
Surstötter i norra Dalarna 1994-2002



LÄNSSTYRELSEN
DALARNAS LÄN

Miljövårdsenheten
Rapport 2004:7



Surstötter i norra Dalarna 1994-2002

För innehåll och framförda åsikter ansvarar författarna.

Tryckt på Länsstyrelsens tryckeri, Falun, april 2004

ISSN 1403-3127, Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Dalarnas län, 791 84 Falun

Länsstyrelsen Dalarnas län

Postadress
791 84 FALUN

Gatuadress
Åsgatan 38

Telefon
023-810 00

Telefax
023-813 86

Postgiro
6 88 19-2



Surstötter i norra Dalarna 1994-2002

Stefan Löfgren & Hjalmar Laudon

Förord

Miljöövervakning och miljöanalys syftar till att beskriva, utvärdera och informera om miljötillståndet, hur det ändrar sig över tiden samt vilka orsaker och samband som ligger bakom förändringarna. Som ett led i detta arbete har Länsstyrelsen i Dalarna tagit initiativ till tre olika utvärderingar som utförs vid Inst. f. miljöanalys, SLU. Utvärderingarna behandlar de långtidsmässiga vattenkemiska förändringarna i Dalarnas ytvatten (Miljövårdsenheten rapport 2001:18), effekter av våtmarkskalkningar vid Skidbågsbäcken (Miljövårdsenheten rapport 2001:4) och orsaken till surstötter i små vattendrag i Älvdalens kommun. Resultat och slutsatser redovisas i olika rapporter där denna rapport handlar om betydelsen av naturliga förutsättningar i relation till surt nedfall för uppkomsten av surstötter i 13 små vattendrag i Älvdalens kommun.

Rapporterna utgör en del av den redovisning som Länsstyrelsen i Dalarnas län utför inom ramen för den regionala miljöövervakningen och kalkningsverksamheten, vilka finansieras via bidrag från Naturvårdsverket.

Undertecknade vill tacka Hans Olofsson vid länsstyrelsens i Dalarnas miljövårdsenhet, som förutom allmänt stöd tog initiativ till att utforma några av de första surstötsinventeringarna i landet med en tidsupplösning och ett analysprogram som tillåter utvärdering av varför surstötter uppkommer. Dessutom vill vi tacka de lokalt ansvariga provtagarna Torbjörn Andersson, Gunder Eriksson, Claes-Göran Jönsson och Ing-Britt Sjödén för deras noggrant utförda insamling av vatten under tider på året då varken vägar eller snö bär. Utan deras insatser och vedermödor hade dessa undersökningar inte kunnat förverkligas. Avslutningsvis vill vi tacka Kerstin Nordström (numera METRIA Miljöanalys) och Stefan Rystedt vid Länsstyrelsen i Dalarna, som med GIS-teknik tagit fram avrinningsområdenas egenskaper.

Uppsala 14 november 2005

Stefan Löfgren och Hjalmar Laudon

Innehåll

Förord	i
Innehåll	iii
Sammanfattning	4
Summary	6
Bakgrund och syfte	8
Avrinningsområdenas egenskaper	9
Provtagnings- och analysmetodik	12
Teori och praktik bakom surstötter	13
Buffertsystemen i naturvatten	13
Utspädning av buffertkapaciteten under flödesepisoder	15
Tillförsel av organiska ämnen (humus) under flödesepisoder	18
Försurning orsakad av surt nedfall	20
Koldioxidhaltens betydelse för pH-värdet	22
Episodmodellen – BDM	23
Förindustriell vattenkemi under högflöden	23
Episodmodellens uppbyggnad	24
Bedömning av påverkansgrad	25
Nedfallet av sur deposition	25
Surstötarnas inverkan på ANC och pH – resultat	27
Episoder vid snösmältning	27
Episoder vid höstregn	29
Surstötarna och avrinningsområdenas egenskaper	33
Rekommendationer för framtida miljöövervakning	34
Slutsatser	35
Referenser	36

Sammanfattning

Institutionen för miljöanalys, SLU har på uppdrag av länsstyrelsen i Dalarna utvärderat vattenkemin i 13 bäckar (16 mätstationer) i norra Dalarna under 51 olika flödesepisoder 1994-2002. Totalt omfattar utvärderingen 46 surstötter i samband med snösmältning och 5 surstötter i samband med höstregn. Syftet med utvärderingen har varit att med hjälp av Episodmodellen, BDM (Boreal Dilution Model), söka fastställa i vilken omfattning svaveldepositionen gjort surstöterna i de studerade bäckarna ännu surare än vad de skulle ha varit naturligt. Dessutom har det undersökts hur olika egenskaper i de studerade avrinningsområdena påverkat surstöternas omfattning. Nedanstående slutsatser är baserade på utvärderingen av dessa data.

- Under torra perioder med låga grundvattennivåer, s.k. basflödesförhållanden, består bäckvattnen främst av grundvatten som under lång tid varit i marken och som har tämligen hög buffertkapacitet (ANC). Under flödesepisoder, i samband med snösmältning och kraftiga regn, härstammar huvuddelen av bäckvattnen från nybildat grundvatten som passerar ytligt i markprofilen. Detta leder till en kraftig utspädning av baskatjonerna (BC) och ett lågt ANC.
- Under flödesepisoderna tillförs humus och vattnets färg ökar påtagligt. Organiska syror tillför aciditet och sänker vattnets pH. Under basflödesförhållanden är tillförseln av humus normalt låg.
- I samband med flödesepisoder, då BC-utspädningen är maximal och ANC har sitt minimum, kan en mycket liten tillförsel av svavelsyra sänka vattnets pH-värde påtagligt. Snösmältningen är följaktligen en mycket känslig period då sulfathalten i nederbörden har mycket stor betydelse för vilket pH-värde vattnet får.
- Buffertkapaciteten varierade påtagligt mellan bäckarna under basflödet. Under 1997, då samtliga 13 bäckar inventerades, varierade ANC mellan 17-658 $\mu\text{ekv/l}$ med det lägsta värdet i Skidbågsbäcken_{SK1} och det högsta i Öjvasseln. Under snösmältningen utjämnades dessa skillnader och vid det maximala flödet uppgick intervallet till -2-95 $\mu\text{ekv/l}$.
- Trots att ANC i medeltal minskade med 80% mellan basflöde och maximalt flöde under snösmältningen 1997 minskade den sura depositionen ANC med i medeltal endast 11 $\mu\text{ekv/l}$ (6-13 $\mu\text{ekv/l}$). Övrig minskning i ANC förklaras av baskatjonutspädning.
- Buffertkapaciteten under basflödet varierade även påtagligt mellan åren. Orsaken till detta är att grundvattennivåerna naturligt varierar mellan olika år och eventuellt kan vissa provtagningar ha påverkats av korta och tidiga smälteepisoder. I Göljån_{nedre} varierade ANC under basflödet mellan 43-141 $\mu\text{ekv/l}$ under åren 1994-2002. I Acktjärnsbäcken var motsvarande intervall 149-303 $\mu\text{ekv/l}$ under åren 1996-2002.
- Minskningen i ANC kopplat till sur deposition har aldrig överstigit 15 $\mu\text{ekv/l}$ i någon av bäckarna under samtliga de år då surstötsinventeringarna utförts i samband med snösmältningen.
- Försurningspåverkan kopplat till surt nedfall ($\text{ANC}_{\text{obs}}/\text{ANC}_{\text{preind}}$) har varit *obetydlig* vid 43 av de studerade 51 surstöterna. Acktjärnsbäcken och Göljån_{övre} har uppvisat *måttlig påverkan* vid två tillfällen vardera (1997 och 1999 respektive 1997 och 1998),

medan Göljån_{nedre} uppvisade *stor påverkan* 1995 och Skidbågsbäcken_{SK1} *mycket stor påverkan* 1997.

- Åren 1995, 1997 och 1998 är de tre år då svaveldepositionen varit som högst i området, vilket indikerar att episodmodellen på ett relevant sätt återspeglar nedfallets effekter på ANC. Det är därför troligt att den sura depositionens påverkan på surstötarnas ANC-halter var betydligt större under 1960-, 1970- och 1980-talen då svavelnedfallet var betydligt högre.
- Under maximalt flöde och utan mänsklig påverkan i form av surt nedfall skulle pH_{Eq} under snösmältningen 1997 ha legat i intervallet 4,4-5,8 i samtliga vattendrag förutom Lövåsbäcken, Olån, Stråfulan, Trollvasslan och Öjvasseln där pH_{Eq} -intervallet skulle ha varit 6,2-6,5.
- pH-sänkningen kopplat till surt nedfall uppgick 1997 till 0,08-0,27 pH_{Eq} -enheter. Det högre värdet har överskridits endast vid ett tillfälle, snösmältningen 1995 i Göljån_{nedre}, då pH_{Eq} -minskningen uppgick till 0,66 enheter.
- Under surstötsinventeringen i norra Dalarna rådde det generellt ett påtagligt övertryck av koldioxid i bäckarna. I medeltal orsakade övertrycket en pH-minskning med 0,3 enheter (pH -intervall=0,2-0,6) i Göljån_{nedre}.
- PCA-analys visar att vid snösmältningen 1997 var bäckarnas ANC under maxflödet negativt korrelerat med andelen torvmarker och svårvittrad porfyr i avrinningsområdena. Detta kan tolkas som att ju mer myrar och svårvittrad porfyr som finns i området desto sämre är förutsättningarna för att avrinningen skall vara välbuffrad. Utöver dessa variabler saknas samband mellan ANC-halterna under surstötarna och andra studerade egenskaper i avrinningsområdena.
- Surstötsinventeringarna i Göljån_{nedre} och Acktjärnsbäcken bör fortsätta. Metodiken bör följa den som redan används, men övervakning av höstepisoder bör på nytt införas. Det skulle dessutom vara värdefullt om vattenståndsmätningarna kompletterades med upprättande av avbördningskurvor så att vattenföringen vid varje tillfälle kunde beräknas. Man skulle då kunna skatta utflödet av olika ämnen.

Summary

Contracted by the County Administration Board of Dalarna, the Department of environmental Assessment, SLU has evaluated the water chemistry in 13 streams (16 sampling points), at 51 flow events during the period 1994-2002. The assessment includes 46 acid episodes during snowmelt and 5 acid episodes during autumn rains. The aim has been to use the Boreal Dilution Model in order to evaluate if acid deposition has made the streams more acidic than at natural conditions. Besides, it has been tested if the catchment characteristics influence the magnitude of the acid episodes. The following statements summarize the results.

- During dry periods with low groundwater levels, i.e. baseflow, the stream water consists of old groundwater with long turnover time in the soils and high buffer capacity (ANC). During flow events, in connection to snowmelt or heavy rains, the stream water originates from newly formed groundwater in the upper part of the soil profile. This causes dilution of the base cations (BC) and a low ANC.
- During flow events, organic matter (humus) is leached into the streams and the watercolour increases tangibly. Organic acids increase the acidity and reduce pH in the water. Generally, the humus input is low during baseflow.
- In connection to flow events, when BC-dilution is large and ANC is at its minimum, a very small addition of sulphuric acid can reduce the water pH tangibly. Thus, snowmelt is a very sensitive period when the sulphate concentration in the accumulated snow is very important for the water pH.
- During baseflow, the buffer capacity varied tangibly between the streams. During 1997, when all 13 streams were surveyed, ANC varied in the range 17-658 $\mu\text{Eq/l}$ with the lowest value at Skidbågsbäcken_{SKI} and the highest in Öjvasseln. During snowmelt, these differences were reduced and at maximum runoff the range was -2-95 $\mu\text{Eq/l}$.
- During snowmelt in 1997, ANC in the streams was on average reduced by 80% between baseflow and maximum flow. The anthropogenic ANC reduction coupled to acid deposition was on average only 11 $\mu\text{Eq/l}$ (6-13 $\mu\text{Eq/l}$). Base cation dilution explained the main part of the ANC reduction.
- The buffer capacity during baseflow varied tangibly between years as well. Natural variations in groundwater levels and maybe some early occurring but short snowmelt periods might explain this. In Göljån_{nedre}, ANC varied between 43-141 $\mu\text{Eq/l}$ during the years 1994-2002. The corresponding range was 149-303 $\mu\text{Eq/l}$ in Acktjärnsbäcken during the period 1996-2002.
- The ANC reductions coupled to acid deposition never exceeded 15 $\mu\text{Eq/l}$ in any of the streams during any of the surveyed snowmelt episodes.
- The anthropogenic perturbation coupled to acid deposition ($\text{ANC}_{\text{obs}}/\text{ANC}_{\text{preind}}$) was classified as *insignificant* at 43 out of 51 flow events. Acktjärnsbäcken and Göljån_{ovre} exhibited low perturbation at two events each (1997 and 1999, and 1997 and 1998, respectively), while Göljån_{nedre} showed *large perturbation* in 1995 and Skidbågsbäcken_{SKI} *very large perturbation* in 1997.

- The years 1995, 1997 and 1998 had the highest sulphur deposition, indicating that the Boreal Dilution Model reflects the effects on ANC of acid deposition in a relevant way. Thus, it is most probable that the effects of acid deposition on ANC were much larger during the 1960's, 1970's and 1980's when the sulphur deposition was much larger.
- At maximum runoff and without acid deposition during snowmelt 1997, pH_{Eq} should have been in the range 4.4-5.8 in all streams except in Lövåsbäcken, Olån, Stråfulan, Trollvasslan and Öjvasseln where the pH_{Eq} -range should have been 6.2-6.5.
- During 1997, acid deposition caused a pH_{Eq} -reduction of 0.08-0.27 pH-units. The highest value has been exceeded only once at snowmelt 1995 in Göljån_{nedre} when pH_{Eq} decreased 0.66 units.
- During snowmelt, the carbon dioxide pressure in the streams was always supersaturated compared with equilibrium with the atmospheric carbon dioxide pressure. On average, the supersaturation caused a pH decrease with 0.3 units in (range 0.2-0.6 pH-units) at Göljån_{nedre}.
- PCA analysis showed that ANC during maximum runoff was negatively correlated to the share of peat land and slowly weathered porphyry bedrock in the catchment area. This could be interpreted as the larger area of wetlands and porphyry bedrock in the catchment area the poorer prerequisites for a well-buffered discharge. No other catchment characteristics showed any correlations with the ANC concentrations during the acid surges.
- Preferably, the acid episode surveys in Göljån_{nedre} and Acktjärnsbäcken should continue. The methods should be the same as they have been, but the monitoring of autumn episodes should be started up again. Besides, it would be valuable if the water level measurements were complemented with water discharge rating curves allowing estimates of water runoff. This would allow calculations of elemental fluxes.

Bakgrund och syfte

Under 1990-talets inledning initierade flera län långtgående kalkningsinsatser i norra Sverige med syftet att motverka de kraftiga pH-sänkningar som normalt uppträdde i vattendrag särskilt under snösmältningen, s.k. surstötter. Orsaken till de utökade kalkningsinsatserna i Norrland var att Naturvårdsverket finansierat en utvärdering av kemiska och biologiska data från samtliga norrlandslän inklusive Dalarna. Utvärderingen döptes till FLIN-K (FörsurningsLäget i Norrlands Inland och Fjälltrakter – Kalkning, Ahlström & Isaksson 1990) och en av slutsatserna i rapporten var att ”Inom områden med ringa eller ingen påverkan på sjöarna är i första hand de mindre vattendragen samt de med låg sjöprocent påverkade och då framför allt i form av surstötter under högflöden.”

