



Försurningsbedömning i kalkade vatten med kvoten Ca^*/Mg^*

av

Jens Fölster och Anders Wilander

Försurningsbedömning i kalkade vatten med kvoten
 Ca^*/Mg^*

ISSN 1403-977X

1. SAMMANFATTNING	7
2. BAKGRUND	9
3. DATAUNDERLAGET OCH METODER	10
3.1. DATAUNDERLAG	10
3.2. BERÄKNINGAR.....	10
4. HUR STORT FEL I CA*/MG* KAN ACCEPTERAS?	11
5. CA*/MG* FRÅN NÄRLIGGANDE VATTENFÖREKOMSTER – HUR LIK ÄR EN SJÖ ELLER VATTENDRAG SIN GRANNE?	12
5.1.1. <i>Försök till förbättring av modellen</i>	13
5.2. SJÖINVENTERINGEN I TIVEDEN 1970	15
5.3. VATTENDRAG I KRYCKLANS AVRINNINGSSOMRÅDE	16
6. VARIATIONEN AV CA*/MG* I TIDEN.....	18
6.1. SJÖAR.....	18
6.1.1. <i>Tidsvariationen i Ca*/Mg* i referenssjöar</i>	18
6.1.2. <i>Långsiktig variation</i>	20
6.1.3. <i>Skillnaden mellan RI95 och RI00</i>	20
6.1.4. <i>Faktorer som styr tidsvariationen i Ca*/Mg*</i>	21
6.2. VATTENDRAG	23
6.2.1. <i>Tidsvariationen för Ca*/Mg* i referensvattendrag</i>	23
6.2.2. <i>Variationen under vårflodsepisoder</i>	24
6.2.3. <i>Faktorer som styr tidsvariationen i Ca*/Mg*</i>	25
7. KAN KALKPÅVERKAN BEDÖMAS UTIFRÅN KALKNINGSUPPGIFTER.....	26
8. HUR MYCKET PÅVERKAS MG-HALTEN AV KALKNINGEN?	26
8.1. SAMMANSTÄLLNING AV MG-HALTEN I KALKNINGSMEDEL	26
8.2. KORRIGERING AV CA*/MG* FÖR MG I KALKNINGSMEDLEN	27
8.3. PÅVERKAN AV KALKNING MED DOLOMITKALK	28
8.4. ÖKNING AV MG-HALTEN PGA. JONBYTE I MARKEN EFTER VÅTMARKSKALKNING.....	28
9. BLIR OSÄKERHETEN STÖRRE VID MARIN PÅVERKAN?	29
10. VILKEN BETYDELSE HAR PROCESSER I SJÖN FÖR CA/MG KVOTEN?.....	29
11. TVÅ KALKADE VÄRMLANDSSJÖAR - ETT EXEMPEL	30
11.1. KORREKTION FÖR KALKNINGSMEDLETS INNEHÅLL AV MG	32
12. SLUTSATSER	34
13. REKOMMENDATIONER	35
14. REFERENSER	37

1. Sammanfattning

Den stora minskningen av svaveldepositionen de senaste decennierna har lett till att försurade vatten sakta börjat återhämta sig. Det finns därför förhoppningar om att behovet att kalka kommer att minska för att i en del fall kunna upphöra helt. Idag saknas riktlinjer för när kalkningen ska upphöra. Ett viktigt underlag för ett beslut om att anpassa eller upphöra med kalkningen i ett vatten är hur försurningspåverkat objektet skulle vara om det inte kalkades. Detta arbete syftar till att ta fram rekommendationer för hur vattenkemin i ett kalkat vatten ska korrigeras för att sedan kunna bedöma försurningspåverkan. Rapporten ska utgöra ett underlag för en revidering av Naturvårdsverkets rådgivning för kalkningsverk-samheten samt för framtagande av Naturvårdsverkets reviderade Bedömningsgrunder.

Utgångspunkten för studien var att använda kvoten av icke marint kalcium och magnesium, Ca^*/Mg^* , för att korrigera vattenkemin från kalkningspåverkan. I de flesta fall saknas data på kalcium och magnesium före kalkning i de kalkade vatten och Ca^*/Mg^* måste då skattas från närliggande okalkade vatten. Den rumsliga variationen av Ca^*/Mg^* i okalkade vatten studerades i data från Riksinventeringarna 1995 och 2000, en sjöinventering i Tiveden från 1970 och från en forskningsprojekt i Krycklans avrinningsområde i Västerbotten 2003. Vidare studerades variationen i tiden med data från referenssjöar, referensvattendrag och nämnda forskningsstudie i Krycklan.

Följande slutsatser kunde dras:

- Det går att korrigera för kalkningspåverkan i enskilda objekt genom att använda Ca^*/Mg^* förutsatt att en tillräckligt god uppskattning av kvoten kan göras. Metoden kräver analyser av Ca, Mg och Cl.
- Saknas prover med bestämningar av Ca och Mg från tiden före kalkning eller i uppströms liggande punkter, kan värden på Ca^*/Mg^* för närliggande lokaler kan användas vid översiktlig utvärdering. För enskilda fall bör sådana värden användas med försiktighet.
- Variationen i tiden av Ca^*/Mg^* är oftast så låg att ett fåtal prov från varje objekt räcker för ett tillräckligt säkert värde.
- Magnesiumhalten i kalkningsmedlen är i de flesta fall låg och det går att korrigera för den. Med undantag för kalk från Gåsgruvan och Köping, kan man använda den genomsnittliga magnesiumhalten i kalk.
- Höga och varierande kloridhalter ökar osäkerheten i försurningsbedömningen i kalkade vatten.
- Interna processer i sjöar förändrar sannolikt inte halterna av Ca och Mg och påverkar därmed inte bedömningen av försurning i kalkade vatten.

- Uppgifter om kalkningsmängder kan inte användas för att korrigera kalkade objekt för kalkningspåverkan. Detta beror på att kalkningen sker med varierande intervall och ofta med flera olika metoder, som ger olika varaktighet.
- Studien kan bara ge ett underlag för en principiell rekommendation. I varje enskilt fall måste användandet av Ca^*/Mg^* för korrigering av vattenkemin för kalkningspåverkan anpassas till de naturgivna förutsättningarna och befintliga data.

Ett förslag till rekommendationer för försurningsbedömning av kalkade vatten ges i slutet av rapporten.

2. Bakgrund

Den stora minskningen av svaveldepositionen de senaste decennierna har lett till att försurade vatten sakta börjat återhämta sig. Behovet att kalka kommer att minska för att i en del fall kunna upphöra helt. Idag saknas det allmänna riktlinjer för när kalkningen ska avslutas och ansvaret ligger helt på Länsstyrelserna (Naturvårdsverket, 2002). Ett viktigt underlag för ett beslut om att minska eller upphöra med kalkningen är hur försurningspåverkat objektet skulle vara om det inte kalkades. Den nytta som kalkningen har är också viktig att visa på. För att uppskatta hur försurat ett vatten skulle vara utan kalkning krävs att man på något sätt kan korrigera för den påverkan på vattenkemin som kalkningen innebär. Det presenterade arbetet syftar till att ta fram rekommendationer för hur vattenkemin i ett kalkat vatten ska korrigeras för att sedan kunna göra en bedömning av försurningspåverkan. Rapporten ska utgöra underlaget för en kommande revidering av Naturvårdsverkets rådgivning för kalkningsverksamheten samt för revidering av Bedömningsgrunder.

I Bedömningsgrunder rekommenderas att använda kvoten av kalcium och magnesium, korrigerat för havssalt, (Ca^*/Mg^*) från en närliggande okalkad sjö för en sådan korrigering (Naturvårdsverket, 1999). Metoden bygger på det faktum att Ca och Mg beter sig kemiskt likartat och därför samvarierar i tid och rum åtminstone inom ett begränsat område. Det finns emellertid inga rekommendationer för hur nära sjön bör ligga eller hur många prov som behövs för att få en tillräckligt noggrann uppskattning av Ca^*/Mg^* . I ett nyligen publicerat arbete (Göransson, *et al.*, 2005) visas på det rumsliga beroendet av Ca^*/Mg^* i två 150*150 km rutor, en i Dalarna och en i Småland. I Dala-kvadraten var sjöarna mer lika varandra med avseende på Ca^*/Mg^* upp till 50 km. I Smålandskvadraten fortsatte det rumsliga beroendet upp till de maximala 150 km. Resultaten ger stöd för att använda Ca^*/Mg^* från närliggande okalkade sjöar för att beräkna försurningspåverkan för kalkade sjöar, men visar samtidigt att graden av rumsligt beroende är olika i olika regioner i Sverige. Göransson m.fl. (2005) prövade att beräkna Ca^*/Mg^* för de tre närmaste sjöarna. Man fann att metoden ger en bra uppskattning av försurningspåverkan i genomsnitt för sjöarna i en större region, men att felet för den enskilda sjön i många fall är för stort för att bedöma försurningspåverkan. Ett liknande beräkningssätt har använts för att beräkna kritisk belastning av surt nedfall för sjöarna i Sverige (Rapp, 1998). De kalkade sjöarna korrigerades då med Ca^*/Mg^* beräknat på genomsnittet av okalkade sjöar i varje så kallade NILU-ruta (50 * 50 km). I utvärderingen av RI95 användes i stället genomsnittet av Ca^*/Mg^* i varje län (Wilander, *et al.*, 1998).

I vissa fall finns det tillgång till data på Ca och Mg från tiden före kalkning som kan användas för att beräkna försurningspåverkan vid senare provtagning. Det är då nödvändigt att veta hur stor variationen i tiden är för Ca^*/Mg^* för att kunna avgöra om de data som finns tillgängliga från tiden före kalkningen är tillräcklig för en försurningsbedömning. Detsamma gäller för möjligheten att använda Ca^*/Mg^* från ett tillrinnande okalkat vattendrag till en sjö, eller från prover ovan en kalkdoserare i ett kalkat vattendrag. En låg variation i tiden av Ca^*/Mg^* är då en nödvändighet för att provtagningen inte ska bli för kostnadskrävande.

När försurningspåverkan ska bedömas för vattnen i en region för att ge en allmän bild av läget, räcker det med att korrigeringen för försurningspåverkan inte har ett systematiskt fel, och att man kan acceptera ett slumpartat fel för enskilda objekt. När man i stället ska bedöma ett enskilt kalkat objekt, t ex för att anpassa med kalkningen, är det viktigt att man har en uppfattning om hur stort felet i korrigeringen är för att undvika felaktiga åtgärder. Det är också viktigt att man har riktlinjer för vad man ska välja när det finns olika alternativ för att beräkna Ca^*/Mg^* . Det kan t ex gälla att välja mellan ett medelvärde av flera närliggande sjöar

med ett prov från t ex Riksinventeringarna, eller medelvärde från en enstaka sjö med tidsseriemätningar. Det kan också gälla valet mellan data från sjöar eller vattendrag. Om det är aktuellt att ta nya prover för att få ett tillförlitligt värde är det viktigt att provtagningen kan optimeras.

Det redovisade arbetet omfattar en översiktlig studie av hur Ca^*/Mg^* varierar i tid och rum i okalkade sjöar och vattendrag och vilka faktorer som styr variationen. Syftet är att ta fram rekommendationer för hur man ska kunna bedöma försurningspåverkan i enskilda kalkade objekt. Vidare granskas eventuella ytterligare felkällor, som t ex förekomsten av Mg i kalkningsmedlen, och marin påverkan. I slutet av rapporten ges förslag på rekommendationer för hur försurningspåverkan ska bedömas i kalkade vatten.

3. Dataunderlaget och metoder

3.1. Dataunderlag

Riksinventeringarna 1995 och 2000. Dessa utgörs av ett stratifierat slumpvis urval ur alla sjöar > 4 ha i sjöregistret (Wilander, *et al.*, 2003; Wilander, *et al.*, 1998). Undersökningarna omfattade ca. 4000 respektive 3000 sjöar. För beräkning av referensvärden för Ca^*/Mg^* användes data från 854 sjöar som för båda inventeringarna bedömdes som säkert okalkade och som hade ett $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$.

Sjöinventeringen i Tiveden 1970. Undersökningen omfattade 67 sjöar vilka utgjorde samtliga sjöar > 10 ha inom ett begränsat område, samt 14 mindre sjöar inom ett begränsat område (Johansson, 1973).

Krycklan. Data från ett pågående forskningsprojekt i Krycklans avrinningsområde i Västerbotten kunde användas tack vare ett generöst bemötande från Ishi Buffam på Institutionen för Skogsekologi, SLU. Materialet omfattar mätningar under högflöde vid 85 lokaler i vattendrag inom ett avrinningsområde på 61 km^2 .

Referenssjöar. För studiet av tidsvariationen i sjöar användes data från 154 nationella och regionala referenssjöar med tidsserier 1997-2002 och med median $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$.

Referensvattendrag. För studiet av tidsvariationen i vattendrag användes data från 45 nationella och regionala referenssjöar med tidsserier 1997-2002 och med median $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$.

