Beräknat Ali med VisualMinteq i dataset Målsjöarnas referenser	44
Skillnader i MAGIC och EXCEL beräknat pH.....	44
Osäkerheter som påverkar pH modelleringen.....	45
Information från IVLs hemsidan som är relevant för diskussionsdelen	47

ORDLISTA

ANC [mekv L⁻¹]: Acid neutralizing capacity. Laddningsdifferens mellan summan av ekvivalenter starka baser ($C_{\text{base}} = 2\text{Ca}^{+2} + 2\text{Mg}^{+2} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$) och ekvivalenter starka syror ($C_{\text{acid}} = 2\text{SO}_4^{-2} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$). (enligt Naturvårdsverket 2007)

CBALK [mekv L⁻¹]: Charge balance alkalinity. $\text{ALK} + \beta \cdot \text{TOC}$. Beta (β) är ett numeriskt värde som beskriver antal ekvivalent laddningar per mg TOC. Här användes 0.0063 som ska motsvarar OA^- / TOC vid pH 5.6 dvs. slutpunkten för titreringen av alkalinitet. (Köhler et al. 1999). Betavärden varierar mellan 0.005 och 0.007 beroende på slutpunkt i alkalinitets titreringen.

Laddningsbalans [mekv L⁻¹]: Differens mellan positiva och negativa joners bidrag till laddning.

Organiska anjoner [OA⁻] [mekv L⁻¹]: Summan av ekvivalenter laddning hos TOC. För en triprotisk syra modell är $[\text{OA}^-] = 3[\text{A}^{3-}] + 2[\text{HA}^{-2}] + [\text{H}_2\text{A}^-]$

TOC [mg L⁻¹]: Halten organiskt kol i ofiltrerade prover.

pK_a-värde: Logaritmiskt värde av jämviktskonstanten som beskriver jämvikt mellan protoner i vattenfasen och organiska karboxylgrupper. I en triprotisk syra modell gäller $\text{pK}_{\text{a}1} \leq \text{pK}_{\text{a}2} \leq \text{pK}_{\text{a}3}$.

K_{sp}-värde: Löslighetskonstant som beskriver jämviktsläge mellan en löst och fast fas t.ex. aluminiumjoner och gibbsit vid en bestämd temperatur.

Laddningstäthet (site density, SD) [μekv mg⁻¹]: Mängd organiska anjoner per mg TOC = OA^- / TOC och därmed ett mått på hur stort laddningsbidrag TOC kan bidra med när alla grupper är deprotonerade (för en triprotisk syra modell när $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}3} + 2$).

Milliekvivalent [mekv]: Laddning hos en jon eller en förening. Tvärvärda joner bidrar två gånger sin koncentration i laddningsbalansen (t.ex. $\text{mekv}_{(\text{Ca}^{+2})} = 2 * [\text{Ca}^{+2}]$).

Δ pH: Avvikelse mellan uppmätt och beräknat pH där $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$.

DELTA pH: Skillnad mellan uppmätt pH vid tidpunkt t och modellberäknat år 1860 där $\text{DELTA pH} = \text{pH}_{1860} - \text{pH}_t$. Ytvatten med DELTA pH större än 0.4 anses vara försurade.

INTRODUKTION

Tillsammans med alkalinitet, ANC och TOC är pH ett av de viktigaste kriterier för bedömning av försurningsläget av ytvatten. Bedömningsarbetet i Sverige och andra länder baseras på antagandet att jämvikt råder i vatten och att det finns entydiga systematiska samband mellan dessa fyra parametrar. Förändringar i ANC och alkalinitet under försurnings- och återhämtningsfasen leder till förändringar i pH i ytvatten. För att kunna prediktera framtida förändringar i pH utifrån modellerade förändringar i ANC krävs en jämviktsmodell för pH. Denna rapport jämför slumpvisa och systematiska fel hos ett antal olika jämviktsmodeller.

BAKGRUND

De svenska bedömningsgrunderna (Naturvårdsverket 2007) för försurning grundar sig på en beräkning av en förändring av pH (DELTA pH) sedan förindustriell tid (1860) där en förändring på mer än 0,4 enheter leder till att ett vatten klassas som försurat. Referensvärdet beräknas med MAGIC-modellen. Den bygger på jonbalans och referensvärdet beräknas primärt som ett ANC_0 . pH_0 beräknas sedan ur ANC med antagandet att TOC är samma som vid kalibreringsåret (t) för MAGIC samt med ett fast kolsyratryck. Beräkningen görs med hjälp av laddningsbalansen och med en triprotisk modell för organiska syror enligt Hruska (2001). DELTA pH beräknas som $pH_{1860} - pH_t$ där de två pH-värdena beräknats ur ANC_{1860} och ANC_t med samma modell och samma antaganden för att minimera betydelsen av systematiska fel i pH-modellen. Ett pH-värde beräknas även i MAGIC, men det bedömdes vid införandet av bedömningsgrunderna (BG) som mindre pålitligt.

I den pH-beräkning som görs tas inte hänsyn till halten oorganiskt aluminium (Al_i). I förarbetet till BG kvantifierades detta fel och det visades att det bara är i försurade vatten med höga halter Al_i som modellen underskattar pH och därmed överskattar försurningspåverkan uttryckt som pH. Man drog då slutsatsen detta inte är något stort problem. Det överskattade DELTA pH kan då ses som ett mått på aciditetsförändringen. Samma bedömning görs på IVLs hemsida.

Efterhand som bedömningsverktyget MAGIC_{biblotek} utvecklats och tillämpats har det visat sig att de beräknade tidsserierna av pH-värden används och jämförs med uppmätta värden, vilket ofta visar på stora avvikelser mellan modellerade och uppmätta värden vilket lett till att trovärdigheten till verktyget minskat. Den ökande användningen av bedömningar för enskilda vatten som underlag för beslut om kalkning har också lett till ökande krav på att bättre prediktera pH och även halten Al_i på ett så korrekt sätt som möjligt.

Förutom beräkningen av pH med Hruskas modell (2003) och det pH som beräknas i MAGIC har det, inom ramen för ett FoMa-projekt, tagits fram en "fullständig" kemisk

modell som beräknar både halterna av olika aluminiumfraktioner och pH baserat på Stockholm Humic Model (SHM) och MINTEQ (Sjöstedt et al. 2010). Det borde alltså finnas starka motiv och ett bra underlag för att förbättra beräkningen av pH för försurningsbedömningar.

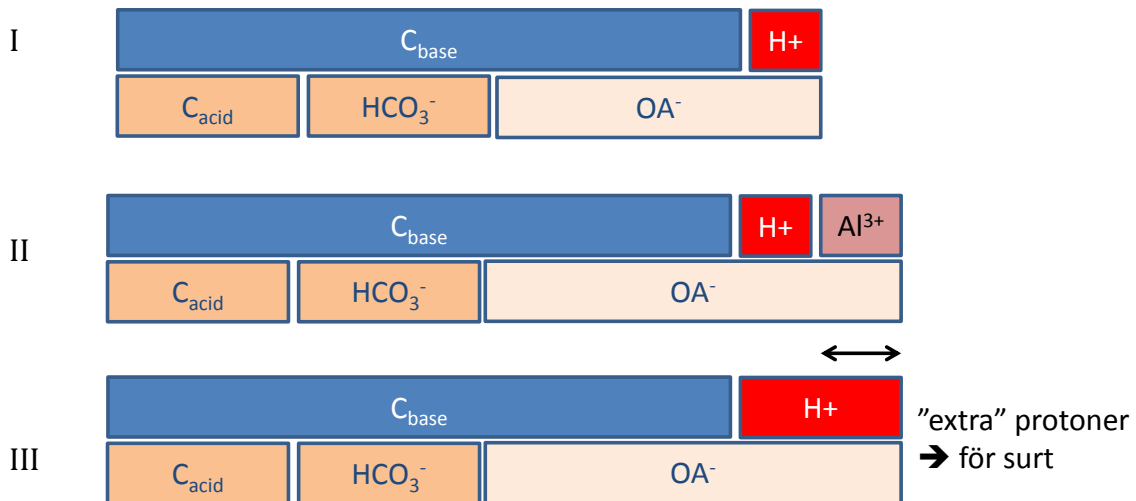
Även om det ombads flera gånger så levererades inga indata från IVL för denna rapport. Detta medförde mycket extraarbete och leder till att det fortfarande råder en hel del osäkerheter om hur pH värden egentligen beräknas i data som kan laddas ner från IVLs hemsida. Eftersom det inte heller levererades data för aluminium, fluorid eller ammonium kan ingen fullständig laddningsbalans beräknas för MAGIC modellerade ytvatten. Därför ändrades det ursprungliga syftet till att bara jämföra och utvärdera de befintliga metoderna för att beräkna pH ur ANC från ett stort antal naturliga vatten. Detta förutsätter att MAGIC beräknat ANC och uppmätt ANC inte skiljer sig systematiskt. I denna rapport valdes därför att jämföra hur olika pH modeller kan reproducera uppmätta pH värden i försurade ytvatten där ANC och CBALK var tillgänglig. Vissa antaganden som rör lösligheten av aluminium gjordes där det ansågs nödvändig. För ett dataset som var tillgänglig via Valinia et al. (2014) gjordes några beräkningar och jämförelsen.

MÅL OCH SYFTE

Syftet med detta projekt var att jämföra och utvärdera de befintliga metoderna för att beräkna pH ur utdata från MAGIC tidsserier. Målet var att ta fram ett nytt parameter set för de organiska syrorna (pka och SD) där ANC kan användas som indata för beräkning av pH. Detta ska förbättra trovärdigheten av bedömningsverktyget MAGIC genom att minska det systematiska och slumpvisa felet mellan MAGIC beräknade och uppmätta pH i tidsserier.

KEMISKA JÄMVIKTSBERÄKNINGAR SOM BASERAS PÅ LADDNINGSBALANS

Exakta beräkningar av pH värdet förutsätter att alla bidrag, positiva så som negativa kan skattas oberoende av pH värdet. Bidragen av olika joner i vattenfasen kan delas upp i positiva (övre rad = $C_{\text{base}} + H^+$) och negativa (nedre rad $C_{\text{acid}} + HCO_3^- + OA^-$) i Figur 1. Känner man till koncentrationerna av alla joner förutom H^+ så kan man beräkna H^+ ur differensen.



Figur 1: Förenklad beskrivning av laddningsbalanser i vatten. Rad I visar en laddningsbalans där ANC ($C_{base} - C_{acid}$), protoner, kolsyra och organiska anjoner (OA^-) ingår. I Rad II ingår även bidrag från oorganiskt aluminium (här förenklad som Al^{3+}). Rad III visar hur protonernas koncentration blir högre om man använder sig av laddningsbalans i ett vatten där man felaktigt bortsett från oorganiskt aluminium. Bilden åskådliggör den relativa effekten och inte de faktiska skillnader i protonkoncentration.

I andra raden (II) gäller i Figur 1 samma principer fast nu finns även aluminium med som positiv katjon (Al^{3+}). För att vattnet ska kunna ha samma pH värde vid samma kemiska utgångssituation C_{acid} och C_{base} samt att HCO_3^- är lika stor som i första exemplet så måste OA^- vara större för att balansera ut den "nya" positiva laddningen. Modeller för OA^- som ska kunna balansera mera positiv laddning måste därför ha högre SD. Används dock en sådan modell i en laddningsbalans där Al^{3+} inte förekommer blir den beräknade koncentrationen av H^+ för stor. Det redovisas schematiskt i rad III. På samma sätt kommer modellerade pH värden i vatten i närvaro av Al-joner att bli lägre om modellen är kalibrerad för vatten där det inte finns aluminium (rad III → rad II).

MATERIAL, TEORI OCH MODELLER

INDATA

Som indata användes två olika indata, ett för sjöar ("Målsjöar") och ett för vattendrag ("IKEU vattendrag refintensiv"). Båda indata innehåller en stor andel försurande ytvatten i pH området 4.5 till 6.5 som är det mest relevanta för försurningsbedömningen. Jämfört med medelhalterna i ytvatten ligger TOC och Al högre medan pH, ALK, ANC och CBALK ligger lägre. Datasetet "Målsjöar" innehåller möjligen Sveriges mest försurade sjöar.

DATASET MÅLSJÖAR

Tabell 1: Översikt över variabiliteten av utvalda kemiska parametrar i datasetet "Målsjöar".

n = 322	pH	TOC [mg L ⁻¹]	ALK [mekv L ⁻¹]	ANC [mekv L ⁻¹]	ANC ^{&} [mekv L ⁻¹]	CBALK* [mekv L ⁻¹]	Al [#] [µg L ⁻¹]
90perc.	6.05	21.3	-0.007	0.135	0.143	0.127	400
median	5.24	12.1	0.035	0.055	0.061	0.064	240
10perc.	4.45	5.6	-0.069	-0.011	-0.003	-0.002	120

§ ANC där även NO₃⁻ och F⁻ ingår och användes i modelleringen. NH₄⁺ bestämdes inte i detta dataset.

* CBALK = ALK + 0.0063* TOC.

Det finns systematiska skillnader i ANC och CBALK som är relevanta i modelleringssammanhang (Köhler et al. 1999). CBALK är oftast lägst medan ANC[&] är högst. Systematiska fel i laddningsbalansen på bara 0.005 mekv L⁻¹ kan i svag buffrade vatten leda till systematiska skillnader i beräknad pH av 0.7 pH enheter (Köhler et al. 2002).

DATASET IKEU VATTENDRAG REFINTENSIV

Tabell 2: Översikt över variabiliteten av utvalde kemiska parametrar i datasetet IKEU vattendrag refintensiv.

n = 2267	pH	TOC [mg L ⁻¹]	ALK [mekv L ⁻¹]	ANC [mekv L ⁻¹]	ANC ^{&} [mekv L ⁻¹]	CBALK* [mekv L ⁻¹]	Al [#] [µg L ⁻¹]
90perc.	7.16	22.7	0.351	0.500	0.490	0.441	400
median	6.56	12.1	0.102	0.197	0.191	0.179	181
10perc.	4.91	3.4	-0.037	0.054	0.053	0.057	34

& ANC där även F⁻ och NH₄⁺ ingår. Denna ANC användes för modelleringen.

Al-NA = ofiltrerad syralösligt Al.

* CBALK = ALK + 0.0063* TOC.

Även i datasetet IKEU finns systematiska skillnader i ANC och CBALK. CBALK ligger lägst, följd av ANC och ANC[&]. En jämförelse mellan CBALK och ANC[&] för båda dataseten finns i appendix. I median skiljer sig värdena 0.0042 mekv L⁻¹. En fördelningskurva av de observerade skillnaderna finns i appendix.

TEORI:

Reaktioner som styr pH värdet i vattnet anses vara snabba. Reaktionerna styrs av temperatur och de lösta ämnena kolsyra och dess reaktionsprodukter (H₂CO₃, HCO₃⁻ och CO₃²⁻), organiska anjoner (OA⁻), metaller som hydrolyseras som aluminium (Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺ etc.) och järn samt protoner (H⁺) och hydroxidjoner (OH⁻). Nedan beskrivs vilka förenklade kemiska ansatser man väljer i pH modelleringssammanhang. I ekvationerna för laddningsbalans i texten nedan skrivs anjoner med **orange text** medan katjoner skrivs med **blå text**.

BIDRAG FRÅN NATURLIGT ORGANISKT MATERIAL TILL NEAGTIV LADDNING

Organiska syrnas bidrag till laddning i vattnet förenklas ofta med en modell av treprotonig syra-bas modell (Driscoll et al. 1994, Köhler et al. 1999, Hruska et al. 2001).

