



UPPSALA
UNIVERSITET

UPTEC W 15 032

Examensarbete 30 hp
Juni 2015

Modellering av oorganiskt kol i boreal jord och vattendrag med hjälp av PHREEQC

Modelling of dissolved inorganic carbon
in boreal soils and streams using PHREEQC

Alina Faxö

REFERAT

Modellering av oorganiskt kol i boreal jord och vattendrag med hjälp av PHREEQC

Alina Faxö

Syftet med examensarbetet har varit att studera kol i mindre vattendrag med hjälp av jämviktsmodellering i PHREEQC. Fokus har varit dynamik av löst icke organiskt kol (DIC) samt att förstå hur mycket koldioxid (CO_2) som avges från mindre vattendrag och om den mängden har signifikant inverkan på den globala kolbalansen.

Med hjälp av provtagen data från Krycklans avrinningsområde år 2003-2007 och 2009 har modellering av DIC och pCO_2 utförts med målet att se förändring både över säsong och nedströms i ytvattensystemet.

För att utvärdera modellen har tillhandahållen data över uppmätt pCO_2 använts. Målet var att jämföra modellerade och tillhandahållna pCO_2 -värden för att se hur väl modellen kunde beskriva verkligheten och om den fungerade bättre för någon plats eller under vissa delar av året. Analysen visade att pCO_2 -värden för modellen följer uppmätta pCO_2 -värden förhållandevis bra. Avvikelserna var störst för en av provpunkterna (provpunkt 6). Modellerade pCO_2 -värden följde de uppmätta pCO_2 -värden bäst under vårfloden.

Modellen och analys av data visade tydliga indikationer på en avgång av CO_2 från vattendraget.

Nyckelord: Växthusgaser, PHREEQC, DIC, Kolbudget, Vatten-atmosfärutbyte

ABSTRACT

Modelling of dissolved inorganic carbon in boreal soils and streams using PHREEQC

Alina Faxö

The purpose of this Master thesis has been to study carbon flux in creeks. Chemical equilibrium models were produced to this end using PHREEQC. Specifically, dissolved inorganic carbon (DIC) quantities have been studied in order to understand the discharge of carbon dioxide (CO₂) from the creek headwaters and how that affects the global carbon balance.

Modeling of DIC and pCO₂ was conducted using data from 2003-2007 and 2009 sampled at two points in the Krycklan research catchment located in northern Sweden. Seasonal variation of DIC and pCO₂ in the two sample points was studied as well as the difference of these quantities between the two points.

Evaluation of the model was done in part by comparing predicted pCO₂ values with actual values stemming from a previous study leading to an assessment of the validity of the model. One of the sample points showed larger discrepancies between predicted and actual values than the other. Studying the seasonal variation of discrepancies, they were at the minimum during the spring flood.

Finally, the analysis showed clear indications of a net CO₂ discharge from the creek stretch between the two sample points.

Keywords: Greenhouse gases, PHREEQC, DIC, Carbon budget, water-atmosphere exchange

FÖRORD

Detta examensarbete är 30hp och det sista som görs i utbildningen till civilingenjör inom miljö- och vattenteknik på Uppsala universitet. Arbetet är genomfört vid Institutionen för geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära på Uppsala universitet. Skulle först och främst vilja tacka min handledare Marcus Wallin som är forskningsingenjör vid Institutionen för geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala universitet, för allt stöd under arbetets genomförande. Vill även tacka Stephan Köhler, professor vid Institutionen för vatten och miljö, sektionen för geokemi och hydrologi, SLU Uppsala, för all hjälp med modelleringen i PHREEQC. Sedan skulle jag vilja tacka min ämnesgranskare Kevin Bishop professor vid Institutionen för geovetenskaper, Centrum för hållbar utveckling, Uppsala universitet, för all hjälp vid slutförandet av arbetet och som har ställt upp på kort varsel trots utlandsresa.

Sist skulle jag vilja tacka alla som korrekturläst rapporten och stöttat mig trots att arbetet inte gjorts klart förrän flera år efter att det påbörjats. Är väldigt tacksam för alla era synpunkter och allt stöd som jag fått vilket gjort att detta arbete äntligen är slutfört.

Stockholm, juni 2015

Alina Faxö

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Modellering av oorganiskt kol i boreal jord och vattendrag med hjälp av PHREEQC

Alina Faxö

Under de senaste åren har de mindre vattendragen uppmärksamrats som viktiga att studera i samband med kolbudget. Det har i flera studier konstaterats att mängden koldioxid som avgår från de mindre vattendragen är så pass stor att den bör tas hänsyn till. Däremot har man ännu inte lyckats konstatera exakt hur stora mängder som faktiskt avgår från mindre vattendrag i boreala skogsområden även om det finns goda uppskattningar.

I boreala skogsområden finns det en god tillgång av organiskt kol (TOC, Total Organic Carbon). När det organiska kolet bryts ner blandas bland annat icke organiska kolföreningar (DIC, Dissolved Inorganic Carbon). Både DIC och TOC följer med mark och grundvatten vidare ut i ytvattnet. Hur mycket koldioxid som avgår till atmosfären från ett mindre vattendrag påverkas av kolsyrajämvikten och koncentrationsgradienten för CO_2 mellan vattenyta och atmosfär. Temperatur, pH, koncentration av DIC och tryck som påverkar kolsyrajämvikten.

Denna studie har gjorts i Krycklans avrinningsområde i Västerbotten där man studerat två provpunkter som ligger högt upp i avrinningsområdet. Vattendragen där proverna tagits är små (första ordningens vattendrag). Provpunkt 5 ligger vid utloppet av en sjö och provpunkt 6 ligger 1,4 km ner i avrinningsområdet utefter samma vattendrag.

För modellering skapades en jämviktsmodell i PHREEQC som är en mjukvara för bland annat kemisk jämviktsmodellering. Data för provpunkterna jämviktades i både ett slutet system (utan atmosfär) och ett öppet system (med atmosfär). Varje provtagningstillfälle jämviktades var för sig och sedan analyserades förändringen av DIC och pCO_2 mellan provpunkter och mellan öppet och slutet system.

Modellen utvärderades genom att jämföra modellerade pCO_2 -värden med uppmätta pCO_2 -värden. Målet var att jämföra modellerade och tillhandahållna pCO_2 -värden för att se hur väl modellen kunde beskriva verkligheten och om den fungerade bättre för någon plats eller under vissa delar av året. Analysen visade att pCO_2 -värden för modellen följer uppmätta pCO_2 -värden förhållandevis bra. Avvikelse fanns dock och var störst för en av provpunkterna (provpunkt 6). De modellerade pCO_2 -värdena följde de uppmätta pCO_2 -värdena bäst under vårfloden.

Genom modellering i PHREEQC kunde man visa lägre koncentrationer både koldioxid och DIC nedströms i vattendraget. När man studerade modellerade pCO_2 värden kunde man konstatera att de låg högre än partialtryck för koldioxid i atmosfären vilket innebär att vattnet är övermättat på CO_2 och att det sker en nettoavgång av CO_2 till atmosfären.

Modellen och analys av data visade tydliga indikationer på en avgång av CO₂ från vattendraget.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	SYFTE & MÅLSÄTTNING	1
2	TEORI.....	2
2.1	DET AKVATISKA SYSTEMET	2
2.2	KOLETS KRETSLOPP	3
2.2.1	<i>Geologisk kolcykel.....</i>	<i>4</i>
2.2.2	<i>Biologisk/fysikalisk kolcykel</i>	<i>5</i>
2.2.3	<i>Kolcykel i den strandnära zonen</i>	<i>6</i>
2.3	KEMI TEORI	7
2.3.1	<i>pH</i>	<i>8</i>
2.3.2	<i>Kolsyrasystemet.....</i>	<i>8</i>
2.3.3	<i>Alkalinitet.....</i>	<i>12</i>
2.3.4	<i>Försurning.....</i>	<i>13</i>
2.3.5	<i>Vittring.....</i>	<i>13</i>
2.3.5.1	<i>Mekanisk Vittring</i>	<i>14</i>
2.3.5.2	<i>Kemisk vittring.....</i>	<i>14</i>
3	MATERIAL OCH METODER	15
3.1	OMRÅDESBESKRIVNING	15
3.2	MODELLBESKRIVNING PHREEQC	16
3.2.1	<i>PHREEQC.....</i>	<i>16</i>
3.2.2	<i>Indata</i>	<i>17</i>
3.2.3	<i>Antaganden</i>	<i>18</i>
3.2.4	<i>Felkällor</i>	<i>19</i>
3.3	BERÄKNINGAR OCH ARBETSGÅNG	19
4	RESULTAT	20
4.1	ANALYS AV DATA.....	20
4.1.1	<i>pH</i>	<i>20</i>
4.1.2	<i>TOC</i>	<i>22</i>
4.1.3	<i>DIC</i>	<i>23</i>
4.2	MODELLERING.....	25
4.2.1	<i>pCO₂.....</i>	<i>25</i>
4.2.2	<i>Kol.....</i>	<i>28</i>
5	DISKUSSION	32
5.1	MODELLERING.....	32
5.2	KOL.....	33
6	SLUTSATS.....	34
7	REFERENSER	36
	BILAGA A KOD PHREEQC	38
	<i>Kod för balansering av laddningsbalans</i>	<i>38</i>
	<i>Kod för beräkning av öppna och slutna system</i>	<i>40</i>
	BILAGA B GRAFER.....	43
	<i>Temperatur</i>	<i>43</i>

<i>Laddningsbalans innan balansering.....</i>	<i>44</i>
<i>Laddningsbalans efter balansering</i>	<i>44</i>
<i>pCO₂.....</i>	<i>45</i>
<i>Katjoner.....</i>	<i>46</i>
<i>Anjoner.....</i>	<i>49</i>

1 INLEDNING

1.1 BAKGRUND

Halten av koldioxid i atmosfären mättes år 2013 till 396 ppm (SMHI, 2014) och har sedan förindustriell tid ökat med 40 %. Det har under många år pågått en debatt om hur de ökande utsläppen av koldioxid påverkar vår planet och vilka förändringar som krävs för att stoppa utvecklingen. Ökningen beror till stor del på mänsklig påverkan, främst förbränning av kol, olja och gas men även på skövling av skog för både skogsbruk och för odling av mat.

För att förstå konsekvenserna av ökande halter koldioxid i atmosfären är en grundläggande kunskap rörande alla processer ingående i den globala kolcykeln nödvändig. Som ett led i detta har man börjat studera det akvatiska ekosystemets kolflöde med intressanta resultat.

Uppdämningar, dammar och sjöar täcker uppskattningsvis ca 3 % av jordytan eller 4,6 miljoner km² (Downing m. fl., 2006). Med hjälp av denna uppskattning har man kunnat visa att det akvatiska systemet har en aktiv och föränderlig roll i den globala kolcykeln (Tranvik m. fl., 2009; Cole m. fl., 2007). I detta resonemang infattas dock inte de mindre vattendragen och det har tidigare saknats forskning på hur mycket de påverkar den globala kolcykeln. År 2013 gjordes en global studie som innefattade de mindre vattendragen (Raymond m. fl., 2013) där man har visat att avgångshastigheten per ytenhet för koldioxid är högre i de mindre vattendragen än tidigare beräknad avgångshastighet från större vattendrag och floder. Avgångshastighetens storlek beror både på att det finns mycket turbulens i de mindre vattendragen men även att ytvattensystemet är övermättat på koldioxid.

Wallin m. fl. (2013) har studerat första och andra ordningens vattendrag och dragit slutsatsen att de ständigt är övermättade på koldioxid. Detta innebär att en koldioxidavgång till atmosfären sker när det övermättade vattnet kommer i kontakt med en vattenyta. Man vet fortfarande inte exakt hur stor mängd koldioxid som avgår men man kan konstatera att det är viktigt att ta hänsyn till både sjöar och mindre vattendrag när man ska uppskatta den globala kolbudgeten (Wallin m. fl., 2010).

1.2 SYFTE & MÅLSÄTTNING

Syftet är att studera kol i mindre vattendrag. Fokus ligger på dynamik av löst icke organiskt kol (DIC), samt att förstå hur mycket koldioxid (CO₂) som avges och om mängden är signifikant inverkan på den globala kolbalansen.

Målet är att med hjälp av existerande data från Krycklans avrinningsområde, samt kemisk jämviktsmodellering (kolsyrasystem, pH, temp) i PHREEQC och Excel simulera/beräkna dynamiken av icke organiskt kol i de mindre vattendragen. För att validera modellen vill man studera modellerade och uppmätta pCO₂-värden, för att se

hur väl modellen beskriver verkligheten och om den fungerar bättre för någon plats eller under vissa delar av året.

2 TEORI

2.1 DET AKVATISKA SYSTEMET

Förändring av vattnets kemiska sammansättning sker hela tiden under vattnets väg genom ett avrinningsområde. Variationen beror främst på hur länge vattnet varit i systemet, vad det kommit i kontakt med och hur mycket vatten av annan sammansättning som tillkommer. Om vattnet i vissa delar av avrinningsområdet står stilla eller rinner långsamt kan kemiska processer som oxidation och reduktion av organiskt material påverka. I sjöar och vattendrag sker förändringar av pH och syrehalten huvudsakligen på grund av den biologiska aktiviteten (Stumm m. fl., 1996).

När surt vatten kommer i kontakt med marken tar det med sig ämnen vidare till ytvattensystemet. Detta innebär att innehållet i vattnet beror på var i det akvatiska systemet man är. Det är berggrund och mineraler i marken som främst påverkar hur den kemiska sammansättningen i grundvattnet ser ut (Stumm m. fl., 1996).

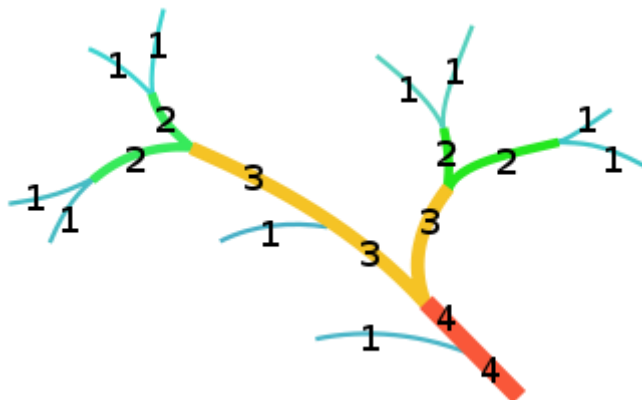
Den kemiska sammansättningen i ytvattnet påverkas av årstid och klimat. Det är främst förändringar i inflöde av grundvatten och nederbörds mängd som har stor påverkan. Under de torrare delarna av året är det grundvattnet som har störst påverkan på sammansättningen. Vid torra förhållanden då vattenflödet är lågt stannar mycket av salterna kvar i marken medan de vid höga vattenflöden följer med mark- och grundvatten vidare ut i ytvattensystemet. Även temperaturens variation i vattnet är viktig då temperaturen påverkar lösligheten i vattnet samtidigt som avdunstningen påverkar sammansättningen i vattnet. Vid avdunstning ökar koncentrationen lösta ämnen i förhållande till vatten. Detta sker främst i stillastående vatten.

Sammansättningen i grundvattnet påverkas även den till stor del av årstid och klimat. Koncentrationen av lösta mineral är ofta högre i grundvattnet än i ytvattnet. Det beror på att grundvattnet har mer kontakt med berggrunden eftersom det rör sig långsammare än ytvattnet. Det beror även på att respirationen i marken bildar koldioxid som sänker pH i vattnet vilket bidrar till att det kan lösa upp mer mineral (Stumm m. fl., 1996).

Temperaturen i både grundvattnet och ytvattnet varierar med årstid. Under vinterhalvåret har grundvattnet högre temperatur än ytvattnet och under sommarhalvåret är förhållandet omvänt. Koldioxidhalten är ofta hög i marken på grund av den bakteriella nedbrytningen. Det normala är att grundvattnet har hög koldioxidkoncentration och låg syrekoncentration. I stora delar av det boreala Sverige har grundvattnet även lågt pH. Detta kan dock variera då det bland annat påverkas av typ av berggrund.

Vattendragen brukar klassificeras med hjälp av Strahlers vattendragsordning. Det är ett matematiskt system för att beskriva storleken på vattendrag utvecklat av Horton (1945)

och Strahler (1952, 1957). För att på detta sätt beskriva ett avrinningsområde bygger man upp ett system med noder som sammankopplar alla vattendrag. De små vattendragen längst ut i systemet där det inte finns några förgreningar klassificeras som första ordningens vattendrag. I noder där två ettor möts fås nedströms ett andra ordningens vattendrag. När sedan två tvåor möts fås ett tredje ordningens vattendrag osv. (fig. 1).



Figur 1 Beskrivning av klassificering av ordningen för vattendrag enligt Horton (1945) och Strahler (1952,1957).

Kol är en av livets viktigaste byggstenar och finns överallt i olika former. Det förflyttar sig konstant mellan hydrosfären, atmosfären, geosfären och biosfären med hjälp av kemiska, biologiska och fysikaliska processer.

2.2 KOLETS KRETSLOPP

Fördelningen av kol mellan hydrosfären, atmosfären, geosfären och biosfären har varierat under jordens historia och förändras hela tiden vilket sker på några dagar upp till många miljoner år.

Den största mängden kol finns i sediment och sedimentära bergarter. I tabell 1 visas en ungefärlig översikt av hur kolets fördelning ser ut på jorden idag (Petersson, 2008).

Tabell 1 Fördelning av kol på jorden idag (Pidwirny, 2006).

Typ	Miljarder ton
Sediment och sedimentära bergarter	66000000 till 100000000
Havsvatten, skal och organismer	38000 till 40000
Fossilt bränsle (olja, kol och gas)	4000
Organiskt material i jord	1500 till 1600
Atmosfären	578 (år 1700) – 825 (idag)
Växtlighet på land	540 till 610

Man brukar tala om två former av kol i akvatiska system, TOC som är totalt organiskt kol (Total Organic Carbon) och TIC som är totalt icke organiskt kol (Total Inorganic Carbon).

TOC är den stora källan till energi i det akvatiska systemet och kommer främst från nedbrytning av biologiskt material, tillväxt av bakterier och levande organismers ämnesomsättning och från ämnen och material som människan släpper ut i naturen. Hur vattenkemi och vattenkvalitet ser ut beror till stor del på mängden och förändringen av TOC.

TOC delas vidare in i DOC som är löst organiskt kol (Dissolved Organic Carbon) och POC som är partikulärt organiskt kol (Particular Organic Carbon). DOC är den del av det organiska kolet som redan är nedbrytet i små delar (som standard < 0,45 mikrometer) medan POC beskriver den större fraktionen. Samma indelning gäller för TIC, som består av DIC som är löst icke organiskt kol (Dissolved Inorganic Carbon) och PIC som är partikulärt icke organiskt kol (Particular Inorganic Carbon). DIC (ekv. 1) har stor betydelse för både pH och kolflödet genom mark och vatten (Stumm m. fl., 1996).

$$\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

där $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ är den totala koncentrationen av de icke joniserade kolföreningarna (ekv. 2).

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (2)$$

PIC består främst av olösliga karbonater som bildas vid kemisk vittring.

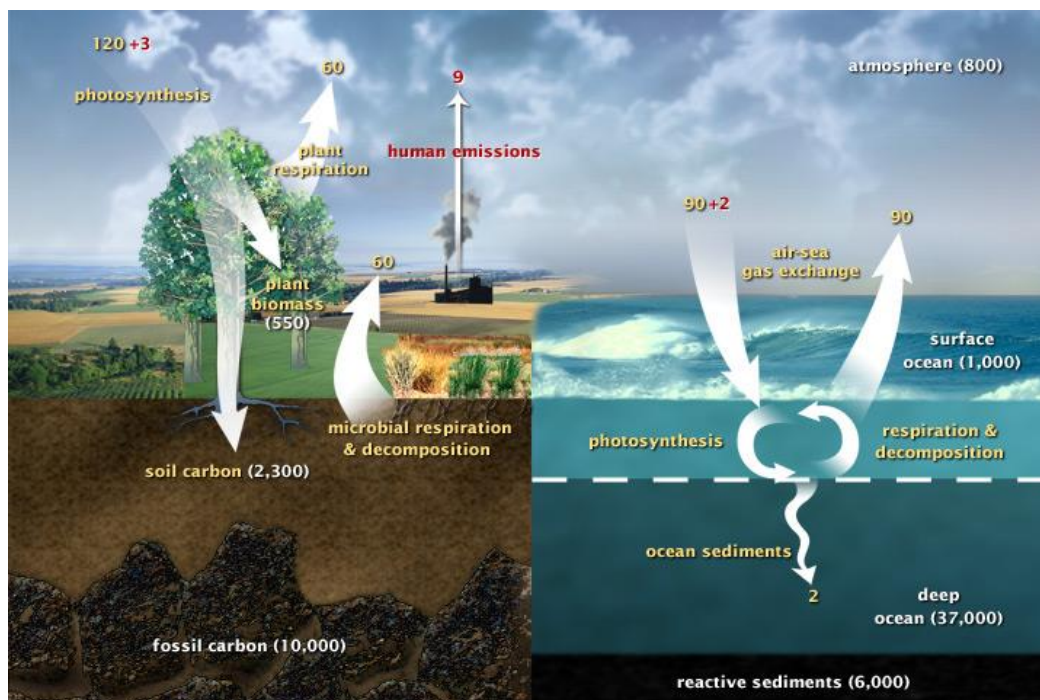
För att förenkla brukar man tala om två kolcykler: en geologisk och en biologisk/fysikalisk.