Norra Dalarna utpekades i FLIN-K rapporten som ett område med problem med surstötter och Älvdalens kommun uppvaktade därför Länsstyrelsen i Dalarna med förslag till storskaliga våtmarkskalkningar. Man beslöt dock att inte påbörja dessa innan man fått bättre kunskap om orsakerna till varför surstötter uppträder och vilka kemiska och biologiska effekter våtmarkskalkningar ger. Osäkerheterna vid bedömningen av norrländska vattens försurningsstatus hade påtalats redan hösten 1991. Svenska Föreningen för Limnologi arrangerade då sina årligt återkommande Vattendagar där en av dagarna ägnades åt temat ”Norrland naturligt surt eller försurat?”. Under konferensen uttalades mycket stark kritik bl.a. mot att länsstyrelserna i Norrland inte tog hänsyn till det organiska materialets aciditet (humussyror) när man bedömde om ett vatten var försurat eller ej (Bishop 1991).

Länsstyrelsen i Dalarna utförde 1994 och 1995 undersökningar i Göljån strax uppströms sammanflödet med Fulan på Fulufjällets östsluttning för att studera surstötternas omfattning under snösmältningen. Vattenprover insamlades med 2-7 dagars mellanrum under våren för att följa förloppet med avseende på bl.a. vattnets humushalt (TOC), buffertkapacitet och pH. Dessa studier är bland de första i landet som haft tämligen hög tidsupplösning och som täcker in alla de vattenkemiska variabler som krävs för att särskilja naturliga från mänskliga försurningsprocesser under snösmältningen. Länsstyrelsen i Norrbottens län har följt vattenkemin under snösmältningen i fem vattendrag sedan 1990, men även där började man mäta organiskt material (TOC) först 1995 (Laudon 2002).

Naturvårdsverkets forskningsavdelning arrangerade i februari 1995 ett seminarium med ett 30-tal inbjudna forskare, för att diskutera ytvattenförsurningen i Norrland. Den övergripande målsättningen för seminariet var att söka nå vetenskaplig enighet om vilka processer som styr uppkomsten av surt ytvatten och vilken relativ betydelse de olika processerna har. En av slutsatserna från seminariet var att uppkomsten av sura ytvatten i Norrland var ett utpräglat surstötsproblem, men att de mätmetoder och modeller som användes för att särskilja vatten som är påverkade av sur deposition från naturligt sura vatten var otillräckliga och måste förbättras bl.a. med avseende på effekten av humus (Löfgren 1995a, Warfvinge et al. 1995).

Begränsningarna i förståelsen av försurningstrycket i samband med högflöden ledde till att Naturvårdsverket finansierade utvecklingen av ”Episodmodellen” (Bishop m.fl. 2000; Laudon 2000; Laudon m.fl. 2001), vilket är ett operationellt verktyg för att separera naturlig surhet från mänsklig försurning i samband med högflödesepisoder. En konceptuell modell med samma målsättning, som utnyttjar sambandet mellan vattnets buffertkapacitet (ANC) och pH, fanns framtagen av länsstyrelsen i Dalarna för Hyttingsån i Gyllbergen, Borlänge kommun (Löfgren 1995b). Med den modellen kunde man empiriskt visa betydelsen av koldioxidtryck, utspädning av ANC och tillförseln av organiska syror för vattnets pH under olika perioder under året. Episodmodellen beaktar samtliga dessa faktorer och använder termodynamiska beräkningar istället för empiriska samband för sina beräkningar (se nedan). Episodmodellen

kommer sannolikt att ingå i Naturvårdsverkets nya reviderade bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag.

Länsstyrelsen i Dalarna utökade i samarbete med Älvdalens kommun undersökningarna våarana 1996 och 1997 till att omfatta 13 olika vattendrag. I Göljån och Skidbågsbäcken insamlades dessutom vatten från två respektive tre mätstationer. I Göljån respektive Acktjärnsbäcken har snösmältningen därefter studerats varje år, samt under några flödesepisoder i samband med höstregnen 1994, 1996 och 1997. Totalt omfattar utvärderingen 46 vårepisoder och 5 höstepisoder. Undersökningarna har finansierats av Naturvårdsverket via den regionala miljöövervakningen och kalkningseffektuppföljningen samt av bidrag från EU's strategiska fonder, målområde 6. Resultaten av undersökningarna redovisas i denna rapport.

Syftet med utvärderingen har varit att med hjälp av Episodmodellen (se nedan) söka fastställa i vilken omfattning nedfallet av svavel gjort surstötarna i de studerade bäckarna ännu surare än vad de skulle vara naturligt. Dessutom har det undersökts hur olika egenskaper i de studerade avrinningsområdena påverkat surstöternas omfattning.

Avrinningsområdenas egenskaper

Underlag från olika tidpunkter, med olika rumslig upplösning och baserat på olika teknik har använts för att skatta olika egenskaper i avrinningsområdena. Detta innebär att skattningarna av t.ex. markslag, berggrund och jordarter har olika god precision. Förhållandena vad avser egenskaper som kan förändras över tiden, t.ex. kalhyggen och trädbiomassa, kan dessutom ha ändrats under åren 1994-2002. Nedanstående sammanställning inklusive informationen i Tabell 1-4 bör därför i första hand ses som indikativa och inte absoluta.

De undersökta bäckarnas geografiska läge framgår av Figur 1. Samtliga bäckar ligger i Älvdalens kommun och de enda markslag som förekommer i avrinningsområdena är skog, myr och kalfjäll (Tabell 1). Avrinningsområdenas storlek varierar mellan 1-42 km² och de återfinns i höglänta områden (329-1287 m.ö.h.). Områdena är sjöfattiga med en sjöyta på 1-4%. Extremt svårvittrad berggrund i form av kvartsit, sandsten och porfyr dominerar i 13 av områdena (Tabell 2), medan Olån och Lövåsbäcken har ett betydande inslag av något mindre svårvittrad skiffer (70%) respektive granit (52%). Det enda område som har tämligen lättvittrad berggrund är Trollvasslan med 96% diabas. Enligt SGU:s rumsligt mycket grova jordartsklassificering (1:1 250 000, Tabell 3) dominerar morän och vittringsjord ovan trädgränsen (>60%) i samtliga avrinningsområden förutom Skidbågsbäckens_{SK1} Skidbågsbäckens_{SK2}. I de båda senare områdena utgör torv 84% respektive 47%. Våtmarker med torv är tämligen vanligt förekommande (>25% av arealen) i ytterligare fem avrinningsområden. Utbredningen av kalt berg och isälvs sediment är ≤5% i områdena.

Utgående från klassade satellitbilder från 1995 (Tabell 4), med en rumslig upplösning på 25*25 m, förefaller det som om våtmarker är något vanligare än vad som framgår av SGU:s jordartskarta med låg areell upplösning (Tabell 3). Enligt satellitklassningen har 11 områden mer än 25% våtmarker (7 områden enligt SGU:s karta). Med undantag av Göljån och Olån, som hade betydande inslag av fjällbjörkskog, var barrskog (23-56%) vanligare än lövskog (0-20%). Andelen hyggen utgjorde normalt mindre än 5% av avrinningsområdenas yta, men i Stråfulan och Haraldsbobäcken var den 7% respektive 12%. Trädbiomassan på marker som klassats som skog skattades till 27-113 sk³m/ha med huvuddelen bundet till tall (64-93%) och gran (4-30%). Lövträd utgjorde endast 2-13% av trädbiomassan. Göljån nedre, Lövåsbäcken och Skidbågsbäckens_{SK4} var de tre områden som hade högst trädbiomassa. Trädbiomassan ovanför den övre mätstationen i Göljån skattades inte eftersom området ligger ovanför skogsgränsen.



Figur 1. De undersökta bäckarnas geografiska läge i norra Dalarna. OBS! Resultaten från Nyckelmyrbäcken, i Gyllbergen, Borlänge kommun ingår ej i denna utvärdering.

Tabell 1. Markslagsfördelning (%) per avrinningsområde i enlighet med Gröna Kartan (1:50 000).

	Area (km ²)	Sjöyta %	Skog %	Myr %	Kalfjäll %	m.ö.h. min	m.ö.h. max
Acktjärnsbäcken	6,5	1	50	48	0	433	508
Floj	22,4	1	55	43	0	441	510
Göljån nedre	21,0	2	32	2	65	476	984
Göljån övre	6,0	4	0	1	95	878	984
Gryvelån	24,3	2	69	29	0	456	615
Haraldsbäcken	6,1	3	64	33	0	525	663
Lervällan	19,6	2	55	43	0	429	639
Lillfjätan	42,0	4	73	19	4	666	920
Lövsbäcken	20,4	1	95	5	0	329	731
Olån	17,6	1	44	8	48	694	1287
Skidbågsbäcken _{SK1}	1,1	2	41	57	0	612	717
Skidbågsbäcken _{SK2}	1,8	1	54	45	0	597	665
Skidbågsbäcken _{SK4}	8,9	1	71	29	0	489	717
Stråfulan	35,8	4	78	18	0	595	844
Trollvasslan	13,8	4	79	17	0	510	742
Öjvasseln	22,7	1	42	23	34	521	1014

Tabell 2. Berggrundens fördelning (%) per avrinningsområde och aggregerat till olika huvudklasser i enlighet med SGU:s Berggrundskarta (1:250 000, 1991). Vittringsklasser i enlighet med Eriksson et al. 1996.

	Diabas	Skiffer	Granit	Kvartsit	Sandsten	Porfyr
Vittringsklass	2	3	3	5	5	5
Acktjärnsbäcken	0%	0%	0%	0%	100%	0%
Floj	9%	0%	0%	0%	90%	1%
Göljån nedre	6%	0%	0%	0%	94%	0%
Göljån övre	0%	0%	0%	0%	100%	0%
Gryvelån	2%	0%	0%	0%	9%	89%
Haraldsbäcken	0%	0%	0%	0%	0%	100%
Lervällan	24%	0%	0%	0%	76%	0%
Lillfjätan	0%	0%	0%	54%	46%	0%
Lövåsbäcken	7%	0%	52%	0%	0%	41%
Olån	0%	70%	0%	0%	30%	0%
Skidbågsbäcken _{SK1}	0%	0%	0%	0%	0%	100%
Skidbågsbäcken _{SK2}	0%	0%	0%	0%	0%	100%
Skidbågsbäcken _{SK4}	0%	0%	24%	0%	0%	76%
Stråfulan	16%	0%	0%	0%	84%	0%
Trollvasslan	96%	0%	0%	0%	4%	0%
Öjvasseln	0%	0%	0%	17%	79%	5%

Tabell 3. Jordarternas fördelning (%) per avrinningsområde enligt SGU:s digitala rikstäckande jordartskarta (1:1 250 000, Sveriges Nationalatlas).

	Torv	Morän	Morän/vittringsjord		
			ovan trädgränsen	Kalt berg	Isälvs sediment
Acktjärnsbäcken	35%	65%	0%	0%	0.0%
Floj	31%	67%	0%	2%	0.0%
Göljån nedre	0%	32%	68%	0%	0.1%
Göljån övre	0%	0%	100%	0%	0.0%
Gryvelån	20%	80%	0%	0%	0.0%
Haraldsbäcken	30%	70%	0%	0%	0.0%
Lervällan	36%	62%	0%	2%	0.0%
Lillfjätan	22%	77%	0%	1%	0.0%
Lövåsbäcken	0%	95%	0%	5%	0.2%
Olån	0%	60%	40%	0%	0.0%
Skidbågsbäcken _{SK1}	84%	16%	0%	0%	0.0%
Skidbågsbäcken _{SK2}	47%	53%	0%	0%	0.0%
Skidbågsbäcken _{SK4}	33%	66%	0%	0%	0.2%
Stråfulan	8%	89%	0%	2%	0.0%
Trollvasslan	12%	85%	0%	3%	0.0%
Öjvasseln	19%	69%	12%	0%	0.0%

Tabell 4. Vegetationstypernas fördelning (%) per avrinningsområde enligt klassade satellitbilder (Landsat TM 1995, Jakob Nisell, SLU) samt skattad biomassa (sk³m/ha) och trädslagsfördelning (%) enligt klassade satellitbilder och data från Riksskogstaxeringen (Landsat TM 1995, Mats Nilsson, SLU).

	Barrskog	Lövskog	Hygge	Våtmark	Öppen mark	Totalt sk ³ m/ha	Tall	Gran	Löv
Acktjärnsbäcken	32%	9%	2%	54%	3%	59	75%	15%	5%
Floj	33%	8%	5%	47%	7%	53	87%	8%	4%
Göljån nedre	20%	18%	0%	6%	56%	113	66%	27%	4%
Göljån övre	0%	19%	0%	0%	81%	–	–	–	–
Gryvelån	45%	10%	4%	34%	8%	59	76%	17%	5%
Haraldsbäcken	42%	9%	12%	34%	3%	41	93%	5%	2%
Lervällan	34%	12%	0%	47%	6%	46	67%	17%	13%
Lillfjätan	50%	9%	4%	21%	16%	27	89%	4%	4%
Lövåsbäcken	56%	20%	3%	8%	14%	83	64%	30%	4%
Olån	8%	65%	0%	4%	22%	31	81%	13%	6%
Skidbågsbäcken _{SK1}	23%	0%	1%	70%	6%	76	80%	13%	4%
Skidbågsbäcken _{SK2}	39%	4%	0%	49%	8%	53	64%	26%	8%
Skidbågsbäcken _{SK4}	51%	3%	1%	37%	8%	86	73%	21%	3%
Stråfulan	41%	16%	7%	27%	9%	36	81%	11%	6%
Trollvasslan	44%	13%	1%	26%	17%	36	72%	19%	6%
Öjvasseln	32%	9%	0%	29%	30%	53	70%	19%	8%

Tabell 5. Lokalt ansvariga för vattenprovtagningen i respektive område.

	Ansvarig för vattenprovtagningen
Acktjärnsbäcken	Torbjörn Andersson, Älvdalen
Floj	Torbjörn Andersson, Älvdalen
Göljån nedre	Gunder Eriksson, Mörkret
Göljån övre	Gunder Eriksson, Mörkret
Gryvelån	Torbjörn Andersson, Älvdalen
Haraldsbäcken	Torbjörn Andersson, Älvdalen
Lervällan	Torbjörn Andersson, Älvdalen
Lillfjätan	Claes-Göran Jönsson, Idre
Lövåsbäcken	Torbjörn Andersson, Älvdalen
Olån	Claes-Göran Jönsson, Idre
Skidbågsbäcken _{SK1}	Ing-Britt Sjödén, Bössbo
Skidbågsbäcken _{SK2}	Ing-Britt Sjödén, Bössbo
Skidbågsbäcken _{SK4}	Ing-Britt Sjödén, Bössbo
Stråfulan	Gunder Eriksson, Mörkret
Trollvasslan	Gunder Eriksson, Mörkret
Öjvasseln	Claes-Göran Jönsson, Idre

Provtagnings- och analysmetodik

Insamling av bäckvatten och uppmätning av vattenståndet utfördes av personer som bor nära bäckarna (Tabell 5). Dessa hade utbildats och utrustats med nödvändig utrustning av Länsstyrelsen i Dalarna. Med sin kunskap om de lokala förhållandena kunde dessa personer på ett optimalt sätt avgöra när snösmältningen alternativt höstregnen inledde en högflödesperiod och det var dags att inleda episodprovtagningen. Under åren 1996-2002 utfördes denna dagligen under två veckors tid, medan det 1994 och 1995 var en glesare provtagning oftast med 2-7 dagars mellanrum under snösmältningen. Dessförinnan hade ett eller flera vattenprov insamlats under basflödet, d.v.s. under stabila vinterförhållanden då

vattenståndet var lågt och inte ändrade sig nämnvärt över tiden. Samtliga vattenprover skickades till MeAna-konsult AB (ackrediterat av SWEDAC) i Uppsala för analys av olika surhetsvariabler, närsalter, organiskt material, större konstituenten och metaller.

