

Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter innsjøkalking



Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Jon Lilletuns vei 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Midt-Norge

Pirsenteret, Havnegata 9
Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter innsjøkalking	Løpenr. (for bestilling) 6161-2011	Dato 1. juni 2011
	Prosjektnr. Undernr. O-10291	Sider Pris 42
Forfatter(e) Atle Hindar og Sigurd Rognerud	Fagområde Sur nedbør	Distribusjon
	Geografisk område Sør-Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Direktoratet for naturforvaltning	Oppdragsreferanse Kontrakt 10040055
---	--

Sammendrag

Innsjøkalking kan føre til at kalk synker ned til sedimentoverflaten under kalkspredning. Hvor stor andel som når sedimentene er avhengig av mange faktorer, slik som kalktype, partikkelstørrelse, doseringsmåte, innsjøens dybdeforhold og vannkvalitet. Modeller for hvordan ulike kalkprodukter løses mens kalken synker og en betydelig effekt av langtidsoppløsning fra sedimentert kalk, tilsier at bare noe av kalken forblir uoppløst. Det er imidlertid gjort svært få målinger av hvor mye kalk som finnes i sedimentene i norske innsjøer etter flere år med kalking. Målet med det foreliggende prosjektet var å skaffe dokumentasjon om hvor mye kalk som er akkumulert på innsjøbunnen for ulike grupper av kalkede innsjøer. Fire innsjøer ble undersøkt, to i Hedmark i grenseområdet med Sverige, og to i Vest-Agder. De to i Hedmark hadde betydelige metallutfellinger øverst i sedimentet i form av såkalte mangan-noduler. Kulene i Breisjøen ble analysert, og det viste seg at mangan var dominerende metall. Kalkrester ble ikke kvantifisert, men det ble funnet tydelige bånd i sedimentkjernene i Breisjøen, trolig som følge av stor kalkdose. De to innsjøene i Vest-Agder hadde ikke kalkrester av betydning i øvre del av sedimentet, men magnesium var til en viss grad anrikt i øvre sedimentlag. Det skyldes trolig at Mg-holdige dolomittkorn i kalken ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) er langt mindre løselig enn CaCO_3 . Begge innsjøene hadde mer mangan i øvre sedimentlag enn på referansedydene, mens jernet forelå i om lag like store mengder. Så også her var det tendens til manganutfelling pga kalking. Dette må imidlertid undersøkes nærmere ved å sammenlikne med sedimenter i ukalkede innsjøer.

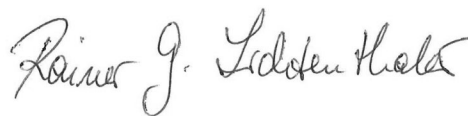
Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Innsjø	1. Lake
2. Kalking	2. Liming
3. Sedimenter	3. Sediments
4. Metaller	4. Metals



Atle Hindar
Prosjektleder



Øyvind Kaste
Forskningsleder



Rainer G. Lichtenthaler
Seniorforsker

Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter innsjøkalking

Forord

Kalk som sedimenterer og danner belegg på bunnen av elver og innsjøer kan være et problem, både estetisk og for dyr og planter. Det finnes imidlertid lite dokumentasjon på hvor mye kalk som finnes på bunnen av kalkede innsjøer, og hvordan kalking og kalken selv påvirker sedimentets kvalitet.

Foreliggende prosjekt kom i stand etter dialog med forvaltningen, og NIVAs prosjektforslag av 4. mars 2010 ble akseptert av Direktoratet for naturforvaltning (DN) i kontrakt av 2. juni 2010.

Atle Hindar og Sigurd Rognerud har valgt ut innsjøene og planlagt undersøkelsene. Sedimentene i Kalsjøen og Breisjøen i Hedmark ble undersøkt av Sigurd Rognerud og Silje Holen ved NIVAs Østlandsavdeling. Terjevann og Selura i Vest-Agder er undersøkt av Jarle Håvardstun og Einar Kleiven ved NIVAs Sørlandsavdeling. De kjemiske analysene er utført ved NIVAs laboratorium i Oslo.

Prosjektet er i sin helhet finansiert av DN. Kontakt i DN har vært Hanne Hegseth.

Grimstad, 1. juni 2011

Atle Hindar

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Innledning	7
2. Litteraturgjennomgang	7
2.1 Kalkoppløsning og sedimentbelastning	7
2.1.1 Momentanoppløsning	8
2.1.2 Kalk til innsjøsedimenter	9
2.1.3 Langtidsoppløsning i innsjøer og elver	10
2.1.4 Kalk i innsjøsedimenter	11
2.1.5 Kalkoppløsning fra innsjøsedimenter	13
2.2 Metallutfelling	13
3. Innsjøene	15
3.1 Karakterisering og kalking	15
4. Metoder	18
5. Resultater	20
6. Diskusjon	31
6.1 Kalkrester	31
6.2 Metallutfellinger	32
7. Referanser	33
Vedlegg A. Sedimentbeskrivelser	36

Sammendrag

Innsjøkalking kan føre til at kalk synker ned til sedimentoverflaten under kalkspredning. Hvor stor andel som når sedimentene er avhengig av mange faktorer, slik som kalktype, partikkelstørrelse, doseringsmåte, innsjøens dybdeforhold og vannkvalitet (pH). Det er laget gode modeller for kalkoppløsning og for hvordan ulike kalkprodukter løses mens kalken synker. Det er imidlertid gjort svært få målinger av hvor mye kalk som finnes i sedimentene i norske innsjøer etter flere år med kalking.

Langtidsoppløsning av sedimentert kalk, observert som en hale av kalkeffekt etter avsluttet kalking, tilsier at bare noe av kalken forblir uoppløst. Det er imidlertid observert betydelige mengder kalk i innsjøsedimenter i grensesjøer som er kalket med svært høy kalkdose.

Målet med det foreliggende prosjektet var å skaffe dokumentasjon på hvor mye kalk som er akkumulert på innsjøbunnen for ulike grupper av kalkede innsjøer.

Fire innsjøer ble undersøkt i denne første fasen, to i Hedmark i grenseområdet mot Sverige, og to i Vest-Agder. De to i Hedmark hadde betydelige metallutfellinger øverst i sedimentet i form av såkalte mangan-noduler. Kulene i Breisjøen ble analysert, og det viste seg at mangan var dominerende metall. Kalkrester ble ikke kvantifisert, men det ble funnet tydelige bånd i sedimentkjernene i Breisjøen, trolig som følge av stor kalkdose.

De to innsjøene i Vest-Agder hadde ikke kalkrester av betydning i øvre del av sedimentet. Kalsium, som finnes i kalsiumkarbonatdelen (CaCO_3) av kalk, forelå i om lag like store mengder øverst i sedimentet som på referansedypene. Magnesium var til en viss grad anrikt i øvre sedimentlag. Det skyldes trolig at Mg-holdige dolomittkorn ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) i kalken er langt mindre løselig enn CaCO_3 .

Begge disse innsjøene hadde mer mangan i øvre sedimentlag enn på referansedypene, mens jernet forelå i om lag like store mengder. Så også her var det tendens til manganutfelling pga kalking. Dette må imidlertid undersøkes nærmere ved å sammenlikne med sedimenter i ukalkede innsjøer.

Summary

Title: Quantification of residual liming material and metals in sediments of limed lakes.

Year: 2011

Author: Atle Hindar and Sigurd Rognerud

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 978-82-577-5896-7

Limestone particles may sediment after liming on the lake surface. The fraction is dependant on several factors, including limestone quality, particle size, spreading method, lake depth and water quality (pH). Models can predict how limestone particles dissolve during sinking, but almost no measurements of residual limestone material on the lake sediment after several years of liming exist.

A significant effect from long-term dissolution of previously sedimented limestone particles suggests that only a smaller fraction of the added limestone remains undissolved. However, liming with high doses in lakes near the swedish border, resulted in visible limestone material in the sediment.

The aim of this project was to quantify accumulated limestone material on the sediment surface after several years of lake liming.

Four lakes were examined, two at the border between Hedmark county and Sweden, and two in Vest-Agder county. During the work, significant amounts of precipitates in the form of manganese nodules were discovered on the sediment surfaces of the two lakes in Hedmark. In one of these lakes, residuals of limestone material in the sediment cores were visible, probably as a result of heavy liming.

The two lakes in Vest-Agder, although limed for a period of 20-25 years, had no measurable residuals of limestone material at the sediment surface, except for a slight enrichment of magnesium. This enrichment can probably be ascribed to slow dissolution of the dolomite fraction of limestone powder. The sediment cores from both lakes had a higher amount of manganese in the upper part of the sediment cores than at the reference depth, probably due to precipitation following liming. Nodules were not found in the Vest-Agder lakes.

1. Innledning

Innsjøkalking kan føre til at kalkkorn synker ned til sedimentoverflaten under kalkspredning. Hvor stor andel som når sedimentene er avhengig av mange faktorer, både kalktype, partikkelstørrelse, doseringsmåte og innsjøens dybdeforhold etc. Det er laget gode modeller for kalkoppløsning og for hvordan ulike kalkprodukter løses mens kalken synker. Spesielt har arbeidene til Harald Sverdrup på 1980-tallet vist hvordan kalkoppløsningen er avhengig av kornfordeling i kalken, innsjøens pH og synkedypet (Sverdrup 1985, 1986; Sverdrup og Bjerle 1982).

Det er imidlertid gjort svært få målinger av hvor mye kalk som finnes i sedimentene i norske innsjøer etter flere år med kalking. Temaet har vært framme, spesielt i forbindelse med kalking av en rekke innsjøer som drenerer til Sverige. Disse kalkes etter svenske kriterier, og man har på norsk side vært bekymret for at det ble brukt unødig mye kalk. NIVA forsøkte på denne bakgrunn å gjennomføre et oppfølgingsprosjekt i Digeren og Øyungen øst for Kongsvinger tidlig i 1994/1995, men prosjektet ble avbrutt. Undersøkelser av bunndyr og fiskesamfunn i grensevassdrag ble gjennomført i siste halvdel av 1990-årene (Bækken m.fl. 1999), men det var kun bekker og elver som ble undersøkt.

Det finnes beregninger som viser en betydelig effekt av langtidsoppløsning fra sedimentert kalk for både innsjøer (Hindar 1984; Hindar og Wright 2005) og elver (Hindar 1987a; Hindar og Henriksen 1992). Ikke minst er det dokumentert en betydelig hale av kalkeffekt etter avsluttet kalking som tilskrives sedimentert kalk (Hindar og Skancke 2008), men uten at denne interne kalkkilden er kvantifisert.

Basert på disse arbeidene, antas det at bare noe av kalken forblir uoppløst, mens en stor andel løses opp over tid. Det er imidlertid observert betydelige mengder kalk i innsjøsedimenter i grensesjøer som er kalket med svært høy kalkdose av svenske entreprenører. Vi har grunn til å tro at dette ikke er tilfellet i de fleste andre norske innsjøer. Men det er ingen dokumentasjon i Norge, så vidt vi kjenner til, av hvor mye kalk som faktisk akkumuleres på innsjøbunnen etter gjentatt kalking over flere år.

Målet med det foreliggende prosjektet var å skaffe dokumentasjon om hvor mye kalk som er akkumulert på innsjøbunnen for ulike grupper av kalkede innsjøer.

Før vi går over til de undersøkelsene som er gjennomført i prosjektet, redegjør vi for en del begreper og går gjennom relevante studier. Vi har her valgt å også inkludere undersøkelser av metallutfellinger fordi dette skulle vise seg å bli en sentral del av prosjektet.

2. Litteraturgjennomgang

2.1 Kalkoppløsning og sedimentbelastning

Kalkmengden i sedimentene er helt avhengig av hvor mye kalk som løser seg ved kalkspredning. Måten kalken spres på vil helt klart påvirke mengden og fordelingen av kalk i et innsjøsediment. Helikopterspreading av kalk fra storekk vil gi rask nedsynking fordi kalken er aggregert i større eller mindre klumper med stor synkehastighet. Det er også antatt at spredningen ved helikopterkalking kan være ujevn fordi det er vanskelig å fordele kalken jevnt både under tømning av en storekk og fordi flyvningene overlapper hverandre i større eller mindre grad.

Ved spredning av oppslemmet kalk (innsjøvann blandes med kalken før spredning) i vifteform fra spredebåt, og når spredetraséene i innsjøen kontrolleres med GPS, slik som med spredebåten Kalkine (Tore Tvetene), vil kalken få en langt bedre og homogen fordeling. Spredning av tørt kalkmel fra båt uten oppslemming vil gi et resultat som kan ligge mellom disse ytterpunktene.

Det finnes lite dokumentasjon av sedimentasjon til innsjøbunnen og fordeling av kalk i innsjøsedimenter etter kalking. Men det er mye generell kunnskap om hvordan partikler synker, resuspenderes og samles mot største dyp. En vil typisk finne mye sediment på største dyp pga denne trakteffekten og lite sediment i strandsonen pga bølgeslag og utvasking. Det antas at dette også vil gjelde kalk. Det finnes da heller ingen systematisk oversikt over effekter av ulike kalkmetoder, kalktyper eller innsjøtyper på kalkoppløsning ved gjennomførte kalkinger i Norge. Men kalkoppløsning er godt dokumentert i flere prosjekter, og vi har gått gjennom eldre data for å forsøke å systematisere dette noe nærmere.

Kalkoppløsningen er forsøkt delt inn i momentanoppløsning og langtidsoppløsning. Terrengkalking er ikke tatt med her, mens enkelte relevante resultater fra elver er tatt med.

2.1.1 Momentanoppløsning

Med momentanoppløsning mener vi her den kalkoppløsningen som skjer fra spredningsøyeblikket og mens kalken synker ned til innsjøbunnen etter kalking. Siden den vannkjemiske prøvetakingen etter kalking ofte skjer noen uker etter kalkspredning av hensyn til homogen innblanding, inkluderes all form for kalkoppløsning som har en effekt i vannmassen i denne perioden.

Best mulig oppløsning av en gitt kalktype forutsetter at kalken slemmes opp før spredning. Tørrspredning fra båt og helikopter fører til at mer av kalken synker ned til sedimentet. Sverdrup (1985) gjorde forsøk med oppløsning i en 5 m høy sedimentasjonskolonne av oppslemmet og tørt kalksteinsmel (0-0,2 mm). Han fant at oppslemming ga ca. 60 % oppløsning ved pH 5, mens tørt mel kun ga 30 %. I hvor stor grad helikopterkalking påvirker oppløsningen av tørt mel er ikke undersøkt, men det antas at oppløsningen kan reduseres ytterligere (til lavere enn 30 %) fordi kalken doseres mer konsentrert (slippes fra storsekk) enn ved spredning fra båt.

Svært finmalt kalk gir svært god oppløsning og lite sedimentasjon. I Våråna i Audna ble det på 1980-tallet dosert med svært finmalt kalk som slurry (66 % tørrstoff; 98-99 % CaCO_3 i tørrstoffet; 100 % < 8 μm ; 50 % < 2 μm) fra Hustadmarmor. Målinger av kalsium oppstrøms og nedstrøms doseringsanlegget i 1982 viste at kalken var helt løst 100-200 m nedstrøms anlegget (Abrahamsen og Matzow 1984). Det samme viste forsøk NIVA gjennomførte med BLOKALK 75 (73 % tørrstoff; 98 % < 20 μm ; 50 % < 3 μm) i Kvina i 2003 (data ikke publisert). I slike kalkprodukter er kalkpartiklene så små at de i stor grad også vil være løst før de når innsjøbunnen. Det samme viser modellarbeidene til Sverdrup, der 100 % er løst etter 5 m synkedyp ved pH 5 (Sverdrup 1983).