2.2.1 Geologisk kolcykel

Den geologiska kolcykeln är långsam och cirkulerar över 100 miljoner år (Riebeek., 2011). Koldioxiden och vattnet i atmosfären reagerar och bildar kolsyra som försurar regnvattnet och följer med ner till marken. Vid kontakt med marken reagerar kolsyran med kalcium och magnesium som finns i mark och berggrund och det blir en kemisk vittring. Det bildas då olösliga karbonater (PIC) som sedan följer med vattnet för att till slut hamna i sediment och berggrund. Jordskorpan plattor förflyttar sig hela tiden vilket resulterar i subduktion, det vill säga att kontinentalplattorna glider över varandra så att den undre plattan trycks ner i jordens mantel (Riebeek., 2011). När plattan kommer ner i manteln smälter berggrunden ner och blir magma som vid ett vulkanutbrott kommer i kontakt med atmosfären. Vid vulkanutbrott släpps en stor mängd gaser och partiklar ut i atmosfären där koldioxid är en stor del.

2.2.2 Biologisk/fysikalisk kolcykel

Den biologiska och fysikaliska kolcykeln är snabbare och cirkulation sker på allt från en dag till 1000 år (Riebeek H., 2011). Den styrs främst av fotosyntes och respiration som transporterar kol mellan djur växter luft, land och vatten (Fig. 2).



Figur 2 Kolcykeln, rött visar den del människan påverkar, gult visar den del som rör sig och vitt visar den lagrade mängden kol (Riebeek, 2011).

Kolet i atmosfären finns främst i form av koldioxid men även andra gaser som metan och freoner innehåller kol. Hur stor mängd koldioxid som finns i atmosfären beror bland annat på temperatur. Halten varierar därför över årstiderna och även beroende på var på Jorden man är. Mängden koldioxid i atmosfären ökar bland annat på grund av förbränning av olja, kol och naturgas och skövling av regnskog.

Haven tar upp stora mängder koldioxid från atmosfären. Upptaget sker främst vid polerna där koncentrationen av koldioxid i vattnet är mycket lägre än i luften. I de varma delarna av havet runt ekvatorn släpper vattnet istället tillbaka koldioxiden till atmosfären. Den ökande mängden koldioxid i atmosfären bidrar till att haven tar upp större mängder koldioxid, vilket bidrar till att pH i haven sjunker och haven försuras.

Växter tar upp koldioxid från atmosfären för att tillsammans med solljus bilda kolhydrater och syre. Detta kallas fotosyntesen. Kolhydrater används som byggstenar för att bygga ny biomassa. Det krävs sedan respiration för att djur och växter ska kunna tillgodogöra sig den kemiska energi som lagras i växten. Vid respiration förbrukas syre och socker och koldioxiden släpps tillbaka till atmosfär eller vatten. På land är det träden och i vattnet fytoplankton som bidrar till det största upptaget av koldioxid. När biomassan sedan dör och bryts ner av bakterier och svampar frigörs koldioxid till både

atmosfär och hydrosfär. Delar av nedbrytet TOC hamnar även i geosfären i form av exempelvis torv (Riebeek, 2011).

2.2.3 Kolcykel i den strandnära zonen

Skogens ekosystem och ekosystemet i de mindre vattendragen är ihopkopplade genom den strandnära zonen. Det är i den strandnära zonen som kol från land når vattendragen (Bishop m. fl., 2007) och vattnet går från grundvatten till ytvatten. Koncentrationen TOC i ytvatten har ett tydligt samband med hydrologin i strandzonen (Lyon m. fl., 2010).

Det boreala markområdet utgör den största kolreservoar som finns på land. Det finns ofta stora mängder TOC och DIC högt upp i marken vilket beror på att det främst är där nedbrytning av organiskt material sker. I områden där det finns stor mängd organiskt material, som exempelvis i myrmark, finns det större mängder TOC i markvattnet (Wallin m. fl., 2010).

Det är främst avrinning och temperaturförändring som påverkar förändringen av TOC-koncentrationen i det akvatiska systemet (Köhler m. fl., 2008). Storleken på avrinningen påverkar jordfuktigheten och flödesvägarna i marken vilket påverkar hur mycket TOC som går vidare till grundvattnet. Man har även visat att TOC-koncentrationen i grundvattnet stiger med en ökande grundvattennivå (Lyon m. fl., 2010). Temperaturen påverkar främst nedbrytning av det organiska materialet och påverkar därför mängden TOC. Vid högre temperatur är nedbrytningshastigheten högre. Vid låga temperaturer minskar den eller stannar av helt.

Det är flöde och pH som främst påverkar hur fraktionen DIC ser ut i det akvatiska systemet. Vid en studie gjord i Krycklan har man dragit slutsatsen att den största koncentrationen DIC finns i ytvatten som har mycket torvmark i avrinningsområdet (Wallin m. fl., 2010). Torvmarken är rik på TOC som bryts ner till bland annat DIC. Av den DIC som bildas i form av koldioxid (CO_2) släpps en del tillbaka till atmosfären från marken. En del följer med mark- och grundvattnet vidare i det akvatiska systemet.

Nedbrytning av organiskt material sker även i vattnet och främst i sjöar och stillastående vatten. Det beror på att nedbrytningen i vattnet i en viss zon blir större ju längre uppehållstid vattnet har i zonen. I mindre vattendrag är respiration och nedbrytning av TOC därför förhållandevis liten beroende på att uppehållstiden för vattnet är kort (Lyon m. fl., 2010). Det innebär även att produktionen av DIC och koldioxid i ett vattendrag är liten och den största mängden DIC finns därför högt upp i avrinningsområdet. Detta beror på att de stora mängderna DIC kommer in i vattendragen med grundvattnet.

I studier från USA har man kunnat visa att det främst är från första och andra ordningens vattendrag som stora mängder koldioxid avges (Butman m. fl. 2011). Hur stora mängder som avges styrs av hur stor ytvattnets koldioxidkoncentration är i förhållande till atmosfärens koldioxidkoncentration. Wallin m. fl. (2010) har visat ett tydligt samband mellan mängd DIC och koldioxid i Krycklans ytvatten. I de provpunkter man mätt upp höga halter DIC har man även funnit höga halter koldioxid.

Högre koncentrationer DIC har konstaterats högt upp i avrinningsområdet än i lägre delar vilket visar på en avgång av koldioxid (Wallin m. fl., 2010). Eftersom pH sjunker nedströms förskjuts jämvikten vilket leder till att andelen koldioxid ökar. Trots lägre koncentration DIC nedströms innebär detta att koncentrationen koldioxid håller sig relativt konstant genom hela systemet

Mängden koldioxid som avgår från ytvattnet i mindre vattendrag är inte så stor i förhållande till den globala kolbudgeten men man har konstaterat att det över tid blir signifikant för kolbalansen och att just torvmarken är den viktigaste faktorn för den rumsliga variationen av mängd DIC och koldioxid (Wallin m. fl., 2010).

2.3 KEMI TEORI

Det finns flera viktiga faktorer som påverkar vattenkemin i ett avrinningsområde. Det som påverkar mest är de fysikaliska egenskaperna, det vill säga hur avrinningsområdet ser ut, vegetation, berggrund och markanvändning. Även klimatfaktorer särskilt temperatur, nederbörd och solenergi. De kemiska reaktioner som styr vattenkemin är exempelvis syra-basreaktioner, komplexbildning, adsorption och upplösning av mineral. Alla reaktioner går mot jämvikt men i olika takt. Exempelvis är upplösning av mineral en långsam reaktion vilket innebär att den i grundvattenzonen inte alltid når jämvikt på grund av en snabb och konstant bortförsel av vittringsprodukter.

Den kemiska sammansättningen vattendragen beror på vilka lösta ämnen som tillförs systemet. Dessa kommer främst från atmosfär och genom vittring, men även från källor som människan skapat.

De vanligast förekommande lösta ämnen i det akvatiska systemet ses i tabell 2 nedan.

Tabell 2 Vanliga lösta ämnen i det akvatiska systemet.

Ämne	Kemisk beteckning
Kalcium	Ca^{2+}
Magnesium	Mg^{2+}
Natrium	Na^+
Kolsyra	H_2CO_3 (CO_2)
Klorid	Cl^-
Sulfat	$(\text{SO}_4)^{2-}$
Kisel	Si

Av kationerna är kalcium den vanligast förekommande och finns ofta i stora mängder i det akvatiska systemet. Kalcit (CaCO_3) och dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) är två vanliga mineraler som innehåller kalcium (Drever, 1997). Kolsyrajämvikten påverkar hur stor mängd kalcium som finns i vattnet då den största källan är vittring av kalkrika mineral. Både Kalcit och Dolmit är karbonatmineral vilket innebär att upplösningen styrs av kolsyrajämvikten. Vid låga pH vittrar de lätt och är därför effektivt buffertsystem mot förurning.

Magnesium finns i stor mängd i magmatiska och metamorfa bergarter främst i mineral som olivin, amfiboler, pyroxiner, klorit och serpentin (Drever, 1997). Även magnesium binder till karbonater och påverkas av kolsyrajämvikten. Magnesiumet har dock en högre löslighet i vatten än kalcium och är därför inte lika effektiv i att buffra mot försurning. Mineral som innehåller magnesium är magnesit, dolomit och hydromagnesit (Drever, 1997).

Svavel finns i den svenska berggrunden och i de sedimentära bergarterna i form av järnsulfid (FeS , FeS_2). Järnsulfidrika mineral är troilit, magnetkis och pyrit. Tillgängligt svavel som kommer i kontakt med syre oxideras och bildar sulfater.

2.3.1 pH

pH är ett logaritmiskt mått på koncentrationen av vätejoner i en lösning för att beskriva surhet (ekv. 3) (Stumm m. fl., 1996).

$$pH = -\log_{10} \frac{[H^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \quad (3)$$

En hög koncentration vätejoner ger alltså ett högre pH. Vattnet definieras som neutralt vid pH 7. Värde under 7 ger surt vatten och värde över 7 ger basiskt vatten. I Sverige har vattnet i de flesta markområden ett pH på under 7. Vegetationen påverkar pH i vattnet på olika sätt beroende på vad den består av. I barrskog är pH-värdet lägre på grund av mycket humusämnen medan en lövskog ger ett högre pH. Surhet i vattnet påverkas av kolsyra, organiska syror och urlakning av vittringsprodukter (SLU, 2007). pH-värden över 7 förekommer dock i markområden som innehåller mycket kalciumkarbonat (CaCO_3).

Förhållandet mellan pH och pOH definieras av vattnet autoprotolyskontant (ekv. 4).

$$pH + pOH = 14 \quad (4)$$

pH-värdet påverkar kemiska och biologiska processer i både mark och vatten och är därför en viktig parameter för hur omgivningen fungerar. pH i vattnet varierar över årstiderna på grund av mängden vatten som rör sig genom marken. Under vårfloden sjunker pH eftersom vattnet tar med sig stora mängder DOC och DIC från marken ut i vattendragen. Även temperaturen påverkar pH-värdet som ökar vid lägre vattentemperaturer.

En boreal mark med mycket våtmark innehåller stora mängder TOC. Detta bidrar till att vattnet blir surt på grund av organiska syror. Kemisk vittring av mineral neutraliserar syror och höjer pH. Det är en långsam process och pH sjunker till följd av detta ju längre ner i markprofilen vattnet kommer (SLU, 2007).

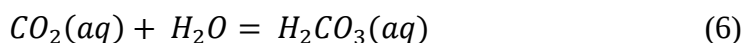
2.3.2 Kolsyrasystemet

Det viktigaste buffertsystemet i vattnet är kolsyrasystemet. Det är ett syra-bassystem och innefattar koldioxid (CO_2), kolsyra (H_2CO_3), vätekarbonat (HCO_3^-), karbonat (CO_3^{2-}) och vatten. Det styrs framförallt av fem jämvikter som påverkas av pH, koncentration, tryck och temperatur (Stumm m. fl., 1996).

Koldioxid i atmosfären står i jämvikt med koldioxid löst i vatten (ekv. 5). Systemet strävar hela tiden efter jämvikt och koncentrationsgradienten bestämmer i vilken riktning flödet av koldioxid går. Lösligheten av koldioxid i vatten ökar med minskande temperatur vilket innebär en förskjutning av jämvikten åt höger (Stumm m. fl., 1996).



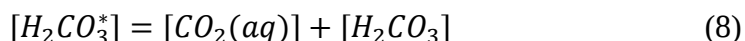
Kolsyra är en svag syra och bildas då löst koldioxid reagerar med vatten (ekv. 6).



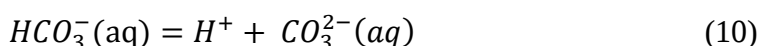
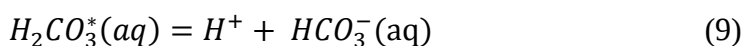
För att beskriva tillståndet där reaktionen går lika mycket åt båda hållen, det vill säga när det är jämvikt, används en jämviktskonstant K . Jämviktskonstanten definieras vid ett konstant tryck och temperatur. Vanligtvis definieras jämviktskonstanterna vid 25 °C och 1 atm. Vid en högre koncentration löst koldioxid än kolsyra i vattnet kommer reaktionen att gå åt höger och tvärt om. Jämviktskonstanten K för ekv. 6 definieras enligt ekv. 7.

$$\frac{[CO_2(aq)]}{[H_2CO_3]} = K \quad (7)$$

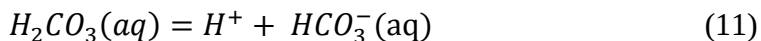
Den totala analytiska mängden kolsyra i lösning beskrivs enligt ekv. 8.



Kolsyran protoneras i två steg vilket ger två jämviktsekvationer för protolys (ekv. 9, 10). Vid ett sjunkande pH så går jämviktsekvationerna åt vänster eftersom det då finns en större koncentration vätejoner i lösning. Vid högt pH så går jämvikten istället åt höger (Stumm m. fl., 1996).



Protolysen av den hydratiserade delen av kolsyra i lösningen definieras enligt ekv. 11.



De vätejoner som definieras i jämviktsekvationer existerar aldrig som fria vätejoner i vattnet utan reagerar med vatten och bildar oxoniumjoner (H_3O^+). För att definiera hur mycket syran kan protolyseras, det vill säga hur stor del av syran som bildar oxoniumjoner, definieras syrakonstanten K_a (ekv. 12, 13, 14). Den beräknas för alla protolyser (ekv. 9,10,11).

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = K_{a1} \quad (12)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{a2} \quad (13)$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} \quad (14)$$

För att få en bättre bild av hur syrakonstanten ser ut i förhållande till pH brukar den ofta definieras som pK_a . pK_a är ett logaritmiskt mått på syrakonstanten som är direkt jämförbart med pH. Syrakonstanten är temperaturberoende och ökar med sjunkande temperatur.

pK_a definieras enligt ekv. 15 (Stumm m. fl., 1996).

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (15)$$

När summan av syrornas koncentration (ekv. 9, 12) är lika innebär det att syran har protonerats till 50 % och då är pH och pK_a lika (ekv. 16, 17).

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = K_{a1} = [H^+] \quad (16)$$

Ekvation 14 och 3 ger då (ekv. 15):

$$pK_{a1} = -\log_{10}[H^+] = pH \quad (17)$$

Alla syror har alltid en korresponderande bas i ett syra-bassystem. Detta innebär att det även finns en baskonstant. Summan av baskonstant och syra konstant ger vattnets autoprotolyskonstant, K_w (ekv. 18).

$$K_a + K_b = K_w \quad (18)$$

Konstanten beskriver vattnets spontana uppdelning, det vill säga en så kallad autoprotolys (ekv. 19), vilket innebär att det protolyseras utan att det finns en bas närvarande.



Eftersom koncentrationen vätejoner och hydroxidjoner hela tiden är lika stor påverkar denna process inte pH. Den är dock central för förhållandet mellan hydroxidjoner och vätejoner och mycket användbar när man vill beräkna pH när pOH är känd. Vattnets autoprotolyskonstant definieras enligt ekv. 20, då man bedömer vattnets koncentration i vattenlösningen som konstant.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (20)$$

Vid en temperatur på 25 °C är $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Minuslogaritmen av ekvationen är mer användbar då den ska kunna hantera beräkningar av pH. Minuslogaritmen av ekvation 20 ger följande förhållande (ekv. 21):

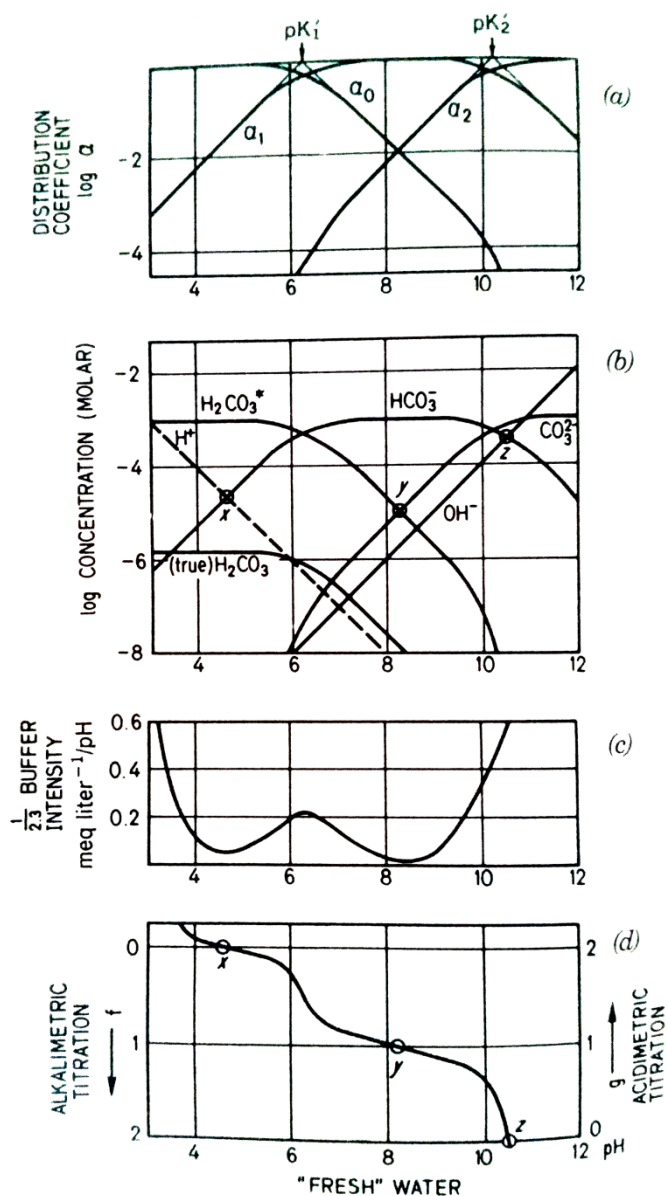
$$pK_w = pH + pOH \quad (21)$$

pK värden för kolsyrans protolys och vattnets autoprotolyskonstant ses i tabell 3, är beräknade för en temperatur på 25 °C och ett tryck på 1 atm (Stumm m. fl., 1996).

Tabell 3 Kolsyrans pK-värden (vid 25 °C, 1 atm).

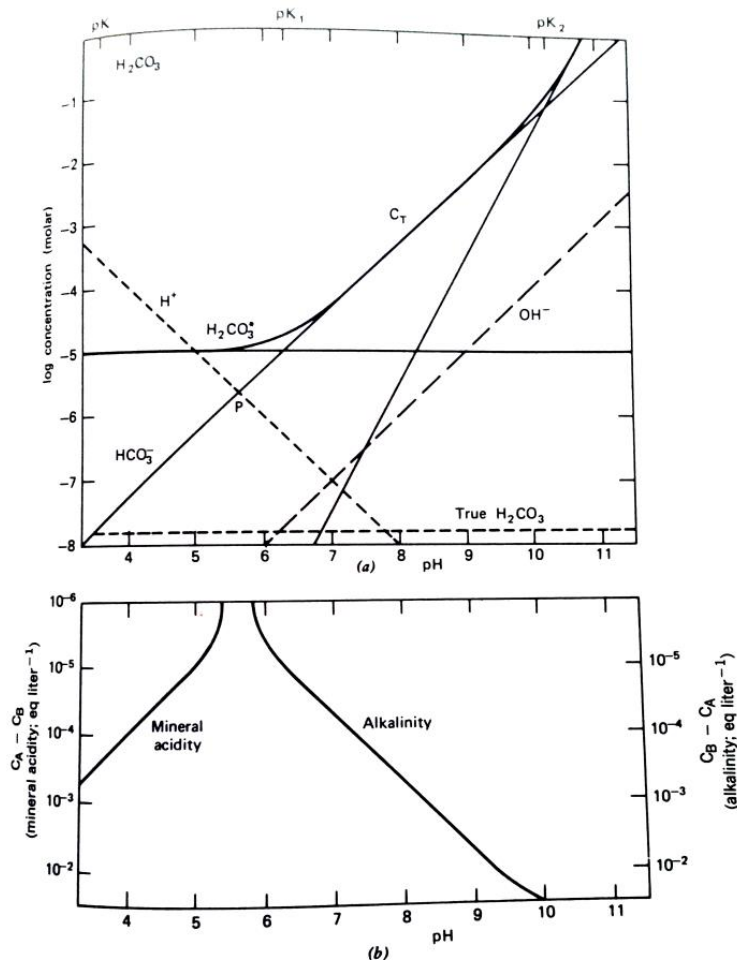
pK_{a1}	pK_{a2}	pK_w
6,35	10,33	14

Kolsyrasystemet som visats ovan kan sammanfattas genom att rita upp jämviktsförhållandet (fig. 3).