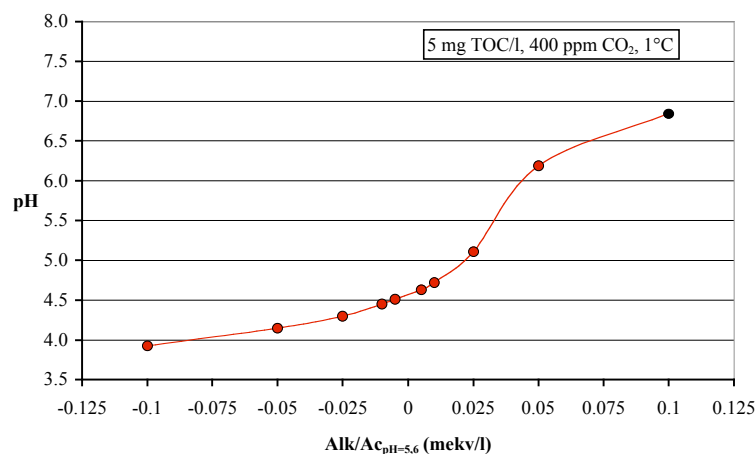
Information om nedfallet av svavel och kväve på öppet fält och i kron dropp på Fulufjället (W90A) under de hydrologiska åren 94/95 till 01/02 (juli-juni) har inhämtats från IVL:s hemsida (<http://www.ivl.se>).

Teori och praktik bakom surstötter

Buffertsystemen i naturvatten

Vattnets surhetstillstånd mätt som pH bestäms av vattnets buffertkapacitet. I kalkningssammanhang mättes under lång tid buffertkapaciteten endast vid $\text{pH} \geq 5,6$ i form av alkalinitet ($\text{Alk}_{\text{pH}=5,6}$), vilket i huvudsak motsvarar ett mått på vattnets halt av vätekarbonat (HCO_3^-). I vatten med $\text{pH} < 5,6$ blev buffertkapaciteten med denna metod lika med noll. Detta är givetvis inte korrekt eftersom det finns många andra buffertsystem i ytvatten vars pH-värden normalt varierar i intervallet 4-8 i områden dominerade av skog, myr och fjäll. I pH-intervallet under 5,6 är det främst svaga organiska syror (humus) och olika hydrolysisprodukter av aluminium som påverkar buffertkapaciteten. Sedan mitten av 1990-talet kompletterades därför alkalinitetsmätningarna med aciditet ($\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$), vilket innebär att man även mäter buffertkapaciteten vid $\text{pH} \leq 5,6$. Aciditeten uttrycks som negativ alkalinitet vid $\text{pH} \leq 5,6$ och $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$ antar värdet noll vid $\text{pH} = 5,6$. Figur 2 visar det teoretiska sambandet mellan pH och $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$ i ett vatten med en humushalt på 5 mg TOC/l och vars koldioxidhalt står i jämvikt med atmosfärens. För enkelhetens skull antas att det saknas aluminiumbuffring.

Sambandet mellan $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$ och pH är icke-linjärt, vilket innebär att en ökning eller minskning i $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$ ger upphov till olika stor pH-förändring beroende på den ursprungliga halten $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$. I exemplet i Figur 2 så sker en mycket snabb pH-minskning (från 6,2 till 5,1) om man går från 0,05 till 0,025 mekv/l. Minskar man istället $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$ från -0,025 till -0,5 mekv/l så minskar pH endast med någon 10-dels enhet. Buffertkapaciteten är följaktligen betydligt sämre i det första exemplet jämfört med det andra. Generellt är buffertkapaciteten i naturvatten som lägst i intervallet 0-0,05 mekv/l uttryckt med $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$. Ovanför och under detta intervall är pH betydligt bättre buffrat.



Figur 2. Teoretiskt samband mellan pH och alkalinitet/aciditet analyserad vid $\text{pH} = 5,6$ i ett vatten med en humushalt på 5 mg TOC/l och vars koldioxidhalt står i jämvikt med atmosfärens (400 ppm CO_2).

I internationella sammanhang har det under lång tid använts ett annat mått på buffertkapaciteten kallad för ANC (Acid Neutralizing Capacity, Reuss & Johnson 1986). Detta mått inbegriper den neutraliserande förmågan för samtliga buffertsystem i vattnet, dvs. både vätekarbonat, svaga organiska syror och aluminiumsystemet beaktas (se nedan). När ANC är negativt finns det fler fria vätejoner (protoner) i systemet än vad det finns baser som kan neutralisera dem. Det negativa värdet är en matematisk effekt av hur ANC är definierat:

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{RCOO}^-] + [\text{OH}^-] - ([\text{H}^+] + [\text{Al}^{n+}]) \quad \text{där}$$

$[\text{HCO}_3^-]$ = vätekarbonathalt $\approx \text{Alk}_{\text{pH}=5,6}$

$[\text{RCOO}^-]$ = halten svaga organiska syror (humus)

$[\text{OH}^-]$ = hydroxidjonhalten

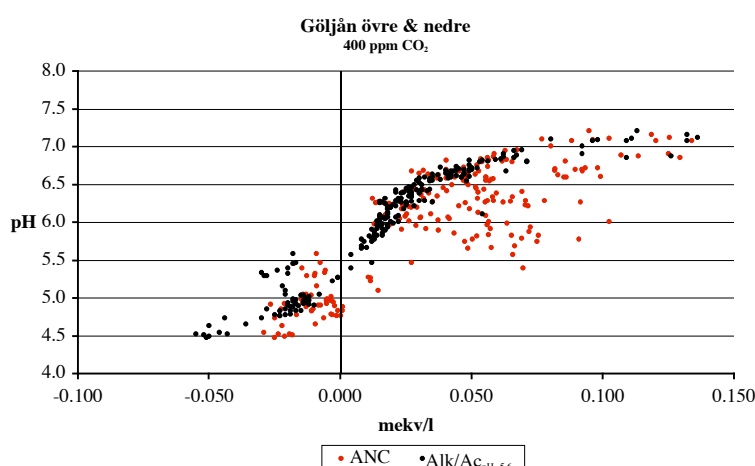
$[\text{H}^+]$ = vätejonhalten

$[\text{Al}^{n+}]$ = halten positivt laddade aluminiumjoner

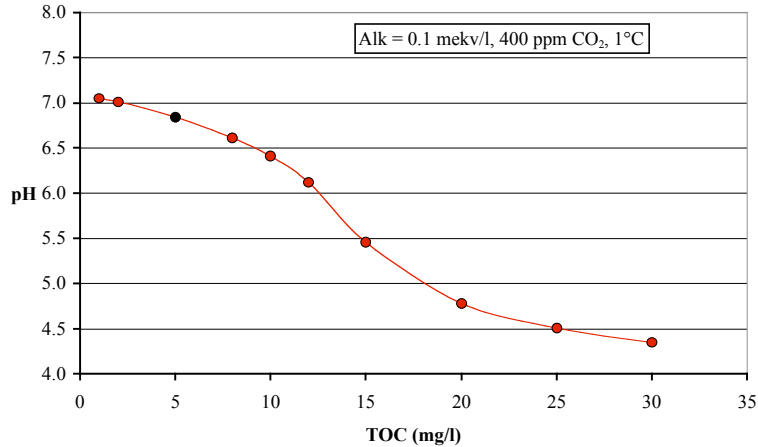
Om man antar att syrahalten ($[\text{H}^+] + [\text{Al}^{n+}]$) är större än bashalten ($[\text{HCO}_3^-] + [\text{RCOO}^-] + [\text{OH}^-]$) så blir ANC negativt. I de allra flesta fall kan man bortse från halten positivt laddade aluminiumjoner eftersom dessa vanligtvis förekommer i mycket låga koncentrationer. Dessutom blir pH lågt eftersom pH matematiskt definieras som $-\log([\text{H}^+])$.

I figur 3 visas skillnaden i pH-värden mellan ANC och $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$ i mätserien från Göljåns båda mätstationer. Det är uppenbart att vid samma värde för buffertkapaciteten, t.ex. 0,05 mekv/l, så är pH-värdet i många fall betydligt lägre om ANC används som mått istället för $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$. Orsaken till detta är att halten svaga organiska syror (humus) varierar i de olika vattenproven. När humushalten är låg föreligger små skillnader mellan de båda mätsätten, men när humushalten stiger så sjunker pH. Detta visas med ett teoretiskt exempel i Figur 4.

Utgår man från ett vatten med en $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6} = 0,1$ mekv/l och en humushalt på 5 mg TOC/l (svart punkt i Figur 2) och ökar humushalten till 15 mg TOC/l, innebär det en minskning av pH från 6,8 till 5,5 (Figur 4). Orsaken till detta är att organiskt material till viss del består av tämligen starka syror ($\text{p}K_{a1} \approx 3$, $\text{p}K_{a2} \approx 4,5$), vilka alltid avger protoner i naturvatten. Detta innebär att vätekarbonat ($\text{p}K_{a1} \approx 6,3$) förbrukas så länge det finns närvarande och att pH-värdet därefter bestäms av de svaga organiska syrornas buffertkapacitet. Normalt sker detta vid ett betydligt lägre pH än om vätekarbonat skulle finnas närvarande (jämför Figur 4).

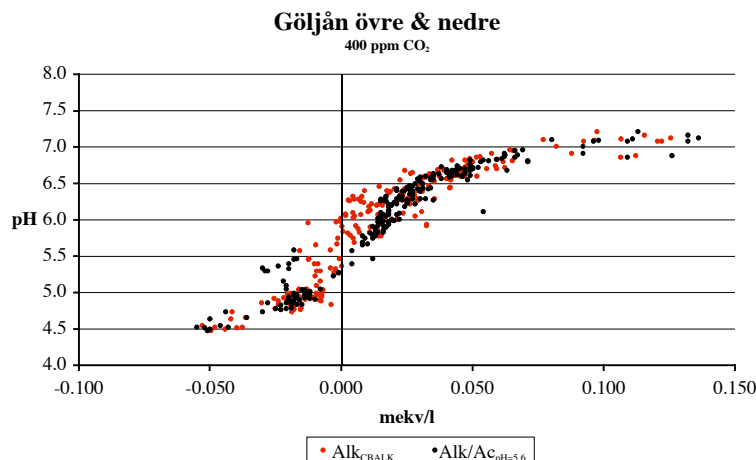


Figur 3. Uppmätt samband mellan pH och alkalinitet/aciditet ($\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6}$, svart) samt ANC (rött) i vatten från Göljån på Fulufjällets östsluttning. pH-värdet är mätt i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt (400 ppm CO₂).



Figur 4. Teoretiskt samband mellan pH och humushalt (mg TOC/l) i ett vatten med en $Alk/Ac_{pH=5,6} = 0,1$ mekv/l och vars koldioxidhalt står i jämvikt med atmosfärens (400 ppm CO₂). Svart punkt motsvarar den svarta punkten i Figur 2.

För svenska förhållande har det utarbetats ett alternativt sätt (CBALK, Charge Balance ALKality) att beräkna ANC utgående från $Alk/Ac_{pH=5,6}$ och humushalten (Köhler 1999, se nedan). Genom att använda detta samband kan man beräkna vilken buffertkapacitet (Alk_{CBALK}) ett vatten skulle ha haft om det inte innehöll humus. I mätserien från Göljån kan man se att tillförseln av humus kan sänka pH med mer än en enhet (Figur 3 och 5). Sambandet mellan $Alk/Ac_{pH=5,6}$ och Alk_{CBALK} kan i denna mätserie skattas med hög precision ($r^2=0,873$), vilket indikerar att ANC i liten grad påverkas av aluminiumsystemets buffertkapacitet.



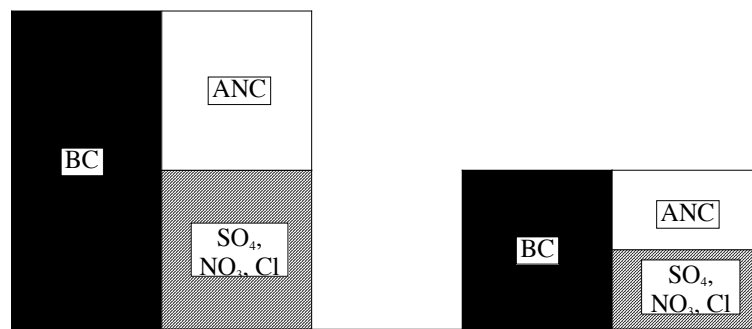
Figur 5. Uppmätt samband mellan pH och alkalinitet/aciditet ($Alk/Ac_{pH=5,6}$, svart) samt Alk_{CBALK} (rött) i vatten från Göljån på Fulufjällets östsluttning. pH-värdet är mätt i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt (400 ppm CO₂).

Utspädning av buffertkapaciteten under flödesepisoder

Ytvatten bildas nästan uteslutande från grundvatten och under torra perioder med låga grundvattennivåer, s.k. basflödesförhållanden, består ytvattnet i hög grad av grundvatten som under lång tid varit i marken. Det innebär att vittring och andra markprocesser haft god tid på sig att tillföra basiska mineraler (baskatjoner, BC) som kan ge vattnet en tämligen hög buffertkapacitet (ANC). Under flödesepisoder i samband med snösmältning och kraftiga regn härstammar dock huvuddelen av ytvattnet från grundvatten som passerat väldigt ytligt i markprofilen. Detta vatten har korta omsättningstider och därmed liten påverkan från

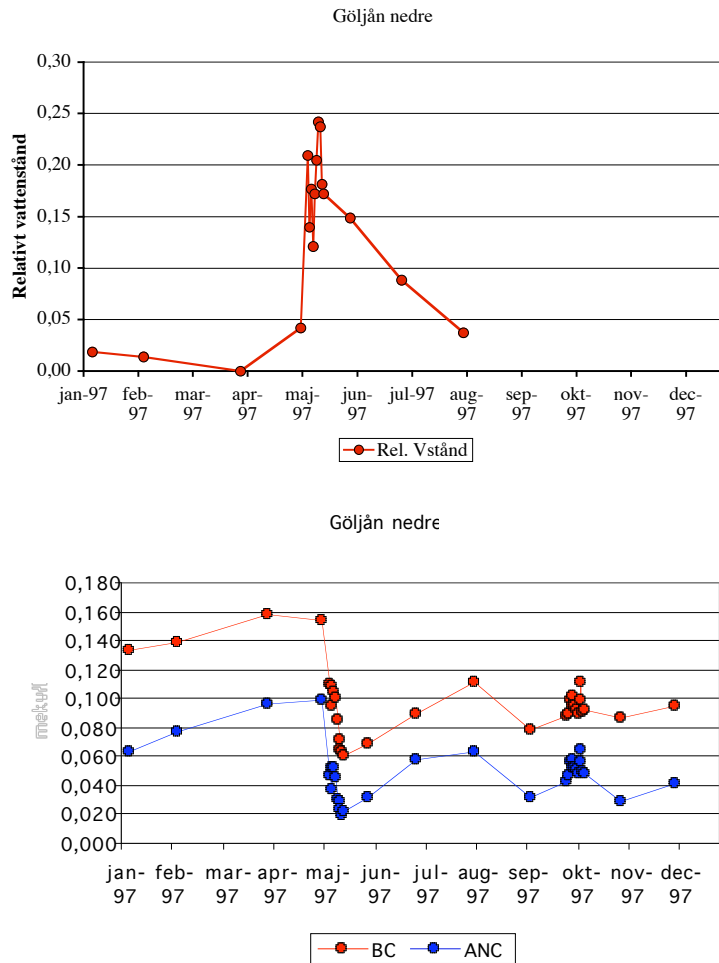
buffrande markprocesser. Vattnets egenskaper påverkas därför mer av nederbördens sammansättning. Nederbörden är jonsvag och saknar buffertkapacitet, vilket medför att äldre grundvatten, som till viss del bidrar till flödesepisoden, späds ut.