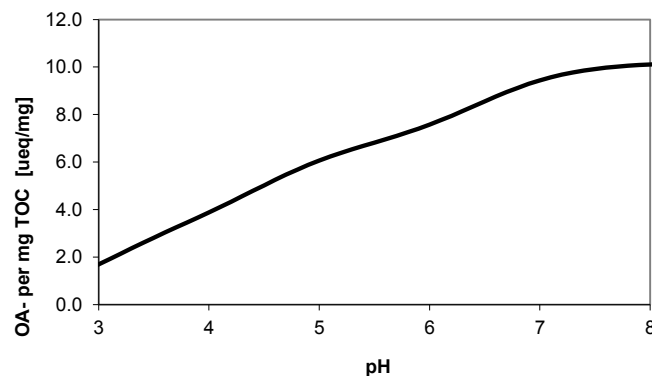


Formel 1

Summan av den negativa laddningen (OA-) blir:

$$[\text{OA}^-] = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}]$$

Formel 2



Figur 2: Genomsnittligt laddningsbidrag av organiska anjoner OA-/TOC [$\mu\text{ekv}/\text{mg TOC}$] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2003). SD = 10.2 och $\text{pK}_{\text{a}1} = 3.04$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.51$ och $\text{pK}_{\text{a}3} = 6.46$.

BIDRAG TILL LADDNING AV KATJONER OCH ANJONER SOM INGÅR I ANC

ANC kan beräknas på olika sätt. I denna rapport används en laddningsbalans där till skillnad av Bedömningsgrunder för ytvatten (Naturvårdsverket 2007) även uppmätta värdena för NH_4^+ och F ingår.

$$\text{ANC} = 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - [\text{F}^-]$$

Formel 3

ANC är lika med följande laddningsbidrag från vätejoner, hydroxidjoner, vätekarbonat och organiska anjoner:

$$\text{ANC} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}]$$

Formel 4

BIDRAG TILL LADDNING AV OORGANISKT ALUMINIUM

I MAGIC anses aluminium stå i jämvikt med en hypotetisk fast aluminiumhydroxidfas.



Formel 5

I MAGIC varierar $\log K_{\text{sp}}$ mellan 7.8 och 9.2. Detta antagande leder till att det alltid finns Al^{3+} och således även alla andra möjliga aluminiumkomplex i vattnet. Dessutom kan det finnas olika koncentrationer av Al vid samma pH i olika sjöar beroende på vilket K_{sp} som

används. Alla aluminiumkomplex förutom $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ kan bidra med positiv eller negativ laddning (Al_{ekv}).

$$\text{Al}_{\text{ekv}} = 3 [\text{Al}^{3+}] + 2 [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + 2 [\text{AlF}^{2+}] + [\text{AlF}_2^+] + [\text{Al}(\text{SO}_4)^+] - [\text{AlF}_4^-] - 2 [\text{AlF}_5^{2-}] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-] - 3 [\text{AlF}_6^{3-}] - [\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-]$$

Formel 6

LADDNINGSBALANS OCH pH

Beräkningar av koncentrationen av protonerna och därmed pH av kan genomföras om alla andra joner i jonbalansen kan skattas eller har bestämts analytiskt. För en förenklad modell (där bidragen av aluminium till laddningen inte tas hänsyn till) gäller att protonkoncentrationen måste kunna beräknas via ANC och bidragen av kolsyran och de organiska anjonerna:

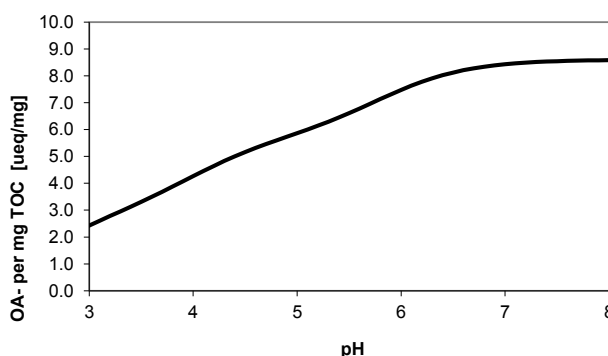
$$[\text{H}^+] = \text{ANC} - [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}^+] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}]$$

Formel 7

MODELLER

MAGIC

MAGIC modellen använder en modell för organiska syror som beskrevs av Hruska et al. (2001).



Figur 3 Genomsnittligt laddningsbidrag av organisk anjoner [$\mu\text{ekv}/\text{mg TOC}$] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2001). $\text{SD} = 8.6$. $\text{pK}_{a1} = 2.5$ $\text{pK}_{a2} = 4.0$ $\text{pK}_{a3} = 5.8$

DATABEHÖV FÖR MAGIC-MODELLEN

MAGIC-modellen drivs av tidsserier av deposition av olika joner, hydrologi, biologiskt nettoupptag av joner, interna markkemiska processer samt klimatvariabler (tabell 3). Konstanta parametrar i modellen inkluderar fysikaliska och kemiska egenskaper i mark och vatten och termodynamiska konstanter.

Tabell 3: Databehov för beräkningar med MAGIC. Under datakälla anges underlaget som använts för modellberäkningarna av de sjöar och vattendrag som ingår i MAGIC-biblioteket. SMHI — Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut, RIS — Riksinventeringen av Skog, MI — Markinventering inom

RIS, SLU — Sveriges Lantbruksuniversitet, IVL — IVL Svenska Miljöinstitutet, LS - Länsstyrelser.
(från IVLs hemsida).

Parametrar	Datakälla
Löslighetskonstant för aluminiumhydroxid i fast fas, $K_{Al(OH)_3}$ (log10)	Konstant
pCO ₂ (%)	Konstant
Organiska syror (mmol C m ⁻³)	Konstant
Löslighetskonstant for organiska syror (pK)	Konstant
Temperatur (årsmedel) (°C)	SMHI/SLU
Organiska syror (mmol C/m ³)	beräkning (Hruska m.fl., 2001)
Löslighetskonstanter for organiska syror (pK _{a1-3})	beräkning (Hruska m.fl., 2001)
(Ca, Mg, Na, K, Al, NH ₄ , SO ₄ , Cl, NO ₃ , F) (meq m ⁻³)	Riksinventeringen av sjöar, SLU/LS

Källa:

<http://www.ivl.se/tjanster/datavardskap/magicbiblioteket/magicmodellen/databehov.4.7df4c4e812d2da6a416800077487.html> Accessed the 8th of august 2013 and 13th of june 2014.

Det finns tyvärr en del uppgifter som är inkonsistenta både på hemsidan och i ovanstående tabell. Detta diskuteras nedan.

- Kolsyratrycket (pCO₂) i naturliga ytvatten är inte konstant utan påverkas av halten organiskt kol (Sobek et al. 2003).
- Lösligheten av aluminium är inte konstant i de senaste körningarna, K_{sp} varierar mellan 7.8 och 9.2 beroende på sjön som kalibrerades (Valinia et al. 2014).
- Enligt Valinia et al. (2014) beräknas inte organiskt bundet aluminium medan man kan läsa på IVLs hemsida att det i vissa fall beräknas med inte redovisas eftersom det inte finns valideringsdata.¹
- Data för ammonium (NH₄⁺) och fluorid (F⁻) kan inte laddas ner från hemsidan och har inte heller leverats till SLU.

Nedan diskuteras vilket laddningsfel som möjligen kan uppstår på grund av detta. Bidrag av laddning av lösta aluminiumjoner enligt MAGIC modellen (Cosby et al. 2001) är:

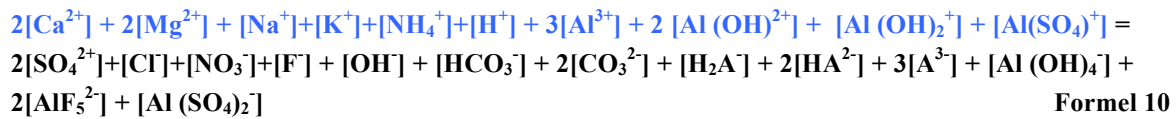
$$Al_{ekv} = 3 [Al^{3+}] + 2 [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + 2 [AlF^{2+}] + [Al F_2^+] + [Al(SO_4)^+] - [AlF_4^-] - 2 [AlF_5^{2-}] - [Al(OH)_4^-] - 3 [AlF_6^{3-}] - [Al(SO_4)_2^-] \quad \text{Formel 8}$$

Bidrag av laddning av lösta aluminiumjoner enligt MAGIC modellen (Valinia et al. 2014) är:

$$Al_{ekv} = 3 [Al^{3+}] + 2 [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(SO_4)^+] - [Al(OH)_4^-] - [Al(SO_4)_2^-] \quad \text{Formel 9}$$

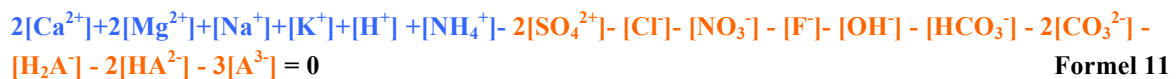
¹ Jämför med texterna från IVLs hemsida i appendix.

Det är därmed oklart vad som egentligen gäller eftersom man inte vet om fluorid ingår. I MAGIC (Valinia et al. (2014) beräknas laddningsbalansen som summan av **katjoner** minus summan av **anjoner**:



EXCEL

På Institutionen för vatten och miljö programmerades ett EXCEL Makro ("pH snurran") som tillåter en beräkning av pH-värdet med hjälp av följande laddningsbalans. Modellen presenteras utförligt i underlaget för Bedömningsgrunder (Naturvårdsverket 2007). Aluminium ingår inte i laddningsbalansen. I denna rapport används följande utökade laddningsbalans:



OPTIMERING

EXCEL Makro ("pH snurran") användes för att ta fram nya konstanter genom att anpassa modellen för dataset Målsjöar där precision för modellerat pH var bättre än i dataset IKEU vattendrag refintensiv och som också användes i Sjöstedt et al (2010).

Anpassningen gjordes manuellt genom ett stort antal iterationer där pKa värdena och SD sänktes systematiskt så att både det systematiska och det slumpvisa felet minskades i datasetet Målsjöar.

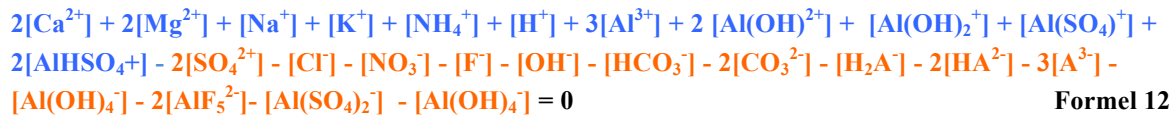
De slutgiltiga konstanterna i denna modell är $pK_{a1} = 3.8$ $pK_{a2} = 4.7$ $pK_{a3} = 5.5$ och $SD = 7.0$. Denna modell betecknas med "Köhler 2014".

Det testades även om CBALK modellen (Köhler et al. 2002) kan förbättras genom att använda sig av av pKa-värden (3.04, 4.51 och 6.46) från Hruska et al (2003) och SD (8.6) från Köhler (2002) och ett nytt beta värde (6.3). Denna modell betecknas med "Köhler Hruska 2014"

PHREEQC

PHREEQC är en programvara som är fritt tillgänglig via internet som kan beräkna jämviktsvärde för pH baserat på både laddnings- och molbalans (*PHREEQC -A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse*

Geochemical Calculation). Programmet tar även hänsyn till jonstyrka (via Debye-Hückel ekvationen) som kan påverka jämviktskonstanterna för kolsyrasystemet och aluminium. I denna rapport togs hänsyn till följande laddningsbidrag:

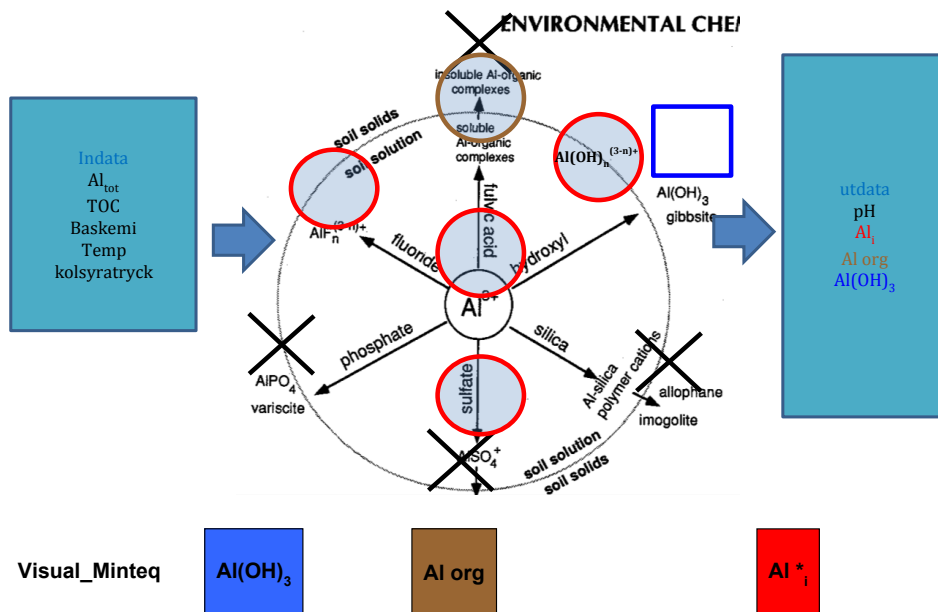


Programmet tar även hänsyn till andra komplex så som de som Mg, Na, K eller Ca bildar med andra joner så som CaHCO_3^+ , CaF^+ . I sötvatten bidrar dessa dock mindre än $0.1\mu\text{M}$ och kan således försummas.

I PHREEQC kan man till skillnad från EXCEL lägga till en "gibbsit"löslighet enligt formel 5. Detta tillåter test av hur det modellerade pH värdet kommer att avvika systematiskt enligt Figur 1 om man lägger till jämvikt med en fast fas. Om MAGIC modellen körs utan organiskt bundet aluminium (detta framgår inte från IVLs hemsida) så borde denna PHREEQC modellen vara närmast MAGIC ekvationerna.

VISUAL- MINTEQ

Laddningsbalansen i Visual Minteq är komplexare än i alla andra tidigare nämnda modeller. Förutom alla jämvikten som ingår i PHREEQC så genomför VisualMinteq än mycket mer avancerad beräkning av laddningsbidragen av organiska syror. I detta sammanhang är det av intresse att lyfta att VisualMinteq även beräknar jämvikter med aluminium och järn. Modellen består av en serie ekvationer som beskriver kända rådande kemiska jämvikter mellan olika ämnen såsom baskatjoner, kolsyrasystemet, aluminium, sulfat, fluorid och organiskt material vid en bestämd temperatur. Modellen är utförlig beskriven (Gustafsson 2001 och 2009) och den har kalibrerats på ett stort antal prover (ca 4000 prover) som sprider sig över hela landet (Sjöstedt et al. 2010). De viktigaste reaktionerna som berör aluminium framgår av nedanstående diagram.



Figur 4: Schema av de viktigaste processerna som är inkluderade i VISUAL- MINTEQ.

Utifrån nödvändiga indata (Al_{tot} , TOC, baskemi, temp, kolsyratryck) beräknar modellen koncentrationerna av lösta fluoridkomplex, lösta sulfatkomplex, lösta aluminium-kiselkomplex, lösta hydroxidkomplex och lösta komplex av aluminium med organiskt material ("soluble Al-organic complexes"). Modellen tillåter att en fast fas ($Al(OH)_3$) bildas om rådande aluminium koncentrationer leder till att löslighetsprodukten överskrider. Tillsammans med konstanterna som beskriver komplexbildning av organiskt material till aluminium kalibrerade för svenska förhållanden (Gustafsson 2001) kan dessa data användas för att skatta rimliga löslighetskonstanter i ytvatten. Modellen kan beräkna halter av alla fraktioner av oorganiskt aluminium (Al_i) utifrån halter av TOC, fluorid, pCO_2 , Si, ANC och pH:

$$Al_i = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [AlF^{2+}] + [Al(F)_2^+] + [AlSO_4^+] + [Al_2(OH)_2^{4+}] + [Al_2(OH)_2CO_3^{2+}] + [Al_3(OH)_4^{5+}] + [AlCl^{2+}] + [AlH_3SiO_4^{2+}] \quad \text{Formel 13}$$

Modellen beräknar dessutom halten Al som är bundet till humus (Al_{org}) och mängden aluminium som föreligger i form av partiklar ($Al(OH)_3$). I den föreliggande versionen av modellen fördelas all aluminium bara mellan dessa tre fraktioner. Alla jämviktsreaktioner beräknas vid 10° . Skattningen av löst kolsyra (H_2CO_3) görs med hjälp av ett empiriskt samband framtagen av Sobek et al. (2003):

$$pCO_2 = (1.079 \cdot TOC + 2.332) \cdot 10^{-4} \quad \text{Formel 14}$$

Halterna av HCO_3^- och CO_3^{2-} beräknas sedan via pH och de korresponderande jämviktskonstanterna. Modellen kan ta fram ett modellerat jämvikts-pH utifrån halter av TOC, fluorid, pCO_2 , Si, och ANC via en laddningsbalansberäkning.