Svært finmalt kalk er imidlertid svært sjeldent brukt i innsjøer. Men Svartevann og Beinnesvann i Sirdal, Vest-Agder ble kalket med krittmelet fra Aggersund kalkverk (90 % < 7 μm ; 50 % < 2 μm ; 92 % CaCO_3) høsten 1985. Kornfordelingen er om lag den samme som for kalkslurrien i Våråna. Krittet ble slemmet opp i vann før spredning. Kalkregnskapet to uker etter kalking viste at hhv. 98 % og 94 % av kalken hadde løst seg (Hindar 1987b). Middeldypene i de to innsjøene er hhv. 9 m og 8,4 m.

Samme kvalitet krittmelet ble også brukt i Store Finntjenn, Gjerstad i Aust-Agder i 1984. Beregninger viste at 95 % av krittmelet ble løst det første året (Hindar og Kleiven 1987). Middeldypet til Store Finntjenn er bare 3 meter, men likevel ble kalken nesten fullstendig oppløst på ett år. De to foregående kalkingene, med SR-kalk fra NORCEM (90 % < 64 μm ; 50 % < 10 μm ; 20 % < 2 μm ; 80 % CaCO_3) i 1981 og 1983, viste at 43 % ble løst etter 10 dager i 1981 og omtrent med samme andel etter kort tid i 1983. Totalt 66 % var løst etter en måned i 1983.

Store Hovvatn, Birkenes, Aust-Agder, ble innsjøkalket med SR-kalk i 1987, seks år etter strandsonekalking. Dosen var forholdsvis lav, og etter to måneder var 70% av kalken oppløst (Hindar mfl. 1989).

Kalking med NK3-kalk (90 % < 70 µm; 50 % < 19 µm; 20 % < 4,5 µm; 86 % CaCO₃) fra NORCEM av de store innsjøene Nisser og Fyresvatn i Telemark ble gjennomført med 10.000 tonn i 1996 (Nisser) og 8.000 tonn i 1997 (Fyresvatn). Data fra innsjøene finnes fra fire dyp (1, 10, 30 og 150/200 m) før kalking (september 1996) og etter kalking. Kalsiumkonsentrasjonene var hhv. 0,93 mg/l og 0,88 mg/l før kalking, og økte til hhv. 1,39 mg/l og 1,31 mg/l i to måleserier etter. Økningen er multiplisert med innsjøvolumet og korrigert for CaCO₃-innholdet på 86 % i NK3-kalk. Resultatet av denne beregningen viser at hhv. 98 % og 112 % av kalken løste seg, noe som selvsagt ikke kan være riktig for Fyresvatn (112 %). Dybdekart fra NVE og data fra Hindar m. fl. (1999) viser at disse to innsjøene er svært dype, med middeldyp og maksimalt dyp på hhv. 93 og 234 meter (Nisser) og 140 og 370 meter (Fyresvatn). Store innsjødyb er årsaken til at all kalk ble løst, men volumberegningen for Fyresvatn kan være forbundet med så stor usikkerhet at kalkoppløsningen ble beregnet til mer enn 100 %.

Et eksempel på et helt annet resultat er etter kalkingen av Marksettjenn i Gjerstad, Aust-Agder i september i 1985. Middeldypet i Marksettjenn er 4 meter. Oppholdstiden er svært kort (0,05 år), og vannet var derfor ikke egnet til innsjøkalking. Det ble likevel kalket med 18 tonn SR-kalk. Den kraftige overdoseringen, som skulle kompensere for kort oppholdstid, resulterte i at 15 av de 18 tonnene med kalk sank ned på bunnen. Kalkoppløsningen, beregnet på grunnlag av Ca-konsentrasjoner før og 18 dager etter kalking, ble bare 16 % (Hindar 1987d). Ved bruk av Sverdrups oppløsningsmodell og hans modell for effekten av overdosering på kalkoppløsningen (Sverdrup 1985), ble det beregnet en kalkoppløsning på 19 %, mens det ved normal dose ville vært 55 % med denne kalkkvaliteten.

Holvannet i Grimstad, Aust-Agder ble kalket første gang i oktober 1985 med Microdol 1 fra A/S Norwegian Talc (90 % < 15 µm; 50 % < 7 µm; 98,5 % CaMg(CO₃)). Basert på førdata og data 17 dager etter kalking, ble det beregnet at oppløsningen av dolomitt hadde vært 70 % (Hindar 1987e). Middeldypet er 16,1 meter i Holvannet, og pH før kalking var 4,55. Det forklarer den gode oppløsningen til tross for at det ble brukt dolomitt. Tilsvarende finmalt kalksteinsmel (CaCO₃) ville, i følge modellen til Sverdrup, ha løst seg 90-95 %.

2.1.2 Kalk til innsjøsedimenter

Det er gjort få beregninger av hvor mye kalk som faktisk har sunket ned på innsjøsedimentet ved innsjøkalking.

Nisser og Fyresvatn ble kalket med en svært lav kalkdose på grunn av innsjøenes lange oppholdstid og en forventning om mange års stabil vannkjemi omkring mål-pH på 6,0. Med kalkdoser på kun hhv. 1,36 g/m³ og 1,12 g/m³, ble arealdosen (kalkmengde per innsjøareal) hhv. 1,3 t/ha og 1,6 t/ha. Her ble, som det allerede er redegjort for, all kalk løst, så sedimentet i disse innsjøene mottok i realiteten ikke kalkpartikler. Det er derfor nødvendig å innføre begrepet effektiv arealdose, dvs. den kalkdosen som faktisk treffer sedimentet etter kalking. Den effektive arealdosen er her satt til forskjellen mellom tilført kalkmengde og momentanoløst kalk dividert på innsjøarealet.

Den effektive arealdosen for Nisser og Fyresvatn blir tilnærmet lik null. Ved bruk av kritt og tilsvarende finmalt kalk (90 % < 7 µm; 50 % < 2 µm), vil også den effektive arealdosen i praksis være null fordi all kalk løses i løpet av kort tid.

Ved de fem innsjøkalkingene i Store Hovvatn (middeldyp 5,6 meter; oppholdstid 0,9 år) i perioden 1987-1997 var kalkdosen 15-30 g kalk/m³, og arealdosen ble 0,3-1 tonn/ha. Hindar mfl. (2004) tror disse tallene er typiske for kalking i Norge. Med en momentanoppløsning på 70 %, ble den effektive arealdosen 0,1 tonn/ha ved kalkingen i 1987. Med større kalkdoser og noe dårligere oppløsning ved høyere pH, ble den effektive arealdosen opp mot 0,5 tonn/ha ved øvrige kalkinger.

Til sammenlikning var kalkdosen i Lille Finntjenn i 1981 på 63 g/m³ og i Marksettjenn i 1985 på hele 80 g/m³. Forskjellene skyldes oppholdstiden, ved at høy kalkdose i disse to innsjøene skulle kompensere for rask vannutskifting (oppholdstider på hhv. 0,3 og 0,05 år). Tilhørende arealdoser for Lille Finntjenn og Marksettjenn er her beregnet til hhv. 1,4 t/ha og 3,2 t/ha. Med tørrspredning og høy kalkdose, jfr. Sverdrups forsøk, har den effektive arealdosen trolig vært nær 1,1 t/ha i Lille Finntjenn og 2,7 t/ha i Marksettjenn.

For Store Finntjenn var kalkdosen 10,4 g/m³, arealdosen 0,3 t/ha og den effektive arealdosen om lag 0,18 t/ha ved innsjøkalkingene med SR-kalk i 1981 og 1983. Seinere er arealdosene blitt redusert til 0,2 t/ha og den effektive arealdosen tilsvarende.

Midlere arealdose siste fem år før kalkslutt ved kalking av de fem innsjøene Berghylvann, Grodvatn, Sandvatn, Øyarvatn og Nestjørn i Fyresdal (Hindar og Skancke 2008) var hhv 0,14, 0,16, 0,34, 0,29 og 1,22 t/ha. Teoretisk oppløsning ved pH 6 (som det trolig har vært ved rekalking) ville ha vært noe over 40 %, men fire av fem ble helikopteralket, og for disse har trolig kalkoppløsningen vært nær det halve av dette. Med 20 % oppløsning er effektive arealdoser for de fire hhv. 0,11, 0,13, 0,27 og 1,0 t/ha. De to første representerer forsiktige kalkinger, mens Nestjørn fikk en effektiv arealdose på 1 t/ha. Her var kalkdosen 22 mg/l, noe som ligger i grenselandet for at selve kalkdosen også reduserer oppløsningen merkbart.

Disse beregningene viser at innsjøsedimenter er belastet med alt fra null til 2,7 t kalk/ha etter en enkelt innsjøkalking. Vi tror Marksettjenn ligger utenfor det normale området pga den svært korte oppholdstiden og kalkmengden som skulle kompensere for det. Samtidig er det svært sjelden at så finmalt kalk som kritt brukes i innsjøer, og kalkede innsjøer er svært sjelden så dype som Nisser og Fyresvatn. Vi vil anslå et normalområde for effektiv arealdose ved innsjøkalking til å være 0,1-1 t/ha. Det er det samme som 10-100 g/m² og 1-10 mg/cm².

2.1.3 Langtidsoppløsning i innsjøer og elver

Langtidsoppløsningen er den delen av kalkoppløsningen som skjer etter at all uoppløst kalk er sedimentert ved kalkspredning. Siden det her kreves data for både vannkjemi og avrenning, slik at kalktransporten kan beregnes, er det langt vanskeligere å finne gode data for langtidsoppløsning enn for momentanoppløsning. Effekten av langtidsoppløsning er dokumentert i enkelte prosjekter.

Langtidsoppløsning kan være en betydelig del av kalkeffekten, og bør i følge Hindar (1992) inngå i vurderingen av kalkingsstrategi og kalkkostnad. Hindar viser her to eksempler på langtidsoppløsning. Ett er fra kalkingen av Lille Finntjenn, Aust-Agder, i 1981, der momentanoppløsningen etter kalking var noe over 20 %, mens langtidsoppløsningen var 60 %, totalt 80 % i løpet av 2,5 år. Kalkdosen var høy pga kort oppholdstid i denne grunne innsjøen (Hindar 1984). Det andre eksempelet er fra strandsonekalkingen på isen på Store Hovvatn samme år. 10-15 % løste seg fram til etter vårsirkulasjonen, mens ytterligere ca. 40 % ble løst de neste seks årene, totalt 55 %. I Pollen, en noe avsnøret del av Store Hovvatn, var det samme momentanoppløsning, mens langtidsoppløsningen var 20 %, totalt 34% i samme periode (Hindar mfl 1989). Større kalkdose og mindre bølgeslagseffekt var trolig årsaken til dårligere langtidsoppløsning i Pollen enn i Store Hovvatn.

Innsjøkalkingen av Store Finntjenn i 1981 og 1983 viser at langtidsoppløsningen også kan være med å gi stabil vannkvalitet (Hindar 1984). Mens kun fortykning av momentanoppløst kalk ville gitt et

forholdsvis raskt avtak i Ca-konsentrasjon, ga beregnet langtidsoppløsning 1,5 år etter kalkingen i 1981 (47 % av dosen) en stabil Ca-konsentrasjon og pH-verdi i innsjøen. Dette til tross for den forholdsvis korte oppholdstiden på 0,45 år. Totaloppløsningen etter kalkingen både i 1981 og 1983 ble beregnet til ca. 90 %.

Langtidsoppløsningen stopper ikke opp etter de første 2-3 årene. Noe av årsaken til det er trolig at sedimentene mettes med Ca-ioner ved kalking. Disse ionene vil virke som en buffer mot refsuring over lang tid, og dermed bidra til en større kalkeffekt. Det finnes ingen dokumentasjon på hvor mye av langtidsoppløsningen som kan tilskrives en slik ionebyttingsprosess og hvor mye som skyldes direkte oppløsning av kalkrester.

I 2005 ble det satt i gang en langtidsundersøkelse av flere innsjøer der kalking ble avsluttet. Data etter tre år (Hindar og Skancke 2008) viser at reduksjonen i kalsium går langt tregere enn det den teoretiske oppholdstiden skulle tilsi. Forskjellen skyldes langtidsoppløsning av sedimentert kalk. Beregninger etter flere år vil vise hvor mye kalk som kan tilføres fra sedimentene, men vil ikke vise hvor stor denne kilden egentlig er.

Det ble tidlig avdekket at langtidsoppløsning i bekker og elver kunne være av stor betydning. Hindar (1987a) målte Ca-konsentrasjoner oppstrøms og nedstrøms et avstengt kalkdoseringsanlegg i Fosstølbekken, Vegårhei i Aust-Agder. Det var tydelige banker av sedimentert kalk nedstrøms anlegget. Han fant at både Ca-konsentrasjon og pH økte betydelig helt ned til 1 km nedstrøms det avstengte anlegget, selv ved stor flom. På basis av undersøkelsene, og for å øke kostnadseffektiviteten ved kalking, anbefalte Hindar å styre kalkdoseringen etter pH målt så langt nedstrøms doseringsanlegget som mulig.

Slike forsøk ble gjennomført i Vikedalselva, Rogaland i 1988/1989. Siden kalkdosereren ble styrt etter pH målt nedstrøms kalkdoseringsanlegget, og fordi problemet med tidsforsinkelser av styresignalene ble løst ved å stille styreparametrene til riktig nivå (Hindar og Henriksen 1992), ble to viktige mål oppnådd. Kalkdosen ble redusert fordi all kalkoppløsning ned til pH-stasjonen nedstrøms kunne tas hensyn til, og pH kunne holdes på et helt stabilt nivå til tross for store variasjoner i vannføring (3-24 m³/s). De sikkerhetsmarginene en ellers må operere med når dosen er fast og kalkmengden bare styrt etter vannføring, kunne dermed reduseres sterkt og kalkdoseringen på den måten optimaliseres. Med redusert dose og styring etter nedstrøms pH, ble trolig også kalkoppløsningen økt og mengden sedimentert kalk i elva redusert. Dette er spesielt viktig ved lav og moderat vannføring, da sedimentasjonen er sterkest. En total kalkoppløsning over lang tid på nærmere 100 % ble antydnet.

Kalkoppløsningen i elver blir trolig ytterligere forbedret hvis det kalkes fra flere doseringsanlegg nedover i vassdraget som alle styres etter pH. Da kan all kalkoppløsning fra oppstrøms plassert doserer og ned til neste doserer inngå i doseberegningen fordi denne kalkoppløsningen er med å påvirke pH nedover i vassdraget.

2.1.4 Kalk i innsjøsedimenter

Bakgrunnen for det foreliggende prosjektet er spørsmålet om hvor store kalkmengder som blir liggende på innsjøbunnen over tid, og at det finnes lite dokumentasjon av dette.

Det foreligger beregninger av kalk i sedimentet fra en norsk innsjø, Kalsjøen (NVE-nummer 3996), som også er med i denne undersøkelsen. Den har vært kalket fra svensk side fordi den drenerer til Rotna, som renner inn i Sverige 3 mil i østlig retning fra Kongsvinger. Rognerud m.fl. (1999) fant et iøynefallende og betydelig kalklag i overflatesedimentet. Løvik og Kjellberg (2001) undersøkte sedimenter og bunndyr i Kalsjøen nærmere med tanke på mulig overkalking. Kalsjøen har et maksimalt dyp på 35 m og et overflateareal på 66 ha. Det ble tatt sedimentprøver på 8, 16 og 30 meters dyp. Tørrstoff og Ca ble analysert i overflatesjiktet (0-2 cm) og i et referansesjikt fra 30-40 cm

sedimentdyp. I sedimentoverflaten (0-2 cm) på 30 m dyp var det 99 mg Ca/g tørrstoff. I referansesjiktet (38-40 cm) var det 4,5 mg Ca/g. På 16 m dyp var det hhv. 6 og 3 mg Ca/g og på 8 m dyp hhv. 6 og 2 mg Ca/g. Artssammensetning, individtall og biomasse av makroinvertebrater var som forventet, med et mulig unntak for innsjødypet 5-9 m.