3.2. Beräkningar

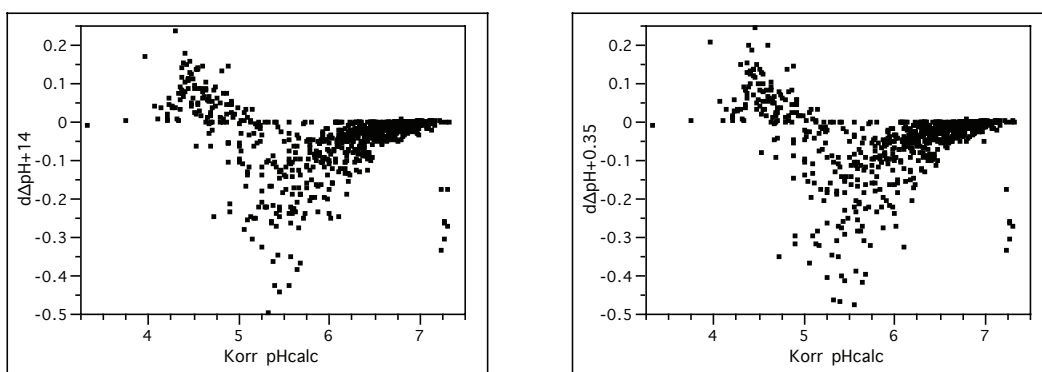
För ett kalkat vatten beräknas halten icke marint kalcium före kalkning, Ca^*_{kor} , ur kvoten mellan icke marint kalcium och magnesium från ett okalkat vatten, $(\text{Ca}^*/\text{Mg}^*)_{\text{ref}}$. Värdet på kvoten hämtas från mätningar före kalkning eller från närliggande vatten. Ca^*_{kor} beräknas enligt:

$$\text{Ca}^*_{\text{kor}} = \text{Mg}^* (\text{Ca}^*/\text{Mg}^*)_{\text{ref}}$$

För studiet av vilka faktorer som styr storleken på tidsvariationen i Ca^*/Mg^* användes den multivariata metoden PLS i programmet SIMCA-P (Umetrics, 2002). Metoden påminner om multipel regression, men kan användas även när de oberoende variablerna är kraftigt korrelerade med varandra och är mindre känslig för avvikelser från linjära samband.

4. Hur stort fel i Ca^*/Mg^* kan accepteras?

För att bedöma hur stort fel i Ca^*/Mg^* som kan accepteras när ett kalkat vatten korrigeras för kalkning har vi satt det i relation till i vilken grad som objekten felklassas med avseende på försurat eller icke försurat. I ett nytt förslag till BG för försurning beräknas referensvärdet för surhetstillståndet som ett ANC_0 med den dynamiska modellen MAGIC. Då det saknas beräkning med MAGIC, uppskattas ett motsvarande värde. Förändringen i ANC omräknas sedan till en motsvarande pH-förändring, ΔpH . Om ΔpH är större än 0,4, klassas vattnet som försurat. Om försurningsbedömningen ska göras på ett kalkat vatten som korrigerats för kalkpåverkan med Ca^*/Mg^* kommer ett fel i Ca^*/Mg^* i första ledet ge ett fel i den korrigerade kalciumhalten. Eftersom referensvärdet beräknas ur detta korrigerade värde, kommer felet i avvikelser inte bli lika stort som det absoluta felet i t ex ANC_t eller ANC_0 . När försurningspåverkan sedan översätts till en motsvarande pH-förändring kommer felet i försurningspåverkan bero på flera faktorer såsom det aktuella pH-värdet, storleken på ΔpH , omfattningen av kalkningspåverkan, TOC mm. För att få en rimlig uppskattning av hur stort fel i Ca^*/Mg^* som kan accepteras för bedömningen av försurningspåverkan, har vi utgått från data från 933 kalkningspåverkade sjöar i RI00. Av dessa skulle 25% vara försurade utan kalkningspåverkan enligt förslaget till BG. Den stora andelen icke-försurade kalkningspåverkade sjöar, beror delvis på att de även omfattar sjöar som oavsiktligt påverkats av uppströms kalkning. Kalkningskorrigeringen har gjorts med medelvärdet för Ca^*/Mg^* för okalkade sjöar inom samma NILU-ruta (50*50 km). Vi har sedan successivt ökat Ca^*/Mg^* tills antalet försurade sjöar ökat med 5%, som vi satte som kriterium för hur stort fel som kan accepteras. Det visade sig att ett relativt fel på 14% eller ett absolut fel på 0.35 på Ca^*/Mg^* innebär att 5% av kalkningspåverkade sjöar i RI00 klassas fel med avseende på försurning.

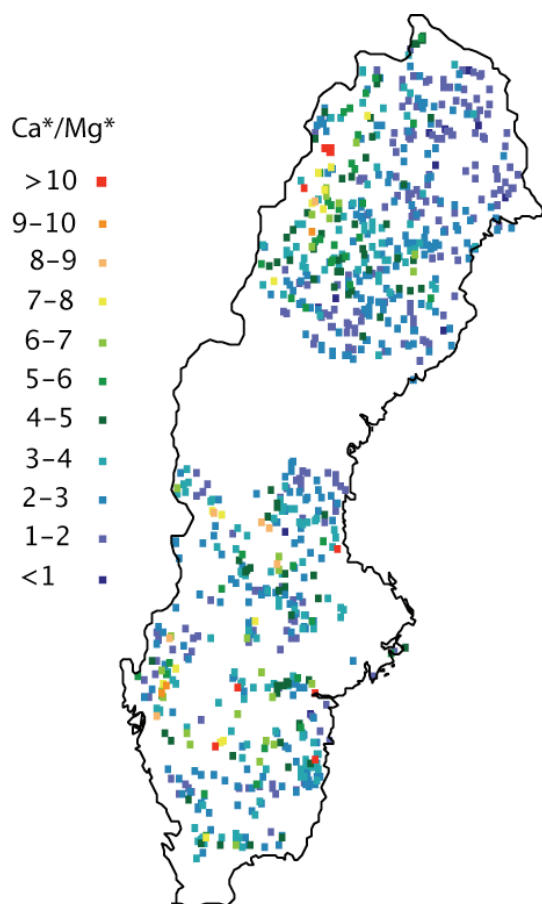


Figur 1. Sambandet mellan felet i uppskattning av försurningspåverkan som pH-förändring ($d\Delta\text{pH}$) och det uppskattade pH-värdet efter korrigering för kalkning för kalkningspåverkade sjöar i RI00, där felet i Ca^*/Mg^* satts till dels ett relativt fel på 14% (a) och dels ett absolut fel på 0.35 (b). Felet innebär att 5% av sjöarna klassas fel med avseende på försurning.

5. Ca*/Mg* från närliggande vattenförekomster – hur lik är en sjö eller vattendrag sin granne?

I de flesta fall saknas halter på Ca och Mg från tiden före kalkning i kalkade objekt. Man är då hänvisad till att uppskatta Ca*/Mg* från närliggande, okalkade vatten. Metoden har använts i utvärderingen av Riksinventeringarna. För RI95 användes medelvärdet av Ca*/Mg* i okalkade vatten för varje län och för RI00 användes en finare uppdelning där Ca*/Mg* för varje s.k. NILU-ruta (50 * 50 km) användes. Ett problem är att uppgifterna om kalkpåverkan av sjöarna i många fall är osäkra och medelvärdet av Ca*/Mg* kan bli för högt om kalkningspåverkade sjöar av misstag ingår i referensmaterialet. I denna utvärdering av metoderna har vi valt att bara ta med sjöar som är säkert okalkade till priset av att antalet sjöar begränsas och att data från vissa regioner saknas.

I figur 2 visas Ca*/Mg* i 854 säkert okalkade sjöar i RI95 med ANC < 500µekv/l och Mg* >10 µekv/l. Figuren visar på tydliga storskaliga mönster med höga kvoter i fjällen och låga kvoter med liten rumslig variation i övriga Norrland. I södra Sverige är variationen mer småskalig, ofta med kluster av sjöar med liknande Ca*/Mg* (jfr avsnitt 4). Det innebär att sjöar i närheten av varandra har en liknande Ca*/Mg*. I en studie av det rumsliga beroendet för två kvadrater 150 * 150 km, fann man att sjöarna var mer lika ju närmare varandra de låg i båda fallen (Göransson, *et al.*, 2005) Resultaten ger stöd för metoden att använda Ca*/Mg* för närbelägna sjöar. Ett försök med att beräkna Ca*/Mg* från de tre, respektive de sju, närmaste sjöarna visade att metoden gav tillräckligt bra uppskattning av Ca för att beräkna försurningstillståndet i kalkade sjöar för hela Sverige eller i större regioner, men i det enskilda fallet blev felet i många fall för stort.



Figur 2. Ca*/Mg* i säkert okalkade sjöar inom Riksinventeringen 1995 med ANC < 500µekv/l. Färgerna indikerar Ca*/Mg* med steg om 1 från låga värden (blått) till höga värden (rött).

I en jämförelse mellan att beräkna Ca^*/Mg^* från de tre närmaste okalkade sjöarna och med medelvärdet av Ca^*/Mg^* i varje NILU-ruta, gav den senare metoden något lägre spridning än den förra, men med en systematisk överskattning på 10 $\mu\text{ekv/l}$ vilket inte var fallet för metoden med de tre närmsta sjöarna. Det systematiska felet beror förmodligen på att medelvärdet dras upp av enstaka höga värden i en del NILU-rutor där Ca^*/Mg^* inte är normalfördelad. När man jämför en försurningsbedömning baserat på uppmätta värden av Ca och motsvarande uppskattning där Ca beräknats ur Ca^*/Mg^* , ser man att det systematiska felet slår igenom när man använder medelvärdet från NILU-rutor så att försurningen underskattas (tabell 1 a). Det är visserligen en större andel som klassas rätt när Ca^*/Mg^* uppskattas med hela NILU-rutan, jämfört med de tre närmsta RI-sjöarna, men NILU-rutan ger nästan dubbelt så många underskattningar av försurningen som överskattningar. Vi förordar därför att använda medelvärdet från de tre närmsta, provtagna, okalkade grannarna från t ex Riksinventeringarna i regionala utvärderingar (tabell 1b). Som tidigare påpekats är däremot spridningen för stor för att metoden generellt ska kunna användas för enskilda sjöar. För Ca^*/Mg^* var avvikelserna +/- 1.6 felet i ANC beräknat med Ca uppskattat från de tre närmsta sjöarna +/- 100 $\mu\text{ekv/l}$ (10 och 90 percentiler).

Tabell 1 a. Jämförelse av försurningsuppskattning med uppmätta data och med Ca^* uppskattat med medelvärdet av Ca^*/Mg^* inom samma NILU-ruta. Materialet omfattar 821 säkert okalkade sjöar inom RI95 med $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$. Endast NILU-rutor med ≥ 3 sjöar har tagits med.

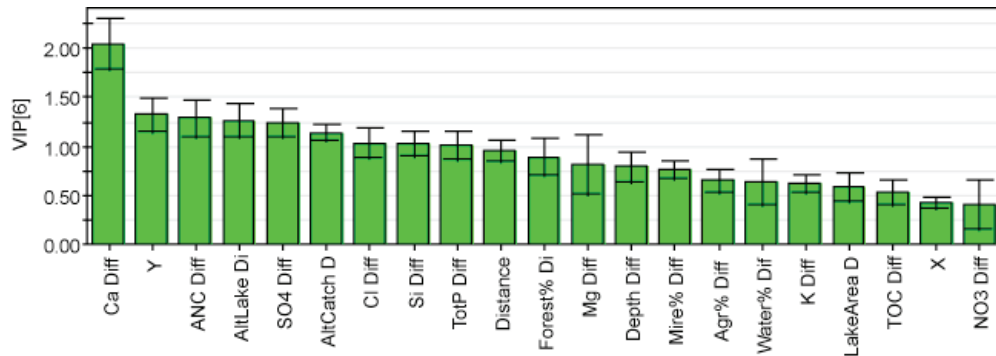
	Ca^*/Mg^* (NILU)	
	Försurat	Ej Försurat
Försurat	32	25
Ej försurat	14	750

Tabell 1 b. Jämförelse av försurningsuppskattning med uppmätta data och med Ca^* uppskattat med medelvärdet av Ca^*/Mg^* iför de tre närmaste sjöarna. Materialet omfattar 810 säkert okalkade sjöar inom RI95 med $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$.