ÖVERSIKT ÖVER MODELLERNA

I de olika modellerna används olika ansatser för att beräkna laddningsbalans. Modellerna har tagits fram för olika syften, vilket förklarar varför vissa förenklingar gjorts. En översikt av några av de viktigaste modellerna ges i tabell 4.

Tabell 4: Översikt över in- och utdata för olika modeller för beräkning av [OA⁻].

Källa	Al	Fe	Indata	SD	utdata
Oliver et al. (1983)	-	-	TOC, pH	10	OA ⁻
Denna studie (2014)	-	-	ANC ^{&} , pCO ₂ , TOC	7	pH, OA ⁻
Köhler et al. (2002)	-	-	CBALK, pCO ₂ , TOC	8.6	pH, OA ⁻
Köhler Hruska (denna studie)	-	-	CBALK, pCO ₂ , TOC	8.6	pH, OA ⁻
Hruska et al. (2001)	Al _i	-	ANC ^{&} , pCO ₂ , TOC	8.6	pH, OA ⁻
Hruska et al. (2003)	Al _i	-	ANC ^{&} , pCO ₂ , TOC	10.2	pH, OA ⁻
Sjöstedt et al. (2010)	Al _{tot}	Fe _{tot}	ANC ^{&} , pCO ₂ , TOC	11.7	pH, OA ⁻ , Al _i

& enligt formel 3.

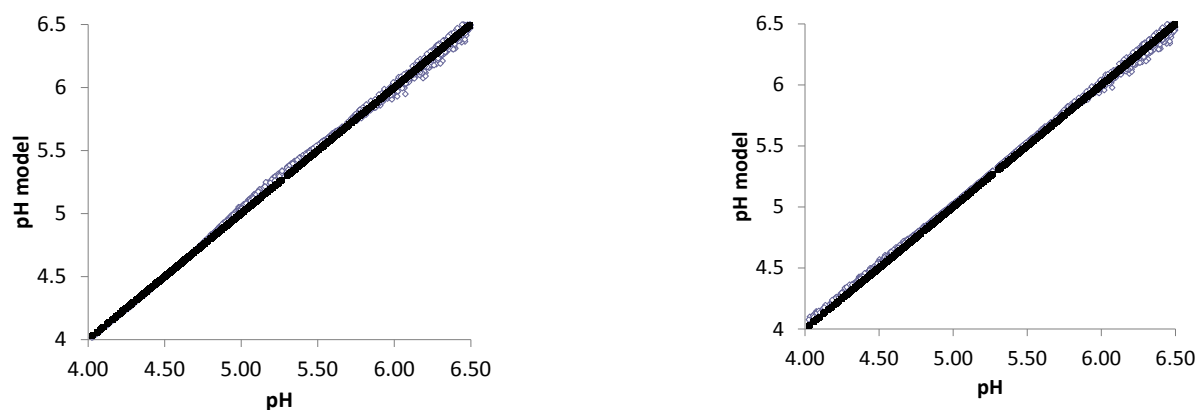
Oliver et al. (1983) publicerade en modell som beräknar laddning hos TOC (OA⁻). Flera andra forskare bland annat Driscoll et al. (1994), Köhler et al. (1999, 2002) och Hruska et al. (2001, 2003) har sedan utvecklat modeller så att även pH kan beräknas. Modellerna skiljer sig beroende på vilka katjoner som ingår i beräkningen. Modeller där Al eller även Fe bidrar till den beräknade laddning har högre SD. Utöver detta använder sig modellerna antingen av ANC eller CBALK för beräkningen av pH. Även om man inte kan hitta systematiska skillnader mellan ANC och CBALK med hjälp av linjär regression skiljer dessa två sig åt. Jämförelse mellan CBALK och ANC för de två studerade dataseten redovisas i Appendix.

Hruska et al. (2001) utvecklades för att kunna beräkna [OA⁻] i sura vatten med lågt pH (< 5.5) där Al specieringen var mätt och ingick i laddningsbalansen. Köhler et al. (2002) utvecklade en modell för att kunna beräkna [OA⁻] och pH i naturligt sura vatten med låga halter oorganiskt aluminium utifrån CBALK och där aluminium inte ingick i laddningsbalansen. Hruska et al. (2003) utvecklades för att kunna beräkna [OA⁻] i sura och mera alkaliska rinnande vatten (pH > 6.5) där Al specieringen var uppmätt och ingick i laddningsbalansen. Sjöstedt et al. (2010) tog fram en modell för att beräkna både Al, Fe speciering och pH. Denna modell är den enda som tillåter att beräkna både Al_i och pH samtidigt. SD höjs från 8.6 till 11.7 eftersom modellerna för OA⁻ även ska balansera den positiva laddningen av Al och i Sjöstedt et al. (2010) dessutom för Fe. Till skillnad från Köhler et al. (2002) och Sjöstedt et al. (2010) har Hruska-modellen (2003) inte kalibrerats för beräkning av pH värdet utifrån ANC. I naturligt sura vatten där oorganiskt Al är låg kan den ändå lyckas beskriva pH värdet i många sammanhang. I sura vatten (pH < 4.7) med höga halter oorganiskt Al uppstår systematiska skillnader mellan uppmätt och modellerat pH enligt principen som förklarades i Figur 1 och i appendix. Detta dokumenterades redan 2002 (Köhler och Bishop 2002) och nämns på IVLs hemsida.

RESULTAT

MAGIC

Eftersom det var oklart vilken modell som kommer till användning i dagens MAGIC modell så utfördes jämviktsberäkningar med mätvärden som hämtades från IVLs hemsida (MAGIC bibliotek). ANC, TOC och pH användes för att beräkna jämvikts pH.

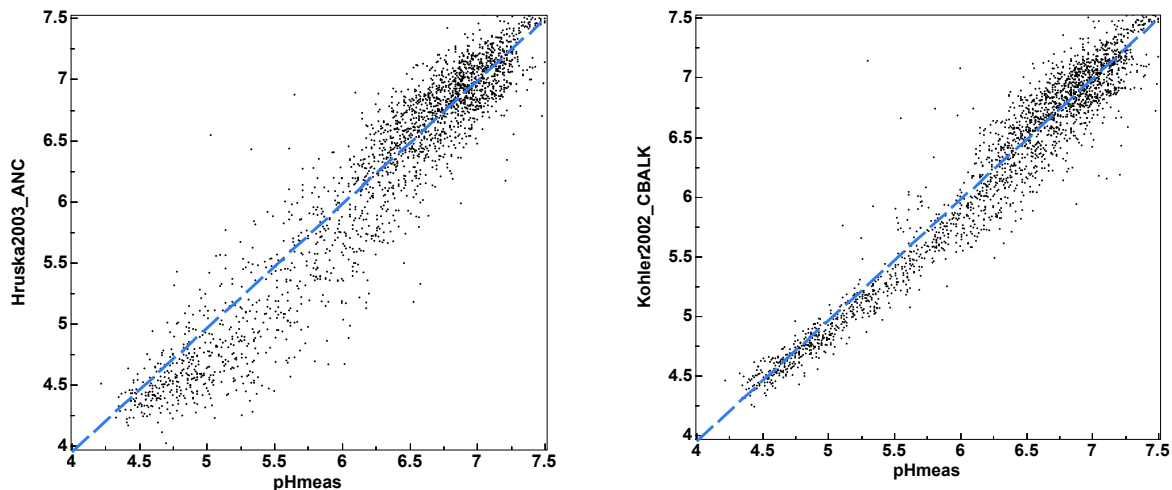


Figur 5: Beräknade pH värden från MAGIC beräknade pH värden för alla prover (n = 2632) där $p\text{CO}_2$ satts till = -2.95 och där modellen av Hruska et al. (2001) användes (till vänster) och samma data med modellen av Hruska et al. (2003) till höger.

Modellerna skiljer sig nästan inte åt. (Jämför även Figur 16). I Appendix redovisas några data som skulle kunna vara relevanta för MAGIC beräkningar. I datasetet Valinia et al. (2014) fanns MAGIC beräknad ANC och pH men inte MAGIC TOC. Dessa data hämtades från IVLs hemsida och kopplades ihop. För dessa data modellerades sedan pH med Excel. Under åren har dock TOC ändrats i sjöarna. Därför bedömdes detta dataunderlag osäkert, pH resultaten flyttades därför till Appendix. Den nya modellen (Köhler et al. 2014) lyckas beskriva MAGIC-modellerade värden men har högre slumpvist fel (0.16) än Hruska et al. (2001) där det slumpvisa felet ligger runt 0.07.

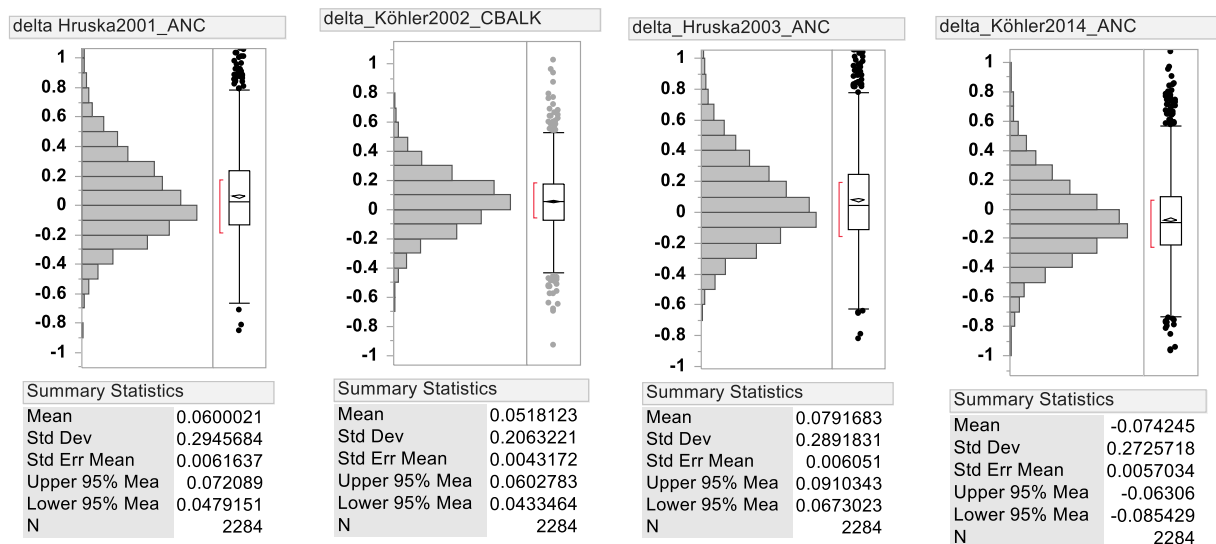
EXCEL

Indata av de två dataseten användes i EXCEL makron "pH snurran". Partialtrycket för $p\text{CO}_2$ sattes till ett fast värde enligt instruktionerna på IVLs hemsida.

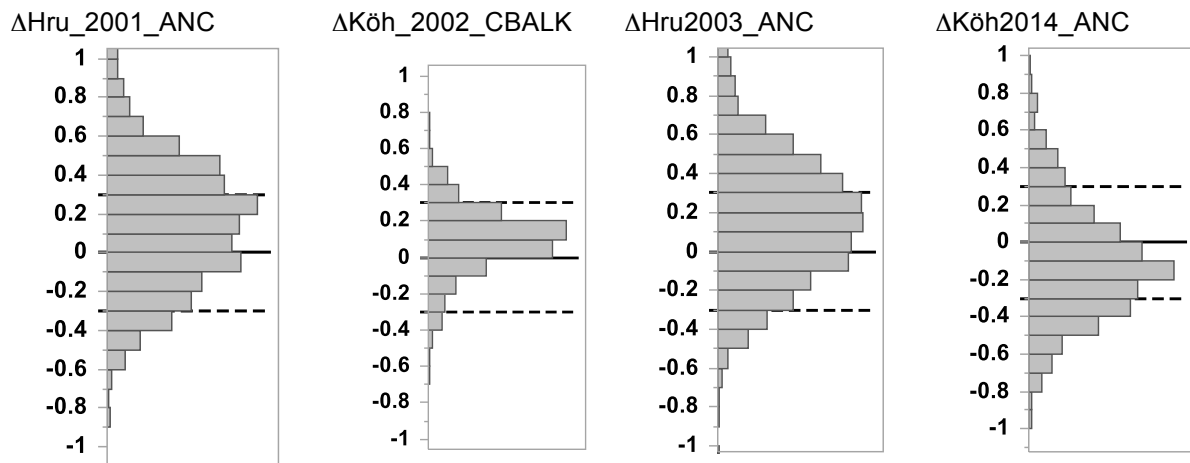


Figur 6: Jämförelse mellan beräknad (Modellnamn på y-axel) och uppmätt pH ($p\text{H}_{\text{meas}}$) för dataset IKEU vattendrag refintensiv. Den blå streckade linjen redogör för 1:1 sambandet.

Systematiska avvikelser uppstår för modellerna ruska et al. (2003) och Hruska (2001). Modellen från Köhler (2002) där CBALK användes istället för ANC har mindre systematisk skillnad och mycket bättre precision. Avvikelser utvärderades systematiskt för hela pH området och området mellan pH 4.5 till 6.5.

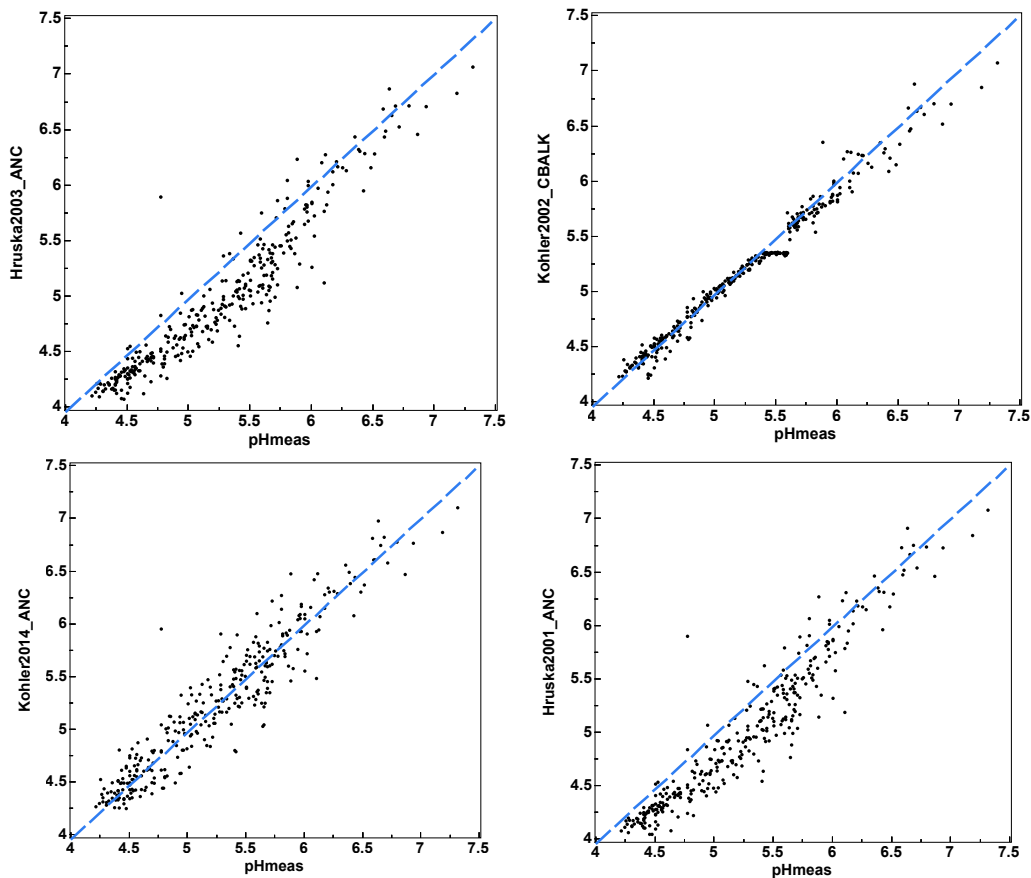


Figur 7: Fördelning av avvikelser i ΔpH ($p\text{H}_{\text{uppmätt}} - p\text{H}_{\text{modell}}$) för de fyra olika modellerna över hela pH intervallet för datasetet IKEU vattendrag Refintensiv.