Figur 3 Fördelningen i kolsyrasystemet vid jämvikt (slutet system) 25 °C där DIC är konstant. Figuren visar även buffertkapacitet (Stumm m. fl., 1996, med tillstånd).

För ett öppet system där vattnet är i kontakt med atmosfären via en vattenyta (pCO_2 satt till atmosfärstryck på $10^{-3,5}$ atm) och vid jämvikt har man istället ett linjärt fördelningsförhållande (fig. 4)



Figur 4 Fördelning kolsyrasystemet vid jämvikt med atmosfär (öppet system) vid 25 °C. Figuren visar även alkaliniteten (Stumm m. fl., 1996, med tillstånd).

2.3.3 Alkalinitet

ANC (Acid Neutralising Capacity) är skillnaden mellan koncentrationen av starka basers katjoner och koncentrationen av starka syrors anjoner. Det är alltså den mängd syra som behövs för att ändra pH i lösningen. Detta innebär att pH kan variera utan att ANC gör det. Man talar ofta om alkalinitet som synonym till den positiva ANC samtidigt som den negativa ANC beskrivs som surhetsgrad (Stumm m. fl., 1996).

Alkalinitet är alltså ett mått på vattnets buffertkapacitet, det vill säga vattnets förmåga att hantera ett tillskott av vätejoner utan att pH förändras (ekv. 22). I naturligt vatten är alkaliniteten ekvivalent med laddningsbalansen.

$$[Alk] = [BC] - [SSA] = [A^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H^+] \quad (22)$$

där SSA är starka syrors anjoner, A^- är organiska anjoner och BC är baskatjoner.

Det är tre viktiga parametrar: koldioxid, organiska syror och löslighet av aluminium som styr hur förhållandet mellan pH och alkalinitet i vattnet ser ut. Vid större mängd inkommande DIC får blir koncentration av koldioxid i vattnet högre än i atmosfären

vilket ger ett minskat pH utan att alkaliniteten förändras. En ökande mängd TOC, det vill säga organiska syror kommer också att sänka pH utan förändring av alkalinitet.

Laddningsbalansen, Δ , (ekv. 23) är summan av katjonernas laddningar minus summan av anjonernas laddningar i en lösning (Stumm m. fl., 1996). Den kan vara positiv eller negativ beroende på vad vattnet innehåller.

$$\Delta = SAA + A^- + HCO_3^- + 2CO_3^{2-} - H^+ - BC \quad (23)$$

2.3.4 Försurning

Kolsyrasystemet styr den naturliga försuringen av regn och skogsmark och som bidrar till kemisk vittring av bergarter. Men försurningen påverkas även av mänsklig aktivitet. Stora delar av jorden har påverkats av surt nedfall till följd av utsläpp av svavel- och kväveoxider som bildas vid förbränning av fossila bränslen och gödsling m.m. Förbränningen släpper även ut onaturliga mängder koldioxid som bidrar till en ökad försurning. När svavel- och kväveoxiden kommer i kontakt med vatten bildas svavelsyra (H_2SO_4) och salpetersyra (HNO_3), starka syror som försurar (Petersson, 2008). Även utdikning och uttorkning av myrmarker är en källa till svaveloxid. Försurning påverkar hela det akvatiska systemet.

Försurning genom människans industriella utsläpp har märkbart påverkat markområden där det varit stora nedfall av surt regn. På dessa platser har pH sjunkit mer än 1 pH-enhet (Petersson, 2008).

2.3.5 Vittring

Graden av vittring är beroende av klimatet såsom soltimmar, vind, temperatur och nederbörd. Även topografi som höjd och lutning har betydelse. Mineraltyp har stor betydelse för vittring då vissa vittrar lättare än andra. Även stenstrukturen i berget har betydelse för tillgänglighet vid vittringsprocesser (SLU, 2007).

Vittring sker antingen mekaniskt eller kemiskt. Mekanisk vittring sker genom frostsprängning, avlastning, termalexpansion och organiskaktivitet. Dessa är fysikaliska krafter som bryter sönder bergarter till mindre delar. Vid den mekaniska vittringen sker ingen förändring i sammansättningen av bergarterna men den gör materialet mer tillgängligt för den kemiska vittringen genom att öka exponerad yta. Även erosion på grund av vatten, vind och glaciärer är en del av den mekaniska vittringen.

Vid kemisk vittring sker kemiska förändringar i materialet genom upplösning, oxidation eller hydrolys. Den kemiska vittringen styrs främst av temperatur, pH och nederbörds mängd. Vid hög temperatur och mycket nederbörd är den kemiska vittringen större. Vittring ökar vid lägre pH vilket gör att försurning påskyndar vittringsförloppet (SLU, 2007).

2.3.5.1 Mekanisk Vittring

2.3.5.1.1 Frostsprängning

I de kallare delarna av Världen är frostsprängning den viktigaste typen av mekanisk vittring. Vatten rinner in i sprickor och håligheter i berget och när vattnet fryser och expanderar spricker berget sönder i mindre fragment.

2.3.5.1.2 Avlastning

Denna typ av vittring sker främst på granit. Berget har bildats långt ner i jordskorpan under högt tryck. När berget når ytan och trycket minskar expanderar det och det blir sprickbildning. Sprickbildningen blir tätare närmare ytan och ligger vanligtvis parallellt med topografin (Strandman m. fl., 2010).

2.3.5.1.3 Termal expansion

Termal expansion uppkommer främst i ökenområden där temperaturskillnaden kan vara över 50 °C under ett dygn. Den stora temperaturskillnaden skapar spänningar i berget som därför spricker till mindre fragment.

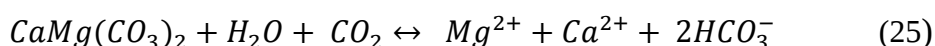
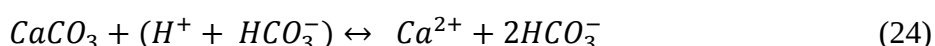
2.3.5.1.4 Organisk aktivitet

Även växter och djur bidrar till den mekaniska vittringen. Djuren flyttar runt material och gör det tillgängligt för vittring. Växterna bryter sönder berget med sina rötter som växer in i sprickor i berget.

2.3.5.2 Kemisk vittring

2.3.5.2.1 Upplösning

De flesta mineral är olösliga i rent vatten men om syra tillsätts kan de flesta mineral lösas. När surt regn och grundvatten rör sig över och genom marken kommer de i kontakt med bergarter och mineral (Strandman m. fl., 2010). Mineraler som kalcit (CaCO_3) eller dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) är känsliga för syra och vittrar lätt. Vid vittring av dessa sker en upplösningsprocess (ekv. 24, ekv.25).

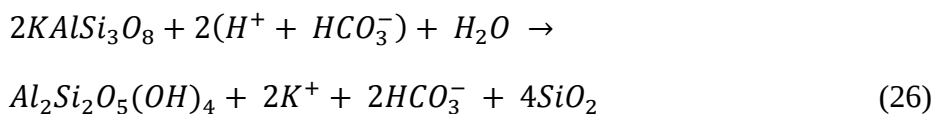


Denna vittring tillför baskatjoner som Mg^{2+} och Ca^{2+} vilket bidrar till mer alkaliska förhållanden och ökat pH i vattnet.

2.3.5.2.2 Hydrolys

Vid hydrolys byter vätejoner i vatten plats med katjoner i ett mineral (Strandman m. fl., 2010). Jordskorpan består till 90 % av silikatmineral som i huvudsak vittras genom hydrolys. Hydrolys processen ökar vid sura förhållanden och blir därmed mer omfattande vid förurning. Till största del består silikaterna i berggrunden av fältspater och de vanligaste är kalifältspat och plagioklas. Plagioklas är ett samlingsnamn för fler fältspater. De är en vanligt förekommande bergartsbildande mineral som förekommer över hela jorden. Ändkomponenterna är natriumaluminiumsilikat ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) och

kalciumaluminiumsilikat ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Kalifältspat finns i stor mängd i granit och vittrar enligt ekv. 26.



Vittringsprodukten blir lermineralet kaolinit, kaliumjoner, vätekarbonat och kiseloxid.

2.3.5.2.3 Oxidation

Vittring genom oxidation sker genom att syre tar elektroner från andra atomer. Det är främst mineral som innehåller järn, aluminium eller magnesium som vittras genom oxidation. Exempel på dessa så kallade ferromagnetiska mineral är olivin, pyroxen och hornblände vilka är silikatmineral som vittras genom hydrolys för att frigöra järn innan oxidation kan ske. När järnet i mineralerna oxiderar bildas exempelvis hermatit (Fe_2O_3) eller limonit ($\text{FeO}(\text{OH})_2$) som kan ses som rost på bergarterns yta.

3 MATERIAL OCH METODER

3.1 OMRÅDESBESKRIVNING

Krycklan är ett borealt område i norra Sverige som ligger i Svartbergets Long Term Ecological Research Park (LTER) i Vindeln, Västerbottens län (Ågren, 2007). Området är kopplat till Vindelälven som rinner ut i Östersjön. Krycklan är ett av Sveriges mest studerade avrinningsområden inom hydrologi, vattenkvalitet, akvatisk ekologi och klimateffekter. Det finns därför mycket data att tillgå.

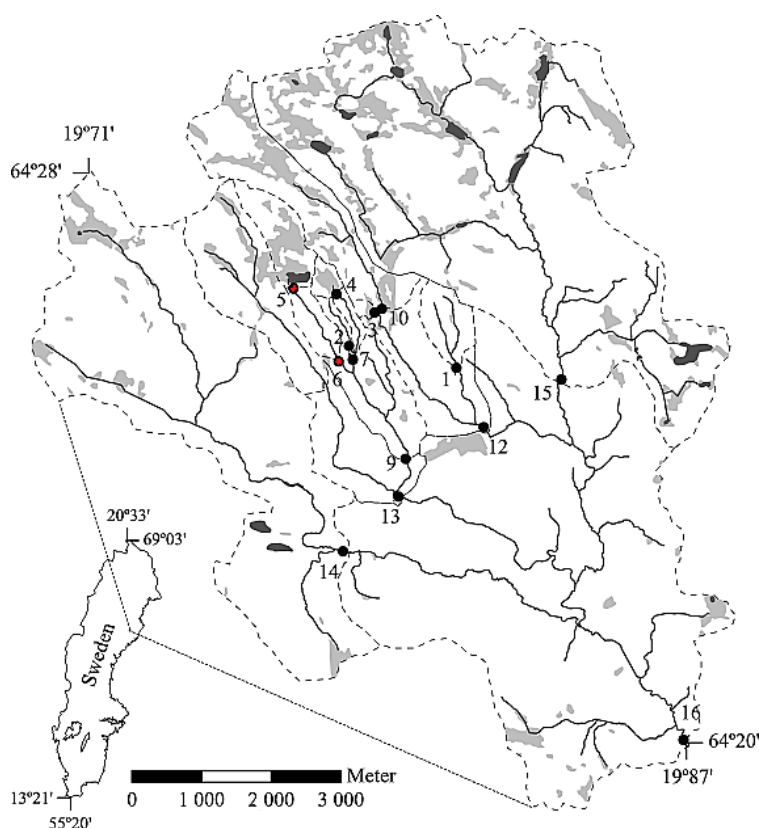
Avrinningsområdet är 6780 ha stort och ligger på en höjd av 130-369 meter över havet (Buffam m. fl., 2007).

Topografin varierar och innehåller berg och kullar. Markområdet består främst av skog, våtmark och sjöar. Åkermark och bebyggd mark finns i mindre omfattning längst ner i området. Större delen av området är moränmark och berggrunden består till största del av gråvacka täckt av kvartära avlagringar. Gråvacka är en bergart som innehåller fältspat, kvarts och minst 15 % lerig matris. Jordmånen består främst av podsol men i den strandnära zonen finns även organiska jordar (Buffam m. fl., 2008). Deponier av silt och sand har bildats i de nedre delarna av avrinningsområdet. Nära vattendragen är jorden rik på organiskt material.

pH i vattendragen ligger vid basflöde mellan 3,9 och 6,5. Variationen blir mindre under vårfloden och pH ligger då mellan 4,2 och 6,1 (Buffam m. fl., 2008).

Klimatet i avrinningsområdet är borealt med en medeltemperatur på 1,7 °C. Området är i medel snötäckt 171 dagar om året, från oktober till maj. Det kommer i medel 612 mm nederbörd per år och hälften av det kommer som snö.

I figur 5 visas provpunkter för ytvatten i Krycklans avrinningsområde.



Figur 5 Krycklans avrinningsområde med provpunkternas placering uppmärkta (Wallin m. fl. 2010, med tillstånd).

De punkter som studerades i detta arbete är provpunkt 5 och provpunkt 6. Tabell 4 visar karaktäristiska för de två provpunkterna. Provpunkt 5 ligger högt upp i avrinningsområdet vid utloppet av sjön Stortjärnen. Provpunkt 6 ligger något längre ner i Stortjärnsbäcken. Då provpunkt 5 ligger i sjöns utlopp är den sannolikt till stor del en följd av sjöns hydrologi avseende den kemiska sammansättningen (Wallin m. fl. 2010).

Tabell 4 Bäck och områdesdata för provpunkt 5 och provpunkt 6, Krycklans avrinningsområde (Wallin m. fl. 2010).

Provpunkt	Avrinning sområde (km ²)	Vatten- dragets ordning	Total längd uppströms provtagnings- punkt (km)	Höjd över havet (m ö. h.)	Skog (%)	Myr- träsk mark (%)	Sjö (%)
5	0,8	1	0,02	286	59,0	36,3	4,7
6	1,3	1	1,4	236	72,8	24,1	3,1

3.2 MODELLBESKRIVNING PHREEQC

3.2.1 PHREEQC

För modelleringen har PHREEQC använts. Det är ett C⁺⁺ baserat program som är uppbyggt runt kemiska jämvikter och utvecklat för att utföra geokemiska beräkningar i

vattenmiljöer. Det kan hantera hur ett vattensystem påverkas av mineraler och gaser och hur fördelningen mellan dessa förändras. Det kan också hantera satsvisa reaktioner, transportberäkningar och invers modellering. Programmet har en stor databas och kan därmed hantera de flesta kemiska reaktioner i grundvatten, regnvatten, ytvatten och markvatten.

För att använda PHREEQC bygger man kod som beskriver problemet man vill lösa med så kallade ”Keywords” (Parkhurst Appelo, 1999). De viktigaste ”Keywords” för detta arbete beskrivs nedan.

”Solution” beskriver den lösning som används. Antingen används en lösning eller blandningar av olika lösningar i programmet. I solution specificeras temperatur och hur den kemiska sammansättningen i lösningen ser ut. Programmet utför sedan beräkningar för lösningen.

”Reaction” används när man vill lägga till eller ta bort kemikalier, vatten eller mineraler. Reaktionen sker i steg och är därför inte direkt beroende av tid eller hur lösningen ser ut.

3.2.2 Indata

De kemiska data som finns tillgänglig för modellering är data från provtagning i vattendrag i Krycklan (tab. 5). Proverna i vattendragen är tagna en gång i månaden under vintern, varannan månad under sommar och höst och mer frekvent under vårfloden. För temperaturdata har provtagning skett varje timme.

Tabell 5 Data för vattendrag 2003-2009 (provtagna ca 25 ggr/år)

Data vattendrag	Kemisk beteckning	Enhet
totalt organiskt kol	TOC	mmol/l
löst icke organiskt kol	DIC	mmol/l
partial tryck av CO ₂ (beräknad)	pCO ₂	atm
kolsyra	H ₂ CO ₃	mmol/l
vätekarbonat	HCO ₃	mmol/l
karbonat	CO ₃	mmol/l
pH		
temperatur		°C

Alla prover som tagits har genomgått analys. DOC och pH är provtagna och förvarade utan kontakt med luft i 250 ml högdensitets polyetylenflaskor. De hölls kyllda i mörker under transport till laboratoriet. DOC-proverna frystes sedan ner tills de analyserades. DOC är analyserat med en Shimadzu TOC-C_{PCH} analyzer (Wallin m. fl., 2013). pH mättes inom 24 timmar med en Orion 9272 pH-meter utrustad med en Ross 8102 lågkonduktiv kombinationselektrod med försiktig omröring vid en temperatur på 20 °C. För DIC togs separata prover på 5 ml bubblfritt vatten injicerades i en 22,5 ml tät bägare med kväveatmosfär. I bägaren fanns även 0,5 ml 6 % HCl för att driva kolsyrajämvikten mot koldioxid. Sedan analyserades atmosfären i bägaren för att mäta

koldioxid. Mellan 2006-2008 användes GC-FID (Perkin-Elmer Autosystem Gas chromatograph) utrustad med en "methanizer" arbetande vid 375 °C kopplad till en "autosampler" (HS40). Året 2009 användes en GC-FID (Perkin-Elmer Clarus 500) utrustad med en "methanizer" arbetande vid 250 °C kopplad till en "autosampler" (Turbo Matrix 110). DIC fastställdes från koldioxiden mätt i proverna. pCO analyserades med en användes GC-FID (Perkin-Elmer Autosystem Gas chromatograph) utrustad med en "methanizer" arbetande vid 375 °C kopplad till en "autosampler" (HS40). Separationen gjordes med hjälp av en Haysep N column med N₂-gas (40 ml/min) (Wallin m. fl., 2010). Temperatur i vattendragen mättes i fält. Vattenflöde och temperatur mättes kontinuerligt med hjälp av ett triangulärt mätöverfall placerat i punkt C7 (Wallin m. fl., 2013).

Data för modellering bearbetades för att kvalitetsäkra det data som använts. Vid vissa provtidpunkter har data saknats på vissa av fraktionerna. I de fallen har allt data för provtidpunkten tagits bort från använd datamängd.

Data som har använts kommer från provpunkt 5 Stortjärnens utlopp och 6 Stortjärnsbäcken och är provtaget år 2003-2009. Data för år 2008 var inte fullständigt och har därför tagits bort helt. För att kunna jämföra data mellan provpunkterna behövdes fullständig data för båda provpunkterna vid samma provtidpunkt. Det som inte haft fullständigt data för båda provpunkterna vid samma provtidpunkt har tagits bort. För år 2003-2005 finns det endast data under våren medan år 2006, 2007 och 2009 har data mer spritt över hela åren.

Temperaturdata som varit lägre än 0 °C har antagits vara 0 °C.

Indata till modellen är i enhet mmol/l med undantag för pH och temperatur.

Temperaturen anges i °C. Modellerade data anges i molalitet (mol/kg) med undantag för pCO₂ som anges i atm.

3.2.3 Antaganden

I arbetet bortses från två viktiga buffringssystem i vattnet aluminiumsystemet och organiska syror. I PHREEQC definierades förhållandet för TOC och aluminium genom att använda en triprotonisk syra-modell som styr syra- bas och aluminiumförhållandet (Driscoll m. fl., 1994) (bilaga 2).

Skillnaden mellan TIC och DIC är små, det vill säga att PIC i princip är obefintlig i systemet. Därför har enbart DIC analyserats.

Koncentrationen koldioxid i atmosfären är betydligt lägre än koldioxid i ytvattnet, därför har antagits att CO₂ = H₂CO₃.

Både aluminium (Al) och järn (Fe) bidrar till laddningsbalansen men bortses ifrån. Även fluorid (F) bortses ifrån då det saknas fullständig data. För att balansera upp laddningsbalansen användes litium (Li) och brom (Br). Laddningsbalansen balanserades med hjälp av Li⁺ och Br⁻, då det är två joner med liten påverkan på ytvattensystemet.

PHREEQC användes för att balansera laddningsbalansen efter antagande att varje provtagningstidpunkt och provtagningsspunkt är en ”solution” i programmet.

Den bakteriella nedbrytningen i vattendragen antas obefintlig då vatten i rörelse och endast korta sträckor med kort uppehållstid studerades.

3.2.4 Felkällor

Det finns alltid många felkällor att ta hänsyn till då det inte är möjligt att bygga en modell som efterliknar verkligheten exakt.

Många prover har tagits och det finns risk för fel både vid provtagning och vid analyser. Det finns även en risk för felhantering under transport eller förvaring. Främst för känsliga prover som DOC och pH som är känsliga för påverkan. Alla prover utom vattentemperatur är analyserade på laboratorium.

Stora mängder data hanteras genom hela arbetet och det finns alltid en risk för felhantering och den mänskliga faktorn. Mycket av datahanteringen skedde för 2,5 år sedan då arbetet påbörjades. Även om målet varit att vara väldigt noggrann i hanteringen av data så är det alltid svårt att fortsätta på något så långt efter det påbörjats utan att göra misstag.

Felkällor för modellen:

- Aluminium (Al) och järn (Fe) bidrar till laddningsbalansen men har bortsetts från. Även fluorid (F) har tagits bort. Laddningsbalansen balanseras istället med litium (Li) och brom (Br).
- Modellen tar inte hänsyn till alla variationer i berggrund och mineraler som finns i verkligheten.

3.3 BERÄKNINGAR OCH ARBETSGÅNG

Vid kemiska beräkningar används PHREEQC-modellering och i övrigt används Excel.

För att beskriva systemet utifrån tillgängligt data användes en box-modell. Varje provpunkt definierades som en ”box” med målet att kunna analysera förändringen mellan provpunkterna.

En grundprincip var att alkaliniteten alltid är ekvivalent med laddningsbalansen. Laddningsbalansen (Δ) (ekv. 27) och alkaliniteten (ANC) (ekv. 28) definierades för ytvattnet.

$$\Delta = 2Ca^{2+} + 2Mg^{2+} + Na^{+} + K^{+} - 2SO_4^{2-} - Cl^{-} - F^{-} \quad (27)$$

$$ANC = HCO_3^{-} + 2CO_3^{2-} + OH^{-} - H^{+} + RCOO^{-} \quad (28)$$

där $RCOO^{-}$ är organiska anjoner.