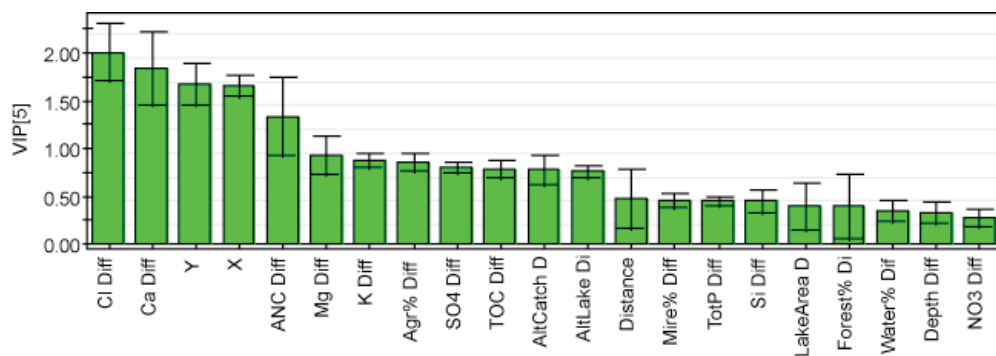
	Ca^*/Mg^* (tre närmaste sjöar)	
	Försurat	Ej Försurat
Försurat	32	25
Ej försurat	22	731

5.1.1. Försök till förbättring av modellen

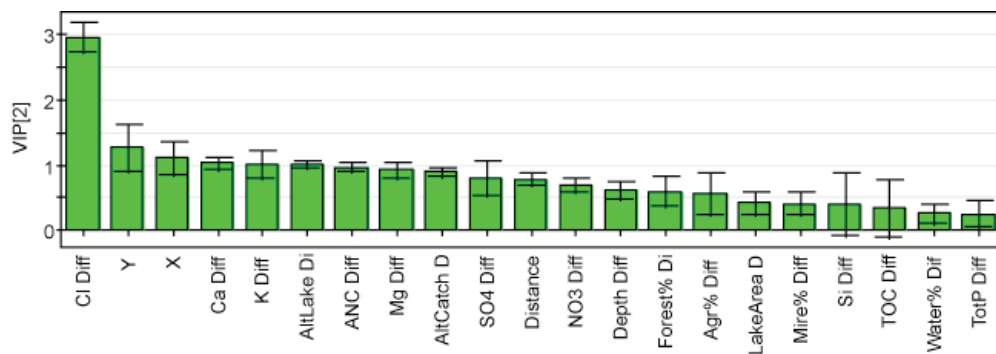
Metoden att använda genomsnittet av Ca^*/Mg^* från de tre närmsta sjöarna eller sjöarna inom samma NILU-ruta fungerade inte generellt för enskilda sjöar. En anledning till detta skulle kunna vara att sjöarna i närheten omfattar olika typer av sjöar som skiljer sig åt i t ex markanvändning eller någon kemisk parameter. Om man istället valde sjöar med liknande egenskaper i närområdet för beräkningen av Ca^*/Mg^* är det möjligt att uppskattningen skulle bli bättre. För att testa detta beräknade vi skillnaden för ett stort antal kemiska och geografiska variabler för de 821 sjöarna och dess 10 närmsta grannar, vilket resulterade i 8210 jämförelser. Därefter undersökte vi om skillnaden i Ca^*/Mg^* kunde förklaras av skillnaden i någon av de andra variablerna med PLS. Skillnaden mot att göra en PLS direkt med Ca^*/Mg^* mot de övriga variablerna, är att vi nu bara studerar sambandet med de tio närmsta sjöarna. Analysen gjordes uppdelat på tre ekoregioner. I Fjällen och övriga Norrland var sambanden komplexa med 6, respektive 5 signifikanta PLS-komponenter och relativt låg förklaringsgrad, med r^2 -värden på 0,27 respektive 0,28. I de bägge norra regionerna var skillnad i Ca och ANC viktiga för att förklara skillnaden i Ca^*/Mg^* för närliggande sjöar (figur 3 a och b). Eftersom bägge dessa variabler påverkas av kalkningen är de inte lämpliga att använda som kriterier när man ska välja ut liknande närliggande okalkade sjöar som ska tjäna som referenser för kalkade sjöar. I södra Sverige var sambanden enklare med bara två signifikanta PLS-komponenter och ännu lägre förklaringsgrad: $r^2 = 0,21$. Den avgjort viktigaste variabeln var Cl (figur 3 c), vilken även var viktig i norra Sverige.



Figur 3 a. Betydelsen av variabler (VIP) för att förklara skillnaden i Ca*/Mg* med de 10 närmaste sjöarna enligt PLS där alla x-variabler utgjordes av skillnader med de 10 närmaste sjöarna av 237 okalkade sjöar i Fjällregionen RI95.



Figur 3 b. Betydelsen av variabler (VIP) för att förklara skillnaden i Ca*/Mg* med de 10 närmaste sjöarna enligt PLS där alla x-variabler utgjordes av skillnader med de 10 närmaste sjöarna av 379 okalkade sjöar i Norrland utom fjällen i RI95.



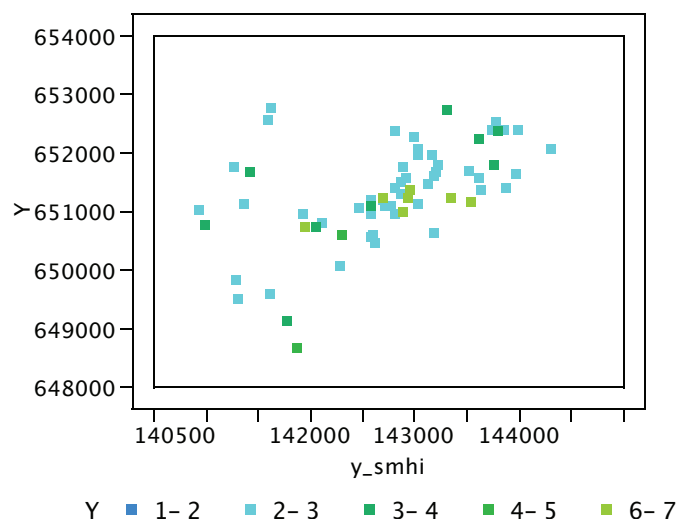
Figur 3 c. Betydelsen av variabler (VIP) för att förklara skillnaden i Ca*/Mg* med de 10 närmaste sjöarna enligt PLS där alla x-variabler utgjordes av skillnader med de 10 närmaste sjöarna av 217 okalkade sjöar i södra Sverige i RI95.

De enda rekommendationer vi kan ge utifrån den ovan presenterade studien är att undvika sjöar med stor skillnad i Cl-halt, men den låga förklaringsgraden gör att det inte går att sätta någon absolut gräns för hur stor skillnaden får vara. Vi lyckades alltså inte förbättra metoden att beräkna Ca* från närliggande okalkade sjöar från Riksinventeringen och det kvarstår att metoden inte ger tillräckligt stor noggrannhet för att okritiskt användas på enskilda sjöar.

5.2. Sjöinventeringen i Tiveden 1970

I Riksinventeringarna provtas ett slumpmässigt urval på några procent av sjöarna i Sverige. Av dessa är bara ett mindre antal okalkade och har ett ANC < 500 µekv/l. Det innebär att den närmsta grannen bland okalkade RI-sjöar oftast inte är den närmsta grannen av alla sjöar. Det är möjligt att data från de allra närmsta sjöarna skulle ge bättre uppskattning av Ca*/Mg* än de som ingår i RI. Vi testade den hypotesen på en inventering av samtliga sjöar inom ett begränsat område i Tiveden.

Under sommaren 1970 provtogs de flesta sjöarna > 10 ha samt 14 mindre sjöar inom ett begränsat område i Tiveden (Johansson, 1973). Totalt undersöktes 67 sjöar och de kemiska bestämningarna omfattade bl. a. Ca, Mg och Cl. Området är glest befolkat och endast i de västra delarna något påverkat av jordbruk. Eftersom undersökningen gjordes innan den storskaliga försurningsrelaterade kalkningen kommit igång, ger materialet en unik möjlighet att studera tillståndet i försurade sjöar före kalkningen. Resultaten visar att variationen av Ca*/Mg* är relativt liten inom ett så begränsat och någorlunda homogent område, men ändå tillräckligt stor för att det i många fall ger ett för stort fel för den enskilda sjön att ta Ca*/Mg* från den närmsta grannen (figur 4).

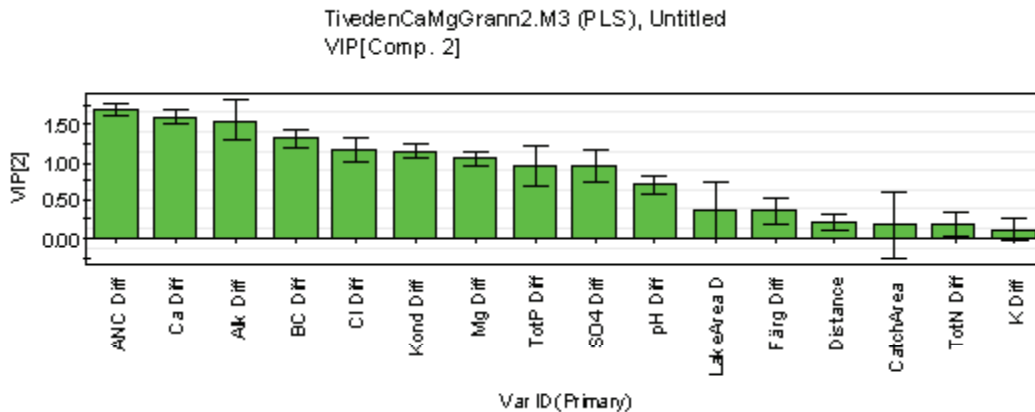


Figur 4. Ca*/Mg* i sjöar i Tiveden fördelat på klasser. X-axeln anger Y-koordinat och y-axeln X-koordinat enligt Rikets nät. Färgskalan anger intervallen i Ca*/Mg*.

Felen i uppskattningen av Ca*/Mg* för de tre närmsta grannarna var betydligt mindre för Tivedensjöarna jämfört med RI95 (de 12 västligaste sjöarna uteslöts i analysen). 10 och 90 percentiler på +/- 0,5 för Tivedensjöarna till skillnad från 1,6 för RI95. Felet i ANC var bara +/-35 µekv/l för Tivedensjöarna jämfört med +/- 100 µekv/l för RI95. Resultaten från Tivedensjöarna visar alltså att med en tätare provtagning minskar felet i Ca*/Mg* avsevärt jämfört med Riksinventeringens provtagning. Ändå räcker det inte alltid till för att komma under den uppsatta felgränsen på +/- 0,35 i Ca*/Mg* (jfr avsnitt 4).

Sambandet mellan avvikelse i Ca*/Mg* och avvikelsen hos övriga variabler för de 10 närmsta sjöarna, studerades med PLS som för RI95 ovan. Beräkningen gjordes på 53 av sjöarna där bl. a. de 12 västligaste sjöarna uteslöts. Förklaringsgraden blev då över 0,8. Det visade sig att

en stor del av den höga förklaringsgraden berodde på en sjö med mycket hög Ca^*/Mg^* . När alla sjöpar där den avvikande sjön ingick togs bort, sjönk förklaringsgraden till 0,54. Tyvärr var de variabler som hade den högsta förklaringsgraden sådana som påverkas av kalkning (figur 5), t ex Ca, ANC och alkalinitet. När dessa variabler togs bort sjönk förklaringsgraden till 0,26 med Cl som den viktigaste variabeln. Det verkar alltså inte möjligt att ytterligare förbättra Ca uppskattningen genom att bara ta med sjöar av en viss typ, annat än att undvika sjöar med stor skillnad Cl-halten jämfört med den sjö som ska korrigeras.

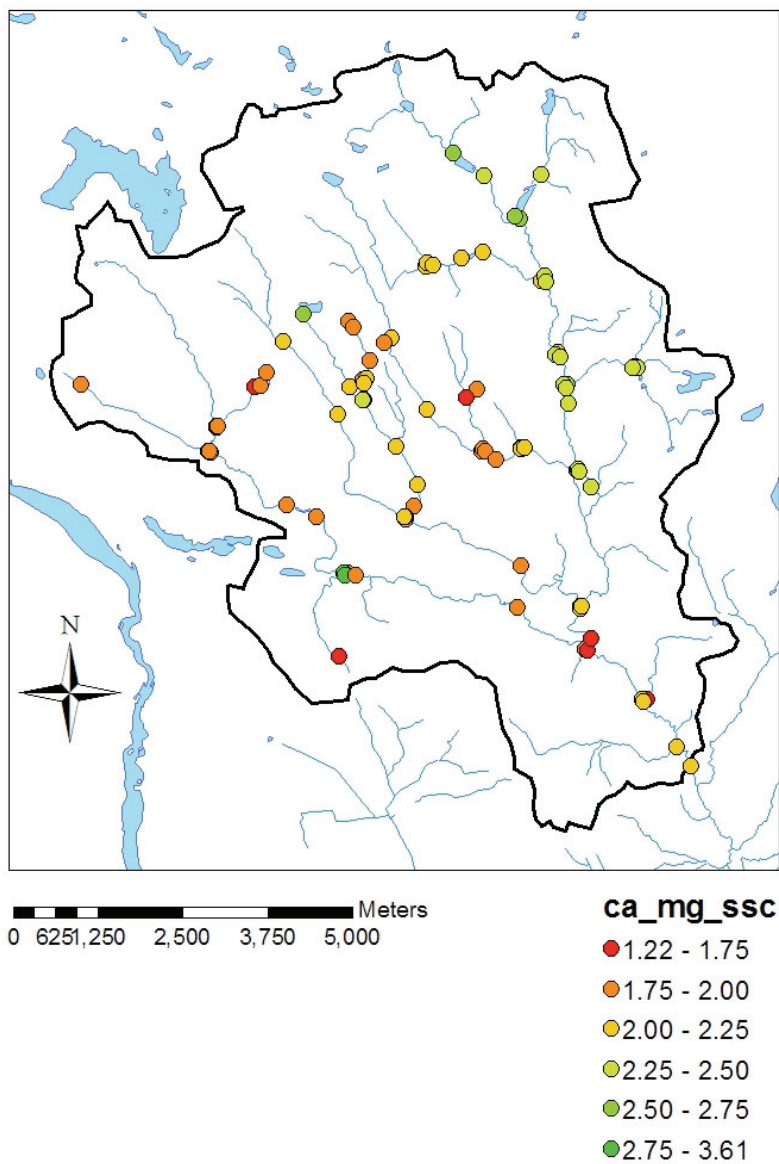


Figur 5. Betydelsen av variabler (VIP) för att förklara skillnaden i Ca^*/Mg^* med de 10 närmaste sjöarna enligt PLS där alla x-variabler utgjordes av skillnader med de 10 närmaste sjöarna av 52 okalkade sjöar i Tiveden 1970.