Figur 8: Fördelning av avvikelse i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra olika modellerna i pH intervallet 4.5 -6.5 för dataset IKEU vattendrag Refintensiv.

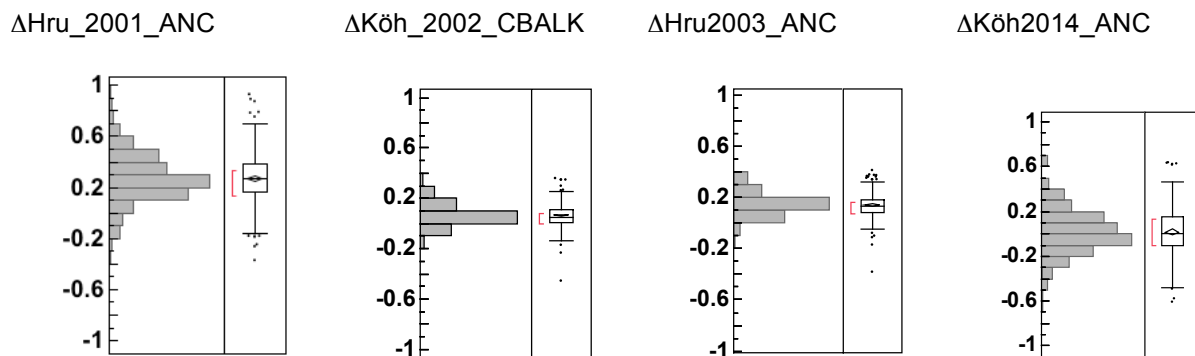
Stapeldiagrammen visar hur felet fördelar sig runt 0. Streckade linjer visar acceptabla slumpvisa fel av ± 0.3 pH enheter. Ingen av modellerna lyckas modellera pH utan systematisk avvikelse, precisionen är högre i modellering enligt Köhler et al. (2002).



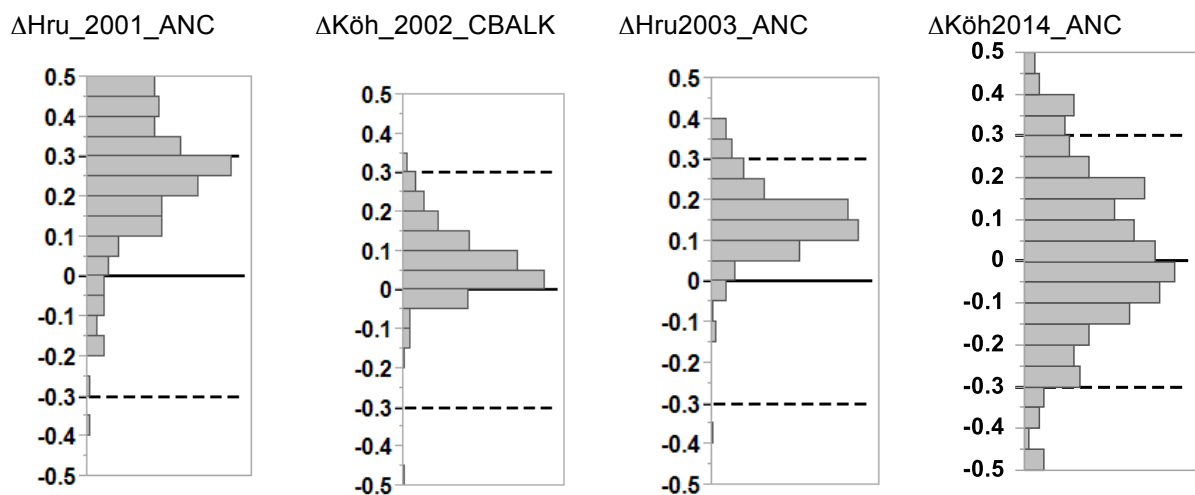
Figur 9: Jämförelse mellan beräknad (Modellnamn på y-axel) och uppmätt pH (pH_{meas}) i dataset målsjöar.

Systematiska avvikelser uppstår för modellerna Hruska et al. (2003) och Hruska (2001). Modellen från Köhler (2002) där CBALK användes för ANC har en liten systematisk skillnad för pH över 5 och igen en mycket bättre precision än de andra modellverktygen. Att det inte finns någon större systematisk skillnad finns hos den nya modellen tyder på anpassningen lyckades (< 0.02 enligt Figur 10).

Avvikelse utvärderades systematiskt för hela pH området och området mellan pH 4.5 till 6.5.



Figur 10: Fördelning av avvikelse i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra modellerna för datasetet Målsjöar.



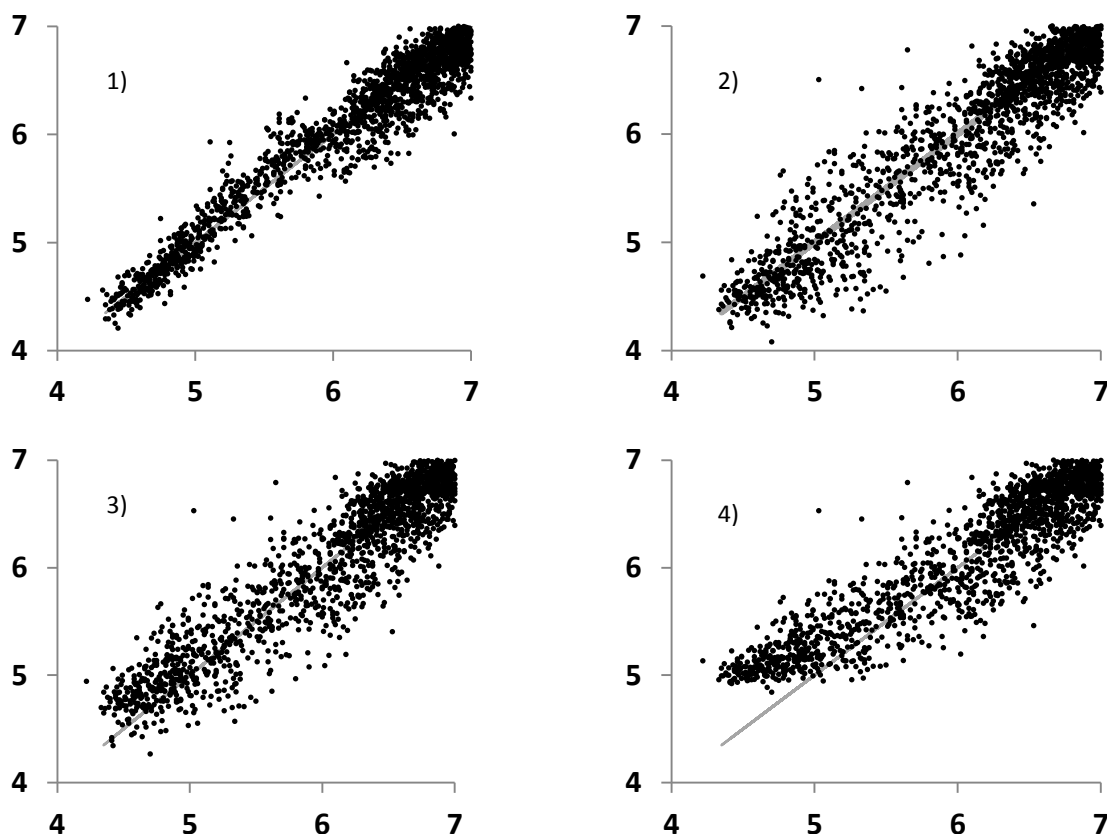
Figur 11: Fördelning av avvikelse i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra olika modellerna i pH intervallet 4.5-6.5.

I stapeldiagrammen ser man tydligt att systematisk avvikelse förekommer för Hruska et al. (2001; $\Delta\text{pH} = 0.27$) och Hruska (2003; $\Delta\text{pH} = 0.15$) jämfört med de två andra modellerna.

PHREEQC

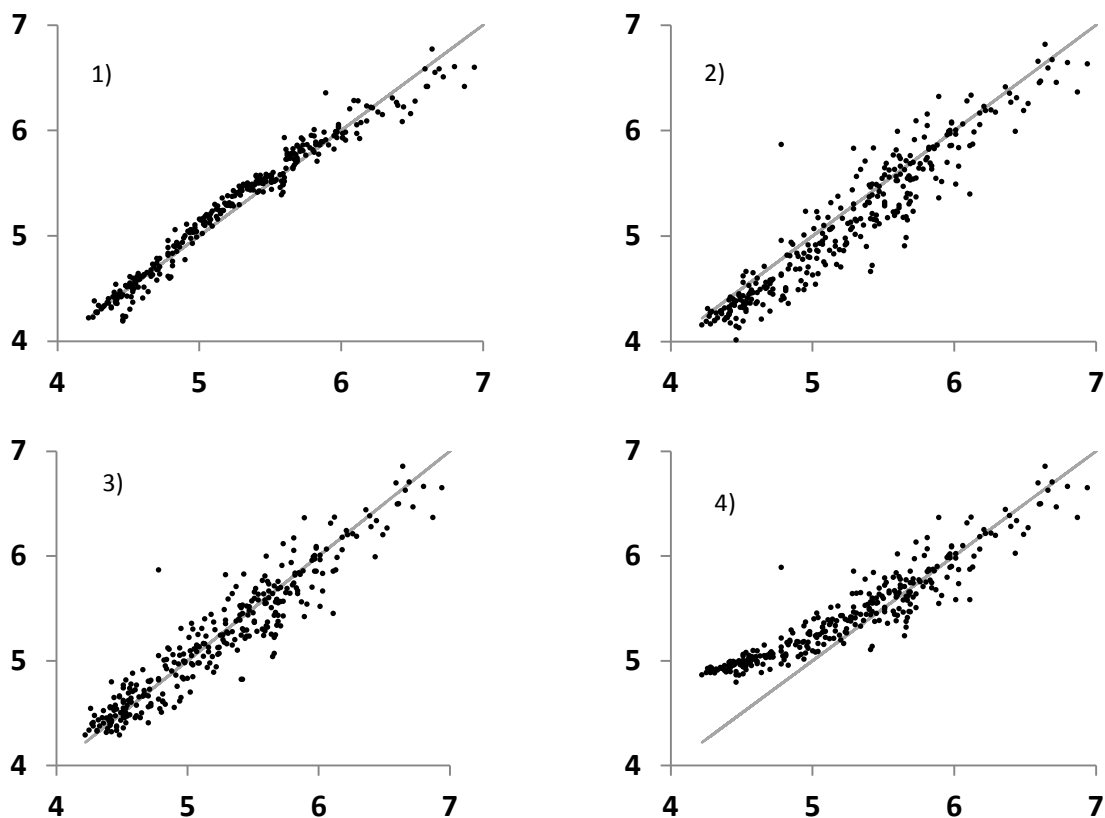
PHREEQC modellen används för att validera EXCEL programmet och för att testa utfallet av närvaro av aluminium för pH modelleringen. Hypotesen är att det modellerade pH-värdet blir högre när man inkluderar Al i vattenfasen.

Löslighetskonstanten för gibbsit sattes till 8.77, vilket är ett accepterad värde för gibbsits löslighet och numeriskt likt det värde som används i VisualMinteq.



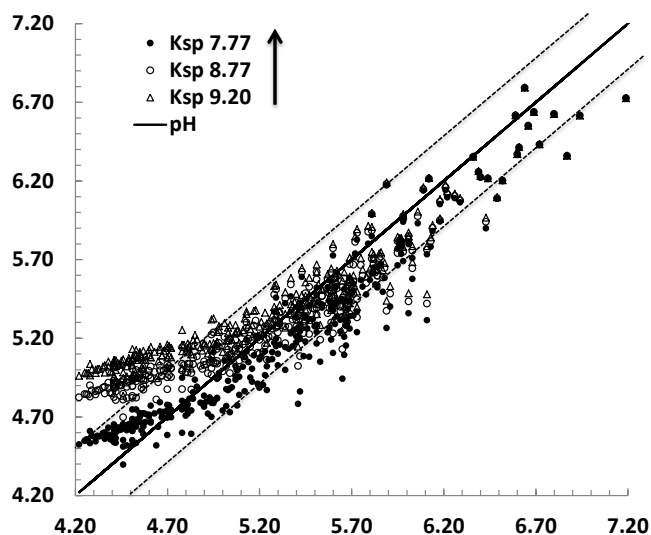
Figur 12: PHREEQC beräknad mot uppmätt pH i datasetet "IKEU vattendrag refintensiv" 1) Köhler Hruska (2014) med CBALK, 2) Köhler Hruska (2014) med ANC. 3) Ny modell utan Al och 4) ny modell med Al.

Från dessa beräkningar framkom att användningen av CBALK i modellering ger högre precision i pH modelleringen och att inkluderande av aluminium leder till systematiskt avvikande pH värden runt pH 5.5 och under.



Figur 13: Phreeqc beräknat pH mot uppmätt pH i datasetet "Målsjöar" 1) Köhler Hruska (2014) med CBALK, 2) Köhler Hruska (2014) med ANC. 3) Ny modell utan Al och 4) ny modell med Al.

Datasetet "Målsjöar" användes för att testa hur mycket det beräknade pH förändrades om gibbsit lösligheten varierades från 7.77–9.20 enligt Valinia et al. (2014).



Figur 14: Beräknade pH värden i datasetet "Målsjöar" i jämvikt med gibbsit och uppmätt pH för tre olika K_{sp} värden. Pilen antyder den ökande lösligheten från $K_{sp} = 9.20$ till 7.77.

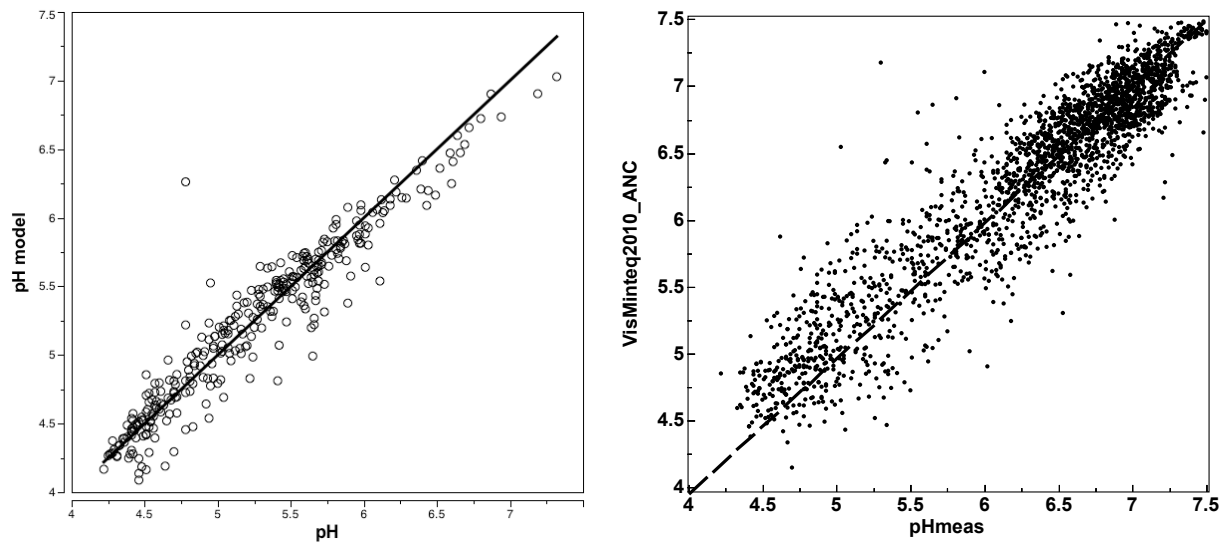
Modelleringsdata antyder att osäkerheter i gibbsit lösligheten kan orsaka både stora osäkerheter och även systematiska avvikelser över hela pH området.