Alla lösningar jämviktades i omgångar för att få fram en balanserad laddningsbalans. Data bearbetades även i Excel mellan körningar. En övre gräns på 5 % sattes på laddningsbalansfelet CBE (ekv. 29).

$$CBE = \frac{\sum katjoner - |\sum anjoner|}{\sum katjoner + |\sum anjoner|} \cdot 100 \leq 5\% \quad (29)$$

Laddningsbalans efter balansering, enligt ekv. 30.

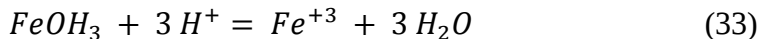
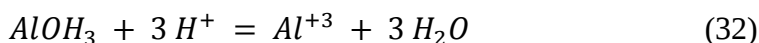
$$\Delta = 2Ca^{2+} + 2Mg^{2+} + Na^+ + K^+ + Li^+ - 2CO_4^{2-} - Cl^- - F^- - Br^- \quad (30)$$

För att kunna analysera uppmätt och modellerat data gjordes beräkningar av förändring mellan provpunkt 5 och 6 (ekv. 31).

$$d_{(x_1, t_1)} = [x]_6 - [x]_5 \quad (31)$$

där x är den fraktion som studerats och t är provtagningstidpunkt.

Modellering gjordes på både ett slutet system och ett öppet system. I koden för modellering infördes även förhållanden för mineralet gbsite (ekv. 32) och järnhydroxid (ekv. 33).



Det logaritmiska måttet för elektronaktivitet pE sattes till 12 för att tvinga oxidativa förhållanden så att sulfat stannar som sulfat.

För det öppna systemet definierades en atmosfär genom att införa ett partialtryck (pCO_2) för koldioxid i modellen. Atmosfären innehåller 380ppm koldioxid. För att PHREEQC ska förstå partialtrycket används $CO_2(g)$, logaritmen av partialtryck för pCO_2 , för att beskriva partialtrycket i modellen (ekv. 34).

$$CO_2(g) = \log \frac{380}{1000000} = -3,42 \text{ atm} \quad (34)$$

Data och modellerade resultat analyserades i Excel. All kod för PHREEQC-modellering kan ses i bilaga 1.

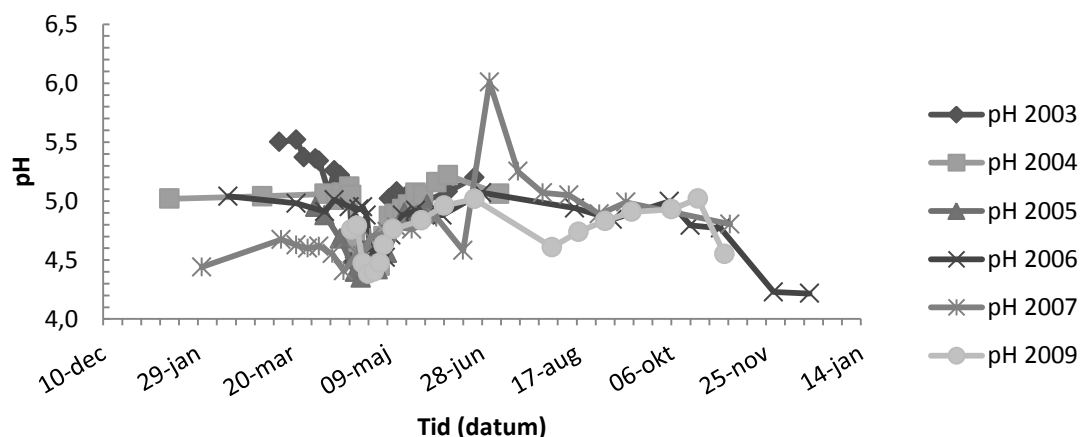
4 RESULTAT

4.1 ANALYS AV DATA

4.1.1 pH

pH i provpunkt 5 (fig. 6) och 6 (fig. 7) är relativt konstant över år och säsong.

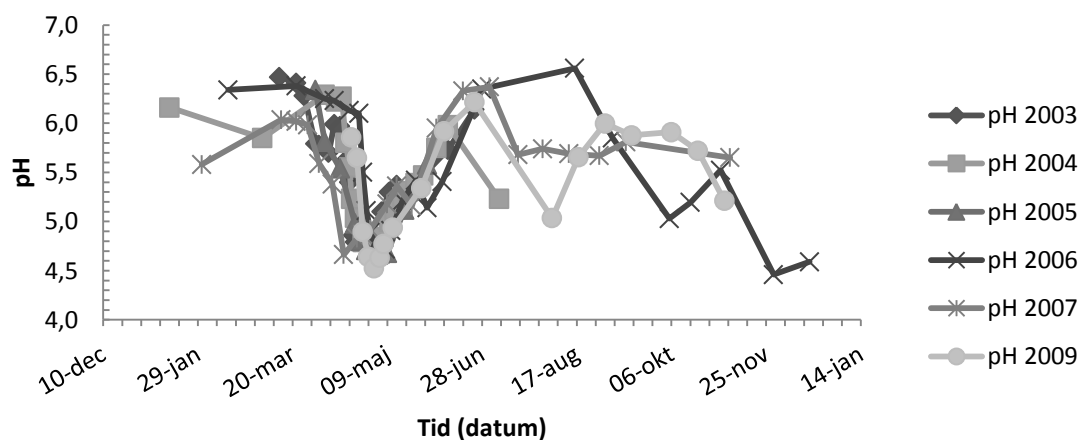
pH för provpunkt 5 (fig. 6) ligger pH i ett intervall mellan 4 och 5,5 om man bortser den avvikande pH-ökningen i juli 2007.



Figur 6 pH-data över alla år (2003-2009) provpunkt 5.

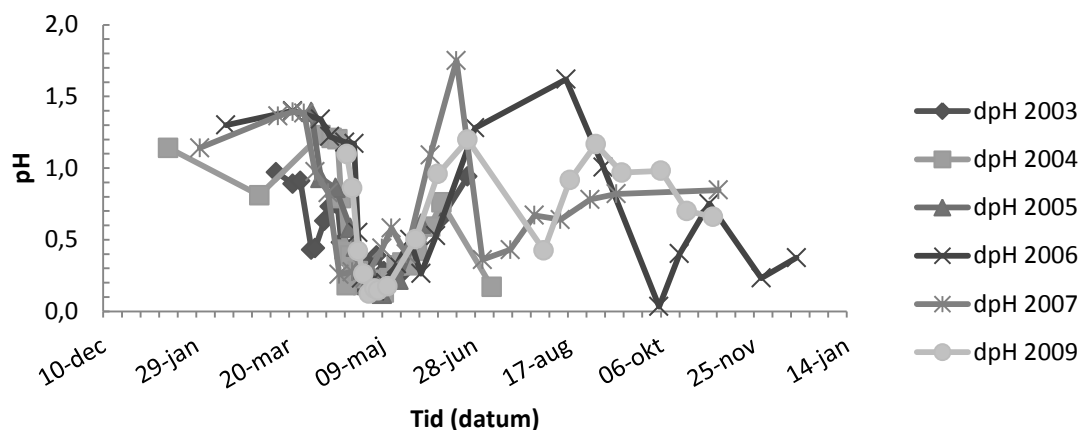
I provpunkt 6 (fig. 7) ligger pH något högre och varierar mellan 4,5 och 6,5. Intervallet för pH-variationen i provpunkt 6 är större än i provpunkt 5.

Man kan för båda provpunkterna, för alla år, se en sänkning av pH i samband med vårfloden.



Figur 7 pH-data över alla år (2003-2009) provpunkt 6.

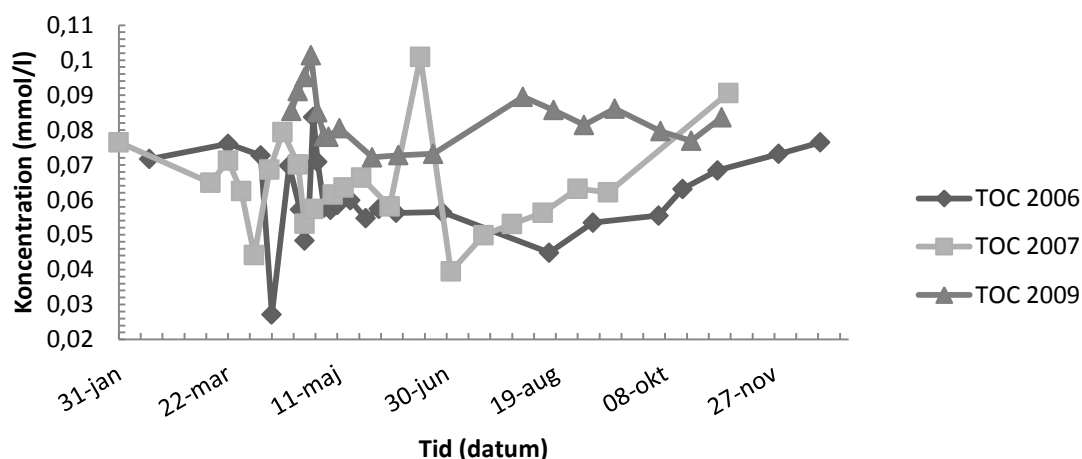
pH-förändringen mellan provpunkt 5 och 6 (fig. 8) visar att pH är högre i provpunkt 6 än 5 för alla år. I april-maj ser man att pH är förhållandevis lika för provpunkt 5 och 6.



Figur 8 pH-förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 över alla år (2003-2009)

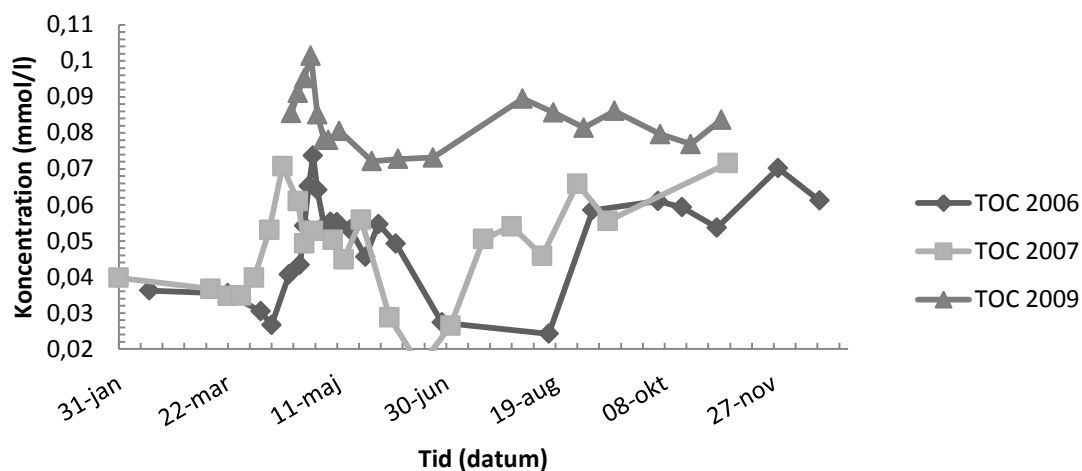
4.1.2 TOC

TOC-koncentrationen är relativt konstant över år och säsong för både provpunkt 5 (fig. 9) och provpunkt 6 (fig. 10). Man ser att de högsta TOC-koncentrationerna för provpunkt 5 finns under 2007 och 2009. År 2009 ligger koncentrationen något högre än övriga år. I april ser man att koncentrationerna sjunker för att öka igen i maj. Under höstmånaderna ökar TOC.



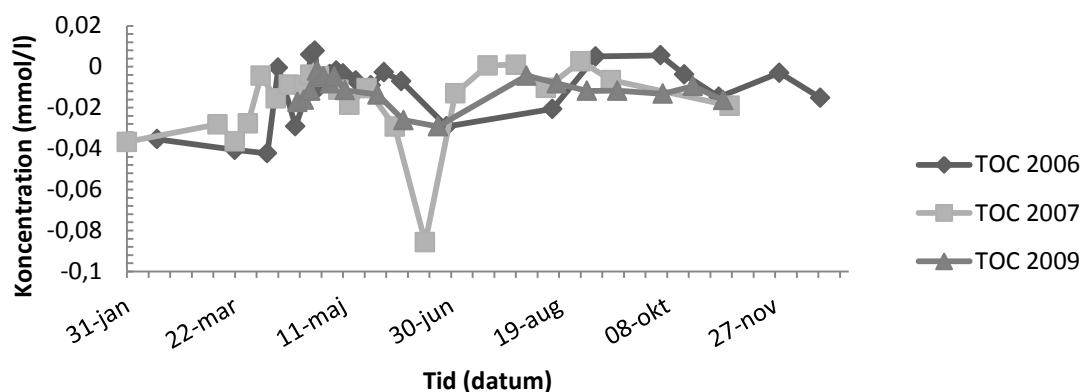
Figur 9 TOC-koncentration i provpunkt 5 för åren 2006-2009.

Även för provpunkt 6 (fig. 10) ligger TOC högt under 2009. Man ser en koncentrationsökning under april och en ökning under hösten.



Figur 10 TOC-koncentration i provpunkt 6 för åren 2006-2009.

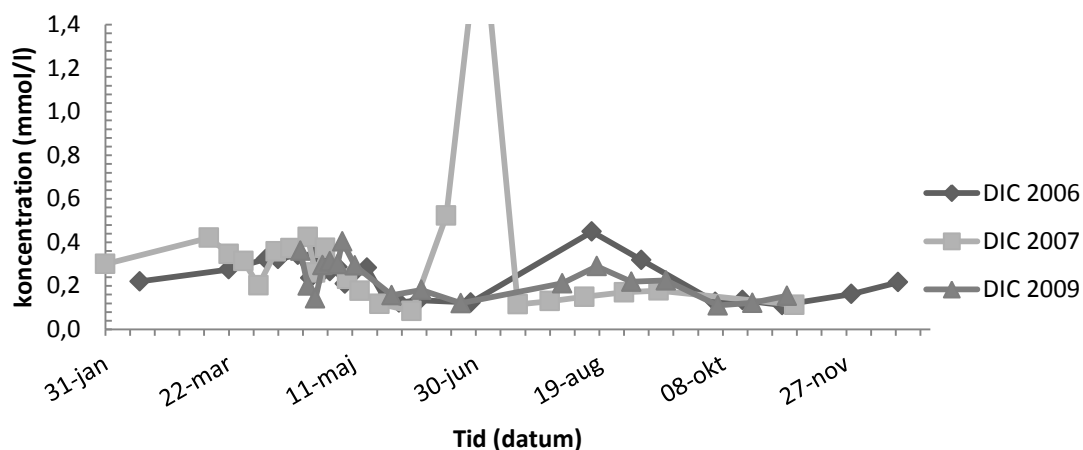
TOC-koncentration är som standard högre i provpunkt 5 än i provpunkt 6 vilket ses i figur 11. Under våren är koncentrationen i provpunkterna ganska lika liksom i juli. Under maj-juni 2007 ser man en markant negativ förändring.



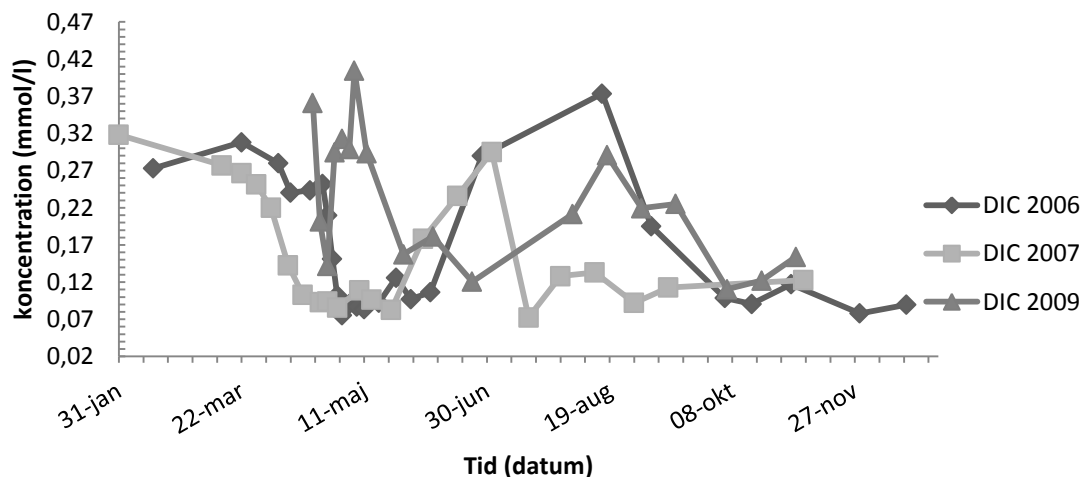
Figur 11 Förändring av TOC mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för åren 2006-2009.

4.1.3 DIC

Koncentrationen DIC ligger något högre i provpunkt 5 (fig. 12) än i provpunkt 6 (fig. 13). DIC i provpunkt 5 och 6 är relativt konstant över år och säsong. I juni 2007 ser man en avvikande DIC- koncentration på 1,8 mmol/l för provpunkt 5. Under våren är koncentrationsvariationen stor för provpunkt 5 medan provpunkt 6 visar en mindre variation.

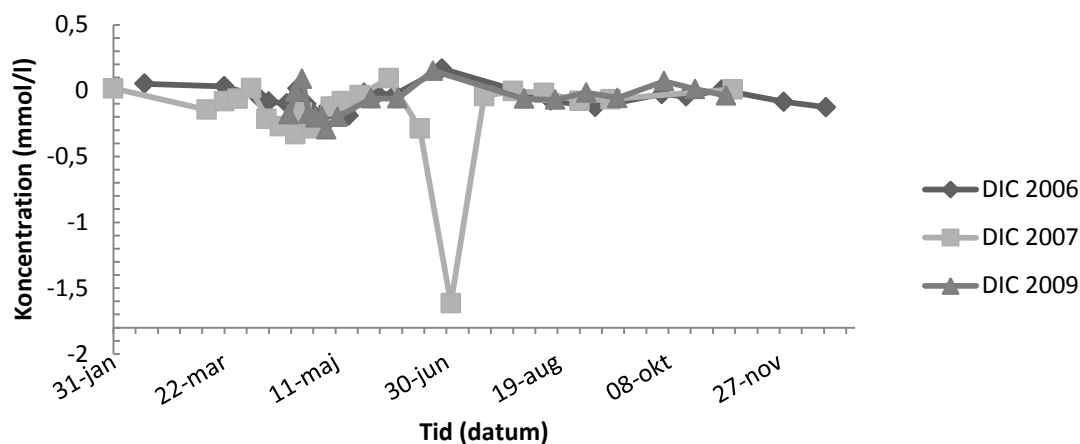


Figur 12 DIC-koncentration i provpunkt 5 under åren 2006-2009.



Figur 13 DIC-koncentration i provpunkt 6 under åren 2006-2009.

Förändringen av DIC mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 ses i figur 14. DIC är en minskning under april-maj förhållandevis konstant mellan provpunkterna. Under juni 2007 ser man en avvikande negativ förändring.

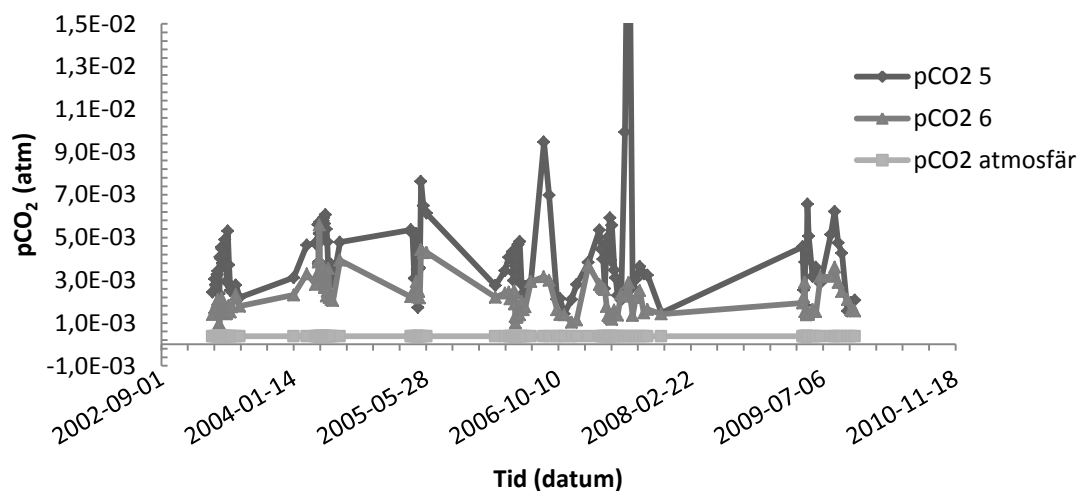


Figur 14 Förändring av DIC mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 över åren 2006-2009.

4.2 MODELLERING

4.2.1 $p\text{CO}_2$

Partialtrycket för koldioxid (fig. 15) i det slutna systemet visar högre värden i provpunkt 5 jämfört med provpunkt 6. Man kan konstatera att det slutna systemet vid jämvikt är övermättat på CO_2 då $p\text{CO}_2$ konstant ligger över atmosfärstryck. Då $p\text{CO}_2$ ligger högre i provpunkt 5 än i provpunkt 6 bör detta innebära att vi har en avgång av CO_2 mellan provpunkterna.

