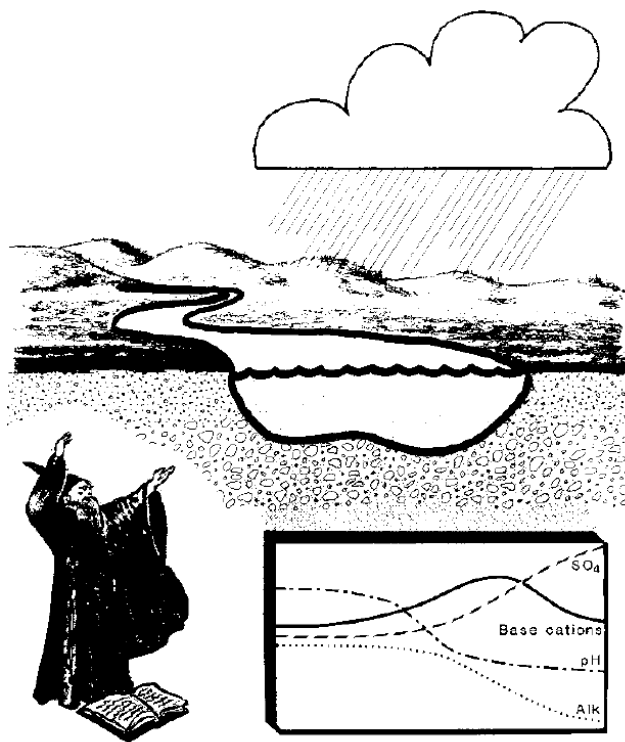


# Analys av försurningsbedömning av små vattendrag med stöd av MAGIC

Stephan J. Köhler



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

*Omslagsillustration:* Bild från MAGIC programvaran

*Tryck:* Institutionen för vatten och miljö, SLU  
Uppsala, 2010-03-03

# **Analys av försurningsbedömning av små vattendrag med stöd av MAGIC**

Stephan J. Köhler

## Innehållsförteckning

Bakgrund .....	5
Inledning.....	5
MAGIC modellen och osäkerheter .....	5
Syfte .....	10
Datainsamling.....	11
Klimatdata .....	11
Deposition .....	12
Elementupptag i skog.....	14
Markfysikaliska parametrar.....	14
Katjonbyteskapacitet och Basmättnadsgrad.....	15
Mark- och Ytvattenkemiska parametrar.....	15
Tillgänglig information via IVL:s hemsida:.....	16
Parametrisering av MAGIC .....	17
Diskussion av osäkerheter och variation i indata .....	19
Kortfattad analys av olika simuleringar .....	19
Sulfatfastläggning och massbalanser för sulfat.....	20
Modellering av den försurande effekt av organiska anjoner samt närvaro av gibbsit .....	24
Jämförelse av den uppmätta vattenkemin i ett skogsområde med IVLs simuleringar.....	26
Analys av variation av sulfatdeposition i MAGIC bibliotek.....	28
Slutsatser .....	30
Författarens tack .....	32
Referenser.....	32
Annex: .....	34
Variabler och konstanter för de utförda MAGIC körningar. ....	34
Tillgänglig data från andra källor.....	37
Andra tillgängliga mätvärden från avrinningsområdet i Västerbotten.....	37
Andra underlag för diskussion av MAGIC modelleringar.....	38
Resultatdata från simulering med varierande parametrar .....	40

## Bakgrund

### *Inledning*

När försurningen upptäcktes i början av 1970-talet var det låga pH-värden som användes som indikator på försurning. Efter hand ökade kunskapen om koldioxidens och de naturliga organiska syrnans betydelse för vattnets pH och behovet av att skilja på naturligt surt och försurat ökade. Den hittills mest använda modellen för bedömning av försurningspåverkan kallas SSWC (Steady State Water Chemistry Model) och bygger på att man utifrån det rådande förhållandet mellan olika joner i sjövattnet, beräknar det förindustriella tillståndet (Henriksson et al. 1992). I modellen ingår den så kallade F-faktorn. Denna empiriska F-Faktor modell beskriver vilken andel av de genom sur nederbörd tillförda starka anjonerna buffras bort genom tillskott av katjoner från marken. Det finns olika varianter att beräkna F-faktorn, men de har alla gemensamt att de bygger på ett statistiskt samband mellan den nutida sjökemin och den förindustriella. Dessa beräkningssätt togs fram under en period med tilltagande försurning. Redan när F-faktorn infördes insåg författarna att sambandet mellan rådande och förindustriell kemi skulle förändras med tiden allteftersom försurningen fortskred och eventuellt avtog (Brakke, 1990). Detta har bekräftats av senare forskning (Rapp 2001). Särskilt nu när vi är inne i en period med kraftigt minskande försurande nedfall är de rådande modellerna för beräkning av det förindustriella surhetstillståndet inte längre tillämpliga (Rapp 2001). En lösning på problemet att bedöma försurningspåverkan är att använda dynamiska geokemiska modeller, t ex MAGIC. Dessa kräver ett betydligt mer omfattande dataunderlag jämfört med F-faktormodellen och det blev en stor utmaning att kunna använda MAGIC på regional skala. Den första ansatsen gjordes genom att modellera ca. 140 nationella referenssjöar (Moldan et al. 2004). Depositionsdata togs då från modellerade data (MATCH, IVL) och markkemi från ståndortskarteringen. Liknande modelleringar gjordes senare på sjöar i Halland, och Västra Götaland. För att få modellerna att stämma fick man ibland ändra på indata och ingående parametrar på ett sätt som inte alltid var dokumenterat.

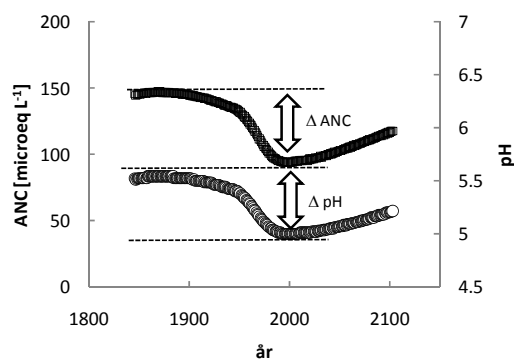
För att bedöma ett större antal vatten kan man använda en metamodell. Den metamodell som valdes av Naturvårdsverket var MAGIC bibliotek som bygger på att den sjö som ska bedömas matchas mot en MAGIC modellerad sjö utifrån ett antal relevanta parametrar. De två sjöarna antas vara lika försurade. Den första versionen av MAGIC bibliotek fick kritik för att stora delar av landet, främst den norra delen, var kraftigt underrepresenterade. Det kunde leda till att en sjö i Västerbotten t.ex. kunde matchas mot en sjö i Värmland. Vidare ingick inga vattendrag. Biblioteket kom därför att kompletteras med drygt 1000 sjöar från Riksinventeringarna och med drygt 100 vattendrag.

Resultaten från dessa MAGIC körningar visade i en del fall oväntade resultat. T.ex. bedömdes många vattendrag i Norrland som försurade medan ytterst få sjöar var försurade inom samma region. Vidare kunde närliggande vatten skilja sig avsevärt med avseende på den deposition som användes för modelleringen och försurningspåverkan. Institutionen för Vatten och Miljö fick därför i uppdrag av Naturvårdsverket att detaljgranska försurningsbedömningarna enligt MAGIC av några vattendrag i Norrland. Vi valde att göra detta genom att försöka återskapa de resultat som modelleringarna i MAGIC bibliotek gett utifrån uppmätta data för några bäckar inom Krycklans avrinningsområde i Västerbotten som är mycket väl undersökt.

### *MAGIC modellen och osäkerheter*

Medan försurningen i södra Sverige är ett faktum, runt trettio år efter den mest intensiva försurningsperioden, kvarstår en del oklarheter om hur omfattande försurning är i norra Sverige. Denna osäkerhet härrör från olika källor, så som osäkerheter i depositionsdata, förekomst av organiska syror, möjliga svavelkällor i samband med landhöjningen och organiskt bunden svavel, svavel ad- och desorption i mineraljord och osäkerheter i skattningar av vittringshastigheter och växtupptag.

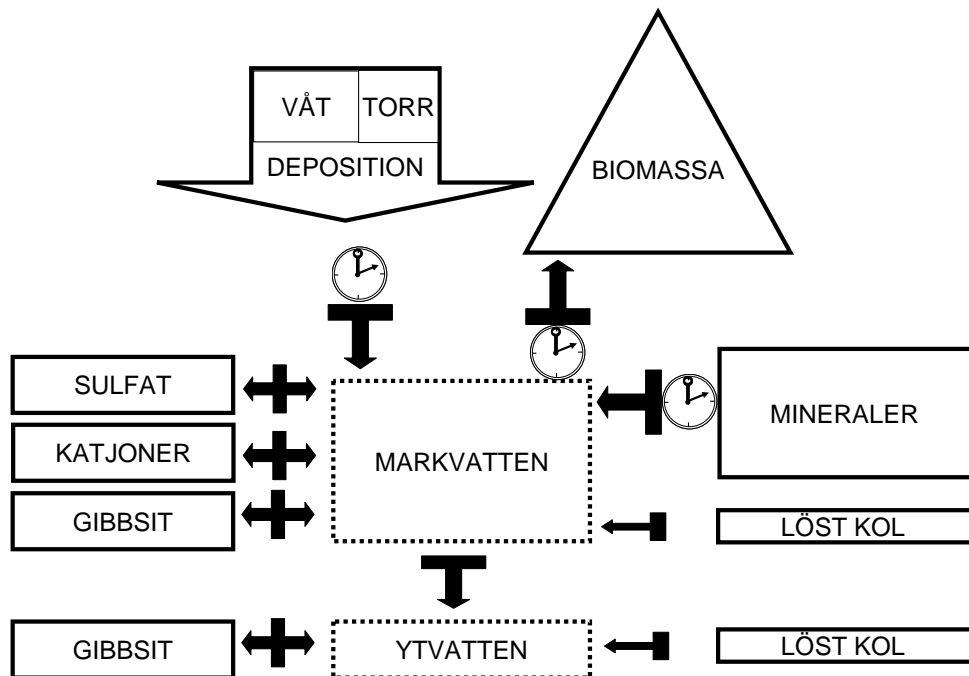
Det dynamiska modelleringsverktyget MAGIC (Cosby et al., 1995) beräknar tidsserier för vattenkemi i mark- och ytvatten som funktion av deposition och tillväxt samt omsättning och flöden av ämnen i olika förråd i marken. Enligt Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag (Naturvårdsverket, 2007) bedöms försurning som avvikelse i pH från ett referensvärde beräknat med MAGIC (Figur 1). Idag finns MAGIC körningar för ett par tusen sjöar och vattendrag varav drygt tusen finns inlagda i MAGIC bibliotek. MAGIC körningarna baserar sig på uppmätt vattenkemi, deposition från modellerade data (MATCH eller EMEP) och markdata från Markinventeringen. Depositionsdata måste ofta justeras för att ge rimlig överensstämmelse med uppmätta halter av svavel och klorid vilket visar på en osäkerhet i materialet. Även markdata från Markinventeringen medför en osäkerhet eftersom underlaget till modellen omfattar ett fåtal punkter som ibland ligger utanför avrinningsområdet. En jämförelse av MAGIC körningarna med paleolimnologi gav i genomsnitt samstämmiga värden av förindustriell pH, men för enskilda objekt kan felet bli stora (Erlandsson et al., 2008). Det stora antalet sjöar och vattendrag som körts med MAGIC har gjort att det inte funnits tid att detaljgranska resultatet för varje enskilt fall. I några fall har modellen gett oväntade resultat, som t ex många försurade vattendrag i Västerbotten. Resultaten kan tyda på att försurningspåverkan där är större än vad depositionsuppskattningar och tidigare körningar i sjöar visat på, men det kan också indikera felkällor t.ex. att det naturligt frigörs svavelsyra från marken i avrinningsområdet som inte tagits hänsyn till. Den modellerade vattenkemien kan användas för att beräkna surhetstillstånd över tiden (se Figur 1). MAGIC används idag för att bedöma den antropogena påverkan av försurningen i olika vattendrag och sjöar. MAGIC beräknar historiska och framtida värden på t.ex. buffringsförmåga mot surhet (ANC), pH och aluminiumhalter. Tidsserier av pH möjliggör att beräkna pH-förändring ( $\Delta$  pH) eller förändring i ANC ( $\Delta$  ANC) utgående ifrån olika rimliga depositions- och tillväxtscenario där man jämför ett modellerad hypotetisk historisk pH vid en tidpunkt (år 1846 i Figur 1) med ett modellerad pH (år 2000 i Figur 1) som ska sammanfalla med en uppmätt pH.



**Figur 1:** Schematisk bild av ändringar i pH och buffertförmåga över tiden. Pilarna markerar tidpunkter för början (1846) av modelleringen samt referensår (2000) då de kemiska mätvärden (pH och ANC) jämförs med de modellerade värden. Vertikala piler visa den modellerade förändringen av pH ( $\Delta$  pH) och ANC ( $\Delta$  ANC).

Denna typ av modellering ger långsiktiga prediktioner av fördröjning av återhämtning av yttvattenkemi och markens buffringsförmåga. MAGIC modellen kräver en del variabler och förutsätter att de hydrologiska processerna är kända. Man kan skilja på: a) statistiska variabler

som beskriver kemiska jämvikter i de två vätskefaserna markvatten och ytvatten och b) tidsserier av ämnesflöden för deposition, växtupptag och vittringshastigheter. De viktigaste processerna och möjliga ämnesflöden mellan olika förråd av ämnen visas i Figur 2. En del flöden styrs av kemiska samspel mellan olika ämnen i marklösningen. Dessa är löslighet av aluminium, utbyte av katjoner och sorption av sulfat. Andra flöden bestäms av tidsserier. Dessa är växtupptag, deposition och vittring. Oftast antas växtupptaget samt vittringsflöden vara konstanta över tiden medan depositionen varierar i tiden. Till skillnad från baskatjoner och anjoner tillförs löst kol separat. Halter av aluminium i markvatten styrs både via utbyteskomplex och genom utfällning resp. upplösning av gibbsit. Dessutom kan aluminium även tillföras eller bortföras i ytvatten genom utfällning resp. upplösning av gibbsit.



*Figur 2: Schematisk bild av olika förråd och flöden av ämnen mellan förråden samt till ytvatten inom MAGIC modellen: DEPOSITION = våt och torr deposition av olika ämnen, SULFAT = pool av adsorberad svavel, KATJONER = pool av adsorberade katjoner (Al, Ca, Mg, Na och K), GIBBSIT = fast fas av  $Al(OH)_3$ , MINERALER = katjoner som frigörs under vittringen, BIOMASSA = Elementupptag vid tillväxt, LÖST KOL = organiskt kol som tillförs. Enkel eller dubbelriktade pil indikerar åt vilka håll flödena kan gå under modelleringens gång. Fastläggning av ämnen i marken och i ytvatten är möjlig i MAGIC men användes inte och beskrivs därför inte i diagrammet. Klocksymbolen (från boxarna deposition, biomassa och mineraler intill markvattenbox) indikerar att flöden mellan de olika förråden inte är konstant över tiden utan kan varieras.*

Enligt en del publikationer (Cosby et al. 2001, Moldan et al. 2001, Appendix F 2003) fungerar kalibreringen av MAGIC i olika steg:

- Urval av ett referensår oftast runt 1850 (här 1846) då varken marken (hög basmättnadsgrad) eller nederbörden (förhållandet mellan sura anjoner och basiska katjoner så att  $\text{pH} = 5.4$  i jämvikt med luftens  $\text{pH}$ ) inte ansågs vara försurat.
- Val av en hydrologisk modell för avrinningsområdet (oftast enboxmodell).
- Massbalansberäkningar för klorid och korrigering av depositionsdata så att inflöden av klorid balanseras av utflödet av klorid.
- Modellering och variation av olika parametrar görs stegvis tills modellerade basmättnadsgrad och ytvattenkemi överensstämmer med de uppmätta värdena.

