

RAPPORT LNR 4546-2002

Beregning av opprinnelig
vannkjemi i forsurede
innsjøer – uttesting av en
regnemodell

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5005 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

9296 Tromsø
Telefon (47) 77 75 03 00
Telefax (47) 77 75 03 01

Tittel Beregning av opprinnelig vannkjemi i forsurede innsjøer – uttesting av en regnemodell	Løpenr. (for bestilling) 4546-2002	Dato Juni 2002
	Prosjektnr. Undernr. O-20224	Sider Pris 22
Forfatter(e) Atle Hindar og Richard F. Wright	Fagområde Sur nedbør	Distribusjon
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Direktoratet for naturforvaltning	Oppdragsreferanse Kontrakt 00040083-2
---	--

Sammendrag

Vi har laget et excel-basert regneark som kan brukes for å beregne den vannkjemi innsjøer hadde før forsuring, dvs. for omlag 100 år siden. pH og de viktigste hovedioner regnes ut basert på kjente empiriske sammenhenger fra de nasjonale innsjøundersøkelsene, samt en del antakelser og forenklinger. Beregningene kan gjøres for ukalkede innsjøer, forutsetter at dagens vannkjemi er målt. For å teste modellens robusthet er det gjennomført beregninger av førforsurings vannkjemi for 13 innsjøer og basert på vannkjemi for sju påfølgende år. Innsjøene representerer særlig humøse skogsvann på Østlandet og "tynne" heivann på Sør- og Sørvestlandet. Undersøkelsen viser at det også i perioden før den menneskeskapte forsuringen startet kan ha vært lave pH-verdier i en rekke innsjøer. Dette skyldes dels at høye konsentrasjoner av løst organisk stoff gir et naturlig surt vann, dels at forvitringen i mange områder er så beskjeden fra naturens side at pH ikke kan bli høyere enn 5,0 – 5,5. I rapporten redegjøres det for modellen, de forenklinger som er gjort og hvordan variasjoner i dagens målte vannkjemi slår ut på beregningen av opprinnelig vannkjemi.

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Forsuring 2. Førforsurings vannkjemi 3. Modell 4. Uttesting 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Acidification 2. Pre-acidification water chemistry 3. Model 4. Testing
--	---



Atle Hindar
Prosjektleder



Brit Lisa Skjelkvåle
Forskningsleder
ISBN 82-577-4200-7



Nils Roar Scelthun
Forskningsjef

**Beregning av opprinnelig vannkjemi
i forsurede innsjøer –
uttesting av en regnemodell**

Forord

NIVA tok i 2000 initiativ til arbeidet med å lage et regneark for beregning av opprinnelig vannkjemi i innsjøer påvirket av forsurening. Arbeidet ble fullført med midler fra Direktoratet for naturforvaltning (DN) i 2001, men det var viktig å få testet ut regnearket for å undersøke hvor robust det var.

Tilskudd til foreliggende prosjekt ble omsøkt 25. januar 2001 og kontrakt oversendt fra DN 5. oktober samme år. Arbeidet er derfor i all hovedsak utført i 2002.

Richard F. Wright har utformet likningssettet i regnearket på basis av empiriske sammenhenger fra foreliggende nasjonale overvåkingsundersøkelser. Atle Hindar har tilrettelagt materialet og gjennomført uttestingen.

Grimstad, 14. juni 2002

Atle Hindar

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Bakgrunn	7
2. Regnearket	7
2.1 Framgangsmåten	7
2.2 Hjelpetabeller	10
2.3 Forkortelser	12
3. Uttesting	13
3.1 Lokaliteter	13
3.2 Beregninger	17
4. Diskusjon	20
5. Referanser	22

Sammendrag

Ved hjelp av midler fra Direktoratet for naturforvaltning har vi laget et excel-basert regneark som kan brukes for å beregne den vannkjemi innsjøer hadde før forsuring.

Beregningen er for ukalkede innsjøer, forutsetter at dagens vannkjemi er målt og at data for alle hovedioner foreligger. Vannprøven må være representativ for lokaliteten (høstprøve) og bør være analysert ved akkreditert laboratorium.

Det foreligger ikke gode vannkemiske data for innsjøer for perioden før forsuringen satte inn, dvs. for omlag 100 år siden. Uttestingen måtte derfor gjøres på andre måter enn å sammenlikne med slike data. Vi valgte å plukke ut et sett innsjøer etter visse kriterier (ulike kombinasjoner av pH, TOC, kalsiumkonsentrasjon) fra NIVAs 200-sjøers undersøkelse. De 13 innsjøene representerer særlig humøse skogsvann på Østlandet og "tynne" heivann på Sør- og Sørvestlandet. For alle lokalitetene foreligger representative data for perioden 1995-2001. Ved å gjennomføre beregninger av førforsurings vannkjemi for alle disse innsjøene og for en periode med en rekke påfølgende år, ville vi få et materiale som kunne egne seg til å teste beregningsmodellens robusthet.

Regnemodellen gir en variasjon i førforsurings vannkjemi for viktige variable (SO_4 , Ca og Mg) som ikke er større enn det som ble funnet i de målte dataseriene for enkeltinnsjøer. Store avvik i målte verdier gir tilsvarende store avvik i beregnede verdier. Datamaterialet fra 200-sjøers undersøkelsen viste at det for pH, TOC og labilt aluminium kunne være stor mellomårsvariasjon, og dermed også i beregnede verdier.

Størst relativt standardavvik for beregnede verdier for de enkelte innsjøene ble funnet for H^+ -konsentrasjon og labilt aluminium. Det skyldes at begge disse øker raskt hvis pH reduseres til mindre enn 5,5. Relativt små variasjoner i pH kan derfor gi relativt store standardavvik. Også for ANC ble det funnet stort relativt standardavvik, noe som skyldes at ANC beregnes på basis av flere variable og dermed trekker med seg usikkerheten ved beregningen av disse.

Undersøkelsen bekrefter at det også i perioden før den menneskeskapte forsuringen startet kan ha vært lave pH-verdier i en rekke innsjøer. Dette gjelder både humøse innsjøer og klarvannssjøer. Laveste beregnede førforsurings pH i humussjøer var 4,58, men fire klarvannssjøer kan ha hatt pH 5,0-5,5 før den menneskeskapte forsuringen startet. Så lave pH-verdier skyldes dels at høye konsentrasjoner av løst organisk stoff gir et naturlig surt vann, dels at forvitringen i mange områder er beskjeden og dels fortykning (mye nedbør og høy avrenning).

En fordel med regnearket er at alle beregninger er synlige og dermed kontrollerbare. Det er dessuten redegjort for forutsetninger og begrensninger i denne rapporten. Det kan være andre måter å gjøre slike beregninger på, men ved at vi bl.a. baserer oss på tilnærminger og prøve-feile metodikk blir modellen tilstrekkelig enkel til at mange kan ha nytte av den.

Summary

Title: Calculation of pre-acidification water chemistry of lakes – testing of a model

Year: 2002

Author: Atle Hindar and Richard F. Wright

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-4200-7

We have produced an Excel-based spreadsheet for calculation of pre-acidification water chemistry of lakes. The work has been supported by the Directorate for Nature Management.

The calculation is for un-limed lakes and assumes access to present water chemistry data for major ions. The sample should be representative of the lake (autumn sample) and should be analysed at an accredited laboratory.

No high-quality water chemistry data exist from pre-acidification time. Testing therefore, must be based on methods other than data comparison. We picked some of the lakes from NIVA's yearly 200-lake survey after specific criteria (different combinations of pH, TOC and Ca). The lakes represent humic forest lakes from Eastern Norway and dilute lakes from the area of slowly weathering bedrock in south-southwestern Norway. All lakes have data from the period 1995-2001. By calculation of pre-acidification water chemistry for all these lakes and for several successive years, we have a suitable dataset for testing of the model.

The variability of the calculated concentrations was comparable with that of the measured data for the period 1995-2001 for several of the variables (SO_4 , Ca, and Mg). Large variations in the present-day water chemistry resulted in corresponding variability in the calculated figures. This was especially true for pH, TOC and inorganic monomeric aluminium (LAI).

Largest numbers for relative standard deviation were found for H^+ and LAI. Both increase sharply as pH is reduced below 5.5, and relatively small variations in pH may introduce significant standard deviations for H^+ and LAI. Also, standard deviations for ANC were relatively large. This is due to the fact that ANC was calculated on basis of several variables.