Som ett rent hypotetiskt exempel skulle man kunna anta att nederbörden består av rent, destillerat vatten. Om man då blandar en liter välbuffrat grundvatten med en lika stor volym nederbörd skulle halterna baskatjoner (BC) och mineralsyrornas anjoner (SO_4 , NO_3 , Cl) halveras (Figur 6). Det i sin tur skulle innebära att även buffertkapaciteten (ANC) skulle halveras. Utgår man från ett ANC på 0,05 mekv/l och späder den till 0,025 mekv/l, skulle det innebära en minskning med ca 0,5 pH-enheter i Göljån om humushalterna är försumbara (Figur 5). Även om detta är ett hypotetiskt exempel så sker denna typ av utspädning i samband med flödesepisoder. Utspädning tillför ingen aciditet och kan därför som mest sänka ANC till noll.

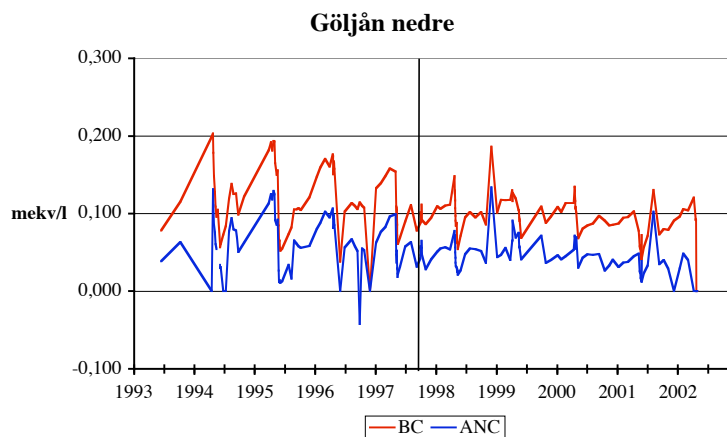


Figur 6. Teoretisk effekt av utspädning med destillerat vatten på halten baskatjoner (BC), buffertkapaciteten (ANC) och mineralsyrornas anjoner (SO_4 , NO_3 , Cl). Den vänstra figuren visar utgångshalterna i ett vattenprov medan den högra figuren visar halterna när man blandat ut provet med lika stor volym destillerat vatten. Buffertkapaciteten (ANC) sjunker då till hälften. ANC kan som lägst anta värdet noll p.g.a. utspädning.

I de undersökta bäckarna i Dalarna syns denna utspädningseffekt väldigt tydligt särskilt under snösmältningen, vilket exemplifieras med en tidsserie från 1997 vid den nedre mätstationen i Göljån (Figur 7). Halten BC ökar långsamt under vinterns basflöde, men någon dag efter den 4 maj inleds snösmältningen på allvar och vattenståndet stiger 36 cm till den 8 maj. Under dessa inledande fyra dagar på flödesepisoden rasar BC med 0,054 mekv/l och ANC med 0,052 mekv/l. Vattnets buffertkapacitet försämras därmed dramatiskt och pH sjunker från 6,3 till 5,5. En betydande del av denna pH-minskning är förknippad med denna utspädningseffekt av ANC, men pH-värdet påverkas även av tillförseln av organiska syror (se nedan).



Figur 7. Relativt vattenstånd ($[\text{Vattennivå}_{970331} - \text{Vattennivå}_{\text{Datum}}] / \text{Vattennivå}_{970331}$) samt uppmätt baskatjonhalt (BC) och buffertkapacitet (ANC) 1997 vid den nedre stationen i Göljån på Fulufjällets östsluttning. Vattenståndet registrerades ej under den senare delen av 1997 på grund av att vägtrumman som vattenståndet mättes mot spolades bort vid det extrema regntillfället den 31 augusti. SMHI har skattat att >350 mm regn föll på Fulufjällets kalott under ett dygn (Vedin et al. 1999).



Figur 8. Baskatjonhalt (BC) och buffertkapacitet (ANC) under perioden 1994-2002 vid den nedre stationen i Göljån på Fulufjällets östsluttning. Den extrema regnepisoden den 31 augusti 1997 är markerad med ett vertikalt streck.

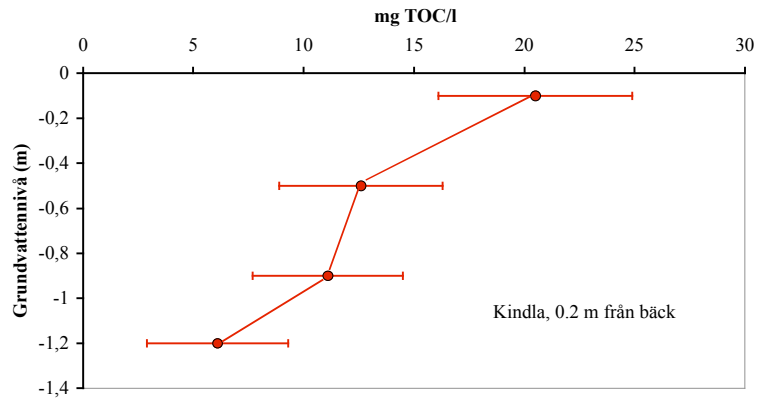


Foto 1. Humusfärgat grundvatten som går i dagen i ett utströmningsområde under snösmältningen i april 2003. Foto: Stefan Löfgren, SLU.

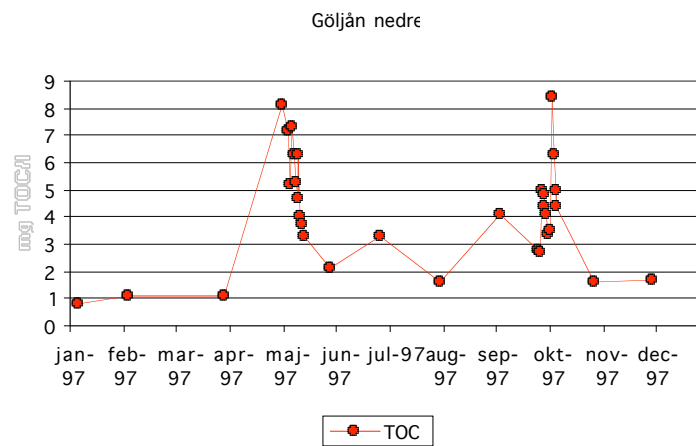
Tillförsel av organiska ämnen (humus) under flödesepisoder

I samband med flödesepisoder, då huvuddelen av avrinningen härstammar från ett mycket ytligt grundvatten, sker normalt en påtaglig tillförsel av organiska ämnen i form av humus. Orsaken är att humushalten i grundvattnet är högre vid markytan än djupare ned i markprofilen (Figur 8). När grundvattenytan stiger i samband med snösmältning eller regnepisoder tillförs följaktligen betydande mängder humus och vattnets färg ökar påtagligt (Figur 9, Foto 1). Organiska syror tillför aciditet och sänker vattnets pH i enlighet med vad som tidigare visats i Figur 4. Under torrperioder, då grundvattenytan är betydligt djupare ned i markprofilen, är tillförseln av humus normalt låg (Figur 8 och 9).

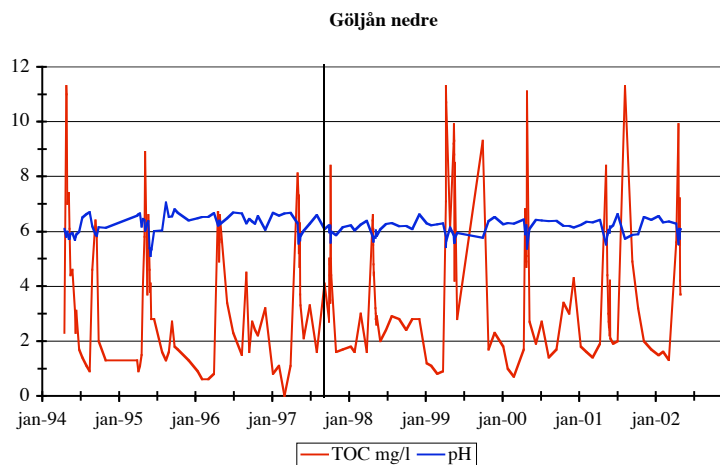
I Göljån innebar den inledande snösmältningen i slutet på april att humushalten ökade mycket påtagligt från 1 mg TOC/l till ca 8 mg TOC/l (Figur 9). Trots att vattenföringen ökade väldigt kraftigt mellan den 4 och 8 maj (Figur 7) ökade inte humushalterna ytterligare. De minskade istället successivt under flödesepisoden, sannolikt som en effekt av utspädning av rent smältvatten som aldrig trängt ned i marken på grund av mättade förhållanden i utströmningsområdena (Foto 1). Jämför man humushalten med pH i Göljån finner man att pH alltid sjunker i samband med de årligt återkommande TOC-topparna under snösmältning och kraftiga regn (Figur 10). Man kan också konstatera att humushalterna ökat efter den extrema regnepisoden i augusti 1997, särskilt vid låga grundvattennivåer under senvintern. Orsaken är troligtvis tillförsel av organiskt material från de enorma mängderna ved och annat växtmaterial som ansamlats i de nedre delarna av Göljån.



Figur 9. Halten organiskt material (mg TOC/l) i grundvattnet på fyra olika markdjup (0,1-1,2 m) i ett utströmningsområde i Kindla, Lindesbergs kommun. Grundvattenrören är placerade i ett utströmningsområde på ett avstånd av endast 20 cm från bäcken. Data från SLU:s nationella miljöövervakning (Integrated Monitoring).



Figur 10. Halten organiskt material (mg TOC/l) i bäckvattnet under 1997 vid Göljån nedre.



Figur 11. Halten organiskt material (mg TOC/l) och pH i bäckvattnet under perioden 1994-2002 i bäcken vid Göljån nedre. Den extrema regnepisoden den 31 augusti 1997 är markerad med ett vertikalt streck.

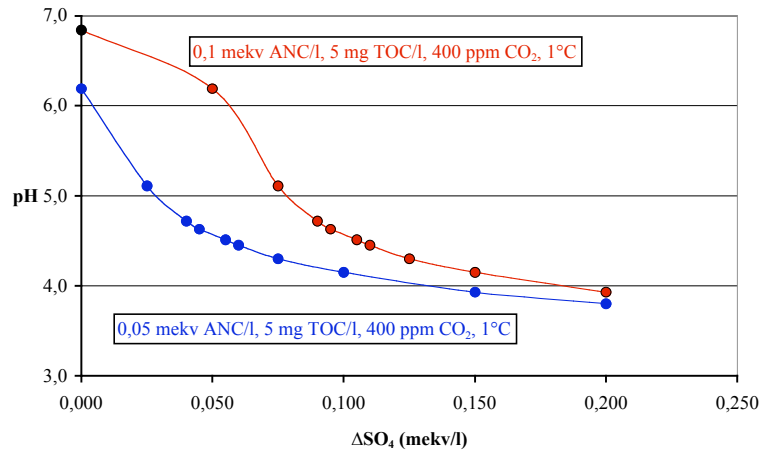
Försurning orsakad av surt nedfall

Surt nedfall i form av svavelsyra (H_2SO_4) leder till en förbrukning av markens buffertkapacitet. I takt med att den förbrukas minskar det avrinnande vattnets ANC, vilket innebär sjunkande pH-värde. Detta är den klassiska bilden av hur man tänkt sig att sjöar och vattendrag försurats i Sverige och som legat till grund för försurningsbedömning och kalkningsverksamhet. Av vad som framgått tidigare är detta dock en grovt förenklad bild av verkligheten, som medfört att en del naturligt sura vatten bedömts som försurade och kalkats.

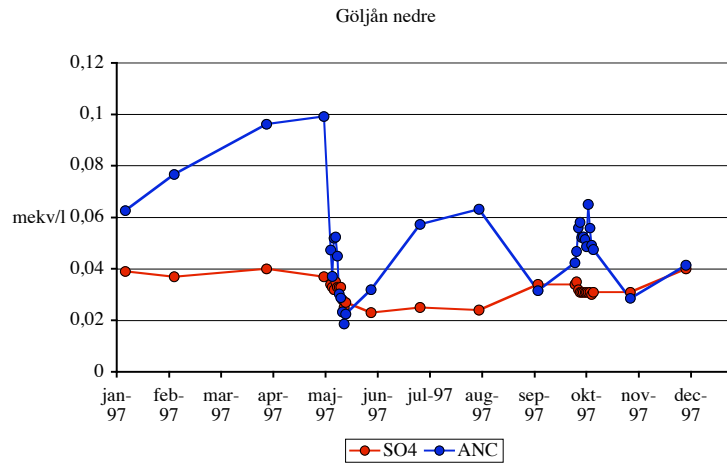
Figur 12 (röd linje) visar ett teoretiskt räkneexempel där svavelsyranedfallet antas öka sulfathalten med upp till 0,2 mekv/l i ett bäckvatten med en ursprunglig ANC på 0,1 mekv/l. Räkneexemplet, där buffertkapaciteten är tämligen relevant för situationen under basflödet i Göljån_{nedre} (Figur 14), visar att sulfathalten i form av tillförd svavelsyra måste öka med >0,06 mekv SO_4 /l för att pH skall minska till under 6. Detta är orealistiskt högt och kan jämföras med sulfathalten i nederbörden på Fulufjäll, vilken under 1990-talet legat på ca 0,015-0,020 mekv/l. En betydande del av svavelsyran i nederbörden neutraliseras dessutom i marken (den s.k. F-faktorn) och endast en begränsad andel tillförs ytvattnen som svavelsyra.

Avdunstning, vilket koncentrerar jonerna i marken, och tillförsel av naturligt sulfat från marken gör att bäckvattnets sulfathalt normalt varierar i intervallet 0,02-0,05 mekv/l i Göljån_{nedre} (Figur 13&14). Man kan även konstatera att bäckens sulfathalt är som högst under basflödet och att den normalt späds ut under snösmältning och höstregn (Figur 13). Minskningen i ANC under flödesepisoder i Göljån_{nedre} är följaktligen i mycket liten grad kopplad till tillförseln av sulfat och i huvudsak orsakad av kationutspädning.