I Tabell 1 redovisas de parametrar som krävs för att kunna använda MAGIC modellen.

Den stora variationen hos olika parametrar som redovisas i Tabell 1 indikerar vilken stor betydelse tillgång till mätningar har vid kalibreringen av MAGIC för enskilda avrinningsområden. Det kan tänkas att vissa parametrar har större inflyttande på modellens resultat än andra.

När MAGIC modellen togs fram valde man att representera en del geokemiska processer i form av ”flöden” och andra i form av ”jämviktsprocesser”. Flöden av ämnen kan vara olika i olika avrinningsområden beroende på upptag av ämnen genom tillväxt (= BIOMASSA i Figur 2) eller beroende på dess geografiska läge (= DEPOSITION i Figur 2) och rådande geologiska förhållanden (= MINERAL i Figur 2). Beroende på avrinningsområdets geografiska läge och växtsammansättning samt antropogen påverkan skilja sig dessa flöden avsevärt.

Jämviktsprocesser å andra sidan så som adsorption av sulfat (= SULFAT i Figur 2), lösligheten av aluminiumhydroxid (GIBBSIT i Figur 2) eller de organiska syrornas försurande effekt samt deras förmåga att binda aluminium beror på jämviktskonstanter. Både lösligheten av gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) och de organiska syrornas försurande effekt är väl kända (Driscoll et al., 1994). Detta medför att dessa konstanter egentligen inte kan anses som variabel i modelleringssammanhang. Samtidigt som upplösningen av gibbsit har en betydande effekt på vattnets  $\text{pH}$  kan antagandet att gibbsit styr lösligheten i alla vattendrag ifrågasättas (Cory et al. 2006).

Depositionen är den viktigaste drivvariabeln vid MAGIC modellering. Mätvärden för deposition från olika avrinningsområden i norra Sverige tyder på att depositionsdata ifrån MATCH modellen kan överskatta svavel- och kvävedeposition i en del områden. Säkra uppskattningar av hur mycket torrdeposition har varierat under tiden existerar knappt alls.

Det är känt sedan länge att svavelretention i våtmarker kan vara signifikant både på kort och lång sikt men det är dock oklart hur denna observation ska hanteras systematiskt i samband med MAGIC modellering.



**Tabell 1: Översikt över parametrar, deras enheter, förkortning (kod), alternativa enheter, typiska värden samt tecken som markerar om den är variable (+) eller ej i tiden (-).**

Parameter	Enhet	Kod	alternativ enhet	typiska värden	Variabel i tiden	
Deposition torr	[mekv m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]	D <sub>t</sub>	[kg ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	> 0	50	+
våt		D <sub>w</sub>				
Växtupptag	[mekv m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]	V <sub>u</sub>	[kg ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	0	10	+
Vittrings- hastighet	[mekv m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]	W	[kg ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	0	10	+
Fastläggning	[mekv m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]	F	[kg ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	0	2	+
Svavelbindnings- kapacitet	[meq kg <sup>-1</sup> ]	S <sub>t</sub>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	(0) <sup>&amp;1</sup>	50	-
Katjonbytes- Kapacitet	[meq kg <sup>-1</sup> ]	B <sub>t</sub>	[μeq g <sup>-1</sup> ]	> 0	200	-
Avrinning	[m]	Q	[mm]	> 0	1000	+
Nederbörd	[m]	N	[mm]	> 0	2000	+
Hydrologisk Ansats	-	-	-	En box	Två boxar	-
Markfysikaliska parametrar	-	-	-	-	-	-
Skrymdensitet	[kg m <sup>-3</sup> ]	D	-	500	2000	-
Markdjup	[m]	m	-	0.1	1.5	-
Markvattenkemiska parametrar (urval)	-	-	-	-	-	-
organiska syror	[meq m <sup>-3</sup> ]	HA	[mg L <sup>-1</sup> ]	(0) <sup>&amp;1</sup>	100	-
Gibbsitlöslighet	[ ]	Log K <sub>sp</sub>	-	(6) <sup>&amp;1</sup>	9	-
Ytvattenkemiska parametrar (urval)	-	-	-	-	-	-
organiska syror	[meq m <sup>-3</sup> ]	HA	[mg L <sup>-1</sup> ]	(0) <sup>&amp;1</sup>	100	-
Gibbsitlöslighet	[ ]	Log K <sub>sp</sub>	-	(6) <sup>&amp;1</sup>	9	-

<sup>&1</sup> Dessa värden anses som orimliga från en geokemiskt synpunkt men används ibland för att tvinga fram en bättre anpassning.

Detta gäller även fastläggning av svavel i mineraljord eller tillfällig fastläggning i den bäcknära zonen. Svavelfastläggning i MAGIC hanteras i dagsläge som en process som varken producerar eller konsumerar surhet. Även om netto reaktionen, adsorption och frigörelse är pH neutral så måste det anmärkas att denna process hanteras annorlunda i andra modellerings-sammanhang (Martinson 2004) samt att det finns data från litteraturen (Karlton, 1995, 1997) som tyder på att detta inte är en korrekt beskrivning av verkligheten. De osäkerheterna som nämndes ovan leder till att de antaganden (t.ex. urval av variabler, depositionsdata etc.) som görs när MAGIC används i olika avrinningsområden måste motiveras väl och att det vore mycket önskvärd att låta en del variabler vara konstanter för att belysa osäkerheter.

## Syfte

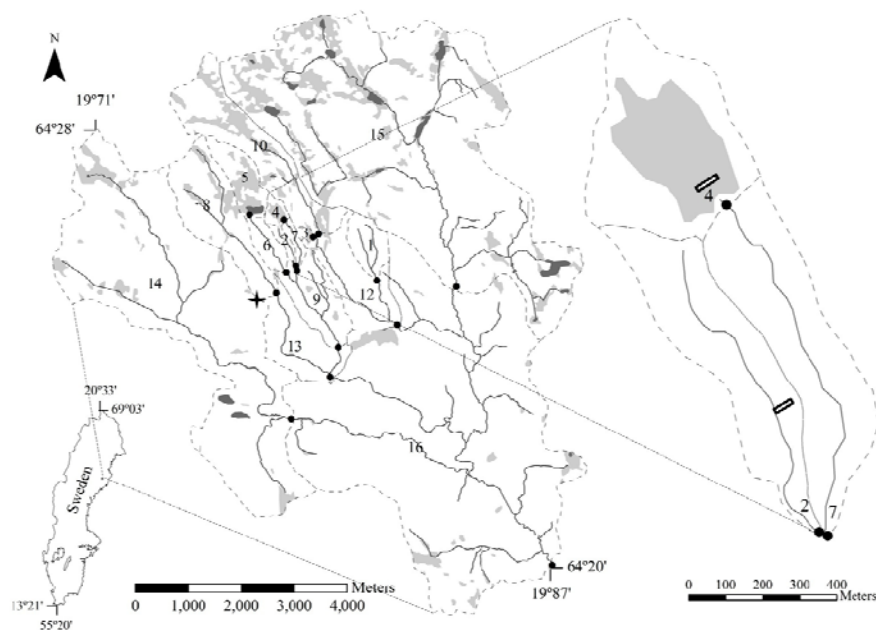
Huvudsyftet med denna rapport är att belysa betydelsen av en del osäkerheter och antaganden som görs när MAGIC används som verktyg för bedömning av försurningspåverkan och att ge förslag på möjliga förbättringar. Följande faktorer anses som huvudparametrar:

- depositionsdata
- markkemi
- vittringshastighet
- svaveladsorption/retention
- aluminiummobilisering

och analyseras därför i detalj med avseende på deras effekt för MAGIC modellering av pH och ANC. Som exempel modelleras två avrinningsområden inom Krycklans avrinningsområde (Figur 3) som ligger inom ett område i norra Sverige där försurningens omfattning länge varit omdiskuterad.

## Datinsamling

Nedan redovisas en karta (Figur 3) över geografiskt läge av de två avrinningsområden (site 2 och site 7) inom avrinningsområdet Krycklan (68 km<sup>2</sup>) som behandlas i denna rapport. Site 2 är ett mindre (13.3ha) dikat skogsområde som är ett delavrinningsområde av site 7 (50ha) som även omfattar en betydlig andel myrmark (Buffam et al., 2007).



**Figur 3:** Karta över Sverige, förstoring av Krycklans avrinningsområde och urklipp till höger som visar en karta över site 2 och site 7. Även ett delavrinningsområde som består av 40% våtmark (site 4) visas.

Eftersom det inte fanns någon offentligt publicerad indata från IVL var det nödvändig att sammanställa all relevanta indata vilket var en mycket tidskrävande process. Dokumentationen om hur MAGIC kalibreras stegvis och vilka procedurer som ska följas saknas också. Kalibreringsrutiner samt mjukvara till optimeringen finns, men är inte offentligt tillgänglig. Detta medför att de modellberäkningar som presenteras i denna rapport är inte utförda på samma sätt som de som gjordes på IVL. De är snarare gissningar än optimerade modellberäkningar. En översikt av dessa parametrar ges i Tabell 1 samt i ett antal tabeller i kapitel ”Variabler och konstanter för de utförda MAGIC körningar” i Annexet

## Klimatdata

Klimatdata var tillgängliga från Vindels fältstation och redovisas nedan (Tabell 2).

**Tabell 2: Klimatvariabler nederbörd N och avrinning Q [mm]**

Period	Nederbörd N	Avrinning Q
1981-2008	600	300

I IVL's körningar användes 270 mm som specifik avrinning (SMHI anges som källa) vilket medför en uppkoncentrering (ca. 10%) av alla ämnen i ytvatten jämfört med när man

använder sig av 300 mm. Här valdes att använda den uppmätta tidsserien från avrinningsområdet, som sträcker sig nästan 30 år tillbaka i tiden.

## Deposition

Depositionsdata samlades in från fyra olika källor. MATCH data laddades ner från SMHI's hemsida då de fortfarande var offentligt ([www.SMHI](http://www.SMHI.se)<sup>1</sup>). Data laddades även ner för Rickleå nederbördsstation som ligger nära Vindelns kust men närmare kusten. Till sist jämfördes också mätvärden från Gammtratten, en station som ingår i integrerad miljöövervakning av små avrinningsområden (IM områden), med mätvärden från Vindelns försökspark i Tabell 3.

**Tabell 3 : Jämförelse av totaldeposition (MATCH) och bulkdepositionsdata ([kg ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>]) från olika källor (medelvärden för angiven period).<sup>2</sup>**

	Rickleå <sup>&amp;1</sup> (1999-2005)	Vindelns <sup>&amp;2</sup> (1999-2005)	Gammtratten <sup>&amp;3</sup> (1999-2005)	MATCH <sup>&amp;4</sup> (1999-2005)
Ca	0.85	0.50	1.00	-
Mg	0.27	0.14	0.21	-
Na	0.86	0.74	1.05	-
K	0.38	0.53	0.45	-
N-NH <sub>4</sub>	0.85	0.51	1.32	-
S-SO <sub>4</sub>	2.54	1.6	2.1	3.2
Cl	1.29	2.1	1.67	-
N-NO <sub>3</sub>	0.88	0.96	1.48	2.1

<sup>&1</sup> Data från IVLs hemsida från mätstationen Rickleå i Robertsfors som ingår i PMK programmet.

<sup>&2</sup> Uppmätt deposition i Vindelns fältstation

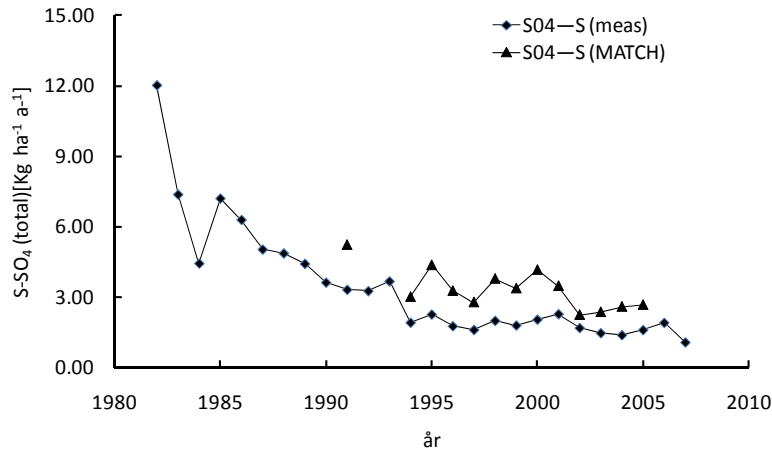
<sup>&3</sup> Mätvärden från IM Gammtratten (Löfgren 1999-2007)

<sup>&4</sup> MATCH data för våt deposition från SMHI's hemsida

Både svavel och kväve depositionen enligt MATCH är mycket högre än de uppmätta värdena. I genomsnitt har svaveldeposition i Vindelns varit runt 70 % lägre än modellerade värden under perioden (1994-2005). Detta redovisas även i Figur 4.

<sup>1</sup> I början av 2009 redigerades SMHI's hemsida. Depositionsdata är inte längre tillgänglig för nedladdning.

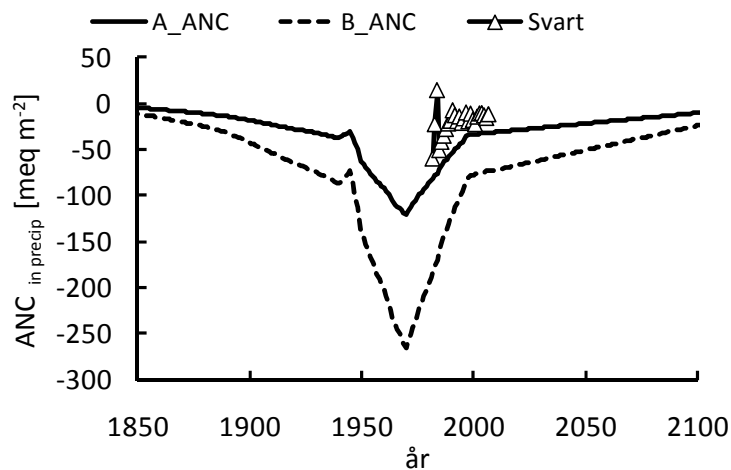
<sup>2</sup> Samma information presenteras i Annex i Tabell 20 i enheterna [meq m<sup>-2</sup> år<sup>-1</sup>]



Figur 4: Jämförelse mellan uppmätta värden för svaveldeposition [ $SO_4-S$  (meas)] vid site 7 samt de data som är framtagna med MATCH [ $SO_4-S$  (MATCH)] från den närmaste rutan.

Depositionsdata enligt Mylona (1996) har manipulerats i denna rapport för att få kloridbalansen att gå ihop. I MAGIC modellen finns det inga förråd av klorid. Om man bortser från kloridupptag från växter och samtidigt bortser från klorid som kommer från vittringen av till exempel Muskovit eller Apatit så måste kloridflödena kunna balanseras vid varje tidspunkt. Detta medför att de tillgängliga depositionsdata måste korrigeras så att utflödet av klorid balanseras med inflödet. Uppmätta data för kloridflödena i Krycklan området fanns tillgängliga för 20 år och de användes för hela tidsperioden för kloridmassbalansberäkningarna.

Eftersom MATCH depositionsdata var så mycket högre användes två olika depositionscenarios. Scenario ett kallas för A. Den motsvarar de uppmätta kloridkorrigerade värdena. Det andra scenariot (B) motsvarar samma scenario som A men svavel har multiplicerats med faktorn 2, nitrat-kväve (N- $NO_3$ ) och ammonium-kväve (N- $NH_4$ ) med 3 och baskatjoner med 1.5. Efter denna korrigering användes följande depositionsdata för beräknad ANC från jonbalansen (Figur 5). Den försurande effekten i scenario B är ungefär dubbelt så hög som i A.



Figur 5: ANC i nederbörd beräknad som summan baskatjoner minus summan starka anjoner för A och B i  $meq\ m^{-2}$ . Trianglar visar de uppmätta data för ANC från Vindelns försöksstation.