This work shows that low pH (5.0-5.5) may have been characteristic of several lakes in pre-acidification time. This is due to high concentrations of naturally occurring dissolved organic matter (weak acids), low weathering rates and dilution.

An advantage with the spreadsheet-based model is the transparency of all calculations. Assumptions and limitations may thereby be better understood, and the procedure easy to control. Simplifications and try-and-error approaches make the model easy to use.

1. Bakgrunn

Forsuring har redusert vannkvaliteten i en rekke vann og vassdrag i Sør-Norge gjennom de siste hundre år. Fra ca. 1980 er denne utviklingen reversert og forsuringen er blitt mindre (SFT 2001). Omlag 2000 innsjøer og 20 vassdrag er kalket (DN 2001).

Siden endringene i vannkjemi som følge av forsuring startet før en kom igang med gode vannkjemiske målinger, kan vi ikke med sikkerhet vite hvordan vannkjemien var tidligere. Det er imidlertid interessant å vite mer om dette, først og fremst av hensyn til de forventninger en bør ha til utviklingen i åra framover.

I mange vann som nå er sure har pH antakelig aldri vært høyere enn 5.5-6.0. Det er fordi berggrunnen ikke avgir så mye stoffer at det bygges opp tilstrekkelig bufferkapasitet. Det vil si at en mange steder ikke kan forvente at pH kommer over dette nivået. Det kan heller ikke forventes at pH kommer tilbake til det opprinnelige pH-nivået fordi vi i framtida alltid må regne med å ha en viss belastning med sur nedbør. Men konsentrasjonen av aluminium kan trolig reduseres så sterkt at forholdsvis lave pH-verdier igjen blir akseptabelt for fisk og andre organismer.

I kalkede vann og vassdrag er målet å få pH-verdien opp til 6.0 eller høyere. Da er det forholdsvis sikkert at forsuringfølsomme organismer ikke får problemer med vannkjemien og at det samtidig finnes en viss bufferkapasitet mot variasjoner i tilførselen av surt vann. I laksevassdrag stilles som regel krav til at pH skal være 6.4 i den kritiske smoltifiseringsfasen for lakseunger i april-mai. Dette pH-nivået er så høyt fordi aluminium avgiftes best ved disse nivåene og fordi laksesmolten er særlig sensitiv. Når vannkvaliteten generelt blir bedre i kalkede vann og vassdrag må det regnes med at disse pH-nivåene kan reduseres og etterhvert nærme seg opprinnelig pH. For å kvantifisere denne prosessen, må vi kjenne til hva som har vært den opprinnelige tilstanden.

Denne rapporten beskriver en Excel-basert beregningsmodell, redegjør for uttesting av den og dokumenterer de begrensninger som gjelder.

2. Regnearket

Beregningsprogrammet er vedlagt denne rapporten. Det skal være en hjelp for å finne fram til hva som sannsynligvis var pH og øvrig vannkjemi før forsuringen satte inn. Det er basert på målte sammenhenger mellom en del vannkjemiske komponenter, etablerte metoder for å beregne endringer som er skjedd med vannkjemien pga forsuring og en del forenklinger og antakelser. Oppslagssiden, alle deler av regnearket og hjelpetabeller er vist i **Figur 1-Figur 3** og **Tabell 1-Tabell 3**. Framgangsmåte, ordforklaringer og referanseliste er gjennomgått og gjengitt her og finnes som egne ark i Excel-fila.

2.1 Framgangsmåten

Dagens vannkjemi settes inn (se **Figur 1**). Deretter beregnes opprinnelig vannkjemi, inklusiv pH, automatisk (**Figur 2**). Det eneste som er nødvendig er å endre H^+ -konsentrasjonen helt til en beregnet verdi for ANC (syrenøytraliserende kapasitet) stemmer med en som varierer med pH. ANC kan jo beregnes på to ulike måter (se tekst til **Figur 3**), og det benytter vi oss av for å finne opprinnelig pH ved en prøve-feile tilnærming.

Resultatene for opprinnelig vannkjemi framkommer blant annet ved at opprinnelig sulfatkonsentrasjon beregnes (**Figur 3**). Videre antas at dagens sulfatkonsentrasjon gir et "syretrykk" og dermed en unaturlig høy konsentrasjon av kalsium og magnesium. Beregningen av de opprinnelige konsentrasjonene av kalsium og magnesium er derfor basert på Henriksens F-faktor (Henriksen 1980, 1984; **Figur 3**). En del andre beregninger (Brakke et al. 1987, 1989, 1990) er også basert på empiriske (målte) forhold i det store datasettet NIVA har fra landsomfattende innsjøundersøkelser (Henriksen et al. 1988; Skjelkvåle et al. 1996). Innsjøundersøkelsene er foretatt som ledd i Statlig program for forurensningsovervåking (SFT 2001).

Når de opprinnelige konsentrasjoner av SO_4 og basekationer er beregnet, regnes ANC ut på basis av disse. Prøving og feiling gir deretter "riktig" H^+ - konsentrasjon, samt opprinnelige konsentrasjoner av HCO_3^- , LAI og organiske anioner.

Beregning av opprinnelig vannkjemi

Lokalitet: L. Hovvatn; 1m
 Dato for vannkjemi: 04.11.98
 Dato for beregning: 06.06.02

Legg inn dagens vannkjemi, endre H^+ til ANC stemmer og få opprinnelig kjemi.
 pCO_2 og $\log\text{KAl}$ kan endres om ønskelig.

Les opprinnelig pH her: 5,3 og øvrig beregnet opprinnelig vannkjemi under pkt. 1

I lyst felt legger du inn vannkemiske data: Etter innlegging må du endre H^+ - kons. i lyst felt helt til ANC i rødt felt stemmer med ANC i blått felt.

pH	4,75	H^+	5,00 $\mu\text{ekv/L}$
Ca	0,31 mg/L	ANC	17,9 $\mu\text{ekv/L}$
Mg	0,12 mg/L	ANC	17,8 $\mu\text{ekv/L}$
Na	0,84 mg/L		
K	0,10 mg/L		
Cl	1,10 mg/L		
SO_4	1,60 mg SO_4/L		
$\text{NO}_3\text{-N}$	89 $\mu\text{g N/L}$		
TOC	4,7 mg/L		
RAI	170 $\mu\text{g/L}$	pCO_2	2 ganger luftas partialtrykk
IIAI	96 $\mu\text{g/L}$	$\log\text{KAl}$	9,12 (verdi 9,1 hvis den ikke beregnes)

Figur 1. Oppslagssiden i regnearket. Her legges dagens vannkjemi inn i venstre del, samt at H^+ -konsentrasjonen justeres ved prøving og feiling til det er samsvar mellom to ANC-verdier. Opprinnelig pH kan avleses her, mens resten av opprinnelig vannkjemi kan avleses i neste oppslag (**Figur 2**).

Verdien for pCO_2 på 2 ganger luftas partialtrykk kan endres hvis det er faglig grunnlag for det. Partialtrykket til CO_2 i innsjøer kan variere, og det er ofte et overtrykk i forhold til i luft. Særlig vindbeskyttede og humøse innsjøer kan ha betydelige mengder CO_2 , men CO_2 -konsentrasjonen kan uansett være lav i produksjonssesongen. Derfor kan verdier i området 2-4 være rimelige.

Verdien for $\log\text{KAl}$ regnes ut automatisk og vil derfor variere etter hvilken fast fase som regulerer konsentrasjonen av uorganisk monomert aluminium (beregnet her som labilt Al). Hvis en setter inn standardverdien på 9,1 i det vedlagte regnearket, slettes likningen for den automatiske beregningen.

Det kan derfor være lurt å lagre originalfila. Likningen kan evt. hentes opp fra hjelpetabellen for Al. Det er redegjort nærmere for betydningen av å endre disse verdiene i forbindelse med uttestingen.

I beregningen av opprinnelig vannkjemi har vi antatt at konsentrasjonen av uorganisk N, dvs. NO_3 og NH_4 , er lik null. Det er gjort fordi vi antar at atmosfærisk tilførsel har vært svært beskjeden og at nitrogenet i det alt vesentlige ble tatt opp i jorda og i vegetasjonen. Det er videre antatt at konsentrasjonen av K er så lite påvirket av SO_4^- - trykket og dertil har så lav konsentrasjon at den kan holdes uforandret. De viktigste sjøsaltionene Na og Cl er også holdt konstant fordi vi antar at sjøsaltbidraget har vært konstant. Nedbørfeltet kan være kilde til Na, men vi gjør den antakelsen at det ikke har vært noen forsursingsrelaterede endringer i dette bidraget.