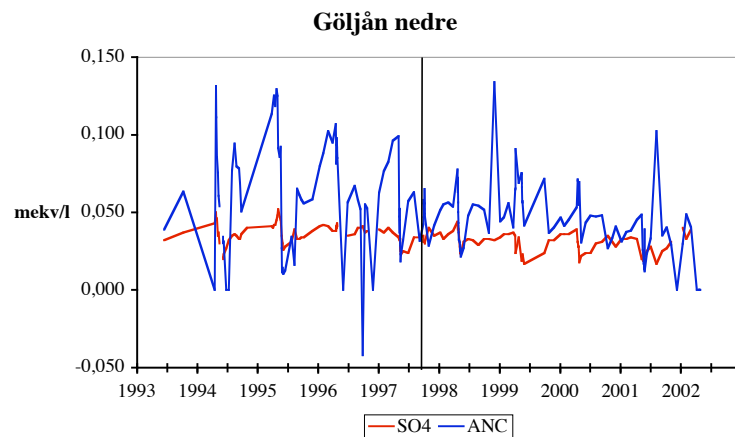
Då BC utspädningen är maximal hamnar dock ANC och sulfathalten på ungefär samma nivå. Sulfathalten blir ibland till och med högre än ANC (figur 13&14). Under dessa få dagar på våren när ANC är vid sitt minimum kan en mycket liten tillförsel av svavelsyra sänka vattnets pH-värde betydligt (se nedan). Om man som räkneexempel antar att vattnet har ett ANC på 0,05 mekv/l skulle en ökning av sulfathalten med ca 0,005 mekv/l vara tillräckligt för att sänka pH under 6 (blå linje, Figur 12). Skulle sulfathalten öka med 0,030 mekv/l skulle pH bli under 5. Snösmältningen är följaktligen en mycket känslig period då sulfathalten i nederbörden har mycket stor betydelse för vilket pH-värde vattnet får. Det minskade svavelnedfallet under 1990-talet (se nedan) har därför medfört att risken för kraftiga surstötter minskat påtagligt. Laudon (2002) har bl.a. visat att under surstötter är förändringen i mänsklig påverkan på ANC direkt proportionell mot sulfathalten i nederbörden. Den mänskligt orsakade pH-minskningen var därför betydligt större under 1970- och 1980-talen jämfört med vad den är idag.



Figur 12. Teoretiskt samband mellan pH och ökad sulfathalt (ΔSO_4) p.g.a. tillförsel av svavelsyra i intervallet 0-0,2 mekv SO_4/l i ett vatten med en $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6} = 0,1$ mekv/l (röd) respektive $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6} = 0,05$ mekv/l (blå). Båda vatten antas ha 5 mg TOC/l och att koldioxidhalten står i jämvikt med atmosfärens (400 ppm CO_2). Svart punkt motsvarar den svarta punkten i Figur 2.



Figur 13. Halten sulfat (SO_4 , mekv/l) och ANC (mekv/l) i bäckvattnet under 1997 i bäcken vid Göljån nedre.



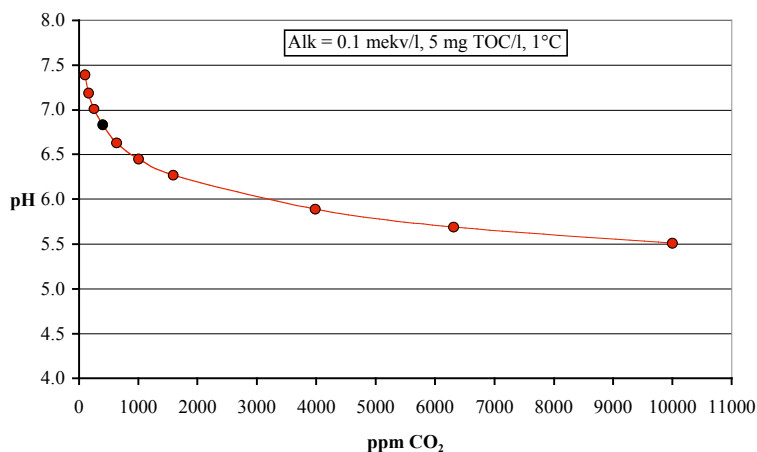
Figur 14. Halten sulfat (SO_4 , mekv/l) och ANC (mekv/l) i bäckvattnet under perioden 1994-2002 i bäcken vid Göljån nedre. Den extrema regnepisoden den 31 augusti 1997 är markerad med ett vertikalt streck.

Koldioxidhaltens betydelse för pH-värdet

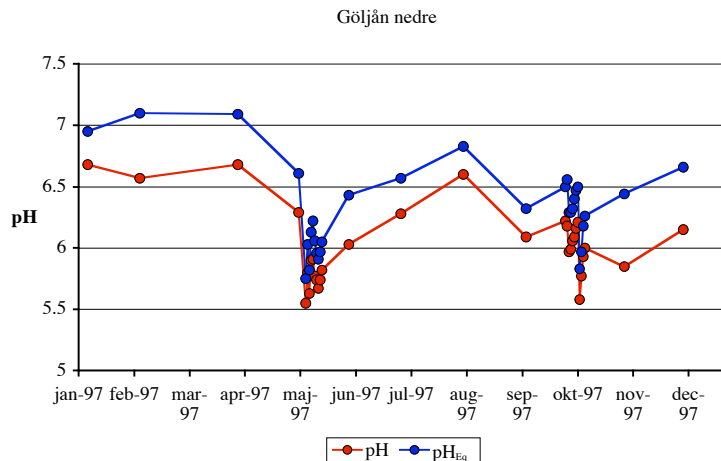
Så länge vätekarbonat finns närvarande i vattnet påverkas pH-värdet av hur mycket koldioxid som finns i provet. Orsaken till detta är att koldioxid reagerar med vatten och bildar fri kolsyra (H_2CO_3), som avger protoner och sänker pH. För att få jämförbara pH-värden måste man därför jämföra pH vid samma koldioxidtryck. Detta har varit mycket sällsynt i kalkningssammanhang, vilket gör att man inte kunnat utvärdera koldioxidens effekt på pH. Numera har det blivit tämligen vanligt att man mäter pH både vid det koldioxidtryck som vattnet hade vid provtagningstillfället och då vattnet jämviktats med atmosfärens koldioxidhalt (pH_{Eq} , 400 ppm CO_2). Är koldioxidhalten i provet högre än vid jämvikt med atmosfären blir pH lägre, medan det omvända gäller om koldioxidtrycket är lägre (Figur 14).

Om man undantar näringsrika sjöar, som sommartid kan ha undertryck av koldioxid p.g.a. algernas fotosyntes, så råder det generellt ett övertreck av koldioxid i sjöar och vattendrag. Orsaken är dels att grundvattnet som bildar ytvatten ofta har mycket höga koldioxidhalter och dels att det vid organismernas cellandning (respiration) sker en frigörelse av koldioxid. Dessutom är jämvikten mellan vatten och luft mycket långsam, vilket gör att det krävs extremt kraftig omblandning för att vädra ur överskottet koldioxid ur vattnet. I Dalarnas sjöar och vattendrag har det visats att pH-värdet i medeltal var 0,7 enheter lägre än vad det skulle ha varit om vattnen var i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt (Löfgren 1995).

Även under surstötsinventeringen i norra Dalarna rådde det generellt övertreck av koldioxid i bäckarna (Figur 15). Inte ens under den period på året då vattenomblandningen är som störst hinner koldioxiden att vädra ur i samma takt som den tillförs. I medeltal orsakade övertrecket koldioxid i bäckvattnet i Göljån en pH-minskning med 0,3 enheter ($\text{pH-intervall}=0,2-0,6$) vid den nedre stationen.



Figur 14. Teoretiskt samband mellan pH och koldioxidtryck (ppm CO_2) i ett vatten med en $\text{Alk}/\text{Ac}_{\text{pH}=5,6} = 0,1$ mekv/l och 5 mg TOC/l. Svart punkt motsvarar den svarta punkten i Figur 2 och då provets koldioxidhalt står i jämvikt med atmosfärens (400 ppm CO_2). Vid koldioxidhalter över 400 ppm råder övertreck av koldioxid i provet, medan det omvända gäller då koldioxidhalten är under 400 ppm.



Figur 15. Uppmätt pH vid rådande koldioxidhalt och pH-värde då provet jämviktats med atmosfärens koldioxidhalt (pH_{Eq}) under 1997 i bäckvattnet vid Göljån nedre.

Episodmodellen – BDM

Förindustriell vattenkemi under höglöden

Episodmodellen, som här kallas, BDM (Boreal Dilution Model), beräknar hur kemien i ett vattendraget skulle se ut utan inverkan av försurande luftföroreningar, det vill säga en naturlig vattenkemi under flödesepisoder (Bishop m. fl. 2000; Laudon, 2000; Laudon & Bishop 2000, Laudon m. fl. 2001). Vid varje enskild tillämpning av BDM utgår modellen alltid från basflödeskemien i vattendraget innan episoden. Utgående från basflödet beräknas vad som naturligt händer under höglöden utan den antropogena påverkan från försurande deposition.

Eftersom det i första hand är förändringar i pH, och därtill kopplade förändringar i aluminiums förekomstformer, och inte i ANC som fisk och andra vattenlevande organismer reagerar på så är pH speciellt intressant då det gäller modellering av de förindustriella förhållandena. Eftersom ANC styr pH (se ovan) är det naturligt att basera modellberäkningen på begreppet buffertkapacitet för att beräkna de förindustriella syra-basförhållandena under höglöden (se nedan).

Naturliga vattens pH-värde är beroende av vattnets buffrande förmåga och antal fria vätejoner i systemet. För att en förändring av pH ska ske, till exempel under en höglödesepisod, måste dessa halter och relationer förändras. BDM tar hänsyn till dessa faktorer och beräknar därefter den antropogena påverkan på den naturliga episodiska ANC- och pH-nedgången. BDM bygger på väldokumenterad vattenkemisk jämviktsmodellering och tar hänsyn till koldioxidsystemet, syra-bas egenskaper hos organiskt material (TOC), Al-kemin i vattenfasen samt vattnets autoprotolys. För att kunna jämföra effekten på pH mellan olika surstötter så redovisas pH-värdet alltid då vattnets koldioxidtryck är i jämvikt med atmosfärens (se ovan).

För att episodmodellen ska fungera tillfredsställande med avseende på att särskilja mänskligt betingad försurning från aciditetsförändringar orsakade av naturliga processer så måste tre antaganden uppfyllas. Dessa antaganden är att;

1. ANC och pH under basflöde antingen är opåverkad av försurning eller kan korrigeras. Att basflödet i Dalarna inte påverkats av antropogen försurning styrks av paleolimnologiska studier i Falun området (Ek m.fl. 2001, Renberg och Ek, 1998). För att testa känsligheten i modellen för en eventuell påverkan på basflödet så har F-faktorn enligt Wilander (1998) använts.

2. Baskatjoner är ett bra mått på den naturliga utspädningen av ANC under högflödesepisoder. Att så är fallet har visats i en rad studier i både Sverige och utomlands (t.ex. Laudon, 1999).
3. TOC har inte påtagligt förändrats av skogsbruk, dikning, eller försurning. Detta styrks av paleolimnologiska studier där färgtalet i sjöar i Västerbotten och Norrbotten inte förändrats de senaste 200 åren (Korsman, 1993). Däremot finns det bevis för att humushalterna varierar cykliskt och att det under 1990-talet skett en påtaglig, klimatstyrd ökning av humushalterna i södra Skandinavien inklusive Dalarna. Dessa förändringar är i huvudsak att betrakta som naturliga (Löfgren m.fl. 2003), men lokalt och i samband med avverkning kan skogsbruk ha ökat utflödet av humus (Löfgren & Lundin 2003). I föreliggande studie har endast Haraldsbäcken och Stråfulan en hyggesareal som överstiger 5% av avrinningsområdets yta (Tabell 4), vilket indikerar att skogsbrukets bidrag är litet.

En mer utförlig beskrivning av dessa antaganden återges i (Laudon 2000; Laudon m.fl. 2001).

Episodmodellens uppbyggnad

Episodmodellen bygger på ett koncept framarbetat i projektet "Acid episodes in Northern Sweden: The separation of natural acidity from anthropogenic acidification" med stöd från både Naturvårdsverkets forskningsavdelning och kalkningsenhet (Laudon m.fl. 2001). Episodmodellen är uppbyggd av en relativt komplex vattenkemisk modelleringsprocedur. Ett användarvänligt verktyg för att köra episodmodellen har därför tagits fram med syftet att underlätta en optimering av framtida kalkningsåtgärder i områden med utpräglad surstötsproblematik under vårflod och höst episoder, samt underlätta så att övervakningen av episoder ska komma igång i det regionala miljöövervakningsprogrammet. Modellen ger tjänstemän och andra intresserade, utan kemisk skolning, möjlighet att använda ett avancerat utvärderingsverktyg utan att fastna i komplex kemisk jämviktsmodellering. Den användarvänliga modellen har använts i denna rapport. Modellen finns att hämta på <http://www.sek.slu.se/personal/hlaud/hjalmar.htm>.

BDM bygger på observerat ANC ($ANC_{(obs, t)}$, Ekv. 1) samt på ett utspädningsindex ($DI_{(t)}$; Ekv. 2) vid en tidpunkt "t" under ett högflöde. I episodmodellen används summan av baskatjoner ($BC = 2*[Ca^{2+}] + 2*[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$) som DI för att kvantifiera den naturliga utspädningen av både BC och de antropogent, signifikanta anjonerna sulfat och nitrat ($[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$). Genom att använda Ekvation 3 så kan den naturliga, förindustriella ANC ($ANC_{(preind, t)}$) beräknas. Differensen mellan den beräknade naturliga ANC ($ANC_{(preind, t)}$) (Ekv. 3) och den observerade ANC ($ANC_{(obs, t)}$) (Ekv. 1) är den antropogena påverkan på ANC ($\Delta ANC_{(poll, t)}$, Ekv. 4) under en högflödesepisod.

$$\begin{aligned} ANC_{(obs, t)} &= 2*[Ca^{2+}]_{(t)} + 2*[Mg^{2+}]_{(t)} + [Na^+]_{(t)} + [K^+]_{(t)} - [Cl^-]_{(t)} - 2*[SO_4^{2-}]_{(t)} - [NO_3^-]_{(t)} \\ &= BC_{(t)} - 2*[SO_4^{2-}]_{(t)} - [NO_3^-]_{(t)} - [Cl^-]_{(t)} \end{aligned} \quad (\text{Ekv. 1})$$

$$DI_{(t)} = BC_{(t)} / BC_{(basflöde)} \quad (\text{Ekv. 2})$$

$$ANC_{(preind, t)} = DI_{(t)} * (BC_{(basflöde)} - 2*[SO_4^{2-}]_{(basflöde)} - [NO_3^-]_{(basflöde)}) - Cl^-_{(t)} \quad (\text{Ekv. 3})$$

$$\Delta ANC_{(poll, t)} = ANC_{(preind, t)} - ANC_{(obs, t)} \quad (\text{Ekv. 4})$$

Eftersom pH och ANC är kemiskt relaterade så kan $pH_{(preind, t)}$ beräknas från $ANC_{(preind, t)}$. Förenklat kan detta uttryckas som;

$$[H^+]_{(preind, t)} = [HCO_3^-](t) + [RCOO^-](t) + [OH^-](t) - ANC_{(preind, t)} \quad (\text{Ekv. 5})$$

där $RCOO^-$ halten kan uppskattas med en modellberäkning (TOC syra-bas modellen beskrivs närmare i Köhler, 1999; Laudon m.fl., 2000). Koncentrationen av HCO_3^- och OH^- beräknas med kemisk jämviktsberäkning (se t.ex. Stumm och Morgan, 1981). Eftersom flera av de i ekvation 5 ingående komponenterna är pH-beroende så måste lösningen av förindustriella vätejonhalten itereras fram. Från $[H^+]_{preind}$ kan sedan pH_{preind} beräknas enligt ekvation 6.

$$pH_{preind} = -\log([H^+]_{preind}) \quad (\text{Ekv. 6})$$

På liknande sätt som för ANC beräknas $\Delta pH_{försur}$ som skillnaden mellan $pH_{(obs, t)}$ och $pH_{(preind, t)}$ (Ekv. 7).

$$\Delta pH_{(försur, t)} = pH_{(preind, t)} - pH_{(obs, t)} \quad (\text{Ekv. 7})$$

F-faktorn enligt Wilander m. fl. (1998) har använts för att korrigera både ANC och pH. En detaljbeskrivning av denna beräkningsprocedur återges i Bishop m. fl. (2000), Laudon (2000), Laudon m. fl. (2001).