För både svavel och kväve antogs att signifikanta tillskott genom torrdeposition. Jag har dock inte tagit hänsyn till ett eventuellt tillskott av baskatjoner genom torrdeposition. Detta kan överskatta den försurande effekten av nederbörden.

## Elementupptag i skog

Skattningen av växtupptag gjordes utifrån tillgänglig data för halter av näringsämnen i olika delar av växter samt en skattning av medeltillväxten i området. Tabell 4 exemplifiera hur växtupptag av ett ämne kan skattas om tillväxtdata samt data av elementhalter är tillgängliga. I denna rapport användes en konstant tillväxt över hela perioden vilket motsvarar förhållandet vid ett långsiktigt och stabilt skogsbruk. Detta antagande överskattar elementupptag av växter samt deras försurande effekt på marken om skogen har varit ostörd under hela perioden.

**Tabell 4 : Räkneexempel för beräkningen av Växtupptag ( $V_u$ ) av kalcium.**

Parameter	[enhet]	Värde
Medelbonitet	[m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	3.70 <sup>&amp;</sup>
Densitet	[kg m <sup>-3</sup> ]	0.59
Elementhalt	[g kg <sup>-1</sup> ]	1000
Växtupptag Ca	[kg ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	2.18
Växtupptag Ca	[meq m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]	10.9

<sup>&</sup> värde motsvarande "Västerbotten kustland" tagen från tabell 1.6 (sida 57) i (Forestry statistics 2005).

Van der Salm et al. (1999) ger några skattningar av elementupptag.

**Tabell 5 : Växtupptag ( $V_u$ ) och tillväxtskattningar ([kg ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>] och [meq m<sup>-2</sup> år<sup>-1</sup>])**

	Van der Salm <sup>&amp;1</sup> [meq m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]	Klaminder <sup>&amp;2</sup>	SLU <sup>&amp;3</sup>	Van der Salm <sup>&amp;1</sup> [kg ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> ]	Klaminder <sup>&amp;2</sup>	SLU <sup>&amp;3</sup>
Ca	5.5	22.5	10.0	1.10	4.5	2.00
Mg	21.4	-	2.5	2.60	-	0.30
Na	-	-	0	-	-	0.00
K	32.3	15.4	5.1	12.60	6	2.00
BC	59.2	37.9	17.6			

<sup>&1</sup> Van der Salm et al. (1999)

<sup>&2</sup> Personligt meddelande Jonatan Klaminder, SLU.

<sup>&3</sup> Upptaget som användes i denna rapport.

## Markfysikaliska parametrar

De markfysikaliska parametrarna har primärt en underordnad betydelse för modelleringen. Data om densitet, porositet och markdjup ger dock en skattning av hela mängden mark som är tillgänglig för de olika reaktionerna och således kan dessa variabler anses som skalningsfaktorer. Värdena för densitet och porositet skattades med hjälp av mätvärden från typiska B horisonter. Markdjupet sattes till 1m. I Tabell 6 redovisas hur massa fast mark per yta räknas fram ur de olika andra markfysikaliska parametrarna.

Tabell 6 : Markfysikaliska parametrar

Parameter	[enhet]	värde
Markdjup	[m]	1
Porositet	[m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ]	0.45
Skrymdensitet	[kg m <sup>-3</sup> ]	1290
massa fast mark per yta	[kg m <sup>-2</sup> ]	580.5

## Katjonbyteskapacitet och Basmättnadsgrad

Data för Katjonbyteskapacitet (CEC) finns tillgänglig från en rad olika källor men visar en stor rumslig spridning.

Tabell 7: Katjonbyteskapacitet (CEC), basmättnadsgrad (BM) och fördelning av utbyteskomplex i marken från markprover inom eller nära avrinningsområdet.

	[enhet]	<sup>&amp;1</sup> Markinfo	<sup>&amp;2</sup> Gustafsson	SLU <sup>&amp;3a</sup>	SLU <sup>&amp;3b</sup>	SLU <sup>&amp;3c</sup>	MAGIC <sup>&amp;4</sup>
CEC	[meq kg <sup>-1</sup> ]	22 ±21	≥ 8	160±140	93±115	19±10	5
BM	[%]	6.8 ±12	-	6.1 ±5	10±15	14±10	16
Ca <sup>2+</sup>	[meq kg <sup>-1</sup> ]	0.63±2.7	3.0±1.4	5.4±2.5	0.65±0.16	0.62±0.40	0.67
Mg <sup>2+</sup>	[meq kg <sup>-1</sup> ]	0.13±1.1	0.47±0.14	0.50±0.10	0.16±0.05	0.19±0.13	0.09
Na <sup>+</sup>	[meq kg <sup>-1</sup> ]	0.25±0.14	0.17±0.94	0.15±0.09	0.15±0.13	0.02±0.04	0.01
K <sup>+</sup>	[meq kg <sup>-1</sup> ]	0.28 ±0.27	0.19±0.16	0.34 ±0.28	0.05±0.05	1.1±1.2	0.03
Al <sup>3+</sup>	[meq kg <sup>-1</sup> ]	1.0±2.2	3.9±5.6	52±0.6	1.1±1.4	6.0±1.1	4.2

<sup>&1</sup> Median värden från 17 prover från BC horisonten ifrån trakterna 2629 och 2632 2633 och 2634.

<sup>&2</sup> Medelvärde av tre B-horisonter (Gustafsson et al., 2000).

<sup>&3a,b,c</sup> Mätvärden från B-horisonten i järnpodsolar inom Krycklans avrinningsområde (mätvärden från 1993, 1994 och 1995). 3b Humuspodsol och 3a samt 3c Järnpodsol.

<sup>&4</sup> Värden för BM och fördelning av utbyteskomplex beräknades för referensåret 2003 med MAGIC utifrån ett CEC av 5 meq kg<sup>-1</sup> och en basmättnadsgrad av 24 % år 1846.

Hela buffringsförmågan genom katjonbyte som maximalt kan frisättas per yta [meq m<sup>-2</sup>] under perioden 1846-2003 kan beräknas genom att multiplicera basmättnadsgrad år 1846, Katjonbyteskapaciteten (CEC) och en mängd fast mark:

$$BM / 100 * CEC * \text{vikt fast mark per yta} = 16 / 100 * 5 * 590 = 472 \text{ meq m}^{-2}$$

Denna buffringsförmåga är lika stor som den mängd syra (ANC) som tillförs mellan 1846-1903 i Depositionsscenario A eller den mängd som tillförs i samma scenario mellan 1967-1971 då depositionen var som högst. Detta visar att antagen tillförsel av baskatjoner via vittring och deposition har stor betydelse för skattningen av BM i modern tid.

## Mark- och Ytvattenkemiska parametrar

De kemiska jämvikter som styr både pH, bindingsformen av aluminium och dess löslighet har en stor betydelse för de modellerade pH värdena både i mark- och ytvatten. Värden för dessa

parametrar är väl kända. I denna studie valde jag att använda en syra-bas modell enligt (Hruska et al., 2003) samt en aluminum specieringsmodell enligt Driscoll et al. (1994). Eftersom den senare modellen baseras på andra syra-bas egenskaper än den som används för bedömningen av försurningen var det nödvändigt att omkalibrera jämviktskonstanterna som styr aluminiumbinding till organiska syror. Alla ekvationer samt en jämförelse av de två olika metoderna redovisas i Annexet.

Under modelleringens gång visade det sig att dessa konstanter i stor utsträckning påverkar det modellerat pH i ytvatten, vilket diskuteras längre ner.

### Tillgänglig information via IVL:s hemsida:

På IVL:s hemsidan finns det informationer om ett fåtal parametrar. I nedanstående tabell (Tabell 8) redovisas den tillgängliga informationen för ett av de två områden (site 7) för året 2003.

*Tabell 8: Ytvattenkemiska parametrar för site 7 från IVL's hemsida.*

[ ]	[mg L <sup>-1</sup> ]						[m]
pH	SO4*	Cl	Ca	Mg	DOC	Q	
4.9	1.6	0.8	1.7	0.7	20.6	0.27	

Modellberäknade värden för kalibreringsåret 2003

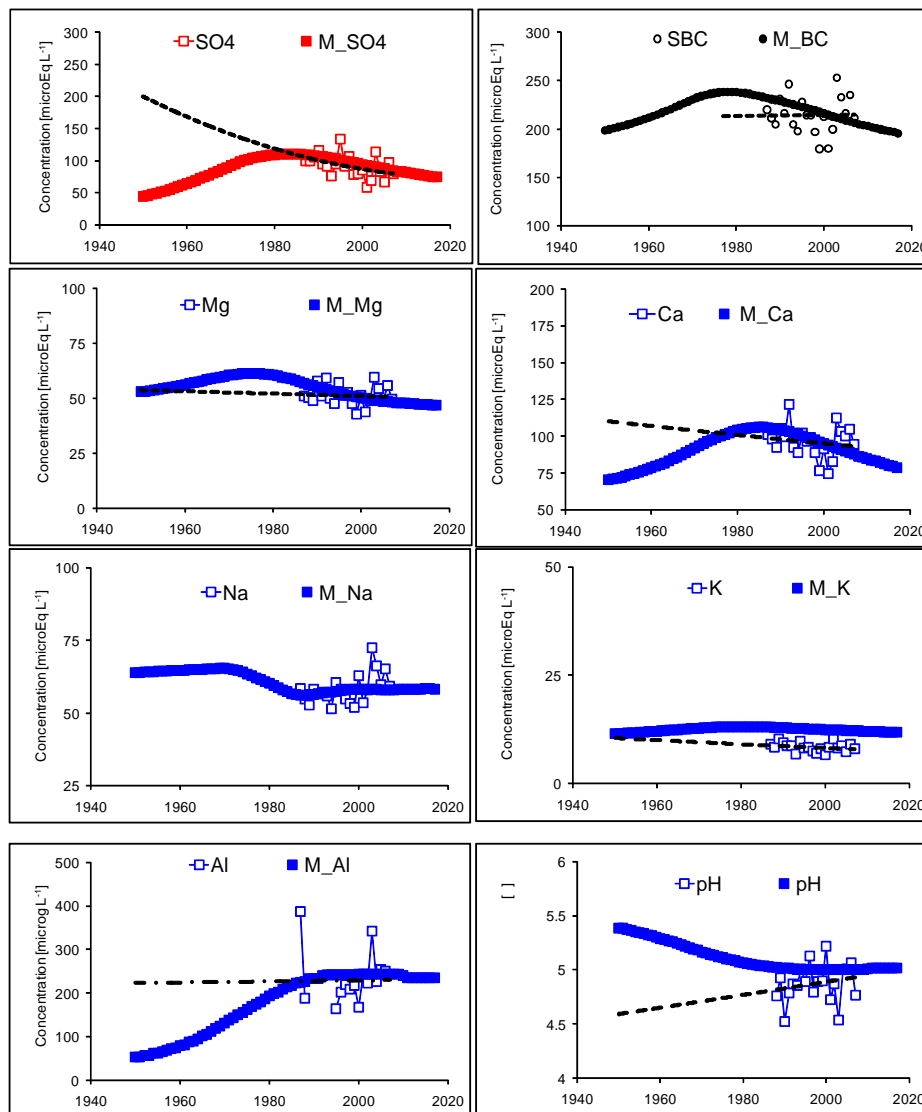
Alla andra värden kan hittas på följande länk på IVLs hemsida:

[http://www3.ivl.se/affar/grundl\\_miljos/Proj/magic/sammanfattning.asp](http://www3.ivl.se/affar/grundl_miljos/Proj/magic/sammanfattning.asp).



## Parametrisering av MAGIC

Baserat på ovanstående indata utfördes ett större antal MAGIC körningar. Ett stort antal körningar behövdes för att testa sig fram till rimliga antaganden som kunde användas för att kalibrera modellen och simulera de uppmätta värdena. I alla diagram visas de flödesnormaliserade årsmedelvärden för perioden 1987-2007. De slutgiltiga parametrar som användes framgår av tabeller i texten. I Figur 6 redovisas beräknade koncentrationer av olika ämnen som funktion av tid tillsammans med de uppmätta värdena.



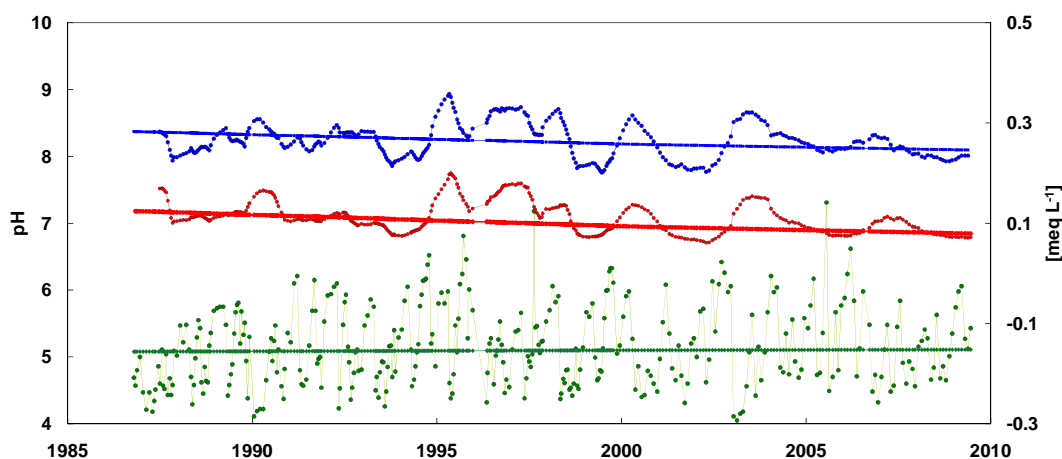
*Figur 6: Jämförelse mellan modellerade referensvärden för sulfat, magnesium, natrium, aluminium, summan av baskatjoner, kalcium, kalium och pH och de flödesviktade uppmätta halterna under perioden 1987-2006 för site 7. Förutom aluminium [ $\text{microg L}^{-1}$ ] och pH är värdena presenterade som jonkoncentrationer [ $\text{microeq L}^{-1}$ ]. De streckade linjerna är olika matematiska anpassningar av jonkoncentrationer över tiden.*

Denna körning kallas i fortsättning referenskörning. I Tabell 9 jämförs de här modellerade värdena med de som IVL har gjort.

**Tabell 9: Jämförelse mellan modellerade värden för några utvalda kemiska parametrar från MAGIC parametrisering från SLU (denna rapport) och IVL.**

	[mg L <sup>-1</sup> ]				[meq L <sup>-1</sup> ]				
	SO <sub>4</sub> *	SO <sub>4</sub> *	Ca	Ca	ANC	ANC	d pH	d pH	pH
	SLU	IVL	SLU	IVL	SLU	IVL	SLU	IVL	SLU
1860	0.1	0.2	1.1	1.2	147	135	0.0	0	5.5
1990	1.7	1.5	2.1	1.7	97	96	-0.5	-0.5	5.0
2000	1.5	1.6	1.9	1.8	95	93	-0.5	-0.5	5.0
2010	1.3	1.5	1.7	1.7	96	94	-0.5	-0.5	5.0
2020	1.1	1.4	1.5	1.7	98	94	-0.5	-0.5	5.0

Vattenkemiska data från IVM kan plottas som funktion av tid för att studera trenden för olika parametrar.



**Figur 7: Löpande medelvärden i bäckvatten ( $n=12$ ) över året under perioden 1987-2007 från IVM mätserie i Svartbergets försöksområde (site 7) för parametrar  $SO_4$  (röd), summan av baskatjoner (blå) [meq L<sup>-1</sup>] och  $H^+$  (grön) [microeq L<sup>-1</sup>]. Linjerna ger Theils slope över perioden 1987-2009.**

Trendanalysen av uppmätta data visar att summan av baskatjoner (BC) minskar 1.6 microeq L<sup>-1</sup> och SO<sub>4</sub> sjunker med 2.0 microeq L<sup>-1</sup> per år under perioden 1987-2009. Tidsserien visar också att BC och SO<sub>4</sub> samvarierar vilket tyder på en bra buffringsförmåga i marken under denna observationsperiod. Stora skillnader mellan modellerad och uppmätta halter återstår bara för nitrat-kväve (N-NO<sub>3</sub>).