Tabell 5: Översikt över pH felet (pHmätt-pHmodell) som orsakas av en förändrad löslighetskonstant för gibbsit

K_{sp}	7.77	8.77	9.20
90%	-0.17	-0.29	-0.13
median	0.11	-0.15	-0.09
10%	0.35	-0.03	-0.02

VISUAL MINTEQ

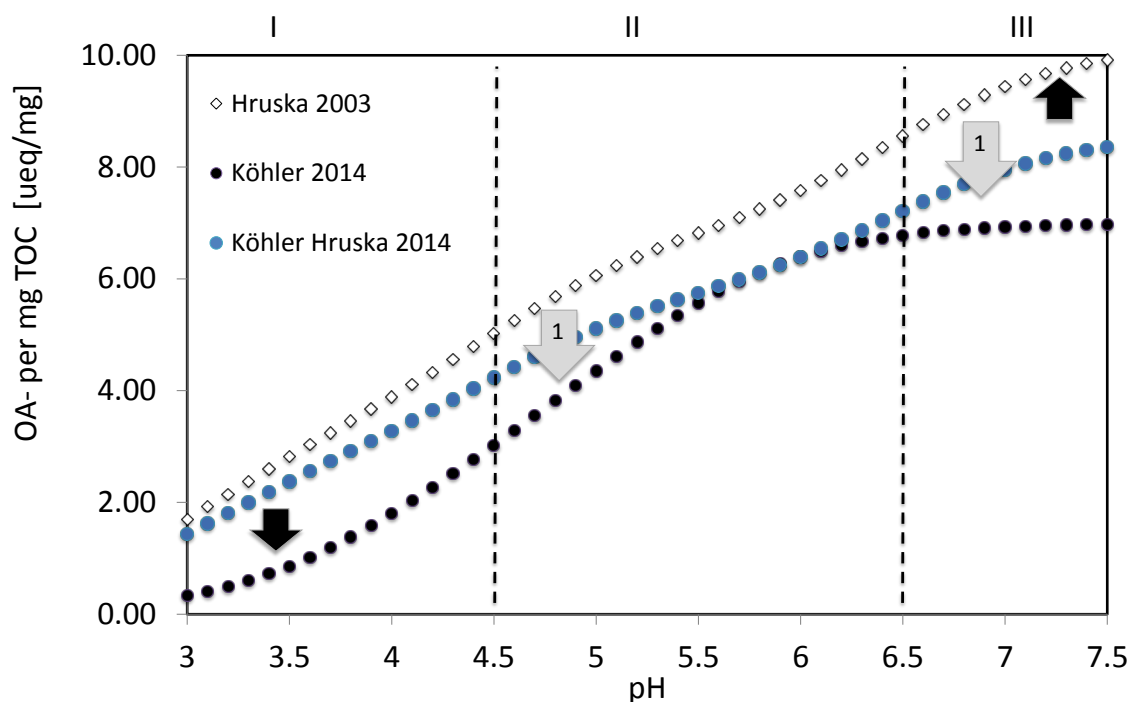
VisualMinteq användes enligt Sjöstedt et al. (2010) för att beräkna pH värden i båda dataseten. Resultaten redovisas nedan.



Figur 15: Jämförelse mellan VisualMinteq (Sjöstedt et al. 2010) beräknat och uppmätt pH i dataset "Målsjöar" enligt (till vänster) och "IKEU vattendrag Refintensiv" (till höger).

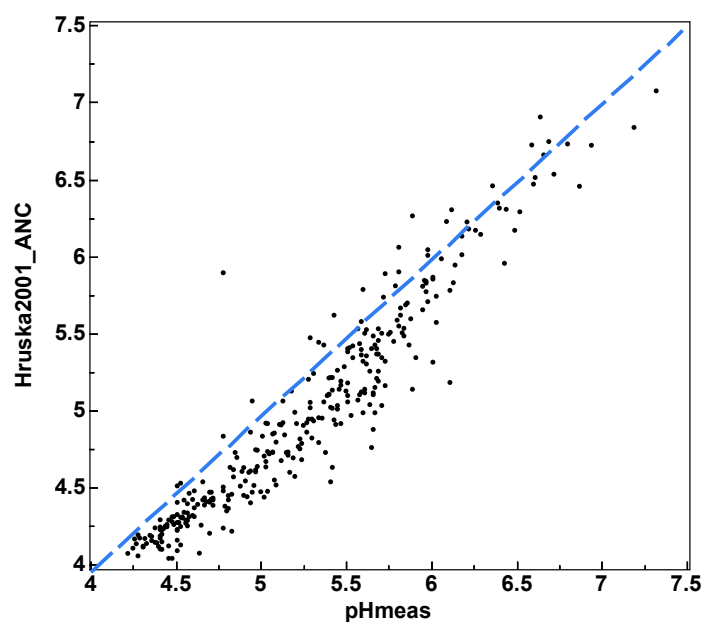
SKILLNADER MELLAN OLIKA MODELLER FÖR ORGANISKA SYROR (OA-)

Modellerna för [OA⁻] skiljer sig åt eftersom de ha olika SD och pK_a värden. Detta förtydligas nedan.



Figur 16: Genomsnittligt laddningsbidrag av organiska anjoner [µekv/mg TOC] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2003) $pK_{a1} = 3.04$ $pK_{a2} = 4.51$ $pK_{a3} = 6.46$ $SD = 10.2$, CBALK modellen Köhler och Hruska (2014) $pK_{a1} = 3.04$ $pK_{a2} = 4.51$ $pK_{a3} = 6.46$ $SD = 8.6$ och den nya ANC modellen enligt denna rapport (Köhler 2014) $pK_{a1} = 3.8$ $pK_{a2} = 4.7$ $pK_{a3} = 5.5$ $SD = 7.0$.

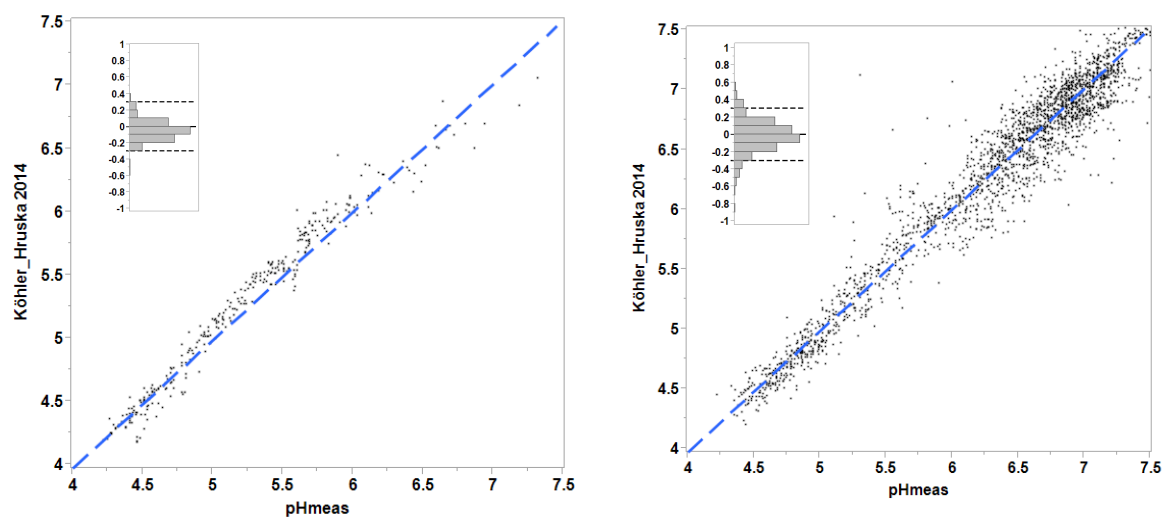
Figur 17 visar hur OA⁻ ökar vid ökande pH för de tre olika modellerna. OA⁻ är högst för Hruska et al. (2003) följt av Hruska et al. (2001) samma som Köhler et al. (2002) och lägst värde har den nya modellen. Skillnaderna i de tre olika pH områdena (I pH < 4.5, II 4.5 < pH < 6.5 och III pH > 6.5) har olika effekter på pH-beräkningen. Skillnader i område III påverkar inte pH-värdet nämnvärt eftersom kolsyrasystemet buffrar och ersätter OA⁻ i laddningsbalansen. I område II ligger alla modeller ungefär på samma värde förutom den nya modellen. Detta beror på att Al inte ingår i den nya modellen. I område I ligger Hruska et al. (2003) och Hruska et al. (2001) nära och högre än de andra modellerna. Dessa två modeller förutsätter att Al³⁺ är uppmätt och måste därför kompenseras med högre OA⁻ laddning. Köhler et al. (2002) som kalibrerades i områden med låga halter av oorganiskt aluminium och den nya modellen där Al inte ska förekommer har betydligt lägre OA⁻. Alla modeller jämförs i en figur i appendix. Den nya CBALK-modellen ligger mellan den nya ANC-modellen och Hruska et al. (2013). Skillnader mellan den blå kurvan (Köhler och Hruska 2014) och den svarta (Köhler 2014) tolkas som andelen organiska syror som inte titreras vid alkalinitetstitreringen och som därför leder till skillnader mellan ANC och CBALK.



Figur 17: Beräknad pH med Excel ("pH snurran") med Hruska et al. (2001). ANC korrigerades för förekomst av VisualMinteq modellerat laddning av olika Al komplex.

Denna modell har ett medianfel på 0.23 pH enheter om hela pH området betraktas och 0.25 om man bara betraktar området $4.5 < \text{pH} < 6.5$.

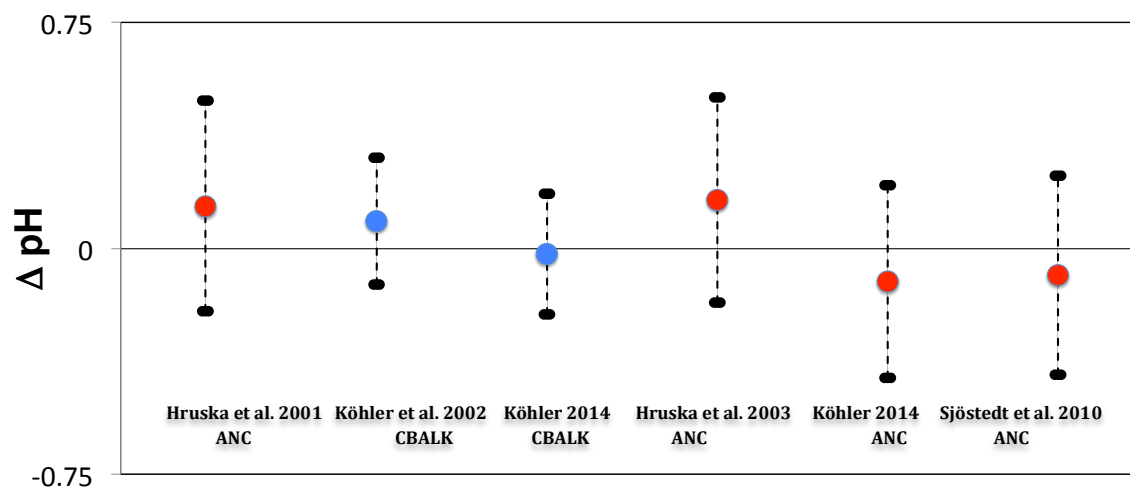
Eftersom den nya CBALK modellen (Köhler Hruska 2014) ger bäst resultat i pH modelleringen redovisas även modellerade pH värden för de två dataseten nedan.



Figur 18 Jämförelse mellan uppmätt (pH_{meas}) och modellerat pH CBALK Köhler Hruska 2014 beta = 6.3 för datasetet "Målsjöar" till vänster och "IKEU vattendrag Refintensiv" till höger.

BEDÖMNING AV SYSTEMATISKA AVVIKELSER I MODELLERAT PH

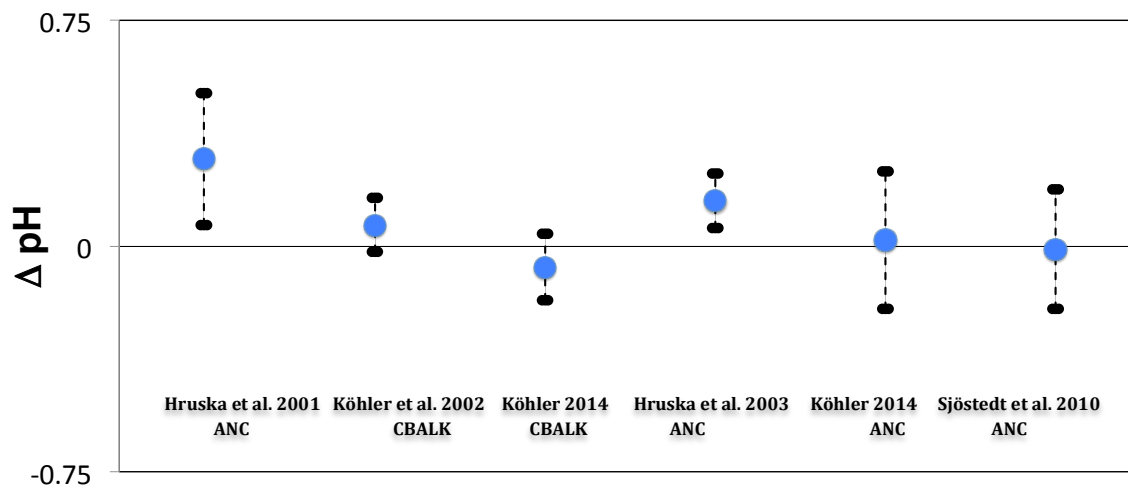
Resultaten från de olika modelleringar är uppförda i Tabell 7 i Appendix. Resultat från pH området $4.5 < \text{pH} < 6.5$ som är det mest känsliga för fel i laddningsbalans redovisas i två figurer nedan.



Figur 19: Systematisk och slumpvis avvikelse av beräknade pH värden för pH värden i intervallet 4.5 till 6.5 för datasetet IKEU vattendrag refintensiv. Röd markerade modellresultat har slumpvisa fel som ligger över 0.3 pH enheter. Punkter som ligger ovanför linjen där $\Delta\text{pH} = 0$ ger en systematisk underskattning av pH värdet. Rådata finns i Tabell 7.

Användning av ANC istället för CBALK leder till att pH inte kan skattas med högre precision än 0.3 pH enheter.

Både den nya modellen (Köhler 2014) och Sjöstedt (2010) ger en systematisk överskattning av pH av runt 0.1 pH enheter i datasetet IKEU vattendrag refintensiv. Det systematiska felet av de andra ANC baserade modeller är dock ännu högre.



Figur 20: Systematisk och slumpvis avvikelse av beräknade pH värden för pH värden i intervallet 4.5 till 6.5 för datasetet Målsjöars referenser. Punkter som ligger ovanför linjen där $\Delta\text{pH} = 0$ ger en systematisk underskattning av pH värdet. Alla slumpvisa fel är mindre än 0.3 pH enheter.

Systematiska avvikelser kan vara så stora som 0.3 pH enheter (Hruska et al. 2001).

Bara modellerna som baseras på CBALK har en högre precision än 0.15 och en systematisk avvikelse under 0.1 pH enheter. Av de modeller som baseras på ANC har den nya modellen (Köhler 2014) och Sjöstedt et al. (2010) den lägsta systematiska avvikelsen (< 0.02 pH enheter).

Mönstret av systematiska avvikelser mellan modellerna för de två dataseten är likadana.

FÖRSLAG FÖR TILLÄMPNING AV MODELLERNA

Beroende på tillgång av indata kan två olika modeller användas för beräkning av pH. I båda fallen kan EXCEL ("pH-snurran") komma till användning. Innan beräkningen ska användaren ändra pka och SD för organiska syror.

