

Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter flere års kalking av 17 innsjøer



RAPPORT

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

Høgskoleringen 9
7034 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter flere års kalking av 17 innsjøer	Løpenr. (for bestilling) 6526-2013	Dato 10.5.2013
	Prosjektnr. Undernr. O-10291	Sider Pris 46
Forfatter(e) Atle Hindar, Sigurd Rognerud og Tor Erik Eriksen	Fagområde Sur nedbør/Kalking	Distribusjon
	Geografisk område Sør-Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Direktoratet for naturforvaltning	Oppdragsreferanse Kontrakt 10040055 og 10040055-2
---	---

Sammendrag

Selv om en har god oversikt over hvordan ulike kalktyper løses opp ved innsjøkalking, er det gjort svært få målinger av hvor mye kalk som faktisk finnes i sedimentene etter flere år med kalking. Målet med prosjektet var å skaffe slik dokumentasjon. Etter påvisning av såkalte mangannoduler på sedimentoverflaten i første fase av prosjektet, inkluderte hovedprosjektet også kvantifisering av metallutfellinger. Det var i hovedsak ikke kalkrester av betydning på sedimentoverflaten etter mange års kalking. Unntak er innsjøer med svært kort oppholdstid (< 0,3 år) og innsjøer som tjener som kalkreservoar for vassdraget nedstrøms. Markert anrikning av mangan på sedimentoverflaten var vanlig i innsjøene. Det er også påvist i 3 av 20 ukalkede referanseinnsjøer. I sju av de 17 kalkede innsjøene er det funnet metallnoder, som i hovedsak (omkring 50 % av tørrstoffet) utgjøres av jern og mangan. Kalking gir trolig gode betingelser for manganutfelling i disse innsjøene, der pH trolig aldri har vært over 6,5, heller ikke i perioden før forsuring. Undersøkelser av bunndyr i to innsjøer indikerer at det ikke er negative effekter av slike metallutfellinger. Anbefaling om undersøkelser av dannelsesmekanismer og – hastigheter for metallnoder er gitt. Biologiske undersøkelser bør følges opp.

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

Thorjørn Larssen
Forskningsdirektør

ISBN 978-82-577-6261-2

**Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet
etter flere års kalking av 17 innsjøer**

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 svært lite dokumentasjon på hvor mye restkalk som finnes på bunnen av kalkede innsjøer og i elver, og hvordan kalken påvirker sedimentets kvalitet.

Prosjektet 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. Etter påvisning av metallkuler på sedimentoverflaten i et forprosjekt, ble prosjektet utvidet i 2011.

Atle Hindar og Sigurd Rognerud har planlagt undersøkelsene, og innsjøene er valgt ut i samarbeid med Fylkesmannen i berørte fylker. Sedimentene på Østlandet ble undersøkt av Sigurd Rognerud, Silje Holen og Kristin Frodahl Rognerud ved NIVA Region Øst. Sedimentene i innsjøer på Sørlandet er undersøkt av Jarle Håvardstun, Einar Kleiven og Lise Tveiten ved NIVA Region Sør. Biologisk prøvetaking har vært gjennomført av Maia Kile Røst og Linda Marie Skryseth, begge NIVA. De kjemiske analysene er utført ved ALS Laboratory Group Norway AS (sedimenter) og ved NIVAs laboratorium (sedimenter i 2010 og vannkjemi).

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

Alle takkes for godt samarbeid.

Grimstad, 10. mai 2013

Atle Hindar

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Bakgrunn	7
2. Kalkoppløsning og sedimentbelastning	7
2.1 Momentanoppløsning	8
2.2 Kalk til innsjøsedimenter	9
2.3 Langtidsoppløsning	10
2.4 Restkalk i innsjøsedimenter	12
3. Metallutfelling ved kalking	13
4. Innsjøene	17
4.1 Karakterisering og kalking	17
5. Metoder	23
5.1 Vannkjemi	23
5.2 Sedimenter	23
5.3 Biologi	25
6. Resultater	25
6.1 Vannkjemi	25
6.2 Sedimentkjemi	27
6.2.1 Sedimentanalyser	27
6.2.2 Fe-Mn-noduler	32
6.3 Biologi	35
7. Diskusjon	37
7.1 Kalkrester	37
7.2 Metallutfellinger	39
7.3 Biologiske effekter	41
8. Konklusjon og anbefalinger	42
9. Referanser	43

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.

I første fase av dette prosjektet ble det påvist såkalte mangannoduler på sedimentoverflaten i to av fire undersøkte innsjøer. Det ble antatt at utfellingene skyldtes kalking. Hovedprosjektet, som omfatter undersøkelser i totalt 17 innsjøer, inkluderer derfor også nærmere undersøkelser av metallutfellinger.

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

Undersøkelsen viser hovedsakelig to forhold:

- 1) Vanlig kalkingspraksis i Norge gir ikke kalkrester av betydning på sedimentoverflaten, selv etter mange års innsjøkalking. Det er to unntak. Innsjøer med svært kort oppholdstid (< 0,3 år) egner seg egentlig ikke til kalking, og de store kalkmengdene som må til for å gi en varighet av kalking på ett år eller mer kan gi markerte kalkrester på bunnen. Også i innsjøer som tjener som kalkreservoar for vassdraget nedstrøms kan det dannes markerte kalkrester på bunnen pga høye kalkdoser.
- 2) Markert anrikning av mangan på sedimentoverflaten var vanlig i de kalkede innsjøene, men i langt mindre grad i ukalkede referanseinnsjøer. I sju av de 17 innsjøene er det funnet forholdsvis store (1-3 cm i diameter) metallnoduler, som i hovedsak utgjøres av jern og mangan, såkalte jern-mangan-noduler (seks innsjøer) eller mangan-noduler (to innsjøer). I Breisjøen ble begge typer funnet. Kalking gir trolig gode betingelser for manganfelling, i og med at pH kommer opp i over 6,5, særlig ved sedimentoverflaten. Så høye pH-verdier har det trolig aldri vært i disse kalkede innsjøene tidligere, heller ikke i perioden før forsuring.

Undersøkelser av bunndyr i to innsjøer på Romeriksbåsen, Akershus, indikerer at det ikke er mindre forekomster på sedimentoverflater med metallnoduler enn på sedimentoverflater uten slik noduler. Funnene var som forventet i upåvirkede innsjøer. Omfanget av disse undersøkelsene ble imidlertid begrenset av islegging.

Det er viktig å avdekke mekanismer for hvordan og hvor raskt metallnoduler kan dannes. Det er også viktig å gå videre med biologiske undersøkelser for å avdekke eventuelle negative effekter.

Summary

Title: Quantification of residual liming material and metal precipitation in sediments after long-term liming of 17 lakes.

Year: 2013

Author: Atle Hindar, Sigurd Rognerud and Tor Erik Eriksen

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: 978-82-577-6261-2

Limestone particles may sediment after liming on the lake surface. The fraction is depending 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.

The first phase of this project revealed significant metal precipitation as manganese nodules on the sediment surface in two of four examined lakes. It was believed that liming caused this precipitation due to the pH-increase. The main project, therefore, included examination of both residual liming material and metal precipitation in 17 lakes.

The aim of this project was to quantify accumulated limestone material and metal precipitation for different groups of limed lakes.

The most important findings are twofold:

- 1) Lake liming conducted after general recommendations over several years does not result in significant residual liming material on lake sediments. Two exceptions were found. Lakes less or not suited for liming (retention time < 0.3 years) and strategically limed lakes (to ensure good water quality downstream) may easily have significant amounts of liming material on the sediments due to high dosages.
- 2) Significant metal enrichment, especially of manganese, at the sediment surfaces was found in many lakes. Metal nodules with dominance of Fe and Mn (about 50% of dry weight) were found in seven of 17 lakes, and are supposed to be relatively common on sediment surfaces of limed lakes. These lakes did probably not have pH above 6,5 prior to liming, even without acidification, and the pH increase after liming, especially at the sediment surface, is expected to enhance the formation of these precipitates.

Examination of invertebrates on sediment surfaces with and without metal nodules in two lakes indicated no negative effects.

As metal precipitation is supposed to be common in limed lakes relative to un-limed lakes, it is recommended to look closer at the mechanisms behind their growth and at growth speed. Biological surveys should continue.

1. Bakgrunn

Innsjøkalking fører til at kalkkorn synker ned til sedimentoverflaten under kalkspredning. Hvor stor andel som når sedimentene er avhengig av mange faktorer, særlig kalktype, partikkelstørrelse, doseringsmåte, pH og innsjøens dybdeforhold. 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 de nevnte faktorene (Sverdrup 1985, 1986; Sverdrup og Bjerle 1982).

Det finnes beregninger som viser en betydelig effekt av langtidsopløsning 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 2011).

Det er imidlertid gjort svært få målinger av hvor mye restkalk som faktisk finnes i sedimentene i norske innsjøer etter flere år med kalking. Temaet har vært framme, spesielt i forbindelse med kalking av en rekke innsjøer på norsk side som drenerer til Sverige. Disse «åtgårdssjøene» kalkes strategisk for å gi effekter nedstrøms, 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 i 1994/1995, men prosjektet ble avbrutt. Kalsjøen, som inngår i den foreliggende undersøkelsen, ble undersøkt i år 2000 (Løvik og Kjellberg 2001). Men det var først etter et møte med forvaltningen tidlig i 2010 at temaet for alvor kom opp igjen og et forprosjekt ble startet.

Fokuset i forprosjektet i 2010 var kalkrester og metoder for å påvise og kvantifisere disse, men etter funn av mangannoduler i to av de fire innsjøene ble metallutfellinger også sentralt. Hypotesen er at disse kuleliknende utfellingene dannes etter kalktilførsel til sedimentet og tilhørende pH-heving, og at dannelsen derfor forårsakes av kalking. Et litteraturstudium viste at kulene er aktivt involvert i metallodynamikken i innsjøer, men at det er lite dokumentasjon på eventuelle biologiske effekter. Tiltaksovervåkingen i kalkede laksevassdrag inkluderer litorale bunndyr i enkelte innsjøer, men fanger trolig ikke opp om det er biologiske effekter av metallutfellinger.

Målet med prosjektet var å skaffe en bredere dokumentasjon av hvor mye kalk som er akkumulert på innsjøbunnen for ulike grupper av kalkede innsjøer, samt å kvantifisere og karakterisere metallutfellinger. Prosjektet inkluderer også biologiske undersøkelser på bunnen av to kalkede innsjøer der det ble påvist metallnoduler.

Før vi går over til de undersøkelsene som er gjennomført i prosjektet, redegjør vi for en del begreper og går gjennom relevante studier. Mye av stoffet her er hentet fra forprosjektrapporten (Hindar og Rognerud 2011).

2. Kalkoppløsning og sedimentbelastning

Mengden av kalk på sedimentoverflaten etter kalkspredning kan til en viss grad beregnes ved de modellene det er referert til over, og måten kalken spres på vil helt klart påvirke mengden og fordelingen av kalk i et innsjøsediment. Den mest ideelle spredemåten for tørt kalkmel er at kalken slemmes opp idet den spres, og at det brukes forholdsvis mye vann og trykk slik at kalken kan fordeles i en vifte mens båten kjører GPS-styrte transekter. Dette gjøres med båten Kalkine, som er det mest brukte sprededefartøyet for innsjøkalking i Norge.

Helikopterspredning av kalk fra storesekk kan gi rask nedsynking av kalk fordi kalken er aggregert i større eller mindre tørre klumper med større synkehastighet enn enkeltkorn. Det er også antatt at helikopteralking kan være mer ujevn pga mindre kontrollerbare spredningsforhold.

Det finnes lite dokumentasjon av kalksedimentasjon til innsjøbunnen og fordeling av kalk i innsjøsedimenter. 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 «trakt»-effekten og lite sediment i strandsonen pga bølgeslag og utvasking. Dette vil også gjelde kalk.

Kalkoppløsning ved innsjøalking er forholdsvis godt dokumentert, og vi har gått gjennom eldre og delvis upubliserte data for å forsøke å systematisere dette noe nærmere. Kalkoppløsning kan deles inn i momentanoppløsning og langtidsoppløsning av sedimentert kalk. Betydelige vannkjemiske effekter av langtidsoppløsning viser at sedimentert kalk ikke bare er tapt kalk.

2.1 Momentanoppløsning

Med momentanoppløsning mener vi den kalkoppløsningen som skjer fra spredningsøyeblikket og mens kalken synker ned til innsjøbunnen etter kalking. Faktisk momentanoppløsning måles imidlertid sjelden fordi den vannkjemiske prøvetakingen etter kalking ofte skjer noen uker etter kalkspredning av hensyn til homogen innblanding. Dermed inkluderes også den vannkjemiske effekten av oppløsning fra den sedimenterte kalken. Andelen antas imidlertid å være forholdsvis liten på så kort tid.

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 hhv. 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 helikopteralking reduserer oppløsningen av tørt mel ytterligere er ikke undersøkt.

Svært finmalt kalk gir svært god momentanoppløsning 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 BIODALK 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 viser modellarbeidene til Sverdrup, der 100 % ble 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 finmalt krittmele fra Aggersund kalkverk (90 % < 7 μm ; 50 % < 2 μm ; 92 % CaCO_3) høsten 1985. Kornfordelingen var 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 krittmele 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 et al. 1989).

Kalking med NK3-kalk (90 % < 70 μm ; 50 % < 19 μm ; 20 % < 4,5 μm ; 86 % CaCO_3) 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 CaCO_3 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 %), men det er liten tvil om at oppløsningen var tilnærmet 100 %. 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 innsjødyp er årsaken til at all kalk ble løst. 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 1987c). Ved bruk av Sverdrups oppløsningsmodell og hans modell for effekten av overdosering på kalkoppløsningen (Sverdrup 1985), ble det beregnet en kalkoppløsning på 19 %, dvs. svært nær det målte. Ved normal kalkdose ville oppløsningen ha vært 55 %.

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 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$). Basert på førdata og data 17 dager etter kalking, ble det beregnet at oppløsningen av dolomitt hadde vært 70 % (Hindar 1987d). 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 (CaCO_3) ville, i følge modellen til Sverdrup, ha løst seg 90-95 %.

2.2 Kalk til innsjøsedimenter

Det er gjort få beregninger av hvor mye kalk som faktisk har sunket ned på innsjøsedimentet ved innsjøkalking. Beregninger av typen over kan imidlertid også brukes til å anslå en arealdose.

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. Siden all kalk ble løst, se over, mottok sedimentet i disse innsjøene 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, selv i forholdsvis grunne innsjøer.

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 et al. (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 hele 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 2011) 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 de fem innsjøene ble helikopteralket. 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. Marksettjenn ligger imidlertid utenfor det normale området pga den svært korte oppholdstiden og kalkmengden som skulle kompensere for det. På den andre siden av skalaen er det svært sjelden at så finmalt kalk som de omtalte kritt- og slurrykvalitetene 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.

Den effektive arealdosen viser hvor mye kalk som er tilført sedimentet ved en enkelt innsjøkalking. Denne mengden danner grunnlag for videre kalkoppløsning (langtidsoppløsning).

2.3 Langtidsoppløsning

Langtidsoppløsning er den delen av kalkoppløsningen som skjer etter at all uoppløst kalk er sedimentert ved kalkspredning. For å beregne størrelsen på denne delen av kalkoppløsningen kreves data for vannkjemi (kalsiumkonsentrasjon) og avrenning over tid, slik at kalktransport kan beregnes. Det er dermed også 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 avsnørt del av Store Hovvatn, var det samme momentanoppløsning, mens langtidsoppløsningen var 20

%, totalt 34 % i samme periode (Hindar et al. 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 en beregnet langtidsoppløsning på 47 % etter 1,5 år en stabil Ca konsentrasjon og pH-verdi i innsjøen. Dette til tross for den forholdsvis korte oppholdstiden (0,45 år). Totaloppløsningen etter kalkingen både i 1981 og 1983 ble beregnet til ca. 90 %.