5.3. Vattendrag i Krycklans avrinningsområde

För vattendrag är datatillgången sämre än för sjöar med avseende av att studera den rumsliga variationen av vattenkemin. De 700 vattendragen som ingick i de senaste två vattendragen är relativt stora och det ringa antalet gör det inte meningsfullt att beräkna Ca^*/Mg^* för den närmsta grannen eller i samma NILU-ruta, eftersom de provtagna objekten ligger för långt ifrån varandra. Ett användbart material finns emellertid från ett pågående forskningsprojekt i Krycklans avrinningsområde i Västerbotten, där 85 prover tagits under högflöde inom ett avrinningsområde på ca 61 km^2 (figur 6) (<http://ccrew.sek.slu.se/krycklan/index.html>). Resultaten visar att Ca^*/Mg^* varierar lite längs vattendragen, men att mellan två parallella vattendrag kan skillnaden i Ca^*/Mg^* vara tillräckligt stor för att felet i en korrigering av en tänkt kalkningspåverkan kan bli för stor. Resultaten antyder att Ca^*/Mg^* för korrigering av ett kalkat vatten bör tas från ett prov uppströms det kalkade objektet längs huvudfåran. Det kan t ex vara uppströms en kalkdoserare eller i huvudtillflödet till en kalkad sjö.

Krycklan Survey 2003-05-02 - Ca*/Mg*



Figur 6. Ca*/Mg* i vattendrag inom Krycklans avrinningsområde i Västerbotten 2003-05-02. (Figur från Ishi Buffam, Inst. för Skogsekologi, SLU).

6. Variationen av Ca^*/Mg^* i tiden

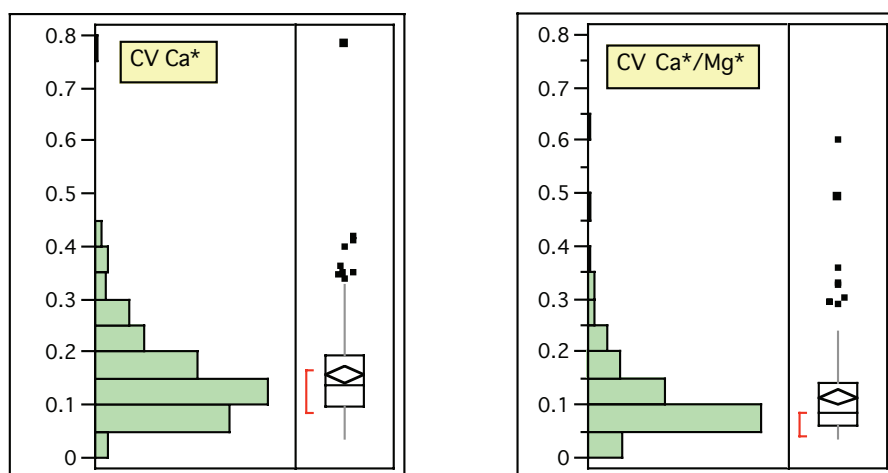
Vare sig det finns provtagningar från tiden före kalkning eller man vill använda data från närliggande objekt är det nödvändigt att ha en uppfattning om variationen i tiden för Ca^*/Mg^* för att avgöra hur många prover från varje objekt som behövs för att ge ett tillförlitligt värde på Ca^*/Mg^* . Nedan följer därför en analys av tidsvariationen av Ca^*/Mg^* i sjöar och vattendrag.

6.1. Sjöar

6.1.1. Tidsvariationen i Ca^*/Mg^* i referenssjöar

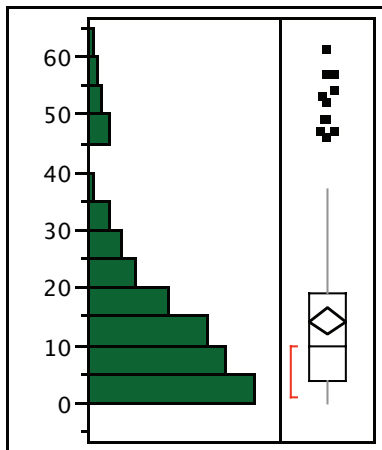
För att studera hur Ca^*/Mg^* varierar i tiden använde vi ett dataset med 154 referenssjöar med fyra säsongsvisa prover per år 1997-2002 och med en median ANC < 500 $\mu\text{ekv/l}$. Säsongerna definierades som vinter = jan – mars, vår = apr – juni, sommar = juli till september, och höst = oktober till november. Proverna togs oftast i mars, april, augusti och oktober. Inga generella trender i Ca^*/Mg^* kunde upptäckas under perioden 1997-2002.

Halterna av Ca^* och Mg^* varierar i sjöar med tiden, till största delen beroende på vädrets växlingar, med lägre halter under blöta förhållanden. Eftersom Ca och Mg är likartade kemiskt sett samvarierar halterna av dessa joner över tiden. Det gör att variationen av Ca^*/Mg^* oftast är mindre än variationen av de enskilda jonerna i en sjö som inte är kalkad (figur 7 a och b). I 77% av de 154 referenssjöarna var variationskoefficienten (CV) för Ca^*/Mg^* lägre än CV för Ca^* .



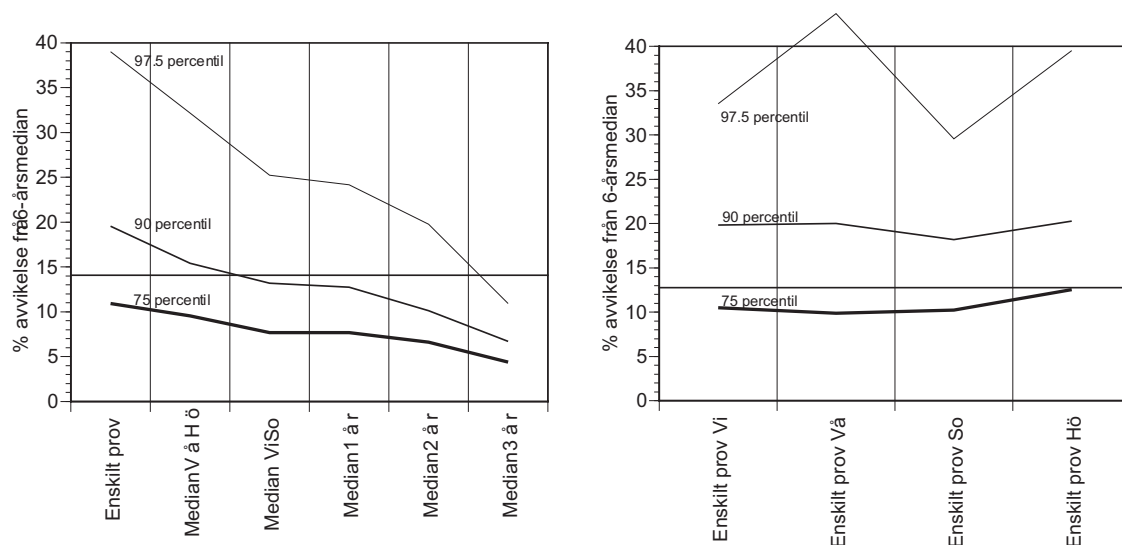
Figur 7. Variationskoefficienten för Ca^* (a) och Ca^*/Mg^* (b) i 154 jonsvaga referenssjöar med 4 säsongsvisa prov 1997-2002

En del kemiska variabler kan uppvisa en säsongvariation. Om detta även gäller Ca^*/Mg^* måste man ta hänsyn till det om man ska använda data från någon enstaka provtagning före kalkning för att korrigera ett kalkat vatten. För att undersöka en eventuell säsongvariation hos Ca^*/Mg^* gjorde vi en ANOVA för varje sjö med säsong som faktor. Därefter undersökte vi hur stor del av variationen som kunde förklaras av modellen. I de flesta fallen var säsongvariationen en liten del av den totala variationen, men för ett mindre antal sjöar stod säsongvariationen för mer än hälften av variationen (figur 8). Det gick inte att påvisa något gemensamt säsongsmönster för hur Ca^*/Mg^* varierar. I de fall där säsongvariationen är av betydelse ser den olika ut från sjö till sjö.



Figur 8. Fördelning av hur många % av variationen i Ca^*/Mg^* som kunde förklaras av säsongvariationen i 154 referenssjöar. Hur många prov behövs från en sjö?

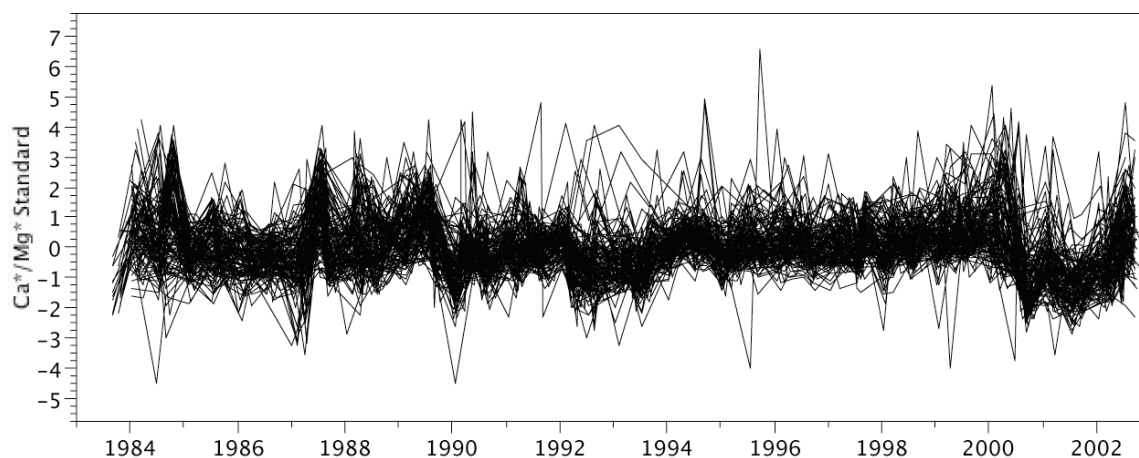
Att använda Ca^*/Mg^* från ett enskilt prov från tiden före kalkning kan innebära ett stort fel. I 25% av fallen kan det innebära en avvikelse i Ca^*/Mg^* på > 10% jämfört med en 6-årsmedianvärdet (figur 9). I 10% av fallen kan avvikelsen vara så stor som 20%. Redan medelvärden av Ca^*/Mg^* för två prov samma år minskar avvikelsen avsevärt, särskilt om proven är tagna vinter och sommar. Felet blir då mindre än riktvärdet på 14% i mer än 90% av fallen.



Figur 9. Relativa avvikelsen av Ca^*/Mg^* för enskilda prov och medianer beräknade med olika tidsintervall jämfört med 6-års medianer för perioden 1997-2002. Materialet omfattar 154 referenssjöar med $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$.

6.1.2. Långsiktig variation

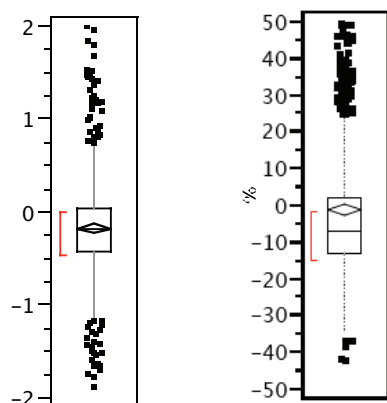
Vattenkemin kan uppvisa långsiktiga svängningar kopplade till klimatet. Ofta nämns cykler med en frekvens på 11 eller 23 år (Fölster and Wilander, 2002; Moberg, 1996). I de större vattendragen där tidsseriemätningar finns sedan 1960-talet, kan man ofta notera en ökande trend i Ca^*/Mg^* . Mycket talar för att den trenden beror på den storskaliga kalkningsverksamheten. I okalkade referenssjöar, med data sedan mitten av 1980-talet, ser man inga sådana tendenser till cykler eller långsiktiga trender (figur 10). Däremot förekommer enskilda år med avvikande värden på Ca^*/Mg^* . År 2001 var t ex kvoten låg jämfört med åren innan, vilket kan hänga samman med de höga flöden, lokalt med översvämningar, som rådde under slutet av 2000.



Figur 10. Standardiserad Ca^*/Mg^* i 121 tidsserieszöar med $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$.