Konsentrasjoner er gitt i $\mu\text{ekv/L}$, $\mu\text{g/L}$ eller mg/L etter hva som er hensiktsmessig/vanlig.

Beregninger:						
1. Dagens og opprinnelig vannkjemi						
	Dagens vannkjemi (hentes fra blått felt)			Opprinnelig vannkjemi (beregnes)		
		total $\mu\text{eq/l}$	saltkorr. $\mu\text{eq/l}$	saltkorr. $\mu\text{eq/l}$	total $\mu\text{eq/l}$	benevn. i kol. A
Ca, mg/L	0,31	15,5	14,3	13,2	14,4	0,29 Ca
Mg, mg/L	0,12	9,9	3,8	3,5	9,6	0,12 Mg
Na, mg/L	0,84	36,5	10,0	10,0	36,5	0,84 Na
K, mg/L	0,10	2,6	2,0	2,0	2,6	0,10 K
NH_4 , $\mu\text{g N/L}$	0,0					0,0 NH_4
Cl, mg/L	1,10	31,0	0,0	0,0	31,0	1,10 Cl
SO_4 , mg/L	1,60	33,3	30,1	10,9	14,1	0,68 SO_4
NO_3 , $\mu\text{g N/L}$	89	6,4	6,4			0,0 NO_3
pH, $-\log [\text{H}]^+$	4,75					5,30 pH
H^+ , $\mu\text{ekv/L}$		17,8	17,8	5,0	5,0	H^+
TOC, mg/L	4,7					4,7 TOC
RAI, $\mu\text{g/L}$	170					RAI
IIAI, $\mu\text{g/l}$	96					IIAI
LAI, $\mu\text{g/l}$	74	7,4		0,2	0,2	2 LAI
HCO_3 , $\mu\text{ekv/L}$ (kun beregnede verdier)				2,0	2,0	HCO_3
SBC, $\mu\text{ekv/L}$		64,4	30,1	28,7	63,1	SBC
SAA, $\mu\text{ekv/L}$		70,7	36,4	10,9	45,1	SAA
ANC, $\mu\text{ekv/L}$		-6,2	-6,3	17,8	18,0	ANC
org- (diff.), $\mu\text{ekv/L}$		19,0	21,1 (fra pkt 5)	23,0		org-
ladn.tetthet (org-/TOC)		4,0	4,5 (empirisk)	4,9		org-/TOC

Figur 2. Del 1 i beregningsprogrammet regner ut dagens vannkjemi på ekvivalensbasis, summerer ioner og regner ut ANC og ladningstetthet for organiske anioner (venstre del). I høyre del framkommer opprinnelig vannkjemi. Denne regnes ut i andre deler av regnearket, se **Figur 3**.

2. Bakgrunns SO₄^{o*} = 8 + 0.16[BC*] (empiriske forhold fra 1000-sjøersundersøkelsen i 1986)		
BC* (=Ca* + Mg*)	18,1 µekv/L	(henter fra målt Ca og Mg)
SO ₄ ^{t*}	30,1 µekv/L	(henter fra målt SO ₄)
SO ₄ ^{o*}	10,9 µekv/L	
delta SO ₄ [*]	19,2 µekv/L	(målt minus opprinnelig)

3. Bakgrunns BCo* = BCt* - F* [delta SO₄[*]]								
BCt*	18,1	(henter fra målt Ca og Mg)						
F	0,07	(F= sin (90*[BCt*]/400), vinkel i grader)						
delta SO ₄ [*]	19,2							
BCo*	16,8							
Antar at all økning i BC* er i Ca* og Mg*, dvs. at det ikke har skjedd endringer i Na ^{o*} og Ko*								
videre at forholdet Ca*/Mg* er uendret		<table border="1"> <tr> <td>Ca*/Mg* =</td> <td>3,77</td> </tr> <tr> <td>Ca^{o*} =</td> <td>13,2</td> </tr> <tr> <td>Mg^{o*} =</td> <td>3,5</td> </tr> </table>	Ca*/Mg* =	3,77	Ca ^{o*} =	13,2	Mg ^{o*} =	3,5
Ca*/Mg* =	3,77							
Ca ^{o*} =	13,2							
Mg ^{o*} =	3,5							

4. Antar at opprinnelig NO₃ og NH₄ = 0

5. Organiske anioner. (empiriske forhold fra 1000-sjøersundersøkelsen i 1986)			
org- = (4.7 - 6.87*10**(-0.322*TOC)) * TOC	TOC= 4,7	mg/L	(målt verdi)
	org- = 21,1	µekv/L	(beregnes)

6. Opprinnelig ANC (ANCo).		empiriske forhold; se hjelpetabeller											
ANCo = (Ca ^{o*} + Mg ^{o*} + Na ^{o*} + Ko*) - (SO ₄ ^{o*})		henter verdier fra blått felt											
→ ANCo = 17,8	(beregnet, se pkt. 2 og 3)	pCO ₂ =	2 x atm.										
		HCO ₃ ⁼	10 /H+										
		logKAl =	9,1										
		Al ₃ ⁺ = 10exp	-2,88 [H ⁺] ^{**3}										
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">ANCo = HCO₃ + org- - H⁺ - Al₃⁺</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Henter H⁺-kons. fra prøve-feilefeltet.</td> </tr> <tr> <td>H⁺ =</td> <td>5,00 gir pH= 5,30</td> </tr> <tr> <td>og</td> <td>HCO₃⁼ = 2,0 µekv/L</td> </tr> <tr> <td>og</td> <td>Al₃⁺ = 0,2 µekv/L</td> </tr> </table>		ANCo = HCO ₃ + org- - H ⁺ - Al ₃ ⁺		Henter H ⁺ -kons. fra prøve-feilefeltet.		H ⁺ =	5,00 gir pH= 5,30	og	HCO ₃ ⁼ = 2,0 µekv/L	og	Al ₃ ⁺ = 0,2 µekv/L		
ANCo = HCO ₃ + org- - H ⁺ - Al ₃ ⁺													
Henter H ⁺ -kons. fra prøve-feilefeltet.													
H ⁺ =	5,00 gir pH= 5,30												
og	HCO ₃ ⁼ = 2,0 µekv/L												
og	Al ₃ ⁺ = 0,2 µekv/L												
→ ANCo= 17,9	(beregnet som ANCo = HCO ₃ + org- - H ⁺ - Al ₃ ⁺)	ved å simulere riktig H ⁺)											

Figur 3. Del 2-6 i regnearket. Her beregnes opprinnelig SO₄, Ca, Mg og ANC. Opprinnelig konsentrasjon av NO₃ og NH₄ antas å være null. ANC ved øvre pil i del 6 regnes ut på basis av basekationer og sterksyreanioner, mens ANC ved nedre pil regnes ut på basis av hydrogenkarbonat (HCO₃⁻), organiske anioner, H⁺ og uorganisk Al. Siden alle variable med unntak av H⁺ regnes ut automatisk og de to ANC-verdiene skal være like, kan H⁺ bestemmes ved prøving og feiling. HCO₃⁻, LAI og ladningstetthet for organiske anioner (org⁻) regnes ut slik som i hjelpetabellene (**Tabell 1-Tabell 3**).