Langtidsoppløsningen stopper ikke etter de første 2-3 årene. En årsak til det er at sedimentert kalk løses videre opp. Men utfellinger av jern og organisk stoff på kalkoverflatene vil redusere oppløsningen. Det er også andre prosesser som medvirker. Sedimentoverflatene og overflaten til biologiske strukturer, slik som i torvmoser, mettes med Ca ioner etter kalking. Ca konsentrasjonen vil dessuten øke i vannet i sedimentet (interstitialvannet) ved kalking. Sammen med kalkrester vil det totale ionelageret virke som en buffer mot refsoring over tid, og dermed bidra til kalkeffekten. Det finnes imidlertid ingen dokumentasjon på hvor viktig ionebyttingsprosessen er i forhold til den direkte oppløsningen av kalk.

I 2005 ble det satt i gang en langtidsundersøkelse av innsjøer der kalking ble avsluttet. Data etter 5-8 år (Hindar og Skancke 2011) viser at reduksjonen i konsentrasjonen av Ca går langt tregere enn det den teoretiske oppholdstiden skulle tilsi. Forskjellen skyldes langtidsoppløsning av sedimentert kalk. Ved å sammenlikne med ukalkede referanseinnsjøer, ble det også dokumentert en betydelig vannkjemisk effekt. pH og ANC var klart høyere og konsentrasjonen av aluminium klart lavere i de tidligere kalkede innsjøene enn i de respektive referanseinnsjøene. I tre av innsjøene ble det eksempelvis løst opp fra halvparten (en innsjø) til like mye fra sedimentet de fem årene etter kalkslutt som det årlige kalkforbruket.

Også i bekker og elver kan langtidsoppløsning være av stor betydning. Hindar (1987a) målte konsentrasjonen av Ca oppstrøms og nedstrøms et avstengt kalkdoseringsanlegg i Fosstølbekken, Vegårhei i Aust-Agder. Det var tydelige banker av sedimentert kalk nedstrøms anlegget. Både Ca 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 kalkdoseringsen 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 styresignale 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 kalkdoseringsen på den måten optimaliseres økonomisk. 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.

Det kan også være interessant å se på oppløsningsraten, dvs. hvor mye kalk som løses per arealenheter og år. Den kan sammenholdes med den effektive arealdosen etter kalking, og det vil være lettere å sammenlikne langtidsoppløsningen i flere innsjøer. 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 stopper opp etter 2-2,5 år, eller iallfall at effekten på vannkjemien er liten. Da var det fortsatt om lag 0,5 t/ha

på innsjøbunnen. Sedimentet ble aldri undersøkt, så om kalken var i form av inaktiverede kalkpartikler eller løst og ionebyttet Ca 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.

Eksempelene 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 med samme middeldyp.

2.4 Restkalk 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; maks dyp 35 m; areal 66 ha), 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 et al. (1999) fant et iøynefallende og betydelig kalklag i overflatesedimentet.

Løvik og Kjellberg (2001) undersøkte sedimenter og bunndyr i Kalsjøen nærmere med tanke på effekter av mulig overkalking. 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 (om lag 10% Ca). 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 i en upåvirket innsjø, med et mulig unntak for innsjødyppet 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 på restkalk 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 alle var kalket direkte på innsjøoverflaten. Det var 5 og 2,5 ganger høyere konsentrasjon av Ca 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, dvs. om lag 30 g kalk/m² ved bruk av en kalktype med 86 % CaCO₃, slik som NK3-kalk. Det kan sammenliknes med vårt antydende 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.

3. Metallutfelling ved kalking

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 noder av metallutfellinger. Analyse av de svarte kulene fra Breisjøen viste at dette var mangannoder, se i resultatkapittelet, noe som er bekymringsfullt av flere årsaker. I det etterfølgende har vi derfor redegjort for metallutfellinger, hva slike metallnoder 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 et al. (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 innsjøoverflaten, økte belastningen på sedimentet av Cd og Pb, muligens også As, Ca og Mn og kanskje av Co og Zn. I og med at forsuring fører til at metaller løses fra sedimentet, var forskjellene mellom forsured og forsured+kalkede innsjøer overraskende små. Problemet er trolig få lokaliteter og stor variasjon, og at det dermed er vanskelig å få signifikante forskjeller. Funn av mangannoder, som i det foreliggende prosjektet, ble gjort (Wällstedt, pers. medd.), men ikke publisert. Nodulene ble heller ikke inkludert i sedimentanalysene.

I perioden 1996-1997 gjennomførte NIVA, på oppdrag fra SFT, en nasjonal undersøkelse av metallkonsentrasjoner i sedimenter fra 235 norske innsjøer på (Rognerud et al. 1999). Et ordinasjonsplott basert på en redundansanalyse mellom spormetaller og sedimentets hovedbestanddel (glødetap, Si, Al, Fe, Mn og Ti) viste at Co og As konsentrasjoner i overflatesedimentene (0-0,5cm) var nært assosiert til henholdsvis Mn og Fe. Det kan derfor ikke utelukkes at Mn-syklusen påvirker konsentrasjonene av Co i overflatesjiktet av sedimentet. Likevel er det gode indikasjoner på at Co ikke blir løst ut ved en forsuring eller er redusert ved lavt redokspotensiale. Det er fordi det finnes nok kompleksdannere i sedimentene til å holde det bundet (Santschi 1988). Dette synes også å være tilfelle for Pb, som oftest var sterkt bundet til sedimentets organiske fraksjon.

As er direkte involvert i redoks-reaksjoner. As reduseres til den nøytrale tilstandsformen $As(OH)_3$ i sedimentet. Med oksygentilgang i øvre del av hypolimnion kan As oksideres og felles sammen med Fe/Mn hydroksider som avsettes på sedimentoverflaten. Derfor kan en anriking av As i overflatesedimenter sammen med disse hydroksidene skyldes denne prosessen. Cd og Zn er pH-sensitive elementer som sedimenterer i mindre grad i surere miljø. Derfor vil en kalking ofte føre til økt felling av disse metallene, oftest assosiert til organiske S- forbindelser i skogsjøer. En bredere litteraturgjennomgang om dette tema finnes i Rognerud et al. (1999).

Nomenklaturen i den videre beskrivelsen trenger 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 i mer 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 $\text{pH} < 5,5$ eller også på oksidert form som kolloidalt Mn(IV)oksyhydroksid ved $\text{pH} > 5,5$ (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. Fe(III) felles ofte assosiert til organisk materiale i skogsjøer. En typisk kilde til de toverdige formene er grunnvann med lite oksygen.

Jern vil felles raskt når grunnvannet kommer ut i luft, og er kjent som gul-oransje okeravsetninger på bunnen i små sig og bekker. Mangan trenger også høy pH for å felles. 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 $\text{pH} < 6$, men ble oksidert og forsvant helt fra løsningen 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, er ustrukturerte og kan danne mangannoduler. 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 $\text{pH} > 4$. De er amorfe og porøse, jfr. de nodulene som er funnet i dette prosjektet. 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 strukturens overflate (Bargar et al. 2009; Nelson et al. 1999). Ved lav pH ($\text{pH} < 4$) 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. 2006). 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 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oksideres til Cr(VI), som øker mobiliteten til Cr fordi Cr(VI) opptrer i løst form. Mn-oksider vil derfor kunne øke dette metalllets 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. 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 metylkvikksølv (Chadwick et al. 2006).

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).

Asikainen og Werle (2007) studerte metallutfellinger i Second Connecticut Lake i New Hampshire, og fant en rekke ulike former, fra noduler til plater (Figur 1). Platene kunne dekke flere kvadratmeter på innsjøbunnen.

Det har vært vanskelig å finne koplinger mellom dannelse av metalloksider og biologiske effekter. Men oksidenes egenskaper, spesielt at de feller ut på sedimentoverflaten og at de er aktivt involvert i metallomsetning, gir grunn til bekymring.

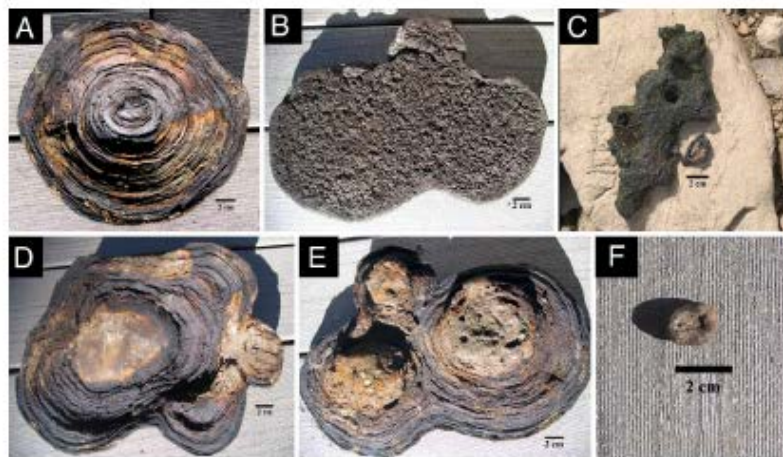


Fig. 3. Distinct nodule morphologies. (A) Nucleated domed-plate nodules that show concentric ring patterns at the sediment-water interface on clay- to silt-sized substrate. (B) The same nodule type as that shown in A with satellite nodules attached to the larger nodule. (C) A flat, porous crust (with a pustular texture that is 1–2 cm thick) creates an underwater pavement that covers > 10 m² and is at least 15 cm deep. (D) Undersurface of the flat porous crust pavement. Concentric rings surround a central nucleus stone as in the domed-plate nodules. (E) A lattice without a nucleus or concentric ring pattern. Stones are scattered throughout the dense matrix. (F) Cup-shape nodules (<2 cm in diameter) are found only on sand- to medium-pebble-sized loose sediments.

Figur 1. Ulike metallnoduler, fra små kuler til større sedimentdekkende plater. (Fra Asikainen og Werle 2007).

Jackson og Bistricki (1995) viste at jern og mangan kan felles som oksyhydroksider (FeOOH og MnOOH) på ferskvannsplanktonets harde overflatestrukturer. Det gjelder både for plante- og dyreplanktonarter. På disse utfellingene kan det skje en selektiv medfelling av metaller, slik som Cu, Zn, Cd, Pb og As. En rekke faktorer påpekes som viktige for metallfellingene, men pH er ikke nevnt, trolig fordi pH alltid er tilstrekkelig høy for dannelsen i de tre undersøkte innsjøene. Utfellingene på overflater er ikke koplet til biologiske effekter.

I følge Dittman 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 skallsifte forsvant som forventet mye av det adsorberte manganet.

4. Innsjøene

4.1 Karakterisering og kalking

I alt 17 innsjøer inngår i denne undersøkelsen (Tabell 1). De kalkes eller har vært kalket, og er valgt ut etter følgende kriterier:

- Størrelse;
 - så store/dype at de er termisk sjiktet om sommeren, men ikke så dype at prøvetaking av sedimentet ble vanskelig å gjennomføre
- Kalking;
 - kalket over lang tid, men ikke nødvendigvis fram til prøvetakingstidspunktet
 - kjent kalkingshistorie
 - kalket etter kjente metoder (tradisjonell båtkalking, helikopterkalking)
 - kalket etter ulike strategier (for å bygge opp kalkreservoar)
- Geografi;
 - spredt i flere fylker på Sørlandet og Østlandet
 - utvalget skulle inkludere «grensekalkings»-innsjøer

Tabell 1. Innsjøkarakteristikk for undersøkte innsjøer. B=båtkalket; H=helikopterkalket; S=åtgårdsjö/svensk metode; N=norsk metode; A/N= Areal/Nedfelt. Data er hentet fra egne eller fylkesmannen databaser. Data for Terjevåtn er gitt av Dag Olav Andersen, UiA.

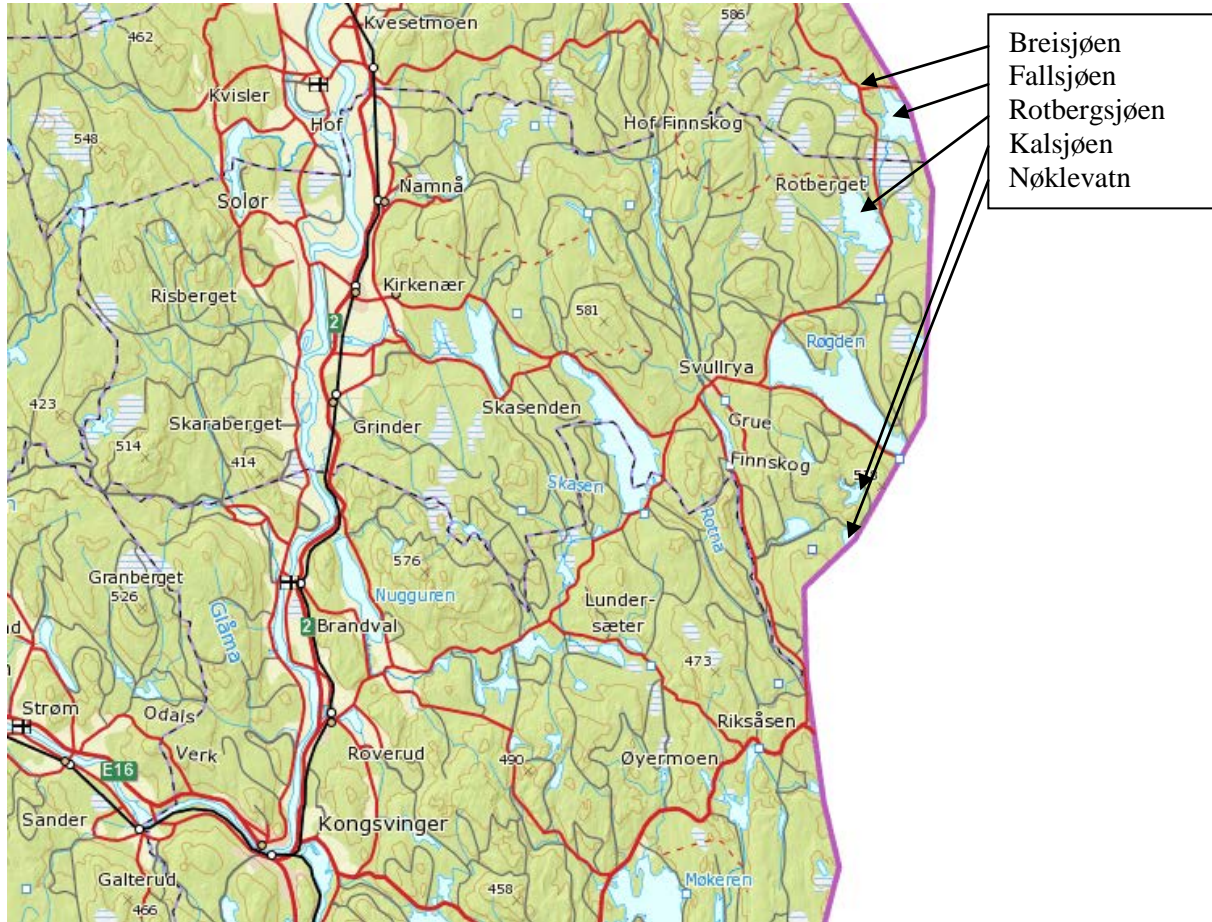
Lokalitet	Vassdrag	Kommune	Tekn. Kar.	NVE-nr	Hoh m	Areal km ²	Nedb.felt km ²	A/N	Opph.tid år	Maks dyp m	
2010-innsjøer											
<u>Hedmark</u>											
Breisjøen	Løvhaugsåa til Sve	Åsnes	B	S	3820	386	0,59	27,20	0,02	0,19	17
Kalsjøen	Rotna	Grue	B	N	3996	381	0,69	4,35	0,16	2,76	32
<u>Vest-Agder</u>											
Terjevåtn	Terjevåtnbekken	Søgne	B	N	11646	22	0,09	2,20	0,04	0,72	35
Selura	Seluraelva	Flekkefjord	B	N	1390	31	6,01	44,61	0,13	2,41	118
2011-innsjøer											
<u>Hedmark</u>											
Fallsjøen	Løvhaugsåa til Sve	Åsnes/grense	B	S	350	370	4,89	79,40	0,06	0,92	21
Rotbergsjøen	Løvhaugsåa til Sve	Grue	B	S	349	331	4,94	128,50	0,04	0,47	15
Nøklevatnet	Rotna	Grue/grense	B	N	351	352	1,92	12,88	0,15	2,54	27
<u>Akershus</u>											
Djupøyungen	Gjermåa	Nannestad	B	N	5026	343	0,207	1,16	0,18	1,98	19
Storøyungen	Gjermåa	Nannestad	B	N	5035	331	0,98	12,10	0,08	0,60	19
Bjertnessjøen	Rotua	Nannestad	B	N	4981	335	0,427	26,80	0,02	0,11	19
Råsjøen	Rotua	Nannestad	B	N	184	436	0,885	15,90	0,06	1,15	45
<u>Østfold</u>											
Hølvåtnet	Langebekken	Rømskog	B	S	3221	248	1,56	11,60	0,13	0,77	38
Stangebrøt	Langebekken	Rømskog	B	S	3253	265	0,536	6,25	0,09	1,92	30
N. Boksjø	Enningdalselva	Halden	B	N	344	173	1,97	15,02	0,13	3,06	35
Holtetjern	Skiselva	Rakkestad	B	N	3472	136	0,058	5,80	0,01	0,09	10,5
<u>Telemark</u>											
Ljosevatn	Katteråsåna	Nissedal	H	N	8490	351	0,507	2,30	0,22	2,47	42
Trælevatn	Katteråsåna	Nissedal	H	N	8505	367	0,216	4,30	0,05	0,20	12

Innsjøene er fordelt mellom fem fylker, og sedimentene i fire av innsjøene ble undersøkt i forstudiet i 2010 (Tabell 1). Innsjøenes plassering er vist i Figur 3-Figur 6.