Undersøkelsene til Løvik og Kjellberg tyder på at gjenværende kalk først og fremst finnes i innsjøens dypeste områder, men videre tolkning er vanskelig fordi kalkspredningen i innsjøen ikke er kjent.

I Sverige har det de siste årene vært økende fokus omkring kalkmengdene på innsjøbunnen. Det kommer blant annet fram i evalueringen i 2009 av det svenske FoU-programmet som støtter kalkingstiltakene, se under. Det er særlig Teresia Wällstedt som har arbeidet med disse problemstillingene.

Wällstedt og Borg (2005) undersøkte metallakkumulering etter kalking, basert på at kalk antas å felle ut metaller og at de dermed kan akkumuleres på sedimentoverflaten. De målte også kalsium, og fant at det i middel var 12,1 g Ca/m² i de øvre 2 cm av sedimentet. Det var imidlertid stor variasjon, fra 2,9 til 33,5 g Ca/m². Utgangspunktet for analysene var at sjiktet på 2 cm ble antatt å dekke kalkingsperioden på 15-22 år i de seks innsjøene som var kalket direkte på innsjøoverflaten. Det var 5 og 2,5 ganger mer kalsium på bunnen av disse innsjøene enn i hhv. sure/ukalkede og nøytrale/ukalkede innsjøer. Korrigeres det for bakgrunnsnivået i sure innsjøer, blir det en nettoeffekt av kalking på 10 g Ca/m².

Denne nettoeffekten av kalking over flere år tilsvarer om lag 30 g kalk/m² ved bruk av en kalktype med 86 % CaCO₃, slik som NK3-kalk. Det kan sammenliknes med vårt antydde normalområde på 10-100 g/m² for sedimentbelastning ved en enkelt innsjøkalking. De svenske innsjøene har lang oppholdstid (0,8-6 år), og det antas derfor at det kan ha gått om lag 2-10 år mellom hver innsjøkalking, noe som tilsvarer om lag 2-10 innsjøkalkinger i hele perioden.

Helt parallelle studier til den foreliggende ble gjennomført i Sverige i 2006. Da ble sedimentene i 10 såkalte overkalkningsinnsjøer innenfor det svenske IKEU (Integrerad Kalknings-Effekt-Uppfølning) – programmet undersøkt. Disse er kalket med kalksteinsmel i om lag 20 år, og er definert som overkalkede basert på at pH er over 7 og alkaliteten over 300 µekv/l. Måledata viser for øvrig at 10-20 % av de kalkede innsjøene i Sverige kan karakteriseres som overkalkede basert på denne definisjonen (Wällstedt 2007). Svenskenes ”åtgärdssjöar” er innsjøer som kalkes strategisk av hensyn til nedstrøms beliggende målområder. Av disse er mer enn 50 % overkalkede etter svenske kriterier.

I de 10 innsjøene ble Ca-, Mg- og karbonatinnholdet i sedimentet målt. Videre beregninger av ”kalkdepået” ble basert på målte Ca- og Mg-verdier i ulike sjikt i sedimentet på dypeste punkt i innsjøene. Kalkmengden i sedimentene var til dels svært stor, men også svært forskjellig fra innsjø til innsjø, fra om lag 10 og helt opp til over 5000 g/m². Tar vi vekk de to ytterpunktene er middel med standardavvik på 685±338 g/m², dvs. langt utenfor vårt antydde normalområde for enkeltkalking.

Data fra Wällstedt og Borg (2005) viser at karbonatinnholdet i IKEU-programmets øvrige innsjøer ofte ligger under 5 % av tørrvekten i overflatesedimentet, men at det i overkalkede innsjøer kan komme opp i 25 %.

Wällstedt (2007) viser at det er en klar sammenheng mellom kalkmengde i forhold til innsjøoverflate (g/m²) og kalkmengden på bunnen. Det er ikke særlig overraskende, i og med at dette kan beregnes basert på forsøkene til Sverdrup (1985). Han viste at høyere pH og økende kalkdose hemmer kalkoppløsningen i økende grad ved spredning på innsjøoverflaten, noe som gir mer kalk på bunnen. Wällstedt opererer også med et ”brytpunkt” (0,45 tonn kalk per hektar og år), dvs. en grense for hvilken arealdose som kan gi opphav til kalkrester i sedimentet. Vi tror ikke det finnes en slik grense ved bruk av kalksteinsmel, kun hvis innsjøen er svært dyp og kalkoppløsningen blir fullstendig, slik som referert til tidligere. Grensen på 0,45 t/ha/år ligger for øvrig midt i det normalområdet for

arealdose som vi kom fram til over (0,1-1 t/ha). Med en slik dose blir det åpenbart kalkrester på bunnen.

I forbindelse med en evaluering av IKEU-programmet påpekte også Wällstedt (2009) at store kalkmengder på innsjøbunnen er en uønsket effekt og at det kunne være grunn til å se på kalkingsstrategien for overkalkede innsjøer.

2.1.5 Kalkoppløsning fra innsjøsedimenter

Det er gjort få beregninger av kalkoppløsning fra sedimentene. Ved strandsonekalkingen av Store Hovvatn med Pollen i 1981 ble oppløsningsraten beregnet til hhv. 150 kg kalk/ha per år og 350 kg/ha per år (Hindar mfl. 2004). Hele innsjøarealet ble brukt i disse beregningene, mens oppløsningsraten for de kalkede strandområdene blir langt høyere.

Etter kalking av Lille Finntjenn i 1981 (Hindar 1984) er oppløsningsraten her beregnet til 430 kg/ha per år for de første 15 månedene. For de neste 14 månedene var raten 180 kg/ha per år. Disse ratene er høye på grunn av den store kalkdosen som ble brukt (63 g/m³). Med en effektiv arealdose på 1,1 t/ha, tok det 2,5 år å tømme noe over halvparten av kalklageret i sedimentet. Data fra Hindar (1984) indikerer at kalkutnyttelsen i Lille Finntjenn stoppet opp etter 2-2,5 år. Da var det fortsatt om lag et halvt tonn kalk per hektar på innsjøbunnen. Sedimentet ble aldri undersøkt, så om kalken var i form av inaktiverte kalkpartikler eller løst og ionebyttet kalsium vites ikke.

Oppløsningsraten etter kalking av Store Finntjenn i 1983 er beregnet her til 120 kg/ha per år for det første året, men i følge Hindar (1984) kan denne oppløsningen være noe påvirket av myrkalking og innsjøkalking i 1981. Raten kan trolig settes til om lag 100 kg/ha per år. Med en antatt halvert rate det andre året og en effektiv arealdose på 0,18 t/ha, ble sedimentet mer eller mindre tømt for kalk i løpet av et par år.

Eksemplene fra Finntjenna viser at kombinasjonen av en effektiv arealdose til sedimentet på 0,1-1 t/ha og en oppløsningsrate på 0,1-0,4 t/ha per år kan resultere i alt fra å tømme sedimentet for kalk til å etterlate noen hundre kilo kalk per hektar. De indikerer at lav oppløsningsrate er knyttet til lav effektiv arealdose og at høy oppløsningsrate kan være et resultat av høy effektiv arealdose. Finntjenna er små skogstjern, med liten vindeksponering. Oppløsningsraten er trolig større i vindeksponerte innsjøer. Som beskrevet over kan sedimentene i dypere innsjøer bli belastet med mindre kalk pga høyere oppløsning.

2.2 Metallutfelling

Metallutfelling eller oppløsning av metaller fra fast stoff skjer blant annet ved endringer i oksygenforholdene og ved endringer i pH. Endring i pH kan påvirke metallutfelling på flere måter, som det er redegjort for under. Det er derfor grunn til å tro at kalking kan påvirke metallers tilstandsform, mens oksygenforholdene i innsjøen og kvaliteten i det vannet som strømmer inn i innsjøen kan avgjøre hvor i innsjøen slike prosesser finner sted og omfanget av dem.

Allerede ved de første undersøkelsene i dette prosjektet ble metaller et viktig tema. I både Breisjøen og Kalsjøen ble det funnet porøse kuler av metallutfellinger. Analyse av de svarte kulene fra Breisjøen viste at dette var mangannoduler, se i resultatkapittelet, noe som er bekymringsfullt av flere årsaker. I det etterfølgende har vi derfor redegjort for metallutfelling, hva slike kuler er og deres egenskaper.

I Terjevann, som er med i den foreliggende undersøkelsen, fant Andersen og Pempkowiak (1999) at Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Ni og Zn ble anrikt i sedimentet i den første delen av innsjøens kalkingshistorie (1980-1991). Utfelling av Al, Fe og Mn ble tilskrevet dannelse av oksyhydroksider ved høy pH på grunn av kalking. Resultatene indikerte videre at utfelling av de øvrige metallene skyldtes medfelling

på oksyhydroksidene. Wällstedt og Borg (2005), se også Wällstedt m.fl. (2008), undersøkte metallakkumulering etter kalking, basert på at pH-hevingen antas å felle ut metaller, og at metallene dermed kan akkumuleres på sedimentoverflaten. De fant at kalking, spesielt kalking direkte på innsjøoverfalten, økte belastningen på sedimentet av Cd og Pb, muligens også As, Ca, Mn, Co og Zn. I og med at forsuring fører til at metaller løses fra sedimentet, var forskjellene mellom forsurede og forsurede+kalkede innsjøer overraskende små. Problemet er trolig få lokaliteter og stor variasjon, og at det dermed er vanskelig å få signifikante forskjeller. Funn av mangannoduler, som i dette prosjektet, ble gjort (Wällstedt, pers. medd.), men ikke publisert. Nodulene ble heller ikke inkludert i sedimentanalysene.

Nomenklaturen i beskrivelsen under trenger først en forklaring: Når det bak metallsymbolet står et romertall, henspeiler det på metallens oksidasjonstrinn (valens). Notasjonen Fe(II) og Mn(II) vil si at metallene er toverdige. Hvis metallene er frie ioner vil det være som ionene Fe^{++} og Mn^{++} . Fe(III) og Mn(IV) er høyere oksidasjonstrinn. Metaller med høyere valens er typisk i oksygenrikt miljø.

Mn i de frie vannmasser er i svært liten grad bundet til organisk stoff, og finnes enten løst i sin toverdige form Mn(II) ved $pH < 5,5$ eller også på oksidert form som kolloidalt Mn(IV)oksyhydroksid ved $pH > 5,5$ (LaZerte og Burling 1990).

Mangannoduler og jernmangannoduler er oksider av de to metallene, som dannes ved at løst Mn(II) og Fe(II) oksideres til hhv. Mn(IV) og Fe(III) og felles ut. En typisk kilde til de to-verdige formene er grunnvann med lite oksygen, og jern vil felles raskt ut når grunnvannet kommer ut i luft. Slike oksider er forholdsvis godt studert, og det går fram av litteraturen at Mn-oksider dannes raskt fra Mn(II) ved hjelp av ulike Mn-oksiderende bakterier og sopp ved høy pH (timer ved pH 8; Morgan 2005).

Forsøk i plantevekstmedium viste at tilsatt løst Mn(II) holdt seg stabilt i løsning ved $pH < 6$, men ble oksidert og forsvant helt ved $pH 7,7$, blant annet pga lav enzymaktivitet (Silber et al. 2008). Bakgrunnen for undersøkelsen var blant annet at Mn(II) adsorberes sterkt i jord og lett kan bli begrensende for plantevekst. Den rent kjemiske dannelsen av Mn-oksider går langt saktere (år; Morgan 2005). Oksidene kan dannes mikrobielt i jord, ferskvann og sjøvann, og det er en rekke bakterier som kan være aktivt med i prosessen (Tebo et al. 2005).

Mikrobielt dannede oksider kan være del av en biofilm og er ustrukturerte. Metaller av flere oksidasjonstrinn, for eksempel Mn(II), Mn(III) og Mn(IV), kan være representert i disse kompleksene (Pecher et al. 2003). Oksidene kan ses på som en samling av svært tynne, lagdelte polymere (plater) med en rekke ledige bindingssteder, slik at de framstår med forholdsvis sterk negativ ladning ved $pH > 4$. De er amorfe og porøse, jfr. de kulene som er funnet her. Ved uorganiske reaksjoner og elding i et stabilt kjemisk miljø går disse over til mer veldefinerte oksider, men kan også løses igjen under reduserende forhold.

Amorfe Mn- og Fe-oksider har svært høy sorpsjonskapasitet pga ladningsforhold og svært stor overflate. Det gjør at positivt ladde tungmetaller (Ba, Ni, Zn, Cu, Co, Pb, Cd) bindes til dem. Flere bindingsmekanismer er involvert, både forholdsvis sterke bindinger i hovedstrukturen og løsere bindinger på strukturenes overflate (Bargar et al. 2009; Nelson et al. 1999). Ved lav pH ($pH < 4$) vil oksidoverflatene være protonert og ha lite negative ladninger som kan binde positivt ladde metaller. Med økende pH vil også den negative ladningen øke, og Meng et al (2009) fant at Cd adsorberes best i den øvre delen ($pH 4,5-8,3$) av et undersøkt pH-intervall fra $pH 2,7$ til $pH 8,3$. Ved gjennomgang av litteratur fant de at sorpsjonen av Pb, Zn, Ni og Co er størst ved $pH 6-7$. Den sterke metallbindingen under vanlig forekommende pH-nivåer gjør at oksidene har et potensiale for å rense avløpsvann og forurenset bekkevann for en rekke metaller. En slik renseeffekt er blant annet påvist i avrenningsvann fra gruver, der Mn(II) fra forurenset grunnvann oksideres og felles ut på bekkesedimentet og deretter binder metaller (Bargar et al. 2009; Tan et al. 2010).

Forsøk med tilsetning av radioaktivt kvikksølv (Hg) til en innsjø i Experimental Lake Area i nordvestre del av Ontario, Canada, viste at Fe-hydroksider og Mn-oksider direkte eller indirekte kontrollerte Hg-dynamikken i innsjøen (Chadwick et al. 2005). Det skjedde ved at løst organisk stoff er knyttet til oksidene ved kompleksbinding og at oksidene bidrar til nedbryting og løselighet av organisk materiale. I og med at Hg generelt og også metylkvikksølv (MeHg) er assosiert til organisk stoff, vil også MeHg delta i disse prosessene.

Oksidene er også sterke oksidanter. Et eksempel på dette er kromoksidasjon ved hjelp av Mn-oksider. Cr(III) i Cr(OH)₃ oksideres til Cr(VI), som øker mobiliteten til Cr fordi Cr(VI) foreligger i løst form. Mn-oksider vil derfor øke dette metallets giftighet (Miyata et al. 2007). Effekten på Cr er altså den motsatte av den bindingseffekten som gjelder for de fleste andre metaller.

Mn-oksidenes effektive oksidasjon av organiske forbindelser kan bidra til mineralisering av humusstoffer (Sunda and Kieber 1994). Dannelse av humusstoffer kan imidlertid også fremmes ved at tungt nedbrytbare fenoler og quinoner oksideres.

Mn-noduler finnes som nevnt i jord og på sedimentoverflater i ferskvann og sjøvann. I litteraturen er det færrest beskrivelser av Mn-noduler fra ferskvann, men kjente lokaliteter er Baikalsjøen (Vodyanitskii, 2009) og flere innsjøer i Canada, blant andre Lake Michigan (Edgington and Callender 1970; Pecher et al 2003).

Før denne undersøkelsen var det ikke avklart om oksidene har negativ innvirkning på bunndyr og indirekte på fisk, men et aktivt oksiderende metallmiljø indikerte at det kunne være tilfellet. I litteraturen er det vanskelig å finne koplinger mellom dannelse av Mn-oksider og biologiske effekter. Noe av det skyldes at Mn-rikt vann først og fremst er undersøkt i gruveavrenning (fra kullgruver), og at det er en rekke tungmetaller i slikt vann som også påvirker biodiversiteten.