2.2 Hjelpetabeller

Tabell 1. Tabell som viser beregning av HCO_3^- - konsentrasjonen på basis av pH og partialtrykket for CO_2 . Likninger og konstanter er fra Stumm og Morgan (1970).

pH og HCO_3 likevekt

$[\text{HCO}_3^-] = K_1/[\text{H}^+] * K_H * p\text{CO}_2$ ved 25oC
 $K_H = 10^{**(-1.5)}$
 $K_1 = 10^{**(-6.3)}$
 $p\text{CO}_2 = 10^{**(-3.5)}$

$\log[\text{HCO}_3] = -7.8 + \text{pH} + \log(p\text{CO}_2)$
 $[\text{HCO}_3] = 10^{**(-7.8 + \text{pH} + \log(p\text{CO}_2))} * 10^{**6}$ ($\mu\text{ekv/L}$)

		1Xatm	2Xatm	4Xatm	10Xatm
	$\log(p\text{CO}_2) =$	-3,5	-3,2	-2,9	-2,5
pH	H^+	HCO_3	HCO_3	HCO_3	HCO_3
	$\mu\text{ekv/l}$	$\mu\text{ekv/l}$	$\mu\text{ekv/l}$	$\mu\text{ekv/l}$	$\mu\text{ekv/l}$
5	10,0	0,5	1,0	2,0	5,0
5,3	5,0	1,0	2,0	4,0	10,0
5,65	2,2	2,2	4,5	8,9	22,4
6	1,0	5,0	10,0	20,0	50,1
6,5	0,3	15,8	31,6	63,1	158,5
		=5/H+	=10/H+	=20/H+	=50/H+

Tabell 2. Tabell som viser beregning av uorganisk monomert Al (labilt Al; LAI) basert på pH og ulike verdier for $\log K_{Al}$.

uorganisk monomert Al

$3\text{H}^+ + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

$K_{Al}(\text{OH})_3 = [\text{Al}]/[\text{H}^+]^3$

$\log K_{Al} = \log \text{Al} + 3 \text{pH}$
 $\log \text{Al} = \log K_{Al} - 3\text{pH}$

Eksempler:

pH	H^+ $\mu\text{ekv/l}$	Eksempler:	
		$\log K_{Al}$, alt1 9,9	$\log K_{Al}$, alt2 9,1
		$\log \text{Al}$	Al $\mu\text{ekv/l}$
4	100,0	-2,1	7943,3
4,5	31,6	-3,6	251,2
4,6	25,1	-3,9	125,9
4,7	20,0	-4,2	63,1
4,8	15,8	-4,5	31,6
4,9	12,6	-4,8	15,8
5	10,0	-5,1	7,9
5,5	3,2	-6,6	0,3
6	1,0	-8,1	0,0

Tabell 3. Tabell som viser beregning av organiske anioner og ladningstettheten for organiske anioner basert på en empirisk sammenheng og TOC-konsentrasjonen (fra Brakke et al. 1987).

organiske anioner			
org- = (4.7 - 6.87*10**(-0.322*TOC)) * TOC			
TOC	org-	org-/TOC	TOC i mg/L, org- er ladning og org-/TOC blir ladningstetthet; µekv/mg TOC
1	1,4	1,4	
2	6,3	3,1	
3	11,9	4,0	
5	22,7	4,5	
10	47,0	4,7	
15	70,5	4,7	
20	94,0	4,7	

2.3 Forkortelser

I beregningsmodellen er det brukt en rekke kjemiske benevninger og forkortelser. De er forklart i dette avsnittet, men finnes også sammen med regnearket.

pH er den negative logaritmen til konsentrasjonen av H^+ (målt i mol/L). Øvrige vannkjemiske variable som legges inn i regnearket er kalsium (Ca^{++}), magnesium (Mg^{++}), natrium (Na^+), kalium (K^+), klorid (Cl^-), sulfat (SO_4^{--}), nitrat (NO_3^-), totalt organisk karbon (TOC), reaktivt aluminium (RAI) og ikke-labilt Al (ILAI). Uorganisk, positivt ladd Al (LAI) regnes ut som RAI-ILAI.

org- (diff.) er en ladningsforskjell som framkommer fra ionebalansen ved å trekke alle kationer fra alle anioner. Denne ladningsforskjellen tilskrives ladningen til de organiske anioner, derav org⁻. Ladningstettheten kan beregnes ved å dele org- (fra del 5 i regnearket) eller org-(diff.) på TOC-konsentrasjonen.

Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) beregnes som beskrevet i **Tabell 1**.

I det følgende og i rapporten forøvrig bruker vi sjelden ladningsbenevnelser.

SBC er sum av basekationer (BC; base cations), dvs. $Ca+Mg+K+Na$, i µekv/L.

SAA er sum av sterke syrer anioner (AA; acid anions), dvs. SO_4+NO_3+Cl , i µekv/L.

ANC er syrenøytraliserende kapasitet (Acid Neutralising Capacity), som kan regnes ut på følgende to måter: 1) $ANC=SBC-SAA$ og 2) $ANC= HCO_3^- + org^- - H^+ - Al^{+++}$.

I denne modellen tilsvare Al^{+++} labilt Al (LAI), selv om Al^{+++} egentlig er frie Al-ioner og ikke ulike monomere forbindelser som kan inngå i beregnet LAI for innsjøer.

Liten t og liten o etter et variabelnavn er en tidsangivelse, hhv. dagens konsentrasjon og konsentrasjonen før forsuring (opprinnelig konsentrasjon). En stjerne (*) etter et variabelnavn betyr at konsentrasjonen gjelder den ikke-marine delen. For å finne den ikke-marine delen korrigeres i forhold til klorid, dvs. forholdet mellom den aktuelle variable og Cl i sjøvann. Faktorene kan finnes i regnearkets Del 1. Denne konsentrasjonen trekkes så fra.

pCO_2 er partialtrykket av CO_2 . $\log KAl$ er logaritmen til løselighetsproduktet til aluminium i forhold til en fast fase.

3. Uttesting

Det finnes ingen fasit for hva som var opprinnelig vannkjemi fordi det ikke finnes gode nok data fra perioden før forsuring, dvs. for nærmere hundre år siden. En uttesting kan derfor ikke gi et endelig svar på om beregningsmetoden er god eller dårlig. Siden utregningen er basert på "dagens" vannkjemi, kan vi imidlertid undersøke hvordan variasjon i "dagens" vannkjemi influerer på resultatet. Hvis variasjonen i beregningene er større enn variasjonen i målt vannkjemi over en kort periode, er det grunn til å tro at beregningsmodellen ikke er robust.

I tillegg vil det være interessant å undersøke hvilke variable det vil knytte seg sterkest usikkerhet til ved beregning av opprinnelig vannkjemi. Siden de fleste beregningene er basert på empiriske forhold i et stort datasett er det grunn til å tro at usikkerheten i beregningene for en enkelt innsjø også kan være stor. Likeledes er det grunn til å tro at stor variasjon i målt vannkjemi vil gi stor variasjon i beregnet, opprinnelig vannkjemi, selv om en ideelt sett ville hatt en modell som ikke er sensitiv for variasjon i målt vannkjemi.

3.1 Lokalteter

Til å teste ut modellen har vi valgt innsjøer fra 200-sjøers undersøkelsen utført av NIVA i regi av Statlig program for forurensningsovervåking (SFT 2001; **Tabell 4** og **Tabell 5**). Dette er innsjøer som er undersøkt vannkjemisk hvert år siden 1995. Innsjøene er plukket ut på en slik måte at en fanger opp gradienter i basekationer, pH og TOC. Vi har derimot ikke tatt hensyn til beliggenhet, størrelse eller lokale forhold. Men Langtjern og Lille Hovvatn er plukket ut spesielt fordi disse er undersøkt i en årrekke.

Innsjøene ligger dels på Østlandet (4), Sørlandet (5), Sørvestlandet (2), Vestlandet (1) og i Finnmark (1). Innsjøenes areal er fra 0,06 til 1 km², mens nedbørfeltarealet er i området 0,7-20 km². Den spredte beliggenheten gjør at det er stor variasjon i spesifikk avrenning. Nedbørfeltet til sju av innsjøene er preget av skog, mens to av disse også har betydelig innslag av myr. Fem andre har en stor andel fjell. Kun Glypstadvatnet i Egersund kommune har noe innslag av jordbruk (3,1 %).

Tabell 4. Oversikt over innsjøer som er tatt med ved uttestingen.