6.1.3. Skillnaden mellan RI95 och RI00

Ett annat mått på tidsvariationen kan man få genom att jämföra resultaten från de två Riksinventeringarna 1995 och 2000. Jämförelsen av Ca^*/Mg^* visar att i mer än hälften av fallen var skillnaden mellan de två undersökningarna mindre än 0.53 eller 14 % som tidigare angavs som gränsen för vad som kan tolereras som fel vid bedömning av försurning (figur 11). Jämförelsen baserar sig på 854 sjöar som säkert var opåverkade av kalkning och hade ett $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$ samt en $\text{Mg}^* > 10 \mu\text{ekv/l}$. Den visar också på en systematisk skillnad mellan undersökningarna på 0.19 i absoluta tal och 7%, båda statistiskt signifikanta. Resultaten med låga värden på Ca^*/Mg^* vid RI00 stämmer överens med de för tidsserieszöarna i figur 9 när man tar hänsyn till att provtagningen för RI00 togs senare på året jämfört med det sista provet i tidsserieszöarna (Wilander, *et al.*, 2003). I många fall hann de kraftiga flödena under hösten 2000 inträffa emellan den sista provtagningen i tidsserieszöarna och Riksinventeringens provtagning. De lägre värdena på Ca^*/Mg^* under Riksinventeringen 2000 motsvaras därmed av de lägre värdena under 2001 i tidsserieszöarna. Eftersom RI95 kan antas representera mer normala förhållanden än RI00 bör den förra användas om man vill använda Ca^*/Mg^* från närliggande RI-sjöar för att korrigera kalkade vatten för kalkningspåverkan.

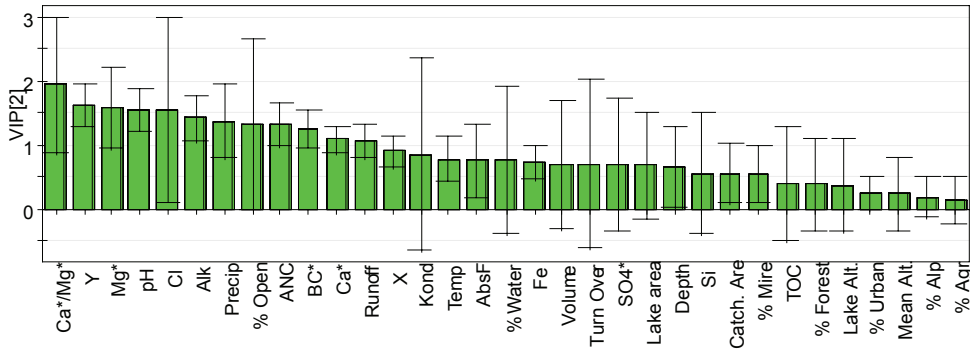


Figur 11. Skillnaden i Ca^*/Mg^* mellan RI95 och RI00 i absoluta tal (a) och relativa tal (b).

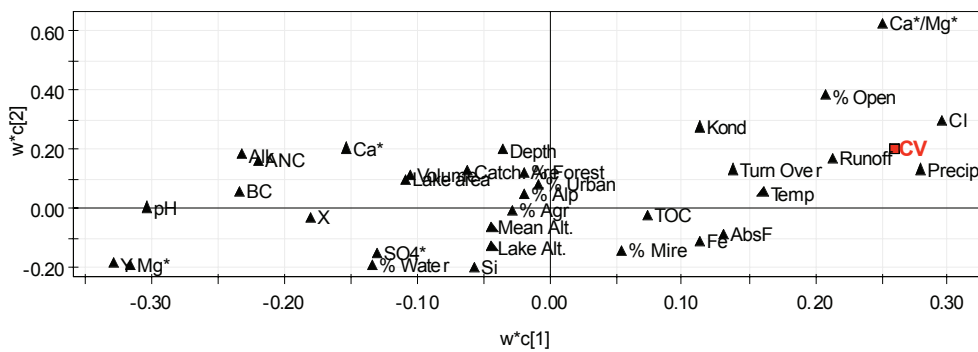
6.1.4. Faktorer som styr tidsvariationen i Ca^*/Mg^*

För att undersöka vilka faktorer som styr storleken på variationen av Ca^*/Mg^* , gjordes en PLS med variationskoefficienten av Ca^*/Mg^* ($\text{CV}_{\text{Ca}/\text{Mg}}$) som beroende variabel och en mängd kemiska (medianer för perioden 1997-2002) och övriga faktorer som oberoende variabler (figur 12). I figur 13, en "load plot", visas hur de olika faktorerna är korrelerade med $\text{CV}_{\text{Ca}/\text{Mg}}$. Man kan urskilja fyra huvudgrupper av faktorer som styr hur pass variabel Ca^*/Mg^* är: Lågt Mg^* , marin påverkan, sura förhållanden och hög nederbörd. Mg^* är negativt korrelerat till CV medan Ca^*/Mg^* är positivt korrelerat till CV. Även Ca^* är svagt negativt korrelerat till CV, vilket visar att det är när Ca^*/Mg^* är hög pga. ett lågt Mg^* som Ca^*/Mg^* får en stor variation. Detta kan förklaras av att vid låga halter Mg^* får även små förändringar en stor påverkan på Ca^*/Mg^* . Den marina påverkan avspeglar sig i den positiva korrelationen mellan CV och Cl samt den negativa korrelationen med Y (öst-väst koordinat). När den marina påverkan är stor medför en episodisk havssalttillförsel att balansen mellan Ca och Mg i avrinningsvattnet varierar pga. jonbyte med marken. Sura förhållanden ger en större variation i Ca^*/Mg^* enligt den negativa korrelationen mellan CV och pH, ANC samt alkalinitet. Nederbörden (precip) liksom avrinningen är positivt korrelerad till CV. Uppenbarligen är Ca^*/Mg^* mer variabelt i områden med hög nederbörd. Som generella riktlinjer kan man sätta att när $\text{Mg}^* < 50 \mu\text{ekv/l}$, alkaliniteten $< 50 \mu\text{ekv/l}$, Cl $> 200 \mu\text{g/l}$ eller när nederbörden är $> 800 \text{ mm/år}$ bör man ha mätningar från flera år för att kunna uppskatta den genomsnittliga Ca^*/Mg^* kvoten för en sjö. I annat fall kan det räcka med ett enskilt prov, särskilt om det är ett sommarprov.

De flesta sjöarna med en hög variationskoefficient i Ca^*/Mg^* återfanns bland dem som hade små avrinningsområden. Samtidigt hade många sjöar med små avrinningsområden mycket stabil kemi. Det går därför inte att säga att sjöar med små avrinningsområden generellt sett har större variation i kemin. Avrinningsområdets storlek gav inte heller någon hög förklaringsgrad i PLS-analysen. Däremot kan man säga att risken för en stor variation i vattenkemin ökar när avrinningsområdets storlek är $< 50 \text{ km}^2$.



Figur 12. Betydelsen av variabler (VIP) för en PLS med Variationskoefficienten av Ca*/Mg* som beroende variabel för 136 referenssjöar 1997-2002.



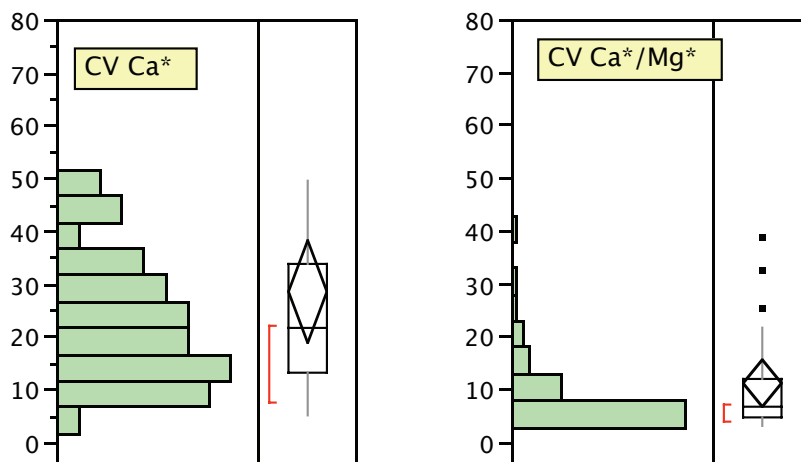
Figur 13. Load plot från en PLS med Variationskoefficienten av Ca*/Mg* som beroende variabel för 136 referenssjöar 1997-2002.

6.2. Vattendrag

6.2.1. Tidsvariationen för Ca^*/Mg^* i referensvattendrag

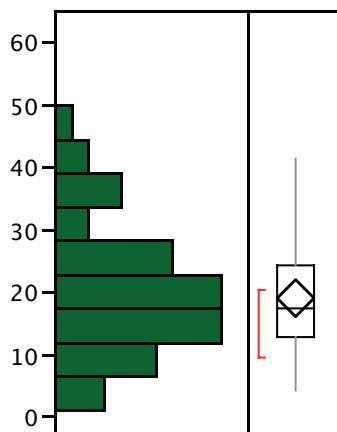
För att studera tidsvariationen i vattendrag användes data för 45 referensvattendrag från 1997-2002 och med en median ANC < 500 $\mu\text{ekv/l}$. De flesta vattendragen provtas månadsvis, men en del oftare med tätare provtagning under höglödesperioder. Till skillnad från sjöarna fanns en tendens till minskande Ca^*/Mg^* i vattendragen, men trenden var bara signifikant i ett fåtal fall.

I de 45 vattendragen var skillnaden i stabilitet mellan Ca^* och Ca^*/Mg^* ännu större än för sjöarna (figur 14 a och b). CV var större för Ca^* i 91% jämfört med Ca^*/Mg^* . vattendragen



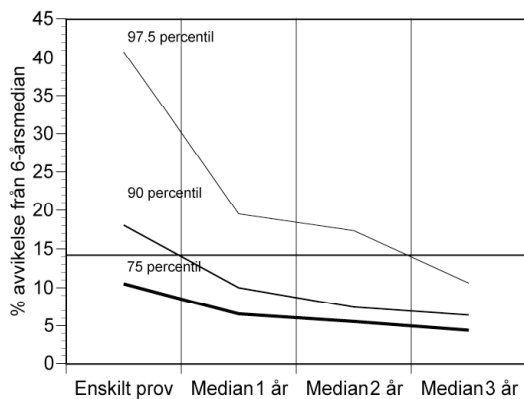
Figur 14. Variationskoefficienten för Ca^* (a) och Ca^*/Mg^* (b) i 45 jonsvaga referensvattendrag med minst månadsvisa provtagningar 1997-2002.

Liksom för sjöarna stod säsongvariationen för en mindre del av variationen (figur 15) och det gick inte heller här att påvisa något gemensamt säsongsmönster för hur Ca^*/Mg^* varierar.



Figur 15. Fördelning av hur många % av variationen i Ca^*/Mg^* som kunde förklaras av säsongvariationen i 45 referensvattendrag.

En skillnad mellan dataseten för sjöar och vattendrag var att de senare hade avsevärt större avrinningsområden, vilket visade sig i att variationen i vattenkemin var mindre i vattendragen jämfört med sjöarna. Enskilda prov i vattendrag gav tillräckligt bra uppskattningar av Ca^*/Mg^* i de flesta fallen och medianvärdet för 1 år gav ett fel mindre än det rekommenderade 14% i nära 95% av fallen (figur 16). Ett enskilt prov i ett vattendrag från tiden före kalkning kan alltså vara användbart för att korrigera vattenkemin för kalkning om det är taget under normala hydrologiska förhållanden.

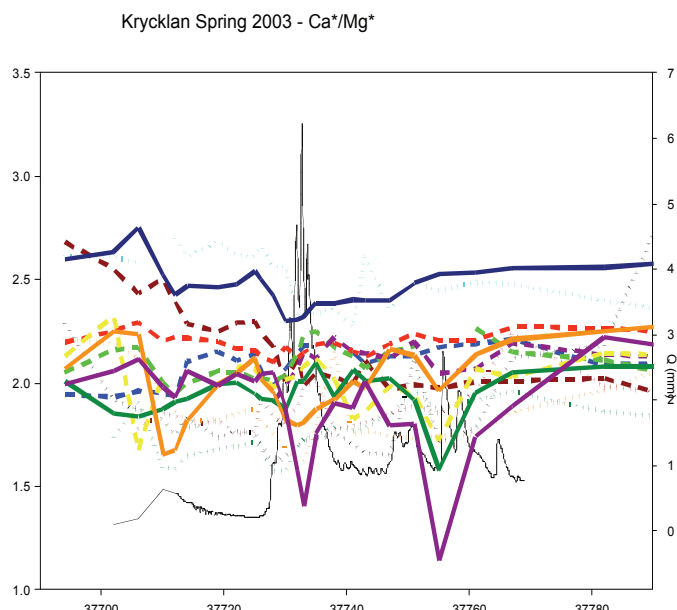


Figur 16. Relativa avvikelser av Ca^*/Mg^* för enskilda prov och medianvärden beräknade med olika tidsintervall jämfört med 6-års medianer för perioden 1997-2002. Materialet omfattar 45 referensvattendrag med ANC <500 $\mu\text{ekv/l}$.

6.2.2. Variationen under vårflodsepisoder

Under vårfloden varierar vattenkemin i vattendrag dramatiskt med bl.a. en kraftig utspädning av baskatjoner. Resultat från en vårflod i 15 vattendrag i Krycklans avrinningsområde 2003, visar emellertid att Ca och Mg späds ut likartat och att Ca^*/Mg^* därmed är relativt stabilt under vårfloden, med ett par undantag (figur 17). Vattendragen med en mer variabel Ca^*/Mg^* är större vattendrag med höga halter partiklar under episoder.