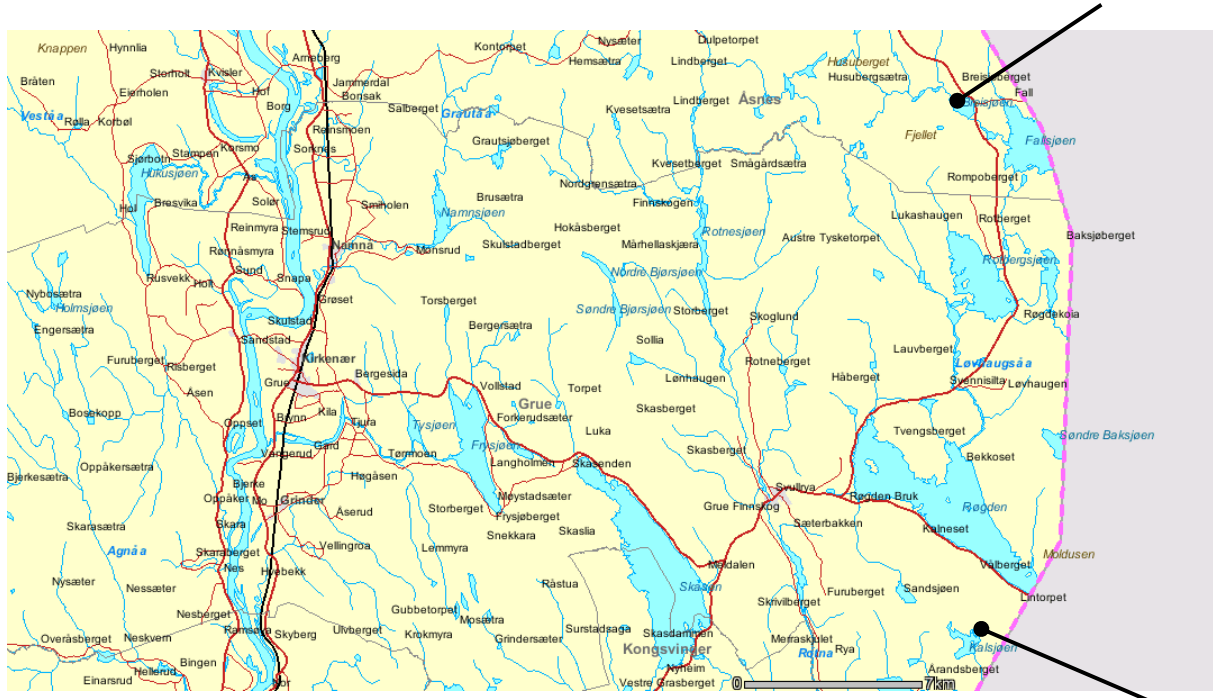
I følge Dittmann og Buchwalter (2010) fantes det inntil nylig ingen systematiske undersøkelser (i laboratoriet) av bioakkumulering og fysiologisk respons på Mn hos insekter i ferskvann. I sitt studium fant de imidlertid at Mn bindes til vannlevende insekters kroppsoverflater (kutikula), trolig som utfelte oksider. Men omfanget varierte sterkt, både mellom arter og mellom stadier. De fant at økt Ca-konsentrasjon reduserte både absorpsjon og adsorpsjon av Mn, men antydte samtidig at Mn kan påvirke Ca-opptak og -regulering fordi opptaksmekanismen for Mn likner på den for Ca. Ved skallskifte forsvant som forventet mye av det adsorberte manganet.

3. Innsjøene

3.1 Karakterisering og kalking

I denne foreløpige undersøkelsen inngikk fire innsjøer. Breisjøen og Kalsjøen ligger nordøst for Kongsvinger i hhv Åsnes og Grue kommuner i Hedmark (Figur 1, Tabell 1). Breisjøen ligger 15 km nord for innsjøen Røgden i Rotnavassdraget og to km fra grensen til Sverige. Kalsjøen ligger tre km sør for Røgden og bare en km fra svenskegrensen.

Breisjøen er kalket fra 1993 til 2001, mens Kalsjøen er kalket fra 1994 til 2010 (Tabell 2). I og med at begge innsjøene har avrenning mot Sverige, ble de kalket med kalkmengder som ble beregnet etter svensk beregningsmetode, og svenske entreprenører utførte arbeidet. Bakgrunnen for antatt høye kalkdoser er også at innsjøene er benyttet som "åtgärdssjöar", dvs. som kalkreservoarer for målområder i nedenforliggende vannforekomster.

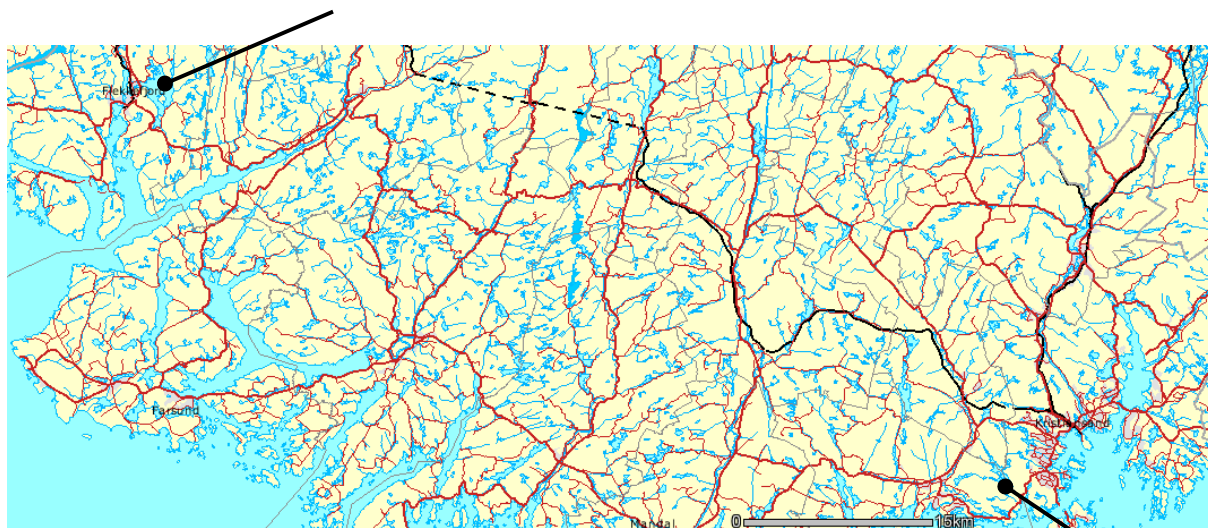


Figur 1. Breisjøen i nord og Kalsjøen i sør. (NVE Atlas).

Terjevann ligger åtte km sørvest for Kristiansand by i Søgne kommune, Vest-Agder, mens Selura ligger rett øst for Flekkefjord by i samme fylke (Figur 2, Tabell 1). Innsjøene har vært kalket i 20-25 år (Tabell 3) og har vært gjenstand for vitenskapelige undersøkelser i en årrekke. De er derfor godt kjent både når det gjelder generell forsurening og kalking.

Alle de fire innsjøene er kalket fra spreddefartøy.

For de to innsjøene ved svenskegrensen fantes ikke dybdekart, så disse ble målt opp med ekkolodd under feltarbeidet og dybdekart utarbeidet. På bakgrunn av dette er volumer og oppholdstid beregnet. For de to andre innsjøene fantes både dybdekart og beregninger av volum og oppholdstid.



Figur 2. Selura ved Flekkefjord i vest og Terjevavn ved Kristiansand i øst. (NVE Atlas).

Tabell 1. Innsjøkarakteristikk for undersøkte innsjøer. Data for Terjevavn er fra Dag Olav Andersen, UiA.

Lokalitet	NVE-nr	Hoh	Areal km ²	Volum mill m ³	Md dyp m	Nedb.felt km ²	Årsavre L/s/km ²	Opph.tid år
Hedmark								
Breisjøen	3820	386	0,59	2,2	3,7	27,20	13,28	0,19
Kalsjøen	3996	381	0,69	5,04	7,3	4,35	13,34	2,76
Vest-Agder								
Terjevavn	11646	22	0,09	1,08	12,0	2,20	21,51	0,72
Selura	1390	31	6,01	170	28	44,61	50,3	2,41

Tabell 2. Kalkingshistorie for Breisjøen og Kalsjøen.

Lokalitet	Breisjøen tonn	Kalsjøen tonn
1993	33,0	
1994	53,0	20,0
1995	47,0	16,0
1996	50,0	15,3
1997	57,2	16,6
1998	49,0	17,5
1999	47,0	11,0
2000	61,0	11,0
2001	79,6	
2002		
2003		
2004		10,0
2005		11,1
2006		
2007		10,0
2008		11,0
2009		11,0
2010		11,0

Tabell 3. Kalkingshistorie for Terjevavn og Selura.

Kalkingsdato*	Leverandør**	Type	CaCO ₃ %	Terjevavn Selura	
				tonn	tonn
01.10.1984	Miljøkalk	SR	77	27	
01.10.1985	Miljøkalk	SR	77	10	
01.10.1986	Miljøkalk	SR	77	10	
01.10.1987	Kristiansand Møller	Kritt	92	8	
01.10.1988	Miljøkalk	SR	77	9,4	
01.10.1989	Miljøkalk	SR	77	15,1	
01.10.1990	Miljøkalk	SR	77	9,5	
01.10.1991	Miljøkalk	SR	77	17	108
01.10.1992	Miljøkalk	SR	77		127
01.10.1993					
01.10.1994	Miljøkalk	SR	77		130
12.09.1995	Miljøkalk	SR	77	7	142
12.10.1996	Miljøkalk	NK3	86	5	110
01.10.1997	Miljøkalk	NK3	86	110	110
27.08.1998	Miljøkalk	NK3	86	3	100
8.09.1999	Miljøkalk	NK3	86	2	100
22.09.2000	Miljøkalk	NK3	89	2	100
30.08.2001	Miljøkalk	NK3	86	2	148
10.09.2002	Miljøkalk	NK3	86	6	100
05.09.2003	Miljøkalk	NK3	86	4,5	88
21.07.2004	Miljøkalk	NK3	86	6	84
01.08.2005	Steens Kalkverk	SK3	88	6	70
01.08.2006	Steens Kalkverk	SK3	88	3	70
01.08.2007	Miljøkalk	NK3	86	3	70
01.08.2008	Miljøkalk	NK3	86	3	70
01.08.2009	Miljøkalk	NK3	86	3	75
01.08.2010	Miljøkalk	NK3	86		40

* Dato er ikke alltid tidspunktet for kalking

** Miljøkalk har skiftet navn fra NORCEM i perioden

4. Metoder

Innsjøsedimenter er tatt opp med en KB-corer med ca 75 cm lange utskiftbare plastrør med indre diameter på 8,3 cm (Figur 3). Rørene var spisset og dreid i enden slik at godstykkelsen var ca 2 mm. Det bidro til at røret gikk lett ned i sedimentet og at sedimentoverflatene i prøven var uforstyrret. Nedsenkingen av sedimenthenteren ble kontrollert med et ekkolodd slik at den kunne senkes sakte ned i sedimentet fra en posisjon rett over bunnen. Det er nødvendig for å hindre tap av overflatesediment og komprimering av kjernen. På denne måten ble det tatt representative prøver av de øverste 30 cm.

Sedimentene fra innsjøene ble karakterisert basert på visuell observasjon, og det ble tatt bilder for dokumentasjon. Siden øverste del av sedimentet i begge de to innsjøene i Røgdenområdet var dominert av mangan-utfellinger, se resultatbeskrivelsen, ble det ikke foretatt sjiktning i disse.



Figur 3. Plastrør med intakte sedimentkjerner.

Sedimentene i de to andre innsjøene ble karakterisert basert på visuell observasjon og deretter splittet i følgende tre sjikt: 0-2 cm, 2-4 cm og et tilsvarende 2 cm sjikt fra området 20-40 cm. Basert på en sedimentoppbygging på 2 mm/år og kalking i 20-25 år, ble det øverste og trolig det neste antatt å inneholde kalk fra oppstart av kalkingen, mens det tredje er et referansesjikt fra lenge før kalkingen startet.

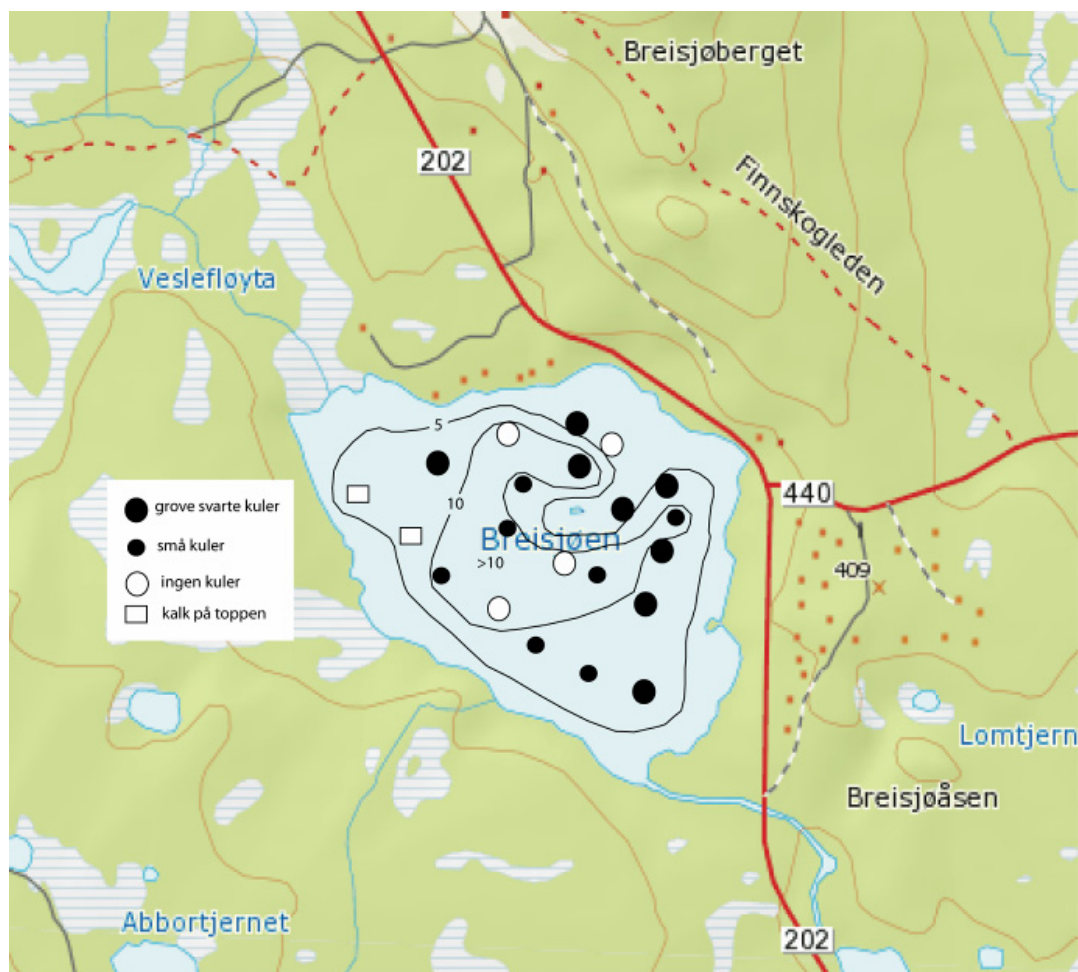
Materialet fra disse sjiktene ble tørket i tørkeskap ved 60 °C, karakterisert og deretter homogenisert med morter og delt i to deler. Den ene delen ble sendt til NIVAs analyselaboratorium, mens den andre ble lagret. På laboratoriet ble materialet glødet ved 520 °C og glødetap beregnet. Glødetapet er et uttrykk for det organiske innholdet i sedimentet, og organisk karbon vil være om lag 50 % av dette. Deretter ble ca 0,5 g tørt og homogenisert materiale innveid og oppsluttet i teflonrør i autoklav (120°C, 2 atmosfære i 30 min) med salpetersyre for analyse av metaller i hht Norsk Standard 4770. Dette er den mest benyttede metoden for oppslutting av sedimenter, og løser en fraksjon som vanligvis varierer fra 50 % til opp til 100 %, avhengig av bindingsform og syreløselighet av det enkelte metall.