För beräkning av pH värden för prover med uppmätt vattenkemi där alkalinitet och TOC är tillgängliga föreslås att CBALK modellen ("Köhler, Hruska 2014") används. Möjliga tillämpningar är a) **validering av pH modellen** med egna mätvärden, b) **skattning av pCO₂** i egna prover genom "trial and error", c) beräkning av **pH i naturliga surstötter** där CBALK späds ut systematiskt eller d) beräkning av pH värden vid **planerat minskad eller höjd kalkning** där CBALK sänks eller höjs systematiskt. För beräkning av effekterna på oorganiskt aluminium kan sedan modellen Visual_Minteq användas där pH från CBALK modellen används som indata för Visual_Minteq.

Vill man jämföra **MAGIC** beräknade värden med uppmätta pH värden ska man först verifiera a) hur bra MAGIC beräknade ANC överensstämmer med de uppmätta värdena, b) verifiera att uppmätta halter av TOC och värden i MAGIC inte skiljer sig mera än 10% i tidsserien och c) testa effekten av pCO₂ på utfallet av pH. Slumpvisa avvikelser mellan uppmätta och beräknade pH värden (med MAGIC modellerat ANC som indata) kan bortses ifrån. Systematiska fel större än 0.2 pH enheter bör undersökas vidare. Dessa kan uppstå pga a) felaktiga ANC värden (avvikelse större än 0.005 mek/L kan orsaka stora skillnader i områden där 5 < pH < 6.5), b) för låg eller för hög pCO₂ särskild när 5 < pH < 6.5 c) förekomst av höga halter oorganiskt aluminium (> 50 ppb) när pH är under pH 5. För MAGIC beräknade värden ska ANC modellen ("Köhler 2014") användas.

Tabell 6: Översikt av modellparameter och möjliga fel

modell	pka ₁	pka ₂	pka ₃	SD	slumpfel [#]	systemfel
Köhler 2014 (ANC) [%]	3.80	4.70	5.50	7.0	0.23	0.02
Köhler, Hruska 2014 (CBALK) ^{&}	3.04	4.51	6.46	8.6	0.11	-0.07

[%]ANC enligt formel 3.

[#]Information om fel i denna tabell relaterar till dataset Målsjöar inom pH området 4.5 < pH < 6.5.

[&] CBALK [mekv/L] = ALK [mekv/L] + 0.0063*TOC [mg/L]

SAMMANFATTNING

- Medan modellerade MAGIC ANC oftast överensstämde någorlunda bra med uppmätt ANC så förekom det emellertid stora skillnader mellan uppmätta och modellerade pH värden. Medelfel i pH beräknad med Excel ("pH-snurran") och konstanterna från Hruska et al (2003) låg runt 0.3 pH-enheter och var så hög som 0.5 pH enheter (Köhler 2011, Fölster 2011 samt figurer i appendix).
- Medelfel i pH beräknad med Excel ("pH-snurran") ligger nu runt 0.05 pH-enheter om man använder de nya modellkonstanterna.
- Osäkerheten i modellerade pH värden påverkas kraftigt av osäkerheten i ANC. Skillnader i uppmätt eller olika typer av modellerat ANC kan lätt vara 0.005 mekv L⁻¹. Enligt Köhler et al. (2002) kan sådana skillnader förorsaka pH-fel av upp till 0.7 pH enheter.
- För att kunna modellera pH utan några systematiska fel från MAGIC modellerat ANC krävs tillgång till data för NH₄, F samt objektspecifika löslighetskonstanter för gibbsit.
- Det slumpvisa felet som införs när man använder sig av uppmätt ANC för pH beräkningar är runt 0.3 pH enheter. Bedömningar av försurning som baseras på enbart uppmätt ANC och pH-skillnader av bara 0.4 pH enheter måste således bedömas som tämligen osäkert.
- Validering eller prediktion av pH värden vid kalkavslut eller under episoder bör göras med modellen enligt Köhler och Hruska (2014) och CBALK eftersom precisionen är mycket bättre.
- Stora systematiska skillnader i pH kan orsakas av felaktiga kolsyratryck. Antingen kan man räkna enligt Sobek et al. (2003) eller med ett fast kolsyratryck.

SUMMARY

- While modeled MAGIC ANC usually corresponds reasonably well with measured ANC there were, however, major differences between measured and modeled pH values. Standard error of pH calculated with Excel (the "pH-snurran") and constants from Hruska et al (2003) was around 0.3 pH units but could be as high as 0.5 pH units (Köhler 2011, Fölster 2011 and figures in the appendix).
- Standard deviation of the pH calculated with Excel (the "pH-snurran") is now around 0,05 pH units when using the new model constants.
- The uncertainty in modeled pH values are strongly influenced by the uncertainty in ANC. Differences in measured or various modeled ANC can easily be 0.005 meq L⁻¹. According to Köhler et al. (2002), such differences may cause pH errors of up to 0.7 pH units.
- To be able to model the pH without any systematic errors using MAGIC modeled ANC both access to data for NH₄, F, and object-specific solubility constants for gibbsite is required.
- The random error introduced when using the measured ANC for calculations is around 0.3 pH units. Assessments of the acidification based on measured ANC and pH differences of only 0.4 pH units are considered to be rather uncertain.
- The validation or prediction of pH values due to changed liming or during episodes should be done with the model of Köhler and Hruska (2014) and CBALK because the precision is much better.
- Large systematic differences in pH can be caused by incorrect carbon dioxide pressure. The model may be either run according to Sobek et al. (2003) or with a constant carbon dioxide pressure.

LITTERATUR

- S. J. Köhler, H. Laudon, A. Wilander, K. Bishop, Estimating organic acid dissociation in natural surface waters using total alkalinity and TOC. *Water Research* **34**, 1425 (2000).
- S.J. Köhler, Fölster J. Granskning och dokumentation av bedömningsgrunder för försurning – MAGIC modellering. Rapport **2011:23**. Sveriges lantbruksuniversitet Institutionen för vatten och miljö (2011).
- J. Fölster, S.J. Köhler Försurningsläget i Sveriges ytvatten 2010 trender i vattenkemi samt bedömning av försurning och överskridande av kritisk belastning av försurande ämnen för ytvatten i sverige. Rapport **2011:24**. Sveriges lantbruksuniversitet Institutionen för vatten och miljö (2011).
- J. P. Gustafsson, Modeling the Acid-Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* **244**, 102 (2001).
- J. P. Gustafsson, E. Dässman, M. Bäckström, Towards a consistent geochemical model for prediction of uranium(VI) removal from groundwater by ferrihydrite. *Applied Geochemistry* **24**, 454 (2009).
- C. S. Sjöstedt, J. P. Gustafsson, S. J. Köhler, Chemical Equilibrium Modeling of Organic Acids, pH, Aluminum, and Iron in Swedish Surface Waters. *Environmental Science & Technology* **44**, 8587 (2010).
- S. Sobek, G. Algesten, A. K. Bergström, M. Jansson, L. J. Tranvik, The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes. *Glob. Change Biol.* **9**, 630 (2003).
- J. Hruska, S. J. Köhler, H. Laudon, K. Bishop: 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 and Technology*, **37**(9):1726-30 (2003).
- S. J. Köhler, J. Hruska, J. Jönsson, L. Lövgren, S. Loft: Evaluation of different approaches to quantify strong organic acidity and acid-base buffering of organic-rich surface waters in Sweden.. *Water Research*, **36**(18):4487-96 (2002).
- J. Hruška, H. Laudon, C. E. Johnson, S. J. Köhler, K. Bishop: Acid/base character of organic acids in a boreal stream during snowmelt. *Water Resources Research*, **37**(4) (2001).
- B.J. Cosby, R.C. Ferreir, A. Jenkins and R.F. Wright: 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 (2001).
- Oliver, B.G., Thurman, E.M., and Malcolm, R.L. 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 2031–2035.

- S. J. Köhler, J. Hruska and K. Bishop: Influence of organic acid site density on pH modeling of Swedish lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **56**: 1461–1470 (1999)
- S. Valinia, G. Englund, F. Moldan, M. N. Futter, S. J. Köhler, K. Bishop and J. Fölster: Assessing anthropogenic impact on boreal lakes with historical fish species distribution data and hydrogeochemical modeling. *Global Change Biology* (2014) **20**, 2752-2764, doi 10.1111/gcb.12527..
- C.T. Driscoll, M.D., Lehtinen, and T.J. Sullivan, Modeling the acid–base chemistry of organic solutes in Adirondack, New York, Lakes. *Water Resour. Res.* **30**: 297–306. (1994).
- Naturvårdsverket (2007). "Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag. Bilaga A till Handbok 2007:4.". ISBN 978-91-620-0148-3.
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-0148-3.pdf?pid=2575>.

Figurlista:

- Figur 1: Förenklad beskrivning av laddningsbalanser i vatten. Rad I visar en laddningsbalans där ANC ($C_{\text{base}} - C_{\text{acid}}$), protoner, kolsyra och organiska anjoner (OA^-) ingår. I Rad II ingår även bidrag från oorganiskt aluminium (här förenklad som Al^{3+}). Rad III visar hur protonernas koncentration blir högre om man använder sig av laddningsbalans i ett vatten där man felaktigt bortsett från oorganiskt aluminium. Bilden åskådliggör den relativa effekten och inte de faktiska skillnader i protonkoncentration..... 10
- Figur 2: Genomsnittligt laddningsbidrag av organiska anjoner OA^-/TOC [$\mu\text{ekv}/\text{mg TOC}$] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2003). $\text{SD} = 10.2$ och $\text{pK}_{\text{a}1} = 3.04$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.51$ och $\text{pK}_{\text{a}3} = 6.46$ 12
- Figur 3 Genomsnittligt laddningsbidrag av organisk anjoner [$\mu\text{ekv}/\text{mg TOC}$] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2001). $\text{SD} = 8.6$. $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.5$ $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.0$ $\text{pK}_{\text{a}3} = 5.8$ 13
- Figur 4: Schema av de viktigaste processerna som är inkluderade i VISUAL- MINTEQ... 17
- Figur 5: Beräknade pH värden från MAGIC beräknade pH värden för alla prover ($n = 2632$) där pCO_2 satts till = -2.95 och där modellen av Hruska et al. (2001) användes (till vänster) och samma data med modellen av Hruska et al. (2003) till höger..... 20
- Figur 6: Jämförelse mellan beräknad (Modellnamn på y-axel) och uppmätt pH (pH_{meas}) för dataset IKEU vattendrag refintensiv. Den blå streckade linjen redogör för 1:1 sambandet..... 21
- Figur 7: Fördelning av avvikelser i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra olika modellerna över hela pH intervallet för datasetet IKEU vattendrag Refintensif..... 21
- Figur 8: Fördelning av avvikelser i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra olika modellerna i pH intervallet 4.5 -6.5 för dataset IKEU vattendrag Refintensiv..... 22
- Figur 9: Jämförelse mellan beräknad (Modellnamn på y-axel) och uppmätt pH (pH_{meas}) i dataset målsjöar. 22
- Figur 10: Fördelning av avvikelser i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra modellerna för datasetet Målsjöar. 23
- Figur 11: Fördelning av avvikelser i ΔpH ($\text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$) för de fyra olika modellerna i pH intervallet 4.5 -6.5. 23
- Figur 12: PHREEQC beräknad mot uppmätt pH i datasetet "IKEU vattendrag refintensiv" 1) Köhler Hruska (2014) med CBALK, 2) Köhler Hruska (2014) med ANC. 3) Ny modell utan Al och 4) ny modell med Al. 24

Figur 13: Phreeqc beräknat pH mot uppmätt pH i datasetet "Målsjöar" 1) Köhler Hruska (2014) med CBALK, 2) Köhler Hruska (2014) med ANC. 3) Ny modell utan Al och 4) ny modell med Al.....	25
Figur 14: Beräknade pH värden i datasetet "Målsjöar" i jämvikt med gibbsit och uppmätt pH för tre olika K_{sp} värden. Pilen antyder den ökande lösligheten från $K_{sp} = 9.20$ till 7.77	25
Figur 15: Jämförelse mellan VisualMinteq (Sjöstedt et al. 2010) beräknat och uppmätt pH i dataset "Målsjöar" enligt (till vänster) och "IKEU vattendrag Refintensiv" (till höger).....	26
Figur 16: Genomsnittligt laddningsbidrag av organiska anjoner [$\mu\text{ekv}/\text{mg}$ TOC] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2003) $pK_{a1} = 3.04$ $pK_{a2} = 4.51$ $pK_{a3} = 6.46$ $SD = 10.2$, CBALK modellen Köhler och Hruska (2014) $pK_{a1} = 3.04$ $pK_{a2} = 4.51$ $pK_{a3} = 6.46$ $SD = 8.6$ och den nya ANC modellen enligt denna rapport (Köhler 2014) $pK_{a1} = 3.8$ $pK_{a2} = 4.7$ $pK_{a3} = 5.5$ $SD = 7.0$	27
Figur 17: Beräknad pH med Excel ("pH snurran") med Hruska et al. (2001). ANC korrigerades för förekomst av VisualMinteq modellerat laddning av olika Al komplex..	28
Figur 18 Jämförelse mellan uppmätt (pH_{meas}) och modellerat pH CBALK Köhler Hruska 2014 $\beta = 6.3$ för datasetet "Målsjöar" till vänster och "IKEU vattendrag Refintensiv" till höger.....	28
Figur 19: Systematisk och slumpvis avvikelse av beräknade pH värden för pH värden i intervallet 4.5 till 6.5 för datasetet IKEU vattendrag refintensiv. Röd markerade modellresultat har slumpvisa fel som ligger över 0.3 pH enheter. Punkter som ligger ovanför linjen där $\Delta pH = 0$ ger en systematisk underskattning av pH värdet. Rådata finns i Tabell 7.	29
Figur 20: Systematisk och slumpvis avvikelse av beräknade pH värden för pH värden i intervallet 4.5 till 6.5 för datasetet Målsjöars referenser. Punkter som ligger ovanför linjen där $\Delta pH = 0$ ger en systematisk underskattning av pH värdet. Alla slumpvisa fel är mindre än 0.3 pH enheter.	30

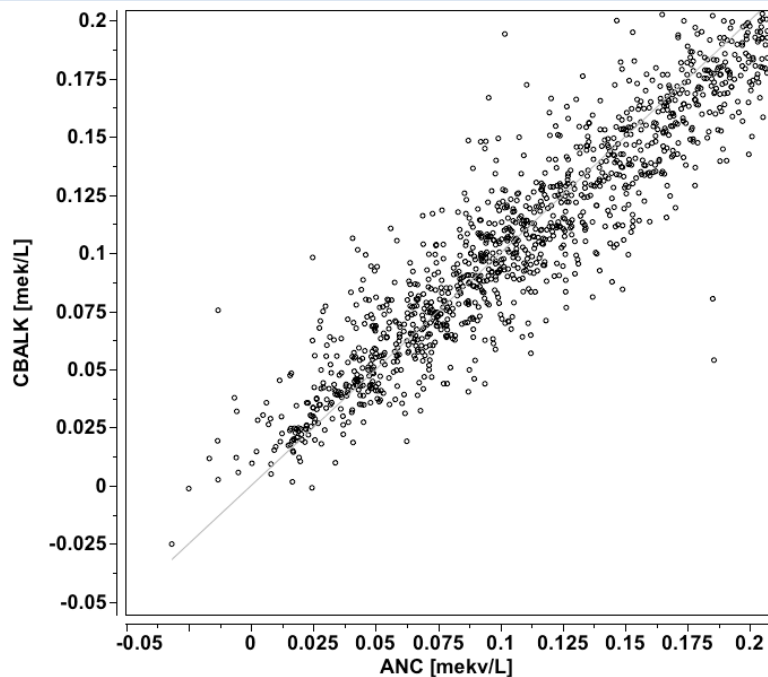
APPENDIX:

Tabell 7: Sammanfattning av systematiska (medianfel) och slumpvisa (standardfel i parentes) mellan uppmätt och modellerat pH.

