



Fastläggning av metaller i sediment i överkalkade sjöar

Rapport inom IKEU
Integrerad Kalknings Effekt Uppföljning

Teresia Wällstedt

Institutionen för tillämpad miljövetenskap

Department of Applied Environmental Science



Fastläggning av metaller i sediment i överkalkade sjöar

Rapport inom IKEU
Integrerad Kalknings Effekt Uppföljning

Teresia Wällstedt

Institutionen för tillämpad miljövetenskap, ITM
Stockholms universitet
e-post: teresia.wallstedt@itm.su.se

Specialprojekt inom IKEU
Delprojekt S15 2006

ISSN 1103-341
ISRN SU-ITM-R-167-SE

Innehåll

Sammanfattning	6
Inledning	6
Material och metoder	7
Provtagning	7
Analysmetoder	8
Torrsubstans och glödförlust	8
Metaller	8
Kvalitetssäkring	9
Datering	9
Beräkningar	10
Sammanlagning av skikt	10
Kalkinnehåll och kalkrest	10
Blandningsmodell	10
Anrikningsfaktorer	11
Statistisk analys	12
Resultat och diskussion	13
Ytliga sedimentlager	13
Sedimentprofiler	18
Slutsatser	20
Tack	20
Referenser	20
Appendix 1.	23
Appendix 2.	26
Appendix 3.	31

Sammanfattning

Syftet med detta projekt är att undersöka metallmängder i sediment i överdoserade kalkade sjöar samt att klargöra om överkalkning leder till högre metalldeposition till sedimenten jämfört med kalkning med normala kalkdoser.

För att göra detta jämförs metallkoncentrationer i ytliga sedimentlager samt sedimentprofiler från IKEU's (Integrerad Kalknings Effekt Uppföljning) 10 överkalkade sjöar med data från tidigare studier av metaller i sediment från sjöar som kalkats med normala doser och från okalkade referenssjöar.

Resultaten från undersökningen visar att jämfört med okalkade referenssjöar leder överkalkning, liksom kalkning med normala kalkdoser, till ökad fastläggning i sedimenten av metaller vars mobilitet är pH-beroende, t ex Cd, Co och Ni. Däremot verkar kalkdosen inte ha någon betydelse för i hur hög grad metallerna fastläggs och överkalkning leder därmed inte till att metaller fastläggs i sedimentet i högre grad än vid kalkning med normala doser. För Cu, Cr, Pb och V kunde ingen effekt av kalkning på fastläggningen av påvisas.

Kalkning med höga doser leder till stora kalkdepåer i sedimentet. Dessa kalkdepåer bidrar generellt till en utspädning av metallkoncentrationerna i sedimenten, då de tillförda kalkprodukterna oftast har lägre metallkoncentrationer än sjösedimenten.

Inledning

Atmosfäriskt nedfall av försurande ämnen har lett till kraftig försurning av många sjöar och vattendrag (Odén, 1968; Almer et al., 1974; Dickson, 1978). För att motverka försurningens negativa effekter har man i Sverige bedrivit storskalig kalkning sedan 1970-talet (Henrikson and Brodin, 1995) och kalkningen pågår än idag.

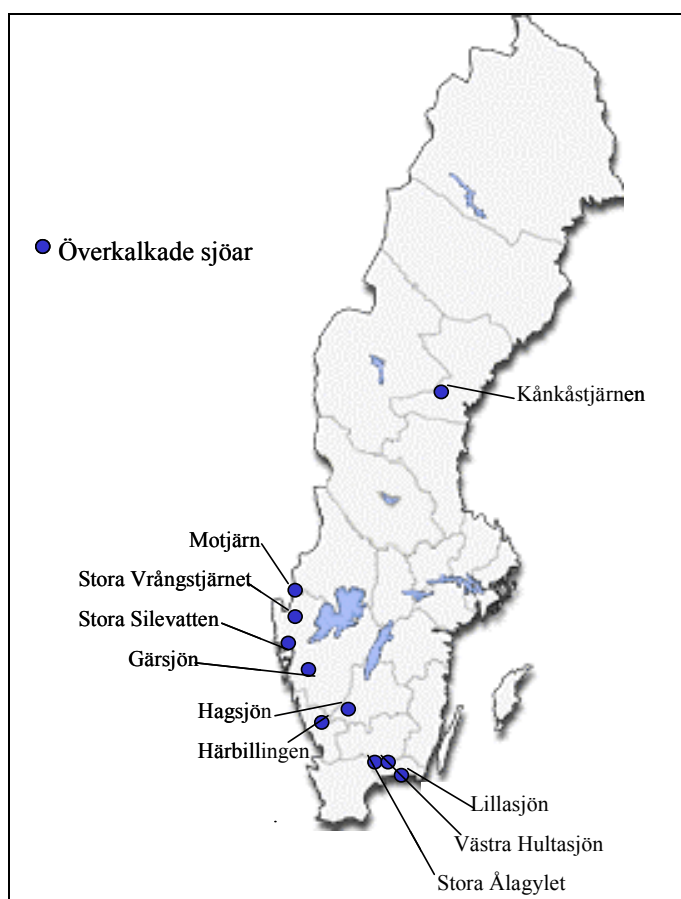
Samtidigt har nedfall av långväga luftburna föroreningar som t ex Cd, Co, Cr, Ni, Pb, V och Zn förorsakat förhöjda metallkoncentrationer i miljön (Berg et al., 1995). Under de senaste decennierna har dock nedfallet av metaller minskat med 50-70% (Kindbom et al., 2001; Rühling och Tyler, 2004).