Det ble benyttet ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) for analyse av metaller.

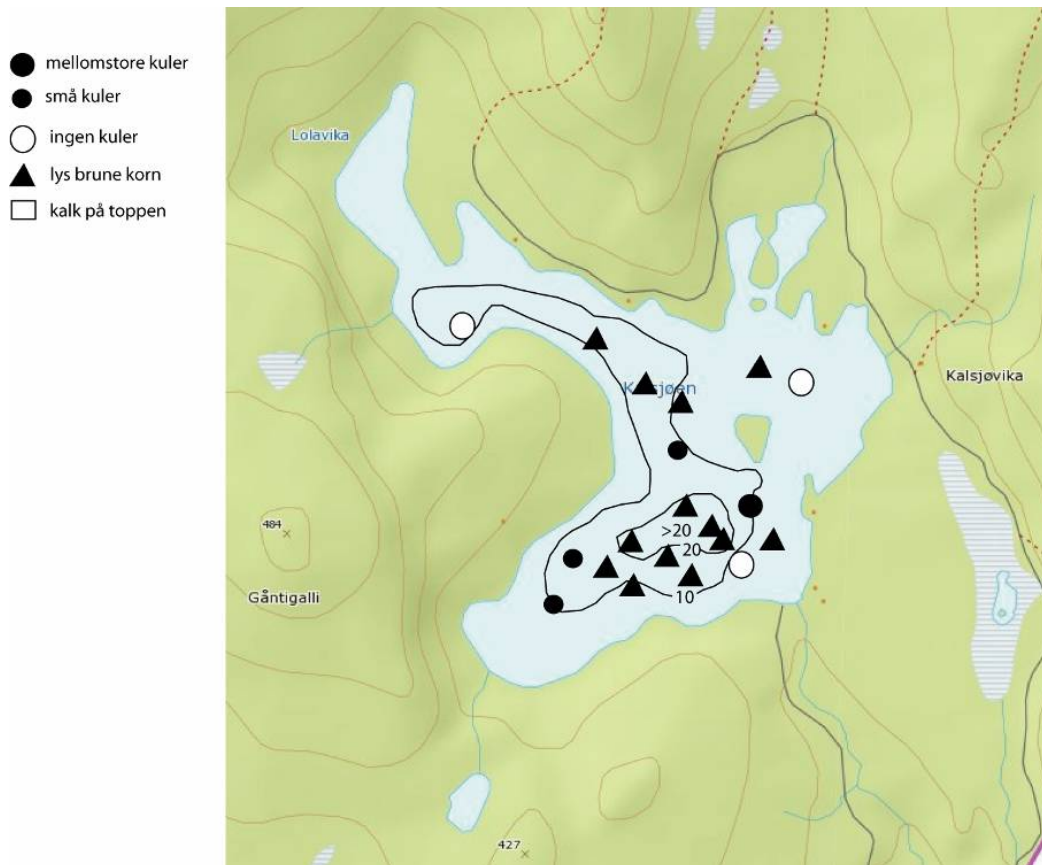
For analyse av kalk, kunne vi alternativt glødet tørket materiale ved to ulike temperatfurer for beregning av karbonatinnhold, men undersøkelser viser at analyse av kalsium gir et like godt grunnlag for å beregne kalkinnholdet.

5. Resultater

Vi startet med å undersøke sedimentene i Breisjøen og Kalsjøen. Prøvetakingspunktene var spredt over hele innsjøarealet slik at det ble tatt prøver i alle dypområder. Vi kunne dermed få et inntrykk av både den vertikale og horisontale variasjonen i kalkrester (Figur 4 og Figur 5).



Figur 4. Sedimentprøveuttak i Breisjøen og dybdekoter etter måling med ekkolodd.



Figur 5. Sedimentprøveuttak i Kalsjøen og dybdekoter etter måling med ekkolodd.

Formålet med undersøkelsen var å kvantifisere kalkrester i sedimentet, og i Breisjøen ble det funnet lyse sjikt med kalk i to kjerner (Figur 6).



Figur 6. Kalk i sedimentkjerne fra Breisjøen.

Men i begge disse innsjøene lå det metallutfellinger som forholdsvis store kuler på sedimentoverflaten. En nærmere kvantifisering av kalkrester ble derfor vanskelig.

Kulene i Breisjøen var svarte, som tydet på manganutfellinger, og disse kulene ble sendt til analyse. Analysedata viser at metallinnholdet i kulene i hovedsak utgjøres av mangan, og at dette derfor er såkalte mangan-noduler (Mn-noduler). Mn-noduler er godt kjent fra mange innsjøer, for eksempel de store innsjøene i Nord-Amerika og Baikalsjøen, og fra havsedimenter.



Figur 7. Mangannoduler fra Breisjøen. Kulene er fra 1-3 cm i diameter (Kjerne B8, se vedlegget).

Mn-nodulene inneholdt 90.800 μg Mn per gram tørrvekt (Tabell 4), dvs. 14 % MnO_2 av tørrvekten. Innholdet av jern var 16.400 μg Fe/g tv, dvs. langt mindre enn for Mn, og Mn/Fe-forholdet var 5,5. I disse nodulene var innholdet av kalsium og magnesium hhv. 2.560 og 261 $\mu\text{g/g}$ tv. Vi kan også legge merke til at innholdet av metallene aluminium (Al) og barium (Ba) var forholdsvis markant. Det var ellers lite av metallene As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn, og med Zn og Co på hhv. 79 og 35 $\mu\text{g/g}$ som høyest.

Tabell 4. Metalldata for kuler på sedimentoverflaten i Breisjøen. Alle data i $\mu\text{g/g}$ tørrvekt.

Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co
0.7	2500	5	10	3640	0.55	2560	0.91	35.0
Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na
<0.3	1.6	16400	140	<0.4	261	90800	3.3	75
Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti
2.9	200	24	280	<2	28	5	24.2	37.1
Tl	V	Zn						
63.4	13.8	79.4						

Sedimentene i Kalsjøen inneholdt kuler av mer rødlig farge, trolig pga utfelling av jernoksider (Figur 8). Det tyder på en større andel Fe i disse, men kulene er foreløpig ikke analysert.



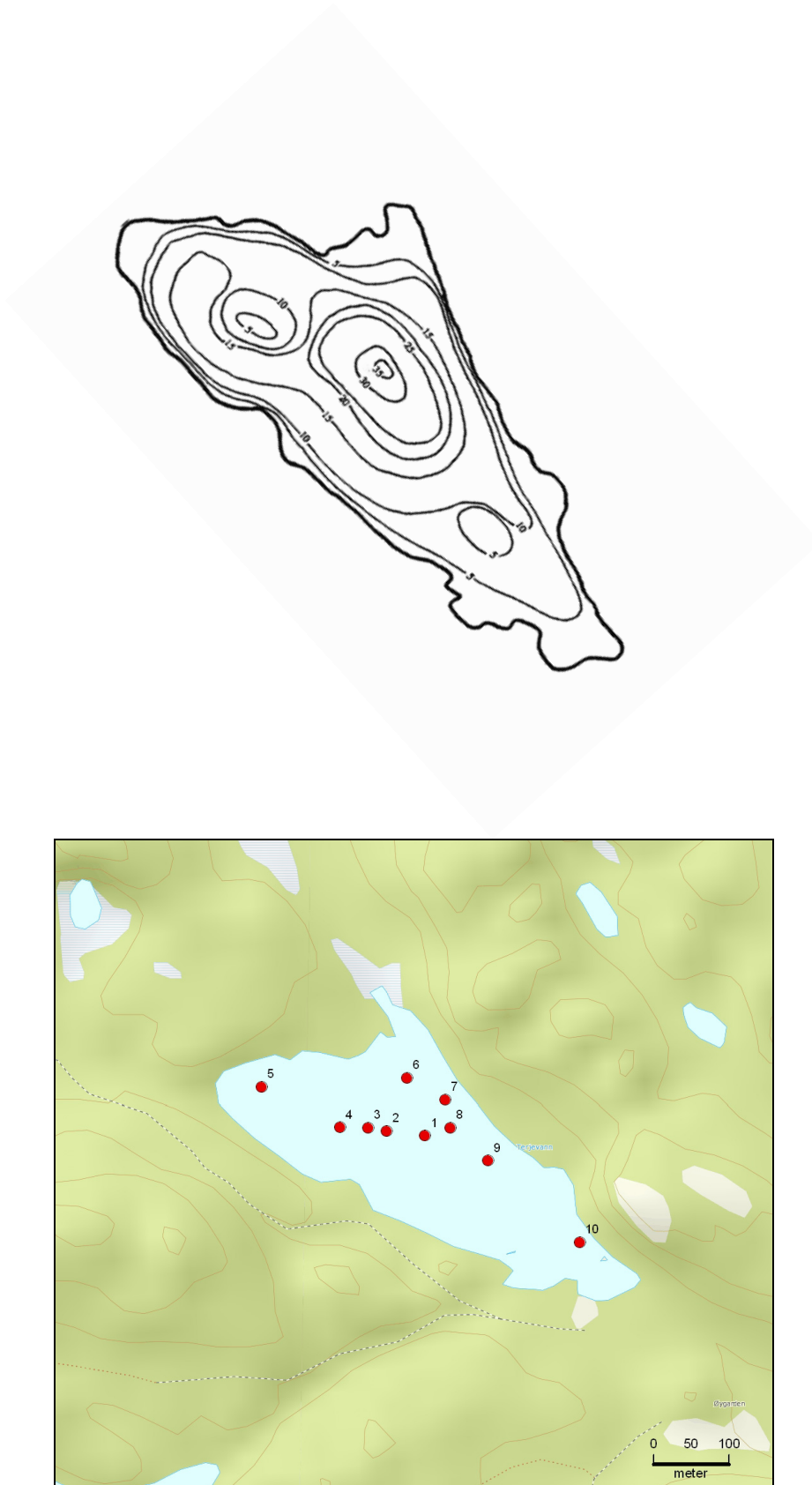
Figur 8. Kuler fra sedimentoverflaten i Kalsjøen. 1 til 3 mm i diameter var vanligst, dvs ikke så store som i Breisjøen.

Metallutfellinger er trolig lite gunstig for bunnlevende organismer fordi metaller også kan felles ut på vitale organer og gjøre leveforholdene uakseptable. Inntrykket ved håndtering av kjernene fra de to innsjøene var at sedimentet var livløst, men det ble ikke gjort nærmere analyser.

Sedimentprøvetakingen i Terjevann ble gjennomført som i de to andre innsjøene, dvs. spredt over hele innsjøens overflate (Figur 9). Prøvetakingsdyp var fra 8 til 36 meter (Tabell 5), dvs. fra største dyp og opp mot littoralsonen.

Tabell 5. Prøvetakingspunkter i Terjevann.

dyp (m)	Stasjon nr.	N	E
36	1	58 05,628	7 54,161
29	2	58 05,631	7 54,109
18	3	58 05,633	7 54,084
9	4	58 05,633	7 54,046
16	5	58 05,661	7 53,939
10	6	58 05,669	7 54,135
22	7	58 05,654	7 54,187
31	8	58 05,634	7 54,195
28	9	58 05,611	7 54,246
8	10	58 05,554	7 54,372



Figur 9. Dybdekoter og stasjonsplassering for sedimentkjerner i Terjevåtn.

Referansematerialet fra de 10 prøvetakingsstedene i Terjevatt hadde et midlere glødetap på 52,5 %, mens middelet av alle de andre prøvene hadde et midlere glødetap på 48 %. Det vil si at om lag halvparten av sedimentet var organisk materiale, med lavest andel i overflaten.

Data fra Terjevatt viser at innsjøsedimentene i liten grad er preget av kalkrester. Konsentrasjonen av Ca i de to overflatesjiktene i forhold til referansedyptet er likt eller mindre enn 1,1 i fem av ni kjerner (Tabell 7). I de fire andre er forholdet fra 1,1 og opp til 1,6.

Konsentrasjonen av Mg i de to overflatesjiktene i forhold til referansedyptet er alltid større enn 1, og Ca/Mg-forholdet i overflatesjiktene i forhold til referansedyptet, se kolonnen "Ca/Mg/ref", er alltid mindre enn 1. Det kan generelt tyde på to ting, enten at det er kalket med dolomitt eller at Mg-holdige mineraler i kalken er langt dårligere løst enn Ca-mineralene. I og med at Terjevatt alltid er kalket med vanlig kalksteinsmel, er sistnevnte forklaring mest sannsynlig. Det er også alltid øverste sjikt som har lavest Ca/Mg-forhold, noe som viser at dette er relatert til kalking og kalktilførselen.

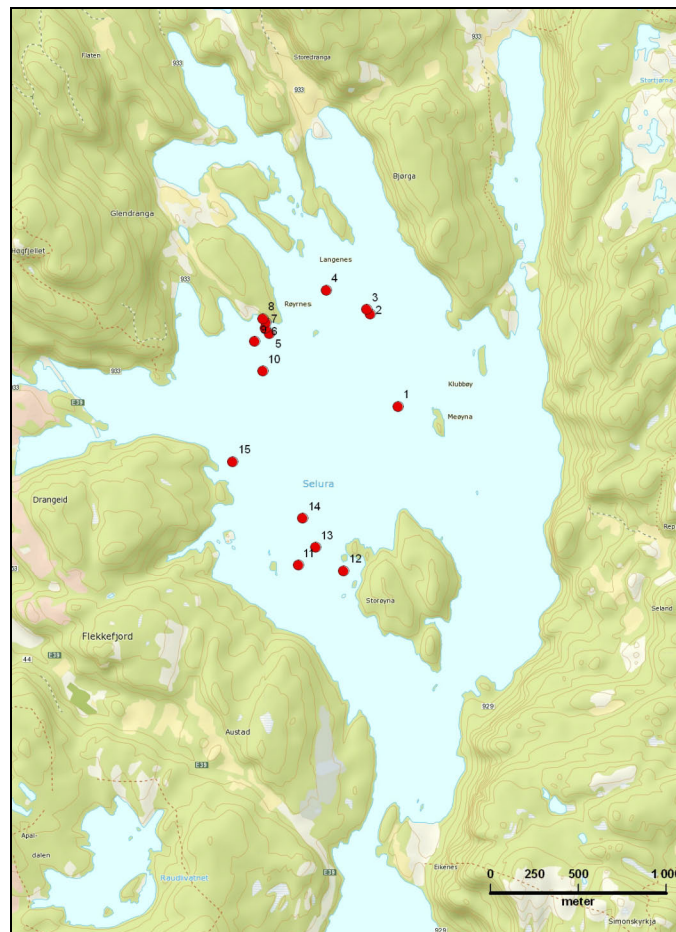
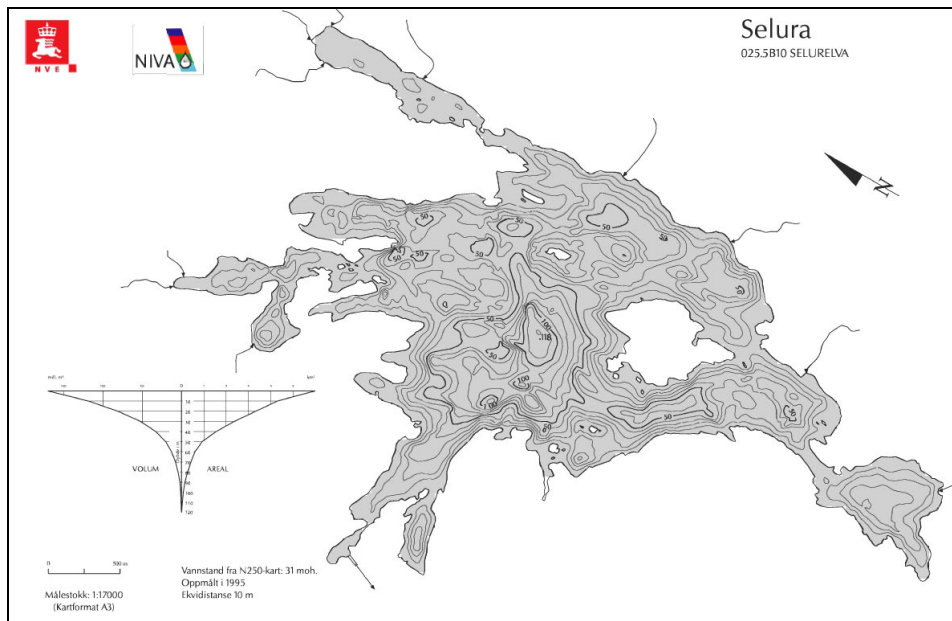
I sedimentene i Terjevatt var det alltid langt mindre Mn enn Fe, og Mn/Fe-forholdet var maksimalt 0,29. Det viser at de forholdene som gir Mn-utfelling i Terjevatt er annerledes enn i de to grensesjøene. Det ble heller ikke funnet svarte klumper, men etter tørking fant vi små korn med okerfarge, trolig Fe-utfellinger. Dette er vanlig å påvise i sedimenter som er godt mineralisert, men det er høyere konsentrasjoner av Fe i overflatesjiktene enn i referansedyptet, se kolonnen "Fe/Feref" i Tabell 7. Det gjelder særlig sjiktet 0-2 cm, der forholdet er 1,6-2,8.