Modellnamn	IKEU vattendrag refintensiv		Målsjöar	
	pH fel (alla värden)	pH fel (4.5 < pH < 6.5)	pH fel (alla värden)	pH fel (4.5 < pH < 6.5)
Hruska et al. 2001; (ANC)	0.06 (0.29)	0.14 (0.35)	0.27 (0.21)	0.29 (0.22)
Köhler et al. 2002; (CBALK)	0.11 (0.21)	0.09 (0.21)	0.06 (0.09)	0.07 (0.09)
Köhler Hruska 2014 (CBALK);	0.00 (0.19)	-0.02 (0.20)	-0.05 (0.12)	-0.07 (0.11)
Hruska et al. 2003; (ANC)	0.08 (0.29)	0.16 (0.34)	0.15 (0.09)	0.15 (0.09)
Köhler 2014; (ANC)	-0.07 (0.27)	-0.11 (0.32)	0.02 (0.22)	0.02 (0.23)
Sjöstedt et al. 2010; (ANC)	-0.02 (0.28)	-0.09 (0.33)	-0.01 (0.19)	-0.01 (0.20)

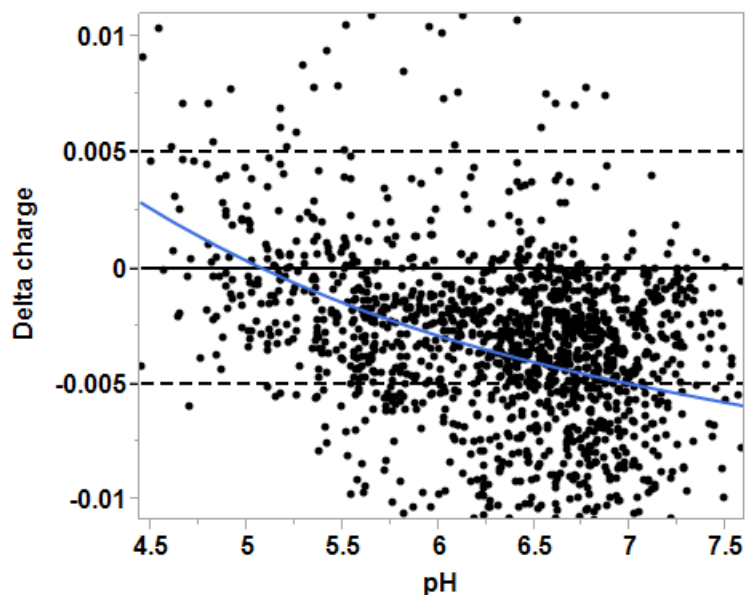
$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{uppmätt}} - \text{pH}_{\text{modell}}$. Röd markerade värden ligger nära 0.3 pH enheter medan de i fet stil ligger under 0.1 pH enheter.

LADDNINGSBALANSBERÄKNINGAR DATASET TRENDSJÖAR



Appendix_Figur 1: Jämförelse mellan CBALK ($\beta = 0.0063$) och $ANC^{\&}$ för Trendsjöarna 2001-2012 ($ANC^{\&} < 0.25 \text{ mekv L}^{-1}$).

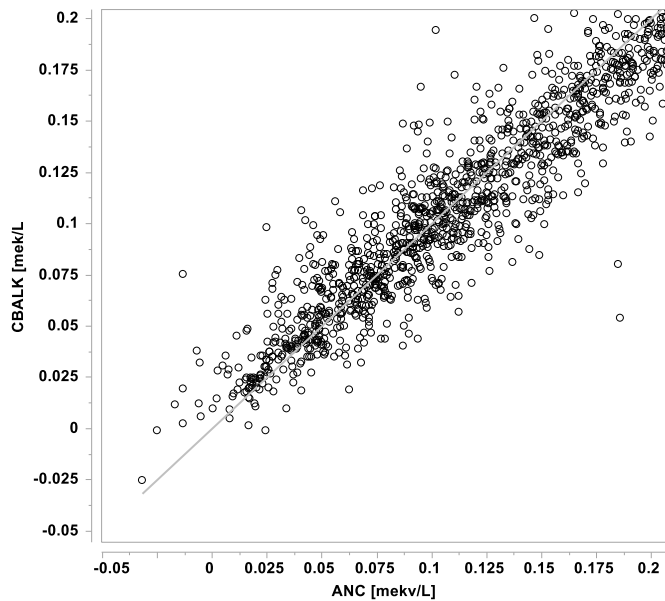
JÄMFÖRELSE MELLAN ANC (NV 2007) OCH $ANC^{\&}$



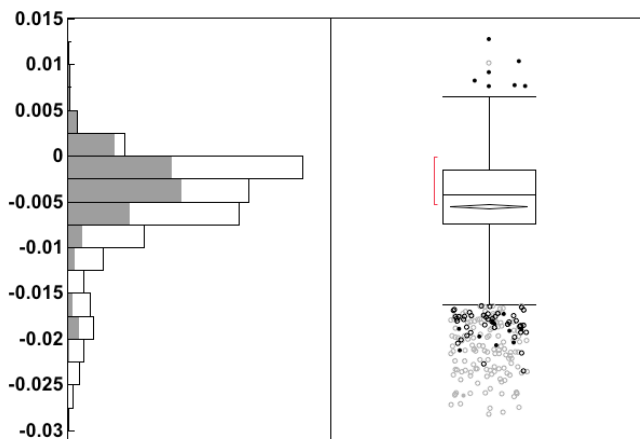
Appendix_Figur 2: Skillnader mellan ANC (NV 2007, utan NH_4^+ och F^-) och $ANC^{\&}$ som även inkluderar NH_4^+ och F^- för Trendsjöarna 2001-2012

Man kan se en tydlig trend i det systematiska felet som börjar vid ungefär $+2 \mu\text{M}$ vid pH 4,5 och sedan sjunker ner till $-5 \mu\text{M}$ vid pH 6,5. Samma beräkning kunde inte utföras för datasetet Målsjöar eftersom det inte fanns data för NH_4 i underlaget.

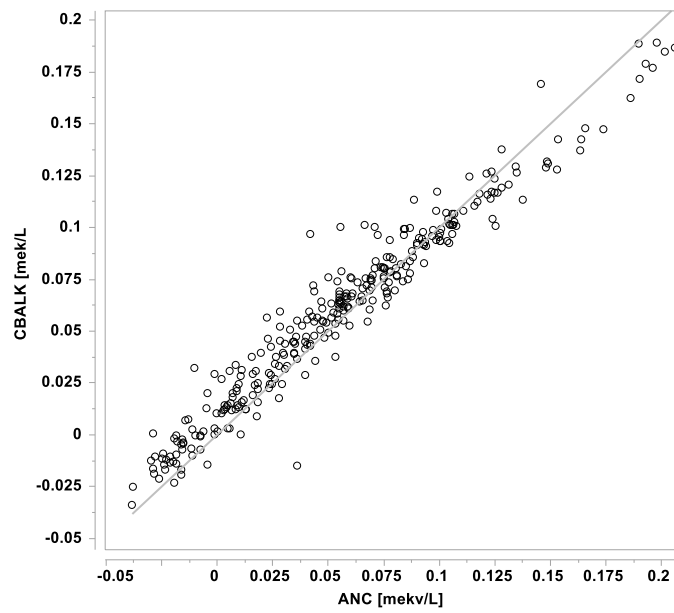
JÄMFÖRELSE MELLAN CBALK OCH ANC[&]



Appendix_Figur 3: CBALK för datasetet IKEU vattendrag Refintensiv. CBALK som funktion av ANC. ANC inkluderar även NO_3^- , F^- och NH_4^+ . och $\beta = 0.0063$.

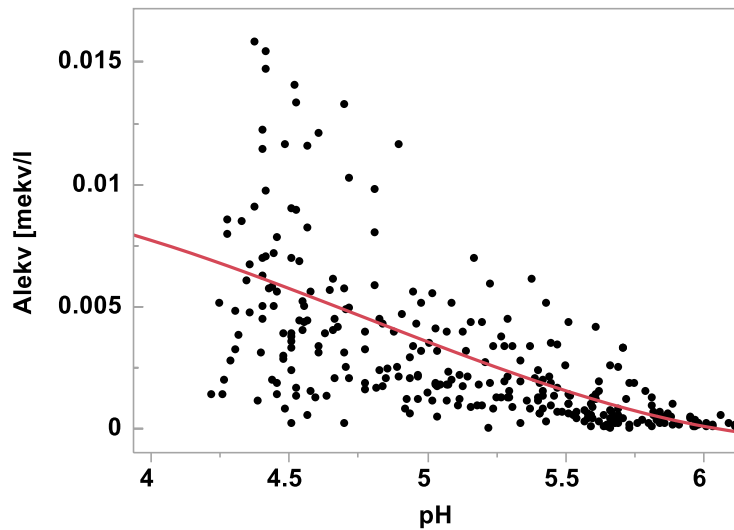


Appendix_Figur 4: Fördelning av skillnader mellan ANC och ANC[&] i mekv L⁻¹ för datasetet IKEU vattendrag Refintensiv. Grå markerade områden gäller för prover med $4.5 < \text{pH} < 6.5$ (median avvikelse -0.0031 10%Perc -0.0081 och 90%Perc 0.001; n = 1010).

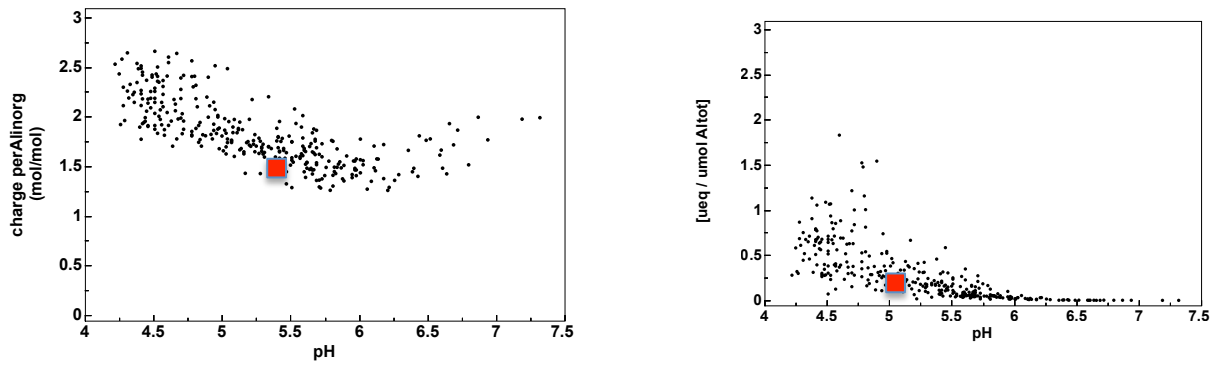


Appendix_Figur 5: CBALK för datasetet "Målsjöar". ANC inkluderar även NO_3^- och F^- med $\beta = 0.0063$.

BIDRAG AV LADDNINGEN AV ALUMINIUM



Appendix_Figur 6: Visual Minteq beräknat bidrag av laddningen av aluminium som funktion av pH i datasetet Målsjöar.



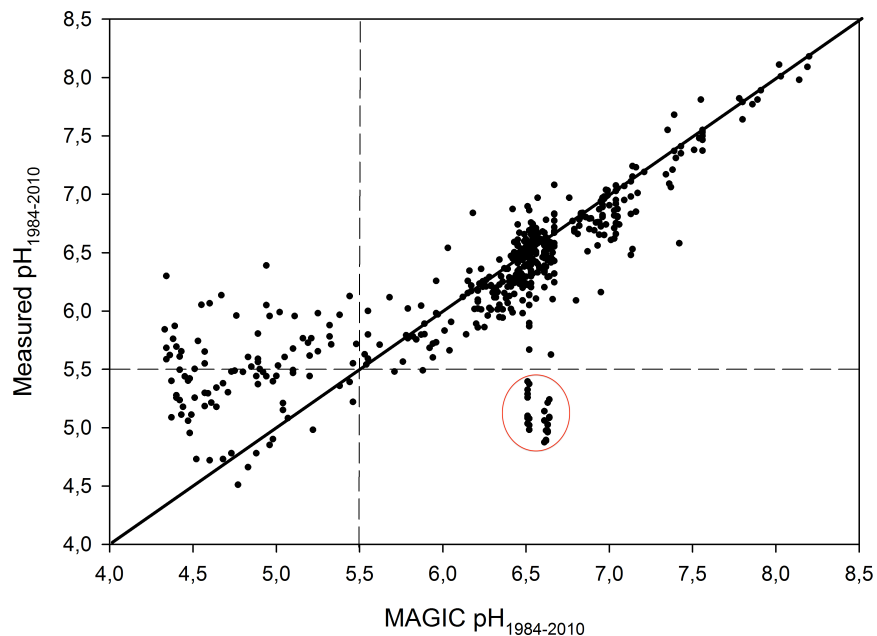
Appendix_Figur 7: Medelladdning av oorganiskt Al och totalaluminium i datasetet "Målsjöar". Laddningen beräknades utifrån speciering med VisualMinteq.

Har man tillgång till uppmätta data av Ali kan man skatta bidrag till laddningen av Ali genom att räkna om enligt ekvationen nedan:

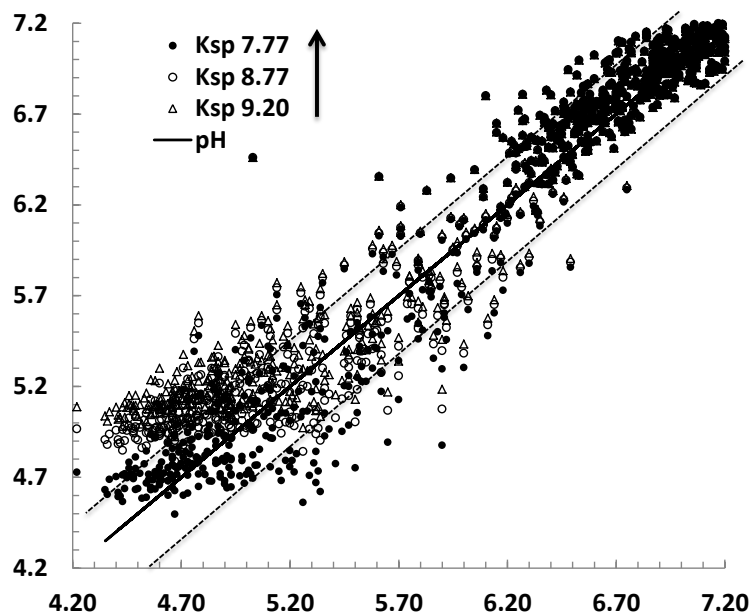
$$\text{Ali [mek/L]} = \text{Al [ppb]} / 27 * 1.5 / 1000 \text{ vid till exempel pH 5.5.}$$

Har man tillgång till uppmätta totalhalter för Al kan man räkna enligt ekvationen nedan:

$$\text{Al [mek/L]} = \text{Al [ppb]} / 27 * 0.25 / 1000 \text{ vid till exempel pH 5.0.}$$

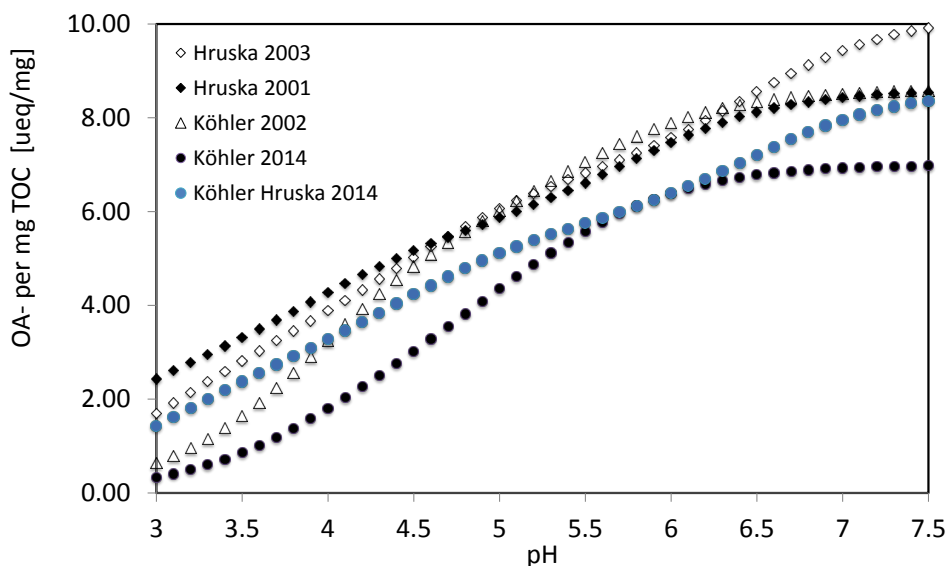


Appendix_Figur 8: Uppmätt pH (pH₁₉₈₄₋₂₀₁₀) mot MAGIC modellerat pH₁₉₈₄₋₂₀₁₀. De röd markerade värden är värden från kalkade objekt (Valinia et al 2014).