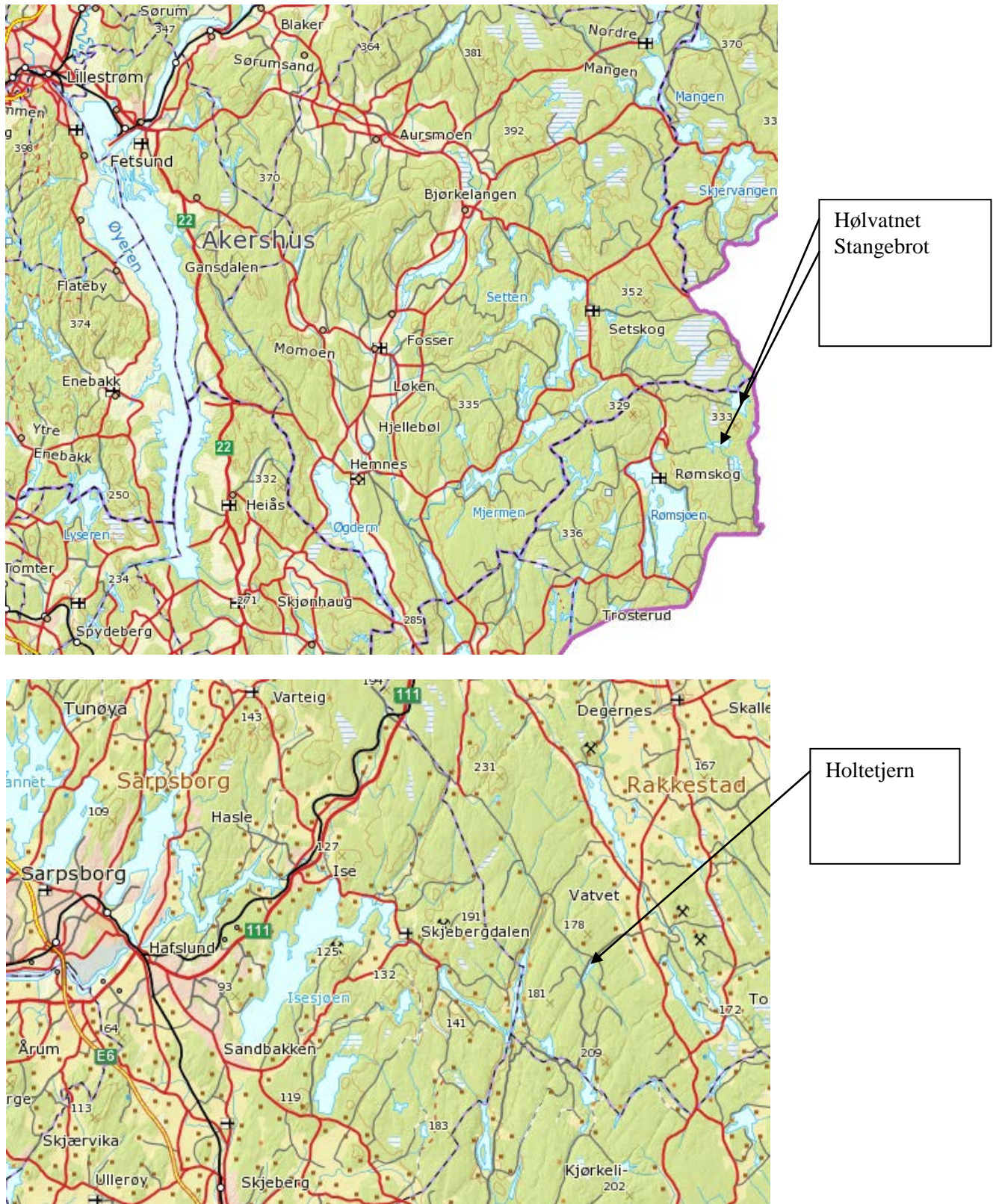
I tillegg har vi valgt ut 20 ukalkede innsjøer fra NIVAs sedimentdatabase (Tabell 2). Disse er brukt som referanseinnsjøer. Innsjøene ligger i de fire østlandsfylkene Oslo, Akershus, Hedmark og Østfold, dvs. at V-Agder og Telemark ikke er representert. Etter kvalitetssikring hos Fylkesmannen, kom det fram at noen av de 20 innsjøene er blitt kalket, men vi hadde sedimentdata fra perioden før kalking.

Tabell 2. Geografisk plassering av referanseinnsjøer. RESA er NIVAs interne database.

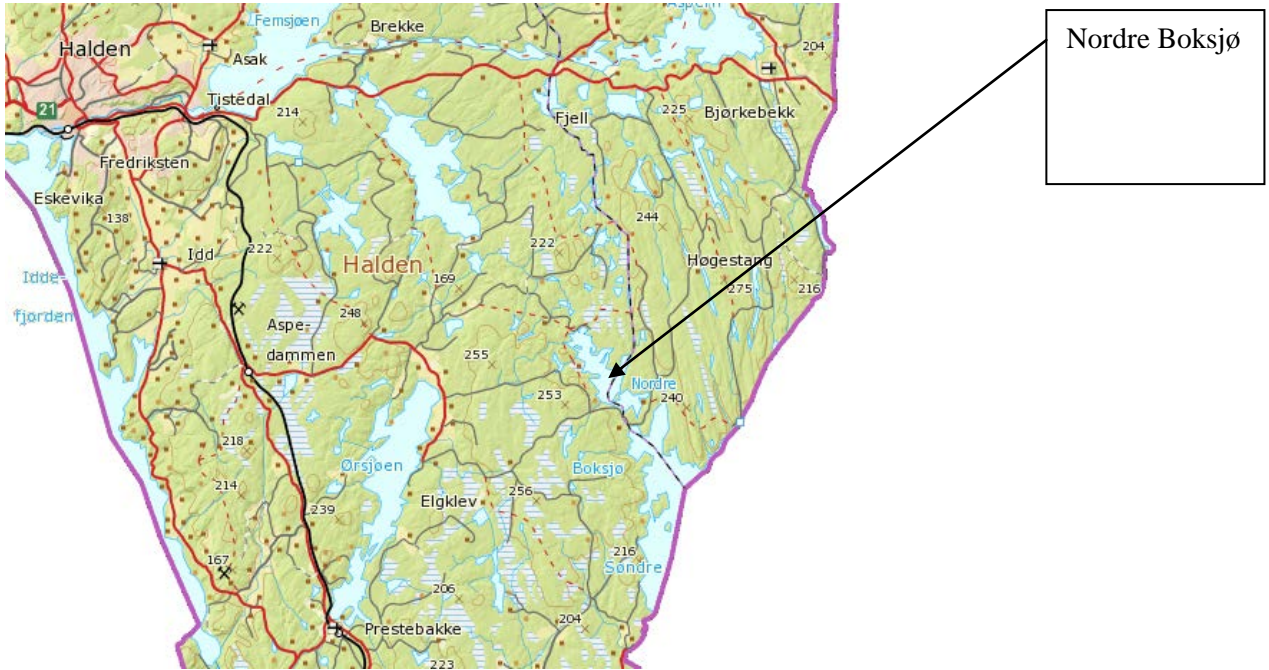
LNO	RESA	Navn	Komm.	Kommune	NVE-nr.	UTMX	UTMY	ZONE
1	101-605	Holvatn	101	Halden	331	644671	6554110	32
2	105-602	Tvetervatn	105	Sarpsborg	3497	628731	6570051	32
3	118-502	Breitjern	118	Aremark	3555	653336	6555757	32
4	121-604	Vortungen	121	Rømskog	3266	652379	6624299	32
5	137-501	Ravnsjøen	137	Våler	5828	613581	6586677	32
6	221-605	Store Lyseren	221	Aurskog-Høland	3238	655068	6629586	32
7	221-607	Holvatn	221	Aurskog-Høland	3259	644518	6626168	32
8	221-3-2	Floen	221	Aurskog-Høland	315	641326	6653133	32
9	221-604	Fleskevatnet	221	Aurskog-Høland	3199	656577	6633787	32
10	236-603	Garsjøen	236	Nes	4086	635677	6686560	32
11	301-605	Langvatn	301	Oslo	5114	597740	6664530	32
12	402-603	Tollreien	402	Kongsvinger	4076	351712	6686653	33
13	402-604	Storbørja	402	Kongsvinger	368	661955	6665159	32
14	402-3-9	N Hærsjøen	402	Kongsvinger	371	354447	6667151	33
15	418-041	Ottsjøen	418	Nord-Odal	236	629051	6704844	32
16	423-601	Meitsjøen	423	Grue	281	655661	6697606	32
17	423-041	Kjerkesjøen	423	Grue	4013	361593	6693162	33
18	425-041	Vermunden	425	Åsnes	182	357344	6731644	33
19	418-603	Skurvsjøen	418	Nord-Odal	3838	646000	6716476	32
20	425-3-16	Nøklevatn	425	Åsnes	235	653876	6708596	32



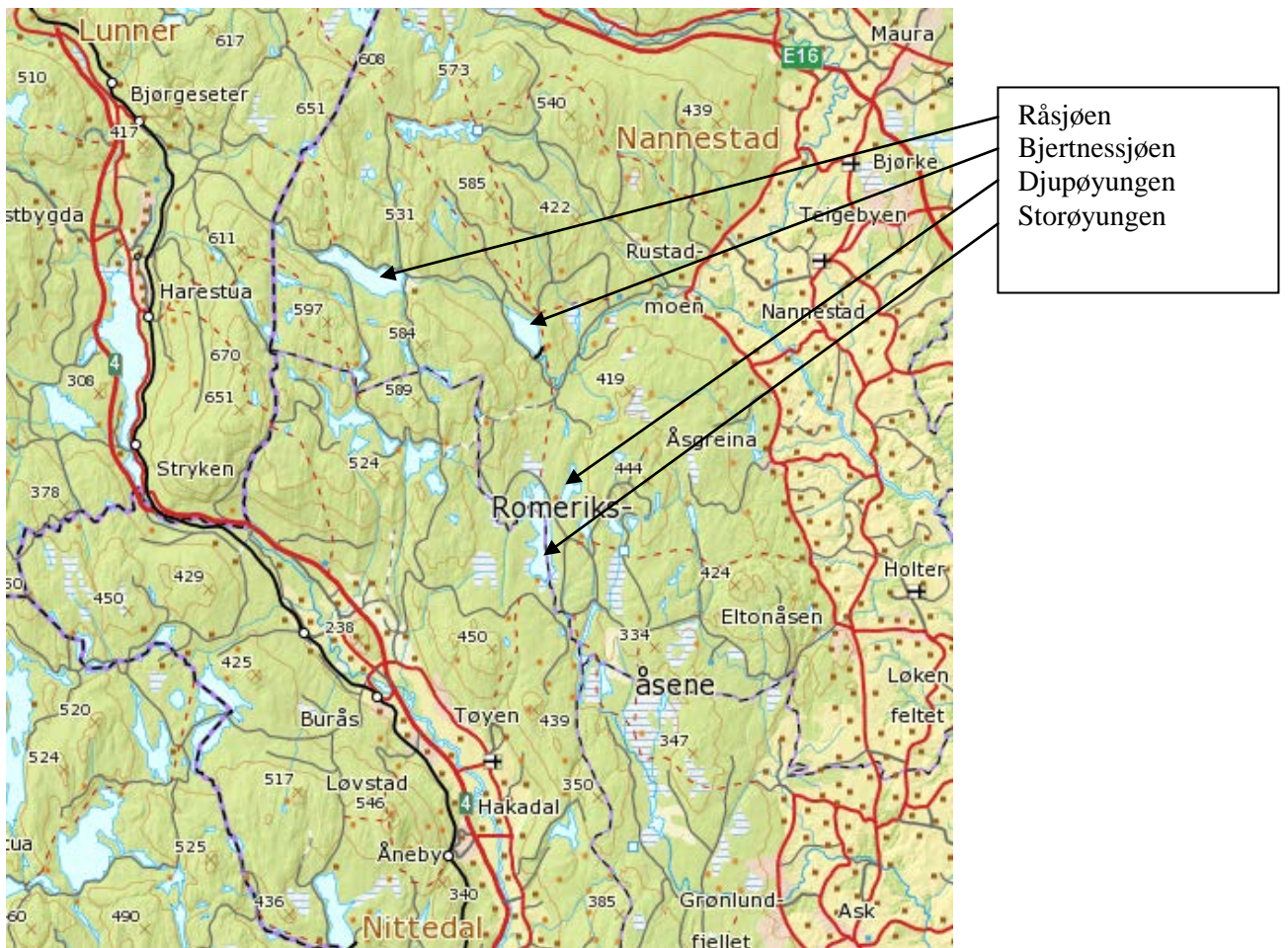
Figur 2. Beliggenheten til innsjøene i Hedmark. De tre øverste renner mot Røgden, som har avløp til Sverige (Røjda). Kalsjøen og Nyklevatnet renner mot elven Rotna, som renner inn i Sverige. Kilde: Norgeskart, Kartverket.