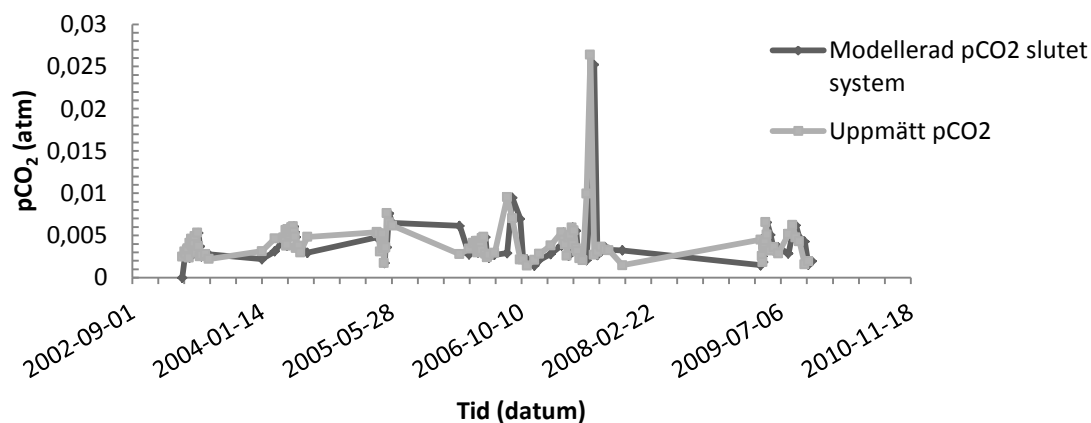


Figur 15 Partialtryck ($p\text{CO}_2$) för provpunkt 5 och 6 i slutet system jämfört med partialtryck för atmosfären, för alla år (2003-2009).

Modellerade $p\text{CO}_2$ -värden jämförs med uppmätta $p\text{CO}_2$ för att studera hur väl modellen beskriver mängden $p\text{CO}_2$.

För det slutna systemet i provpunkt 5 (fig. 16) och 6 (fig. 17) kan man se att de modellerade värdena följer de uppmätta värdena i stort men att det finns en del

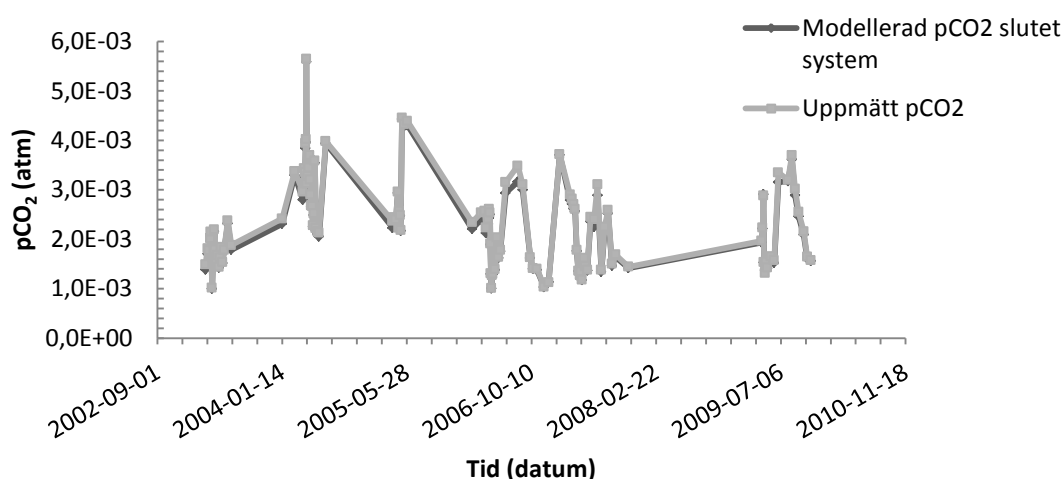
avvikelser. . Man kan se att $p\text{CO}_2$ -värdena i provpunkt 5 ligger förhållandevis lika för modellerade och uppmätta värden. I maj 2009 är det modellerade $p\text{CO}_2$ -värdena något högre än de uppmätta och i juli 2007 är de något lägre.



Figur 16 Modellerade $p\text{CO}_2$ -värden för slutet system och uppmätta $p\text{CO}_2$ -värden för provpunkt 5.

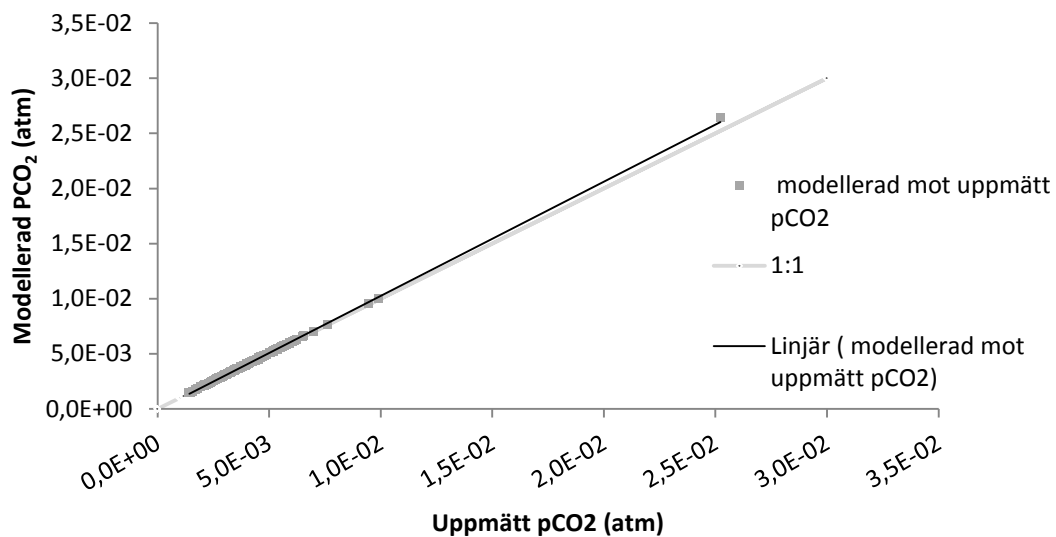
För provpunkt 6 är modellerad $p\text{CO}_2$ som trend något högre än uppmätt $p\text{CO}_2$ (fig. 17).

Man kan se att $p\text{CO}_2$ i medel är större i provpunkt 5 än i provpunkt 6 (fig. 16, 17). Modellerade $p\text{CO}_2$ -värden följer de uppmätta $p\text{CO}_2$ -värden bäst under vårfloden för båda provpunkterna.

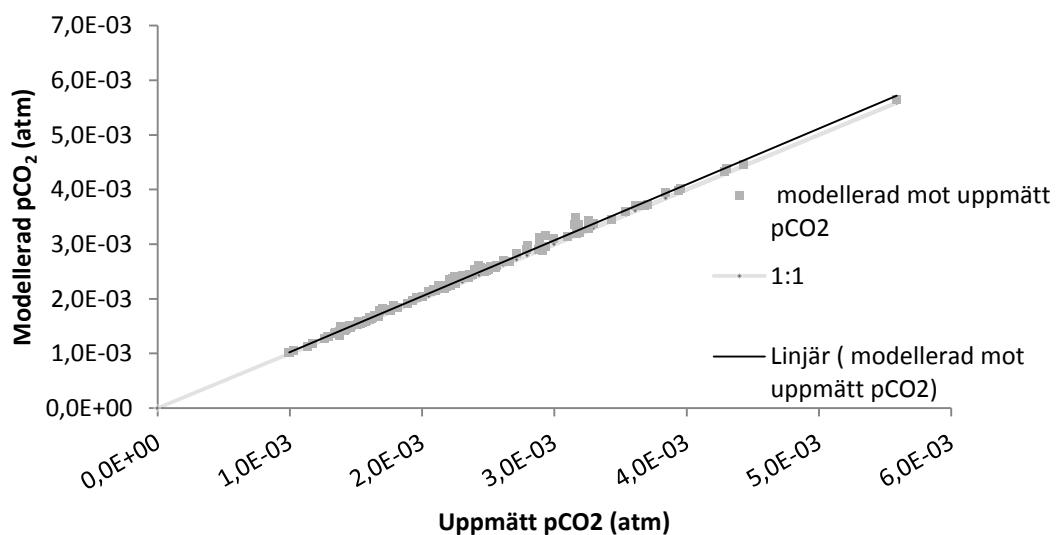


Figur 17 Modellerade $p\text{CO}_2$ -värden för slutet system och uppmätta $p\text{CO}_2$ -värden, för provpunkt 5.

I figur 18 och 19 jämförs uppmätta och modellerade $p\text{CO}_2$ -värden, där uppmätt $p\text{CO}_2$ visas på x-axeln och modellerad $p\text{CO}_2$ visas på y-axeln.

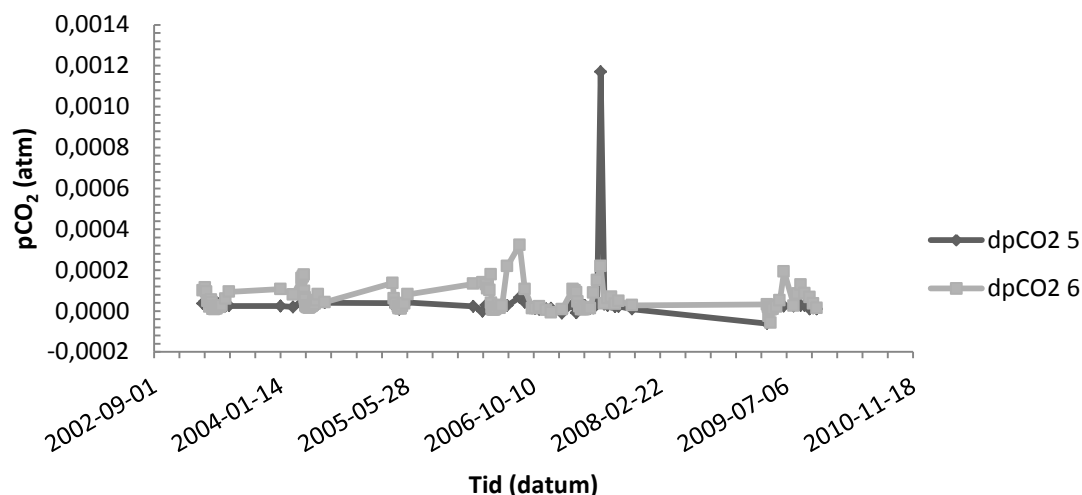


Figur 18 Jämförelse mellan modellerad och uppmätt $p\text{CO}_2$, för provpunkt 5.



Figur 19 Jämförelse mellan modellerad och uppmätt $p\text{CO}_2$, för provpunkt 6.

I figur 20 jämförs modellerad och uppmätt $p\text{CO}_2$. Man kan konstatera att PHREEQC-modellen avviker mer från uppmätta värden i provpunkt 6.

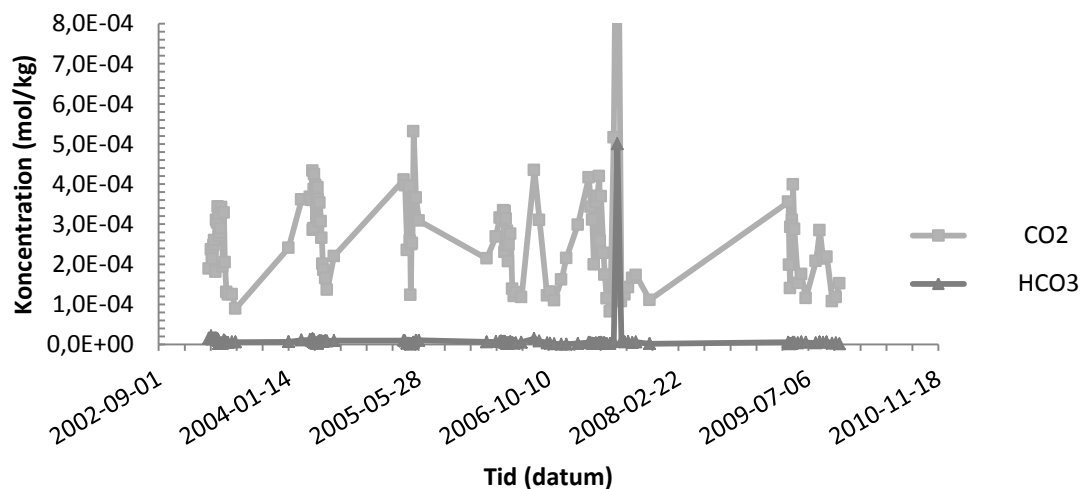


Figur 20 Skillnaden mellan modellerade och uppmätta $p\text{CO}_2$ värden, för 2003-2009 (modellerad $p\text{CO}_2$ - uppmätt $p\text{CO}_2$).

4.2.2 Kol

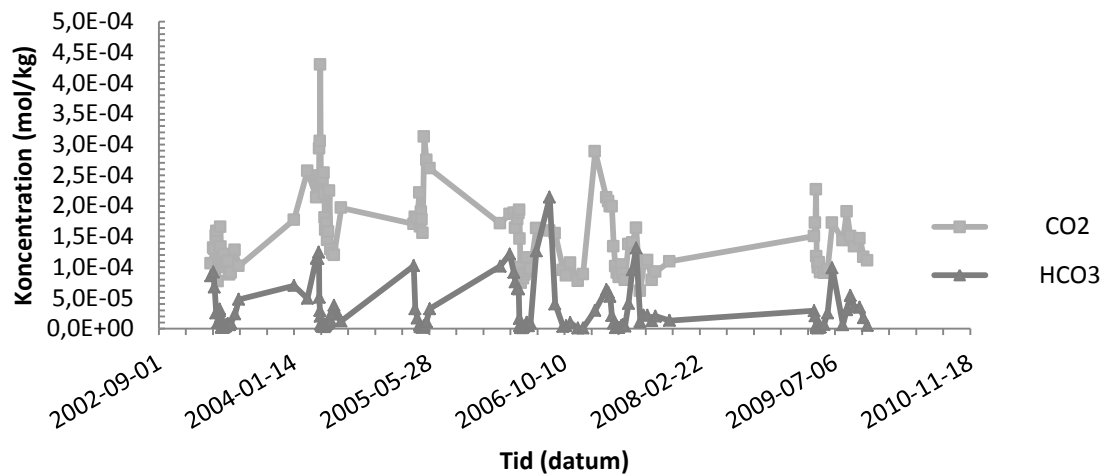
Modellering har gjorts i PHREEQC av öppna och slutna systemen och ett öppet system där pH för provpunkt 6 används i provpunkt 5. PHREEQC-kod ses i bilaga 1.

Koncentrationen CO_2 är efter jämvikt är högre i provpunkt 5 (fig. 21) än i provpunkt 6 (fig. 22).



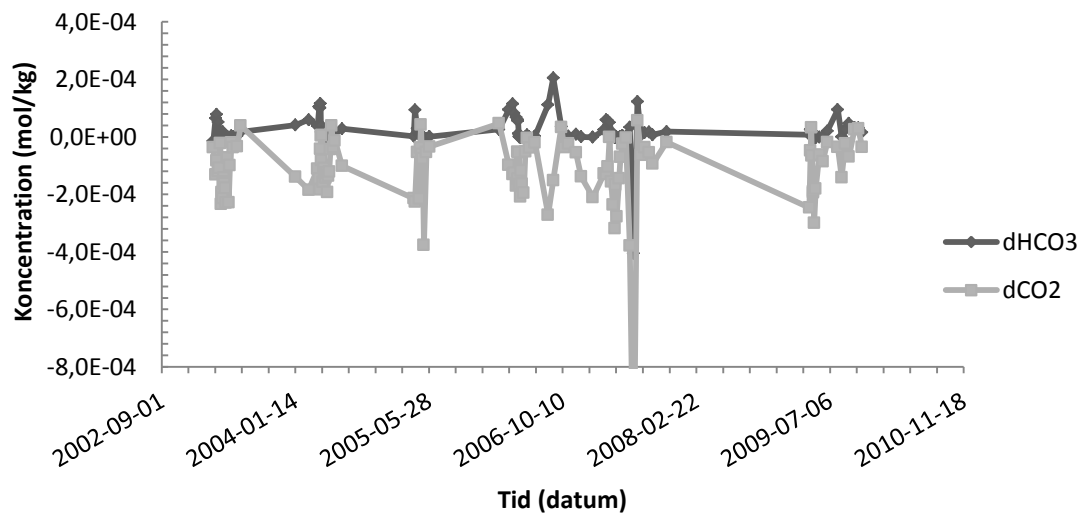
Figur 21 Koncentration HCO_3 och CO_2 för slutet system provpunkt 5, alla år (2003-2009).

För HCO_3 är koncentrationen högre i provpunkt 6 än i provpunkt 5. Koncentrationen HCO_3 i provpunkt 5 är låg i förhållande till CO_2 . För provpunkt 5 under 2007 kan man se en koncentrationstopp för både HCO_3 och CO_2 .



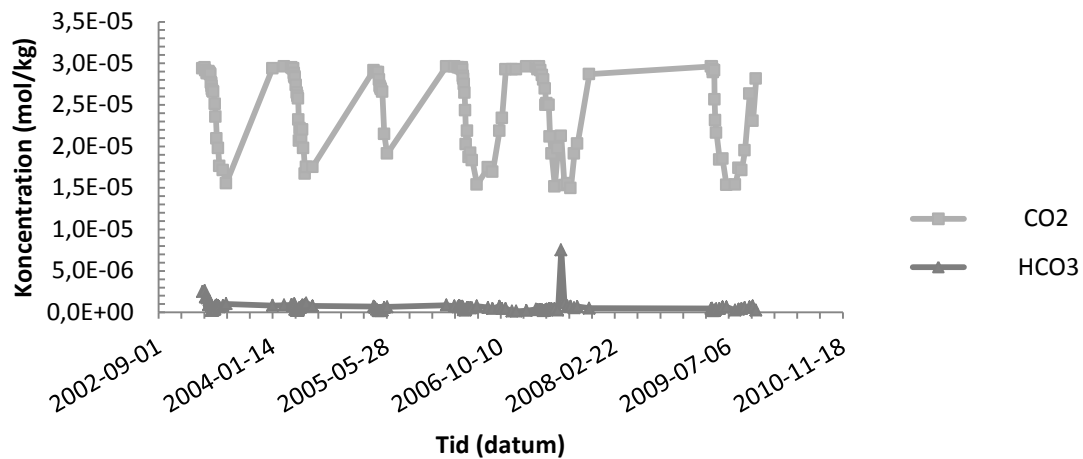
Figur 22 Koncentration HCO_3 och CO_2 för slutet system provpunkt 6, alla år (2003-2009).

Förändringen av CO_2 (fig. 23) visar att CO_2 är större i provpunkt 5 större delen av säsongen alla år. HCO_3 -förändringen är positiv och visar därför en högre koncentration i provpunkt 6 större del av säsongen över alla år.



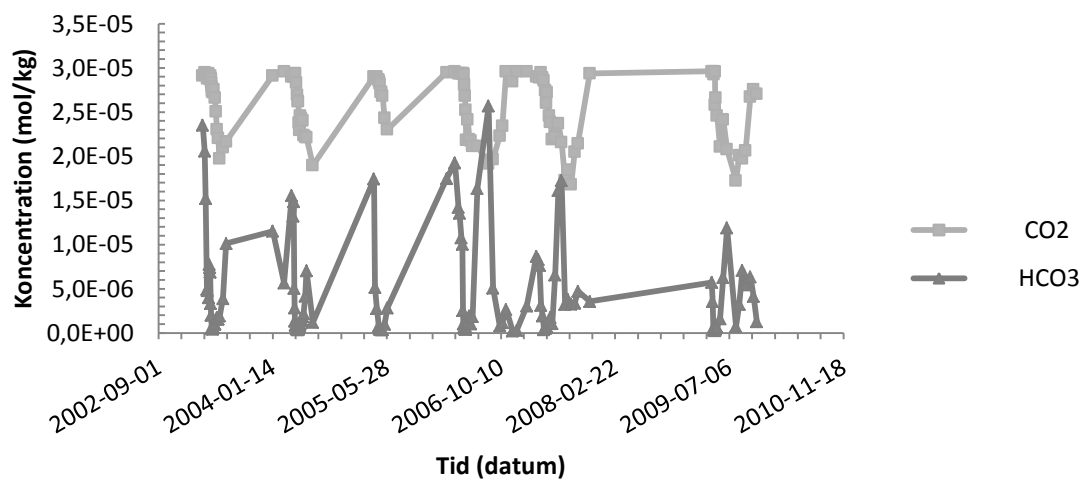
Figur 23 Förändringen för HCO_3 och CO_2 för slutet system mellan provpunkt 5 och provpunkt 6, alla år (2003-2009).

Man kan tydligt se att koncentrationen CO_2 i provpunkt 5 (fig. 24) och provpunkt 6 (fig. 25) ligger ganska lika. Under sommarmånaderna ser man dock att koncentrationen är högre i provpunkt 6. Mellan åren ligger CO_2 koncentrationen ganska lika. Man ser dock en större variation på HCO_3 som under vissa år har höga toppar.