Selv om Mn-noduler ikke ble påvist og Fe dominerer over Mn, er det stedvis langt mer Mn i 0-2 cm sjiktet enn i referansedyptet. Mn/Fe-forholdet er stedvis også langt høyere i 0-2 cm sjiktet enn i referansedyptet, se "Mn/Fe/ref" i tabellen. Dette viser at det også her skjer en Mn-utfelling som kan være knyttet til kalking.

Selura er en stor og dyp innsjø, med maksimalt dyp på 118 m. Prøvetakingsstrategien ble derfor noe annerledes her enn i de tre andre innsjøene. Sedimentprøvetakingen i Selura ble gjennomført fra dypbassenget sentralt i innsjøen og nordøstover til littoralsonen (Figur 10). Prøvetakingsdyp var fra 5 til 88 meter (Tabell 6).

Tabell 6. Prøvetakingspunkter med posisjoner i Selura.

dyp (m)	Stasjon nr.	N	E
48	1	58 18,728	6 42,721
38	2	58 19,008	6 42,540
31	3	58 19,022	6 42,519
26	4	58 19,077	6 42,280
23	5	58 18,937	6 41,957
16	6	58 18,953	6 41,932
10	7	58 18,972	6 41,932
5	8	58 18,983	6 41,915
41	9	58 18,912	6 41,872
88	10	58 18,822	6 41,925
11	11	58 18,230	6 42,170
25	12	58 18,217	6 42,437
35	13	58 18,286	6 42,268
60	14	58 18,374	6 42,187
28	15	58 18,541	6 41,768



Figur 10. Dybdekart og stasjonsplassering for sedimentkjerner i Selura.

Referansematerialet fra de 10 prøvetakingsstedene i Selura hadde et midlere glødetap på 40 %, mens middelet av alle de andre prøvene hadde et midlere glødetap på 37 %. Det vil si at dette sedimentet hadde et mer uorganisk preg enn sedimentet i Terjevatn. Også i Selura var det organiske innholdet størst på referansedypet.

Dataene fra Selura viser at innsjøsedimentene i liten grad er preget av kalkrester. Konsentrasjonen av Ca i de to overflatesjiktene i forhold til referansedypet er likt eller mindre enn 1,1 i 12 av 13 kjerner (Tabell 8). I kjerne nr. 12 er forholdet Ca/Caref opp mot 6 i det øvre sjiktet.

Konsentrasjonen av Mg i de to overflatesjiktene i forhold til referansedypet er større enn 1 for alle sedimenter utenom sedimentet i kjerne 15. Ca/Mg-forholdet i overflatesjiktene i forhold til referansesjiktet, se kolonnen "Ca/Mg/ref", er mindre enn 1 i 11 av 13 kjerner. Som nevnt for Terjevatn skyldes det sannsynligvis at Mg-holdige mineraler i kalken er langt dårligere løst enn Ca-mineralene. Her var det imidlertid ikke slik at øverste sjikt hadde lavest Ca/Mg-forhold.

I sedimentene i Selura var det, som for Terjevatn, alltid langt mindre Mn enn Fe, og Mn/Fe-forholdet var maksimalt 0,43. Det ble ikke funnet svarte klumper, men etter tørking fant vi små korn med okerfarge, trolig Fe-utfellinger. Det er gjennomgående noe høyere konsentrasjoner av Fe i overflatesjiktene enn i referansesjiktet, se kolonnen "Fe/Feref" i Tabell 8.

Selv om Mn-noduler ikke ble påvist og Fe dominerer over Mn i Selura, er det stedvis langt mer Mn i begge overflatesjiktene enn i referansesjiktet, se Mn/Mnref i tabellen. Mn/Fe-forholdet er stedvis også langt høyere i overflatesjiktene enn i referansesjiktet, se "Mn/Fe/ref" i tabellen. Dette viser at det også her skjer en Mn-utfelling som trolig kan knyttes til kalking.

Tabell 7. Analysedata og beregnede verdier for sedimentene i Terjevåtn. Totalt glødetap (TGT) i venstre resultatkolonne er gitt i g/kg, mens metallene er gitt i µg/g tørrvekt. Resultatene for de tre prøvene på stasjon 1 er trolig ombyttet internt, og er ikke tatt med i vurderingen.

Merkning	TGT g/kg	Ca µg/g t.v.	Mg µg/g t.v.	Fe µg/g t.v.	Mn µg/g t.v.	Ca/Caref	Mg/Mgref	Fe/FeFref	Mn/Mnref	Ca/Mg	Ca/Mg/ref	Mn/Fe	Mn/Fe/ref
Terjev. 1 0-2 cm	582	5430	850	14000	317	0,54	0,52	0,65	1,83	6,39	1,04	0,02	2,80
Terjev. 1 2-4 cm	543	12000	2370	30900	200	1,20	1,45	1,44	1,16	5,06	0,83	0,01	0,80
Terjev. 1 40-42 cm	581	10000	1630	21400	173					6,13		0,01	
Terjev. 2 0-2 cm	431	5020	1560	145000	31500	1,35	2,57	2,74	8,12	3,22	0,52	0,22	2,97
Terjev. 2 2-4 cm	529	4980	1120	78000	9660	1,34	1,85	1,47	2,49	4,45	0,72	0,12	1,69
Terjev. 2 41-43 cm	534	3720	606	53000	3880					6,14		0,07	
Terjev. 3 0-2 cm	376	3700	1200	208000	43300	1,14	2,12	2,10	18,91	3,08	0,54	0,21	8,99
Terjev. 3 2-4 cm	485	4040	834	129000	5890	1,25	1,47	1,30	2,57	4,84	0,85	0,05	1,97
Terjev. 3 40-42 cm	499	3240	566	98900	2290					5,72		0,02	
Terjev. 4 0-2 cm	405	2660	1290	129000	37100	0,95	2,03	1,65	31,71	2,06	0,47	0,29	19,17
Terjev. 4 2-4 cm	411	3040	951	141000	4690	1,08	1,50	1,81	4,01	3,20	0,72	0,03	2,22
Terjev. 4 34-36 cm	479	2810	636	78000	1170					4,42		0,02	
Terjev. 5 0-2 cm	563	4560	1740	72100	774	0,91	2,24	2,81	1,80	2,62	0,41	0,01	0,64
Terjev. 5 2-4 cm	624	5270	1280	28500	265	1,05	1,65	1,11	0,62	4,12	0,64	0,01	0,56
Terjev. 5 40-42 cm	599	5010	778	25700	429					6,44		0,02	
Terjev. 6 0-2 cm	392	2490	879	164000	38700	0,49	1,17	2,19	38,70	2,83	0,42	0,24	17,67
Terjev. 6 2-4 cm	471	4090	910	86100	1500	0,81	1,21	1,15	1,50	4,49	0,67	0,02	1,30
Terjev. 6 30-32 cm	475	5060	750	74900	1000					6,75		0,01	
Terjev. 7 0-2 cm	457	4140	1370	174000	15500	0,79	1,75	2,14	7,71	3,02	0,45	0,09	3,60
Terjev. 7 2-4 cm	532	4940	1030	92600	1750	0,94	1,32	1,14	0,87	4,80	0,71	0,02	0,76
Terjev. 7 36-38 cm	519	5260	782	81300	2010					6,73		0,02	
Terjev. 8 0-2 cm	450	6850	2230	125000	6920	1,60	3,22	2,50	2,28	3,07	0,50	0,06	0,91
Terjev. 8 2-4 cm	567	5420	989	53600	1650	1,27	1,43	1,07	0,54	5,48	0,89	0,03	0,51
Terjev. 8 36-38 cm	536	4270	693	50100	3040					6,16		0,06	
Terjev. 9 0-2 cm	446	5750	1760	102000	11400	1,19	2,13	1,60	1,45	3,27	0,56	0,11	0,91
Terjev. 9 2-4 cm	524	5480	983	59400	7310	1,13	1,19	0,93	0,93	5,57	0,95	0,12	1,00
Terjev. 9 12-14 cm	517	4840	827	63800	7860					5,85		0,12	
Terjev. 10 0-2 cm	378	7520	2660	53300	3450	1,08	3,71	1,61	4,12	2,83	0,29	0,06	2,56
Terjev. 10 2-4 cm	457	7330	1340	30500	1320	1,05	1,87	0,92	1,58	5,47	0,56	0,04	1,71
Terjev. 10 18-20 cm	512	6990	717	33100	838					9,75		0,03	

Tabell 8. Analysedata og beregnede verdier for sedimentene i Selura. Totalt glødetap (TGT) i venstre resultatkolonne er gitt i g/kg, mens metallene er gitt i µg/g tørrvekt.

Merkning	TGT g/kg	Ca µg/g t.v.	Mg µg/g t.v.	Fe µg/g t.v.	Mn µg/g t.v.	Ca/Caref	Mg/Mgref	Fe/FeFref	Mn/Mnref	Ca/Mg	Mn/Fe	Ca/Mg/ref	Mn/Fe/ref
Selura 1 0-2cm	424	1910	1450	143000	15400	0,72	1,71	1,51	7,74	1,32	0,11	0,42	5,11
Selura 1 2-4cm	425	1620	1280	125000	8360	0,61	1,51	1,32	4,20	1,27	0,07	0,40	3,18
Selura 1 44-46cm	492	2670	848	94500	1990					3,15	0,02		
Selura 3 0-2cm	419	1910	1440	122000	32600	0,85	1,77	1,10	16,63	1,33	0,27	0,48	15,13
Selura 3 2-4cm	393	1770	1300	150000	5390	0,78	1,60	1,35	2,75	1,36	0,04	0,49	2,04
Selura 3 53-55cm	453	2260	815	111000	1960					2,77	0,02		
Selura 4 0-2cm	399	1920	1420	102000	22000	0,72	1,76	1,19	17,46	1,35	0,22	0,41	14,70
Selura 4 2-4cm	427	2650	1520	46200	6640	0,99	1,88	0,54	5,27	1,74	0,14	0,52	9,80
Selura 4 43-45cm	422	2680	807	85900	1260					3,32	0,01		
Selura 5 0-2cm	430	1140	1390	58900	8640	0,64	1,73	0,76	23,16	0,82	0,15	0,37	30,56
Selura 5 2-4cm	361	592	871	91900	39100	0,33	1,08	1,18	104,83	0,68	0,43	0,31	88,63
Selura 5 22-24cm	271	247	374	314000	8400	0,14	0,47	4,04	22,52	0,66	0,03	0,30	5,57
Selura 5 34-36cm	418	1780	804	77700	373					2,21	0,00		
Selura 6 0-2cm	341	1080	1270	53700	8870	0,48	1,48	0,84	18,40	0,85	0,17	0,32	21,83
Selura 6 2-4cm	190	653	1100	51700	7460	0,29	1,28	0,81	15,48	0,59	0,14	0,23	19,07
Selura 6 30-32cm	392	2260	857	63700	482					2,64	0,01		
Selura 7 0-2cm	361	1560	1100	114000	6770	1,13	1,70	1,85	14,16	1,42	0,06	0,67	7,64
Selura 7 2-4cm	299	1370	1070	80600	1040	0,99	1,65	1,31	2,18	1,28	0,01	0,60	1,66
Selura 7 32-34cm	307	1380	648	61500	478					2,13	0,01		
Selura 8 0-2cm	394	2950	1630	22400	555	0,52	1,23	3,22	2,57	1,81	0,02	0,42	0,80
Selura 8 2-4cm	213	2520	1790	18100	270	0,44	1,36	2,60	1,25	1,41	0,01	0,33	0,48
Selura 8 39-41cm	437	5670	1320	6950	216					4,30	0,03		
Selura 9 0-2cm	463	2660	1700	70800	10500	0,92	1,90	0,99	7,45	1,56	0,15	0,49	7,50
Selura 9 2-4cm	431	2450	1530	41500	4390	0,85	1,71	0,58	3,11	1,60	0,11	0,50	5,35
Selura 9 43-45cm	499	2880	893	71300	1410					3,23	0,02		
Selura 11 0-2cm	293	1300	1040	131000	28800	0,81	1,62	1,55	20,72	1,25	0,22	0,50	13,33
Selura 11 2-4cm	318	1650	1130	41800	1840	1,02	1,76	0,50	1,32	1,46	0,04	0,58	2,67
Selura 11 40-42cm	313	1610	643	84300	1390					2,50	0,02		

Tab., forts.

Merkning	TGT g/kg	Ca µg/g t.v.	Mg µg/g t.v.	Fe µg/g t.v.	Mn µg/g t.v.	Ca/Caref	Mg/Mgref	Fe/Feref	Mn/Mnref	Ca/Mg	Mn/Fe	Ca/Mg/ref	Mn/Fe/ref
Selura 12 0-2cm	405	3360	1480	59400	513	5,94	2,57	0,19	0,32	2,27	0,01	2,31	1,65
Selura 12 2-4cm	353	1190	1510	59600	7770	2,10	2,63	0,19	4,80	0,79	0,13	0,80	24,95
Selura 12 39-41cm	286	776	1320	73800	14600	1,37	2,30	0,24	9,01	0,59	0,20	0,60	37,86
Selura 12 46-48cm	271	566	575	310000	1620					0,98	0,01		
Selura 13 0-2cm	436	2060	1530	137000	10900	1,00	1,84	1,40	3,16	1,35	0,08	0,54	2,25
Selura 13 2-4cm	393	1990	1450	153000	3260	0,96	1,74	1,57	0,94	1,37	0,02	0,55	0,60
Selura 13 56-58cm	430	2070	832	97700	3450					2,49	0,04		
Selura 14 0-2cm	419	1930	1390	148000	13100	0,96	1,90	1,40	4,71	1,39	0,09	0,50	3,37
Selura 14 2-4cm	436	1800	1210	111000	3550	0,90	1,66	1,05	1,28	1,49	0,03	0,54	1,22
Selura 14 44-46cm	465	2010	731	106000	2780					2,75	0,03		
Selura 15 0-2cm	423	1340	1640	62400	6540	0,42	0,21	2,54	17,97	0,82	0,10	1,98	7,08
Selura 15 2-4cm	372	676	1160	84400	6520	0,21	0,15	3,43	17,91	0,58	0,08	1,41	5,22
Selura 15 38-40cm	325	3190	7740	24600	364					0,41	0,01		

6. Diskusjon

Utgangspunktet for dette arbeidet var å kvantifisere kalkrester i innsjøsedimenter. Erfaringer med prøvetakingsstrategi og resultater skulle danne utgangspunkt for videreføring. Data fra de fire innsjøene som ble valgt har gitt verdifull informasjon, ikke bare om kalkrester, men også om metallutfellinger. Data fra Terjevatn og Selura er vist som sammendrag i Tabell 9.