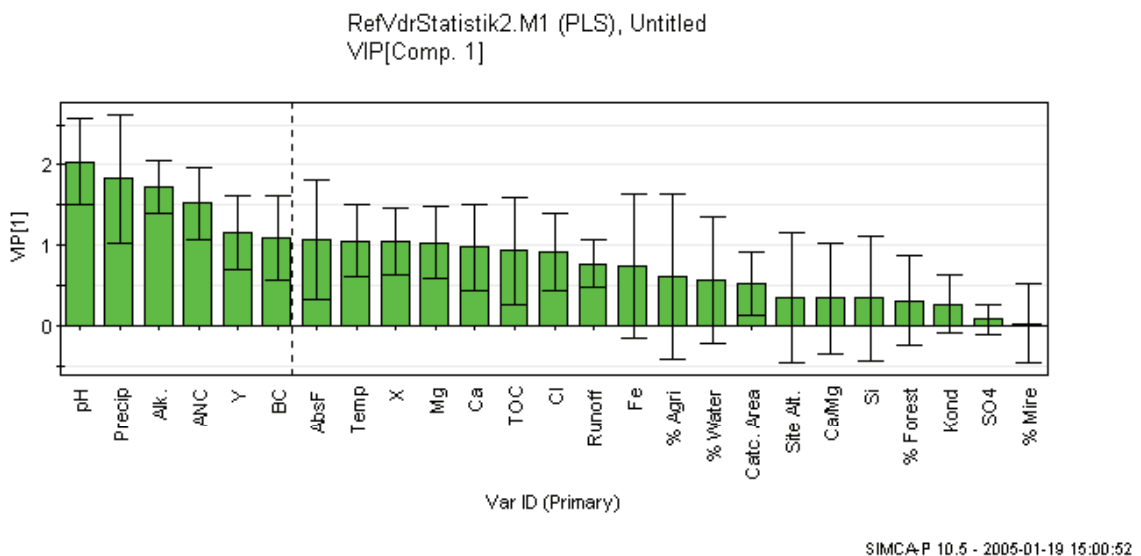
Om resultaten är generella för vårfloder innebär det att man kan använda Ca^*/Mg^* från basflödesförhållanden, både för att studera kalkningseffekten under vårfloden och för att uppskatta hur omfattande episodförsurningen skulle vara utan kalkning i ett kalkat vattendrag.



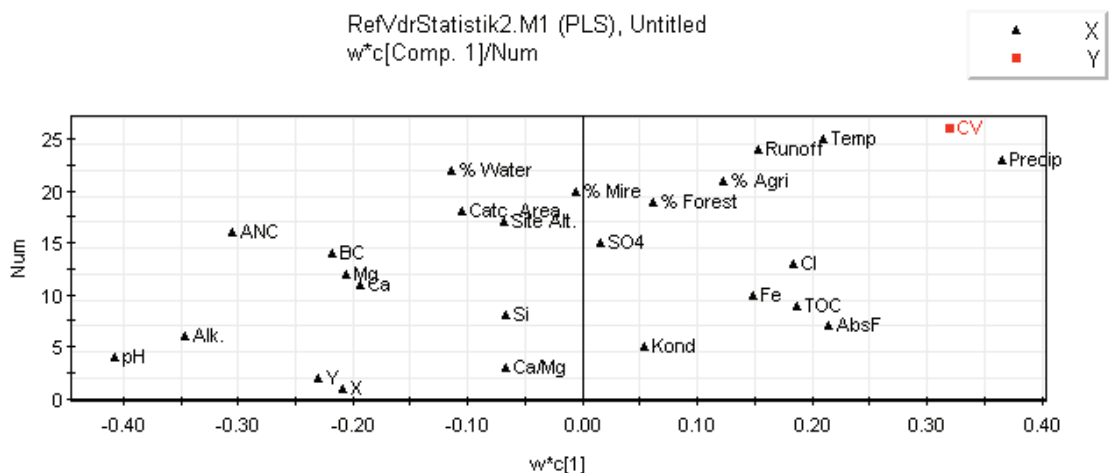
Figur 17. Ca^*/Mg^* och vattenföring under en vårflod i 15 vattendrag inom Krycklans avrinningsområde i Västerbotten. (Figur från Ishi Buffam, Inst. för Skogsekologi, SLU).

6.2.3. Faktorer som styr tidsvariationen i Ca*/Mg*

För att undersöka vilka faktorer som styr storleken på variationen av Ca*/Mg* för vattendragen gjordes samma analys med PLS som för sjöar (figurerna 18 och 19). Till skillnad från sjöarna hade storleken på Ca*/Mg* eller halten Mg* ingen betydelse för variationen i Ca*/Mg*. Halterna av Cl, Ca* och BC* hade inte heller samma betydelse i vattendragen som för sjöarna. Kvar var pH, alkalinitet, ANC och nederbörd som de viktigaste förklarande variablerna. För sura vattendrag med hög nederbörd krävs det alltså fler prover. Samma ungefärliga rekommendationer som för sjöar kan ges med avseende på alkalinitet och nederbörd dvs. när alkaliniteten är < 50 µekv/l och nederbörden > 800mm bör man ha ett flertal prover. Även när det gäller avrinningsområdets storlek kan man använda samma tumregel som för sjöar att när avrinningsområdet är < 50 km² är risken stor att ett enskilt prov inte räcker till för en uppskattning av Ca*/Mg*.



Figur 18. Betydelsen av variabler (VIP) för en PLS med variationskoefficienten av Ca*/Mg* som beroende variabel i 45 referensvattendrag 1997-2002.



Figur 19. Load plot från en PLS med variationskoefficienten av Ca*/Mg* som beroende variabel i 45 referensvattendrag 1997-2002.

7. Kan kalkpåverkan bedömas utifrån kalkningsuppgifter

Uppgifter om kalkningsmängder och metod kan inte användas för att korrigera kalkade vatten för kalkningspåverkan. Kalkningen är oftast intermittent och därför varierar kalkningens effekt över tiden. En okänd mängd fastläggs i sedimentet vid sjökalkning och utspädningen i en sjö beror på vattenföring, omsättningstid och strömningsförhållanden i sjön vilket innebär stora svårigheter att göra uppskattningar av effekten. Även nedströms en kalkningsdoserare varierar även kalkningspåverkan, eftersom kalken inte tillförs med perfekt jämn tillförsel.

8. Hur mycket påverkas Mg-halten av kalkningen?

Korrigeringen för kalkningens effekt på vattenkemin med Ca/Mg-kvoten bygger på att kalken inte innehåller något Mg. I verkligheten innehåller kalkningsmedlen en viss mängd Mg, vilket innebär att ANC_{kor} överskattas. Därmed underskattas försurningspåverkan. Det är därför nödvändigt att beräkna storleken på felet som Mg i kalkningsmedlet innebär och om möjligt korrigera för det.

8.1. Sammanställning av Mg-halten i kalkningsmedel

Följande sammanställning av kalkningsmedel bygger på produktblad från företagen Nordkalk AB och SMA Karbonater AB som Naturvårdsverket begärt in och som ska omfatta de kalkningsmedel som används i Sverige 2004 (tabell 2). Mg-halten i kalkningsmedel är vanligen 1.8% +/- 0.7 %-enheter (som molprocent) om man undantar följande undantag med avvikande Mg-halter. Kalken från Köping har en Mg-halt på 4,4% av Ca och Gåsgruvan i Filipstad har en Mg-halt på 12.5% av Ca. I Kalkstensgranulerna från vattenverket i Vomb är Mg-halten nästan obefintlig, 0,3%. Standardavvikelsen för Mg-halten < 10% i de flesta fall. Det innebär att ett konfidensintervall på 95% (två standardavvikelser) är nästan lika stort som spridningen mellan de olika kalkningsmedlen, de tre nämnda produkterna uteslutna. Uppgifter om kalkningsmedel för att korrigera kalkpåverkan behöver alltså bara anges som Köping, Gåsgruvan, Vomb och övrigt.

Tabell 2 a. Halter och standardavvikelse (std) av Ca och Mg i kalkningsmedel 2004.

Sjökalk från Nordkalk

Kalkmedel	CaO%	MgO%	CaO std	MgO std	Ca mol	Mg mol	mol% Mg av Ca
Ignaberga	50.2	0.48	0.8	0.03	0.895	0.012	1.3
Köping	50.8	1.6	0.6	0.03	0.906	0.040	4.4
Orsa	53.1	0.61	0.5	0.03	0.947	0.015	1.6
Uddagården	47.7	0.84	0.8	0.03	0.850	0.021	2.5

Siktad kalk från Nordkalk

Kalkmedel	CaO%	MgO%	CaO std	MgO std	Ca mol	Mg mol	mol% Mg av Ca
Ignaberga	52.9	0.42	0.5	0.03	0.943	0.010	1.1
Orsa	53.8	0.6	0.3	0.05	0.959	0.015	1.6
Uddagården	47.7	0.59	0.3	0.03	0.850	0.015	1.7

Tabell 2 b. Halter och standardavvikelse (std) av Ca och Mg i kalkningsmedel 2004.

Kalkstensgranuler från Nordkalk

Kalkmedel	CaO%	MgO%	CaOstd	MgO std	Ca mol	Mg mol	mol% Mg av Ca
Vomb	50.6	0.1	0.6	0.02	0.902	0.002	0.3

Kalksten från Karbonater

Kalkmedel	CaO%	MgO%	CaO std	MgO std	Ca mol	Mg mol	mol% Mg av Ca
Kullsberg, Rättvik	53.8	0.6	0.4	0.1	0.959	0.015	1.6
Gåsgruvan, Filipstad	50	4.5	1	1	0.891	0.112	12.5

8.2. Korrigering av Ca*/Mg* för Mg i kalkningsmedlen

Påverkan av Mg i kalkningsmedlet på Mg-halten i vattnet beror av hur mycket kalk som tillsatts. För att korrigera Mg-halten i vattnet för påverkan av Mg i kalkningsmedlet kan man först beräkna en preliminär Ca-halt före kalkning ($Ca^*_{\text{korr, prel}}$) med antagandet att Mg-halten i kalkningsmedlet är noll. Därefter kan man kompensera för det Mg som kalkningen bidragit till och beräkna den verkliga Ca-halten före kalkning (Ca^*_{korr}). För en fullständigt korrekt beräkning av kalkeffekten skulle detta behöva upprepas i en iteration tills ett stabilt värde på Mg-halten erhållits, men i praktiken är den ökning av noggrannheten som därmed skulle uppnås obetydlig.

Korrigeringen av Ca och Mg för påverkan från kalkningen beräknas enligt följande formler:

$$Ca^*_{\text{korr, prel}} = Mg^* \cdot (Ca^*/Mg^*)_{\text{ref}}$$

$$Mg^*_{\text{korr}} = Mg^* - 0.01 \cdot \%Mg_{\text{kalk}} \cdot (Ca^* - Ca^*_{\text{korr, prel}})$$

$$Ca^*_{\text{korr}} = Mg^*_{\text{korr}} \cdot (Ca/Mg)_{\text{ref}}$$

Osäkerheten i beräkningen av Ca_{korr} och Mg_{korr} beror på hur mycket kalk som tillsatts och på storleken på alla de ingående variablerna i beräkningen. För att få en uppfattning om hur stort fel som orsakas av Mg i kalkningsmedlet har vi beräknat det för kalkpåverkade sjöar i RI00 med en Mg^* halt $> 100 \mu\text{ekv/l}$. Om man inte korrigerar för Mg-halten kommer Ca^*_{korr} att överskattas med som medianvärde $3,4 \mu\text{ekv/l}$ för de vanligaste kalkningsmedlen och med $23 \mu\text{g/l}$ om kalk från Gåsgruvan används (tabell 3). Korrigerar man för den genomsnittliga halten Mg i de vanligaste kalkningsmedlen kommer felet bara vara $1,5 \mu\text{ekv/l}$ som medianvärde och $5,3 \mu\text{ekv/l}$ som 90-percentil.

Tabell 3. Fel i uppskattningen av Ca^* ($\mu\text{ekv/l}$) före kalk (Ca^*_{korr}) orsakade av Mg i två kalkningsmedel.

	Medianfel	90-percentil
Okorrigerat, vanliga kalkningsmedel	3,4	12
Okorrigerat, Gåsgruvan	23	81
Korrigerat, vanliga kalkningsmedel	1,5	5,3

Det fel som beror på Mg i kalkningsmedlen påverkar både värdena på ANC och ANC_o vid en försurningsbedömning, vilket gör att felet i skillnaden blir mindre än det absoluta felet i Ca*. Läger vi till 90-percentilfelet (enligt tabell 3) till BC* de kalkade sjöarna i RI00 enligt ovan och gör en försurningsbedömning enligt förslaget till Bedömningsgrunder där ANC-förändringen översätts till en pH-förändring, leder det till ett fel i försurningspåverkan som är < 0,05 pH enheter i 90 % av fallen. Den effekten är obetydlig för klassningen av påverkan.

Sammanfattningsvis kan man säga att Mg-tillförseln har en viss betydelse, men att det går att korrigera för den.

8.3. Påverkan av kalkning med dolomitkalk

I vissa fall har man använt dolomitkalk för våtmarkskalkning. Dolomitkalk är mer svårslösligt och ger därför en mer långsiktig effekt, men framför allt skiljer sig dolomitkalken (CaMg(CO₃)₂) från annan kalk (CaCO₃) i den höga Mg-halten vilket gör det omöjligt att använda Ca*/Mg* för att korrigera vattenkemin. Vi känner inte till några säkra uppgifter om hur omfattande kalkningen med dolomitkalk varit, men enligt uppgifter från de två dominerande kalkstensleverantörerna, NordKalk och Karbonater, har dolomit inte används i kalkning av ytvatten och våtmarker på senare tid. Om dolomitkalkning tidigare förekommit måste man i bedöma det enskilda fallet om det kan påverka Mg-halten idag, med särskild hänsyn tagen till dolomitens mer utdragna verkan.