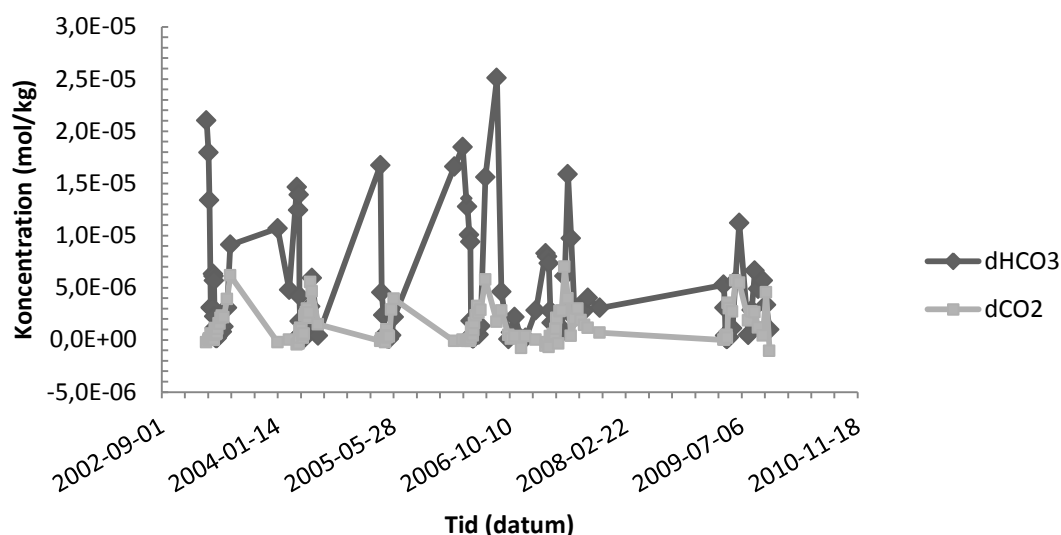
Figur 24 Koncentration HCO_3 och CO_2 för öppet system provpunkt 5, alla år (2003-2009).

Man ser att koncentrationen HCO_3 är högre i provpunkt 6 (fig. 25) jämfört med 5.



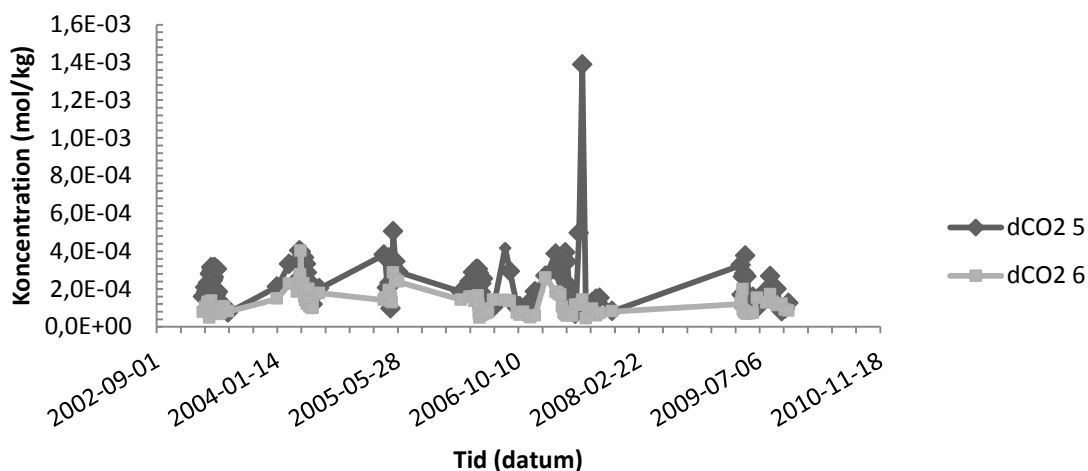
Figur 25 Koncentration HCO_3 och CO_2 för öppet system provpunkt 6, alla år (2003-2009).

Man för förändringen mellan provpunkt 5 och 6 (fig. 26) att både koncentrationen CO_2 och HCO_3 är högre i provpunkt 6.



Figur 26 Förändringen för HCO_3 och CO_2 för öppet system mellan provpunkt 5 och provpunkt 6, alla år (2003-2009).

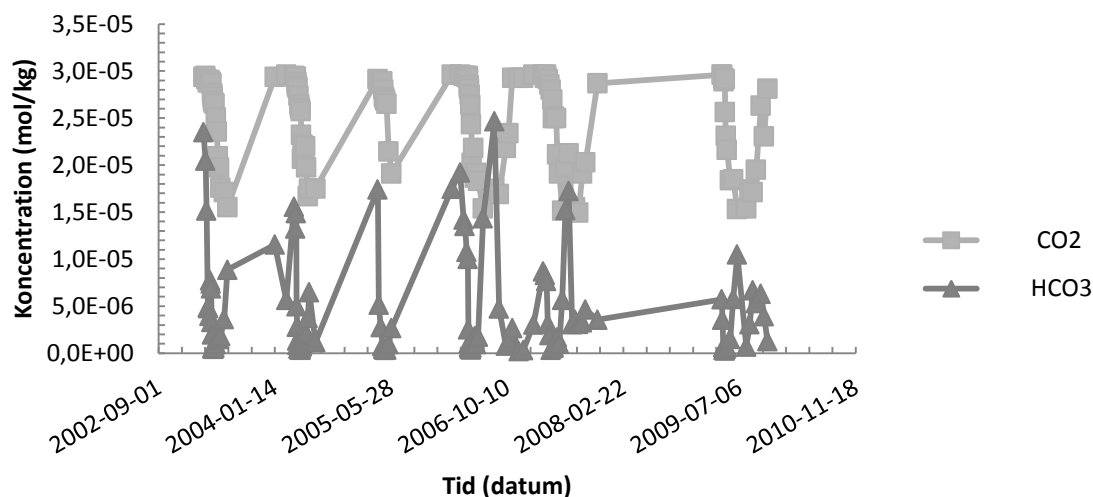
För att se avgången av CO_2 tydligare plottas skillnaden mellan det slutna och det öppna systemet för båda provpunkterna (fig. 27). Detta ger oss storleksordningen för hur mycket CO_2 som provpunkterna kan avge. Man kan se att kurvan för provpunkt 5 ligger högre än för provpunkt 6.



Figur 27 Koncentrationsskillnad mellan slutna och öppna systemet för provpunkt 5 och 6. Den visar storleksordningen för hur mycket CO_2 som avgår.

Modellering i PHREEQC gjordes även för det öppna systemet i provpunkt 5 med provpunkt 6 pH-värden. Man ser på koncentration HCO_3 och CO_2 (fig. 28) att mängden HCO_3 i lösningarna är relativt stor jämfört med det slutna systemet för provpunkt 5 (fig. 21), medan CO_2 och pCO_2 är lägre. Vid modellering med högre pH ser man en ökad koncentration HCO_3 , medan koncentrationen CO_2 stannande kvar på samma nivå. Att HCO_3 ökar vid ett högre pH är rimligt då jämvikten förskjuts från CO_2 och går tillbaka

till HCO_3^- . Att CO_2 -koncentrationen inte påverkas kan förklaras med att systemet redan är övermättat på CO_2 .



Figur 28 Koncentration HCO_3^- och CO_2 för provpunkt 5 med pH värden från provpunkt 6, alla år (2003-2009).

5 DISKUSSION

5.1 MODELLERING

Om man studerar resultaten för modellens pCO_2 -värden (avsnitt 4.2.1) kan man se att de modellerade värdena följer de uppmätta förhållandevis bra men det finns avvikelser. Avikelser från uppmätta värden är störst i provpunkt 6. Man ser att kurvorna för båda provpunkterna följer uppmätta värden bättre under vårflo den. Det skulle kunna förklaras med att vattensystemet under våren inte påverkas lika mycket av vittring som under övriga delar av året. Modellen kan inte hantera berggrunden och mineral kopplade till vittringsprodukter på ett verklighetstroget sätt. Det är dock möjligt att utveckla modellen för att få en bättre beskrivning av hur vittringsprocesserna i systemet ser ut. Man skulle genom analys av data och modellering med hjälp av "mix" i PHREEQC kunna bygga upp en ny lösning som vid reaktion med provpunkt 5 ger oss provpunkt 6.

pH är lägre i provpunkt 5 och man ser även en pH-sänkning under vårflo den för båda provpunkterna. Modellen följer samma mönster vilket är en indikation på att höga pH-värden på något sätt påverkar modelleringen.

Avvikelse rna kan även bero på att järn och aluminium bortsetts från vid laddningsbalans. Dessa påverkar aluminiumjämvikten men även de förhållanden för mineralet gipsite och järnhydroxid som modellen använder. För att balansera modellen har istället litium och brom använts som är två joner som är som naturligt finns i låg koncentration och har en liten påverkan på ytvattensystemet.

Då det finns tillgång till mycket data för Krycklan är det möjligt att utveckla modellen vidare. Det finns tillgång till bland annat flödesdata och isotopdata vilket gör det möjligt att skapa en modell som tar hänsyn till en mycket större del av det akvatiska systemet i avrinningsområdet. Vid en vidareutveckling av modellen med hjälp av flödesdata och massbalansmodellering skulle det vara möjligt att uppskatta storleken på nettoavgången av CO_2 till atmosfären. Man skulle även kunna utveckla modellen vidare med isotopdata för att skapa en mer tydlig bild av hur kol rör sig i marken. Isotoperna gör det möjligt att spåra kolet så att man kan se var det kol som finns i ytvattensystemet kommer från.

5.2 KOL

Vid modellering har ett öppet och ett slutet system använts. Det som skiljer dem är att det öppna systemet har en atmosfär. När det öppna systemets används som modell innebär det att man skapar jämvikt mellan ytvattnet och atmosfären. Att jämvikt skulle uppstå naturligt är inte troligt då ytvattnet rör sig genom området relativt snabbt samt att den kemiska sammansättningen är föränderlig. Detta betyder att ett öppet system beskriver ytvattensystemet som studeras på ett otillfredsställande sätt. I det slutna systemet, i vilket det inte finns någon kontakt med atmosfären, avgår inte någon CO_2 till atmosfären per definition. Istället byggs ett partialtryck upp till en nivå som överstiger atmosfärstryck och övermättnad uppstår i förhållande till atmosfären. Denna modell är trots att den inte har någon atmosfär mer rättvis i sin beskrivning av förhållandena i sträckningen mellan punkt 5 och 6. Vidare ligger provpunkterna som studeras högt upp i avrinningsområdet där det finns stora mängder kol vilket bidrar till att ytvattensystemet aldrig når jämvikt i och med tillförsel av kol. Modellering i det slutna systemet är därför det som visar den mest riktiga bilden av ytvattensystemet i studerade provpunkter.

Som beskrivits tidigare har det slutna systemet högre $p\text{CO}_2$ än atmosfärens $p\text{CO}_2$ för båda provpunkterna (fig. 15). Detta innebär att vattnet är övermättat på CO_2 och att det, givet att atmosfären läggs till i systemet, sker en nettoavgång av CO_2 till atmosfären. Det är skillnaden i partialtryck, gradienten mellan atmosfären och vattnet, som driver avgången. Man kan även se detta i fig. 25.

När det öppna systemet studeras ser man att koncentrationen CO_2 är högre nedåt i systemet. Detta kan förklaras med att partialtrycket för koldioxid antas vara konstant samtidigt som temperaturen är lägre i provpunkt 6 än i 5. Den lägre temperaturen gör att en högre koncentration CO_2 behövs för att upprätthålla samma partialtryck. Lösligheten för CO_2 ökar vid lägre temperatur.

Koncentrationsskillnaden (fig. 25) mellan det öppna och slutna systemet är positiv för båda provpunkterna. Detta visar storleksordningen för möjlig avgång av CO_2 i båda provpunkterna. För provpunkt 5 är storleksordningen nästan det dubbla mot den i provpunkt 6. Detta är en indikation på att det avgår CO_2 nedströms i ytvattensystemet.

Det indikerar även att koldioxidavgången är betydligt större i provpunkt 5 än i provpunkt 6.

Butman m. fl. (2011) har vid studie av mindre vattendrag i boreal mark kunnat konstatera att det främst är från första och andra ordningens vattendrag som stora mängder koldioxid avges. För Krycklans avrinningsområde har Wallin m. fl. (2010) konstaterat att det sker en avgång av koldioxid från de mindre vattendragen. Detta ger en väl grundad anledning till att denna studie bör visa en avgång.

När man studerar resultaten av modelleringen för det slutna systemet (fig. 21) ser man att DIC-koncentrationen minskar nedströms. Detta innebär en nettoavgång av DIC från vattnet mellan punkterna, trots att DIC sannolikt tillförs till vattnet från marken mellan punkterna. Detta är en tydlig indikation på att det sker en avgång av DIC i form av CO_2 . Provpunkt 5 ligger i utloppet av en sjö där det finns god tillgång på TOC som bryts ner till DIC. Vid provpunkt 6 som ligger 1,4 km nedströms från punkt 5 är den uppmätta mängden DIC lägre. Även detta indikerar att det bör ske en avgång av CO_2 mellan provpunkterna. Om man studerar det slutna systemet kan man konstatera att det har en stor koncentration CO_2 och ett högt pCO_2 vilket tyder på samma förhållanden som Wallin m. fl. (2010) har visat; det finns ett tydligt samband mellan mängd DIC och koldioxid i Krycklans ytvatten.

I plottar av uppmätt data kan man tydligt se att TOC-koncentrationen är högre i provpunkt 5 än i provpunkt 6. Det är rimligt att anta att den goda tillgången på både TOC och DIC beror på att provpunkt 5 ligger i utloppet av en sjö där den biologiska aktiviteten är stor och det finns god tillgång på biologiskt material. Fördelningen av myrmark är procentuellt större för provpunkt 6 som har vattentillförsel från närliggande mark. Detta tillsammans med tillförseln av TOC och DIC från provpunkt 5 förklarar de relativt höga koncentrationerna av både TOC och DIC i provpunkt 6.

Under juni-juli 2007 kan man se stora variationer i CO_2 men även för andra ämnen i ytvattensystemet. Detta kan förklaras med en lägre vattentemperatur. CO_2 i det slutna systemet ökar under denna period. Detta kan förklaras med att lösligheten av CO_2 ökar vid lägre vattentemperatur. Under perioden är pH-värden låga nedåt i systemet vilket skjuter kolsyrajämvikten mot mer CO_2 . Man ser även stora koncentrationstoppar för både TOC och DIC under samma period. Man kan se att lufttemperaturen har varit förhållandevis låg under denna period och nederbörden har varit ganska liten. Den låga lufttemperaturen är sannolikt förklaringen till temperatursänkningen i vattnet.

6 SLUTSATS

I detta arbete har mindre vattendrag i Krycklans avrinningsområde studerats. Målet har varit att skapa en modell i PHREEQC för att studera hur kol rör sig i en sträckning av ett av vattendragen i Krycklan. Löst icke organiskt kol har varit i fokus med målet att kunna avgöra det finns en nettoavgång av CO_2 till atmosfären.

Analys av modellen visade att värden för partialtrycket för koldioxid ($p\text{CO}_2$) i modellen följer $p\text{CO}_2$ -värden från tidigare studier förhållandevis bra. Avvikelserna var störst för en av provpunkterna (provpunkt 6). De modellerade $p\text{CO}_2$ -värdena följde de uppmätta $p\text{CO}_2$ -värdena bäst under vårflo den.

Man ser en tendens att både DIC och CO_2 minskar mellan provpunkterna nedströms. Samtidigt är det rimligt att tro att DIC tillkommer mellan provpunkterna eftersom det boreala markområdet innehåller mycket kol. Hur stor mängd DIC som tillkommer har inte uppskattats i denna studie. Dock kan slutsatsen dras att minskningen i koncentrationen av DIC och CO_2 mellan provpunkterna nedströms i kombination med en trolig tillförsel av DIC mellan provpunkterna är en tydlig indikation på en nettoavgång av CO_2 till atmosfären.

Sammanfattningsvis har modellen och analys av data visat tydliga indikationer på en avgång av CO_2 från den aktuella sträckningen av vattendragen i Krycklan.

7 REFERENSER

- Buffam I., Laudon H., Temnerud J., Mörtz C-M. & Bishop K., 2007. Landscape-scale variability of acid dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *Journal of geophysical research*, vol. 112, G01022, doi: 10.1029/2006JG000218, 2007.
- Butman, D. & Raymond, P. 2011. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nature Geoscience*, 4, 839-842.
- Chapin III FS, Zavaleta ES, Eviner VT, Naylor RL, Vitousek PM, Reynolds HL, Hooper DU, Lavorel S, Sala OE, Hobbie SE, Mack MC, Diaz S, 2000. Consequences of changing biodiversity. *Nature* 405: 234-242
- Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte, C. M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J. J. och Melack, J. 2007. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10 (1): 171–184.
- Downing, J. A., Prairie, Y. T., Cole, J. J., Duarte, C. M., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., McDowell, W. H., Kortelainen, P., Caraco, N. F., Melack, J. M. och Middelburg, J. J. 2006. 17 The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnology and oceanography* 51 (1): 2388–2397.
- Drever, J.I., 1997 *The Geochemistry of Natural Waters*. 3rd Ed., Upper Saddle River (Prentice Hall).
- Horton, R. E., 1945, Erosional development of streams and their drainage basins: hydro-physical approach to quantitative morphology, *Geological Society of America Bulletin* 56 (3): 275–370
- Köhler S. J., Buffam I., Laudon H., & Bishop K. H. 2008. Climate's control of intraannual and interannual variability of total organic carbon concentration and flux in two contrasting boreal landscape elements. *Journal of Geophysical Research*, vol. 113, G03012, doi:10.1029/2007JG0006029.
- Lyon, S. W., Grabs, T., Laudon, H., Bishop, K. H., and Seibert, J. 2010. Variability of groundwater levels and total organic carbon in the riparian zone of a boreal catchment *J. Geophys. Res.*, 116, G01020, doi:10.1029/2010JG001452, 2011.
- Petersson G., 2008. *Chalmers tekniska högskola*, Kemisk Miljövetenskap 6:e upplagan 2006 [online] Tillgänglig via: <<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/72639.pdf>>[Använd 20 Maj 2015].
- Pidwirny, M., 2006. "The Carbon Cycle". *Fundamentals of Physical Geography*, 2nd Edition.
- Raymond, P. A., J. Hartmann, R. Lauerwald, S. Sobek, C. McDonald, M. Hoover, D. Butman, R. Striegl, E. Mayorga, C. Humborg, P. Kortelainen, H. Durr, M. Meybeck, P.

Ciais, and P. Guth (2013), Global carbon dioxide emissions from inland waters, *Nature*, 503(7476), 355-359, doi:10.1038/nature12760

Riebeek H., 2011. *NASA Earthobservatory* [online] Tillgänglig via: <
<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/>> [Använd 25 Maj 2015].

SLU, Institutionen för mark och miljö, 2007. *Markkemi-markinfo* [online] Tillgänglig via: < <http://www-markinfo.slu.se/sve/kem/markkem.html>> [Använd 5 Maj 2015].

SMHI, 2014. *SMHI* [online] Tillgänglig via: <
<http://www.smhi.se/forskning/forskningsnyheter/koldioxidhalten-okar-snabbare-i-atmosfaren-1.77799>> [Använd 25 Maj 2015].

Stumm, W.,Morgan, J. J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Water* 3rd ed., New York, John Wiley and Sons Inc.

Strahler, A. N., 1952, Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topology, *Geological Society of America Bulletin* **63** (11): 1117–1142

Strandman, F, Eklund, O. 2010. *Kompendium i bergartskänedom*. Institutionen för geologi och mineralogi, Åbo Akademi. Finland. 38-40.

Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R.G., Ballatore, T. J., Dillon, P., Finlay, K., Fortina, K., Knoll, L. B., Kortelainen, P. L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D. M., McCallister S. L., McKnight, D. M., Melack, J. M., Overholt, E., Porter, J. A., Prairie, Y., Renwick, W. H., Roland, F., Sherman, B. S., Schindler, D. W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M. J., Verschoor, A. M., von Wachenfeldt, E. och Weyhenmeyer, G. A. 2009. Lake and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and oceanography* 54 (6): 2298–2314.

Wallin, M., Buffram, I., Oquist, M., Laudon, H. & Bishop, K. 2010. Temporal and spatial variability of dissolved inorganic carbon in a boreal stream network: Concentrations and downstream fluxes. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 115.