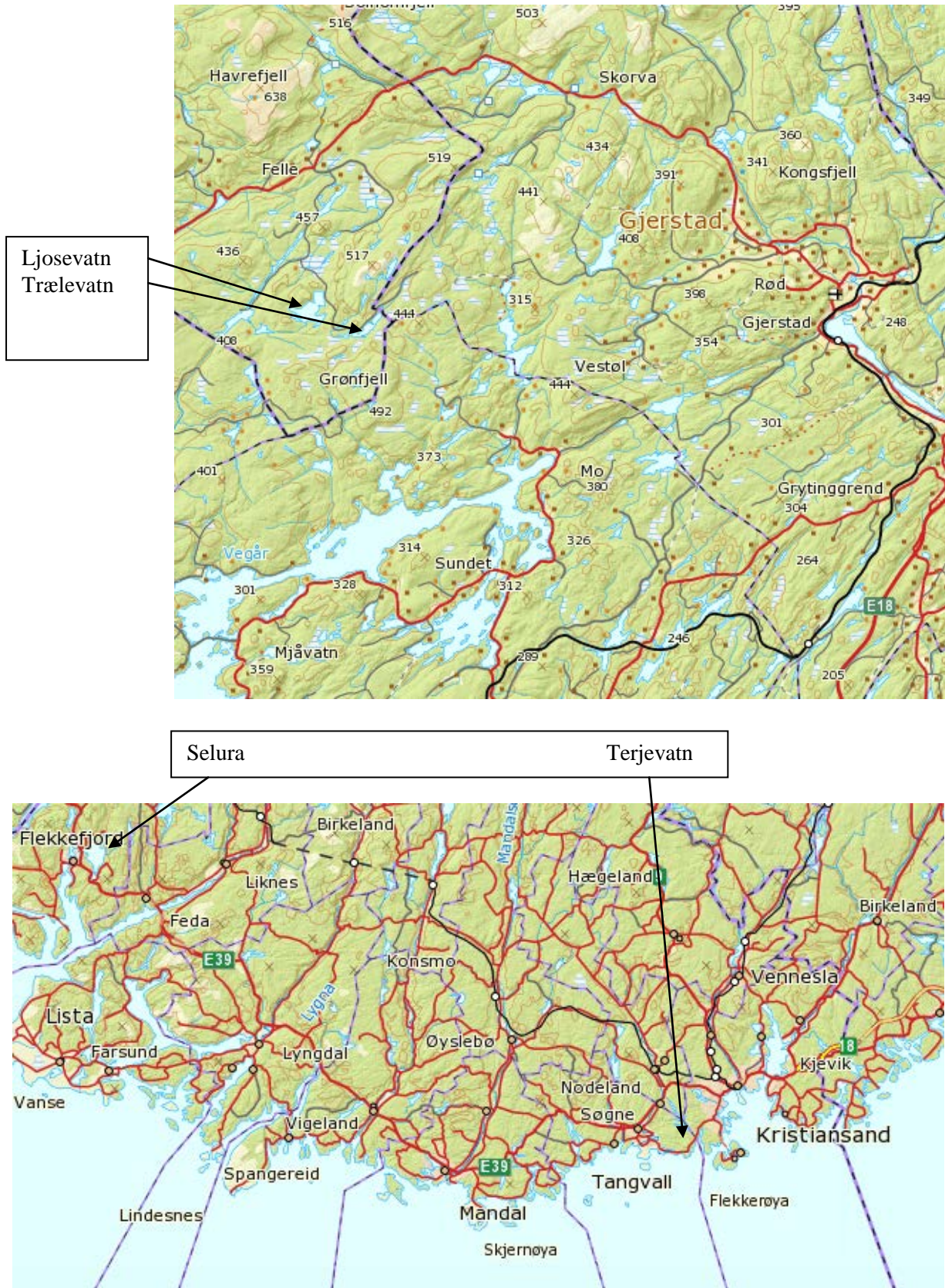
Figur 3. Beliggenheten til tre av innsjøene i Østfold. Hølvatnet og Stangebrot har avløp til Langebekken som renner sørover langs grensa og deretter inn i Sverige. Holtetjern er den minste lokaliteten i denne undersøkelsen. Kilde: Norgeskart, Kartverket.



Figur 4. Beliggenheten til Nordre Boksjø i Østfold. Kilde: Norgeskart, Kartverket.



Figur 5. Alle de undersøkte innsjøene i Akershus ligger på Romeriksfjella.



Figur 6. Beliggenheten til innsjøer i Telemark (øverst) og Vest-Agder (nederst). Kilde: Norgeskart, Kartverket.

5. Metoder

5.1 Vannkjemi

Prøver for analyse av vannkjemi ble tatt i innsjøens utløp eller i overflaten samtidig med sedimentkjerneuttak for de fleste innsjøene. For de to i Telemark og de to i Vest-Agder ble vannprøver tatt seinhøsten 2012, dvs. hhv. et halvt år og mer enn to år etter sedimentkjerneuttakene. Forskjeller i prøvetakingstidspunkt er vurdert som lite viktig i og med at vannprøvene brukes for å karakterisere hver enkelt innsjø. Det var dermed viktigere å ha representative prøver enn samtidige prøver.

Alle vannkjemiske analyser ble utført på NIVA etter standard metoder.

5.2 Sedimenter

Innsjøsedimenter er tatt opp med en KB-corer med ca 75 cm lange utskiftbare plastrør med indre diameter på 8,3 cm (Figur 7). 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.

I de kalkede innsjøene ble det tatt ut prøver fra sjiktet 0-2 cm og fra et referansedyp, mens det øverste sjiktet var 0-1 cm i referanseinnsjøene. Referansedyptet, dvs. det sedimentdyptet vi antok var upåvirket av kalkingen, varierer fra ca. 20 til 40 cm. Basert på en sedimentoppbygging på 2 mm/år og kalking i 20-25 år ble det antatt at kalking påvirket 0-2 cm sjiktet og at referansesjiktet var fra perioden før kalking. Fra innsjøene i Vest-Agder foreligger også prøver fra 2-4 cm, men de er ikke tatt med her. Sedimentene fra innsjøene ble karakterisert basert på visuell observasjon, og det ble tatt bilder for dokumentasjon (Figur 8).



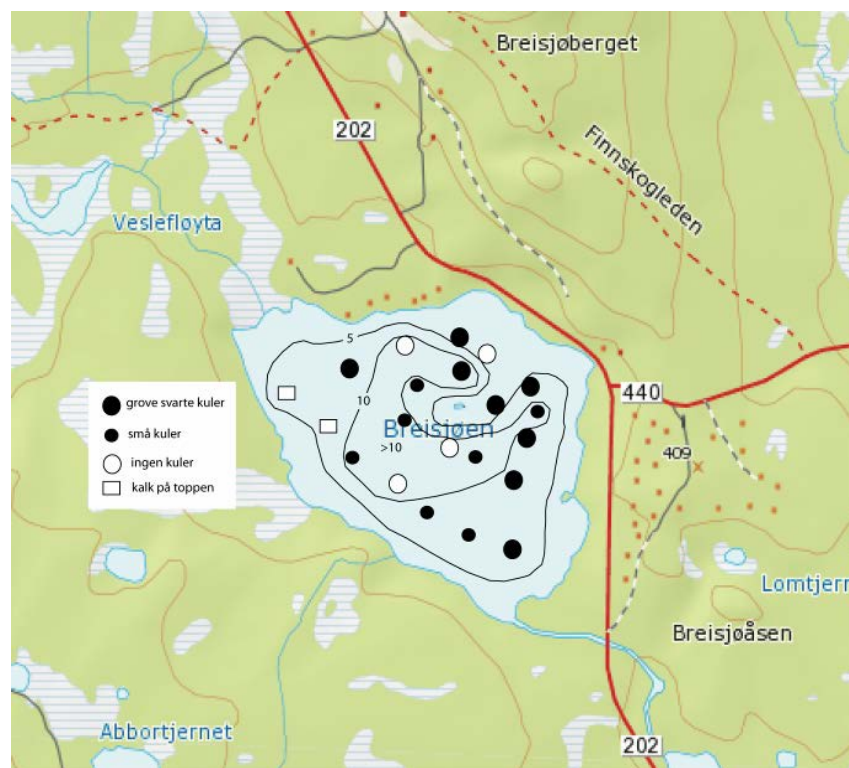
Figur 7. Plastrør med intakte sedimentkjerner.



Figur 8. Kalksjikt i sedimentkjerner fra Breisjøen.

Fra sju av de kalkede innsjøene ble det samlet inn store (1-3 cm) metallnoder fra øverste lag i sedimentkjernene. Til dette ble det benyttet egne kjerner. Det vil si at alle analyser fra 0-2 cm er fra andre kjerner enn disse.

Uttaket av sedimentkjerner ble gjennomført slik som vist for Breisjøen (Figur 9). Prøvetakingspunktene er spredt over hele innsjøarealet slik at det ble tatt prøver i alle dypområder med egnet sediment. Rene bølgeslagssoner, dvs. sonen 0-3 meter, ble unngått. Vi kunne dermed få et inntrykk av både den vertikale og horisontale variasjonen i kalkrester og metallutfellinger.



Figur 9. Sedimentprøveuttak i Breisjøen og dybdekoter etter måling med ekkolodd. Funn av metallnoder er karakterisert med symboler.

Materialet fra sedimentkjernene ble tørket i tørkeskap ved 60 °C, karakterisert og deretter homogenisert med morter. I 2010 ble glødetap analysert i sedimentlab ved NIVA Region Øst. For å finne glødetap ble materialet glødet ved 520 °C og vekttapet beregnet. Glødetapet er et uttrykk for det organiske innholdet i sedimentet, og organisk karbon vil være om lag 50 % av dette.

I 2010 ble sedimentmaterialet analysert ved NIVA. 0,5 g tørt og homogenisert materiale innveid og oppløst i teflonrør i autoklav (120°C, 2 atmosfærer i 30 min) med salpetersyre (HNO₃) for analyse av metaller i hht Norsk Standard 4770. Dette er den mest benyttede metoden for oppløsning av sedimenter, og løser en fraksjon som vanligvis varierer fra 50 % til opp til 100 %, avhengig av bindingsform og syreløselighet av det enkelte metall.

I 2011 og 2012 ble sedimentmaterialet analysert ved ALS Laboratory Group Norway AS. For analyse av kalsium (Ca), magnesium (Mg), jern (Fe), mangan (Mn) og barium (Ba) ble tørket sedimentprøve smeltet med litiumborat og deretter løst i HNO₃ før analyse. De øvrige ble løst i HNO₃ i mikrobølgeovn før analyse.

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

For analyse av kalkrester, kunne vi alternativt glødet tørket materiale ved to ulike temperaturer for beregning av karbonatkonentrasjon, men analyse av kalsium i overflate- og referansesjikt gir et minst like godt grunnlag for å beregne kalkinnholdet i og med at Ca er en viktig bestanddel i kalk.

5.3 Biologi

Det ble tatt kvantitative prøver av bunnfauna i profundalsonen fra Råsjøen og Bjertnessjøen på Romerikssåsen (Akershus). Prøvene ble tatt fra båt den 12. og 13. november 2012, og det ble benyttet en Van Veen grabb sampler med åpning 15x8 cm. I Råsjøen ble det tatt prøver fra tre lokaliteter hvor det er funnet metallnoder i substratet og tre lokaliteter uten. På grunn av delvis islegging av Bjertnessjøen, ble det kun tatt en prøve fra lokaliteter med noder og tre prøver fra lokaliteter uten.

Det ble tatt 3 prøver pr. lokalitet. Disse ble slått sammen, silt gjennom en sil med maskevidde 0,5 mm og fiksert med 96 % etanol. Materialet ble analysert og bestemt under stereolupe i lab. Tilsvarende prøvetaking ble forsøkt i de nærliggende Storøyungen og Djupøyungen, men på grunn av islagte vann var ikke det gjennomførbart. Prøvetakingsstasjoner med koordinater er gitt i resultatkapittelet.

6. Resultater

6.1 Vannkjemi

Den vannkjemiske karakteristikken viser at de fleste innsjøene var forholdsvis humusrike (Tabell 3). Mens Selura og Ljøsvatn er klarvannssjøer i henhold til vannforskriften (TOC < 5 mg/l), er resten humøse. Holtetjern hadde en TOC-konsentrasjon på 24,8 mg/l, og er dermed svært humøs.

Innsjøene har langt lavere konsentrasjon av sulfat (SO₄) enn de ville hatt for 10-30 år siden fordi nedfallet av sur nedbør er sterkt redusert. De høyeste konsentrasjonene (2,4-3,5 mg/l) ble målt i Selura og Terjevatt, men korrigert for sjøsaltpåvirkningen er alle konsentrasjoner under 2 mg/l. Sjøsaltpåvirkningen kan tas vekk ved å trekke fra den andelen av SO₄ som følger med klorid (Cl), i og med at det er et fast forhold mellom SO₄ og Cl i sjøvann. Som tabellen viser er Cl-konsentrasjonen i disse kystnære innsjøene hhv. 9 og 12,5 mg/l, og sjøsaltandelen av SO₄ er 1,3 og 1,8 mg/l.

Tabell 3. Vannkjemi for de 17 kalkede innsjøene (øverst) og de 20 ukalkede referanseinnsjøer (nederst). Sedimentkjernene i Selura og Terjevattn ble tatt i 2010, mens de andre ble tatt i 2011. Vannkjemien i referanseinnsjøene er fra 2004. Referanseinnsjøer merket med stjerne er kalket etter at sedimentkjernene ble tatt.

Innsjø:	Dato	pH	Kond mS/m	ALK-E µekv/l	TotN µg/lN	NO ₃ -N µg/lN	TOC mg/lC	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Al/R µg/l	Al/I µg/l	LAL µg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	ANC µekv/l
Sed. 2010:																	
Selura	18.11.2012	6,08	4,44	19	385	220	2	8,97	2,42	38	30	8	1,51	0,31	0,74	5,22	52
Terjevattn	18.11.2012	4,88	6,42	0	535	135	10,1	12,5	3,54	249	157	92	1,39	0,38	0,86	7,51	41
Sed. 2011:																	
Breisjøen	16.06.2011	5,51	1,45	24	455	21	13	0,72	1,09	75	61	14	1,06	0,33	0,24	1,02	81
Kalsjøen	30.06.2011	6,56	1,71	66	225	15	6,3	0,9	1,65	26	21	5	1,99	0,25	0,35	1,01	118
Fallsjøen	17.06.2011	6,00	1,49	41	310	55	8,9	0,79	1,22	32	30	2	1,4	0,31	0,28	1	93
Rotbergsjøen	28.06.2011	6,21	1,52	46	330	53	7,9	0,8	1,21	18	16	2	1,5	0,4	0,29	0,99	100
Nøklevatnet	30.06.2011	6,84	2,33	116	280	42	7,5	1,07	1,44	6	<5		3,22	0,24	0,44	1,19	192
Djupøyungen	13.10.2011	6,86	2,80	170	325	51	5,3	0,96	2,02	40	26	14	4,76	0,33	0,22	1,01	235
Storøyungen	13.10.2011	6,76	2,37	120	310	39	7,9	0,97	1,94	51	41	10	4,08	0,26	0,22	0,91	197
Bjertnessjøen	13.10.2011	6,16	1,50	47	320	47	7,7	0,68	1,26	101	91	10	1,8	0,22	0,21	0,9	103
Råsjøen	14.10.2011	6,57	1,94	92	295	78	6,9	0,79	1,48	80	69	11	2,86	0,2	0,27	0,98	154
Hølvatnet	08.08.2011	6,68	2,57	125	325	20	10,6	1,64	1,34	21	19	2	3,88	0,14	0,35	1,31	207
Stangebrot	08.08.2011	6,86	3,03	167	320	35	10,8	1,84	1,44	20	17	3	4,7	0,18	0,41	1,47	252
Nordre Boksjø	04.10.2011	6,46	3,24	88	385	35	9,7	4,17	1,85	37	35	2	3,34	0,23	0,41	2,66	163
Holtetjern	04.10.2011	6,26	3,95	144	495	25	24,8	4,15	1,47	215	199	16	5,39	0,39	0,68	2,7	303
Ljosvatn	06.11.2012	6,19	1,61	35	315	110	3,2	1,61	1,45	36	33	3	1,67	0,13	0,18	1,11	66
Trælevatn	06.11.2012	5,53	1,68	15	315	42	8,5	1,88	1,06	91	84	7	1,5	0,1	0,2	1,23	69

Innsjø	pH	TOC mg/l C
Holvatn	4,97	5,6
Tvetervatn	5,44	5,6
Breitjern	4,68	8,8
Vortungen*	6,53	7,6
Ravnsjøen	5,38	6
Store Lyseren	5,53	4,3
Holvatn	5,48	9,1
Floen	6,59	10,8
Fleskevatnet	4,80	21,1
Garsjøen	5,76	24,6
Langvatn	5,88	4,1
Tollreien	5,38	14,6
Storbørja	5,03	14,2
N Hærsjøen	6,09	6,8
Ottsjøen*	6,56	4,7
Meitsjøen	5,07	13,5
Kjerkesjøen*	6,45	7,5
Vermunden	6,43	12,6
Skurvsjøen	4,65	15,8
Nøklevatn*	6,10	10

Enkelte innsjøer bærer preg av ikke å ha vært kalket på en stund, i og med at pH er lavere enn ca. 5,5 og Ca lav. Dette gjelder Terjevann, Breisjøen og Trælevatn. Noen har forholdsvis høy pH (pH > 6,7) og høy konsentrasjon av Ca, som kan tyde på overkalking eller at kalking nylig har vært gjennomført. Det er Nøklevatn, Djupøyungen, Storøyungen og Stangebrot. Ingen hadde pH over 6,9. Holtetjern hadde høy konsentrasjon av Ca (5,39 mg/l), men likevel forholdsvis lav pH (6,26) fordi konsentrasjonen av TOC var svært høy (24,8 mg/l). pH er dermed sterkt preget av løste organiske syrer.