**Tabell 10 : Uppmätt och modellerad urlakning av olika ämnen [meq m<sup>-2</sup>] under perioden 1987-2006 simulerad med MAGIC samt simulerad årlig medelurlakning [meq m<sup>-2</sup> år<sup>-1</sup>].**

	Uppmätt [meq m <sup>-2</sup> ]	Model [meq m <sup>-2</sup> ]	Medel [meq m <sup>-2</sup> år <sup>-1</sup> ]
Ca	611	590	29
Mg	326	312	16
Na	371	345	17
K	53	75	4
N- NH <sub>4</sub>	7	7	0
S-SO <sub>4</sub>	575	591	30
Cl	128	130	7
N-NO <sub>3</sub>	4	33	2

## Diskussion av osäkerheter och variation i indata

Det finns flera parametrar som är osäkra på grund av den stora naturliga variationen. Exempel på detta är effekter på urlakningen av torra och våta år som berör valet av referensår och möjliga källor av svavel från sulfidmineral under högsta kustlinjen och som oxideras pga. den pågående landhöjningen.

De osäkerheter som behandlas är depositionen, svavelbalansen i varierade landskap, jämviktsberäkningar i yt- och markvatten av aluminiums löslighet samt modell för att beräkna organiska syror och deras förmåga att binda aluminium.

### Kortfattad analys av olika simuleringar

Av de i Tabell 1 presenterade parametrarna varierades ett antal för att studera effekten på simuleringarna och därmed försurningspåverkan. De viktigaste parametrarna är katjonbyteskapacitet (CEC), deposition, vittringshastighet och sulfatbindningskapacitet. För att testa känsligheten av MAGIC valdes följande fem kombinationer av parametrar (S1-S5).

*Tabell 11: Beskrivning av de fem (S1-S5) olika simuleringar som gjordes. Kolonnen "referens" markerar antaganden i referenskörning medan kolonnen "variation" beskriver vilka förändringar genomfördes.*

	Referens	Variation
S1 Katjonbyteskapacitet (CEC)	5	15
S2 Depositionsscenario	A	B
S3 Vittringshastighet W	100%	50%
S4 Vittringsåterkoppling med pH	100%	W ~ pH <sup>0.4</sup>
S5 Sulfatbindningskapacitet samt högre depositionsscenario	5	15
	A	B

#### Variation av katjonbyteskapacitet (S1)

En ökning av kationbyteskapaciteten med en faktor 3 (S1 i Tabell 11) påverkar mest de svagast bundna katjonerna natrium och kalium medan sulfatdesorptionen är opåverkad. Om förrådet antas vara stort töms den svagast bundna jonen natrium mer jämfört med de mer hårt bundna katjonerna. Detta medför ökade koncentrationer av kalcium, magnesium och kalium samt resulterar i en lägre förändring av pH. I detta scenario (S1) är  $\Delta$  pH 0.4 och  $\Delta$  ANC 40 microeq L<sup>-1</sup> (Tabell 20). Förändringen i ANC ( $\Delta$  ANC i Tabell 9) i referenskörning var 40 microeq L<sup>-1</sup> i IVL:s och 50 microeq L<sup>-1</sup> i SLU:s simulering och  $\Delta$  pH låg vid 0.5 enheter. En förändrad kationbyteskapacitet påverkar i hög grad hur basmättnadsgraden ändras över tiden och påverkar försurningspåverkan.

#### Variation av depositionen (S2)

En högre deposition (S2 i Tabell 11) har stora konsekvenser för alla parametrar. Förutom uppskattningar av magnesium och natriumflöden som ligger nära de uppmätta värdena avvika alla andra simulerade värden. Den förhöjda depositionen av sulfat medför en drastisk ändring

av kalcium och aluminium koncentrationerna samt att pH sjunker påtagligt. Simuleringen visar att antaganden för deposition i stor utsträckning påverkar urvalet av parametrar som måste användas för att simulera de uppmätta värdena med MAGIC modellen.

### **Variation av vittringshastighet (S3)**

En systematisk underskattning av vittringshastigheten med 50% (S3 i Tabell 11) påverkar i ännu högre grad koncentrationerna av alla baskatjoner, aluminium och pH. Eftersom en minskad vittring innebär lägre historiskt pH leder det även till lägre delta pH ( $\Delta$  pH). Man kan anta att även ett nersatt växtupptag kan ge en god överensstämmelse mellan simulerade och uppmätta värden fast med mycket lägre vittringshastighet.

### **Variation av vittringsåterkoppling med pH (S4)**

Det är känt att vittringshastigheter påverkas av pH (Schott et al., 1981; Drever and Clow, 1995 etc.). Mineraler som hornblände, fältspat och plagioklas, som står för en stor andel av vittringen i norra Sverige, har vittringshastigheter som ökar icke linjeärt med sjunkande pH. Eftersom MAGIC tillåter denna återkoppling så användes ett rimligt samband mellan pH och vittringshastighet ( $W \sim \text{pH}^{0.4}$ ) för att testa den kvantitativa effekten av detta faktum (S4 i Tabell 11). Inte helt oväntad leder förändringen till ett ökat ANC, högre halter av baskatjoner och ett lägre delta pH. Återhämtningen sker snabbare och pH höjs, vilket medför sjunkande halter av aluminium. Eftersom pH i marken i denna simulering ligger runt 6 så blir extratillskotten av ANC högst 15 microeq L<sup>-1</sup>. Detta betyder dock mer än 30% av hela den simulerade  $\Delta$  ANC i referenskörningen ( $\Delta$  ANC = 50 microeq L<sup>-1</sup> i Tabell 9) och måste därför anses som högst relevant.

### **Variation av sulfatbindningskapacitet samt högre deposition (S5)**

Högre deposition i kombination med en högre sulfatbindningskapacitet (S5 i Tabell 11) ger intrycket att även ett sådant scenario skulle kunna anpassas med MAGIC om man så ville. Detta skulle kunna göras genom att höja svaveladsorptionskapaciteten, sänka vittringshastigheten eller genom att höja katjonbyteskapaciteten. Det är följaktligen svårt att bedöma tillförlitligheten av de anpassade parametrarna utifrån en jämförelse med bara ytvattendata och markkemisk information krävs.

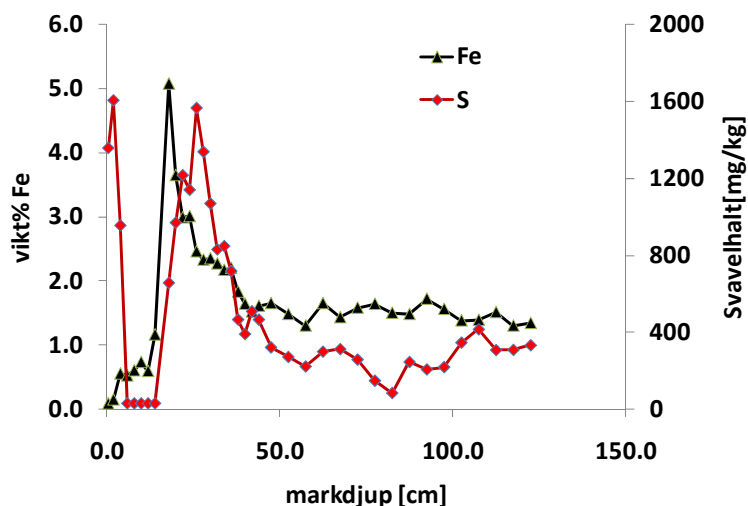
Eftersom svaveladsorptionen bedömdes som den viktigaste faktorn studerades detta vidare.

## **Sulfatfastläggning och massbalanser för sulfat**

### **Sulfatadsorption**

I Figur 8 visas mängden svavel som förmodligen har fastlagts i en Podsol inom avrinningsområdet. Mängden svavel som fastlagdes i B-horisonten i ett ca. 20 cm tjockt skikt mostvarar ungefär 20 eq m<sup>-2</sup>. Detta värde är mer än tre gånger högre än värdet för svaveladsorptionskapaciteten som användes i MAGIC körningar (4.5 meq kg<sup>-1</sup> \* 1290 kg m<sup>-2</sup> = 5.8 eq m<sup>-2</sup>). I en studie av Gustafsson et al. (2000) bestämdes den nuvarande mängden svavel som fastlagdes i en järnpodsol inom samma avrinningsområde till mellan 15-17 mMol kg<sup>-1</sup> i B-horisonten samt en adsorptionskapacitet av runt 50 mMol kg<sup>-1</sup>. Omräknad till samma enheter och med samma marktjocklek betyder det att runt 3 eq m<sup>-2</sup> svavel har fastlagts i

marken och att marken har en bindningskapacitet av minst  $10 \text{ eq m}^{-2}$  svavel. Denna mängd motsvarar ungefär hela mängden svavel som deponerats i scenario A mellan 1846 till 2009. Relaterad till en bakgrundsdeposition av svavel av runt  $10 \text{ meq m}^{-2}$  per år (1846) så skulle det behövas 1000 år för att ackumulera så mycket svavel i marken eller 2000 år om man utgår ifrån mätvärdena i Figur 8.



*Figur 8: Redovisning av halten järn och svavel som funktion av djup i en järnpodsol ifrån avrinningsområdet.*

En liknande jämförelseskulle man kunna göra för en humuspodsolprofil i området.

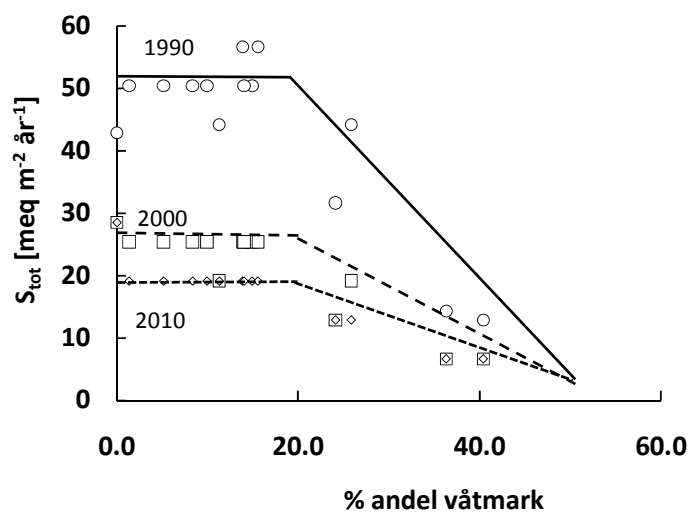
Av resultaten framgår tydlig att en betydande mängd svavel kan fastläggas i podsoler. Om MAGIC ska användas för att bedöma försurningen i områden där podsoler förekommer kan man inte bortse från sulfatadsorptionen. Resultaten visar även att en historisk ackumulering av naturligt sulfat inte kan försummas.

### **Svaveldeposition i landskap med varierande andel myrmark**

Depositionen av svavel kan skilja sig i olika landskap eftersom både våt- och torr deposition kan påverkas av växter.

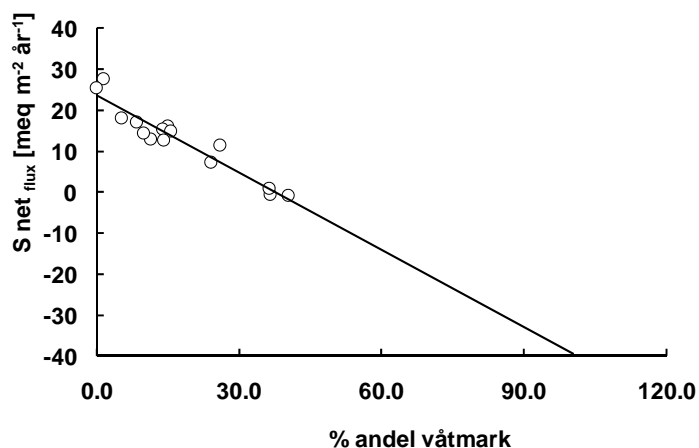
Depositionsdata som lades ut på IVLs hemsida kan plottas som funktion av andel myrmark. Figur 9 visar vilka indata som användes för svaveldeposition av IVL.

Depositionen av svavel är mycket hög jämfört med de uppmätta värdena.



Figur 9: Plot av depositionsvärden som IVL använde för de olika delavrinningsområden i Krycklan som funktion av andel våtmark för åren 1990, 2000 och 2010.

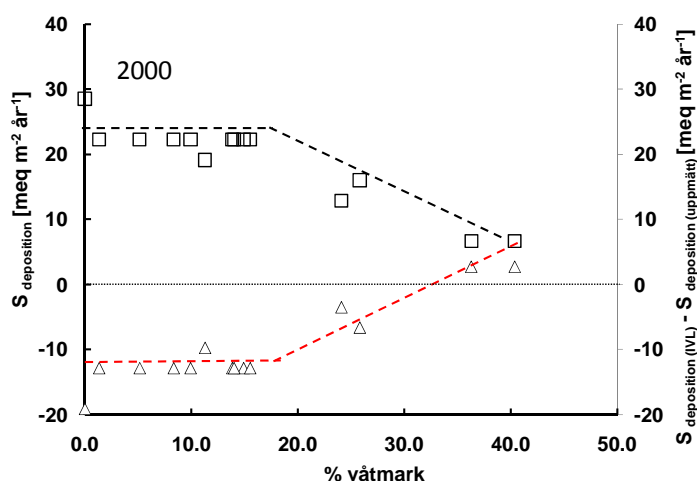
Antagandet för svaveldepositionen under perioden 2000-2010 är ca. två gånger högre än de uppmätta värdena för perioden 2003-2006. Det framgår även en tydlig minskad svaveldeposition med andel myrmark i IVLs modellering. Skogsmark har en högre deposition på grund högre torrdeposition och det kan tänkas att depositionen minskar med andelen våtmark. Denna minskning är dock antagligen mycket mindre i verkligheten än vad som antas i IVLs simulering. Orsaken till sambandet mellan svaveldeposition och andel våtmark är antagligen att den uppmätta svavelexporten från avrinningsområdet minskar med ökad andel våtmark pga. ökad fastläggning av svavel i våtmarker. Sambanden redovisas nedanför (Figur 10).



Figur 10: Netto flöde (deposition-export = inflöde - utflöde) av svavel som funktion av andelen våtmark i Krycklan området.

Data från tidsperioden 2003-2006 visar att inget svavel läcker ut från områden där våtmarksandelen är större än 40% av avrinningsområdet. Även vid mycket lägre andel våtmark finns det en tydlig tendens till minskat läckage av svavel.

Om man jämför svaveldeposition som antogs av IVL för år 2000-2010 med de faktiskt uppmätta värdena för svaveldepositionen under perioden 2003-2006 visar det sig att skillnaden (i Figur 11 redovisat som ett negativt värde) motsvarar ungefär  $13 \text{ meq m}^{-2} \text{ år}^{-1}$  i skogsområden och minskar ner till  $0 \text{ meq m}^{-2} \text{ år}^{-1}$  i områden med runt 40% våtmarker (röda linjen i Figur 11). Detta tillskott är nästan lika stor som det beräknade netto-flödet (utflöde-inflöde) av svavel i Figur 10.