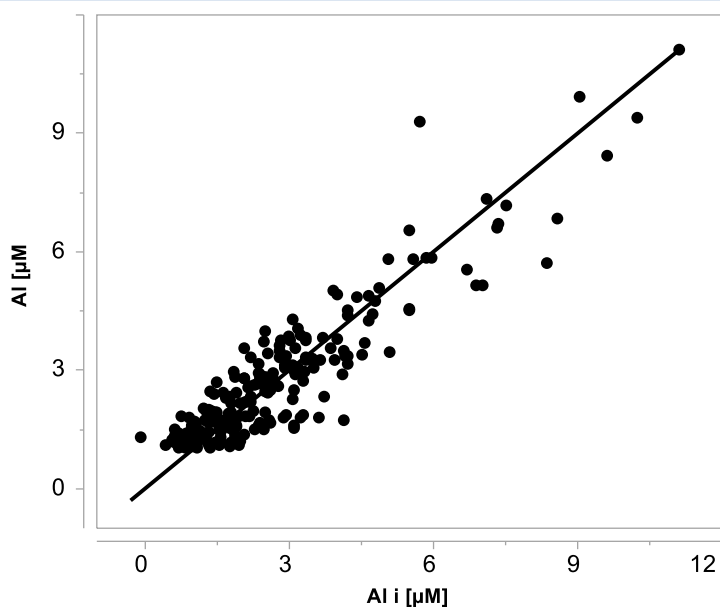
Appendix_Figur 9: Beräknade pH värden i datasetet "IKEU vattendrag refintensiv" i jämvikt med Gibbssit och $K_{sp} = 7.77, 8.77$ och 9.2 .

JÄMFÖRELSE AV OA- FRÅN OLIKA MODELLER



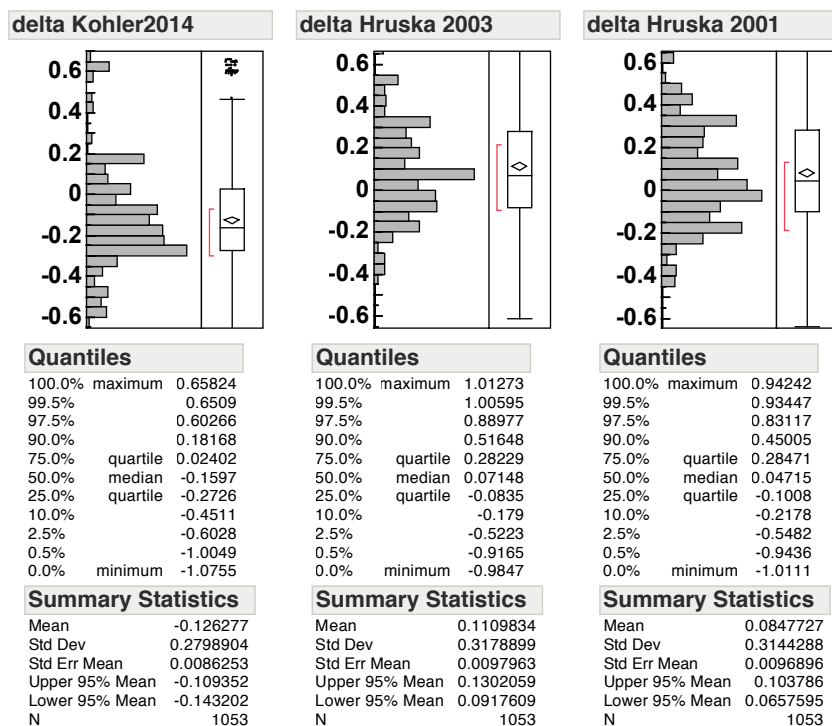
Appendix_Figur 10: Genomsnittlig laddningsbidrag av organiska anjoner [$\mu\text{ekv}/\text{mg TOC}$] som funktion av pH enligt Hruska et al. (2001). $pK_{a1} = 2.5$ $pK_{a2} = 4.0$ $pK_{a3} = 5.8$ $SD = 8.6$, Hruska et al (2003) $pK_{a1} = 3.04$ $pK_{a2} = 4.51$ $pK_{a3} = 6.46$ $SD = 10.2$, Köhler och Hruska $pK_{a1} = 3.04$ $pK_{a2} = 4.51$ $pK_{a3} = 6.46$ $SD = 8.6$ där beta är 6.3 och den nya modellen enligt denna rapport $pK_{a1} = 3.8$ $pK_{a2} = 4.7$ $pK_{a3} = 5.5$ $SD = 7.0$.

BERÄKNAT ALi MED VISUALMINTEQ I DATASET MÅLSJÖARNAS REFERENSER

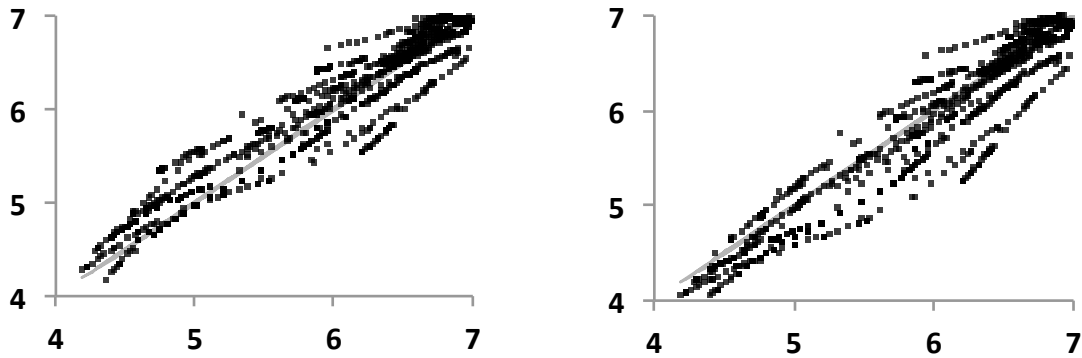


Appendix_Figur 11: VisualMinteq beräknad oorganiskt aluminium (Sjöstedt et al. 2010).

SKILLNADER I MAGIC OCH EXCEL BERÄKNAT pH



Appendix_Figur 12

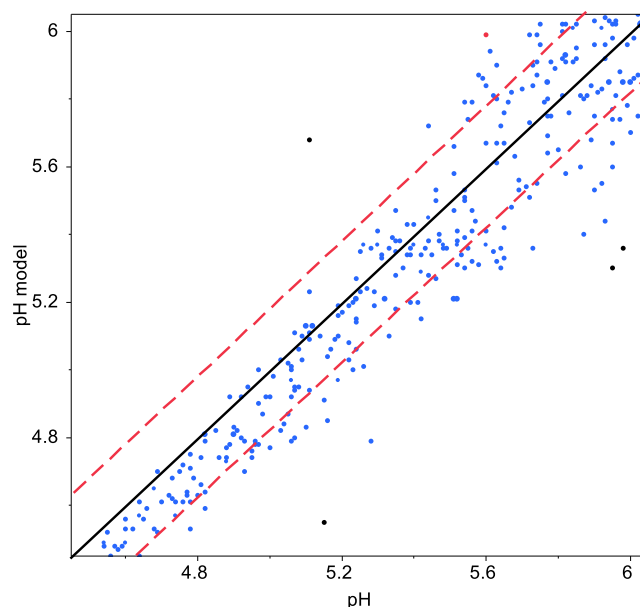


Appendix_Figur 13: Jämförelse mellan MAGIC modellerat pH (x-axel) och EXCEL modellerat pH för modellerna (Köhler 2014, till vänster) och (Hruska 2001, till höger)

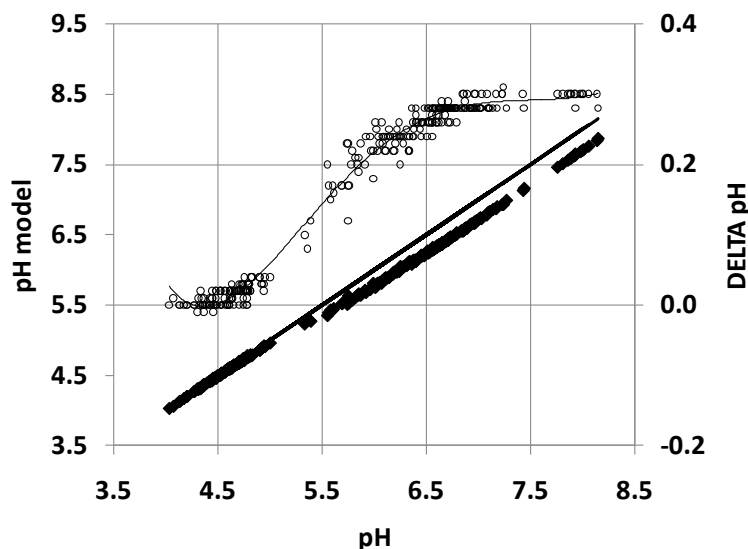
Kolsyratrycket beräknades enligt Sobek et al. (2003) i dessa tre modelleringar.

OSÄKERHETER SOM PÅVERKAR pH MODELLERINGEN

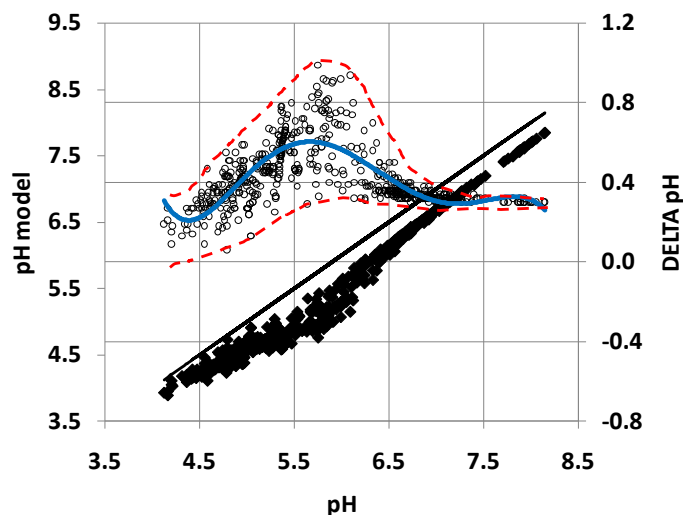
Figurerna (Appendix figurerna 14-16) och tabellen hämtades från Köhler och Fölster (2011) som underlag för diskussion i texten.



Appendix_Figur 14: Jämförelse av precision och exakthet av pH-modellen för alla prover (även de kalkpåverkade och sådana där orimliga pCO_2 värden förekom) i pH intervallet 4.5 till 6.0. Modellen verkar ha en liten tendens att ge pH värden som ligger ca 0.1pH-enheter under uppmätta värden för proverna i Målsjöundersökningen 2007/2008* (till vänster från Köhler (2011)).



Appendix_Figur 15: Jämförelse mellan modellerat pH vid $pCO_2 = 2,8$ (genomdragen linje) och vid $pCO_2 = 2,5$ (punkter). På högeraxeln redovisas skillnader i pH som funktion av pH (vita cirklar).



Appendix_Figur 16: Skillnaden i modellerat pH vid tillskott av 30 % TOC jämfört med det uppmätta värdet. På högeraxeln redovisas skillnader i pH som funktion av pH (ofyllda cirklar) samt en spannvidd av variationen i skillnad i pH som räknades fram i denna population av proverna ($n= 600$).

Eftersom ändringar av TOC värden av runt 30 % har förekommit användes resultaten av denna beräkning för att ta fram möjliga förväntade felmarginaler som funktion av pH. För detta ändamål anpassades en icke linjär regression till de beräknade skillnader i pH som funktion av pH (blå linje i Appendix Figur 15). De ungefärliga värdena presenteras i tabellen nedan.

Tabell Appendix1: Medelskillnad i beräknad pH som funktion av pH som skattades genom att tillföra eller bortföra 30 % av TOC i vattnet.

pH	4.5	4.7	5.1	5.5	5.7	6.4	7	7.5
pH-fel	0.2	0.3	0.5	0.6	0.6	0.4	0.3	0.3

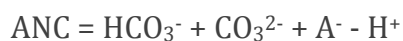
pH-modellen

De pH-värden som redovisas och som pH-förändringen från förindustriell tid bygger på, är uträknade från ANC och TOC (totalt organiskt kol, som är ungefär lika med DOC, löst organiskt kol).

Omräkningen av ANC till pH utgår från laddningsvillkoret, det vill säga att summan av alla positiva joner är lika med summan av alla negativa joner. För ett normalt naturvatten ser laddningsbalansen förenklat ut enligt följande:



där BC = baskatjoner, SAA = starka syror anjoner och A⁻ = organiska anjoner. BC och SAA kan ersättas med ANC som är lika med BC - SAA vilket ger:



HCO₃⁻ och CO₃²⁻ beräknas ur pH med kända jämviktsekvationer och **kolsyratrycket satt till 4 ggr luftens kolsyratryck**. Detta utgör medelvärdet av kolsyratrycket i 89 jonsvaga referenssjöar 1998-2002. A⁻ beräknas ur pH och halten TOC med en triprotisk modell (**Hruska, et al 2001**). För att räkna om ANC-förändringen till en pH-förändring räknas ett pH_t ut från vardera av ANC_t (där t är bedömningsåret) och pH₁₈₆₀ från ANC₁₈₆₀ under antagandet att halten TOC och kolsyratryck inte har ändrat sig sedan 1860. I verkligheten kan TOC och kolsyratryck ha ändrats betydligt sedan 1860, men genom att sätta dessa halter konstanta får man en uppskattning av pH-förändringen orsakad av starka syror. **Beräkningen av pH tar inte hänsyn till förekomsten av oorganiskt aluminium, Ali. Om det finns höga halter Ali i vattnet kommer modellen att ge en större pH-avvikelse än den som har skett i verkligheten, vilket är önskvärt eftersom Ali bidrar till försurningens skadliga inverkan på organismerna.**

<http://www.ivl.se/tjanster/datavardskap/magicbiblioteket/magicbiblioteket.4.7df4c4e812d2da6a416800077543.html> accessed 18/06/2014

Databehov för MAGIC modellen

Jämförelse mellan modellberäkningar och mätningar Resultatet av modellberäkningarna med MAGIC med avseende på vattenkemisk utveckling har jämförts med uppmätta data från de så kallade referenssjöarna, provtagna av SLU flera gånger årligen i många år. MAGIC har kalibrerats till ett år och övriga år är beräknade. Referenssjöarna har mätningar från mitten av 1980-talet till nutid och alla mätår kan jämföras med modellberäkningarna. Under denna period har depositionen av försurande luftföroreningar minskat kraftigt, vilket gör att även sjökemin ändrats i

många sjöar. Modellberäkningarnas förmåga att beskriva dessa förändringar, jämfört med uppmätta värden i sjöarna, var generellt relativt god för viktiga försurningsindikerande parametrar som pH, ANC och sulfat (Moldan m.fl., 2004). Drygt 60 av sjöarna i MAGIC-biblioteket har ingått i en skandinavisk studie där modellberäkningar med MAGIC har jämförts med tidsserier med mätdata (Skjelkvåle m.fl., 2001). Även denna studie visade på en relativt god överensstämmelse. **Organiskt aluminium, som beräknas av MAGIC, har ännu inte jämförts med uppmätta värden på grund av att det saknas tidsserier med mätningar.** MAGIC-modellens förmåga att beräkna vattenkemi med tillgång till ett års data respektive med tillgång till tidsserier av flera års vattenkemi har studerats av Larssen m.fl. (2004). Slutsatsen var att osäkerheten kunde minskas om mätserier användes för kalibrering.

<http://www.ivl.se/tjanster/datavardskap/magicbiblioteket/magicmodellen/databehov.4.7df4c4e812d2da6a416800077487.html>