Bedömning av påverkansgrad

För närvarande finns inget allmänt accepterat klassificeringssystem för att bedöma påverkan i samband med surstötar. Det pågår ett arbete med ledning av Naturvårdsverket och förhoppningsvis kommer det att finnas ett bedömningssystem inom en snar framtid. Påverkansgraden, dvs. den antropogena försurningen, bedöms i detta arbete genom att jämföra uppmätt ANC ($ANC_{(obs, t)}$, Ekv. 1) med naturligt ANC ($ANC_{(preind, t)}$, Ekv. 3) när vattendraget är som surast uttryckt som lägst ANC. Modellen väljer ut de tre provtillfällen i rad då vattnet har lägst ANC under episoden. Den genomsnittliga kvoten $ANC_{(obs, t)} / ANC_{(preind, t)}$ beräknas för de tre provtillfallen och jämförs med nedanstående tabell för att få ut påverkansgrad.

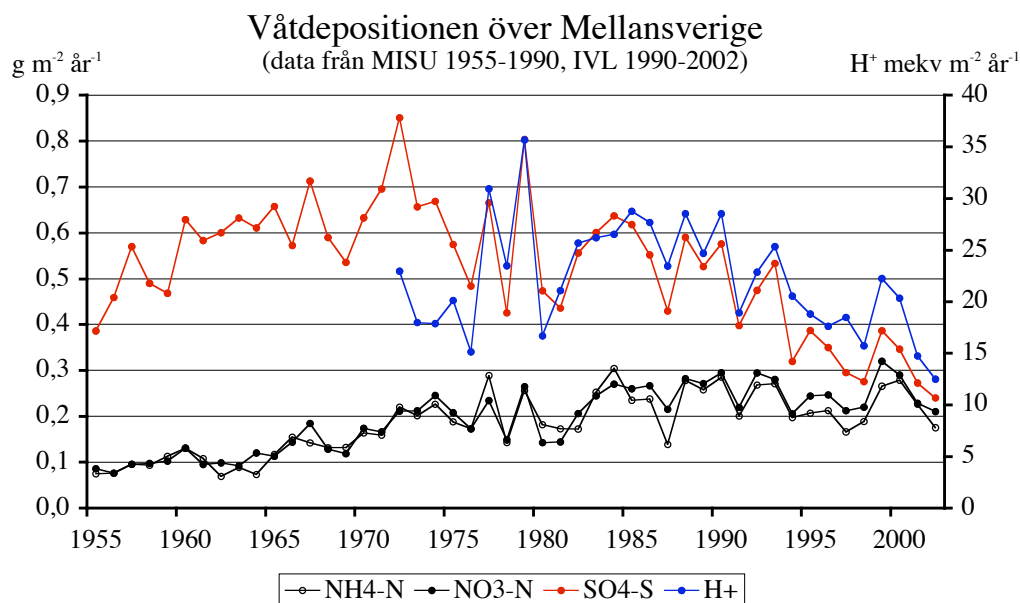
Tabell 6. System för att klassificera mänsklig påverkan vid surstötsinventeringarna i Dalarna 1994-2002.

Klass	Påverkansgrad	$ANC_{(obs, t)} / ANC_{(preind, t)}$
1	Obetydlig avvikelse	>0,75
2	Måttlig avvikelse	0,50-0,75
3	Stor avvikelse	0,25-0,50
4	Mycket stor avvikelse	0,10-0,25
5	Extremt stor avvikelse	<0,10

Nedfallet av sur deposition

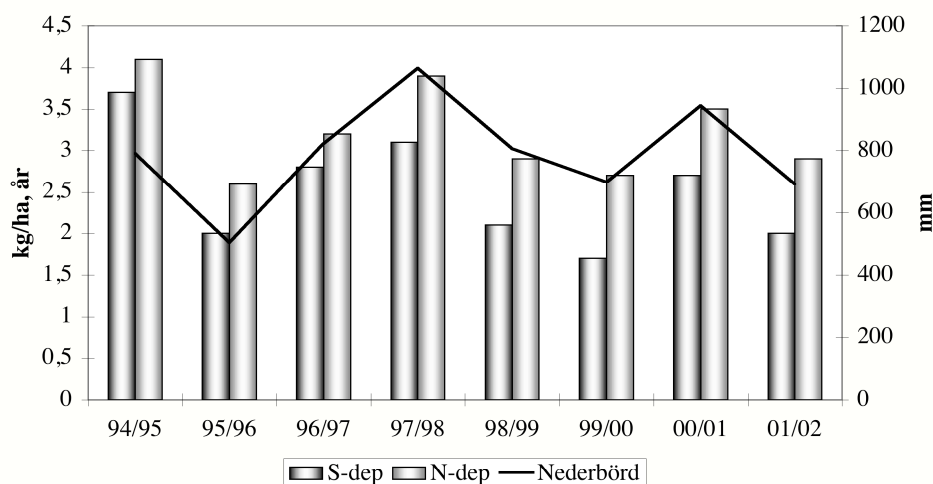
Nedfallet av svavel har mer än halverats sedan slutet på 1970-talet då depositionen var som högst (Figur 16). Nedgången var särskilt uttalad under 1990-talet då utsläppen från de forna öststaterna gick ned dramatiskt. För kväve är bilden annorlunda och nedfallet av både ammonium och nitrat har legat på en mer eller mindre konstant nivå sedan mitten på 1980-talet (Figur 16). Nedfallet av ammonium och nitrat har varit av samma storleksordning.

Nedgången i svaveldeposition har åtföljts av en i stort sett motsvarande nedgång i vätejondepositionen (Figur 16).



Figur 16. Nedfallet ($\text{g m}^{-2} \text{år}^{-1}$) av sulfat ($\text{SO}_4\text{-S}$), nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$), ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) och vätejoner (H^+ , mekv $\text{m}^{-2} \text{år}^{-1}$) på öppet fält över Mellansverige under perioden 1955-2002. Data från MISU och IVL.

Fulufjäll



Figur 17. Årligt nedfall ($\text{kg ha}^{-1} \text{år}^{-1}$) av svavel (S-dep) och kväve (N-dep) samt nederbördsmängd (mm) på öppet fält under de hydrologiska åren 1994/95-2001/02 (juni-juli) på Fulufjäll, norra Dalarna. Data från IVL:s mätstation W90A.

Mätningar av sur deposition under 1990-talet på öppet fält på Fulufjället visar att nedfallet av svavel och kväve i hög grad påverkas av nederbördsmängden (Figur 17). Under de hydrologiska åren 1994/95 och 2001/02 (juli-juni) har svaveldepositionen varierat mellan 2-3,7 $\text{kg S ha}^{-1} \text{år}^{-1}$ och kvävenedfallet mellan 2,7-4,2 $\text{kg N ha}^{-1} \text{år}^{-1}$. Krondroppsmätningar visar att torrdepositionen av svavel är låg i området.

Surstötarnas inverkan på ANC och pH – resultat

Episoder vid snösmältning

Undantar man de två kalkningspåverkade stationerna i Skidbågsbäcken_{SK2} och Skidbågsbäcken_{SK4} varierade buffertkapaciteten mellan bäckarna påtagligt under basflödet. Under 1997, då samtliga 13 bäckar inventerades, varierade ANC under basflödet mellan 17-658 $\mu\text{ekv/l}$ med det lägsta värdet i Skidbågsbäcken_{SK1} och det högsta i Öjvasseln (Tabell 7). Motståndskraften mot försurning var följaktligen extremt olika under basflödet. Under snösmältningen utjämnades dock dessa skillnader och vid det maximala flödet uppgick intervallet till -2-95 $\mu\text{ekv/l}$. Skidbågsbäcken_{SK1} var fortfarande den suraste medan Lövåsbäcken, Trollvasslan och Öjvasseln hade $\text{ANC} > 90 \mu\text{ekv/l}$. Trots att ANC i medeltal minskade med 80% (47-112%) mellan basflöde och maximalt flöde under snösmältningen 1997 utgjorde minskningen i ANC kopplat till surt nedfall i medeltal endast 11 $\mu\text{ekv/l}$ (6-13 ekv/l , Tabell 8). Även de kalkpåverkade bäckarna uppvisade ANC påverkan i detta intervall. Övrig minskning i ANC förklaras av basketjonutspädning.

Buffertkapaciteten under basflödet varierade även påtagligt mellan åren. Orsaken till detta är att grundvattennivåerna naturligt varierar mellan olika år och eventuellt kan vissa provtagningar ha påverkats av korta och tidiga smälteepisoder. I Göljån_{nedre}, där surstötsinventeringar utförts sedan 1994, varierade ANC under basflödet mellan 43-141 $\mu\text{ekv/l}$. I Acktjärnsbäcken, där surstötsinventeringar utförts sedan 1996, var motsvarande intervall 149-303 $\mu\text{ekv/l}$. Motståndskraften mot försurning under basflödet varierar följaktligen påtagligt mellan olika år. Trots det förefaller det som om minskningen i ANC kopplat till surt nedfall haft tämligen liten betydelse för buffertkapaciteten under det maximala flödet eftersom den aldrig överstigit 15 $\mu\text{ekv/l}$ i någon av bäckarna under samtliga de år då surstötsinventeringarna utförts i samband med snösmältningen.

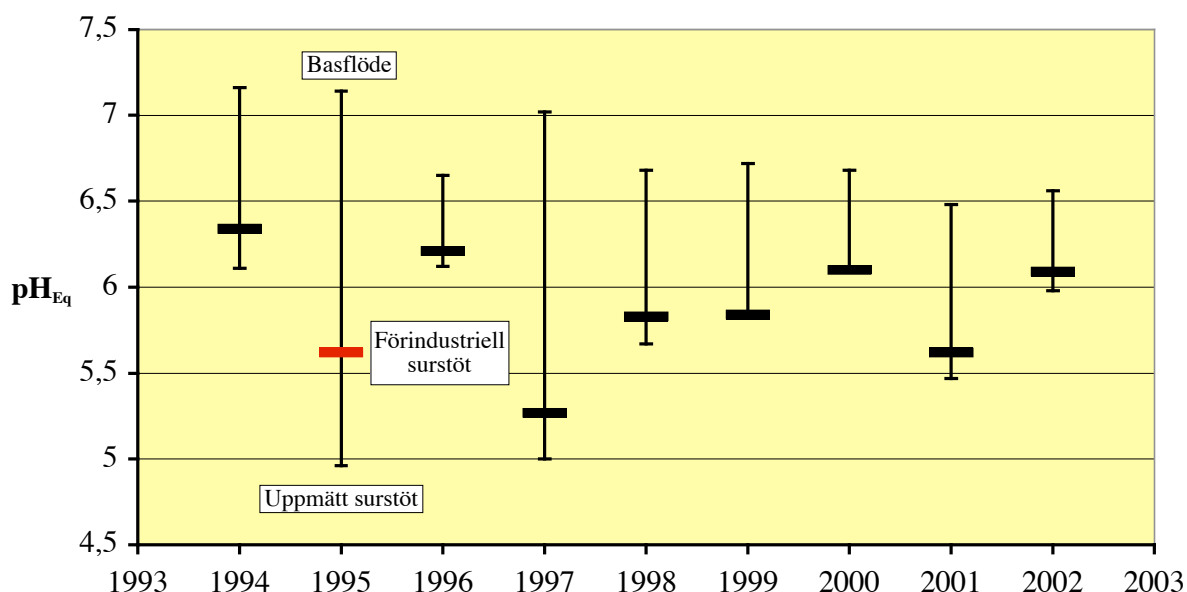
Bedömer man påverkansgraden i enlighet med Tabell 6, finner man att försurningspåverkan kopplat till surt nedfall varit obetydlig vid de allra flesta mättillfällena (Tabell 9). Acktjärnsbäcken och Göljån_{övre} har uppvisat *måttlig påverkan* vid två tillfällen vardera (1997 och 1999 respektive 1997 och 1998), medan Göljån_{nedre} uppvisade *stor påverkan* 1995 och Skidbågsbäcken_{SK1} *mycket stor påverkan* 1997. Åren 1995, 1997 och 1998 är de tre år då svaveldepositionen varit som högst i området (Figur 17), vilket indikerar att episodmodellen på ett relevant sätt återspeglar nedfallets effekter på ANC. Det är därför troligt att den mänskliga påverkan på surstötarnas ANC-halter var betydligt större under 1960-, 1970- och 1980-talen då svaveldepositionen var betydligt högre (Figur 16).

Under basflödet 1997 och då vattnens koldioxidhalt var i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt varierade pH_{Eq} mellan 6,5 och 7,9 i samtliga okalkade bäckar förutom Skidbågsbäcken_{SK1} (Tabell 10). I den senare var pH_{Eq} mycket lågt (4,9) även under basflödet. Med undantag av Göljån_{övre}, som uppvisade låga pH_{Eq} -värden (4,9) under basflödet 1998 och 1999, låg pH_{Eq} -värdena under samtliga inventeringstillfällen i intervallet 6,5-8,1 d.v.s. i samma nivå som under basflödet 1997. Under maximalt flöde och utan mänsklig påverkan i form av surt nedfall skulle pH_{Eq} under snösmältningen 1997 ha legat i intervallet 4,4-5,8 i samtliga vattendrag förutom Lövåsbäcken, Olån, Stråfulan, Trollvasslan och Öjvasseln där pH_{Eq} -intervallet skulle ha varit 6,2-6,5 (Tabell 10).