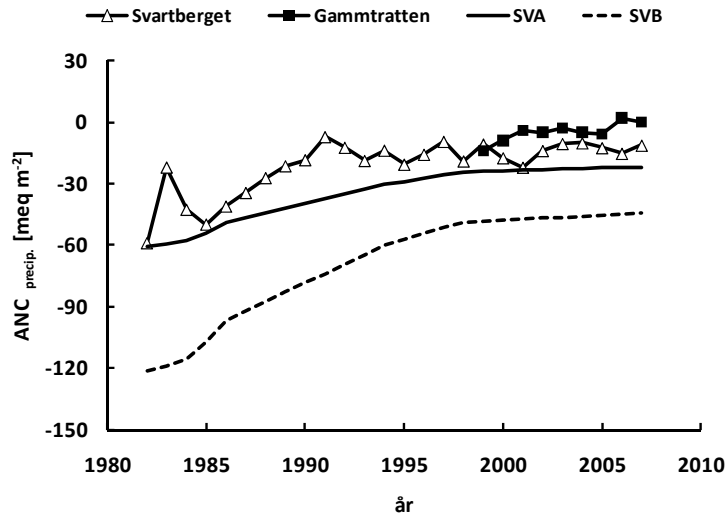


**Figur 11:** Deposition av svavel som funktion av andel våtmark för år 2000 (samma värden som visas i Figur 10) samt skillnad av svavel i deponitionen som lagts till för att balansera svavel flödena i de olika områdena [ $\text{meq m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ ].

Förmodligen är svaveldepositionen i IVL's MAGIC körningar för höga. Detta kan möjligen förklara den modellerade försurningen av upp till 1.5 pH enheter i rena skogsområden (site 4) som diskuteras längre ner.

En extrapolering av sambandet i Figur 10 till områden med 100% våtmarker tyder på en fastläggningskapacitet av  $40 \text{ meq m}^{-2}$  per år. Detta betyder att nästan allt svavel som deponerades under 1990 skulle kunna ha lagts fast i ren myrmark årligen och att den nuvarande deponitionen bara motsvarar 25% av fastläggningskapaciteten. Om man antar att liknande processer sker i den bäcknära zonen och att de representerar runt 5% av avrinningsområdet så får man en möjlig fastläggning av runt  $2 \text{ meq m}^{-2}$  vilket motsvarar runt 25% av den nuvarande deponitionen.

Nedan redovisas även hur den uppmätta deponitionen i site 7 ligger jämfört med de antaganden som görs för deponitionen i scenario A och B (Figur 12). Ur diagrammet framgår att den uppmätta ANC i deponitionen ligger systematiskt över den simulerade deponitionen förutom för första året då mätningarna påbörjades (1987). Den genomsnittliga skillnaden i ANC i deponitionen under perioden 1987-2006 var  $13 \text{ meq m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ . Under de nu rådande klimatförhållanden (Tabell 2) betyder detta en skillnad på  $43 \text{ microeq L}^{-1}$  i ANC i ytvatten vilket är till och med större än hela  $\Delta \text{ANC}$  som simulerades.



Figur 12: Tidsserie av uppmätt ANC i depositionen i site 7, uppmätt ANC i Gammtratten IM område, scenario A samt scenario B under perioden 1980-2010.

Även den uppmätta depositionen i IM området Gammtratten som ligger i närheten av site 7 är betydligt lägre än vad som antogs som deposition i denna rapport.

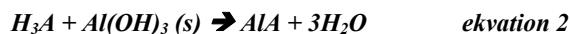
En sista anmärkning gäller mängden svavel som IVL antar deponeras i de två delavrinningsområdena till site 7. Mängden svavel som deponeras i avrinningsområden 2 och 4 som utgör 19 ha respektive 31 ha av den totala arean på 50 ha. Korrigerar man för deras bidrag till totalytan så borde det ha deponerats  $31.4 \text{ kg ha}^{-1}$  icke marin svavel 1990. Samtidigt använder IVL  $50.5 \text{ kg ha}^{-1}$  icke marin svavel för hela avrinningsområde (site 7 i Tabell 16). Det är oklart vart detta extratillskott av svavel på  $18.9 \text{ kg ha}^{-1}$  kommer ifrån.

## Modellering av den försurande effekt av organiska anjoner samt närvaro av gibbsit

Både buffringsförmåga och sulfathalter i markvatten kan modelleras med de antaganden och parametrar som presenterades. Det sista steget i anpassningen av de simulerade värden med uppmätta värden ligger i att skatta mängden aluminium som löses upp av de organiska syrorna i jämvikt med gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s})$ ). De organiska syrorna som tillförs i den nedersta boxen (Figur 2) kommer till i protonerad form. När de frigör protoner så sjunker pH. Detta är organiska syrornas bidrag till naturlig försurning av de organiska anjoner:



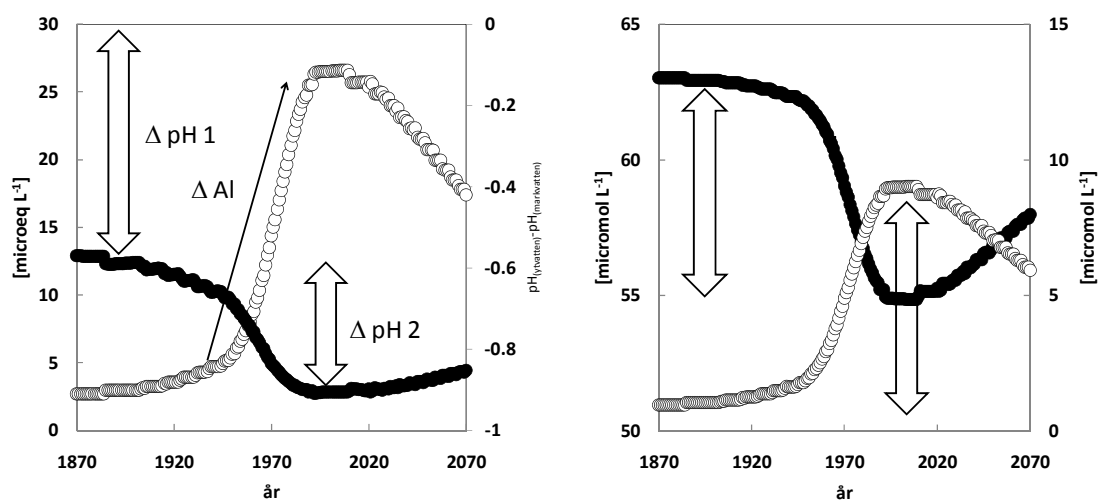
Eftersom aluminiums löslighet är låg vid pH högre än 5 måste hänsyn tas även till komplexbindning av aluminium till de organiska syrorna, som kan håller aluminium i lösning även vid högre pH. Detta sker enligt följande nettoreaktion:





Denna reaktion påverkar även pH eftersom protonerna används för att lösa upp gibbsit istället för att skapa fria protoner. Vid en anpassning med MAGIC modellen till uppmätta värden är man dock tvungen att justera båda konstanterna som definierar aluminiums löslighet samt aluminiums förmåga att binda till de organiska syror. I verkligheten och per definition varierar konstanter inte och därför måste de anses som variabler som inte är riktiga jämviktskonstanter. För att erhålla en bra anpassning av både pH och aluminium måste man vrida på konstanterna tills de ger orimliga värden jämfört med thermodynamiska jämviktskonstanter. I annexet redovisas en jämförelse mellan hur aluminiums löslighet varierar med rimliga antaganden på konstanterna jämfört med de värden som måste användas för att få en någorlunda bra anpassning till uppmätta värden (Figur 22 i annex).

ANC som generas i markboxen överförs till ytvatten (Figur 2). Vattnet i marken har ett annat pH än ytvattnet på grund av olika jämvikter som jonbyte, kolsyratryck, gibbsitlöslighet och närvaro av organiska syror. När vattnet når bäcken så förblir ANC densamma men pH ändras om kolsyratrycket ändras, organiska syror tillförs eller gibbsit upplöses. I Figur 13 redovisas skillnader i pH mellan ytvatten och markvatten. Under perioden där ingen sur deposition förekommer kan denna skillnad ( $\Delta \text{pH } 1 = 0.5$  i Figur 13 till vänster) förklaras av tillskott av organiska syror. När depositionen ökar så tillförs aluminium ( $\Delta \text{Al}$  i Figur 13 till vänster) till bäcken från en källa i bäcken som har en försurande effekt. Detta leder till en extra försurning av 0.3 pH enheter ( $\Delta \text{pH } 2 = 0.3$  i Figur 13 till vänster). Denna tillförsel av aluminium motsvarar runt 25  $\mu\text{eq L}^{-1}$  vilket måste jämföras med en  $\Delta \text{ANC}$  av 40  $\mu\text{eq L}^{-1}$  under hela perioden. I Figur 13 till höger visas hur koncentration av de fria organiska anjonerna ( $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$ ,  $\text{A}^{3-}$ ) ändras under tiden samt att andel organiskt bundet aluminium ökar. Skillnaderna i respektive koncentration är lika stora (pilarna i Figur 13 till höger). Uppgången av aluminium genom upplösning av gibbsit i ytvattenbox (Figur 2) är kopplad till pH ändringen. Denna försurande effekt härrör dock från bäcken och inte ifrån marken.

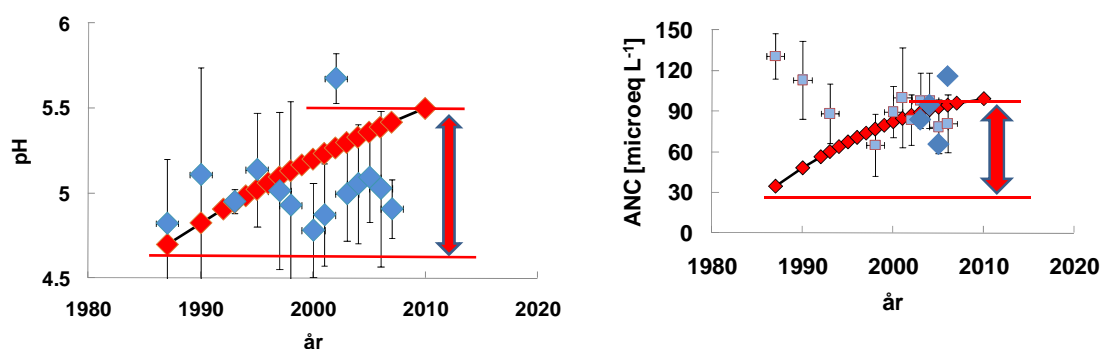


**Figur 13:** Skillnaden i mark- och ytvatten (O) pH (skala till höger i diagram till vänster) samt tillskott av aluminium och förändring av (●) ANC [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ] som funktion av tid (skala till vänster i diagram till vänster) och sjunkande koncentration fria organiska (●) syror ( $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$ ,  $\text{A}^{3-}$ ) samt ökande andel organisk syra (O) som komplexbinder aluminium (AAI) i [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ] till höger.

Aluminium som tillförs till bäcken måste komma från förrådet i marken eftersom förrådet av gibbsit i bäcken är mycket begränsat. Likaså måste pH ändringar ske i markvattenboxen.

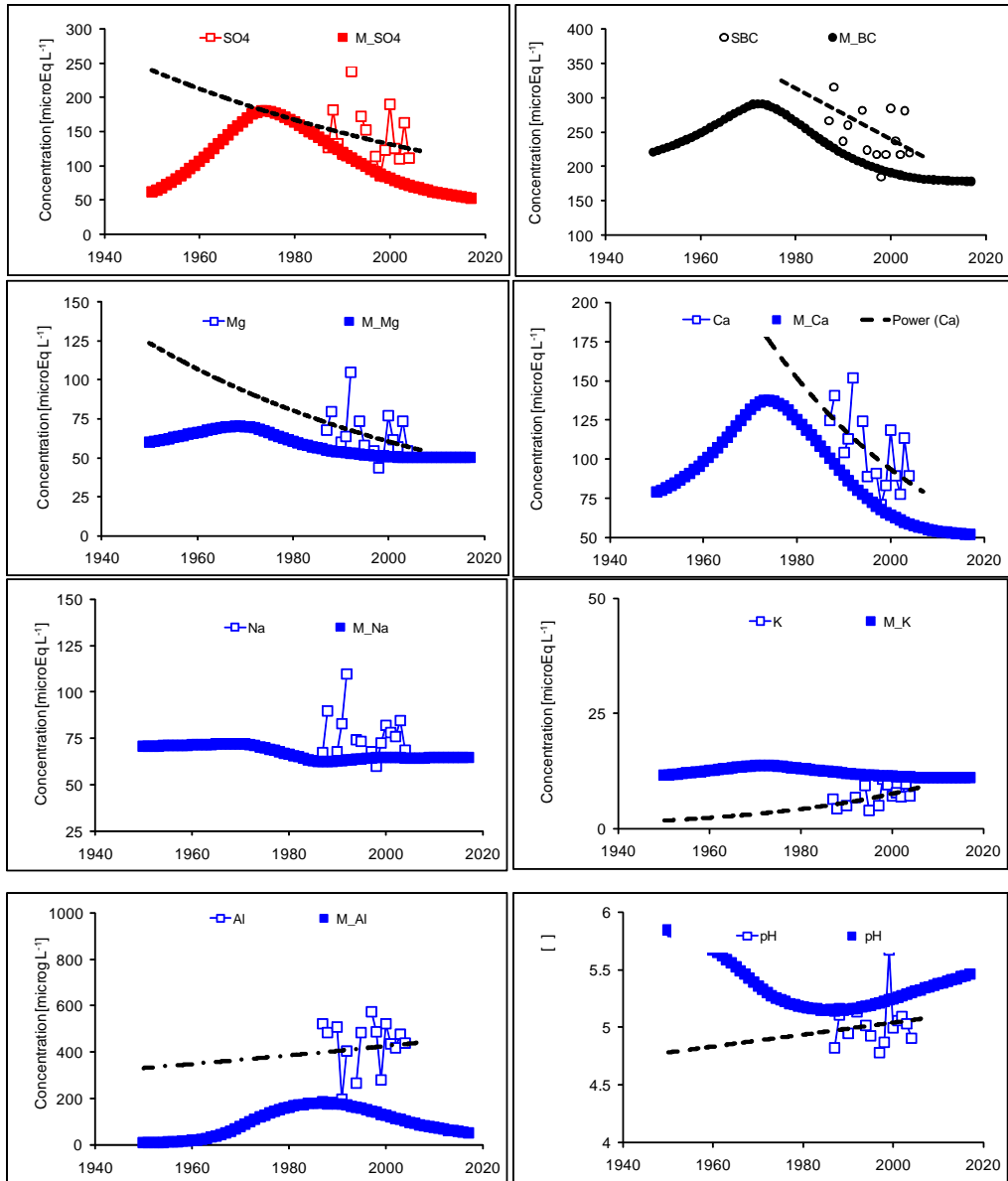
## Jämförelse av den uppmätta vattenkemin i ett skogsområde med IVLs simuleringar

I ett av avrinningsområden som är klassat som ett rent skogsdominerat område och som ingick i IVLs körningar (site 2 i Figur 3) finns det mätvärden för en länge tidsperiod som kan jämföras med IVLs MAGIC simuleringar. IVL's MAGIC simuleringar tyder på en påtaglig ökning i pH av runt 0.8 pH enheter under perioden 1987-2003, medan de uppmätta pH värdena inte visar någon trend. För ANC fanns det bara ett fåtal mätningar gjorda innan 1990, vilka var utförda under sommaren. Därför redovisa vi medianvärdena för perioden juni till september för alla åren samt IVL's flödesbaserade värden under perioden 2003-2006. De uppmätta värdena visar snarare en oförändrad eller sjunkande ANC jämfört med den ökningen som IVL tar fram med MAGIC.



*Figur 14: Jämförelse mellan uppmätt pH vid site 2 och modellerade pH från IVL (vänster) samt uppmätt ANC och modellerade ANC från IVL (höger) [microeq L<sup>-1</sup>]. Pilarna anger den modellerade förändring i pH och ANC under perioden 1987-2010.*

Utifrån dessa observationer gjordes ett försök att simulera de observerade trenderna även i site 2 utifrån depositionsscenario A. Följande variabler ändrades: Organiska syroras koncentration 44 (68), CEC 3 (5) meq kg<sup>-1</sup>, Svaveladsorptionskapacitet 1 (5) meq kg<sup>-1</sup>, Svaveladsorptionsfaktorn 100 (300) meq kg<sup>-1</sup>. Som jämförelse redovisas även värden som användes för det andra området (site 7) inom parentes. Modellen beskriver nedgången i kalcium och lyckas fånga övriga trender även om det inte är optimalt (Figur 15).