Navn	Kommune	Fylke	REGINE	KART	UTM-NS	UTM-OV
Meitsjøen	Grue	Hedmark	002.EB11B	20154	66978	6549
Sætertjern	Kongsvinger	Hedmark	313.11	21153	66634	6920
Mjøgssjøen	Sør-Odal	Hedmark	002.F6Z	20154	66919	6571
Lantjern	Flå	Buskerud	012.CB5Z	17151	66934	5403
Lille Hovvatn	Evje og Hornæs	Aust-Agder	020.BBBB	15123	64968	4436
Hundevatn	Froland	Aust-Agder	019.B2A	16123	64948	4733
Kleivsetvatn	Søgne	Vest-Agder	022.22Z	14112	64419	4221
Svartevatnet	Lyngdal	Vest-Agder	024.ADB	14114	64614	3878
Troldevatn	Lyngdal	Vest-Agder	024.AD2Z	14113	64558	3821
Glypstadvatn	Egersund	Rogaland	026.4BCB	12111	64864	3369
Ljosvatn	Sokndal	Rogaland	026.4BCD	12111	64788	3371
Bråtevatn	Lindås	Hordaland	064.5A	12163	67376	3098
L.Djupvatnet	Sør-Varanger	Finnmark	247.4B	24342	77350	4067

Tabell 5. Oversikt over nedbørfelt, innsjøareal, spesifikk avrenning og andel av ulike areal typer.

Navn	Nedb.felt km ²	Innsjø km ²	Spes.avre. L/s/km ²	Jordbr. %	Skog %	Vann %	Fjell %	Myr %	Totalt %
Meitsjøen	20,35	1,02	14	0,0	89,1	0,5	0,0	5,4	95,0
Sætertjern	2,05	0,13	14	0,0	80,5	2,4	0,0	10,7	93,6
Mjøgsjøen	0,66	0,06	13	0,0	73,8	1,5	0,0	15,2	90,5
Lantjern	4,75	0,20	20	0,0	93,7	2,1	0,0	0,0	95,8
Lille Hovvatn	0,97	0,22	35	0,0	76,3	0,0	1,0	0,0	77,3
Hundevatn	2,30	0,32	30	0,0	81,7	0,0	0,0	4,4	86,1
Kleivsetvatn	16,50	0,41	36	0,0	93,9	3,0	0,0	0,6	97,5
Svartevatnet	4,12	0,10	53	0,0	14,6	4,9	72,1	6,1	97,7
Troldevatn	1,00	0,21	51	0,0	0,0	0,0	79,0	0,0	79,0
Glypstadvatn	1,60	0,38	51	3,1	57,5	0,0	15,6	0,0	76,3
Ljosvatn	1,35	0,19	42	0,0	0,0	0,0	85,9	0,0	85,9
Bråtevatn	2,77	0,42	100	0,0	0,0	1,8	83,0	0,0	84,8
L.Djupvatnet	1,98	0,40	17	0,0	0,0	0,0	79,8	0,0	79,8

Vannkjemien fra høstprøvene for hvert av årene 1995-2001 danner grunnlaget for beregningene i denne rapporten. I **Tabell 6** har vi gitt en summarisk oversikt over viktige målte variable som er med å karakterisere lokalitetene. Alle middelverdier, standardavvik og også relativt standardavvik er gitt i **Tabell 7**.

Tabell 6. Oversikt over de viktigste av de målte variablene i innsjøene. Middelverdier for høstprøver i perioden 1995-2001 er gitt.

Navn	Ca µekv/L	Cl µekv/L	SO ₄ µekv/L	pH	TOC mg/L	LAI µg/L	ANC µekv/L
Meitsjøen	57	29	49	4,96	13,3	25	52
Sætertjern	64	43	51	5,14	15,1	37	74
Mjøgsjøen	26	28	43	4,38	16,5	23	15
Lantjern	53	16	37	4,90	11,7	37	38
Lille Hovvatn	16	48	41	4,69	4,6	84	-22
Hundevatn	33	81	68	4,85	4,4	78	-14
Kleivsetvatn	61	184	84	5,12	5,3	80	0
Svartevatnet	25	129	55	4,78	4,4	85	-17
Troldevatn	16	145	53	4,59	2,04	122	-44
Glypstadvatn	53	237	70	5,21	0,70	70	-23
Ljosvatn	24	214	63	4,83	0,61	198	-48
Bråtevatn	9	86	25	5,12	0,53	47	-12
L.Djupvatnet	49	145	98	5,49	0,54	12	-10

Som det går fram av **Tabell 6** hadde alle innsjøene lav Ca-konsentrasjon i perioden 1995-2001 (50 µekv/L tilsvarer 1 mg/L). Flere av dem (fjellsjøene og Lille Hovvatn) hadde til dels svært lav Ca-konsentrasjon, helt ned mot 10-15 µekv/L (0,2-0,3 mg/L). Mens Østlands-lokalitetene var lite preget av sjøsalter (lav Cl-konsentrasjon), var innsjøene på Sørlandet, Sørvestlandet og den i Finnmark klart påvirket.

Tabell 7. Oversikt over middelverdier (Md), standardavvik (St.av.) og relative standardavvik (Rel.st.a.) for målte variable i perioden 1995-2001.

Innsjø		Ca µekv/L	Mg µekv/L	Na µekv/L	K µekv/L	Cl µekv/L	SO4 µekv/L	NO3 µekv/L	pH	H+ µekv/L	TOC mg/L	RAI µg/L	ILAI µg/L	LAI µg/L
Meitsjøen	Md	57	30	41	6	29	49	2,6	4,96	11,4	13,3	177	152	25
Meitsjøen	St.av.	5	4	2	1	5	13	0,7	0,13	3,8	1,21	8	13	8
Meitsjøen	Rel.st.a.	0,08	0,14	0,04	0,10	0,17	0,27	0,25	0,03	0,33	0,09	0,05	0,09	0,34
Sætertjern	Md	64	40	57	9	43	51	2,0	5,14	13,4	15,1	166	128	37
Sætertjern	St.av.	13	9	12	2	7	14	1,6	0,49	17,1	3,87	17	16	8
Sætertjern	Rel.st.a.	0,20	0,23	0,20	0,25	0,17	0,27	0,79	0,10	1,27	0,26	0,10	0,12	0,22
Mjøgssjøen	Md	26	19	38	4	28	43	0,8	4,38	42,8	16,5	185	162	23
Mjøgssjøen	St.av.	4	4	4	1	5	12	0,7	0,11	10,5	4,13	24	19	15
Mjøgssjøen	Rel.st.a.	0,17	0,20	0,10	0,26	0,16	0,28	0,93	0,02	0,25	0,25	0,13	0,11	0,67
Lantjern	Md	53	13	25	2	16	37	1,1	4,90	13,1	11,7	189	152	37
Lantjern	St.av.	7	2	2	0	4	11	0,4	0,13	3,2	1,53	26	29	18
Lantjern	Rel.st.a.	0,13	0,14	0,08	0,12	0,24	0,29	0,41	0,03	0,25	0,13	0,14	0,19	0,49
L. Hovvatn	Md	16	11	44	3	48	41	7,7	4,69	20,7	4,6	163	79	84
L. Hovvatn	St.av.	3	2	7	0	12	12	1,5	0,08	3,7	0,53	18	12	25
L. Hovvatn	Rel.st.a.	0,21	0,19	0,16	0,17	0,25	0,29	0,20	0,02	0,18	0,12	0,11	0,15	0,30
Hundevatn	Md	33	32	76	6	81	68	11,7	4,85	14,3	4,4	172	94	78
Hundevatn	St.av.	4	4	5	0	8	11	2,7	0,08	2,7	0,58	23	35	21
Hundevatn	Rel.st.a.	0,13	0,13	0,07	0,06	0,10	0,17	0,23	0,02	0,19	0,13	0,13	0,37	0,26
Kleivsetvatn	Md	61	45	168	10	184	84	15,7	5,12	7,8	5,3	207	128	80
Kleivsetvatn	St.av.	11	9	20	0	37	13	2,0	0,11	1,8	0,81	17	21	29
Kleivsetvatn	Rel.st.a.	0,18	0,19	0,12	0,03	0,20	0,16	0,13	0,02	0,23	0,15	0,08	0,16	0,36

Tabell 7, forts. Oversikt over middelværdier (Md), standardavvik (St.av.) og relative standardavvik (Rel.st.a.) for målte variable i perioden 1995-2001.