Mens Terjevvatn hadde en konsentrasjon av labilt aluminium (LAI) på 92 µg/l, som er svært høyt, hadde alle de andre innsjøene LAI < 20 µg/l. Det tyder på at vannkvaliteten i alle de andre innsjøene var akseptabel for fisk på prøvetakingstidspunktet.

I og med at alle innsjøene har vært kalket, antas det at pH ved sedimentoverflaten er høyere enn i vannfasen pga oppløsning av sedimentert kalk.

Gruppen av ukalkede referanseinnsjøer er i hovedsak sure innsjøer (Tabell 3). Fire av dem er kalket etter at sedimentkjernene som er brukt i denne rapporten ble tatt, og hadde trolig pH < 6,0 før kalking. Floen, N. Hærsvingen og Vermunden hadde alle pH over 6,0, men ikke over 6,6. Bare tre av de 20 kan klassifiseres som klare etter vannforskriften (TOC < 5 mg/l), mens de andre er humøse. Tre er sterkt humøse (TOC > 15 mg/l).

6.2 Sedimentkjemi

6.2.1 Sedimentanalyser

Alle sedimentene ble analysert på Ca, Mg, Fe og Mn. De to førstnevnte metallene gir grunnlag for å undersøke kalkrester, mens de to sistnevnte kan vise om det er anriking av metaller på sedimentoverflaten.

Basert på måleresultater fra hver enkelt sedimentkjerne har vi beregnet middelkonsentrasjoner for de fire elementene i overflatesedimentet for hver innsjø, dvs. i sjiktet 0-2 cm (Tabell 4). For å gi et inntrykk av variasjonen er det også beregnet standardavvik. Et stort standardavvik viser at det er stor variasjon mellom de enkelte kjernene.

Av alle innsjøene hadde Selura i V-Agder lavest konsentrasjon av Ca og Mg (hhv. 1932 µg/g tv og 1422 µg/g tv), mens Holtetjern i Østfold hadde desidert høyest konsentrasjon av begge, hhv. 102413 µg/g tv og 11563 µg/g tv. Holtetjern hadde også desidert lavest konsentrasjon av Fe og Mn, hhv. 37038 µg/g tv og 345 µg/g tv. Breisjøen i Hedmark hadde høyest konsentrasjon av Fe (201560 µg/g tv), mens Djupeøyungen i Akershus hadde høyest Mn (81651 µg/g tv). Det var alltid høyere konsentrasjon av Ca enn av Mg i overflatesedimentene og i hovedsak høyere Fe enn Mn (Tabell 4).

Av innsjøene i Hedmark, hadde Fallsjøen og Rotbergsjøen lavest konsentrasjon av Ca og Mg, mens Breisjøen hadde klart høyest Ca, 11621 µg/g tv tilsvarende 1,1 % av tørrvekten. I Breisjøen var også standardavviket stort, dvs. stor variasjon mellom kjernene. Forskjellen i konsentrasjon av Fe og Mn mellom innsjøene var mindre enn for Ca og Mg. Det var høyest konsentrasjon av Fe i overflatesedimentet i Breisjøen og høyest Mn i Fallsjøen. Andelen av tørrvekten tilsvarende hhv. 20 % og 6,5 %. Middelerdien for glødetapet var 33-36 %, og her var standardavviket lavt i alle innsjøene.

Nordre Boksjø og Stangebrot hadde lavest konsentrasjon av Ca og Mg av innsjøene i Østfold, mens Holtetjern og Hølvatnet hadde klart høyest Ca. Disse to hadde også klart høyest konsentrasjon av Ca i overflatesedimentet av alle innsjøene i denne undersøkelsen. Konsentrasjonene av Ca på 102413 µg/g tv i Holtetjern og 29957 µg/g tv tilsvarende hhv. 10 og 3 % av tørrvekten, noe som er et klart tegn på overkalking. Stangebrot hadde høyest konsentrasjon av Fe på sedimentoverflaten og Hølvatnet noe høyere Mn enn de andre Østfold-innsjøene. Konsentrasjonen av Mn var spesielt lavt i Holtetjern, kun 345 µg/g tv, noe som kan skyldes mangel på oksygen og reduserende forhold. Glødetapet var også spesielt lavt i Holtetjern, kun halvparten av middelerdien for de tre andre innsjøene. Dette skyldes trolig den store andelen uorganiske kalkrester.

Konsentrasjonen av Ca og Mg i overflatesedimentet var forholdsvis lik for innsjøene i Akershus, og tilsvarende om lag 1 % av tørrvekten for Ca og 0,2-0,5 % for Mg. Konsentrasjonen av Fe var også

forholdsvis lik, mens Djupøyungen hadde høyest Mn og også den klart største variasjonen i konsentrasjon av Mn. Variasjonen i konsentrasjon av Mn mellom hver enkelt sedimentkjerne i samme innsjø var imidlertid stor for alle disse innsjøene på Romeriksåsen. Mens konsentrasjonen av Fe var klart lavere, var konsentrasjonen av Mn om lag den samme som for innsjøene i Hedmark og Østfold.

Konsentrasjonen av Ca i innsjøene i Telemark og Vest-Agder var høyest for Trælevatn (1 % av tørrvekten) og lavest for Ljosevatn (0,2 % av tørrvekten). Konsentrasjonen av Fe i overflatesedimentet var høyest for Ljosevatn og Terjevatt (13 %) og lavest for Trælevatn (6 %). Det var svært lav konsentrasjon av Mn i de to Telemarkinnsjøene, særlig Trælevatn, og noe mer (1-2 % av tørrvekten) i Terjevatt og Selura. Telemarkinnsjøene hadde den laveste andelen organisk materiale i overflatesedimentet, indikert ved lave glødetapsverdier.

Selv om konsentrasjonen av Ca og Mg i overflatesedimentet kan vise klare effekter av overkalking, slik som i Holtetjern, er det først når vi sammenlikner med konsentrasjonen på et referansedyp i sedimentkjernen at vi kan være mer sikre på å identifisere kalkrester. Vi har derfor regnet ut forholdet mellom konsentrasjoner i overflatesedimentet og konsentrasjoner på referansedypet. Dette forholdet har vi notert f.eks. Ca/Ca_{ref} . Alle slike verdier for Ca og Mg over 1 indikerer kalkrester, mens det for Fe og Mn også kan skyldes forskjeller mellom overflatesediment og dypere liggende sjikt pga redoksprosesser. Dette er naturlige prosesser som er avhengig av hvor mye oksygen det er til stede i og umiddelbart over sedimentet. På større sedimentdyp kan det være fravær av oksygen og dermed lite Fe og Mn i partikulær form.

Alle verdier over 1 behøver imidlertid ikke å vise dårlig sedimentkvalitet, men vi har lagt til grunn at verdier over 2 for Ca og Mg viser kalkrester. Verdier over 2 indikerer også metellanriking, men som vi vil se fra referanseinnsjøene, kan verdier langt over 2 også forekomme i innsjøer som ikke er kalket. Vi har likevel satt en øvre grense på 5. Over denne grensen er det markerte kalkrester og også markert anriking av Fe og Mn. Men for Fe og Mn behøver ikke dette være knyttet til kalking, se diskusjonen.

For alle de ti sedimentkjernene i hver innsjø er det gjort beregninger av denne typen, og middelvei er beregnet. Det viste seg også her at det kan være forholdsvis stor variasjon mellom kjernene, og vi har derfor oppgitt standardavviket (Tabell 5).

Tabell 5 gir et raskt visuelt inntrykk av resultatene. Blåfarge viser ingen kalkrester eller metellanriking av betydning, mens gult viser markerte rester eller anriking. Den graderte fargeskalaen mellom blått og gult viser plasseringen innenfor området 2-5.

Av innsjøene i Hedmark er det bare Rotbergsjøen som viser liten grad av kalkrester og metellanriking. I Breisjøen er det både kalkrester og metellanriking. Fire sedimentkjerner har Ca/Ca_{ref} eller Mg/Mg_{ref} over 5, og tre har Mn/Mn_{ref} -verdier over 5. I de tre andre innsjøene i Hedmark er det markerte metallutfellinger, i Kalsjøen også markerte Mg-rester. En kjerne i Nøklevatnet og en i Fallsjøen hadde markerte kalkrester.

Tre av innsjøene i Østfold har markerte kalkrester. De klareste er Holtetjern og Hølvatnet, men også to av fem kjerner i Stangebrot har markerte kalkrester. Kun en av alle kjernene i Østfold (i Hølvatnet) hadde markert metellanriking.

Alle innsjøene på Romeriksåsen (Akershus) hadde markerte Mn-utfellinger på sedimentoverflaten, men bare en kjerne (i Djupøyungen) hadde markert Fe-utfelling. Kun tre kjerner (en i Djupøyungen og to i Storøyungen) hadde markerte kalkrester, men flere i Bjertnessjøen og Storøyungen hadde Ca/Ca_{ref} nærmere 5 enn 2.

I Telemark var det bare en kjerne (i Trælevatn) som hadde markerte kalkrester. I Ljosevatn hadde fire av ti kjerner markerte metallutfellinger, mens bare en kjerne (ikke den samme som med kalkrester)

hadde markerte metallutfellinger i Trælevatn. I Selura (V-Agder) hadde 9 av 13 kjerner markerte metallutfellinger i 0-2 cm sjiktet, men bare en (ingen av de 9) hadde markert kalkrest. I Terjevattn (V-Agder) ble det ikke funnet markerte kalkrester, og i kun 2 av 9 kjerner var metall/metall_{ref} over 3. Men i 5 kjerner ble det funnet markert metallanriking.

Tabell 4. Middelerverdier og standardavvik for prosent glødetap og konsentrasjon ($\mu\text{g/g}$ tørrvekt) av Ca, Mg, Fe og Mn i overflatesediment (0-2 cm). Gråtone angir innsjøer hvor det er funnet og analysert metall-noduler.

Fylke	Innsjø		Gt	Ca	Mg	Fe	Mn	Ca/Mg	Fe/Mn	
			%	0-2 cm	0-2 cm	0-2 cm	0-2 cm			
Hedmark:	Breisjøen	Md	33,3	11621	4188	201560	53712	2,8	3,8	
		Stdev	8,3	10630	3028	86478	49405			
	Kalsjøen	Md	34,2	6712	5012	165770	34481	1,3	4,8	
		Stdev	3,2	4436	5013	55275	38831			
	Nøklevatnet	Md	33,9	5586	2707	166130	46472	2,1	3,6	
		Stdev	3,8	2239	2002	53009	60061			
	Fallsjøen	Md	36,4	3819	1853	156700	65294	2,1	2,4	
		Stdev	5,7	946	798	77742	90181			
	Rotbergsjøen	Md	32,7	3428	1772	157650	41200	1,9	3,8	
		Stdev	3,9	877	457	50852	47364			
	Østfold:	Holtetjern	Md	21,1	102413	11563	37038	345	8,9	107,3
			Stdev	5,2	57774	1466	9337	130		
Hølvatnet		Md	41,0	29957	5180	126360	3228	5,8	39,1	
		Stdev	9,4	47299	3669	37706	3297			
N. Boksjø		Md	40,4	7561	2503	106060	1224	3,0	86,6	
		Stdev	7,0	2423	746	29142	447			
Stangebrot	Md	43,2	11052	4620	147260	2547	2,4	57,8		
	Stdev	5,7	6100	1664	69356	2148				
Akershus:	Bjertnessjøen	Md	36,0	9234	4961	81950	40422	1,9	2,0	
		Stdev	6,8	3348	1787	47439	62165			
	Djupøyungen	Md	38,4	9961	2473	74870	81651	4,0	0,9	
		Stdev	9,8	3794	890	48247	110103			
	Råsjøen	Md	39,2	7216	3323	82500	64894	2,2	1,3	
		Stdev	6,2	3107	907	25734	78365			
	Storøyungen	Md	42,2	10664	2495	78190	40542	4,3	1,9	
		Stdev	9,8	6894	1361	48521	65965			
Telemark:	Ljosevatn	Md	28,5	4407	1861	132700	3274	2,4	40,5	
		Stdev	6,5	1964	573	75517	7308			
	Trælevatn	Md	31,1	9497	3088	60491	241	3,1	251,4	
		Stdev	9,1	5847	1647	39777	233			
V-Agder:	Selura	Md	40,1	1932	1422	94200	12707	1,4	7,4	
		Stdev	4,5	699	196	41331	9821			
	Terjevattn	Md	43,3	4743	1632	130267	20960	2,9	6,2	
		Stdev	5,8	1737	546	49302	16650			

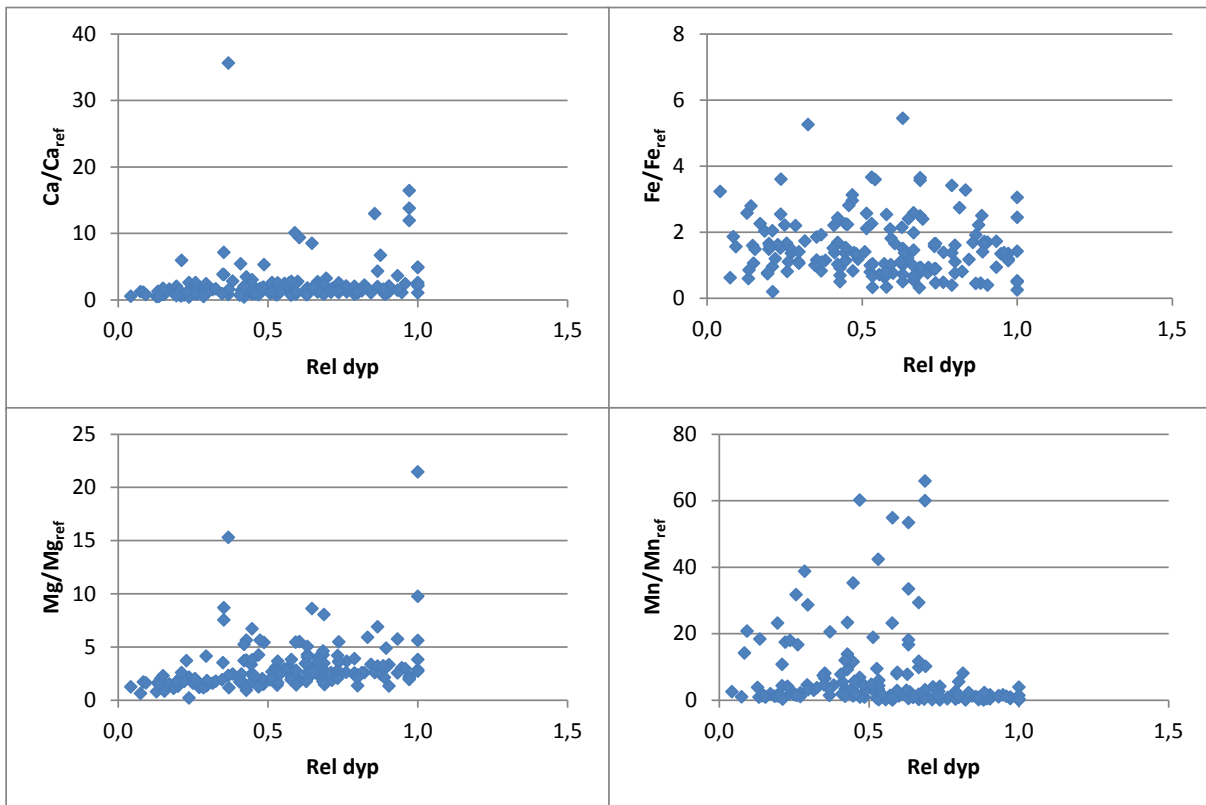
Tabell 5. Middelverdier og standardavvik for forholdet mellom metallkonsentrasjoner i de øverste 0-2 cm og konsentrasjonen på et referansedyp (metall/metall_{ref}) for Ca, Mg, Fe og Mn. En gradert fargekode med oransje og blått i ytterkantene er forklart under tabellen. Gult viser markerte kalkrester eller anriking av Fe og Mn. Gråtone angir innsjøer med analyserte metall-noduler. Data for 20 referanseinnsjøer er også vist, samt for 17 når tre av innsjøene er tatt ut, se tekst.