Wallin, M., Grabs, T., Buffam, I., Laudon, H., Ågren, A. et al. 2013. Evasion of CO₂ from streams: The dominant component of the carbon export through the aquatic conduit in a boreal landscape. *Global Change Biology*, 19(3): 785-797

BILAGA A KOD PHREEQC

Kod för balansering av laddningsbalans

Title test excelinput

SOLUTION_MASTER_SPECIES

#element_name	master_species	alk	gfw_formula	element_gfw
Driscoll	DriscollH3	0	1089.06	1089.06

SOLUTION_SPECIES

definition of triprotic acids

DriscollH3 = DriscollH3

log_k 0

delta_h 0 kcal

Driscoll m. fl. 1994

10 mg/l equals 0.0000458 moles 4.58 umol charge per g

DriscollH3 = DriscollH2- + H+

log_k -3.04

was -2.64

Driscoll m. fl. 1994

DriscollH2- = DriscollH-2 + H+

log_k -4.51

was -5.66

Driscoll m. fl. 1994

DriscollH-2 = Driscoll-3 + H+

log_k -6.46

was -5.94

Driscoll m. fl. 1994

Al+3 + Driscoll-3 = AlDriscoll

log_k 7.9

was 8.38 fitted to 7.9 in MAGIC 9.6

Driscoll m. fl. 1994

Al+3 + Driscoll-3 + H+ = AlHDriscoll+

log_k 12.6

was 13.1 fitted to 12.6 in MAGIC 4.9

Driscoll m. fl. 1994

SELECTED_OUTPUT

-user_punch true

SELECTED_OUTPUT

-file C:\Users\Alina\Desktop\output\output.csv

-temperature true

-charge_balance true

-percent_error true

USER_PUNCH

-headings SC ANC CBALK CO2 HCO3 CO3-3 pCO2 H+ RCOO- Br Li CO2 # column
headings in the file

-start # start of BASIC lines

10 punch SC

20 punch (TOT("Ca")*2 + 2*TOT("Mg")+ TOT("Na")+ TOT("K")- 2*TOT("S(6)")-
TOT("Cl") - TOT("F") - TOT("N(+5)"))*10^6

30 punch (TOT("Driscoll")/0.0000458*0.000006 + ALK)*10^6

40 punch mol("CO2")

50 punch mol("HCO3-")

60 punch mol("CO3-3")

70 punch si("CO2(g)")

80 punch mol("H+")

90 punch (3*mol("Driscoll-3")+2*mol("DriscollH-2")+mol("DriscollH2-"))

100 punch TOT("Br")

110 punch TOT("Li")

120 punch mol("CO2")

#summa av laddningen från de organiska syrorna - det vi kallar RCOO-

-end # end of BASIC lines

SOLUTION 124

units mmol/L

pH 6.47

temp 0.4

C(+4) 0.19231

Ca 0.065264

Mg 0.037388

Na 0.076142

K 0.01638

Li 0

S(+6) 0.05105913395

Cl 0.02174327221

Br 0.00748882

F 0.004558366

Driscoll 0.0261267333322

end

SOLUTION 125

units mmol/L

pH 6.41

temp 0.1

C(+4) 0.22415

Ca 0.0715635

Mg 0.0412555

Na 0.081101

K 0.018065

Li 0

S(+6) 0.05995187885

Cl 0.02397858956

Br 0.043033

F 0.004920373

Driscoll 0.0211752

End

OSV.

Kod för beräkning av öppna och slutna system

```
TITLE calculating pCO2 in equilibrium with a triprotic organic acid model
# simulating an equilibrated solution in contact with DOC soil_gibbsite and given
pCO2
phases
Gibbsite
    Al(OH)3 + 3 H+ = Al+3 + 3 H2O
    log_k 8.77
    delta_h -22.800 kcal
Fe(OH)3(a)
    Fe(OH)3 + 3 H+ = Fe+3 + 3 H2O
    log_k 4.891
SOLUTION_MASTER_SPECIES
#element_name master_species alk gfw_formula element_gfw
Driscoll DriscollH3 0 1089.06 1089.06
SOLUTION_SPECIES
DriscollH3 = DriscollH3
    log_k 0
    delta_h 0 kcal
# Driscoll m. fl. 1994
# 10 mg/l equals 0.0000458 moles 4.58 umol charge per g
DriscollH3 = DriscollH2- + H+
    log_k -3.04
    # was -2.64
# Driscoll m. fl. 1994
DriscollH2- = DriscollH-2 + H+
    log_k -4.51
    # was -5.66
# Driscoll m. fl. 1994
DriscollH-2 = Driscoll-3 + H+
    log_k -6.46
    # was -5.94
# Driscoll m. fl. 1994
Al+3 + Driscoll-3 = AlDriscoll
    log_k 7.9
    # was 8.38 fitted to 7.9 in MAGIC 9.6
# Driscoll m. fl. 1994
Al+3 + Driscoll-3 + H+ = AlHDriscoll+
    log_k 12.6
    # was 13.1 fitted to 12.6 in MAGIC 4.9
# Driscoll m. fl. 1994
SELECTED_OUTPUT
-user_punch true
```

SELECTED_OUTPUT

```
-file C:\Users\Alina\Desktop\output\output2.csv
#-file C:\Users\Alina\Desktop\Exjobb\NYA FILER\AlinaC.txt # file name
# this path must be adjusted depending on where you want to have the results
-temperature true
-charge_balance true
-percent_error true
```

USER_PUNCH

```
-headings SC ANC CBALK CO2 HCO3 CO3-3 pCO2 H+ RCOO- #
column headings in the file
-start # start of BASIC lines
10 punch SC
20 punch (TOT("Ca")*2 + 2*TOT("Mg")+ TOT("Na")+ TOT("K")- 2*TOT("S(6)")-
TOT("Cl") - TOT("F") - TOT("N(+5)))*10^6
30 punch (TOT("Driscoll")/0.0000458*0.000006 + ALK)*10^6
40 punch mol("CO2")
50 punch mol("HCO3-")
60 punch mol("CO3-3")
70 punch si("CO2(g)")
80 punch mol("H+")
90 punch (3*mol("Driscoll-3")+2*mol("DriscollH-2")+mol("DriscollH2-"))
#summa av laddningen från de organiska syrorna - det vi kallar RCOO-
-end # end of BASIC lines
```

SOLUTION_S

```
-units mmol/L
pe 12
```

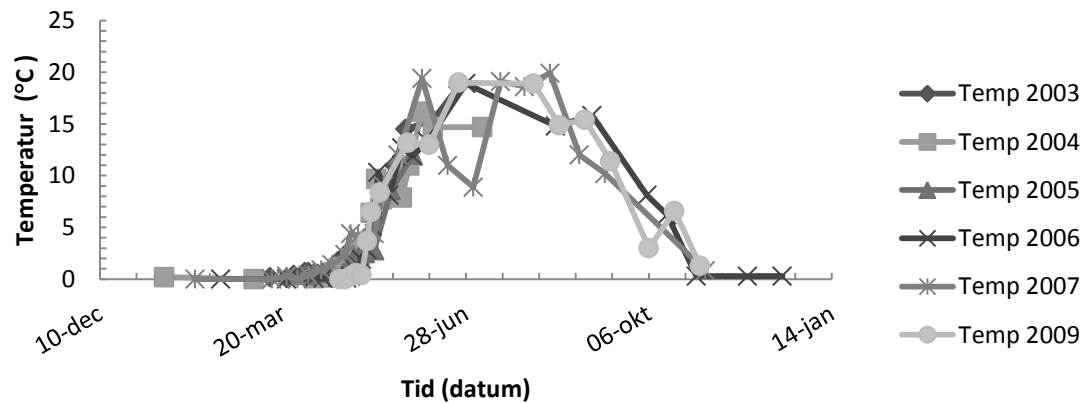
pH	temp Li Driscoll	C S(+6)	Ca Cl	Mg Br	Na F	K
		CO2(g) -3.42				
6.47000	0.20000	0.20493	0.03227	0.01558	0.04131	
	0.00757	0.021	0.01491	0.01762	5.39E-06	
	0.00202	0.051				
6.41000	0.10000	0.25822	0.03175	0.01565	0.03980	
	0.00594	0.021	0.01581	0.01914	4.57E-06	
	0.00191	0.046				
6.28000	0.40000	0.22738	0.03286	0.01647	0.04226	
	0.00606	0.025	0.01770	0.02029	5.97E-06	
	0.00208	0.053				
5.79000	0.70000	0.26353	0.03164	0.01595	0.04124	
	0.00607	0.026	0.01677	0.02308	5.57E-06	
	0.00201	0.050				
5.78000	0.70000	0.27548	0.03168	0.01583	0.03902	
	0.00582	0.024	0.01718	0.02021	5.80E-06	
	0.00185	0.050				

5.70000	0.50000	0.18710	0.03241	0.01585	0.04229
	0.00646	0.000	0.01604	0.02057	3.70E-03
	0.00209	0.051			
5.99000	0.60000	0.32606	0.03167	0.01585	0.04061
	0.00598	0.028	0.01585	0.02053	6.36E-06
	0.00196	0.054			
5.97000	0.70000	0.31774	0.03196	0.01606	0.04051
	0.00617	0.020	0.01622	0.02084	5.85E-06
	0.00196	0.053			
5.94000	0.80000	0.32101	0.03054	0.01549	0.03962
	0.00593	0.026	0.01601	0.02188	6.66E-06
	0.00189	0.053			
5.62000	0.80000	0.35709	0.03133	0.01607	0.04092
	0.00616	0.024	0.01640	0.02105	6.50E-06
	0.00199	0.056			
5.40000	1.70000	0.33505	0.03051	0.01562	0.03816
	0.00593	0.027	0.01608	0.02034	6.67E-06
	0.00179	0.059			
4.86000	1.80000	0.27798	0.02683	0.01482	0.03874
	0.00628	0.017	0.01634	0.01776	7.18E-06
	0.00183	0.081			
4.79000	2.10000	0.27225	0.02383	0.01341	0.03589
	0.00607	0.010	0.01663	0.01781	4.56E-06
	0.00162	0.068			

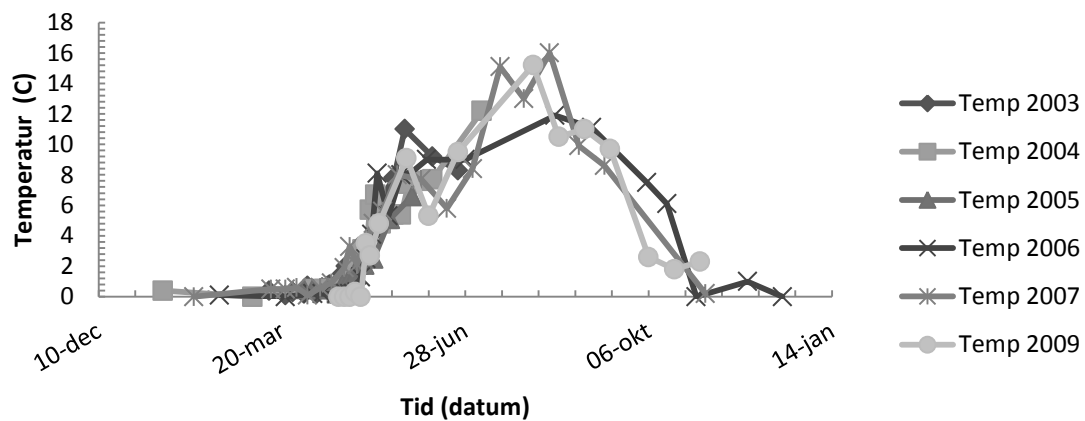
missing values will be set to default values
end

BILAGA B GRAFER

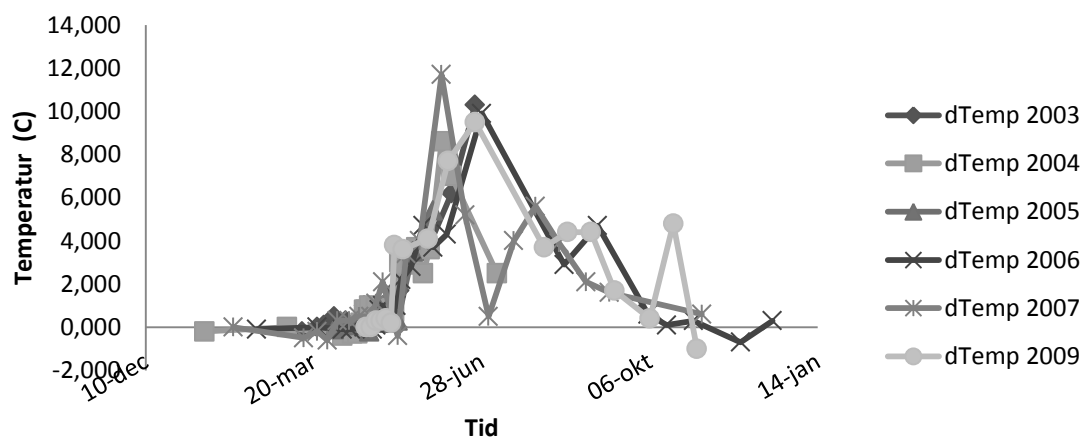
Temperatur



Figur A1 Temperaturdata över alla år (2003-2009) provpunkt 5.

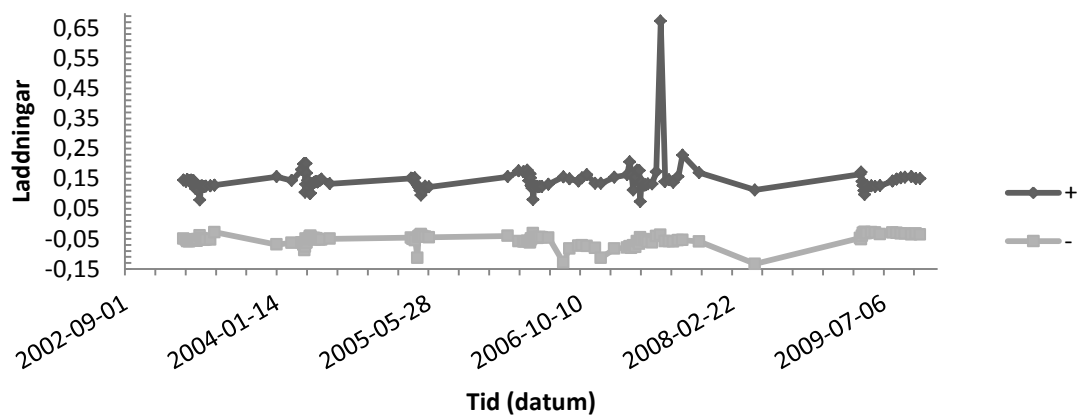


Figur B2 Temperaturdata över alla år (2003-2009) provpunkt 6.

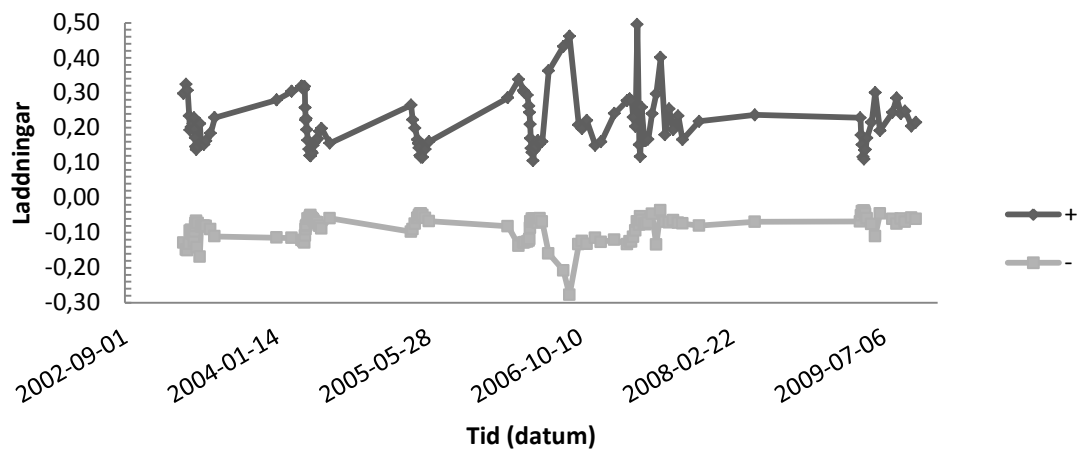


Figur B3 Temperaturförändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 över alla år (2003-2009).

Laddningsbalans innan balansering

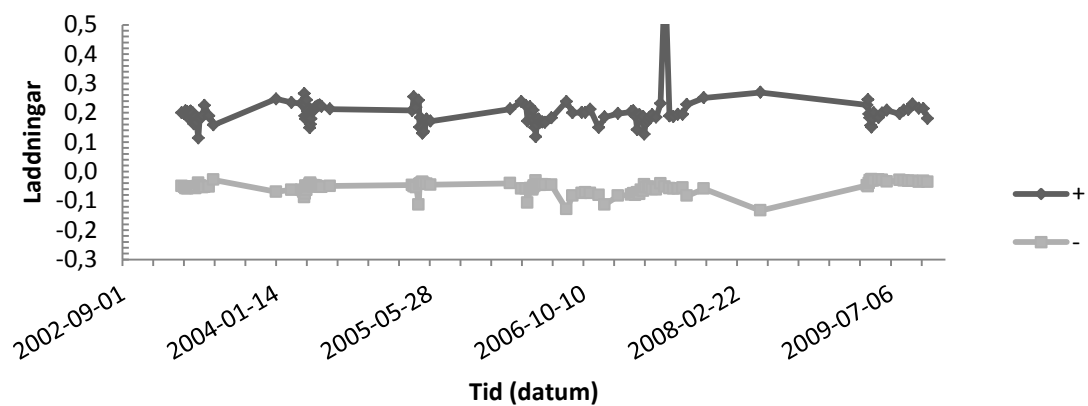


Figur B4 Laddningsbalans, + och – laddningar innan balansering, provpunkt 5 över alla år (2003-2009).

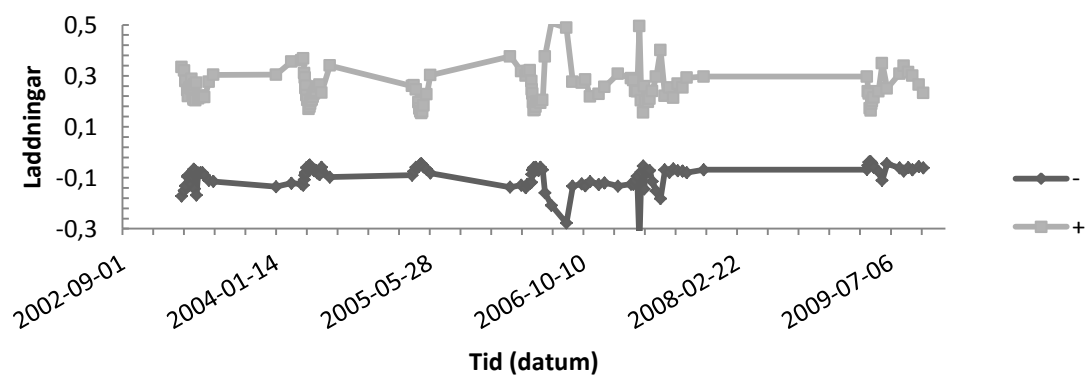


Figur B5 Laddningsbalans, + och – laddningar innan balansering, provpunkt 6 över alla år (2003-2009).

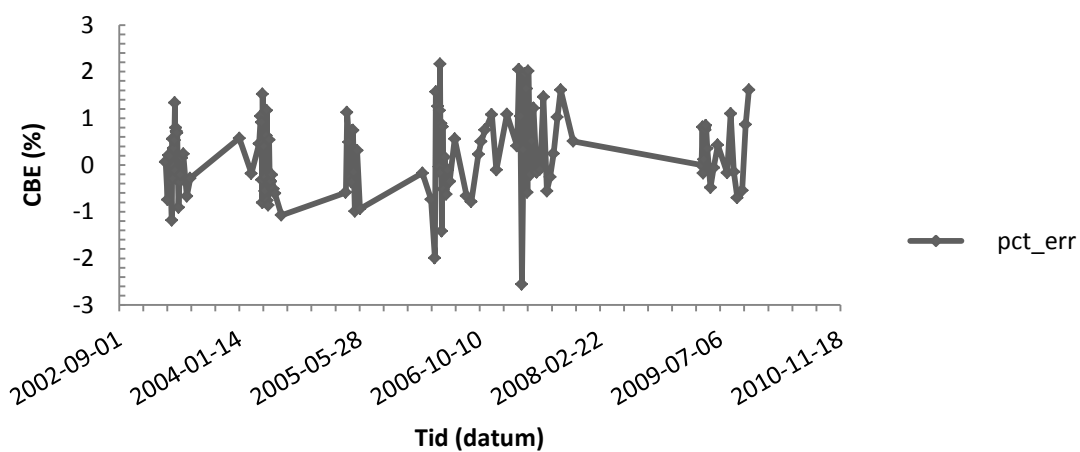
Laddningsbalans efter balansering



Figur B6 Laddningsbalans, + och – laddningar efter balansering, provpunkt 5 över alla år (2003-2009).

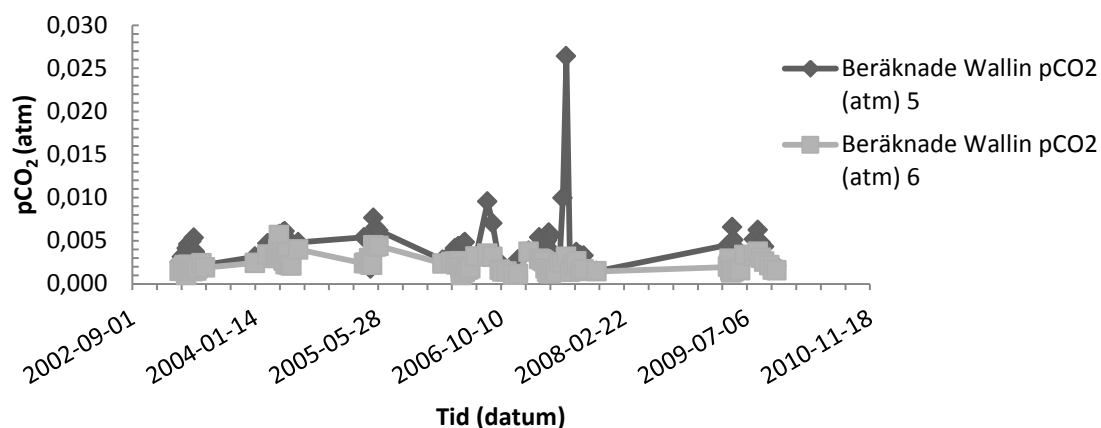


Figur B7 Laddningsbalans, + och – laddningar efter balansering, provpunkt 6 över alla år (2003-2009).