8.4. Ökning av Mg-halten pga. jonbyte i marken efter våtmarkskalkning

Vid våtmarkskalkning är det tänkbart att det sker ett jonbyte i marken, där tillfört Ca byts ut mot t ex Mg. I vilken grad det sker beror på förhållandet mellan Mg och andra katjoner i det utbytbara förrådet och hur djupt den tillförda kalken når i marken. Eftersom kalken i första hand läggs på utströmningsområden är det troligt att kalken endast når markens ytligaste lager och att möjligheten till jonbyte därmed är litet. Vi tror därför att jonbytet i marken i samband med våtmarkskalkning i de flesta fallen inte har någon avgörande betydelse för Mg-halten, men det kan naturligtvis inte uteslutas. Vi känner inte till någon studie som gjorts på hur Mg-halten i vattnet förändras efter en våtmarkskalkning och vi har heller inte dataunderlag för att göra någon egen utvärdering. Vi rekommenderar därför att man då det varit en omfattande våtmarkskalkning bör vara extra försiktig med att tolka resultaten från en försurningsbedömning där man använt Ca*/Mg* kvoten för att korrigera för kalkningen.

9. Blir osäkerheten större vid marin påverkan?

Korrigeringen för marint Mg och Ca bygger på antagandet att sambandet mellan Cl och de marina baskatjonerna är konstant, men så är inte alltid fallet. Längs Västkusten förekommer ofta episoder med kraftigt ökad deposition av havssalter i samband med västliga stormar. Längre inåt landet förekommer saltepisoder mer sällan, då i samband med västliga stormar utan nederbörd (Franzén, 1990). Efter en saltepisod lakas kloriden ut snabbt, medan de marina baskatjonerna fördröjs av markens jonbyte. De förhöjda halterna baskatjoner i samband med de höga kloridhalterna beror till stor del på sammansättningen i det utbytbara förrådet. Efter en fördröjning når de marina katjonerna, främst natrium och magnesium, ytvattnet. Effekten på Ca^*/Mg^* av en saltepisod beror på många faktorer, som förhållandet mellan olika baskatjoner i marken, och andelen direktdeposition på ytvattnet. Som tidigare nämnts rekommenderas flera prover för uppskattningen av Ca^*/Mg^* när kloridhalten är större än 200 $\mu\text{ekv/l}$. Man bör då undvika att använda data för perioder med extrema Cl-halter. Samtidigt bör man komma ihåg att försurningspåverkan kan vara som störst när den antropogena försurningen samverkar med havssaltets försurande effekt.

10. Vilken betydelse har processer i sjön för Ca/Mg kvoten?

Både kalcium och magnesium utgör mikronäringsämnen för växtplankton och bakterier. De ingår i många enzymer. Magnesium är framför allt viktig för klorofyll i växtplankton. Kalcium behövs även för att bygga upp skal i t ex kräftdjur. Om upptaget av Ca och Mg är olika och bundna ämnen sedan bortförs genom sedimentation, skulle detta kunna ge upphov till variationen i Ca^*/Mg^* som framför allt borde visa sig i en säsongsvariation. I allmänhet anses det biologiska upptaget av både Ca och Mg vara litet i förhållande till vad som finns tillgängligt i sjön så det borde inte påverka halterna (Wetzel, 1983). Samtidigt var säsongsvariationen av Ca^*/Mg^* större i sjöar jämfört med i vattendrag, vilket antyder att det ändå sker en påverkan av biologiska processer på Ca^*/Mg^* , åtminstone i vissa sjöar.

Det är även möjligt att katjoner fälls ut med humusämnen i bruna sjöar. Eftersom Ca har större affinitet än Mg till humus, skulle det i så fall i mindre utsträckning påverka Mg halten och därmed skulle Ca^*/Mg^* öka.

En annan möjlig process som kan störa användandet av Ca^*/Mg^* för bedömning av kalkade vatten är att Mg fälls ut i samband med kalkning. Det är emellertid knappast troligt, eftersom Mg i jonsvaga sjöar är långt under halten för mättnad och att lösligheten är högre för Mg än för Ca.

Sammanfattningsvis kan man säga att det är troligt att interna processer i sjöar i de flesta fall inte har någon avgörande betydelse för Ca^*/Mg^* .

11. Två kalkade Värmlandssjöar - ett exempel

Normalt saknas data med Ca, Mg och Cl från tiden före kalkning i kalkade sjöar. Två undantag utgör Värmlandssjöarna Stor-En (664614 136702) och Vågsjön (663222 137322) där det finns data för mer än 10 år före kalkning med full jonbalans. En beräkning kan därför göras av kvoten Ca*/Mg* (tabell 4).

Tabell 4. Frekvensfördelning av kvoter för Ca*/Mg* för perioden före kalkning i två sjöar.

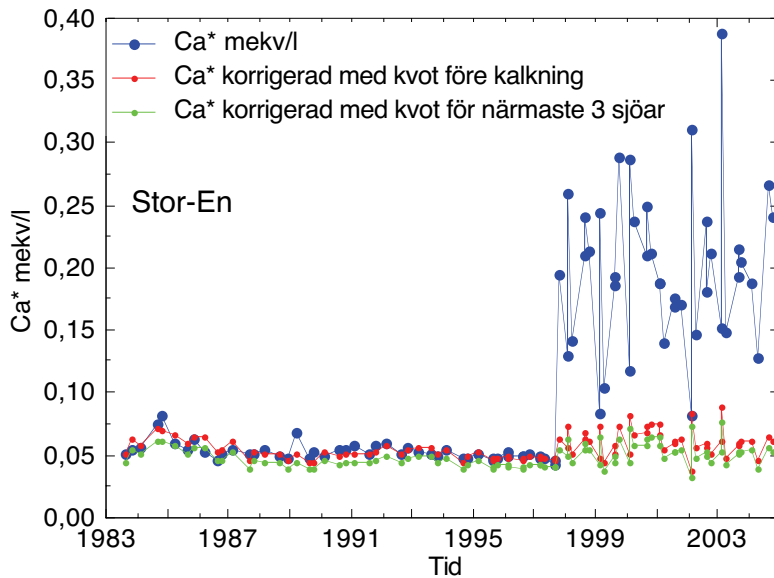
Sjö	Percentil				
	10	25	50	75	90
Stor-En	2,13	2,25	2,42	2,57	2,70
Vågsjön	2,16	2,24	2,32	2,47	2,57

Som framgår av tabellen var variationen hos Ca*/Mg* kvoten relativt måttlig. För det vidare arbetet valdes därför medianvärdena för de bägge sjöarna. Dessa värden kan jämföras med värden för de tre närmaste sjöarna tagna från RI95 och RI00 (tabell 5).

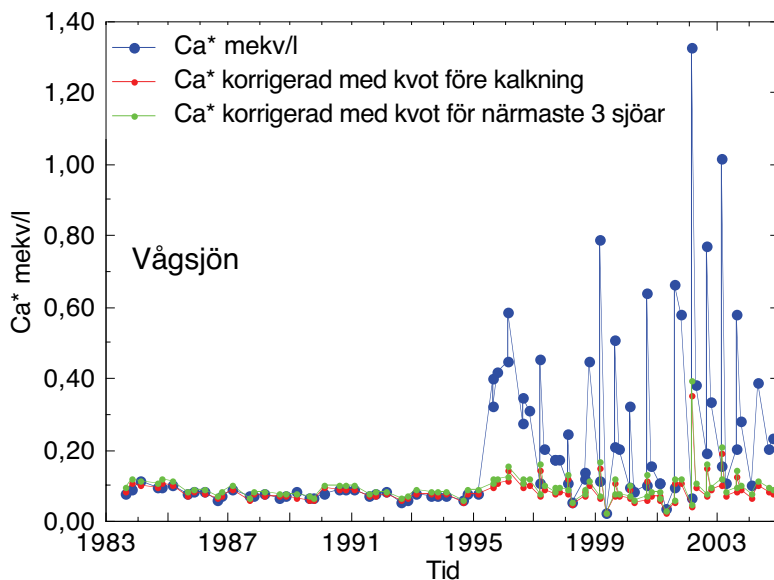
Tabell 5. Frekvensfördelning av kvoter för Ca*/Mg* för perioden före kalkning i två sjöar samt kvoter för de tre närmaste sjöarna från RI95 och RI00.

Sjö	Ca*/Mg* före kalkning	Ca*/Mg* 3 närmaste RI95	Ca*/Mg* 3 närmaste RI00
Stor-En	2,42	2,1	2,6
Vågsjön	2,32	3,2	3,0

För Stor-En var medelvärdet av Ca/Mg för de tre närmaste sjöarna 2,1 år 1995 och 2,6 år 2000. För Vågsjön gav de tre närmaste sjöarna var Ca/Mg 3,2 år 1995 och 3,0 2000. Vi har här valt att endast använda RI95 eftersom det år 2000 var extremt regnigt i länet. Förhållandet mellan de två metoderna för dessa två sjöar är 87% respektive 140%. Betydelsen av dessa olikheter tycks dock vara ganska liten i förhållande till tillförd Ca (figurer 20 och 21).



Figur 20. Stor-En. Uppmätt koncentration av Ca* samt beräknad med kvot för före kalkningen och för de tre närmaste sjöarna.



Figur 21. Vågsjön. Uppmätt koncentration av Ca* samt beräknad med kvot för före kalkningen och för de tre närmaste sjöarna.

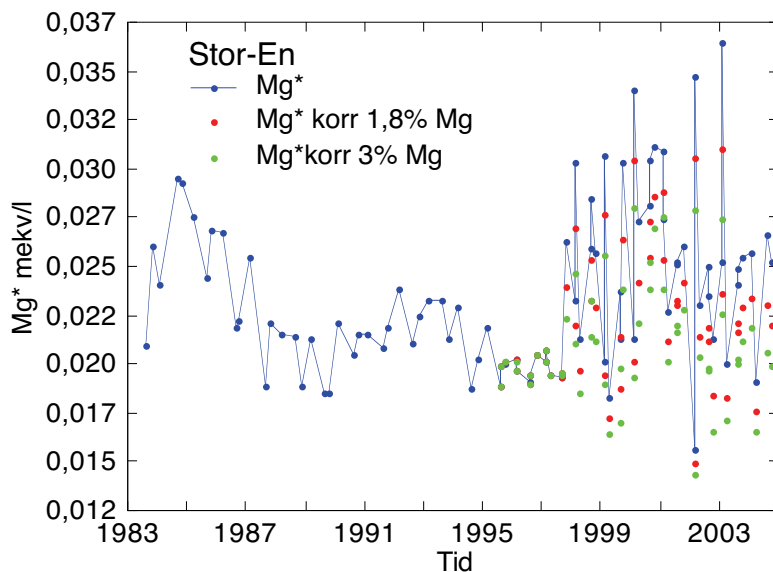
I bägge fallen var tillskottet av Ca från kalkningen avsevärt större än olikheterna i beräkningen (tabell 6).

Tabell 6. Effekten av de olika kvoterna på tillskottet av Ca. Skillnader mellan tillskott (3 närmaste)-tillskott (före). Ca mekv/l.

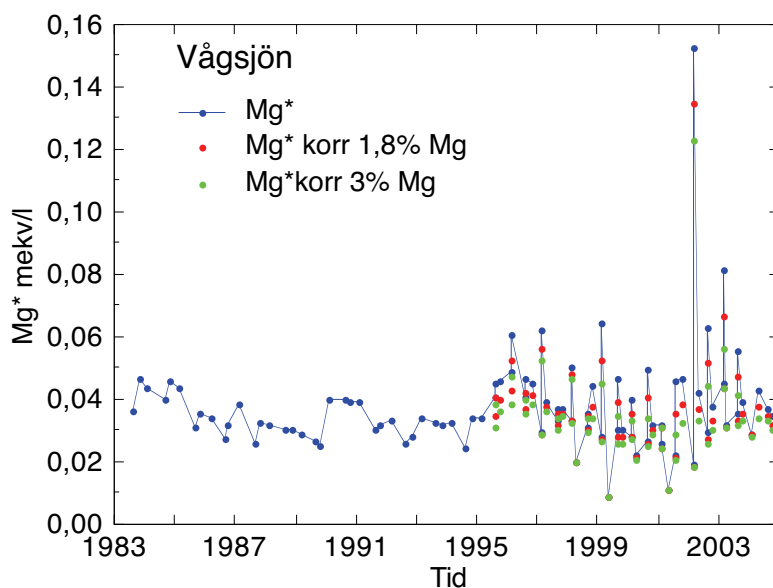
Sjö	10	25	50	75	90
Stor-En	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
Vågsjön	-0,017	-0,013	-0,010	-0,008	-0,006

11.1. Korrektion för kalkningsmedlets innehåll av Mg

Magnesiumhalterna i de två Värmlandssjöarna tycks öka i samband med kalkningen. Som medianvärden ökar halten med 0,002 och 0,004 mekv/l i respektive Stor-En och Vågsjön. I mer extrema fall är värdena högre. Vi bedömer att detta orsakas av Mg i kalkningsmedlet. Enligt uppgift från länsstyrelsen har en kalk som innehåller ca 3% Mg använts. Vi har beräknat en korrektion för detta, tillsammans med ett medelvärde för kalkningsmedel på 1,8% Mg (jfr 8.2). Korrektion för Mg-innehållet gav, framför allt för de högsta koncentrationerna, rimligare värden jämfört med perioden före kalkning.