Figur 15: Plot av modellerade samt uppmätta värden för site 2.

## Analys av variation av sulfatdeposition i MAGIC bibliotek

I föregående kapitel visades att sulfatdeposition hade antagligen varierats som funktion av andel våtmarker vid IVL's simuleringar av vattendragen inom Krycklans avrinningsområdet. En mera utförlig analys av detta fenomen kan göras genom att studera depositionsdata och sulfatflöden i både det gamla (1997) och det nya MAGIC biblioteket (2005) för sjöar som laddades ner i början av februari 2010 från IVLs hemsida. För den förstnämnda föreligger klimatdata och simulerade koncentrationer av sulfat under tiden. Sulfatdeposition som användes för denna simulering var dock ej offentligt tillgänglig. Denna kan dock räknas fram under antagandet att ingen retention av sulfat förekommer ( $S_{\text{fastläggning}} = 0$ ) enligt ekvation (4-6):

$$S_{\text{export}}(t) = S_{\text{deposition}}(t) - S_{\text{fastläggning}}(t) \quad \text{ekvation 4}$$

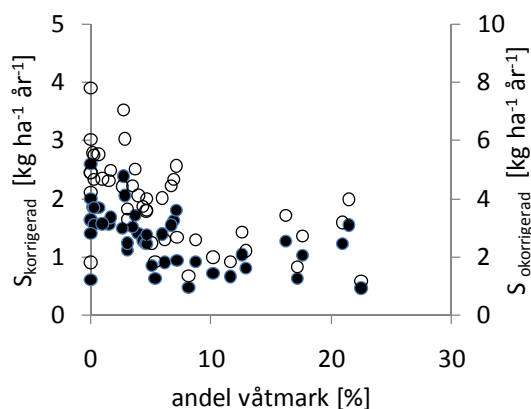
$$S_{\text{deposition}}(t) = N(t) \times [\text{SO}_4]_{\text{nederbörd}} \quad \text{ekvation 5}$$

$$S_{\text{export}}(t) = Q(t) \times [\text{SO}_4]_{\text{ytvatten}} \quad \text{ekvation 6}$$

Mängden svavel som deponeras på ett område styrs även av torrdeposition och mängden nederbörd. För våtmarker kan man anta att torrdepositionen är mycket lägre. Enligt Match modellen kan den totala depositionen av sulfat i skog vara tre gånger högre än i öppet fält. Om man antar att depositionen bara styrs av grad av beskogning och även antar att deposition på öppen mark liknar den som observeras i myrmarker så kan den totala depositionen inom ett område beskrivas som:

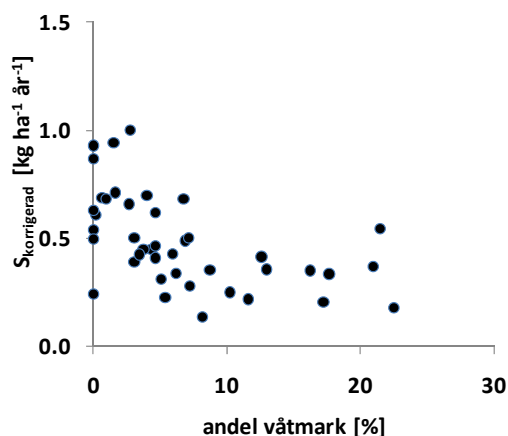
$$S_{\text{total}}(t) = S_{\text{deposition}}(t) \times a + 3 \times S_{\text{deposition}}(t)(1 - a) \quad \text{ekvation 7}$$

Om andel våtmark ( $a$ ) i avrinningsområdet är känd kan de beräknade depositionsvärdena korrigeras för andelen våtmarker. Efter denna korrektion bör inga samband kunna hittas mellan andel våtmarker och depositionen som användes inom MAGIC simuleringar. I Figur 16 redovisas hur den beräknade depositionen  $S_{\text{deposition}}(t)$  varierar som funktion av andel våtmarker i 43 referenssjöar från länen Norrbotten, Västerbotten, Jämtland, Västernorrland, Östergötland, Dalarna och Värmland.



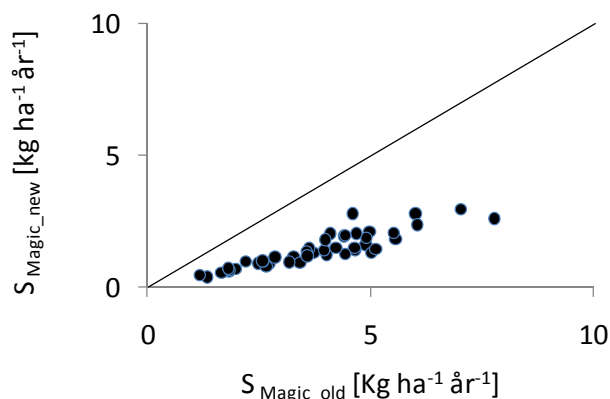
Figur 16: Beräknad korrigerad  $S\text{-SO}_4$  (svart) och Beräknad okorrigerad  $S\text{-SO}_4$  (vit) deposition [ $\text{kg ha}^{-1} \text{år}^{-1}$ ] som funktion av andel våtmarker i länen Norrbotten, Västerbotten, Jämtland, Västernorrland, Östergötland, Dalarna och Värmland från sjöar i det gamla MAGIC bibliotek för 2000.

Figur 17 visar samma information fast för det nya bibliotek



*Figur 17: Beräknad korrigerad S-SO<sub>4</sub> deposition [kg ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>] som funktion av andel våtmarker i länen Norrbotten, Västerbotten, Jämtland, Västernorrland, Östergötland, Dalarna och Värmland från det gamla MAGIC biblioteket för år 2000.*

Till sist så kan man även jämföra hur depositionsdata i det nya respektive gamla MAGIC bibliotek skiljer sig. I de flesta län föreligger rätt så enkla samband som tyder på att depositionen har korrigerats med en fast faktor när man övergick från ett bibliotek till det andra. Varför och hur det gick till förklarades inte !



*Figur 18: Jämförelse mellan depositionen som antogs i det gamla och det nya MAGIC biblioteket samt 1:1 linje för år 2000.*

Tyvärr finns inga andra depositionsdata offentligt tillgängliga innan 1990 där huvuddelen av depositionen förekom. Vi kan därför inte bedömma om den totala mängden sulfat i depositionen har minskats eller ökats i de två olika simuleringar. Skillnaderna i depositionen är så stora att jag antar att vittringshastigheterna eller baskatjonförråden måste ha varierats rätt så mycket för att kunna uppnå nästan samma  $\Delta$  pH och  $\Delta$  ANC i de två olika MAGIC biblioteken. Vilken av dessa modelleringar som är närmare sanningen kan jag inte bedöma.

## Slutsatser

Den processbaserade modellen MAGIC användes för att återskapa uppmätta mätvärden för en del vattenkemiska parametrar i två avrinningsområden i norra Sverige. Mina modellkörningar visar att det är möjligt att återskapa ungefär samma försurningsbedömning som IVL gjorde i ett av områdena. För att åstadkomma detta var jag dock tvungen att signifikant ändra indata:

- Använda en mycket surare deposition än den som uppmätts i området.
- Sätta katjonutbyteskapaciteten i underkant av den variationen som observerats.
- Bortse från att det modellerade nitratflödet från området är signifikant högre än de uppmätta värdena.
- Bortse från mätdata från området som tyder på försumbara eller små ändringar i pH under den simulerade tidsperioden.

En del indata som krävs för att kunna driva modellen finns idag tillgängliga men data är utsprida på olika ställen och de modifieringar som gjorts för modelleringen inom Bedömningsgrunder är inte kända. De största källorna till osäkerheten ligger i antaganden som berör ett urval av de markkemiska parametrarna, depositionsdata (svavel och torrdeposition av baskatjoner) och svavelfixering som sker i våtmarker, mineraljord eller den bäcknära zonen. De viktigaste faktorerna som har identifierats är:

- Depositionsdata från MATCH modellen kan överskatta svavel- och kvävenedfallet och leda till en för låg ANC i nederbörd.
- Stora variationer i indata för sulfatdepositionen i de olika MAGIC biblioteken mellan närliggande platser har påvisats.
- Bidragen av torrdeposition av baskatjoner har underskattats historiskt på en del ställen särskild under den perioden då partiklar från rökgasen inte togs bort med partikelfilter. Detta leder till en överskattning av försurningen eftersom vittringen då måste ökas i modellen för att kunna beskriva urlakningen av katjoner. En ökad vittring i MAGIC modellen leder till en överskattning av försurningsbedömningen.
- Steady-state antaganden med avseendet på sulfatflödet leder till en orimlig stor variation av depositionen mellan lokalerna inom avrinningsområdet. Våra resultat tyder på att denna variationen i själva verket beror på andelen våtmarker och dess kapacitet att binda sulfat.
- Den naturliga rumsliga variationen i en del parametrar så som basmättnadsgrad och katjonutbyteskapacitet bidrar signifikant till osäkerheten då mätdata endast omfattar ett fåtal punkter. Tillgång till sådan data behövs för att på ett adekvat sätt kunna simulera effekter i ytvatten.
- En underskattning av retention i marken av sulfat i nederbörden leder till en överskattning av försurningspåverkan.

- I modelleringen har man bortsett ifrån att högre vittringshastighet vid lägre pH i marken ger ett signifikant bidrag till buffringen och den kvantitativa betydelsen bör klarläggas. Försurningen överskattas signifikant om man bortser från denna viktiga process.
- Variabler som använts för att styra lösligheten av gibbsit i ytvatten samt de organiska syrornas aluminiumbindningsförmåga ligger långt ifrån de värden som kan anses vara rimliga.
- Aluminiummobilisering från den fasta fasen i bäcken är orimliga betraktat över längre tidsperioder. Aluminiummobilisering bör därför enbart frigöras från marken i MAGIC modellen. Den försurande effekten av aluminium i bäckar med hög halt av organiska syror måste förtydligas.

Utifrån denna analys föreslår vi att

1. Parametrar och bakgrundsdata som är nödvändiga för att upprepa MAGIC simuleringarna dokumenteras och görs allmänt tillgängliga i ett framtida MAGIC bibliotek.
2. Utvärdera hur rimliga de stora avvikelserna mellan MATCH depositionsdata och uppmätta data är.
3. Betydelsen av svavelfixering i våtmarker och den bäcknära zonen bör kvantifieras.
4. Antingen tar man fram olika kalibreringsfunktioner för att modifiera depositionen i avrinningsområden beroende på andel våtmark eller så använder man sig av den så kallade wetland option i MAGIC som tillåter svavelfixering som funktion av grundvattenstånd inom avrinningsområdet.
5. Parametrarna i MAGIC som styr lösligheten av gibbsit samt de organiska syrornas komplexbindning till aluminium bör inte variera.
6. Aluminium och DOC bör enbart tillföras från marken och inte direkt från ytvattnet.
7. Stora skillnader i andra kemiska parametrar mellan närliggande avrinningsområden måste kunna motiveras.

## Författarens tack

Författaren vill hjärtligt tacka följande personer för deras vetenskapliga stöd under studiens gång samt en rad excellenta kommentarer på tidigare versioner av denna rapport: Stefan Löfgren, Anders Wilander, Jens Fölster och Kevin Bishop.

## Referenser

Assessment of Air Quality and Related Values in Shenandoah National Park 2003. Appendix F: Description of the MAGIC Model and Application Methods Employed. Technical Report NPS/NERCHAL/NRTR-03/090 National Park Service. U.S. Department of the Interior. Downloaded 15092009 from [http://www.nps.gov/archive/shen/air\\_quality.htm](http://www.nps.gov/archive/shen/air_quality.htm).

Brakke, D.F., Henriksen, A. and Norton, S.A., 1990. A variable F-factor to explain changes in base cation concentrations as a function of strong acid deposition. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 24: pp. 146-149.

Buffam, I., Laudon, H., Temnerud, J., Morth, C.M. and Bishop, K., 2007. Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 112(G1).

Cory, N., Buffam, I., Laudon, H., Köhler, S. and Bishop, K., 2006. Landscape control of stream water aluminum in a boreal catchment during spring flood. *Environmental Science & Technology*, 40(11): 3494-3500.

Cosby, B.J., Wright, R.F. and Gjessing, E., 1995. An acidification model (MAGIC) with organic acids evaluated using whole-catchment manipulations in Norway. *Journal of Hydrology*, 170: 101-122.

Cosby B. J., Ferrier R. C., Jenkins A., and Wright R. F. (2001) Modelling the effects of acid deposition:refinements, adjustments and inclusion of nitrogen dynamics in the MAGIC model. *Hydrol. Earth. Sys. Sci.* 5, 499-517.

Drever, J.I. and Clow, D.W., 1995. Weathering rates in catchments. *Reviews in Mineralogy*, 31: 463-83.

Driscoll, C.T., Lehtinen, M.D. and Sullivan, T.J., 1994. Modeling the Acid-Base Chemistry Of Organic Solutes In Adirondack, New-York, Lakes. *Water Resources Research*, 30(2 ): 297-306.

Erlandsson, M., Bishop, K., Fölster, J., Guhren, M., Korsman, T., Kronnas, V. and Moldan, F., 2008. A comparison of MAGIC and paleolimnological predictions of preindustrial pH for 55 Swedish lakes. *Environmental Science & Technology*, 42( ): 43-48.

Forestry statistics 2005, Official Statistics of Sweden, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå 2005

Fölster, J., Rapp, L., Erlandsson, M., Wilander, A., Bishop, K., 2004. Beräkning av referensvärden för surhetstillståndet i sjöar. Intern publikation 2004:5, Institutionen för miljöanalys, SLU

Gustafsson, J.P., van Hees, P., Starr, M., Karlton, E. and Lundström, U., 2000. Partitioning of base cations and sulphate between solid and dissolved phases in three podzolised forest soils. *Geoderma*, 94(2-4): 311-333.

Henriksen, A., J. Kämäri, M. Posch, and A. Wilander. 1992. Critical loads of acidity: Nordic surface waters. *Ambio* 21:356–363.

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



Karltun, E., 1997. Modelling SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- surface complexation on variable charge minerals: I. H<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- exchange under different solution conditions. *European Journal of Soil Science*, 48 (3): 483-491.

Karltun, E., 1995. Sulphate adsorption on variable-charge minerals in podzolized soils in relation to sulphur deposition and soil acidity. PhD thesis, Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.

Martinson, L. 2004. Recovery from acidification - policy oriented dynamic modeling, Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering, Lund University, ISSN 1104-2877 ISBN 91-628-6016-X

Moldan, F., Kronnäs, V., Wilander, A., Karlton, E. and Cosby, B.J. Modelling acidification and recovery of Swedish lakes. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, Volume 4, Numbers 2-3 / June, 2004 DOI: 10.1023/B:WAFO.0000028351.14511.66

Mylona, S. (1996) Sulphur dioxide emissions in Europe 1880- 1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions, *Tellus*, Vol. 48 B, pp.662-689.

Naturvårdsverket, 2007. Status, potential och kvalitetskrav för sjöar, vattendrag, kustvatten och vatten i övergångszon, Stockholm.

Rapp, Lars (2001) Critical loads of acid deposition for surface water. Doctoral diss. Dept. of Environmental Assessment, SLU. *Acta Universitatis agriculturae Sueciae, Silvestria* vol. 207.

Schott, J., Berner, R.A. and Sjöberg, E.L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering--I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(11): 2123-2135.

Van der Salm, C., De Vries, W., Olsson, M. and Raulund-Rasmussen, K., 1999. Modelling impacts of atmospheric deposition, nutrient leaching and soil weathering on the sustainability of nine forest ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 109: 101-135.