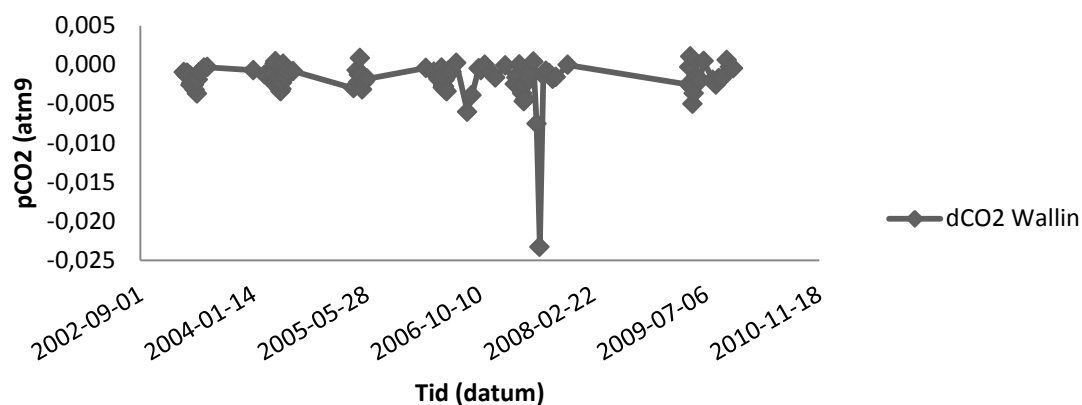


Figur B8 CBE, laddningsfel (%) för det slutna systemet över alla år (2003-2009)

pCO₂

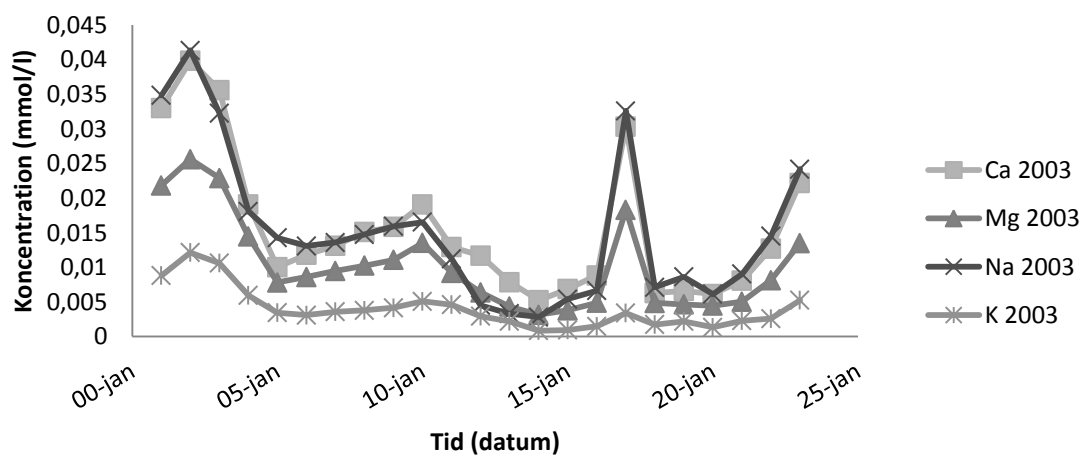


Figur B9 Uppmätt $p\text{CO}_2$ -koncentration för provpunkt 5 och 6, av Wallin uppmätta för år 2003-2009.

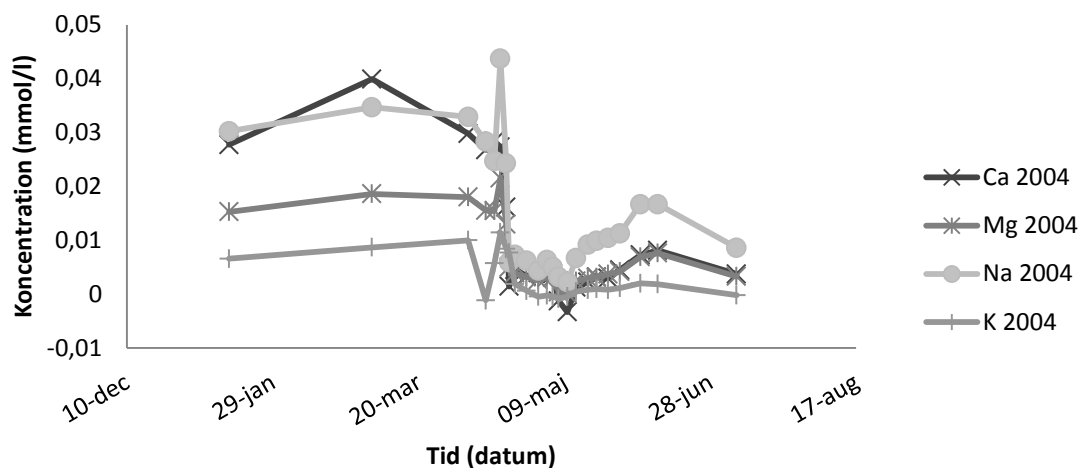


Figur B10 Förändringen av uppmätt $p\text{CO}_2$ -koncentration mellan provpunkt 5 och 6, för år 2003-2009.

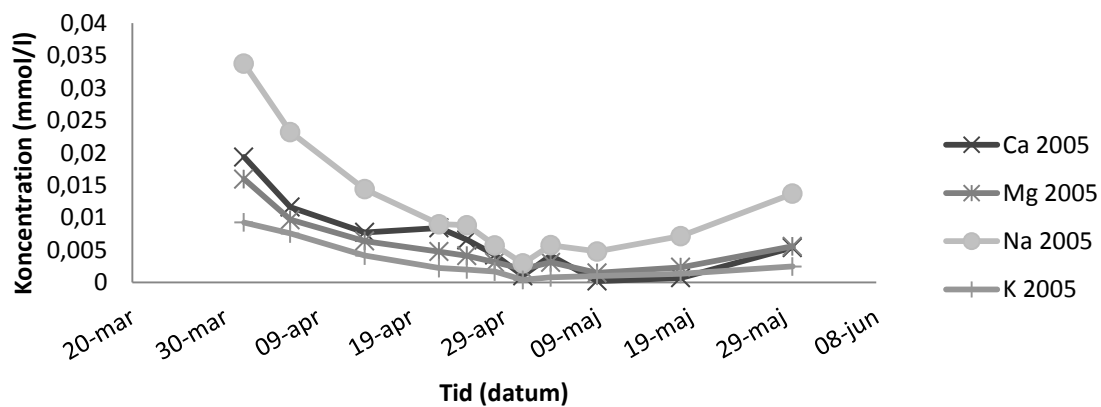
Katjoner



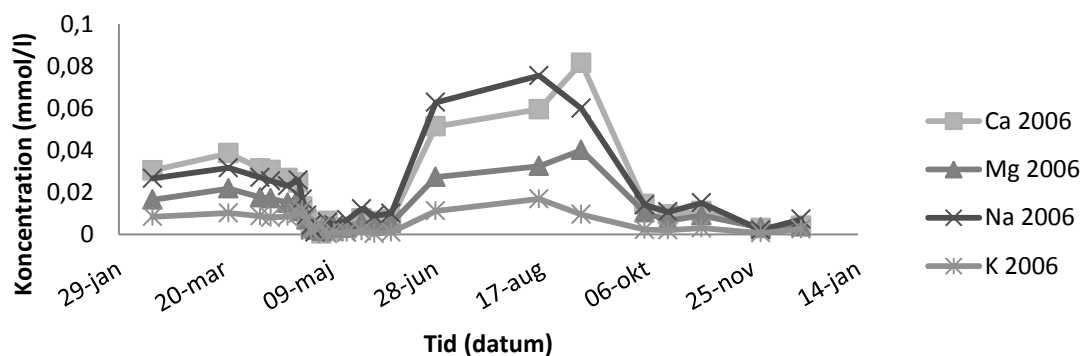
Figur B11 Katjonförändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6, år 2003.



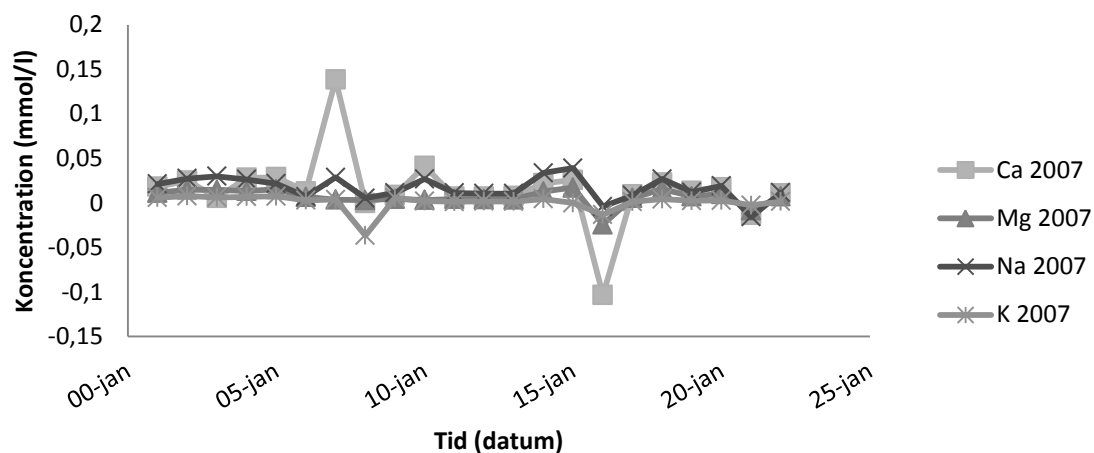
Figur B12 Katjonförändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6, år 2004.



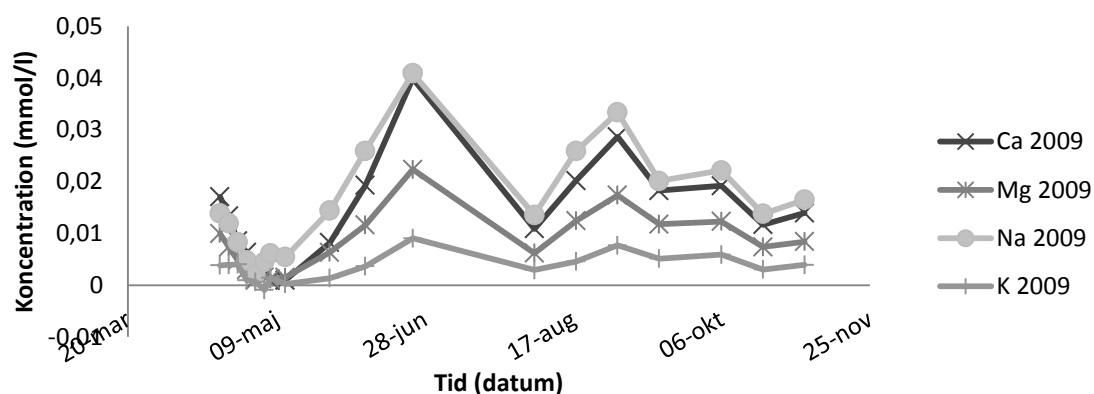
Figur B13 Katjonförändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6, år 2004.



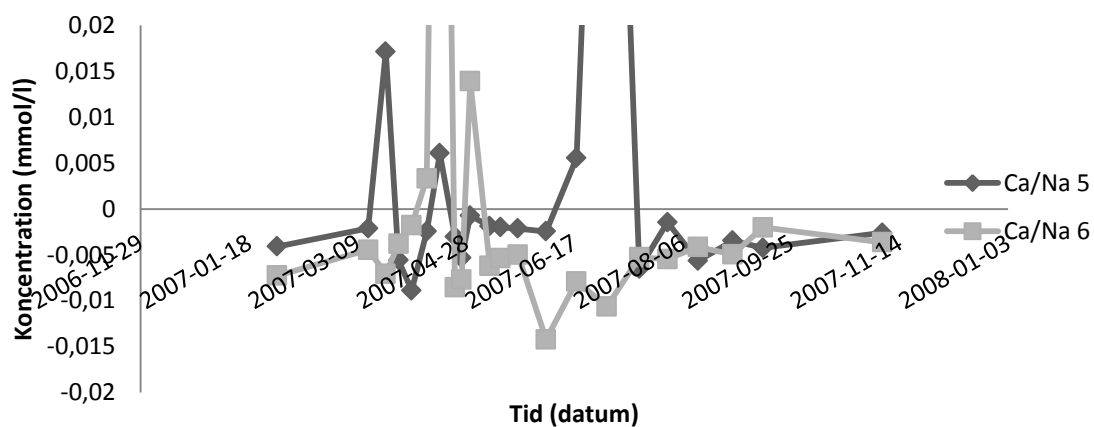
Figur B14 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för katjoner år 2006.



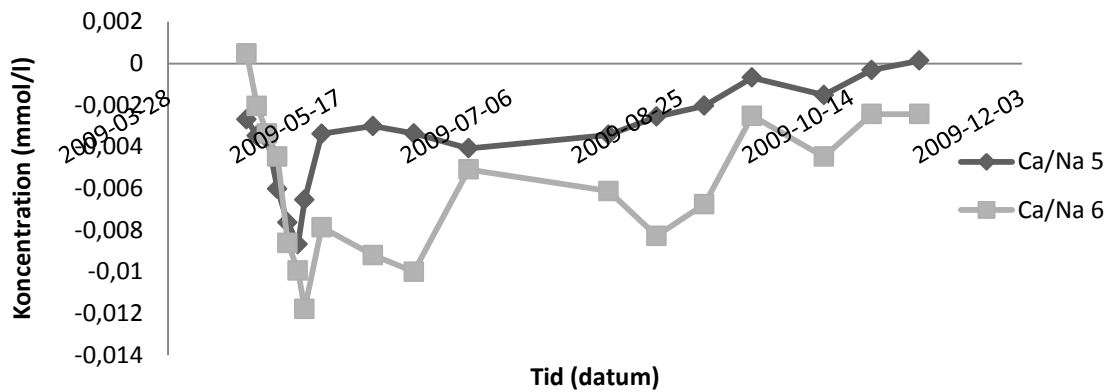
Figur B15 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för katjoner år 2007.



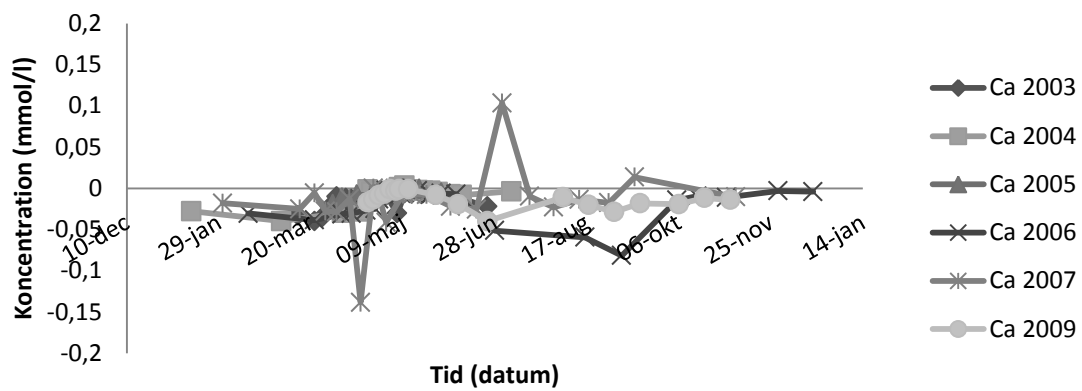
Figur B16 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för katjoner år 2009.



Figur B17 Ca-Na skillnad år 2007, provpunkt 6.

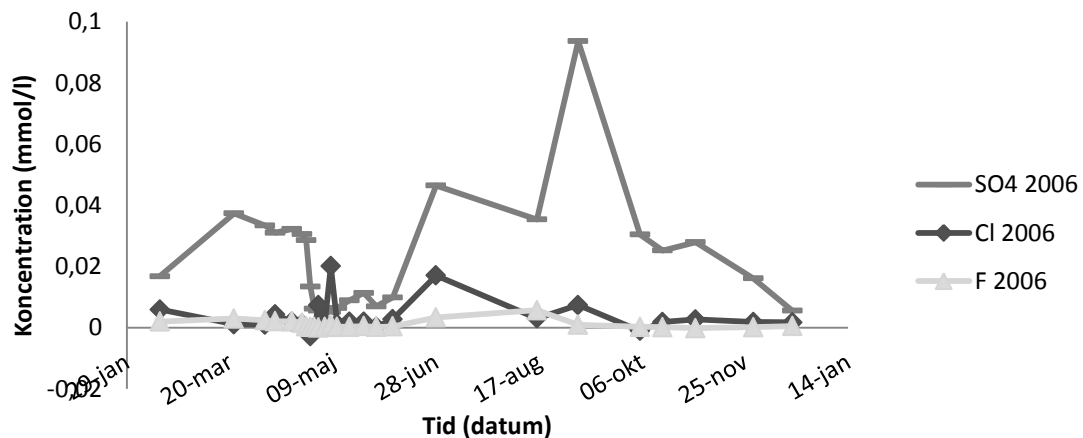


Figur B18 Ca-Na skillnad år 2009 för provpunkt 6.

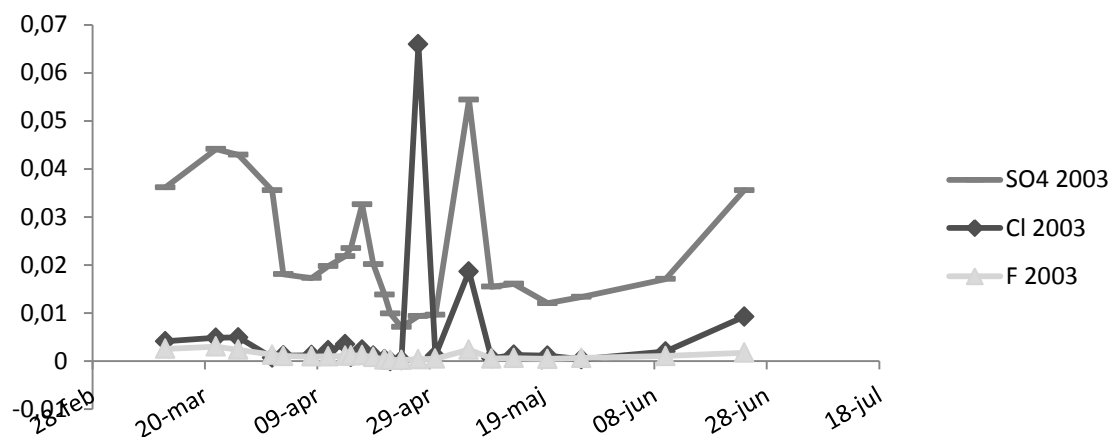


Figur B19 Förändring av kalciumkoncentration mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 över alla år (2003-2009).

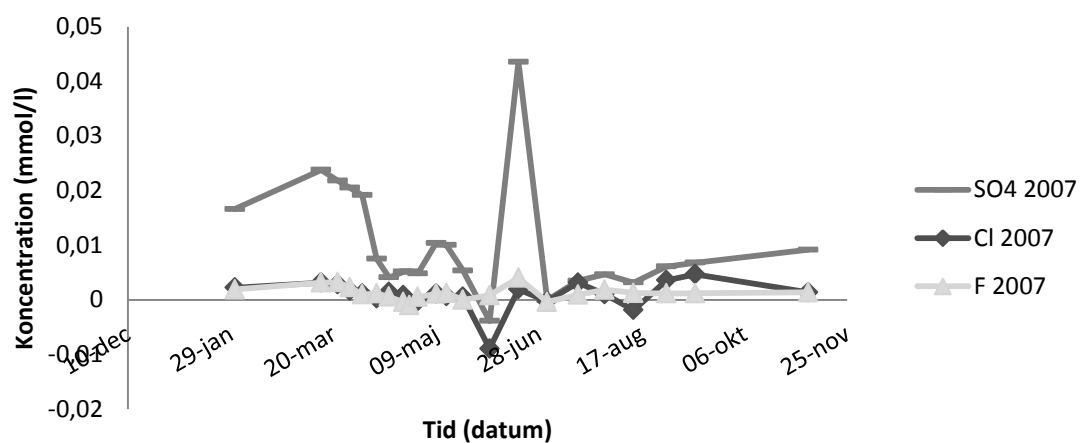
Anjoner



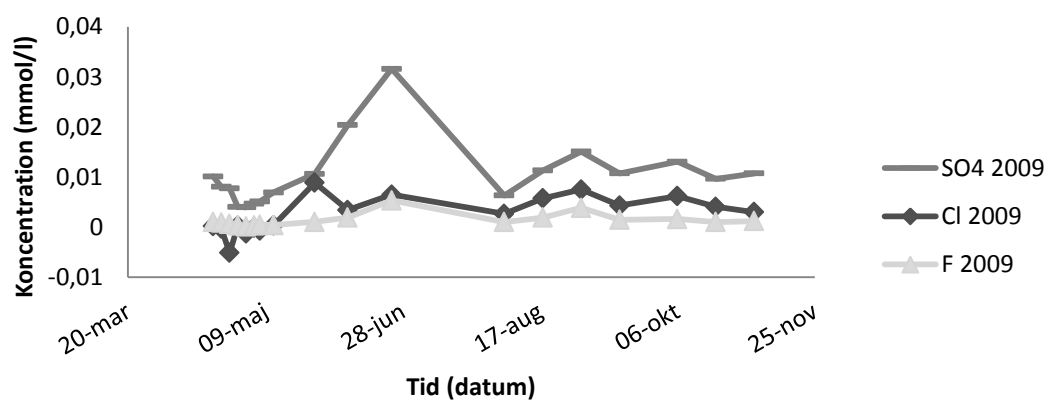
Figur B20 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för anjoner år 2006.



Figur B21 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för anjoner år 2003.



Figur B22 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för anjoner år 2007.



Figur B23 Förändring mellan provpunkt 5 och provpunkt 6 för anjoner år 2009.