Metallers rörlighet i miljön påverkas av pH-förändringar, där minskat pH för de flesta metaller leder till ökat rörlighet. Som en följd av detta förekommer ofta höga koncentrationer av t ex Al, Cd och Zn i försurade vatten, medan kalkning har visat sig leda till minskade koncentrationer av dessa metaller i ytvatten (Dickson, 1980; Andersson och Borg, 1988; Egeberg och Håkedal, 1998; Borg et al., 2001).

Tidigare studier har visat att kalkning leder till ökad fastläggning av metaller i sediment (Andersson and Borg, 1988; Egeberg och Håkedal, 1998; Andersen och Pempkowiak, 1999; Rognerud och Fjeld, 2001; Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et. al., manuskript). Fastläggningen av t ex Al, Cd, Co, Mn, Ni och Zn är högre i kalkade sjöar jämfört med okalkade referenssjöar och speciellt jämfört med sura referenssjöar. Detta gäller särskilt sjöar som huvudsakligen kalkats direkt på sjöytan (Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et. al., manuskript). Den ökade fastläggningen beror troligen på ökad utfällning av metaller vid ökande pH-värden (Dillon och Smith, 1984; Andersson och Borg, 1988; Driscoll et al., 1989; LaZerte och Burling, 1990; Borg, 1995; Egeberg och Håkedal, 1998; Andersen och Pempkowiak, 1999; Kopacek et al., 2001; Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et. al., manuskript), men också på medfällning med oxihydroxider som kan bildas vid kalkning (Pierce och Moore, 1982; Mushak, 1985; Belzile et al., 2004). Dessutom innehåller kalkprodukterna metaller i varierande koncentrationer (Ekvall et al., 2007), vilket också skulle kunna bidra till ökade metallhalter i sediment i kalkade sjöar.

Det förekommer att man kalkar med höga doser i uppströms liggande sjöar, sk åtgärdssjöar, för att uppnå de uppsatta pH-målen samt en jämnare vattenkemi i nedströms målsjöar. Denna överdosering leder till onaturligt höga pH-värden och alkaliniteter och förekommer främst i åtgärdssjöar men också i målsjöar. Överdosering av kalk definieras här som att pH överstiger 7,0 och alkaliniteten överstiger 0,3 mekv/l. Överkalkning verkar vara vanligt förekommande i Sverige och data pekar på att 10-20% av de kalkade sjöarna i Sverige och över 50% av åtgärdssjöarna överskrider denna gräns (Persson et al., 2007).

Målet med detta projekt var att undersöka metallmängder i sediment i överkalkade sjöar samt att klargöra om överkalkning leder till högre metalldeposition till sedimenten jämfört med kalkning med normala kalkdoser. För att göra detta analyserades innehållet av ett antal metaller i sediment från tio överkalkade sjöar och jämfördes med motsvarande data från tidigare studier av sjöar som kalkats med normala doser och okalkade referenssjöar (Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et. al., manuskript).



Figur 1. De provtagna sjöarna

Material och metoder

Provtagning

De 10 sjöarna inom det nationella kalkningsövervakningsprogrammet IKEUs (Integrerad Kalknings Effekt Uppföljning) delprogram om överkalkade sjöar valdes ut för denna studie (Figur 1, Tabell 1).

Samtliga sjöar provtogs under september och oktober 2006. En sedimentprofil togs med en Willner rörhämtare i den djupaste delen av sjön. Profilen skiktades direkt i fält i 1-cm skikt ner till 6 cm, 2-cm skikt mellan 6-12 cm och därefter 2-cm skikt var femte cm, dvs 13-15 cm, 18-20 cm osv så djupt som proppen räckte. Alla prover skivades direkt ner i förvägda diskade polypropylenburkar. Proverna förvarades sedan mörkt i kylväskor med frysklampor tills de kunde frysas på lab, inom 1-4 dygn efter provtagningen.