Innsjø		Ca µekv/L	Mg µekv/L	Na µekv/L	K µekv/L	Cl µekv/L	SO4 µekv/L	NO3 µekv/L	pH	H+ µekv/L	TOC mg/L	RAI µg/L	ILAI µg/L	LAI µg/L
Svartevatnet	Md	25	27	121	5	129	55	10,5	4,78	17,0	4,44	177	93	85
Svartevatnet	St.av.	4	4	14	1	17	11	6,2	0,08	2,8	0,66	19	7	20
Svartevatnet	Rel.st.a.	0,16	0,14	0,11	0,14	0,13	0,19	0,59	0,02	0,16	0,15	0,11	0,08	0,24
Troldevatn	Md	16	28	130	4	145	53	24,3	4,59	25,8	2,04	163	41	122
Troldevatn	St.av.	2	3	17	1	23	8	2,9	0,07	4,0	0,59	21	14	33
Troldevatn	Rel.st.a.	0,12	0,12	0,13	0,14	0,16	0,15	0,12	0,02	0,15	0,29	0,13	0,34	0,27
Glypstadvatn	Md	53	61	194	11	237	70	34,6	5,21	6,6	0,70	83	13	70
Glypstadvatn	St.av.	1	3	14	1	12	5	0,7	0,15	2,3	0,12	32	3	33
Glypstadvatn	Rel.st.a.	0,02	0,04	0,07	0,08	0,05	0,08	0,02	0,03	0,35	0,17	0,39	0,22	0,47
Ljosvatn	Md	24	42	183	5	214	63	24,3	4,83	14,9	0,61	214	17	198
Ljosvatn	St.av.	2	5	22	1	31	7	3,2	0,08	2,9	0,24	40	8	39
Ljosvatn	Rel.st.a.	0,09	0,11	0,12	0,16	0,14	0,12	0,13	0,02	0,19	0,39	0,19	0,50	0,20
Bråtevatn	Md	9	18	76	3	86	25	8,4	5,12	8,1	0,53	57	10	47
Bråtevatn	St.av.	1	2	7	0	10	2	1,2	0,18	2,3	0,08	14	2	14
Bråtevatn	Rel.st.a.	0,13	0,10	0,10	0,10	0,12	0,08	0,14	0,03	0,29	0,15	0,25	0,16	0,30
L.Djupvatnet	Md	49	51	128	6	145	98	0,2	5,49	3,3	0,54	21	9	12
L.Djupvatnet	St.av.	3	4	4	0	8	7	0,1	0,09	0,7	0,09	5	5	8
L.Djupvatnet	Rel.st.a.	0,06	0,08	0,03	0,04	0,05	0,07	0,42	0,02	0,21	0,17	0,26	0,61	0,64

Med unntak av SO_4 -konsentrasjonen i Bråtevann (25 $\mu\text{ekv/L}$) og Kleivsetvatn + Lille Djupvatnet (84 og 98 $\mu\text{ekv/L}$) lå SO_4 -konsentrasjonene i området 35-70 $\mu\text{ekv/L}$ (ca. 2-3,5 mg/L). I perioden 1995-2001 var det en signifikant ($p < 0,05$) reduksjon i SO_4 -konsentrasjon i alle lokalitetene pga mindre sur nedbør over Norge. Minst var reduksjonen i Hordaland- og Finnmarklokalitetene (hhv. 15 og 18 %), mens den var stor (35-55%) for lokalitetene på Østlandet og Sørlandet. I 10 av 13 innsjøer var det også en signifikant ($p < 0,05$) reduksjon i målt LAl-konsentrasjon.

Middelverdiene for pH lå i området 4,38-5,49, mens TOC-konsentrasjonene varierte mellom 0,5 mg/L og 16,5 mg/L. Den laveste middel-pH var assosiert med den høyeste TOC-konsentrasjonen. I alle innsjøene ble det målt uorganisk monomert aluminium (LAl), og konsentrasjonene var normalt høye ved lav pH. Unntaket er de innsjøene som var sterkt preget av løst organisk stoff (høy TOC-konsentrasjon). Disse hadde forholdsvis lave konsentrasjoner av LAl fordi aluminium er knyttet til det organiske stoffet og ikke på uorganisk monomer form.

For innsjøer med lav og moderat konsentrasjon av TOC var ANC-verdiene lave ved lav pH. For høy-TOC lokalitetene var kombinasjonen av høy ANC og lav pH vanlig.

Utvalget sikrer et visst spenn i vannkjemiske forhold, og det er grunnlag for å se om denne variasjonen kan knyttes til beregningsmodellens robusthet.

3.2 Beregninger

For å teste regnearket er det utført beregninger av opprinnelig vannkjemisk for årene 1995-2001 for alle innsjøene. I beregningene er pCO_2 holdt konstant på to ganger likevektskonsentrasjonen med atmosfæren. Variasjoner i pCO_2 gir forholdsvis marginale endringer i beregnet pH og ANC.

Middelverdier med standardavvik for disse utregningene er gitt i **Tabell 8**. Med det utvalget av innsjøer som er gjort, kommer vi fram til svært ulik opprinnelig vannkjemisk. Beregnet opprinnelig pH varierer fra 4,58 (Mjøgsjøen) til 6,57 (Lille Djupvatnet), mens opprinnelig ANC varierer fra 3 $\mu\text{ekv/L}$ (Bråtevatn) til 91 $\mu\text{ekv/L}$ (Sætertjern). Denne variasjonen skyldes i hovedsak kombinasjonen av forvittringshastighet (berggrunn), påvirkning av organisk stoff og ulik fortykning pga variasjon i avrenning.

Bråtevatn og Lille Hovvatn er svært ionefattige og har beregnet opprinnelig pH på hhv. 5,66 og 4,97. Den første har 0,5 mg TOC/L, mens den andre har 4,6 mg TOC/L. Den ekstremt sure Mjøgsjøen (også uten antropogen forurening) har svært høy TOC-konsentrasjon (17,9 mg/L). Meitsjøen og Sætertjern hadde trolig opprinnelig pH nær 6.0 til tross for høye konsentrasjoner av TOC, hhv. 13,3 og 15,0 mg/L.

Beregnete logKAl-verdier (ikke vist) varierte innenfor området 6,98 og 11,26 om en ser bort fra en verdi på 5,84 i Mjøgsjøen. 92% av verdiene var høyere enn 8,0. Om en ser bort fra Sætertjern og Mjøgsjøen, lå alle verdier (85%) mellom 8,46 og 10,96. Det er verdt å merke seg at hvis default-verdien på 9,1 for log KAl brukes (og ikke automatisk utregnet verdi), vil den innsjøen som fikk den laveste beregnede pH-verdien (Mjøgsjøen) også få svært høye konsentrasjoner av labilt Al (middelverdi for LAl ble 223 $\mu\text{g/L}$). Ved bruk av automatisk beregnet verdi ble høyeste konsentrasjon 55 $\mu\text{g/L}$. For Sætertjern ble det basert på årene 2000 og 2001 beregnet førforurenings LAl-konsentrasjoner på hhv. 145 og 17 $\mu\text{g/L}$ ved bruk av defaultverdien, mens dette ble endret til hhv. 16 og 3 $\mu\text{g/L}$ ved å bruke automatisk beregnet log KAl. Forskjellen her skyldes at Al bindes til løst organisk stoff, representert ved de høye TOC-konsentrasjonene for disse innsjøene. Ved å bruke log KAl basert på dagens vannkjemisk beregnes langt mer realistiske konsentrasjoner for LAl.

Tabell 8. Beregnet opprinnelig vannkjemi. Middelerverdier, standardavvik (st.dev.) og relativt standardavvik (rel.std.) er gitt i $\mu\text{ekv/L}$, mg/L og $\mu\text{g/L}$.