## Annex:

### Variabler och konstanter för de utförda MAGIC körningar.

Tabell 12: Markkemiska parametrar

Parameter	[enhet]	Värde
Katjonbyteskapacitet	[meq kg <sup>-1</sup> ]	5
Basmättnadsgrad 1846	[%]	24
Log K <sub>Gapon</sub> Al-Ca byteskonstant <sup>&amp;</sup>	[-]	0.7
Log K <sub>Gapon</sub> Mg-Ca byteskonstant <sup>&amp;</sup>	[-]	0.6
Log K <sub>Gapon</sub> Na-Ca byteskonstant <sup>&amp;</sup>	[-]	0.35
Log K <sub>Gapon</sub> K-Ca byteskonstant <sup>&amp;</sup>	[-]	0.95
Svaveladsorptionskapacitet	[meq kg <sup>-1</sup> ]	4.5
Svaveladsorptionsfaktor	[meq kg <sup>-1</sup> ]	300
Löslighetskonstant för Gibbsit <sup>&amp;1</sup>		8.4
Lutningen av Gibbsits löslighet med avseende på pH		3
Organiska syrnas koncentration	[meq m <sup>-3</sup> ]	3.4
Volymandel av CO <sub>2</sub> i markgas	[%]	0.5
Markvattentemperatur	[°C]	2.5

<sup>&</sup> Dekadisk logaritm av värdet.

<sup>&1</sup> I modelleringen användes dock 7.27 i markvatten samt 6.27 i ytvatten för att kunna återskapa det uppmätta pH-värdet.

Tabell 13: Syrabaskaraktär av de organiska syrna samt Al bindningsförmåga

Laddningen av organiska syror	[meq mg <sup>-1</sup> ]	0.0034
Protolyskonstant pKa1 <sup>&amp;</sup>		3.04
Protolyskonstant pKa2 <sup>&amp;</sup>		4.51
Protolyskonstant pKa3 <sup>&amp;</sup>		6.46
Al-bindningskonstant pKaAlA <sup>&amp;</sup>		-12.6 <sup>&amp;1</sup>
Al-bindningskonstant pKaAlHA <sup>&amp;</sup>		-7.9 <sup>&amp;2</sup>

<sup>&</sup> Dekadisk logaritm av värdet.

<sup>&1</sup> I modelleringen användes dock -4.9 för att kunna återskapa det uppmätta pH-värdet.

<sup>&2</sup> I modelleringen användes dock -9.6 för att kunna återskapa det uppmätta pH-värdet.

Tabell 14: Ytvattenkemiska parametrar

Organiska syrnas koncentration	[meq m <sup>-3</sup> ]	68
Volymandel av CO <sub>2</sub> i luften	[%]	0.3
Ytvattentemperatur	[°C]	2.5

<sup>&</sup> Dekadisk logaritm av värdet.

*Tabell 15: Simulerad nederbörds kemi [meq m<sup>-2</sup> år<sup>-1</sup>] Dt (Scenario A)*

	1846	1990	2000	2020
Ca	0.75	2.74	2.71	2.41
Mg	1.00	0.56	0.65	0.74
Na	2.94	2.49	2.97	3.01
K	0.38	1.18	1.24	1.10
N-NH <sub>4</sub>	0.69	9.26	5.99	5.17
S-SO <sub>4</sub>	2.63	21.3	10.8	9.50
Cl	3.15	6.22	6.95	6.22
N-NO <sub>3</sub>	1.50	10.27	8.58	7.48
F	0.75	2.74	2.71	2.41

**Tabell 16:** Tillgängliga data från MAGIC körningar via IVLs hemsida

Deposition av ickemarin svavel i 16 olika delavrinningsområden (källa IVL hemsida). Områden som ingår i utvärderingen i fet stil.

Nr	Kod	Namn	Strea m Order	area (km <sup>2</sup> )	% water	% forest	% wetlands	% agricultural	1860	1990	2000	2010	2020	2030
1	RB	Risbäcken	1	0.66	0.0	98.7	1.3	0.0	0.4	50.4	25.4	19.1	19.1	19.1
<b>2</b>	<b>SVV</b>	<b>Västrabäcken</b>	<b>1</b>	<b>0.13</b>	<b>0.0</b>	<b>100.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.4</b>	<b>42.8</b>	<b>28.6</b>	<b>28.6</b>	<b>28.6</b>	<b>28.6</b>
3	LMB	Lillmyrbäcken	1	0.03	0.0	63.5	36.5	0.0						
<b>4</b>	<b>SVE</b>	<b>Kalkällsmyren</b>	<b>1</b>	<b>0.19</b>	<b>0.0</b>	<b>59.6</b>	<b>40.4</b>	<b>0.0</b>	<b>0.4</b>	<b>12.9</b>	<b>6.6</b>	<b>6.6</b>	<b>6.6</b>	<b>6.6</b>
5	STO	Stortjärnen Outlet	1	0.95	4.7	59.0	36.3	0.0	0.4		6.6	6.6	6.6	6.6
6	STB	Stortjärnbäcken	1	1.40	3.1	72.8	24.1	0.0	0.4	31.6	12.9	12.9	12.9	12.9
<b>7</b>	<b>SVW</b>	<b>Kalkällsbäcken</b>	<b>2</b>	<b>0.5</b>	<b>0.0</b>	<b>85.1</b>	<b>14.9</b>	<b>0.0</b>	<b>0.4</b>	<b>50.4</b>	<b>25.4</b>	<b>19.1</b>	<b>19.1</b>	<b>19.1</b>
8	FB	Fulbäcken	2	2.48	0.0	88.7	11.3	0.0	0.4	44.1	19.1	19.1	19.1	19.1
9	NÄB	Nyängesbäcken	2	3.14	1.3	84.9	13.8	0.0	0.4	56.6	25.4	19.1	19.1	19.1
10	SMB	Stormyrbäcken	2	2.94	0.0	74.2	25.8	0.0	0.4	44.1	19.1	12.9	12.9	12.9
12	NMB	Nymyrbäcken	3	5.40	0.0	84.1	15.5	0.3	0.4	56.6	25.4	19.1	19.1	19.1
13	LB	Långbäcken	3	7.21	0.6	89.1	9.9	0.4	0.4	50.4	25.4	19.1	19.1	19.1
14	ÅB	Åhedbäcken	3	13.60	0.6	90.4	5.1	3.9	0.4	50.4	25.4	19.1	19.1	19.1
15	OKL	Övre Krycklan	4	19.91	1.7	83.2	14.0	1.0	0.4	50.4	25.4	19.1	19.1	19.1
16	KL	Krycklan	4	67.84	0.7	88.0	8.3	3.0	0.4	50.4	25.4	19.1	19.1	19.1
<b>7*</b>									<b>0.4</b>	<b>31.4</b>	<b>20.2</b>	<b>20.2</b>	<b>20.2</b>	<b>20.2</b>
		Källa							0.0	-18.9	-5.2	1.1	1.1	1.1

## Tillgänglig data från andra källor

Tabell 17: Elementhalter [mg kg<sup>-1</sup>] av olika ämnen i stam och andra växtdelar.

	växtdel	Ca	Mg	K	Na	N	Källa
Gran	stubbe	1560	133	633	0.3	991	&1
	rot > 5mm	1601	185	1086	0.3	1300	&1
	rot < 5mm	3074	485	2346	9.4	3706	&1
Tall	stubbe	610	153	687	0.3	684	&1
	rot > 5mm	689	213	976	0.3	901	&1
	rot < 5mm	1215	594	2499	54.6	2449	&1
Björk	stubbe	1895	430	944	0.3	2009	&1
	rot > 5mm	1924	507	1956	0.7	2243	&1
	rot < 5mm	2501	704	1769	29.6	3563	&1
Gran	Grenar (mineraljord)	7510	1190	3730	100	5990	&2
	Grenar (torv)	9540	1220	2670	103	5920	&2
	stamved (mineraljord)	1240	208	728	87.5	2910	&2
	stamved (torv)	1320	200	489	55.9	2590	&2

&1 IVL rapport B 1855

&2 Examensarbete Susanna Isberg SLU 2002

## Andra tillgängliga mätvärden från avrinningsområdet i Västerbotten

Tabell 18 : Uppskattningar av medelvärden för deposition och urlakning [kg ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>] i Svartbergets avrinningsområde (site 7) under perioden 1987-2006

	Deposition	Avrinning
Ca	3.99	31.5
Mg	1.48	16.8
Na	3.66	19.2
K	1.67	2.72
N-NH <sub>4</sub>	5.57	0.36
S-SO <sub>4</sub>	13.5	29.6
Cl	5.75	6.57
N-NO <sub>3</sub>	7.99	0.93

Tabell 19: Jämförelse av Depositionsdata ([kg ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>]) från olika källor (medelvärden för angiven period). [meq m<sup>-2</sup>år<sup>-1</sup>]

	Rickleå <sup>&amp;1</sup> (1999-2005)	Vindelns <sup>&amp;2</sup> (1999-2005)	Gammtratten <sup>&amp;3</sup> (1999-2005)	MATCH <sup>&amp;4</sup> (1999-2005)
Ca	4.24	2.50	4.99	
Mg	2.22	1.15	1.72	
Na	3.74	3.22	4.57	
K	0.97	1.36	1.15	
N-NH <sub>4</sub>	6.07	3.64	9.42	
S-SO <sub>4</sub>	15.8	9.98	13.1	20.0
Cl	3.64	5.92	4.71	
N-NO <sub>3</sub>	6.28	6.85	10.6	15.0

&1 Data från IVLs hemsida från mätstationen Rickleå i Robertsfors som ingår i PMK programmet.

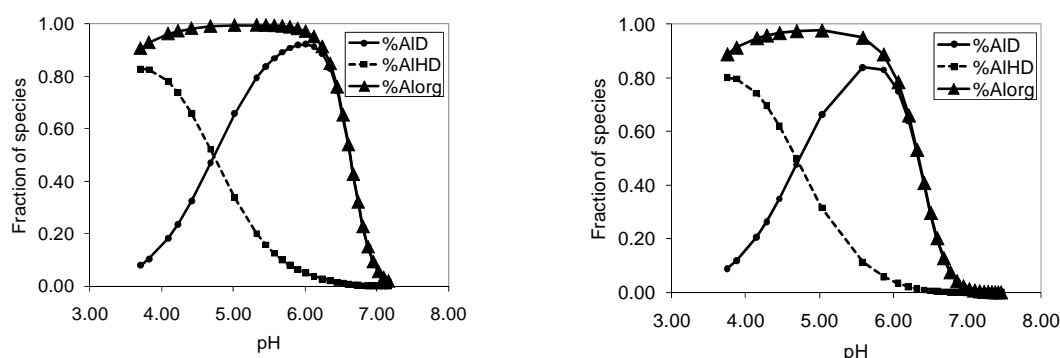
&2 Uppmätt deposition i Vindelns fältstation

&3 Mätvärden från IM Gammtratten (Löfgren 1999-2007)

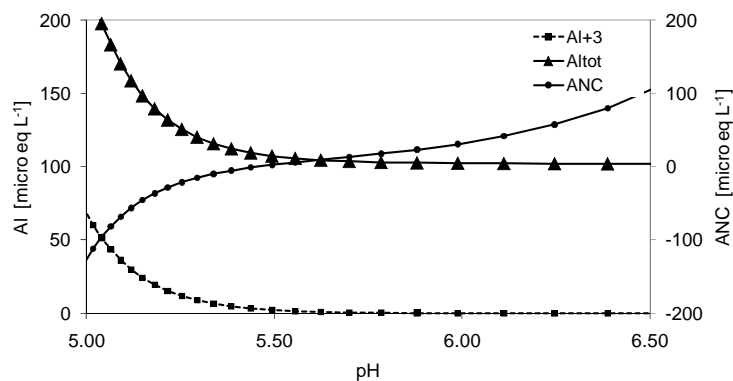
&4 MATCH data för våt deposition från SMHIs hemsida

## Andra underlag för diskussion av MAGIC modelleringar

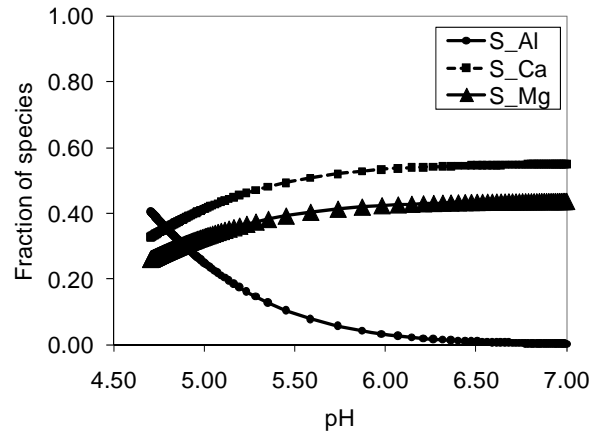
Lista över jämviktsreaktionerna som berör aluminium i mark- och ytvatten:



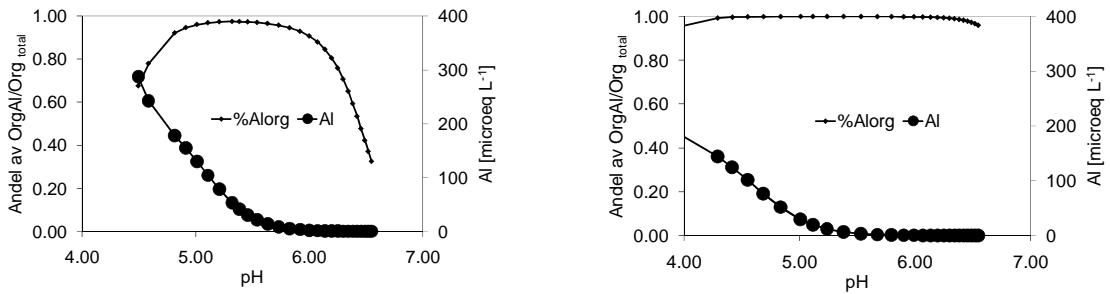
Figur 19: Jämförelse mellan specieringen av aluminium som funktion av pH enligt Driscoll modellen (Driscoll et al. 1994) och den omkalibrerade modellen som användes för de första körningarna. Skillnaden av fraktionen till 1 utgörs vid låga pH värden av obundet aluminium i form  $\text{Al}^{+3}$   $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$  etc. medan aluminium föreligger som  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vid pH över 7.



Figur 20: Samband mellan ANC, pH vid fasta förhållanden för Kolsyrans partialtryck ( $p\text{CO}_2 = 2.8$ ), totalkoncentration av organiska syror ( $\text{TOC} = 20$  ppm) och aluminiums löslighet [ $\text{microeq L}^{-1}$ ].



**Figur 21:** Sammansättning av utbyteskomplex som funktion av pH i jämvikt med gibbsite och en fast mängd löst organiskt kol (10 ppm) i jämvikt med ett  $pCO_2$  av 2.8.