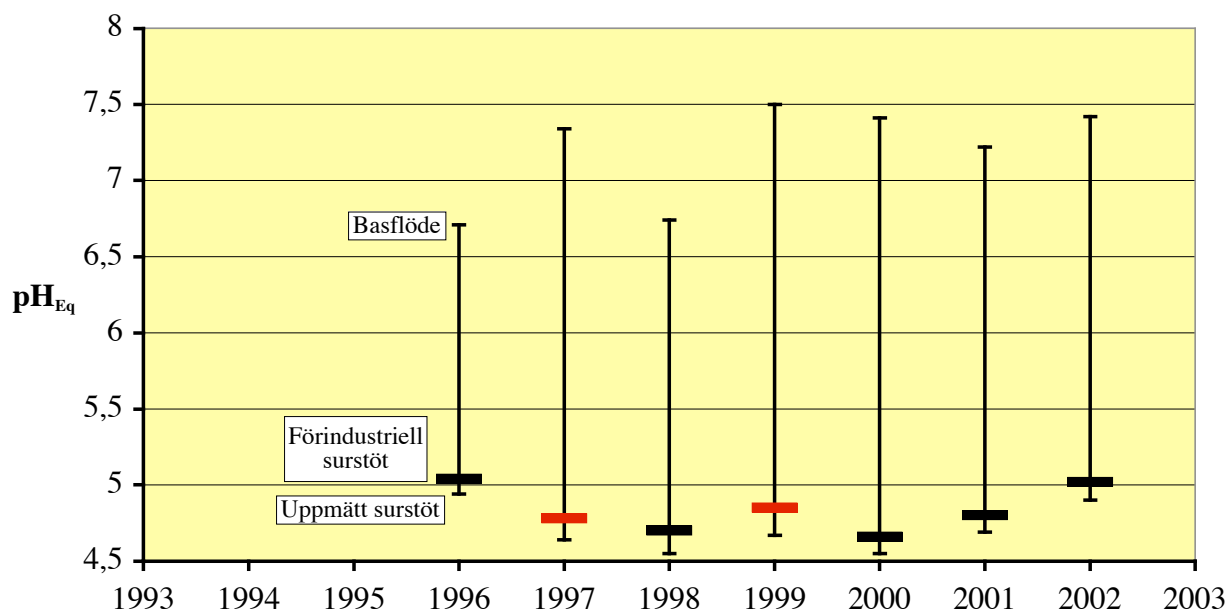
pH-sänkningen kopplat till surt nedfall uppgick 1997 till 0,08-0,27 pH_{Eq} -enheter (Tabell 11). Under samtliga surstötsinventeringar har detta maximala värde överskridits endast en gång, vilket var 1995 i Göljån_{nedre} då pH_{Eq} -minskningen uppgick till 0,66 enheter. Tidsserien för pH_{Eq} under surstötarna på våren vid Göljån_{nedre} och Acktjärnsbäcken framgår av Figur 18.

Endast 1995 visar en kraftig försurningspåverkan på pH_{Eq} i Göljån_{nedre}, vilket är i överrensstämelse med bedömningen enligt ANC (se ovan). Acktjärnsbäcken uppvisade *måttlig påverkan* 1997 och 1999. Man kan konstatera att Göljån_{nedre} skulle ha haft ett förindustriellt $\text{pH}_{\text{Eq}} < 6$ under 5 av 9 vårepisoder. Det förindustriella pH_{Eq} -värdet i Acktjärnsbäcken har inte varit över 5,1 vid något tillfälle trots att pH_{Eq} under basflödet alltid varit över 6,5.

pH, Göljån nedre, vårflod



pH, Acktjärnsbäcken, vårflod



Figur 18. pH_{Eq} (pH i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt) vid basflöde, under förindustriell surstöt samt vid uppmätt surstöt under snösmältningen åren 1994-2002 i Göljån_{nedre} (överst) och 1996-2002 i Acktjärnsbäcken (underst). Röd färg visar att surstöten bedömts som försurningspåverkad i enlighet med tabell 6.

Episoder vid höstregn

Endast fem höstepisoder har studerats under perioden 1994-97 i Acktjärnsbäcken och Göljån (Tabell 7). Buffertkapaciteten under basflödet låg inom samma ANC-intervall som uppmätts innan snösmältning. I Acktjärnsbäcken verkar ANC vara mer stabilt under höstepisoderna jämfört med under snösmältningen, medan minskningen förefaller oberoende av årstid i Göljån. Även pH_{Eq} låg under basflöde och surstöt väl inom de intervall som uppmätts under vårepisoderna (Tabell 10). Den mänskligt betingade minskningen i ANC varierade mellan 4-13 $\mu\text{ekv/l}$ i Acktjärnsbäcken och mellan 11-12 $\mu\text{ekv/l}$ i Göljån (Tabell 8). Detta medför att under 1997 klassas höstepisoderna i Göljån_{övre} och Göljån_{nedre} som måttligt påverkade (Tabell 9). pH-minskningarna förknippat med mänsklig påverkan var 0,05-0,16 enheter i Acktjärnsbäcken och 0,11-0,28 enheter i Göljån (Tabell 11). Man bör då beakta att Göljån i skiftet augusti-september utsatts för en extremt kraftfull regnepisod (Vedin et al. 1999), vilket spolat bort massor av jord och sten samt delvis ändrat vattendragets lopp. I bäckens nedre delar hade dessutom 1000-tals träd ansamlats i stora brötar (Borgström et al. 1999). Det är därför mycket troligt att försumningsbedömningen påverkas av denna händelse.

Tabell 7. Buffertkapaciteten mätt som ANC ($\mu\text{ekv/l}$) under basflöde (första värdet) respektive maximalt flöde (andra värdet) under surstötarna 1994-2002 i norra Dalarna.

	Vår 94	Vår 95	Vår 96	Vår 97	Vår 98	Vår 99	Vår 00	Vår 01	Vår 02	Höst 94	Höst 96	Höst 97
Acktjärnsbäcken			170-62	229-27	149-35	303-24	276-27	224-21	253-51		226-136	202-122
Floj			488-116	420-66								
Gryvelån			277-112	267-78								
Göljån Nedre	141-54	125-11	107-44	92-27	54-23	45-50*	45-51*	43-21	71-34	94-50		63-28
Göljån Övre				32-17	-6- -29	-15- -23						-3- -21
Haraldsbäcken				95-22								
Lervällan			347-115	403-70								
Lillfjäten			306-108	333-41								
Lövåsbäcken			264-154	210-91								
Olån			474-122	504-46								
Skidbågsbäcken _{SK1}			17-13	17- -2								
Skidbågsbäcken _{SK2}			1244-923	1058-783								
Skidbågsbäcken _{SK4}			660-273	357-163								
Stråfulan			515-136	326-58	367-156	189-67						
Trollvasslan			297-233	527-95								
Öjvasseln			759-189	658-93								

*ANC går upp under vårfloden

Tabell 8. Antropogen påverkan på ANC ($\mu\text{ekv/l}$) under surstötarna 1994-2002 i norra Dalarna. Värderna är genomsnittligt ANC vid de tre suraste observationstillfällena. Värderna inom parantes motsvarar den antropogena påverkan vid det observationstillfälle då lägst ANC uppmättes.

	Vår 94	Vår 95	Vår 96	Vår 97	Vår 98	Vår 99	Vår 00	Vår 01	Vår 02	Höst 94	Höst 96	Höst 97
Acktjärnsbäcken			5 (6)	10 (9)	10 (8)	11 (11)	8 (9)	7 (7)	6 (6)		13 (12)	4 (4)
Floj			9 (10)	11 (10)								
Gryvelån			4 (4)	11 (11)								
Göljån Nedre	12 (13)	15 (15)	5 (4)	9 (9)	5 (4)	0 (0)*	0 (0)*	3 (4)	5 (4)	11 (13)		12 (16)
Göljån Övre				12 (11)	11 (12)	7 (13)						12 (15)
Haraldsbäcken				6 (5)								
Lervällan			8 (5)	13 (13)								
Lillfjäten			4 (4)	8 (9)								
Lövåsbäcken			4 (4)	10 (9)								
Olån			12 (11)	12 (11)								
Skidbågsbäcken _{SK1}			1 (0)	8 (9)								
Skidbågsbäcken _{SK2}			10 (11)	4 (6)								
Skidbågsbäcken _{SK4}			13 (13)	12 (11)								
Stråfulan			10 (11)	13 (14)	2 (3)	4 (4)						
Trollvasslan			3 (2)	13 (15)								
Öjvasseln			12 (13)	12 (12)								

*ANC går upp under vårfloden

Tabell 9. Påverkansgraden ($ANC_{(obs, t)} / ANC_{(preind, t)}$) under surstötarna i norra Dalarna bedömd i enlighet med Tabell 6.

	Vår 94	Vår 95	Vår 96	Vår 97	Vår 98	Vår 99	Vår 00	Vår 01	Vår 02	1,7	Höst 96	Höst 97
Acktjärnsbäcken			Obetydlig	Måttlig	Obetydlig	Måttlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig		Obetydlig	Obetydlig
Floj			Obetydlig	Obetydlig								
Gryvelån			Obetydlig	Obetydlig								
Göljån Nedre	Obetydlig	Stor	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig		Måttlig
Göljån Övre				Måttlig	Måttlig	Obetydlig						Måttlig
Haraldsbäcken				Obetydlig								
Lervällan			Obetydlig	Obetydlig								
Lillfjäten			Obetydlig	Obetydlig								
Lövåsbäcken			Obetydlig	Obetydlig								
Olån			Obetydlig	Obetydlig								
Skidbågsbäcken _{SK1}			Obetydlig	Mycket stor								
Skidbågsbäcken _{SK2}			Obetydlig	Obetydlig								
Skidbågsbäcken _{SK4}			Obetydlig	Obetydlig								
Stråfulan			Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig	Obetydlig						
Trollvasslan			Obetydlig	Obetydlig								
Öjvasseln			Obetydlig	Obetydlig								

Tabell 10. pH_{Eq} vid basflöde och pH_{Eq} vid maximalt flöde utan mänsklig påverkan och då vattnens koldioxidhalt står i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt.

	Vår 94	Vår 95	Vår 96	Vår 97	Vår 98	Vår 99	Vår 00	Vår 01	Vår 02	Höst 94	Höst 96	Höst 97
Acktjärnsbäcken			6.71-5.04	7.34-4.78	6.74-4.70	7.50-4.85	7.41-4.66	7.22-4.80	7.42-5.02		7.26-4.84	7.06-5.11
Floj			7.70-6.28	7.64-5.26								
Gryvelån			7.38-5.94	7.42-5.78								
Göljån Nedre	7.16-6.34	7.14-5.62	6.65-6.21	7.02-5.27	6.68-5.83	6.72-5.84	6.68-6.10	6.48-5.62	6.56-6.09	7.02-6.31		6.76-6.10
Göljån Övre				6.52-4.77	4.85-4.44	4.76-4.69						4.90-4.56
Haraldsbäcken				6.52-4.56								
Lervällan			7.44-6.28	7.60-5.53								
Lillfjäten			7.54-5.81	7.58-5.46								
Lövåsbäcken			7.42-6.44	7.36-6.32								
Olån			7.76-6.62	7.78-6.32								
Skidbågsbäcken _{SK1}			4.46-4.36	4.39-4.42								
Skidbågsbäcken _{SK2}			8.12-7.96	8.06-7.88								
Skidbågsbäcken _{SK4}			7.80-7.22	7.36-6.80								
Stråfulan			7.58-6.22	7.58-6.18	7.62-6.52	7.16-6.46						
Trollvasslan			7.26-7.08	7.76-6.46								
Öjvasseln			7.96-6.70	7.88-6.22								

Tabell 11. Mänsklig påverkan på pH_{Eq} då vattnens koldioxidhalt står i jämvikt med atmosfärens koldioxidhalt. Värderna är genomsnitt av tre suraste observationstillfällena.

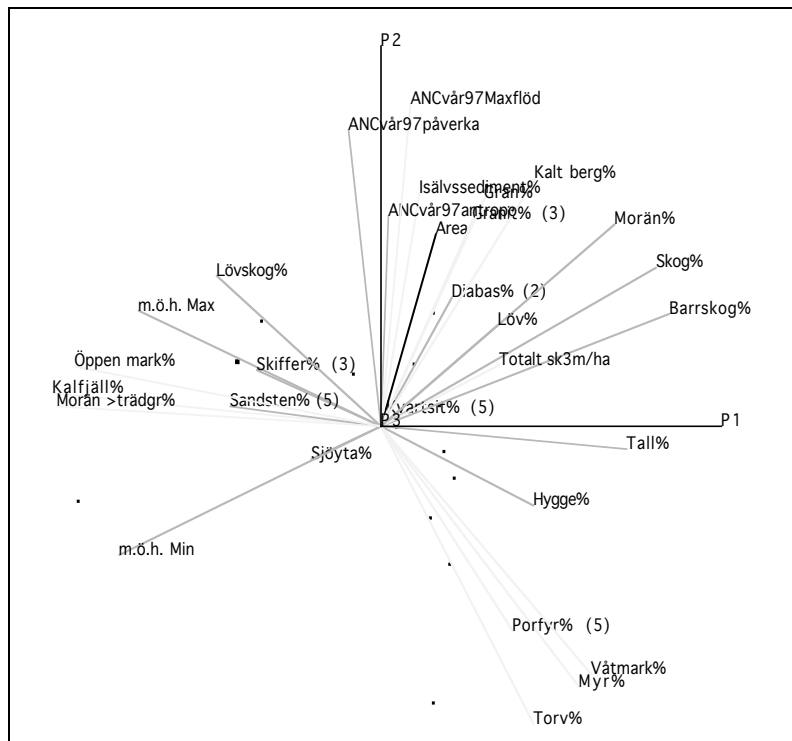
	Vår 94	Vår 95	Vår 96	Vår 97	Vår 98	Vår 99	Vår 00	Vår 01	Vår 02	Höst 94	Höst 96	Höst 97
Acktjärnsbäcken			0,10	0,14	0,15	0,18	0,11	0,11	0,12		0,16	0,05
Floj			0,13	0,20								
Gryvelån			0,06	0,21								
Göljån Nedre	0,23	0,66	0,09	0,27	0,16	0*	0*	0,15	0,11	0,11		0,20
Göljån Övre				0,25	0,16	0,11						0,28
Haraldsbäcken				0,08								
Lervällan			0,10	0,23								
Lillfjäten			0,07	0,21								
Lövåsbäcken			0,04	0,18								
Olån			0,13	0,27								
Skidbågsbäcken _{SK1}			0,00	0,07								
Skidbågsbäcken _{SK2}			0,01	0,00								
Skidbågsbäcken _{SK4}			0,04	0,09								
Stråfulan			0,12	0,27	0,01	0,08						
Trollvasslan			0,01	0,15								
Öjvasseln			0,09	0,08								