Innsjø		Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	pH	H ⁺	TOC	LAI	HCO ₃	SBC	SAA	ANC
		$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$		$\mu\text{ekv/L}$	mg/L	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$
Meitsjøen	Md	51	27	41	5,7	29	24	5,93	1,5	13,3	0,1	10,6	125	53	72
Meitsjøen	St.av.	3	3	2	0,6	5	2	0,33	1,2	1,2	0,1	6,5	6	6	5
Meitsjøen	Rel.st.a.	0,06	0,10	0,04	0,10	0,17	0,07	0,05	0,79	0,09	1,41	0,61	0,05	0,11	0,07
Sætertjern	Md	58	37	57	8,7	43	27	6,00	7,2	15,1	2,8	26,5	161	70	91
Sætertjern	St.av.	10	7	12	2,2	7	4	0,93	13,5	3,9	6,1	22,2	27	10	20
Sætertjern	Rel.st.a.	0,17	0,20	0,20	0,25	0,17	0,14	0,16	1,88	0,26	2,16	0,84	0,17	0,14	0,22
Mjøgssjøen	Md	23	18	38	3,7	28	17	4,58	39,0	16,5	22,8	1,5	83	45	38
Mjøgssjøen	St.av.	4	3	4	1,0	5	1	0,61	17,6	4,1	22,1	3,4	9	5	9
Mjøgssjøen	Rel.st.a.	0,19	0,17	0,10	0,26	0,16	0,07	0,13	0,45	0,25	0,97	2,25	0,10	0,11	0,23
Langtjern	Md	49	13	25	2,0	16	20	5,40	5,1	11,7	2,2	3,5	89	35	53
Langtjern	St.av.	6	1	2	0,3	4	1	0,37	3,4	1,5	2,2	3,4	8	4	8
Langtjern	Rel.st.a.	0,11	0,11	0,08	0,12	0,24	0,07	0,07	0,66	0,13	0,97	0,97	0,09	0,12	0,15
Lille Hovvatn	Md	15	11	44	2,6	48	16	4,97	11,6	4,6	16,5	1,0	72	63	9
Lille Hovvatn	St.av.	3	2	7	0,4	12	1	0,18	5,4	0,5	13,3	0,4	8	13	7
Lille Hovvatn	Rel.st.a.	0,18	0,17	0,16	0,17	0,25	0,07	0,04	0,47	0,12	0,80	0,39	0,12	0,20	0,85
Hundevatn	Md	28	29	76	5,9	81	24	6,14	0,8	4,4	0,0	15,0	139	105	34
Hundevatn	St.av.	3	3	5	0,4	8	2	0,20	0,5	0,6	0,0	5,7	10	10	4
Hundevatn	Rel.st.a.	0,09	0,10	0,07	0,06	0,10	0,07	0,03	0,57	0,13	1,39	0,38	0,07	0,09	0,12

Tabell 8, forts. Beregnet opprinnelig vannkjemi. Middelverdier, standardavvik (st.dev.) og relativt standardavvik (rel.std.) er gitt i $\mu\text{ekv/L}$, mg/L og $\mu\text{g/L}$.

Innsjø		Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	pH	H ⁺	TOC	LAI	HCO ₃	SBC	SAA	ANC
		$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$		$\mu\text{ekv/L}$	mg/L	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$	$\mu\text{ekv/L}$
Kleivsetvatn	Md	51	44	168	9,9	184	37	6,40	0,4	5,3	0,0	26,1	272	221	51
Kleivsetvatn	St.av.	8	8	20	0,3	37	5	0,14	0,1	0,8	0,0	8,3	34	42	10
Kleivsetvatn	Rel.st.a.	0,15	0,19	0,12	0,03	0,20	0,14	0,02	0,35	0,15	1,08	0,32	0,12	0,19	0,19
Svartevatnet	Md	23	27	121	5,2	129	25	5,55	3,3	4,4	1,3	4,3	175	154	21
Svartevatnet	St.av.	3	4	14	0,7	17	2	0,28	2,0	0,7	2,3	3,0	17	19	7
Svartevatnet	Rel.st.a.	0,14	0,13	0,11	0,14	0,13	0,08	0,05	0,60	0,15	1,77	0,70	0,09	0,12	0,35
Troldevatn	Md	14	28	130	4,2	145	24	5,51	4,6	2,0	1,7	4,6	176	169	7
Troldevatn	St.av.	2	3	17	0,5	23	2	0,43	4,6	0,6	3,1	3,8	21	25	7
Troldevatn	Rel.st.a.	0,11	0,12	0,13	0,13	0,16	0,09	0,08	1,00	0,29	1,82	0,82	0,12	0,15	1,01
Glypstadvatn	Md	48	60	194	11,3	237	42	6,48	0,4	0,7	0,0	32,4	313	279	34
Glypstadvatn	St.av.	2	2	14	0,9	12	1	0,17	0,1	0,1	0,0	12,4	16	13	13
Glypstadvatn	Rel.st.a.	0,04	0,04	0,07	0,08	0,05	0,03	0,03	0,38	0,17	0,88	0,38	0,05	0,05	0,38
Ljosvatn	Md	22	42	183	4,9	214	33	5,76	3,0	0,6	6,6	8,0	253	247	6
Ljosvatn	St.av.	2	5	22	0,8	31	3	0,45	3,5	0,2	11,5	4,7	27	34	10
Ljosvatn	Rel.st.a.	0,09	0,11	0,12	0,15	0,14	0,09	0,08	1,17	0,39	1,74	0,59	0,11	0,14	1,72
Bråtevatn	Md	9	18	76	2,8	86	18	5,66	2,5	0,5	3,3	5,3	107	104	3
Bråtevatn	St.av.	1	2	7	0,3	10	1	0,24	1,3	0,1	3,9	3,1	9	11	5
Bråtevatn	Rel.st.a.	0,13	0,10	0,10	0,10	0,12	0,05	0,04	0,54	0,15	1,20	0,59	0,08	0,11	1,63
L.Djupvatnet	Md	38	45	128	5,5	145	34	6,57	0,3	0,5	0,0	37,4	217	179	38
L.Djupvatnet	St.av.	2	3	4	0,2	8	1	0,06	0,0	0,1	0,0	4,6	9	9	5
L.Djupvatnet	Rel.st.a.	0,05	0,07	0,03	0,05	0,05	0,04	0,01	0,13	0,17	0,72	0,12	0,04	0,05	0,12

Relative standardavvik er beregnet for målte (**Tabell 7**) og beregnede konsentrasjoner (**Tabell 8**) for å sammenlikne variasjonen i de enkelte variable. En sammenlikning av midlene av de relative standardavvik for enkeltvariable basert på målte og beregnede konsentrasjoner er vist i **Tabell 9**.

Tabell 9. Sammenlikning av relative standardavvik for målte og beregnede variable.

	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	pH	H ⁺	TOC	LAI
Middel-målt	0,13	0,14	0,11	0,13	0,15	0,18	0,03	0,31	0,19	0,37
Middel-beregnet	0,12	0,13	0,11	0,14	0,16	0,08	0,06	0,74	0,19	1,35

For Ca, Mg, SO₄ og pH var middelverdiene for relative standardavvik for beregnede konsentrasjoner nær 0,1, noe som må sies å være akseptabelt ved at standardavviket tilsvarer 10% av middelverdien. For pH var innsjøenes middelverdi for rel.st.avvik bare 0,06, mens det for H⁺ var langt høyere (0,74). Grunnen til dette er at utslaget på standardavviket for H⁺ kan være stort selv om f.eks. fire pH-verdier er nær 6,0, mens to er nær 5,5. Da blir midlere pH 5,83 og standardavviket for pH relativt lavt (0,26), mens midlere H⁺-konsentrasjon er 1,72 og stadardavviket for H⁺ relativt stort (1,12). For enkelte innsjøer (særlig Sætertjern) er det også funnet forholdsvis stort standardavvik for H⁺ også for de målte konsentrasjonene (**Tabell 7**).

Noe av det samme gjør seg gjeldende for LAI; ved pH over 5,5-6,0 er konsentrasjonen svært liten, mens den øker raskt når pH kommer under 5,5. Også for LAI er derfor rel.st.avvik forholdsvis høyt.

ANC kommer også relativt sett dårligere ut enn de fleste andre variable. Dette skyldes at ANC regnes ut på basis av et sett variable (Ca, Mg, K, Na, Cl, SO₄) og dermed preges av usikkerheten i alle disse. Det er ikke beregnet middelverdier av relativt standardavvik for ANC fordi enkeltmålinger og enkeltberegninger av disse verdiene kan være positive og negative. Det fører til at middelverdien for ANC kan være nær null samtidig som det er betydelige standardavvik. Ved å dividere to slike tall får en lett tallverdier som er svært høye og villedende i denne sammenheng.

Konsentrasjonene av Na, K og Cl antas å være uforandret, og alle beregninger av middelverdi, st.avvik osv. gjenspeiler derfor kun den konsentrasjon og variasjon som ble målt i perioden 1995-2001.

Programmet regner heller ikke ut en ny TOC-konsentrasjon, men beregner endringen i ladningstetthet basert på endringene i Ca, Mg, H⁺, LAI og SO₄.

Med de unntak som er nevnt og forklart over, viser beregningene av opprinnelig vannkjemi at variasjonen i beregnede konsentrasjoner basert på årene 1995-2001 stort sett er innenfor den variasjonen som ble målt i disse årene (**Tabell 9**). Også før forsuringen satte inn var det selvsagt variasjon i vannkjemi og hvis den beregnede variasjon tilsvarer den faktisk målte variasjonen i en 7-års periode anser vi dette for akseptabelt.