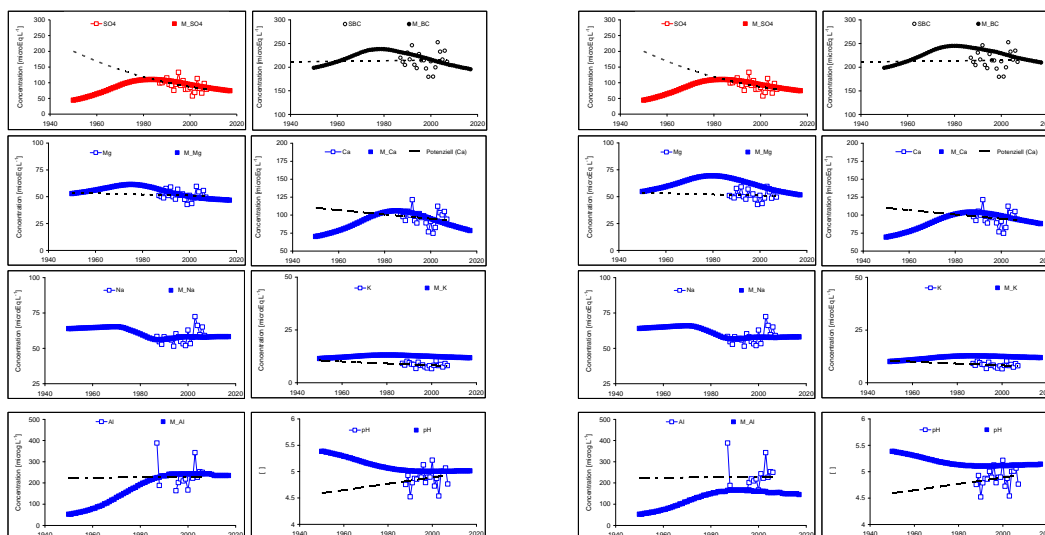


**Figur 22:** Jämförelse mellan aluminiums löslighet och andel komplexbunden aluminium i närvaro av organiska syror (TOC = 20ppm) och gibsit och fast kolsyratryck ( $pCO_2= 2.5$ ) om man använda konstanter från Driscoll (Driscoll et al. 1994) (till vänster) och anpassade konstanter (till höger).

## Resultatdata från simulering med varierande parametrar

Av de ovannämnda parametrarna varierades ett antal för att studera effekten av deras försurningspåverkan. De viktigaste parametrarna är katjonbyteskapacitet, depositionen, vittningshastigheter och svavelbindningskapacitet.

### S1 Katjonbyteskapacitet



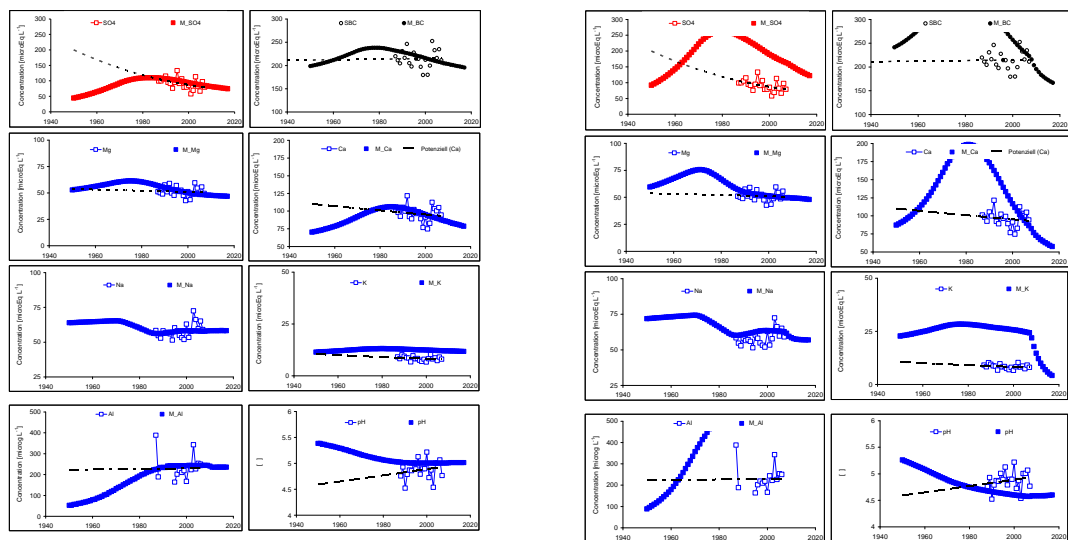
Figur 23: Jämförelse mellan modellerade värden för sulfat, magnesium, natrium, aluminium, summan av baskatjoner (BC), kalcium, kalium och pH och de flödesviktade uppmätta under perioden 1987-2006. Förutom aluminium [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] och pH är värden presenterad som koncentrationer [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]. Till vänster referenskörning (Figur 6) och till höger variation av parametrar enligt S1.

Tabell 20:

	[ $\text{mg L}^{-1}$ ]				[ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]		d pH SLU	d pH IVL	pH SLU
	SO <sub>4</sub> * SLU	SO <sub>4</sub> * IVL	Ca SLU	Ca IVL	ANC SLU	ANC IVL			
1860	0.1	0.2	1.2	1.2	146	135	0.0	0	5.5
1990	1.7	1.5	2.1	1.7	107	96	-0.4	-0.5	5.1
2000	1.5	1.6	2.0	1.8	108	93	-0.4	-0.5	5.1
2010	1.3	1.5	1.8	1.7	110	94	-0.4	-0.5	5.1
2020	1.1	1.4	1.7	1.7	112	94	-0.4	-0.5	5.1



## S2 Deposition

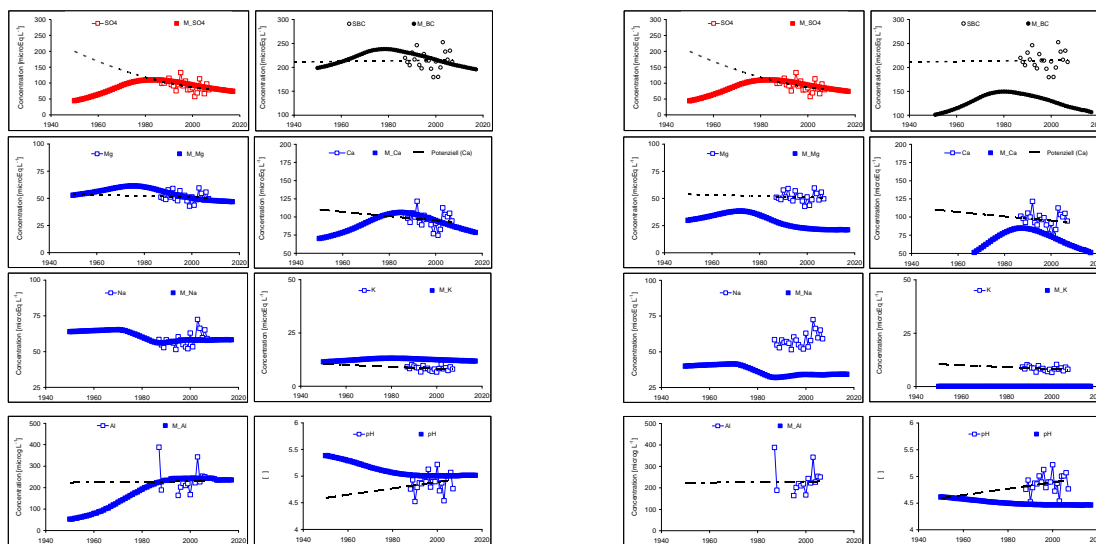


Figur 24: Jämförelse mellan modellerade värden för sulfat, magnesium, natrium, aluminium, summan av baskatjoner (BC), kalcium, kalium och pH och de flödesviktade uppmätta under perioden 1987-2006. Förutom aluminium [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] och pH är värden presenterad som koncentrationer [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]. Till vänster referenskörning (Figur 6) och till höger variation av parametrar enligt S2.

Tabell 21:

	[ $\text{mg L}^{-1}$ ]				[ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]		d pH SLU	d pH IVL	pH SLU
	SO <sub>4</sub> * SLU	SO <sub>4</sub> * IVL	Ca SLU	Ca IVL	ANC SLU	ANC IVL			
1860	0.2	0.2	1.1	1.2	151	135	0.0	0	5.6
1990	3.8	1.5	3.5	1.7	45	96	-0.9	-0.5	4.7
2000	3.0	1.6	2.3	1.8	33	93	-1.0	-0.5	4.6
2010	2.4	1.5	1.5	1.7	31	94	-1.0	-0.5	4.6
2020	1.8	1.4	1.1	1.7	36	94	-1.0	-0.5	4.6

### S3 Vittringshastighet

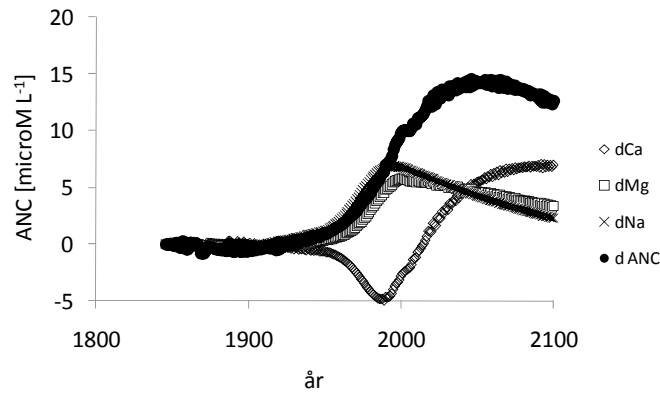


Figur 25: Jämförelse mellan modellerade värden för sulfat, magnesium, natrium, aluminium, summan av baskatjoner (BC), kalcium, kalium och pH och de flödesviktade uppmätta under perioden 1987-2006. Förutom aluminium [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] och pH är värden presenterad som koncentrationer [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]. Till vänster referenskörning (Figur 6) och till höger variation av parametrar enligt S3.

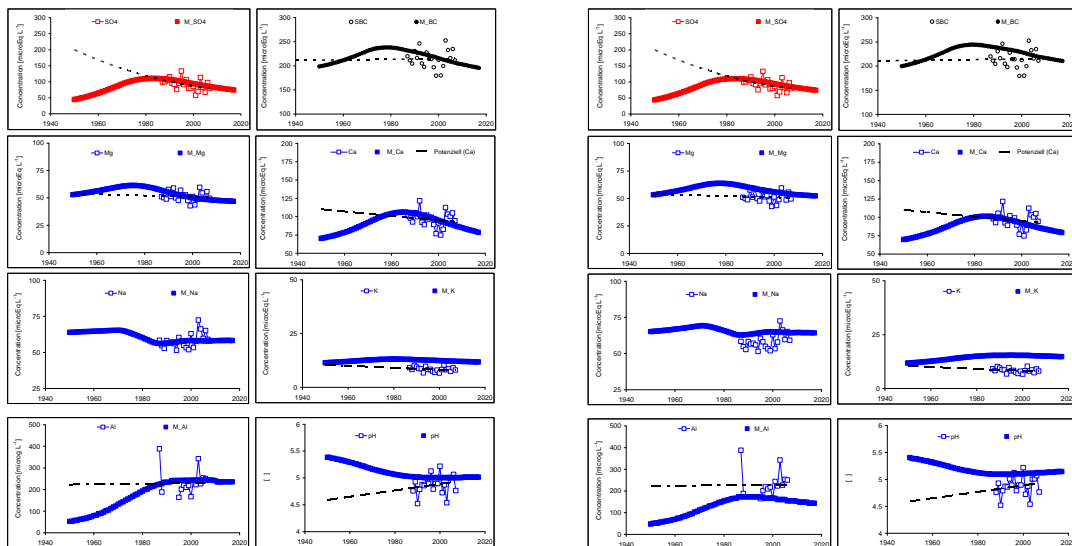
Tabell 22:

	[ $\text{mg L}^{-1}$ ]				[ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]		d pH SLU	d pH IVL	pH SLU
	SO <sub>4</sub> * SLU	SO <sub>4</sub> * IVL	Ca SLU	Ca IVL	ANC SLU	ANC IVL			
1860	0.1	0.2	0.3	1.2	50	135	0.0	0	4.7
1990	1.7	1.5	1.7	1.7	10	96	-0.2	-0.5	4.5
2000	1.5	1.6	1.5	1.8	9	93	-0.2	-0.5	4.5
2010	1.3	1.5	1.2	1.7	8	94	-0.2	-0.5	4.5
2020	1.1	1.4	1.0	1.7	8	94	-0.2	-0.5	4.5

## S4 Återkoppling vittringshastighet



Figur 26: Möjlig tillskott av ANC genom ökad vittring i försurade markvatten.

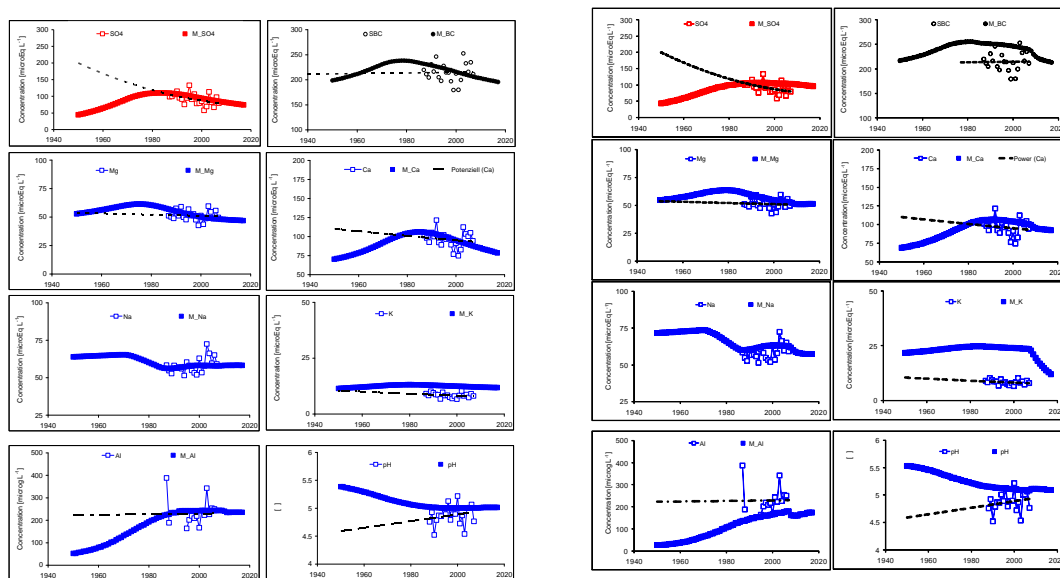


Figur 27: Jämförelse mellan modellerade värden för sulfat, magnesium, natrium, aluminium, summan av baskatjoner (BC), kalcium, kalium och pH och de flödesviktade uppmätta under perioden 1987-2006. Förutom aluminium [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] och pH är värden presenterad som koncentrationer [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]. Till vänster referenskörning (Figur 6) och till höger variation av parametrar enligt S4.

Tabell 23:

	[ $\text{mg L}^{-1}$ ]				[ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]		d pH SLU	d pH IVL	pH SLU
	SO <sub>4</sub> * SLU	SO <sub>4</sub> * IVL	Ca SLU	Ca IVL	ANC SLU	ANC IVL			
1860	0.1	0.2	1.1	1.2	146	135	0.0	0	5.5
1990	1.7	1.5	2.0	1.7	106	96	-0.4	-0.5	5.1
2000	1.5	1.6	1.8	1.8	108	93	-0.4	-0.5	5.1
2010	1.3	1.5	1.7	1.7	110	94	-0.4	-0.5	5.1
2020	1.1	1.4	1.6	1.7	113	94	-0.4	-0.5	5.2

## S5 Svavelbindningskapacitet



Figur 28: Jämförelse mellan modellerade värden för sulfat, magnesium, natrium, aluminium, summan av baskatjoner (BC), kalcium, kalium och pH och de flödesviktade uppmätta under perioden 1987-2006. Förutom aluminium [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] och pH är värden presenterad som koncentrationer [ $\mu\text{eq L}^{-1}$ ]. Till vänster referenskörning (Figur 6) och till höger variation av parametrar enligt S5.

Tabell 24:

	[mg L <sup>-1</sup> ]				[microeq L <sup>-1</sup> ]		pH		
	SO <sub>4</sub> * SLU	SO <sub>4</sub> * IVL	Ca SLU	Ca IVL	ANC SLU	ANC IVL	d pH SLU	d pH IVL	pH SLU
1860	0.2	0.2	1.1	1.2	152	135	0.0	0	5.6
1990	1.7	1.5	2.1	1.7	111	96	-0.4	-0.5	5.2
2000	1.6	1.6	2.1	1.8	107	93	-0.5	-0.5	5.1
2010	1.6	1.5	1.9	1.7	108	94	-0.5	-0.5	5.1
2020	1.5	1.4	1.8	1.7	104	94	-0.5	-0.5	5.1