Fylke	Innsjø		Ca		Mg		Fe		Mn	
			0-2/ref	0-2/ref	0-2/ref	0-2/ref	0-2/ref	0-2/ref		
Hedmark:	Breidsjøen	Md	3,3	4,7	1,0	3,4				
		Stdev	2,5	2,7	0,5	2,8				
	Kalsjøen	Md	1,7	5,2	2,8	25,1				
		Stdev	1,2	6,0	0,8	28,2				
	Nøkkvatnet	Md	2,4	3,5	0,9	6,8				
		Stdev	1,0	2,6	0,3	9,9				
	Fallsjøen	Md	2,0	2,8	0,8	5,6				
		Stdev	0,7	1,3	0,4	7,7				
	Rotbergsjøen	Md	1,6	2,5	0,8	2,3				
		Stdev	0,4	0,7	0,2	2,2				
Østfold:	Holtetjern	Md	10,1	2,2	1,8	1,1				
		Stdev	4,6	0,2	0,5	0,4				
	Hølvatnet	Md	6,5	5,3	1,3	2,4				
		Stdev	10,5	3,9	0,3	1,3				
	N. Boksjø	Md	1,7	1,5	1,7	1,9				
		Stdev	0,7	0,5	0,6	0,9				
Stangebrot	Md	2,3	4,7	1,7	1,2					
	Stdev	1,2	1,7	1,1	0,8					
Akershus:	Bjertnessjøen	Md	1,1	3,3	1,8	13,1				
		Stdev	0,3	1,0	0,8	21,8				
	Djupøyungen	Md	1,2	3,3	1,6	8,0				
		Stdev	0,5	0,9	1,5	11,4				
	Råsjøen	Md	1,2	2,5	1,2	7,7				
		Stdev	0,4	0,5	0,4	10,6				
Storøyungen	Md	1,3	3,2	1,1	6,9					
	Stdev	0,9	1,5	0,6	10,9					
Telemark:	Ljosevatn	Md	1,3	1,7	3,1	4,1				
		Stdev	0,4	0,6	2,5	3,8				
	Trælevatn	Md	2,0	2,5	2,7	1,6				
		Stdev	1,0	1,3	3,3	1,0				
V-Agder:	Selura	Md	1,2	1,6	1,4	11,9				
		Stdev	1,5	0,5	0,8	7,8				
	Terjevattn	Md	1,1	2,3	2,1	12,8				
		Stdev	0,3	0,8	0,5	13,9				
Referanseinnsjøer (n=20)		Md	1,2	1,2	1,9	5,4				
		Stdev	1,1	0,5	1,5	10,0				
Referanseinnsjøer (n=17)		Md	1,3	1,2	1,6	1,5				
		Stdev	1,2	0,5	1,3	1,6				

Fargekode: ≤ dobbelt så mye på 0-2 cm som på ref
 > fem ganger så mye på 0-2 cm som på ref

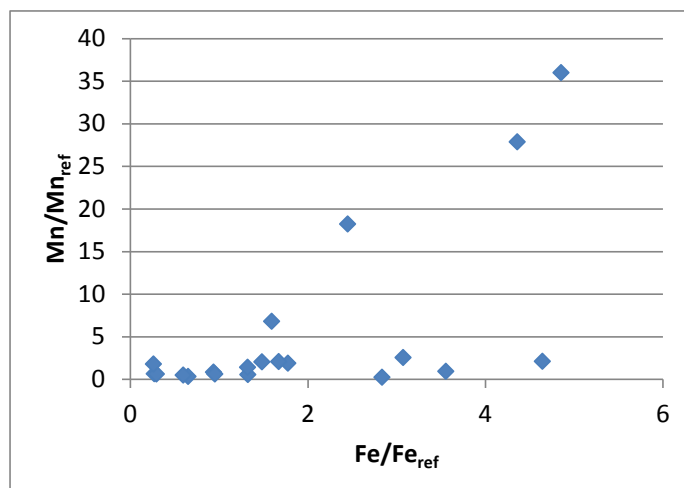
Kalkrester og metallutfellinger kan virvles opp og transporteres mot større dyp over tid, på samme måte som innsjøsedimenter generelt. Metallutfellinger vil i tillegg være avhengig av oksygenforholdene, og med oksygensvinn i bunnvannet, er det sannsynligvis lite oksiderte partikler av Fe og Mn til stede. For å undersøke dette nærmere har vi plottet metall/metall_{ref} - forholdet mot relativt innsjødyp. Relativt innsjødyp har vi funnet ved å dividere kjernedypet på maksimalt innsjødyp. Det vil si at kjernen på største dyp får tallverdien 1 og at alle de andre får en tallverdi mellom 0 og 1.

Det er en svak tendens til at kalkrester, særlig Mg, øker med kjernedypet i den enkelte innsjø (Figur 10). Fe-anriking ser ut til å være lite påvirket av hvor i innsjøen sedimentkjernen tas, mens store Mn-utfellinger ser ut til å være mest vanlig i innsjøenes mellomdybder. Mn-anriking er lite utbredt på større dyp, men også her kan det være markert anriking.



Figur 10. Forholdet metall/metall_{ref} plottet mot relativt innsjødyp. Se tekst for forklaringer.

I referanseinnsjøene var det en svak tendens til noe mer Ca og Mg i 0-1 cm sedimentdyp enn dypere nede i sedimentet (Tabell 5). Det var en noe sterkere tendens til anriking av Fe, mens Mn var sterkt anriket i tre av de 20 innsjøene. I disse tre var Mn/Mn_{ref} i området 18-36, mens Fe/Fe_{ref} var 2,4-4,9. Tas disse tre innsjøene bort, sitter vi igjen med 17 innsjøer der Fe og Mn bare er svakt anriket i overflatesedimentet (Tabell 5). I referanseinnsjøer med sterk anriking av Mn var det også anriking av Fe, men der det var forholdsvis høye konsentrasjoner av Fe, var det ikke nødvendigvis høye Mn konsentrasjoner (Figur 11).



Figur 11. Mn/Mn_{ref}-forholdet plottet mot Fe/Fe_{ref}-forholdet i referanseinnsjøene.

6.2.2 Fe-Mn-noduler

De første oppdagelsene av store jern-mangan-noduler (Fe-Mn-noduler) ble gjort i Breisjøen og Kalsjøen i Hedmark under prøvetakingen i 2010. Nodulene i Breisjøen var store kuler, opp til 1-3 cm i diameter, og svarte (Figur 12). Nodulene hadde en konsentrasjon av Mn på 90800 µg/g tv (Tabell 6), dvs. 9 % Mn av tørrvekten. Konsentrasjonen av Fe var 16400 µg/g tv, dvs. langt mindre enn for Mn, og Mn/Fe-forholdet var 5,5. Mn-dominansen gjør at vi kan kalle dette Mn-noduler. Kulene i Kalsjøen var mindre og rustrøde. De ble ikke analysert i 2010, men fargen tyder på større andel Fe enn de fra Breisjøen.

I nodulene fra Breisjøen fra 2010 var konsentrasjonen av Ca og Mg hhv. 2560 og 261 µg/g tv. Konsentrasjonen av aluminium (Al) og barium (Ba) var forholdsvis markant, hhv. 2500 og 3640 µg/g tv. Det var ellers lave konsentrasjoner av arsen (As), kadmium (Cd), kobolt (Co), krom (Cr), koper (Cu), nikkel (Ni), bly (Pb) og sink (Zn), høyest av Zn og Co med hhv. 79 og 35 µg/g.

Ved undersøkelsene i 2011 ble det funnet og analysert noduler fra tre innsjøer i Hedmark og fra alle de fire på Romeriksåsen (Tabell 6).

Materialet i to av de åtte nodulprøvene har et Mn/Fe-forhold på 5,5 og er Mn-noduler, mens de seks andre har et Mn/Fe-forhold på 0,35-0,91 og kan kalles Fe-Mn-noduler. Størst konsentrasjon av Mn har nodulene fra Råsjøen (33 % av tørrvekten), mens Breisjøen (fra 2011) og Råsjøen har størst konsentrasjon av jern (32 % av tv). Det er verdt å merke seg at nodulene i Breisjøen fra 2010 er vesentlig forskjellig fra de nodulene som ble funnet i 2011. Mn/Fe-forholdet er hhv. 5,5 og 0,35.

Totalkonsentrasjonen av Fe og Mn tilsvarer 11-51 % av tørrvekten, minst for Breisjøen i 2010 og størst for Storøyungen. De seks andre prøvene lå i området 34-45 % av tørrvekten.

Analysedataene viser at nodulene var dominert av Fe og Mn (Tabell 7), men det ble ikke analysert på silisium (Si) eller glødetap. Sannsynligvis utgjør Si-mineraler en forholdsvis stor andel. Analysene av de tørkede sedimentsjiktene fra 0-2 cm viser at midlere glødetap med standardavvik var 37±3 % av tørrvekten. Nodulene er trolig mer uorganiske enn overflatesedimentet, men kan inneholde en del organisk stoff.

Av andre analyserte elementer er det verdt å merke seg at både Al og Ba har høyere konsentrasjon enn Ca og Mg (Tabell 7). Av mer kjente tungmetaller (enn Ba) har Zn klart høyest konsentrasjon, mens de

til høyre i tabellen har lave konsentrasjoner ($<100 \mu\text{g/g}$ tv er det samme som $<0,01\%$). Forholdsvis lite svovel ($1070 \mu\text{g/g}=0,1 \%$ S) viser at metallene i svært liten grad foreligger som sulfider.



Figur 12. Store (opp til 1-3 cm i diameter) og svarte mangannoduler fra Breisjøen (øverst) og mindre (1-3 mm) og rødbrune, trolig mer jernholdige noduler fra Kalsjøen. Bildene er fra 2010.

Tabell 6. Data for Fe-Mn-noduler som ble funnet på sedimentoverflaten i sju innsjøer. Alle data er oppgitt i $\mu\text{g/g}$ tørrvekt.

Prøvedato	Lokalitet	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
05.08.2010	Breisjøen	0,70	2500	5	10	3640	0,55	2560	0,91	35	<0,3	1,60	16400	140	<0,4	261
16.06.2011	Breisjøen	0,10	7410	15	<3	5400	1,30	6630	1,23	73	<10	4,75	323000	874	<2	888
30.06.2011	Kalsjøen	0,11	12500	19	<4	1840	1,87	3630	1,39	65	<10	7,89	324000	< 800	2,6	965
17.06.2011	Fallsjøen	0,10	12800	12	<4	7790	1,49	3720	1,52	91	<10	6,13	271000	1240	1,9	1350
13.10.2011	Bjertnessjøen	<0,07	33100	0,27	<3	422	4,11	5910	0,35	43	<10	1,36	179000	< 800	<2	370
13.10.2011	Djupøyungen	0,14	18600	23	<4	1280	7,77	3700	2,36	55	<10	7,91	264000	1120	5,6	395
14.10.2011	Råsjøen	0,32	30200	8,2	<4	2330	2,98	4090	2,72	21	28,4	13,60	58800	3770	10,7	2240
13.10.2011	Storøyungen	<0,07	12500	40	<4	11500	6,02	2830	9,53	52	<10	4,95	282000	< 800	3,7	165

Prøvedato	Lokalitet	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	U	Zn
05.08.2010	Breisjøen	90800	3,3	75	2,9	200	24	280	<2	28	5	24,2	37	63,40		79
16.06.2011	Breisjøen	113000	11,5	452	8,71	609	51	857	1,46	0,85	1,12	47,6	182	1,43	0,93	211
30.06.2011	Kalsjøen	125000	6,58	<400	16,2	574	138	1120	1,56	1,00	2,67	23,2	173	0,88	0,97	245
17.06.2011	Fallsjøen	143000	7,5	758	17,6	559	61	872	1,08	0,93	1,42	45,2	292	1,60	1,03	362
13.10.2011	Bjertnessjøen	162000	20,3	<400	11,5	500	3	1010	<0,09	0,50	<0,2	18,6	99	0,35	4,13	173
13.10.2011	Djupøyungen	177000	908	<400	15,3	531	139	1220	1,95	1,19	3,25	26,9	159	0,86	16,90	678
14.10.2011	Råsjøen	326000	341	1780	13,7	621	114	1500	1,31	1,18	4,98	39,3	814	0,99	2,77	457
13.10.2011	Storøyungen	224000	612	<400	60,6	231	48	878	2,14	0,38	0,74	97,5	76	2,46	14,50	3250

Tabell 7. Rangering av elementer etter middelkonsentrasjon i de åtte nodulprøvene (venstre del). I høyre del av tabellen er en del tungmetaller med forholdsvis lave konsentrasjoner oppgitt. Maksimale konsentrasjoner er også gitt. Med unntak av middelverdien for Cr (7 av 8 kjerner har <10 $\mu\text{g/g}$ tv), er alle middelverdier basert på reelle tall, dvs. tall over rapporteringsgrensen fra laboratoriet.

Rangering	Middel $\mu\text{g/g tv}$	Maks $\mu\text{g/g tv}$	Andre, alfabetisk	Middel $\mu\text{g/g tv}$	Maks $\mu\text{g/g tv}$
Fe	215000	324000	As	17	40
Mn	170000	326000	Cd	2,5	9,5
Al	16000	33100	Co	54	91
Ba	4300	11500	Cr	<10	28
Ca	4100	6630	Cu	6	13
S	1070	1500	Ni	18	61
Mg	830	2240	Pb	79	139
Zn	680	3250	U	6	17
P	480	621			
Mo	240	908			

6.3 Biologi

Metallutfellinger er trolig lite gunstig for bunnlevende organismer fordi metaller også kan felles ut på vitale organer og trolig forringe leveforholdene. Som del av prosjektet ble det derfor gjennomført biologiske undersøkelser i to innsjøer med noder på Romeriksåsen.

Stasjonsplassering for bunndyrprøvetaking i Bjertnessjøen og Råsjøen er vist i Figur 13, og lokalitetsdata er gitt i Tabell 8. Det ble funnet metallnoder på en lokalitet i Bjertnessjøen og på tre lokaliteter i Råsjøen. På lokaliteten i Bjertnessjøen var nodulene mindre enn 1 cm i diameter, mens det i Råsjøen ble funnet tilsvarende noder på en lokalitet og noder med diameter 1-2 cm på de to andre lokalitetene.