Tabell 9. Sammendrag av alle måleresultatene i Terjevatn og Selura. Her er sjiktene 0-2 cm og 2-4 cm slått sammen til "topp". En sannsynlig feilmåling av Mg er tatt ut fra Selura ref.

Terjevatn

	TGT	Ca	Mg	Fe	Mn
	g/kg	µg/g t.v.	µg/g t.v.	µg/g t.v.	µg/g t.v.
Middelkons. topp	472	4849	1340	103950	12371
Middelkons. ref	519	4578	706	62089	2502
topp/ref	0,91	1,06	1,90	1,67	4,94

Selura

	TGT	Ca	Mg	Fe	Mn
	g/kg	µg/g t.v.	µg/g t.v.	µg/g t.v.	µg/g t.v.
Middelkons. topp	378	1771	1362	87669	10030
Middelkons. ref	402	2387	814	91935	1367
topp/ref	0,94	0,74	1,67	0,95	7,34

6.1 Kalkrester

Kalkrester i sedimentene i Breisjøen og Kalsjøen er ikke kvantifisert, men i Breisjøen ble det funnet svært synlig kalk i overflaten på to av de 21 kjernene som ble tatt opp. Synlig kalk ble ikke observert i sedimentene i Terjevatn og Selura.

Terjevatn og Selura antas å være typiske for båt kalkede innsjøer i Agderfylkene som er kalket over lang tid. Analysene viser at begge sedimentene er lite preget av kalkrester, se Tabell 9. De aller fleste sedimentkjernene har mindre Ca i overflatelagene enn på referansedypene. Og for de sedimentkjernene som har mer Ca i overflatelaget enn på referansedyppet, er den målte konsentrasjonen i nærheten av det den er på referansedyppet i de andre sedimentkjernene.

I begge innsjøene er det en anriking av Mg øverst i sedimentet etter flere års kalking. Det skyldes mest sannsynlig at kalken inneholder korn av dolomitt ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Dolomitt er langt mindre løselig enn kalsitt (CaCO_3), som er hovedbestanddelen i kalk. Det vises tydelig i oppløsningsforsøkene til Sverdrup (1985), og det er god grunn til å anta at dolomittminerale anrikes over tid i forhold til kalsitt i sedimentet. Samtidig vil det skje en videre oppløsning av dolomittkorn, og de målte Mg-konsentrasjonene er på ingen måte betenkelig høye. I Terjevatn er Mg/Mgref-forholdet opp mot 4, men det er likevel langt mindre Mg enn Ca i alle sedimentprøvene. I Selura er Mg/Mgref-forholdet under 3, og det er i hovedsak mer Ca enn Mg i prøvene.

Ca/Mg-forholdet er klart høyere i sedimentene i Terjevatn enn i Selura. Det gjelder både på referansedyppet og i overflatelagene. Forskjellen ser ut til å skyldes at det generelt er mer Ca i

Terjevatt-sedimentet (Tabell 9), og det kan neppe knyttes til forskjeller i kalkopløsning eller andre forhold ved kalkingen.

Resultatene indikerer at lang tids kalking etter anbefalte beregningsmåter ikke gir kalkrester av betydning, til tross for en viss anriking av Mg i overflatelaget. Sedimenter i innsjøer i grensetraktene til Sverige kan ha synlig kalk, noe som tyder på at kalktilførselen har vært svært stor. I det videre arbeidet med dette prosjektet bør kalkrestene i slike innsjøer, om mulig, også kvantifiseres.

6.2 Metallutfellinger

De tydelige metallutfellingene i Breisjøen og Kalsjøen i form av Mn-noduler i Breisjøen og trolig mer jernholdige Mn-noduler i Kalsjøen var uventet, og vi antar at Mn-utfellinger i så stort omfang skyldes kalking. Slike kuler er ikke funnet i ukalkede sedimenter i samme område, og de befinner seg kun på sedimentoverflaten og ikke på referansedypene. Klart mer Mn i øvre del enn på referansedypene av sedimentkjernene i Terjevatt og Selura tyder på kalkeffekt også her, selv om Mn-noduler ikke ble funnet.

I en artikkel i Nature konstaterer imidlertid Piper and Fowler (1980) at Mn-noduler på store havdyp i hovedsak påtreffes på sedimentoverflaten, og de mener at dette fenomenet skyldes bioturbasjon. Reduserende miljø i innsjøsedimenter kan også være årsak til at oksidert Mn ikke påtreffes lengere nedover i kjernene.

Men Mn-utfellinger skjer bare ved forholdsvis høy pH. Kalkingen i grensesjøene er gjennomført med store kalkdoser, og grunnen til det er at flere av dem er benyttet som såkalte åtgårdssjøer, dvs. kalkreservoarer som skal gi kalkeffekt inn i nedenforliggende vannforekomster. I naturlig surt, ionefattig og humusholdig vann er pH gjerne under 6 (Klassifiseringsveilederen, Direktoratgruppen 2009). Tre humusholdige innsjøer i samme område som Breisjøen og Kalsjøen har hatt pH omkring 5,0 de siste 15 årene, til tross for at sulfatkonsentrasjonen nå er nær en antatt referansetilstand (Hindar 2011). Kalking av slike innsjøer kan ha bidratt til historisk høye pH-verdier ($\text{pH} > 7$), spesielt på sedimentoverflaten. Mens tilstandsformen for Fe først og fremst er avhengig av tilstedeværelse av oksygen, er løselighet og felling av Mn også pH-avhengig, som nevnt innledningsvis. Det er en allmenn oppfatning at den mikrobielle oksidasjonen av Mn skjer vha MCO-type enzymer (multikopperoksidase-enzym; Tebo et al 2005). Det er påvist at denne bakterielle oksidasjonen begunstiges av høy pH ($\text{pH} 7,3-7,5$), blant annet pga høyere enzymaktivitet (Silber et al 2008).

Basert på at jernmangan-noduler er utstrukturete, amorfe oksider, skal vi være forsiktige med å foreslå konkret sammensetningen av nodulene er, men et aktuelt Mn-oxid er birnessitt ($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Na utgjorde imidlertid en svært liten andel av nodulene fra Breisjøen. Det kan også inneholde kalsium sammen med andre metaller ($(\text{Ca}, \text{Mn(II)})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$) i miljøer som er rike på kalsium (Bargar et al 2009). Men andelen Ca i forhold til Mn var lav. Det var i det hele tatt en svært stor dominans av Mn og Fe. Vi tror derfor at hovedmineralet kan være Fe-vernaditt (jernanrikt $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), en variant av birnessitt, som inneholder Fe og spor av andre kationer (Post 1999). Vernaditt inneholder 15-25% H_2O . Ca og andre kationer kan, sammen med vann, finnes mellom de tynne MnO_2 -sjiktene og dermed inngå aktivt i selve oksidstrukturen og stabilisere den.

Oksidene dannes gjerne rundt en kjerne, og denne kjernen kan være karbonatfragmenter (Post 1999). Ca i nodulene fra Breisjøen kan dermed også være rester av kalkpartikler. Karbonatfragmentene kan ha løst seg opp etter hvert.

Summen av de analyserte elementene i nodulene fra Breisjøen utgjorde 18 % av tørrvekten etter omgjøring til oksider og hydroksider. Med et antatt glødetap på minst 50 % og med 30 % SiO_2 fra kvarts og feltspat oppnås om lag 100 % av tørrvekten. For de tørkede sedimentene i Terjevatt utgjorde Fe, Mn, Ca og Mg mellom 11 og 47 %, og glødetapet ble målt til mellom 38 og 53 %. Hvis vi antar et

SiO₂-innhold på 15-35 % oppnås 100 % av tørrvekten. Videre kan vi anta at tørkeprosessen før analyse tar bort H₂O-andelen (krystallvannet) i den lagdelte Mn-oksidadstrukturen.

Mn-nodulene fra Breisjøen hadde et markert innhold av barium (Ba), mens andre tungmetaller forelå i forholdsvis lave konsentrasjoner. Ba(II) er sterkt assosiert til Mn i oksidene (Edgington and Callender 1970), og det er påvist at Mn-oksider feller ut Ba fra vannmassene i Baikalsjøen (Manceau et al. 2007). Ba er et tungt metall (atomvekt 137), mens nodulene i seg selv var lette pga den amorfe strukturen. Lave konsentrasjoner av andre tungmetaller skyldes trolig at det er lite av disse i miljøet, og at de dermed er lite tilgjengelig for sorpsjon til oksidene. Det kan imidlertid også skyldes at oksidene vokser raskt, slik at metaller i mindre grad har hatt tid til å bli adsorbent (Post 1999). Cr ble ikke påvist, og det skyldes at Cr oksideres til løst Cr(VI) på oksidene (Miyata et al. 2007).

Det heterotrofe miljøet er rikere i humussjøer enn i klarvannssjøer, noe som sannsynligvis også fremmer oksiddannelsen i humussjøer. Den dynamiske koplingen mellom oksider og organisk stoff og sorpsjon/desorpsjon av metaller gjør at jernmanganoksider kan være viktig for stoffomsetningen i innsjøene, for eksempel for metyl-kvikksølv (Chadwick et al. 2006).

Biologiske effekter er svært lite kjent, men Mn kan felles ut og festes på overflateskall (kutikula) av akvatiske insekter ved adsorpsjon og absorpsjon (Dittman and Buchwalter 2010). Økte konsentrasjoner av kalsium reduserte denne effekten, og skallskifte fører til at Mn-konsentrasjonen avtar. De fant også intracellulært Mn, som de mente indikerer et forbigående (fram til skallskifte) fysiologisk stress. De skriver i innledningen på sin artikkel at effekten på biodiversitet er usikker.

Vi har ikke funnet annen informasjon om biologiske effekter.

7. Referanser

- Abrahamsen, H. og Matzow, D. 1984. Helautomatisk doseringsanlegg for kalkslurry. Kalkingsprosjektet, rapport 9-84. 32 s.
- Andersen, D.O. and Pempkowiak, J. 1999. Sediment content of metals before and after lake water liming. *Sci Tot. Environm.* 244: 107-118.
- Bargar, J.R., Fuller, C.C., Marcus, M.A., Brearley, A.J., De la Rosa, M.P., Webb, S.M. and Caldwell, W.A. 2009. Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73: 889-910.
- Bækken, T., Kjellberg, G. og Linløkken, A. 1999. Overvåking av bunndyr i grensekryssende vassdrag i østlandsområdet i forbindelse med vassdragskalking. Samlerapport for undersøkelene i 1995, 1996 og 1997. DN- notat 1999-2. 55 s+vedlegg.
- Chadwick, S.P., Babiarz, C.L., Hurley, J.P. and Armstrong, D.E. 2006. Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. *Sci. Tot. Environm.* 368: 177-188.
- Dittmann, E.K. and Buchwalter, D.B. 2010. Manganese bioaccumulation in aquatic insects: Mn oxide coatings, molting loss, and Mn(II) thiol scavenging. *Environ. Sci. Technol.* 44: 9182-9188.

- Edgington, D.N. and Callender, E. 1970. Minor element geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodules. *Earth Planetary Sci.* 8: 97-100.
- Hindar, A. 1984. pH-utvikling og kalkutnyttelse ved kalking av tre småvann i Gjerstad, Aust-Agder. Rapport 14-84, Kalkingsprosjektet. 70 s.
- Hindar, A. 1987a. Long-term dissolution of sedimented limestone powder in running water. Consequences for liming strategy and interpretation of liming efficiency data. *Vatten* 43: 54-58.
- Hindar, A. 1987b. Vann i Sirdal, Vest-Agder, s. 35-42. I: Hindar, A. (red.). Kalkingsvirksomheten i perioden 1984-1986. Rapport 2-1987. Direktoratet for naturforvaltning.
- Hindar, A. 1987d. Marksettjenn og Kabrettstetjenn, Aust-Agder, s. 70-73. I: Hindar, A. (red.). Kalkingsvirksomheten i perioden 1984-1986. Rapport 2-1987. Direktoratet for naturforvaltning.
- Hindar, A. 1987e. Holvannet, Aust-Agder, s. 81-86. I: Hindar, A. (red.). Kalkingsvirksomheten i perioden 1984-1986. Rapport 2-1987. Direktoratet for naturforvaltning.
- Hindar, A. 1992. Hvordan kalker man økonomisk og økologisk riktig? Vassdragskalking - strategi og effekter, FoU-seminar på Finse 9. - 12. mars 1992. Direktoratet for naturforvaltning. DN-notat 1992-5. s. 43-54.
- Hindar, A. 2011. Vannforskriften og klassifisering av forsureningstilstand. pH-status, 1-2011; 8-9.
- Hindar, A., Barlaup, B., Åtland, Å., Raddum, G.G. og Kleiven, E. 1989. Store Hovvatn, Aust-Agder, s. 19-29. I: Kleiven, E. (red.): Kalkingsvirksomheten i 1987. Direktoratet for naturforvaltning, DN-rapport nr. 7-1989.
- Hindar, A. and Henriksen, A. 1992. Acidification trends, liming strategy and effects of liming for Vikedalselva, a Norwegian salmon river. *Vatten* 48: 54-58.
- Hindar, A., Høgberget, R. og Skancke, L.B. 2004. Har kalking av Store Hovvatn i perioden 1981-2002 gitt en akseptabel vannkvalitet?, s. 30-42. I: Hindar, A. (red.). Store og Lille Hovvatn i Aust-Agder – en samlerapport etter 25 år med forsøringsundersøkelser og kalking. DN-utredning 2004-1.
- Hindar, A. og Kleiven, E. 1987. Store Finntjenn, Aust-Agder, s. 62-69. I: Hindar, A. (red.). Kalkingsvirksomheten i perioden 1984-1986. Rapport 2-1987. Direktoratet for naturforvaltning.
- Hindar, A., Lamberg, A. og Thorstad, E. 1999. Revidert kalkingsplan for Arendalsvassdraget. Rapport 4107-99, NIVA, Oslo. 54 s.
- Hindar, A. og Skancke, L.B. 2008. Vannkjemisk utvikling i innsjøer etter avsluttet kalking. NIVA-rapport 5628. 32 s.
- Hindar, A. and Wright, R.F. 2005. Long-term records and modeling of acidification, recovery and liming at Lake Hovvatn, Norway. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 62: 2620-2631.
- LaZerte, B.D. and Burling, K. 1990. Manganese speciation in dilute waters of the Precambrian shield, Canada. *Water Res.* 24: 1097-1101.
- Løvik, J.E. og Kjellberg, G. 2001. Kalsjøen i Grue – effekter av mulig overkalking. NIVA-rapport 4399. 13 s.