*ANC går upp under vårfloden

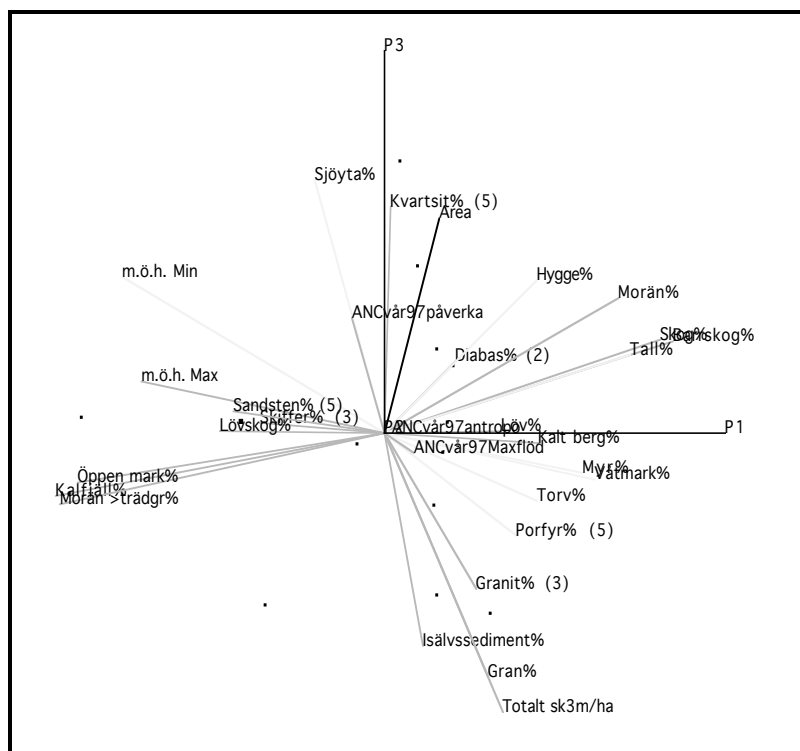
Surstötarna och avrinningsområdenas egenskaper

Samvariationen (covariansen) mellan buffertkapaciteten (ANC) under surstötarna (Tabell 7-9) och avrinningsområdenas egenskaper (Tabell 1-4) har analyserats med en icke-parametrisk statistisk metod som kallas för principalkomponentanalys (PCA). Resultaten visar att variationen i ANC, mätt under maxflödet ($ANC_{\text{vår97Maxflöde}}$, Figur 19) och uttryckt som påverkansgrad ($ANC_{\text{vår97påverkan}}$, Figur 19), samvarierar och i huvudsak grupperar sig efter principalkomponent 2 (axel P2 i Figur 19). Detta är logiskt eftersom påverkansgraden bedöms som kvoten mellan observerat ANC och ett skattat förindustriellt ANC. $ANC_{\text{vår97Maxflöde}}$ ingår därför i beräkningen av $ANC_{\text{vår97påverkan}}$ och variablerna blir därmed korrelerade med varandra. Den skattade minskningen i ANC p.g.a. mänsklig påverkan ($ANC_{\text{vår97antropogen}}$, Figur 19) har en betydligt sämre samvariation med principalkomponent 2, vilket indikerar att variabeln är tämligen oberoende av bäckarnas ANC under maxflödet. Även detta är logiskt eftersom den mänskligt betingade minskningen i ANC teoretiskt skall hänföra sig till sur deposition och vara oberoende av bäckarnas ANC under maxflödet.

PCA-analysen visar vidare att $ANC_{\text{vår97Maxflöde}}$ (och $ANC_{\text{vår97påverkan}}$) är negativt korrelerad med andelen torvmarker och svårvittrad porfyr i avrinningsområdena (Figur 19). Stegvis multipel regression visar att dessa båda faktorer kan förklara knappt hälften ($r^2=0,454$, $p<0,1$) av variationen i $ANC_{\text{vår97Maxflöde}}$ i de 13 bäckarna. Detta kan tolkas som att ju mer myrar och svårvittrad porfyr som finns i området desto sämre är förutsättningarna för att avrinningen skall vara välbuffrad. Även denna observation är logisk och i enlighet med vad som kan förväntas. Utöver dessa variabler saknas tydliga samband mellan ANC och andra egenskaper hos avrinningsområdena. Detta intryck förstärks av att ANC inte korrelerar vare sig till principalkomponent 1 (P1 i Figur 19) eller 3 (P3 i Figur 20).



Figur 19. GH'-plot (standardavvikelsen för varje principalkomponent normerad till 1) som visar hur ANC och olika egenskaper i avrinningsområdena arrangerar sig efter principalkomponent 1 och 2 (P1 och P2).



Figur 20. GH'-plot (standardavvikelsen för varje principalkomponent normerad till 1) som visar hur ANC och olika egenskaper i avrinningsområdena arrangerar sig efter principalkomponent 1 och 3 (P1 och P3).

Rekommendationer för framtida miljöövervakning

Göteborgsprotokollet medför att svavelnedfallet förväntas minska med ytterligare ca 25% över Norrland fram till år 2010 (Warfvinge & Bertills, 2000), vilket innebär att man kan förvänta en fortsatt återhämtning från försurning under flödesepisoder. Med tanke på att det utförs mycket få surstötsinventeringar i norra Sverige och att Dalarna ligger i den södra mest påverkade delen av detta område, finns det all anledning att fortsätta med tidsserierna i Göljån_{nedre} och Acktjärnsbäcken. Metodiken bör följa den som redan används, men övervakning av höstepisoder bör på nytt införas. Höstepisoderna kan förväntas uppvisa fördröjd återhämtning från försurning eftersom organiskt bundet svavel kan oxideras under torrperioder. Det skulle dessutom vara värdefullt om vattenståndsmätningarna kompletterades med upprättande av avbördningskurvor så att vattenföringen vid varje tillfälle kunde beräknas. Man skulle då kunna skatta utflödet av olika ämnen.

Slutsatser

- Under torra perioder med låga grundvattennivåer, s.k. basflödesförhållanden, består bäckvattnen främst av grundvatten som under lång tid varit i marken och som har tämligen hög buffertkapacitet (ANC). Under flödesepisoder, i samband med snösmältning och kraftiga regn, härstammar huvuddelen av bäckvattnen från nybildat grundvatten som passerar ytligt i markprofilen. Detta leder till en kraftig utspädning av baskatjonerna (BC) och ett lågt ANC.
- Under flödesepisoderna tillförs humus och vattnets färg ökar påtagligt. Organiska syror tillför aciditet och sänker vattnets pH. Under basflödesförhållanden är tillförseln av humus normalt låg.
- I samband med flödesepisoder, då BC-utspädningen är maximal och ANC har sitt minimum, kan en mycket liten tillförsel av svavelsyra sänka vattnets pH-värde påtagligt. Snösmältningen är följaktligen en mycket känslig period då sulfathalten i nederbörden har mycket stor betydelse för vilket pH-värde vattnet får.
- Buffertkapaciteten varierade påtagligt mellan bäckarna under basflödet. Under 1997, då samtliga 13 bäckar inventerades, varierade ANC mellan 17-658 $\mu\text{ekv/l}$ med det lägsta värdet i Skidbågsbäcken_{SK1} och det högsta i Öjvasseln. Under snösmältningen utjämnades dessa skillnader och vid det maximala flödet uppgick intervallet till -2-95 $\mu\text{ekv/l}$.
- Trots att ANC i medeltal minskade med 80% mellan basflöde och maximalt flöde under snösmältningen 1997 minskade den sura depositionen ANC med i medeltal endast 11 $\mu\text{ekv/l}$ (6-13 $\mu\text{ekv/l}$). Övrig minskning i ANC förklaras av baskatjonutspädning.
- Buffertkapaciteten under basflödet varierade även påtagligt mellan åren. Orsaken till detta är att grundvattennivåerna naturligt varierar mellan olika år och eventuellt kan vissa provtagningar ha påverkats av korta och tidiga smälteepisoder. I Göljån_{nedre} varierade ANC under basflödet mellan 43-141 $\mu\text{ekv/l}$ under åren 1994-2002. I Acktjärnsbäcken var motsvarande intervall 149-303 $\mu\text{ekv/l}$ under åren 1996-2002.
- Minskningen i ANC kopplat till sur deposition har aldrig överstigit 15 $\mu\text{ekv/l}$ i någon av bäckarna under samtliga de år då surstötsinventeringarna utförts i samband med snösmältningen.
- Förurningspåverkan kopplat till surt nedfall ($\text{ANC}_{\text{obs}}/\text{ANC}_{\text{preind}}$) har varit *obetydlig* vid 43 av de studerade 51 surstötarna. Acktjärnsbäcken och Göljån_{övre} har uppvisat *måttlig påverkan* vid två tillfällen vardera (1997 och 1999 respektive 1997 och 1998), medan Göljån_{nedre} uppvisade *stor påverkan* 1995 och Skidbågsbäcken_{SK1} *mycket stor påverkan* 1997.
- Åren 1995, 1997 och 1998 är de tre år då svaveldepositionen varit som högst i området, vilket indikerar att episodmodellen på ett relevant sätt återspeglar nedfallets effekter på ANC. Det är därför troligt att den sura depositionens påverkan på surstötarnas ANC-halter var betydligt större under 1960-, 1970- och 1980-talen då svavelnedfallet var betydligt högre.
- Under maximalt flöde och utan mänsklig påverkan i form av surt nedfall skulle pH_{Eq} under snösmältningen 1997 ha legat i intervallet 4,4-5,8 i samtliga vattendrag förutom Lövåsbäcken, Olån, Stråfulan, Trollvasslan och Öjvasseln där pH_{Eq} -intervallet skulle ha varit 6,2-6,5.

- pH-sänkningen kopplat till surt nedfall uppgick 1997 till 0,08-0,27 pH_{Eq}-enheter. Det högre värdet har överskridits endast vid ett tillfälle, snösmältningen 1995 i Göljån_{nedre}, då pH_{Eq}-minskningen uppgick till 0,66 enheter.
- Under surstötsinventeringen i norra Dalarna rådde det generellt ett påtagligt övertryck av koldioxid i bäckarna. I medeltal orsakade övertrycket en pH-minskning med 0,3 enheter (pH-intervall=0,2-0,6) i Göljån_{nedre}.
- PCA-analys visar att vid snösmältningen 1997 var bäckarnas ANC under maxflödet negativt korrelerat med andelen torvmarker och svårvittrad porfyr i avrinningsområdena. Detta kan tolkas som att ju mer myrar och svårvittrad porfyr som finns i området desto sämre är förutsättningarna för att avrinningen skall vara välbuffrad. Utöver dessa variabler saknas samband mellan ANC-halterna under surstötarna och andra studerade egenskaper i avrinningsområdena.
- Surstötsinventeringarna i Göljån_{nedre} och Acktjärnsbäcken bör fortsätta. Metodiken bör följa den som redan används, men övervakning av höstepisoder bör på nytt införas. Det skulle dessutom vara värdefullt om vattenståndsmätningarna kompletterades med upprättande av avbördningskurvor så att vattenföringen vid varje tillfälle kunde beräknas. Man skulle då kunna skatta utflödet av olika ämnen.

Referenser

- Ahlström, J. & Isaksson K.-E. 1990. FörsurningsLäget I Norrlands inland och fjälltrakter – Kalkning FLIN-K. Naturvårdsverket rapport 3781.
- Bishop, K. 1991. Is there more to acidity in organic-rich surface waters than air pollution? An example from northern Sweden. *Vatten*(47):342-347.
- Bishop, K., Laudon, H. & Köhler, S. (2000) Separating the natural and anthropogenic components of spring flood pH decline: A method for areas that are not chronically acidified. *Water Resources Research*, 30, 1873-1889.
- Borgström, I., Cousins, S.A.O., Dahlberg, C. & Westerberg, L.-O. 1999. The 1997 flash flood at mount Fulufjället, west central Sweden: geomorphic and vegetational investigations of Stora Göljån valley. *Geografiska Annaler* 81A(3):369-382.
- Ek, A., Löfgren, S., Bergholm, J. & Qvarfort, U. 2001. Environmental effects of one thousand years of copper production at Falun, central Sweden. *Ambio* 30(2):96-103.
- Eriksson, E., Hedlund, L., Johansson, S. & Nordström, K. 1996. Markens och det ytliga grundvattnets försurningskänslighet i Kopparbergs län. Länsstyrelsen Dalarna Miljövårdsenheten 1996:3.
- Korsman, T. 1993. Acidification trends in Swedish lakes: An assessment of past water chemistry conditions using lake sediments. Doktorsavhandling, Umeå universitet, 140 sidor.
- Köhler, S. 1999. Quantifying the role of natural organic acids on pH and buffering in Swedish surface waters. Doktorsavhandling, Sveriges lantbruksuniversitet.
- Laudon, H. 2000. Separating Natural Acidity from Anthropogenic Acidification in the Spring Flood of Northern Sweden, Doktorsavhandling, Silvestria 160, Sveriges lantbruksuniversitet.
- Laudon, H. 2002. Episodförsurning i Norrland. Återhämtning och framtidsutsikter. Länsstyrelsen i Norrbottens län rapportserie 2/2002.
- Laudon, H. & Bishop, K. 1999. Quantifying sources of acid neutralisation capacity depressions during spring flood episodes in Northern Sweden. *Environmental Pollution* 105: 427-435.
- Laudon, H. & Bishop, K. 2000. Verktyg för att bedöma den antropogena försurningspåverkan på ANC och pH i vattendrag under högflöden. Slutrapport till Naturvårdsverkets kalkningsprogram, 32 sidor.
- Laudon, H., Westling, O. & Bishop, K. 2000. Episodic pH and ANC depression during spring flood in Northern Sweden. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57, 1888-1900.

- Laudon, H., Westling, O., Poléo, A. B. S. & Vøllestad, L. A. 2001a. Naturligt sura och försurade vatten i Norrland. Naturvårdsverket rapport 5144.
- Laudon, H., Westling, O., Löfgren, S. & Bishop, K. 2001b. Modelling preindustrial ANC and pH during the spring flood in Northern Sweden. *Biogeochemistry* 54:171-195.
- Löfgren, S. (Ed). 1995a. Naturligt surt eller antropogent försurat ytvatten i Norrland. Slutsatser och dokumentation från en workshop i Uppsala, 14-15 februari 1995. Naturvårdsverket.
- Löfgren, S. 1995b. Naturlig surstöt i Dalavattendrag. Sjöar & Vattendrag årsskrift från miljöövervakningen 1995. 72-77.
- Löfgren, S, Forsius, M, Andersen, T. 2003. Vattens färg. Klimatbetingad ökning av vattens färg och humushalt i nordiska sjöar och vattendrag. Nordiska Ministerrådet broschyr 12s.
- Löfgren, S & Lundin, L. 2003. Mer humus i svenska vatten – bidrar även skogsbruket? Sveriges Lantbruksuniversitet, SLU, FAKTA Skog 15, 2003.
- Renberg, I. & Ek, A. 1998. Försurat eller naturligt surt? En undersökning av den historiska pH-utvecklingen i tre sjöar i Gyllbergen. Länsstyrelsen Dalarna rapport 1998:7.
- Reuss, J.O. & Johnsson, D.W. 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological studies*, vol 59. Springer p. 62-65.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons. New York.
- Vedin, H., Eklund, A., & Alexandersson, H. 1999. The rainstorm and flush flood at mount Fulufjället in August 1997: the meteorological and hydrological situation. *Geografiska Annaler* 81A(3):361-362.
- Warfvinge, P., Löfgren S. & Lundström, U. 1995. Implications of Natural Acidification for Mitigation Strategies in Northern Sweden. *Water Air. Soil. Poll.* 85:499-504. Warfvinge, P. & Bertills, U. Recovery from acidification in natural environments. Naturvårdsverket rapport 5023.
- Warfvinge, P. & Bertills, U. Naturens återhämtning från försurning – aktuell kunskap och framtidsscenarioer. Naturvårdsverket rapport 5028.
- Wilander, A., Johnson, R. K., Goedkoop, W. & Lundin, L. 1998. Riksinventeringen 1995 Naturvårdsverket rapport 4813, 191 sidor.