4. Diskusjon

13 innsjøer fra NIVAs årlige 200-sjøersundersøkelser ble valgt ut etter visse kriterier som basis for denne uttestingen. De gjenspeiler en variasjon i dagens pH, Ca-konsentrasjon og TOC-konsentrasjon. Beregning av opprinnelig vannkjemi er basert på analyser av høstprøver for årene 1995-2001 for alle

innsjøene slik at vi kunne undersøke hvordan variasjonen i beregnede verdier er påvirket av nivå og årlig variasjon i målt vannkjemi.

Beregningene viser at det er stor variasjon i opprinnelig vannkjemi mellom lokalitetene, men at variasjonen for hver enkelt lokalitet i hovedsak er innenfor den mellomårsvariasjonen en kan forvente og som også er målt i årene 1995-2001. Opprinnelige verdier for pH varierer til dels betydelig. Laveste opprinnelige pH-verdi var 4,58, en innsjø hadde nær pH 5,0, mens fem hadde opprinnelig pH på ca. 5,5.

Dette viser at det også uten sur nedbør har vært sure vann i Norge. Dette er i og for seg ikke nytt; Skjervatjern i Sogn og Fjordane, som var med i NIVAs HUMEX-prosjekt, er et naturlig surt (pH 4,6) og humøst (TOC=8 mg/L) vann uten vesentlig påvirkning fra sur nedbør. Men det nye er kanskje at også innsjøer med svært lave TOC-verdier trolig kan ha vært svært sure tidligere. Ett eksempel er Lille Hovvatn, som kan ha hatt en pH-verdi på nær 5,0 tidligere. Innsjøen har vært gjennom en fase med stabile endringer fra en kronisk sur situasjon midt på 1980-tallet da pH var 4,4-4,5, til en periode nå (i år 2002) med middel-pH nær 4,8. En halvering i konsentrasjonen av H^+ har imidlertid ikke vært tilstrekkelig til å eliminere konsentrasjonen av LAI. Men den er kraftig redusert og ligger nå på 50-100 $\mu\text{g/L}$, mot nær 200 $\mu\text{g/L}$ for 10 år siden. Om middel-pH kommer opp mot 5,0 viser beregningene i hovedsak LAI-konsentrasjoner i området 10-20 $\mu\text{g/L}$.

Med den forholdsvis raske reduksjonen i målte konsentrasjoner av SO_4 i undersøkelsesperioden kunne det forventes et utslag på beregningen av opprinnelig vannkjemi fordi målt SO_4 -konsentrasjon er så sentral, både i beregningen av opprinnelig SO_4 , Ca og Mg og dermed også for ANC, pH og LAI. Men bare to av 13 lokaliteter hadde en signifikant reduksjon i beregnet opprinnelig SO_4 -konsentrasjon. En del lokaliteter kom nær signifikansgrensen på $p < 0,05$, men uansett var forskjellen i beregnet opprinnelig SO_4 basert på de ulike årene svært liten. Fire lokaliteter viste en reduksjon i beregnet opprinnelig pH, mens de andre ikke hadde signifikante trender for beregninger basert på årene 1995-2001.

For Sætertjern er det klart at de to årene 2000 og 2001, med ekstremt høy målt TOC-konsentrasjon (ca. 20 mg/L) og lav pH (hhv. 4,33 og 4,57), har resultert i svært lave verdier for beregnet pH (4,65 og 4,96) sammenliknet med beregnede verdier basert på de andre årene (pH 6,3-6,8). TOC-konsentrasjonen er derfor avgjørende for hvilken førforsurings pH en beregner. Ionesammensetningen forøvrig kan ikke hindre svært lav pH ved så høye TOC-konsentrasjoner, uansett menneskeskapt forsurening.

Beregningene er basert på en del forutsetninger for å gjøre utregningene av opprinnelig vannkjemi enklere. Slike forutsetninger introduserer en form for usikkerhet og unøyaktighet som det kan være vanskelig å redegjøre for. På den annen side antas det at noen av dem introduserer marginale feilkilder. Variasjonen i målte konsentrasjoner i TOC og pH, som det er redegjort for over, vil trolig virke sterkere på beregningsresultatet enn de feil som introduseres ved å holde opprinnelig NO_3 og NH_4 på null og regne med en uendret konsentrasjon av K, Na og Cl.

log KAl regnes automatisk ut basert på Al-fraksjoner og pH. Dette er en fordel fordi variasjoner i log KAl kan gi store utslag i beregnet LAI-konsentrasjon. I og med at den beregnes fra målte konsentrasjoner gjenspeiles den faste fasen som regulerer løseligheten til uorganisk Al i dagens vannkjemi. Det er imidlertid denne log KAl-verdien som, sammen med beregnet opprinnelig pH, også danner grunnlag for beregning av opprinnelig LAI-konsentrasjon. Modellens enkle empiriske basis fører dermed til at det beregnes en viss konsentrasjon av labilt aluminium i klarvannssjøer hvis førforsurings pH blir beregnet til 5,0-5,5. Uten påtrykk av sterk syre regner vi imidlertid med at uorganisk aluminium ikke mobiliseres og at labilt aluminium trolig ikke ville blitt påvist i særlig grad i innsjøene.

Hvis LAI ikke kan beregnes brukes verdien 9,1 for log KAl. Denne verdien er konservativ i den forstand at den gir lave konsentrasjoner av LAI ved gitte verdier for opprinnelig pH. Dette henger fint sammen med at en forventer lav mobilisering av uorganisk aluminium fra jorda når syrebelastningen er liten.

En fordel med å ha dette i regneark er at alle beregninger er synlige og dermed kontrollerbare. Med noe kjemisk bakgrunn vil en også bedre forstå forutsetninger og begrensninger. Det kan være andre måter å gjøre slike beregninger på, men ved at vi bl.a. baserer oss på tilnærminger og prøve-feile metodikk blir modellen tilstrekkelig enkel til at mange kan ha nytte av den.

5. Referanser

Her listes de referanser som er brukt som grunnlag for å lage beregningsmodellen. Referansene er ikke gitt i rapportteksten.

- Brakke, D. F., Henriksen, A. og Norton, S. A. 1987. The relative importance of acidity sources for humic lakes in Norway. *Nature* 329: 432-434.
- Brakke, D. F., Henriksen, A. og Norton, S. A. 1989. Estimated background concentrations of sulfate in dilute lakes. *Water Resources Bulletin* 25: 247-253.
- Brakke, D. F., Henriksen, A. og Norton, S. A. 1990. A variable F-factor to explain changes in base cation concentrations as a function of strong-acid deposition. *Verh.Internat.Verein.Limnol.* 24: 146-149.
- DN 2001. Kalking i vann og vassdrag. Overvåking av større prosjekter 2000. DN-notat 2001-2. 258 s.
- Henriksen, A. 1980. Acidification of freshwaters - a large scale titration, s. 68-74, I: Drabløs, D. og Tollan, A., *Ecological Impact of Acid Precipitation*, SNSF-prosjektet, Oslo.
- Henriksen, A. 1984. Changes in base cation concentrations due to freshwater acidification. *Verh. Internat.Verein.Limnol.* 22: 692-698.
- Henriksen, A., Lien, L., Traaen, T. S., Sevaldrud, I. og Brakke, D. F. 1988. Lake acidification in Norway - present and predicted chemical status. *Ambio* 17: 259-266.
- SFT 2001. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Årsrapport – Effekter 2000. SFT-rapport 834/01, TA-1830/2001.
- Skjelkvåle, B. L., Henriksen, A., Faafeng, B., Fjeld, E., Traaen, T. S., Lien, L., Lydersen, E. og Buan, A. K. 1996. Regional innsjøundersøkelse 1995. En vannkjemisk undersøkelse av 1500 norske innsjøer. Statlig program for forurensningsovervåking, rapport 677/96, Statens forurensningstilsyn. 73 s.
- Stumm, W. og Morgan, J.J. 1970. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. 583 s.
- Wright, R. F. 1983. Predicting acidification of North American lakes. *Acid Rain Research*, rapport 4/1983, Norsk institutt for vannforskning, Oslo. 165 s.