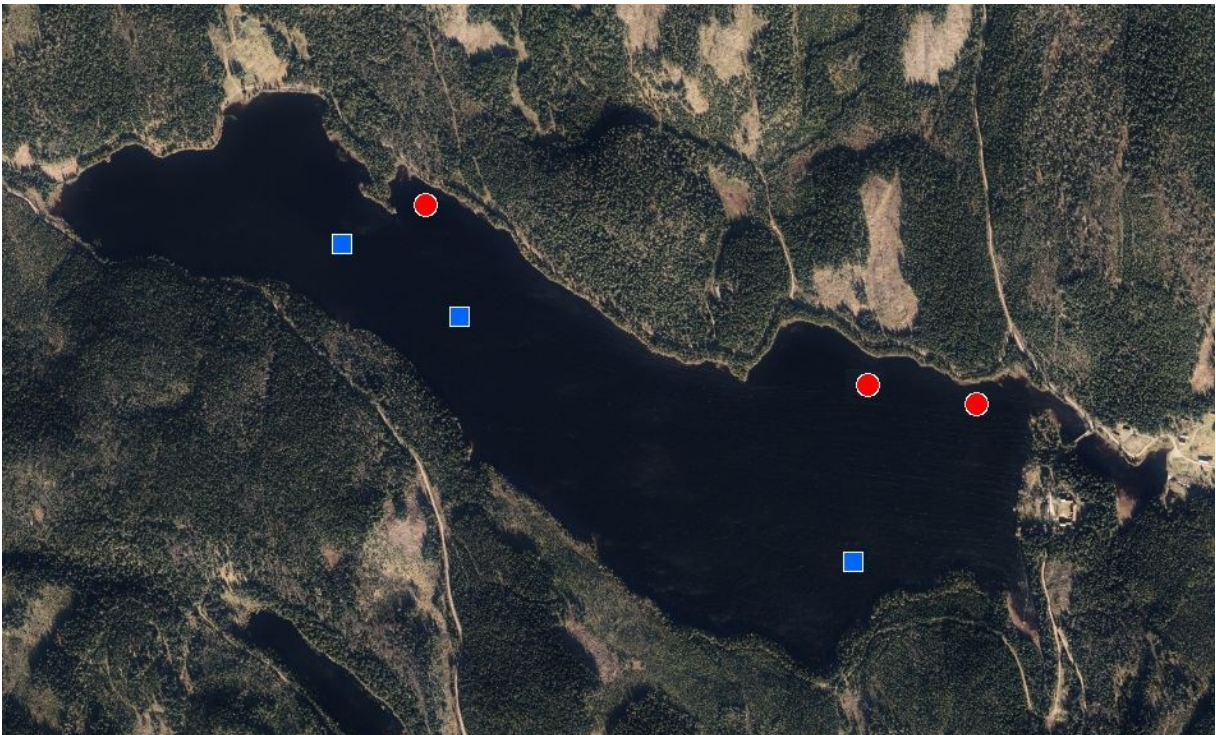
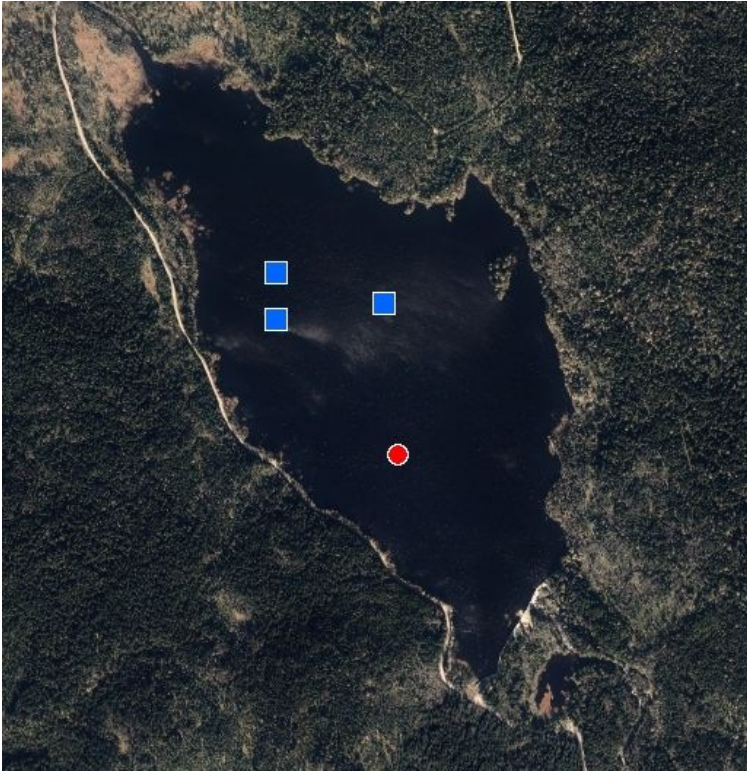
Det var ingen betydelige forskjeller i tettheter av bunndyr avhengig om det ble funnet noder i substrater. Sammensetningen av dyr var dominert av Chironomidae (fjærmygg), og variasjonen i tettheter var stor mellom lokaliteter (Figur 14). Eksempelvis ble det i nodulfrie prøver i Bjertnessjøen funnet tettheter av fjærmygg som varierte fra laveste verdi på 33 individer per m² til 125 individer per m². I tillegg til fjærmygg, ble det funnet ett individ av sviknott (Ceratopogonidae) og ett individ av fåbørstemark (Oligochaeta) i materialet. Begge disse funnene ble gjort i Råsjøen på lokaliteter med metallnoder. Taksaliste og tetthetsestimater er oppgitt i Tabell 9. En slik sammensetning av fauna er å forvente i profundalsonen i innsjøer, hvor substratet er bløtt og kornfordelingen er dominert av silt. I dette materialet er det derfor ingen ting som tyder på at metallnoder har hatt noen målbar effekt på sammensetning eller tettheter av bunndyr.

Tabell 8. Stasjonsdata fra utvalgte prøvestasjoner i Bjertnessjøen og Råsjøen.

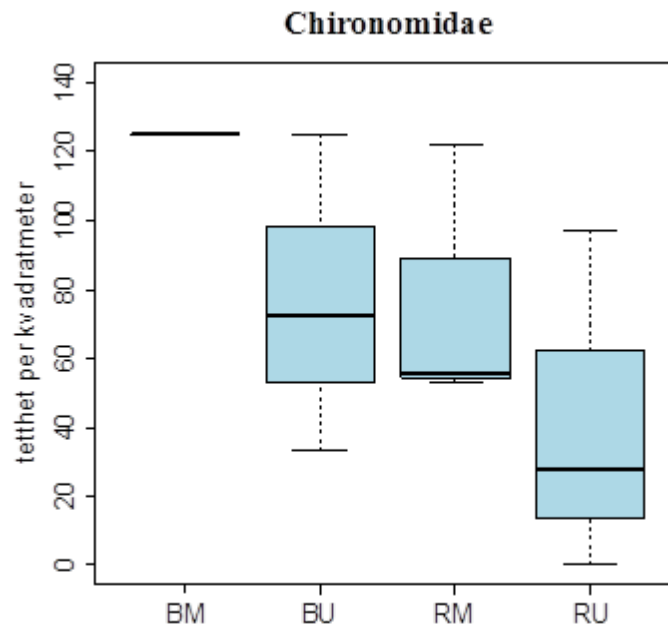
Lokalitet	Metallnoder	Nodulstørrelse (dm)	Dyp (m)	Posisjon (UTM32V) lengdegrad/breddegrad
Bjertnessjøen	Med	<1 cm	7	604103 6674691
Bjertnessjøen	Uten		12	604107 6674627
Bjertnessjøen	Uten		12	604300 6674666
Bjertnessjøen	Uten		13	604353 6674402
Råsjøen	Uten		33	599863 6675872
Råsjøen	Uten		41	600120 6674745
Råsjøen	Uten		8	600982 6675295
Råsjøen	Med	1-2 cm	8	601205 6675660
Råsjøen	Med	<1 cm	16	600968 6675677
Råsjøen	Med	1-2 cm	10	600032 6675968

Tabell 9. Taksaliste for bunndyr fra grabbprøvetaking i Råsjøen og Bjertnessjøen den 12. og 13. november 2012. Verdier er oppgitt som antall individer per kvadratmeter.

Taxon_name	Nodul	Chironomidae	Oligochaeta	Ceratopogonidae
Bjertnessjøen	Med	125		
Bjertnessjøen	Uten	72.2		
Bjertnessjøen	Uten	125		
Bjertnessjøen	Uten	33.3		
Råsjøen	Uten	0		
Råsjøen	Uten	27.8		
Råsjøen	Uten	97.2		
Råsjøen	Med	122.2		28
Råsjøen	Med	52.8		
Råsjøen	Med	55.5	27.7	



Figur 13. Prøvetakingsstasjoner i Bjertnessjøen (øverst) og Råsjøen (nederst). Rød sirkel angir substrat med metallnoder og blå firkanter angir substrat uten metallnoder. Grunnet delvis islegging av Bjertnessjøen, ble det bare funnet en lokalitet med metallnoder. Kilde: Norgeskart, Kartverket.



Figur 14. Tettheter av Chironomidae (fjærmygg) på sedimenter med (M) og uten (U) metall-noduler i Bjertnessjøen (B) og Råsjøen (R) i november 2012. Verdier er vist med boxplot. Heltrukket, horisontal linje i hvert plott angir medianverdi av tettheter, mens de blå boksene på hver side av medianverdi angir spredningen innenfor 50 % av materialet. Stiplede linjer viser det øvre og nedre ytterpunktet.

7. Diskusjon

7.1 Kalkrester

De 20 referanseinnsjøene hadde en svak tendens til mer Ca og Mg i overflatesedimentet enn på referansedyptet, men middelverdien av både Ca/Ca_{ref} og Mg/Mg_{ref} var $< 1,3$. I de kalkede innsjøene ble det funnet fra ingen til markerte kalkrester på sedimentoverflatene, men bare tre innsjøer (15 %) hadde markerte kalkrester. De fleste av de kalkede innsjøene (14 av 17; 82 %) hadde imidlertid moderat Mg-anriking ($5 > Mg/Mg_{ref} > 2$), mens ingen av referanseinnsjøene hadde det.

I 80 % av innsjøene er det en større anriking av Mg enn Ca. Bare i de overkalkede Holtetjern og Hølvatnet er det størst grad av Ca-anriking. At Mg anrikes i større grad enn Ca skyldes mest sannsynlig at kalken inneholder korn av dolomitt ($CaMg(CO_3)_2$) og at dolomitt løses langt dårligere opp enn kalsitt ($CaCO_3$), hovedbestanddelen i kalk. Denne forskjellen vises tydelig i oppløsningsforsøkene til Sverdrup (1985), og det virker derfor rimelig at dolomittmineraler anrikes over tid i forhold til kalsitt. Men også disse mineralkornene vil løses, slik at konsentrasjonen av Mg kan bli lavere over tid.

Selv om det er en åpenbar kalkpåvirkning på Mg, er konsentrasjonene ikke betenkelig høye. Høyeste konsentrasjon av Mg i overflatesedimentet er bare unntaksvis høyere enn konsentrasjonen av Ca på referansedyptene i 10 av de 17 innsjøene, og da med små marginer. Holtetjern og Hølvatnet har store kalkrester og dermed forhøyede konsentrasjoner av Mg, mens de fem siste også har forholdsvis lave konsentrasjoner av Mg.

Av de fem grenseinnsjøene («åtgårdssjøene») hadde Hølvatnet, Breisjøen og til dels Stangebrot markerte kalkrester, mens to innsjøer ikke hadde det. Også Holtetjern i Østfold hadde markerte kalkrester. Holtetjern har trolig svært kort oppholdstid (Tabell 1), og høye kalkdoser har antakelig blitt brukt for å gi kalkingen en viss varighet til tross for denne korte oppholdstiden. Slik sett kan kalkingsstrategien her sammenliknes med de såkalte «åtgårdssjøene», nemlig at både arealdosen og den effektive arealdosen har vært høy.

Av de andre innsjøene er det bare Kalsjøen, og til dels Nøklevatnet og Bjertnessjøen, som har markerte kalkrester, og da i form av anriking av Mg. Kalkrestene kan her skyldes kalking med høye doser i den første delen av kalkingsperioden.

Basert på at de er helikopteralket, er det interessant at verken Ljosevatn eller Trælevatn har markerte kalkrester. Ljosevatn har lang oppholdstid (2,5 år), og det har trolig resultert i lave kalkdoser. Men Trælevatn har kort oppholdstid (0,2 år), noe som kan ha medført forholdsvis høy effektiv arealdose.

De kalkede innsjøene som ikke er med i grensekalkingsprosjekter eller er helikopteralket, antas å være typiske for innsjøer som har vært kalket fra spredefartøy over mange år. Det generelle inntrykket er at disse ikke er overkalket, men at det kan forekomme unntak. Innsjøer med svært kort oppholdstid (<0,3 år) er egentlig ikke egnet for innsjøkalking, og vil alltid få en stor effektiv arealdose hvis målet er å gi kalkingen en varighet på f.eks. ett år. Vi har vist dette her (Holtetjern), og det er det samme som ble beregnet for Marksettjern (Hindar 1987d) og vist for Nestjørn (Hindar og Skancke 2011) innledningsvis.

Resultatene viser at lang tids kalking etter anbefalte beregningsmåter for kalkdosering ikke gir kalkrester av betydning. Hvis innsjøer kalkes strategisk, dvs. for å være kalkreservoar for vassdraget videre nedover, er faren forholdsvis stor for at markerte kalkrester kan finnes på bunnen. Det samme gjelder hvis innsjøer med svært kort oppholdstid kalkes for å gi kalkingen en varighet på ett år eller mer.

Helt parallelle studier til den foreliggende ble gjennomført i Sverige i 2006. Da ble sedimentene i 10 såkalte «överkalknings»-innsjøer 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 $\mu\text{ekv/l}$. 10-20 % av de kalkede innsjøene i Sverige kan karakteriseres som overkalkede basert på denne definisjonen (Wällstedt 2007). Svenskenes «åtgårdssjöar» 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 konsentrasjonen av Ca, Mg og karbonat i sedimentet målt. Videre beregninger av "kalkdepået" ble basert på Ca og Mg i ulike sjikt i sedimentet på dypeste punkt i innsjøene. Kalkmengden i sedimentene var til dels svært stort, men også svært forskjellig fra innsjø til innsjø, fra om lag 10 og helt opp til over 5000 g/m^2 . Tar vi vekk de to ytterpunktene er middel med standardavvik på $685 \pm 338 \text{ g/m}^2$, dvs. langt utenfor vårt antydende normalområde for effektiv arealdose på 10-100 g/m^2 for hver enkelt kalkingsoperasjon. Disse svenske innsjøene er åpenbart overkalkede.

Data fra Wällstedt og Borg (2005) viser at konsentrasjonen av karbonat (CO_3) i IKEU-programmets øvrige innsjøer ofte ligger under 5 % av tørrstoffet i overflatesedimentet, men at det i de overkalkede innsjøene kan komme opp i 25 %. Av de 17 innsjøene i vår undersøkelse har vi beregnet at to innsjøer (Holtetjern og Hølvatnet) hadde en karbonatkonsentrasjon ($\text{Ca}+\text{Mg} \approx \text{CO}_3$ på vektbasis) på over 2 %, mens de øvrige ligger under 2 %.

Wällstedt (2007) viser at det er en klar sammenheng mellom arealdose og kalkmengde på bunnen. Basert på den innledende presentasjonen i denne rapporten, er ikke det særlig overraskende; jo større arealdosen er, jo mer vil treffe bunnen. Wällstedt opererer også med et «brytpunkt» på 0,45 tonn kalk

per hektar og år. Dette er en grense for hvilken arealdose som kan gi opphav til kalkrester i sedimentet. Hvis vi opererer med årlig kalking, og husker på at arealdosen alltid er større enn effektiv arealdose, vil en arealdose på 0,45 t/ha/år ligge i øvre del av det normalområdet for effektiv arealdose (0,1-1 t/ha) som vi kom fram til i innledningen. En slik dose kan åpenbart gi en betydelig langtidsopløsning de første 2-3 årene etter kalking. På den annen side har vi ikke funnet kalkrester av betydning ved ordinær innsjøkalking i Norge. Wällstedts grense er derfor sammenfallende med våre resultater.

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. Problemet er nok at disse kalkes strategisk for å gi effekter nedstrøms, slik som for våre grensesjøer. Mer utstrakt bruk av kalkdosering eller terrengkalking kan være en del av løsningen. Det samme gjelder for innsjøer med kort oppholdstid (< 0,3 år). Disse bør en unngå å kalke fra spredefartøy, og heller se på de nevnte alternativene.

7.2 Metallutfelling

I mange av de undersøkte innsjøene (9 av 17; 53%) ble det funnet markerte Mn-utfelling (midlere $Mn/Mn_{ref} > 5$) i overflatesedimentet. Variasjonen mellom kjernene var stor. Det ble funnet markert Fe-utfelling i kun fire sedimentkjerner totalt.

Også i referanseinnsjøene var det tegn til metallutfelling, med kraftig Mn-utfelling i Store Lyseren, Hølvatnet og Langvatn (15 % av innsjøene). Heller ikke i disse var det markert Fe-utfelling.

Kalking ser derfor ut til å medføre hyppigere metallutfelling generelt, dvs. at metallutfelling skjer i en større andel kalkede innsjøer enn ukalkede.

De tre referanseinnsjøene med høye konsentrasjoner av Mn i overflatesedimentet hadde pH i området 5,48- 5,88 i 2004. To var klare og en var humøs. Det er derfor noe overraskende å finne betydelige Mn-utfelling, i og med at dette først og fremst forekommer når pH er over 6,5-7. I alle tre var det høye konsentrasjoner av Fe i sedimentet, tilsvarende 20-25 % av tørrvekten. En viss medfelling av Mn på Fe-oksider kan derfor ikke utelukkes. En forutsetning har trolig vært gode oksygenforhold. I innsjøer med dårligere oksygenforhold ved sedimentet kan det likevel være høy konsentrasjon av Fe på sedimentoverflaten, men lite Mn fordi Mn ikke feller ut ved de samme oksygenkonsentrasjonene som Fe.