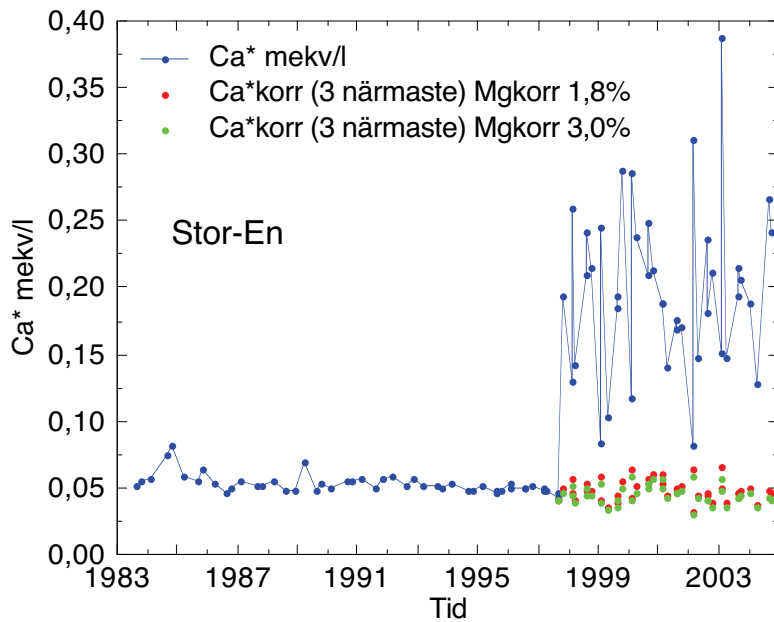


Figur 22. Stor-En. Koncentration av Mg*. Uppmätt och beräknad för kompensering av Mg i kalkningsmedel med två koncentrationer.

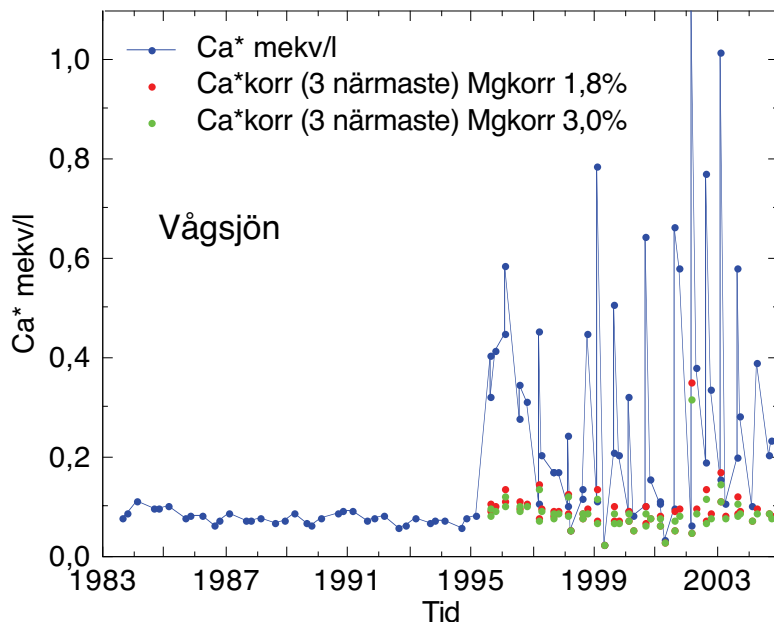


Figur 23. Vågsjön. Koncentration av Mg*. Uppmätt och beräknad för kompensering av Mg i kalkningsmedel med två koncentrationer.

Betydelsen av en korrektion för kalkningsmedlets innehåll av Mg framgår av beräkningarna för de två sjöarna (figurer 22 - 25).



Figur 24. Stor-En. Koncentration av Ca*. Uppmätt och beräknad efter kompensering av Mg i kalkningsmedel med två koncentrationer.



Figur 25. Vågsjön. Koncentration av Ca*. Uppmätt och beräknad efter kompensering av Mg i kalkningsmedel med två koncentrationer.

För bägge sjöarna synes en kompensering för det använda kalkningsmedlets halt av Mg (3 %) ger en god kontinuitet med tidigare halter av Ca*. Beräkningar med den lägre Mg-halten i ”vanliga” kalker verkar ge en liten överskattning av Ca*_{korr} jämfört med situationen före kalkning.

12. Slutsatser

- Kalkningspåverkan kan korrigeras för i enskilda objekt genom att använda Ca^*/Mg^* förutsatt att en tillräckligt god uppskattning av kvoten kan göras. Metoden kräver bestämningar av Ca, Mg och Cl.
- Saknas prover med bestämningar av Ca och Mg från tiden före kalkning eller i uppströms liggande punkter, kan värden på Ca^*/Mg^* för närliggande lokaler kan användas vid översiktlig utvärdering. För enskilda fall bör sådana värden användas med försiktighet.
- Variationen i tiden av Ca^*/Mg^* är oftast så låg att ett fåtal prov från varje objekt räcker för ett tillräckligt säkert värde.
- Magnesiumhalten i kalkningsmedlen är i de flest fall låg och det går att korrigera för den. Med undantag för kalk från Gåsgruvan och Köping, kan man använda den genomsnittliga magnesiumhalten i kalk och man behöver inte veta vilken kalk som använts.
- Höga och varierande kloridhalter ökar osäkerheten i försurningsbedömningen i kalkade vatten.
- Interna processer i sjöar påverkar sannolikt inte halterna av Ca och Mg och påverkar därmed inte bedömningen av försurning i kalkade vatten.
- Uppgifter om kalkningsmängder kan inte användas för att korrigera kalkade objekt för kalkningspåverkan.
- I varje enskilt fall måste användandet av Ca^*/Mg^* för korrigering av vattenkemin för kalkningspåverkan anpassas till de naturgivna förutsättningarna, befintliga data och vilka resurser som finns. Eftersom detta varierar stort mellan regioner går det bara att ge principiella rekommendationer för hur kalkningspåverkan ska korrigeras.

13. Rekommendationer

För att korrigera kalkade vatten för att bedöma försurningspåverkan är generellt sett Ca^*/Mg^* för okalkade vatten (från tiden före kalkning eller för närbelägna vatten) användbar som underlag. Men felet i det enskilda fallet kan vara för stort för att bedömningen ska vara tillräckligt noggrann. Det gäller främst när prover tas från närliggande okalkade referenser. Felet i det enskilda fallet beror på variationen i tid och rum av Ca^*/Mg^* , vilket i sin tur beror på de lokala naturgivna förutsättningarna. Det går därför inte att ge någon generell rekommendation för vilket underlag som behövs. De riktlinjer som presenteras här ska användas med stor försiktighet och med invägande av den lokala kännedomen.

Bedömningen av försurningspåverkan i enskilda fall kommer i de flesta fall kräva en omfattande arbetsinsats med provtagning och analys utöver de pågående programmen. Arbetet görs därför lämpligast i sambandet med den grundliga utvärderingen som ska göras vart sjätte år enligt kalkningshandboken.

Provfrequens i referensobjekt

Det räcker med ett prov för att fastställa Ca^*/Mg^* i ett okalkat referensobjekt om följande villkor är uppfyllda: Avrinningsområdet $> 60 \text{ km}^2$, $\text{Mg}^* > 50 \mu\text{ekv/l}$, Alkalinitet $> 50 \mu\text{ekv/l}$, $\text{Cl} < 200 \mu\text{ekv/l}$ och nederbörden $< 800 \text{ mm/år}$. I annat fall rekommenderas 2 prover från olika säsonger under stabila flödesförhållanden. Om dessas resultat skiljer mer än 14% eller 0,35 med avseende på Ca^*/Mg^* tas ytterligare 2 prover och medelvärdet används. För prover från tiden före kalkning kan halter av variabler som inte påverkas av kalkning, t ex Mg och Cl, jämföras med senare prover för att bedöma hur pass representativa proverna är. Resultat från perioden 2000-2002 bör undvikas eftersom Ca^*/Mg^* då ofta avvek från det normala..

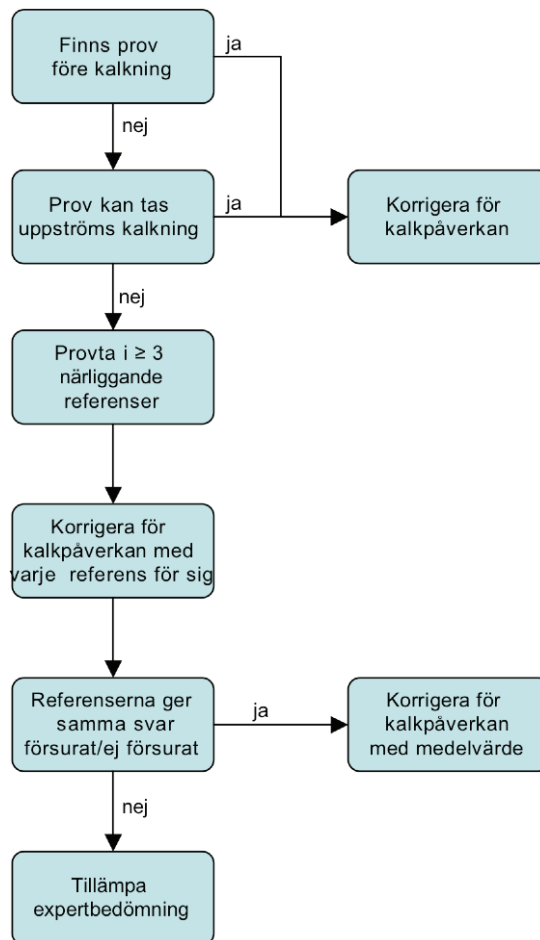
Val av referensobjekt

Använd i första hand data från perioden före kalkning. Om analys av Cl saknas kan halten skattas från senare bestämningar, förutsatt att den marina andelen bara utgör en mindre del av Ca och Mg.

Saknas prov före kalkning använd i första hand data från uppströms liggande punkter opåverkade av kalkning. Provpunkten ska då representera en stor del av kalkningsobjektets avrinningsområde som inte avviker från resten med avseende på markanvändning och geologi.

I de flesta fall är man tvungen att använda närliggande referensvatten, som inte ligger i avrinningsområdet för det kalkade objektet. Använd då flera objekt och beakta variationen i Ca^*/Mg^* mellan referensobjekten. En tumregel är att ta resultat för tre objekt och sedan göra tre separata bedömningar av försurning för det kalkade objektet med Ca^*/Mg^* från de tre referensobjekten. Ger bedömningarna likvärdiga svar med avseende på försurat/ej försurat enligt Bedömningsgrunder kan bedömningen betraktas som tillförlitlig. I annat fall krävs en expertbedömning av referensvattnens användbarhet; om det behövs fler provtagningar eller om osäkerheten är för stor för att försurningspåverkan ska kunna bedömas för det kalkade objektet.

Schema för hur korrigering för kalkning kan göras



14. Referenser

- Franzén, L. G.: 1990, 'Transport, deposition and distribution of marine aerosols over southern Sweden during dry westerly storms', *Ambio*, 19, 180-188.
- Fölster, J., and Wilander, A.: 2002, 'Förändringar i vattenkemin i svenska vattendrag under 30 år', 25 pp, Institutionen för Miljöanalys, SLU, Uppsala.
- Göransson, E., Bringmark, E., Rapp, L., and Wilander, A.: 2005, 'Modeling the effect of liming on calcium concentration in Swedish lakes.' *Environ. Monit. Assess.*, In Press.
- Johansson, K.: 1973, 'Sjöarna i Tivedenområdet - en limnologisk inventering. NLU Rapport 57.' Naturvårdsverkets Limnologiska Undersökningar.
- Moberg, A.: 1996, 'Temperature variations in Sweden since the 18th century. Doctoral Thesis', Department of Physical Geography, Stockholm University.
- Naturvårdsverket: 1999, 'Bedömningsgrunder för Miljökvalitet. Sjöar och vattendrag. Rapport 4913', 102 pp., Uppsala.
- Naturvårdsverket: 2002, 'Kalkning av sjöar och vattendrag. Handbok 2002:1', 96 pp.
- Rapp, L.: 1998, 'Critical loads for surface waters: Validation and challenges', Licentiate Thesis thesis, 23 pp, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå.
- Umetrics: 2002, 'Users Guide to SIMCA-P'.
- Wetzel, R. G.: 1983, 'Limnology', 2nd ed., 767 pp., Saunders College Publishing.
- Wilander, A., Johnson, R. K., Goedkoop, W., and Lundin, L.: 1998, 'Riksinventering 1995. Rapport 4813.' 191 pp., Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.
- Wilander, A., Johnson, R. K., and Goedkoop, W.: 2003, 'Riksinventering 2000, Institutionen för Miljöanalys, SLU. Rapport 2003:1'.