- Manceau, A., Kersten, M., Marcus, M.A., Geoffroy, N. and Granina, L. 2007. Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 1967-1981.
- Meng, Y.T., Zheng, Y.M., Zhang, L.M. and He, J.Z. 2009. Biogenic Mn oxides for effective adsorption of Cd from aquatic environment. *Environ. Pollut.* 157: 2577-2583.
- Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M. and Iwahori, K. 2007. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *J. Biosci. Bioeng.* 104: 1-8.
- Morgan, J.J. 2005. Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 35-48.
- Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., et al. 1999. Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms. *Limnol. Oceanogr.* 44: 1715-1729.
- Pecher, K., McCubbery, D., Kneeder, E., Rothe, J., Bargar, J., Meigs, G., Cox, L., Nealson, K. and Tonner, B. 2003. Quantitative charge state analysis of manganese biominerals in aqueous suspension using scanning transmission X-ray microscopy (STXM). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67: 1089-1098.
- Piper, D.Z. and Fowler, B. 1980. New constraint on the maintenance of Mn nodules at the sediment surface. *Nature*, 286: 880 – 883.
- Post, J.E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 96: 3447-3454.
- Rognerud, S., Fjeld, E., Løvik, J. 1999. Landsomfattende undersøkelse av metaller i innsjøsedimenter. NIVA-rapport 4024. 71 s.
- Silber, A., Bar-Yosef, B., Levkovitch, I. and Kautzky, D.M. 2008. Kinetics and mechanisms of pH-dependent Mn(II) reactions in plant-growth medium. *Soil Biol. Biochem.* 40: 2787-2795.
- Sunda, W.G. and Kieber, D.J. 1994. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substances. *Nature* 367: 62-64.
- Sverdrup, H. U. 1983. Lake liming. *Chemica Scripta* 22: 12-18.
- Sverdrup, H.U. 1985. Calcite Dissolution Kinetics and Lake Neutralization, Thesis, Lund Institute of Technology. LUTKDH/TKKT/1002/1-169/1985. 170 p.
- Sverdrup, H.U. 1986. The dissolution efficiency for different stream liming methods. *Water, Air and Soil Pollut.* 31: 827-837.
- Sverdrup, H.U. and Bjerle, I. 1982. Dissolution of calcite and other related minerals in acidic aqueous solutions in a pH-stat. *Vatten* 38: 59-73.
- Tan, H., Zhang, G.X., Heaney, P.J., Webb, S.M. and Burgos, W.D. 2010. Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *Appl. Geochem.* 25: 389-399.
- Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K. and Templeton, A.S. 2005. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends Microbiol.* 13: 421-428.

Vodyanitskii, Y, N. 2009. Mineralogy and geochemistry of manganese: a review of publications. Eurasian Soil Science. 42: 1170-1178.

Wällstedt, T. 2007. Oförbrukade kalkdepåer i sjösediment. Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms universitet, ITM-rapport 163. 26 s.

Wällstedt, T. 2009. Önskad effekt av kalkning, s. 537-549. I: Munthe, J. og Jöborn, A. Utvärdering av IKEU 1990-2006. Naturvårdsverket, rapport 6302-2009, Bilaga 3, Kap. 4.

Wällstedt, T. and Borg, H. 2005. Metal burdens in surface sediments of limed and nonlimed lakes. Sci. Tot. Environ. 336: 135-154.

Wällstedt, T., Borg, H., Meili, M. and Mörh, C.-M. 2008. Influence of liming on metal sequestration in lake sediments over recent decades. Sci. Tot. Environ. 407: 405-417.

Vedlegg A. Sedimentbeskrivelser

Karakteristikk av sedimentkjernene i Breisjøen

Prøvetatt: 14.07.10 av Sigurd Rognerud og Silje Nygaard Holen
21 sedimentkjerner ble samlet inn.

Dypet som kjernene er tatt:

K 1: 6,0 m	K 12: 5,3 m
K 2: 9,3m	K 13: 9,9 m
K 3: 7,8 m	K 14: 9,0 m
K 4: 15,9 m	K 15: 8,7 m
K 5: 10,3 m	K 16: 13,3 m
K 6: 6,2 m	K 17: 13,3 m
K 7: 7,1 m	K 18: 16,0 m
K 8: 6,6 m	K 19: 9,3 m
K 9: 12,1 m	K 20: 8,9 m
K 10: 4,0 m	K 21: 7,8 m
K 11: 3,0 m	

B 1. Tydelige flere tynne mørke sjikt i øvre 20 cm. Øvre 2 cm tett med grove svarte kuler antagelig kalkkorn om gitt av manganfelling. Diameter 1-3 cm på det meste. Må analyseres.

B 2. Ingen sjiktninger eller synlige kalkkorn

B 3. Mørke korn i øvre 2 cm. Korn opptil 5 mm. Ellers uniforme mørke organiske sedimenter fra 2-35 cm

B 4. Ingen korn i toppen eller antydning til kalkkorn. Helt uniforme organiske sedimenter

B 5. Mørke uniforme organiske sedimenter, med noen mindre mørke korn i toppen

B 6. Kalk i øvre 2 cm, men også mye mørke kuler, 1-2 cm i diameter ned til 8 cm. Der etter uniforme mørke organiske sedimenter ned til 20 cm hvorfra sedimentene er lysere og har et brunlig skjæ. På 33 cm et markert lag, hvitaktig og med små lysekorn (ersosjon i nedbørfeltet, veibygging etc?)

B 7. Grove kuler på toppen (øvre 1 cm), men litt mindre enn i B 6, derfra uniformt organisk sjikt ned til 30 cm. Fra 30 til 60 cm mange mørke sjiktninger (vekslinger mellom oksisk og anoksisk miljø?)

B 8. Løstflytende organisk sjikt på toppen, så kommer et lag med grove mørke kuler i øvre 0,5 -5cm. Se bildet over. Fra 5 cm og ned til 30 cm uniformt mørkebrunt sjikt.

B 9. Den øvre cm besto av løstflytende organisk materiale. Ingen sjiktninger ned til 30 cm. Mørkebrunt organisk sediment.

B 10. Mørke svarte kuler, 5-6 mm fra 0-5 cm. Nesten på toppen (0,5 -1 cm) også små hvite kalklignende korn. Fra 5 cm mørkt organisk sjikt helt ned til 20 cm, hvor et lyst lag opptrer.

B 11. Helt ulik B 10. Uniforme mørkebrune sediment.

B 12. Fra brune kuler i øvre 2 cm til økende andel sorte kuler 5-6 mm ned til 10 cm. Deretter brunt organisk materiale med masse små kuler helt ned til 30 cm. Dumpet et helt kalklass??

B 13. Okerfarga jernlag på toppen (0-2 cm), deretter et lyst finkorna lag fra 2-2,5 cm etterfulgt av et mørkere lag med mørke små korn fra 2,5 cm til 4 cm. Deretter mørkebrune organiske sedimenter helt ned til 40 cm.

B 14. Oransjefarget jernlag på toppen (0-2 cm). Fra 2 til 5 cm mye sorte kuler 2 -5 mm. Gradvis mindre kuler ned til 10 cm. Deretter mørke organiske uniforme sedimenter ned til 40 cm.

B 15. 0-2 cm tett med sorte kuler 2-5 mm gradvis avtagende i omfang og størrelse. I praksis borte fra 15 cm og ned til 50 cm.

B 16. 0-0,5cm okerfarget jernlag løstflytende. 0,5-2 cm fine lyse partikler sammen med små mørke kuler opptil 1,5 mm i diameter. Fra 2 til 10 cm tydelige sorte korn avtagende i omfang nedover. Fra 10 cm til 45 cm organisk mørkt sediment.

B 17. Tynt brunt jernsjikt på toppen 0-1 cm, der etter gråsvart finkorna homogent brunt sediment ned til 28 cm.

B 18. Tynt jernlag på toppen (0,5 cm) der etter finkorna gråsvart sediment som gradvis går over til et brunt homogent sediment uten korn ved ca 8-10 cm så brunt ned til 42 cm.

B 19. Tyntflytende orange lag på toppen, deretter finkorna mørke kuler fra 1 cm og som gradvis avtar ned til 16 cm. Fra 16 til 40 cm mørkt uniformt organisk sediment.

B 20. Øvre 5 mm løstflytende jernoksidlag. Der etter medium størrelse på kuler (0,5cm) ned til 4 cm. 4-6 cm mer finkorna kuler, 2-3 mm. Deretter mørkt organisk sediment ned til 50 cm.

B 21. Topplag med løstflytende jernoksid. Fra 0,5- 4 cm store kuler opptil 2 cm i diameter. Fra 4 -6 cm avtagende i størrelse og antall. 6-10 cm noen fine korn, men borte fra og med 10 cm og ned til 42 cm i et mørkebrunt organisk sediment.

Karakteristikk av sedimentkjernene i Kalsjøen

Prøvetatt: 15.07.10 av Sigurd Rognerud og Silje Nygaard Holen

20 sedimentkjerner ble samlet inn

Dypet som kjernene er tatt:

K 1: 24,3 m	K 11: 11,2 m
K 2: 26,3 m	K 12: 8,3 m
K 3: 20,1 m	K 13: 15,2 m
K 4: 13,5 m	K 14: 13,5 m
K 5: 18,6 m	K 15: 14,2 m
K 6: 22,9 m	K 16: 5,6 m
K 7: 7,5 m	K 17: 3,6 m
K 8: 15,4 m	K 18: 10,0 m
K 9: 18,5 m	K 19: 7,1 m
K 10: 10,7 m	K 20: 9,6 m

K 1. 0-0,5 cm: Små lysebrune jernoksidfarga korn i øverste 0,5 cm, ellers uniformt organisk sediment ned til 30 cm

K 2: Tynt finkorna jernoksidlag på toppen (0-1cm). Like under dette kommer et gråbrunt småkorna lag, fra 2 cm til 20 cm uniformt mørkt organisk sediment. 20 – 36 cm: litt mer brunlig

K 3: 0-2 cm. Finkorna strukturer (1 mm). Noen lysebrune andre sorte. Fra 2 -30 cm et uniform, mørkebrunt organisk sediment uten strukturer

K 4: 0 -1 cm: Grovkorna, lysebrune korn på toppen (0-1,5 cm), under dette(1,5-4 cm) mørke korn (1-3 mm) Fra 4 cm organisk mørkt uniformt sediment ned til 14 cm. Derfra og ned til 23 cm uniformt brunt sediment.

K 5: 0-1 cm: Små lysebrune korn, og noen 2-3 mm store korn.1-2 cm: de lysebrune korna er borte, noen mørke partikler, 2-33 cm brunt uniformt organisk sediment

K 6: 0-1 cm: Løst flytende organisk lag med lysebrune korn ca 1-3 mm. Under dette og ned til 26 cm uniformt organisk sediment.

K 7: 0-1 cm: Lysebrune partikler, 1-2 cm mørke små partikler. 2 -30 cm uniformt organisk sediment

K 8: 0-0,5 cm: lysebrune korn (kalkpartikler omgitt av jernhydroksid). 0,5-1 cm overgangsone med økende grad av sorte korn. 1 -2 cm: sorte korn (1-2 mm). Derfra og ned til 20 cm brunt uniformt organisk sediment.

K 9: 0-1 cm: Finkorna jernhydroksidfarga partikler, samt noen sorte partikler (1-2 mm). 1-2 cm: De sorte partiklene dominerer. 2 – 4 cm: de sorte kornene forsvinner gradvis å erstattes av et uniformt mørkt organisk lag ned til 40 cm

K 10: 0-0,5 cm: lysebrune/orange korn, 0,5 -1 cm mørke korn. Noen store korn oransje øverst og sorte under (redox gradient?).

K 11: 0-1 cm: orange finkorna lag på toppen, 1-2 cm: mørke korn på opp til 4 mm. 2-4 cm: fine mørke korn 1-2 mm. Derfra og ned til 26 cm, mørkt uniformt organisk sediment

K 12: 0-0,5 cm: Små kornete orange partikler i blant lyse kalkpartikler. 0,5-1 cm noe sorte finkorna partikler. Derfra og ned til 30 cm mørkt uniformt organisk sjikt

K 13: 0-0,5 cm: Orange korn, 0,5 -1 cm: sorte partikler på opp til 3 mm. Derfra og ned til 30 cm mørkt uniformt organisk sjikt.

K 14: 0-0,5 cm: Orange partikler, 0,5-1 cm: sorte partikler på opp til 3 mm. 1 -25 cm uniformt mørkt organisk sediment

K 15: Ingen strukturer kun mørkt brunt sediment (0-1 cm) og mørkt derfra og ned til 25 cm.

K 16: 0-0,5 cm: Orange partikler, 0,5-1 cm: Noen sorte småkorna partikler. Derfra og ned til 25 cm mørkt uniformt organisk sediment.

K 17: 0-0,5 cm: Løst flytende organisk sjikt. 0,5 - 1 cm: gråbrunt organisk sjikt. Derfra og ned til 20 cm uniformt brunt organisk sjikt.

K 18: 0-1 cm: Store svarte klumper. Mengden avtar gradvis ned til 2 cm. 2-4 cm fortsatt sorte korn men de avtar i mengde. 4- 24 cm uniformt organisk sjikt med innslag av sandkorn

K 19: 0-0,5 cm: Orange lag av fine partikler. Der fra og ned til 28 cm brunt uniformt organisk sjikt.

K 20: 0-0,5 cm orange finkorna partikler. 0,5-1 cm: mørkt sediment med finkorna mørke korn. 1-2 cm et lyst lag (kalk?). Derfra og ned til 25 cm brunt organisk sediment.

Koordinater for prøvepunkter i Breisjøen (B) og Kalsjøen (K) (Sone 33w).

Kjerne	UTM ØV	UTM NS	Kjerne	UTM ØV	UTM NS
B1	0364564	6715775	K1	0364591	6694757
B2	0364448	6715811	K2	0364560	6694788
B3	0364339	6715872	K3	0364503	6694838
B4	0364259	6715946	K4	0364516	6694672
B5	0364138	6716019	K5	0364459	6694719
B6	0364075	6716102	K6	0364373	6694752
B7	0363966	6716188	K7	0364377	6694648
B8	0364130	6716253	K8	0364315	6694692
B9	0364277	6716313	K9	0364237	6694717
B10	0364425	6716335	K10	0364190	6694606
B11	0364497	6716294	K11	0364480	6694979
B12	0364612	6716206	K12	0364494	6695091
B13	0364631	6716139	K13	0364407	6695135
B14	0364602	6716068	K14	0364289	6695241
B15	0364566	6715957	K15	0363976	6695281
B16	0364468	6716017	K16	0364675	6695177
B17	0364397	6716042	K17	0364771	6695142
B18	0364274	6716115	K18	0364654	6694847
B19	0364309	6716207	K19	0364707	6694759
B20	0364429	6716247	K20	0364631	6694708
B21	0364520	6716157			

Karakteristikk av sedimentkjernene i Terjevann.

Kjerne nr nr.	snitt	kommentar
1	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	40-42cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
2	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	41-43cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
3	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	40-42cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
4	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	34-36cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
5	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	40-42cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
6	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	30-32	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
7	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	36-38cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
8	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	36-38cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
9	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	12-14cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
10	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.

Karakteristikk av sedimentkjernene i Selura.

Kjerne nr nr.	snitt	kommentar
1	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	43-45	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
2	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	43-45	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
3	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	40-42cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
4	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	34-36cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
5	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	40-42cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
6	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	30-32	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
7	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	36-38cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
8	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	36-38cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
9	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	12-14cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
10	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
11	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
12	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
13	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
14	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
15	0-2cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.
	2-4 cm	svart finkornet sediment, med noe grått i 2-4 cm sjikt (kalk?). Uten H2S lukt.
	18-20cm	svart finkornet sediment. Uten H2S lukt.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsniv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no