Det er ingen sammenheng mellom metallanriking og kalkrester i det foreliggende materialet. Ingen sedimentkjerner med Mn-anriking ($Mn/Mn_{ref} > 5$) hadde markerte Ca-rester, og det var hovedsakelig moderate Mg-rester. Den svært ujevne fordelingen av metallutfelling skyldes derfor neppe forskjeller i pH eller forskjeller i forekomst av kalkrester i sedimentet. Men lokal variasjon i innstrømming av grunnvann og også i metallkonsentrasjonen i dette grunnvannet kan trolig forklare en ujevn fordeling. Dette er imidlertid ikke undersøkt.

I to av fem grensekalkingsinnsjøer (40 %) ble det funnet metallnoder, men også i fem av de andre 12 innsjøene (42 %). Det er derfor ikke mulig å trekke den konklusjonen at noder kan knyttes til grensekalking. De kan heller ikke knyttes til overkalking, i og med at det ikke ble funnet noder i Hølvatnet, Holtetjern eller Stangebrot. Fravær av markerte Ca-rester og kun en viss Mg-anriking i Akershusinnsjøene var ikke til hinder for at noder ble funnet der.

Ved bearbeiding av over 1500 sedimentprøver fra 3 landsomfattende undersøkelser av 210-274 ukalka innsjøer i periodene 1986-1988 (Rognerud og Fjeld 1993), 1996-1998 (Rognerud og Fjeld 2001) og 2004-2006 (Rognerud et al. 2008), ble det ikke observert Fe-Mn-noder i nevneverdig omfang. Prøvene ble fortrinnsvis tatt fra innsjøenes dypeste område og ble forbehandlet av samme person (S.

Rognerud) før innsending til analyselaboratoriet i ferdig tørket og malt form. Derfor var funnet av de store Mn-nodulene i Breisjøen i 2010 en stor overraskelse.

Dannelsen av noder kan skyldes mange forhold, slik som lokal geologi (metallkilder), grunnvannsutspring (mindre surt vann), endring i redoks-forhold og tiltak som endrer vannkvaliteten. Det er derfor sannsynlig at flere forhold må ligge til rette før en får dannet større mengder av store metall-noduler i sedimentene. Både grunnvannsutsig og metallinnhold i grunnvannet kan være latente jokere for noduldannelse ved marginale eller større pH-endringer som følge av kalking.

Fordi forholdene for noduldannelse og metallutfellinger generelt varierer internt i hver enkelt innsjø, er det grunn til å tro at Fe/Mn-noduler ikke finnes over alt i sedimentene i en innsjø. Denne undersøkelsen bekrefter det. De to nodulprøvene fra Breisjøen var dessuten svært forskjellige mht Mn- og Fe-innhold, og metallkonsentrasjonene i sedimentkjernene viste generelt stor variasjon. I innsjøer der det i enkeltkjerner ble påvist markert anriking av Mn, ble det i samme innsjø funnet kjerner uten anriking.

I naturlig surt, ionefattig og humusholdig vann er pH gjerne under 6. 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). Men også klarvannsinnsjøer i de forsursingsutsatte områdene i Telemark og Agder har hatt forholdsvis lav, naturlig pH. Modellering av forsursingsutviklingen i Lille Hovvatn, som ligger på heiene i Aust-Agder, viste at denne innsjøen neppe har hatt pH over 6,0 i referanseåret 1870 (Hindar og Wright 2005). Wright og Cosby (2012) har også vist at pH i en stor andel av de klare, svært kalkfattige innsjøene i fjellet aldri har hatt pH over 6,0.

Kalking av innsjøer har dermed bidratt til historisk høye pH-verdier ($\text{pH} > 6,5$). Dette gjelder spesielt på sedimentoverflaten, der kalk som ikke løses opp har sedimentert. Langtidsoppløsningen av denne kalken bidrar til at vannet ved sedimentoverflaten og porevannet i sedimentet har enda høyere pH enn hovedvannmassen i innsjøen.

Hvis denne tolkningen er riktig, framstår kalking (høy pH) som en forutsetning for dannelse av metallnoduler, men det må også være kilder til metaller for at det skal kunne skje.

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. Tilstedeværelsen av bakterier påskynder prosessen (Tebo et al 2005; Silber et al 2008). Markert Mn-anriking kan tyde på at det mikrobielle miljøet som fremmer Mn-utfelling er godt utviklet i kalkede innsjøer.

Kilden til jern og mangan er trolig reduserte, løste forbindelser i innstrømmende grunnvann. Når dette vannet når sedimentoverflaten, vil det komme ut i oksygenrikt vann med høy pH og felles. Hvis bunnvannet blir oksygenfritt om sommeren, kan utfelte metaller inngå i en intern redoks-syklus og løses igjen. Oksygensvikt kan skyldes nedbryting av humusstoffer i kombinasjon med rask oppvarming og god beskyttelse mot vind i mindre innsjøer.

Metallnoduler kan ha en særegen form, slik som vist innledningsvis, mer er bygget opp av utstrukturerte, amorfe oksider. Elementsammensetningen varierer forholdsvis sterkt i de nodulene vi har funnet. Vi skal derfor være forsiktige med å fastslå hvordan sammensetningen av nodulene kan være. Et aktuelt Mn-oxid er birnessitt ($\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Na utgjorde imidlertid en svært liten andel av nodulene. Noduler 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 også 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 kan dermed også være rester av kalkpartikler. Karbonatfragmentene kan ha løst seg opp etter hvert.

Mn-nodulene hadde et markert innhold av jordalkalimetallet barium (Ba), mens andre tungmetaller forelå i forholdsvis lave konsentrasjoner. Ba(II) er sterkt assosiert til Mn i oksider (Edgington and Callender 1970), og det er påvist at Mn-oksider feller ut Ba fra vannmassene i Baikalsjøen (Manceau et al. 2007). Sugiyama m. fl. (1992) fant en selektiv adsorpsjon av Ba på Mn-oksider i forhold til andre jordalkalimetaller i bunnvannet i Lake Biwa, Japan. Ba har atomvekt 137 og er et tungt metall i forhold til Fe og Mn (atomvekter på ca. 55), 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. Fe-Mn-noduler er ellers omtalt som «the scavengers of the sea», dvs. at de støvsuger havet for metaller. Slike oksider brukes også i renseprosesser for å binde andre metaller. Cr ble ikke påvist, og det kan skyldes at Cr oksideres til løst Cr(VI) på oksidene (Miyata et al. 2007).

Vi antar at Mn-utfelling i stort omfang, og dannelse av metallnoduler skyldes kalking. Det er flere grunner til det:

- 1) Mn har ikke gode fellingsbetingelser før pH kommer opp i 6,5-7. I kalkede innsjøer har pH trolig aldri vært på dette nivået før kalkingen startet opp. Innsjøer med førforsurings-pH på over 6,5 ville trolig ikke blitt forsuret i den grad at kalkingstiltak måtte settes i verk.
- 2) Generelt større Mn-anriking enn Fe-anriking tyder på gode fellingsbetingelser i de kalkede innsjøene, men tilsvarende ble også funnet i tre referanseinnsjøer.
- 3) Store metallnoduler er ikke funnet i andre norske innsjøer.

Dannelseshastigheten er sentralt når kalking antas å fremme nodulproduksjon. Noduler som er opp til 1-3 cm i diameter har en radius på i størrelsesorden 10 mm. Har det vært kalket i 20 år, vil det si en dannelseshastighet på 0,5 mm/år. Om en sammenlikner med aldersbestemmelse av noduler fra andre steder i verden, kan dette virke forholdsvis raskt. Asikainen og Werle (2007) beregnet dannelseshastigheten i Second Connecticut Lake i New Hampshire til 26 mm/100 år (0,25 mm/år), mens Dean et al. (1981) beregnet tilsvarende dannelseshastighet for noduler i Lake Oneida, New York til mer enn 1 mm/100 år (>0,01 mm/år). I denne (eutrofe) innsjøen er det en aktiv årlig Mn-syklus som innebærer utfelling og oppløsning av noduler. Prosessen styres av redistribusjon av nodulfragmenter og vekslende red-oks-forhold i innsjøen. Den beregnede hastigheten for denne innsjøen virker derfor svært lav.

7.3 Biologiske effekter

Det er generelt ubetydelige kalkrester på sedimentoverflaten i kalkede innsjøer i Norge. Det er derfor ikke ventet at kalking gir uønskede biologiske effekter pga slike rester. Løvik og Kjellberg (2001) undersøkte den samme Kalsjøen som inngår i den foreliggende undersøkelsen etter indikasjoner på overkalking. Men artssammensetning, individtall og biomasse av makroinvertebrater var som forventet i upåvirkede innsjøer, med et mulig unntak for innsjødyper 5-9 m.

Svenske undersøkelser innenfor IKEU-programmet viser at overkalking ikke medfører endringer i bunndyrsamfunnet (Drakare et al. 2012). Både i kalkede og overkalkede innsjøer er bunndyrsamfunnet rikere enn i sure referanseinnsjøer.

Direkte biologiske effekter av metallutfellinger 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.

Metaller kan felles ut på plante- og dyreplanktonets harde overflater, slik som beskrevet av Jackson og Bistricki (1995) for tre metallforurensede innsjøer i Manitoba, Canada. Mekanismen for dette kan være utfelling av Fe- og Mn-oksyhydroksider (FeOOH og MnOOH) og medfelling av andre metaller («scavenging», som omtalt innledningsvis). De nevner spesielt at Cu og As er assosiert til Fe og Zn til Mn. Pb var også assosiert til disse metallutfellingene. Vi har ikke undersøkt metaller på biologisk materiale.

Resultatene av våre biologiske undersøkelser indikerer at det ikke er mindre forekomst av bunndyr på sedimenter med metallnoder enn på sedimenter uten noder i samme innsjø. De kjemiske resultatene viser imidlertid at sedimentoverflaten kan være betydelig anrikt med Mn uten at det påvises metallnoder. Vi er derfor usikre på hvor gode referansekjernene er i den biologiske undersøkelsen. Men de biologiske funnene er i begge tilfeller slik som forventet i upåvirkede innsjøer.

8. Konklusjon og anbefalinger

Denne undersøkelsen av 17 kalkede innsjøer viser at det i hovedsak ikke er kalkrester av betydning på sedimentoverflaten etter mange års kalking. Unntakene er innsjøer med svært kort oppholdstid og innsjøer som kalkes strategisk. Innsjøer med svært kort oppholdstid (< 0,3 år) egner seg egentlig ikke til kalking, og de store kalkmengdene som må til for å gi en varighet av kalking på ett år eller mer kan gi markerte kalkrester på bunnen. Også i innsjøer som tjener som kalkreservoar for vassdraget nedstrøms kan det dannes markerte kalkrester på bunnen.

Det er funnet markert anriking av mangan (Mn) på sedimentoverflaten, men i langt mindre grad av jern (Fe). I sju av de 17 innsjøene er det funnet metallnoder, som i hovedsak utgjøres av Fe og Mn; jern-mangan-noder (seks innsjøer) eller mangan-noder (to innsjøer). I Breisjøen ble begge typer funnet.

Kalking gir trolig gode betingelser for Mn-utfelling, i og med at pH kommer opp i over 6,5, særlig på sedimentoverflaten. Så høye pH-verdier har det trolig aldri vært i kalkede innsjøer tidligere.

Undersøkelser av bunndyr i to innsjøer på Romeriksbåsen, Akershus, indikerer at det ikke er mindre forekomster på sedimentoverflater med metallnoder enn på sedimentoverflater uten slik noder. Funnene var som forventet i upåvirkede innsjøer.

Vår konklusjon er at metallutfellinger, særlig av Mn, og metallnoduldannelse er vanlig i kalkede innsjøer. Metallutfellinger er også påvist i ukalkede innsjøer, men i mindre omfang. Metallnoder av den størrelsen vi har sett i de kalkede innsjøene er ikke påvist i ukalkede, norske innsjøer.

Det er usikkerhet knyttet til biologiske effekter av metallutfellinger og noduldannelse. Det er derfor viktig å avklare nærmere hvordan nodulene kan dannes og hvor raskt det kan skje. Det er også viktig å gå videre med biologiske undersøkelser for å avdekke eventuelle direkte eller indirekte effekter.

9. 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. Environ.* 244: 107-118.
- Asikainen, C.A. and Werle, S.F. 2007. Accretion of ferromanganese nodules that form pavement in Second Connecticut Lake, New Hampshire. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 104: 17579-17581.
- Jackson, T.A. and Bistricki, T. 1995. Selective scavenging of copper, zink, lead, and arsenic by iron and manganese oxyhydroxide coatings on plankton in lakes polluted with mine and smelter wastes – results of energy-dispersive x-ray microanalysis. *J. Geochem. Explor.* 52: 97-125.
- 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.
- 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. Environ.* 68: 177-188.
- Dean, W.E., Moore, W.S. and Neelson, K.H. 1981. Manganese cycles and the origin of manganese nodules, Oneida Lake, New York, USA. *Chem. Geol.*, 34: 53-64.
- Dittman, 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.
- Drakare, S., Persson, G., Angeler, D. och Holmgren, K. 2012. Vilka effekter på biota ser man i överkalkade sjöar? Institutionen för vatten och miljö, SLU. Rapport 2012:16. 63 s.
- 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. 1987c. 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. 1987d. 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 forureningstilstand. 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 forureningsundersøkelser 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 Rognerud, S. 2011. Kvantifisering av kalkrester og metaller i sedimentet etter innsjøkalking. NIVA-rapport 6161. 42 s.
- Hindar, A. og Skancke, L.B. 2011. Vannkjemisk utvikling i innsjøer i Buskerud, Telemark og Aust-Agder de første 5-8 årene etter avsluttet kalking. NIVA-rapport 6260. 34 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.
- Jackson, T. A. and Bistricki, T. 1995. Selective scavenging of copper, zinc, lead, and arsenic by iron and manganese oxyhydroxide coatings on plankton in lakes polluted with mine and smelter wastes – results of energy-dispersive x-ray-microanalysis. *J. Geochem. Explor.* 52:97-125.
- 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. and Ghiorse, W.C. 1999. Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms. *Limnol. Oceanogr.* 44: 1715-1729.
- Pecher, K., McCubbery, D., Kneedler, 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.
- Post, J.E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 96: 3447-3454.
- Rognerud, S. and Fjeld, E. 1993. Regional survey of heavy metals in lake sediments in Norway. *Ambio* 22: 206-212.
- Rognerud, S. and Fjeld, E. 2001. Trace element contamination of Norwegian lake sediments. *Ambio* 30: 11-19.
- Rognerud, S., Fjeld, E., Skjelkvåle, B.L., Christensen, G. og Røyset O.K. 2008. Nasjonal innsjøundersøkelse 2004-2006. Del 2. Sedimenter. Forurensninger av metaller, PAH og PCB. Statlig program for forurensningsovervåking, SFT. Rapport 1012-2008. 77s.
- Rognerud, S., Fjeld, E. og Løvik, J. 1999. Landsomfattende undersøkelse av metaller i innsjøsedimenter. NIVA-rapport 4024. 71 s.
- Santschi, P. H. 1988. Factors controlling the biogeochemical cycles of trace-elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limnol.Oceanogr.*33: 848-866.
- 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.
- Sugiyama, M., Hori, T., Kihara, S. and Matsui, M. 1992. A geochemical study on the specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56:597-605.
- 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.
- Wright, R. og Cosby, B.J. 2012. Referanseverdier for forsurningsfølsomme kjemiske støtteparametre. NIVA-rapport 6388. 32 s.
- Wällstedt, T. 2007. Oförbrukade kalkdepåer i sjösediment. Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms universitet, ITM-rapport 163. 26 s.
- Wällstedt, T. 2009. Oönskade effekter 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 Mörth, C.-M. 2008. Influence of liming on metal sequestration in lake sediments over recent decades. *Sci. Tot. Environ.* 407: 405-417.