I Lillasjön, den första sjön som provtogs, skiktades profilen av misstag i 2-cm skikt ner till 12 cm och därefter i 3-cm skikt. Även när det gäller Kånkåstjärnen kan man, pga korta proppar och relativt stor mängd material per prov, misstänka att sedimenten av misstag skiktats i 2-cm skikt ner till 12 cm och därefter 3-cm skikt.

Tabell 1. Geografiska data och kalkningsuppgifter för de provtagna sjöarna inom IKEU:s program för överkalkade sjöar.

Sjö	län	x-koord	y-koord	Sjö- area (ha)	Avrinnings- områdets area (ha)	Första kalkning	Nuvarande kalkdos (ungefärlig) (ton/år)	Total kalkdos, kalkstart till september -06 (ton)
Lillasjön	K	145888	623304	10	46	1989	2	47
Västra Hultasjön	K	141590	624718	7,0	28	1981 ^a	4	94
Stora Ålagylet	K	143187	624015	4,0		1985	3	77
Härbillingen	N	131345	632023	13	107	1987	14	254
Hagsjön	F	137217	635072	24	486	1984	9	665
Gärsjön	O	130371	643361	8,1	38	1986	9	169
Stora Silevatten	O	128088	644964	5,2	33	1988		102
Stora Vrångstjärnet	O	127219	654508	9,4	51	1988	13	285
Motjärn	O	128027	656804	11	47	1983	9	202
Kånkåstjärnen	Y	155613	694411	11	110	1993	7	107

^a kalkad med låg dos 1981, högre dos sedan 1986

Analysmetoder

Torrsubstans och glödförlust

Alla sedimentprover frystorkades före analys. Efter frystorkning bestämdes resterande torrsubstanshalt (TS, vikt-%) genom torkning av 0,5 g sediment över natt i värmeskåp i 105°C. Därefter bestämdes glödförlusten (Gf) som är ett mått på andelen organiskt material genom glödning under 2 timmar i muffelugn vid 550°C.

Metaller

0,5 g torrt prov upplösts i 20 ml HNO₃ 1+1 (8M) i glasflaskor i autoklav, 120 °C i 30 minuter. Uppslutningarna späddes med 30 ml H₂O (Milli-Q) och dekanterades över till syradiskade HDPE-flaskor. Proverna späddes därefter ytterligare 100 ggr. Proverna analyserades med

avseende på Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Ti, V och Zn med ”Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry” (Varian Vista-PRO Ax, vilket är en ICP utrustad med en CCD kamera, ofta kallad ICP-OES).

Kvalitetssäkring

Alla analyser utfördes i enlighet med ackrediterade metoder. Två olika referensmaterial användes som internkontroller av uppslutning och ICP-analys; ett certifierat, kommersiellt referensprov (flodsediment, NIST 1645, Washington DC) och ett internt referensprov (sjösediment). Dessutom uppslötts och analyserades nollprover med varje batch av prover (Tabell 2).

Nollproverna innehöll mycket låga halter av samtliga analyserade element. För internkontrollproverna var utbytet högt, bortsett från aluminium i det certifierade referensmaterialet. Det låga utbytet jämfört med det certifierade värdet beror troligen på att en stor del av Al-innehållet är bundet som mineraler som inte löses upp vid uppslutning med HNO₃. För det interna referensmaterialet var dock utbytet av Al högt. Reproducerbarheten var hög med relativa standardavvikelser på 3-8% (Tabell 2).

Tabell 2. Precision och utbyte vid metallanalyser på referensmaterial uppslutet med HNO₃.

Detek- tionsgräns ($\mu\text{g g}^{-1}$ tv)	Nollprov (n=32)		Certifierat referensmaterial (n=16)			Internt referensmaterial (n=14)			
	Uppmätt halt ($\mu\text{g g}^{-1}$ tv)	Uppmätt halt / medelhalt i proven (%)	Certifierad koncentration ($\mu\text{g g}^{-1}$ tv)	Utbyte (%)	Relativ standard- avvikelse (%)	Uppmätt koncentration ($\mu\text{g g}^{-1}$ tv)	Utbyte jämfört med ITM- värde (%)	Relativ standard- avvikelse (%)	
Al	0,07	3,6	0,02	22 600	27	6,0	40 800	108	7,4
Ca	0,02	1,2	0,003	29 000	95	3,6	6 018		4,7
Cd	0,09	u.d.	---	10,2	75	3,1	7,97	84	3,0
Co	0,1	u.d.	---	10,1	102	4,4	55,8	79	2,9
Cr	0,05	0,5	4	29 600	94	4,0	42,9	82	3,3
Cu	0,04	0,12	0,6	109	85	3,8	38,4	89	3,4
Fe	0,08	2,8	0,008	113 000	82	5,0	50 760	97	5,1
Mg	0,006	0,25	0,01	7 400	94	2,9	10 486		4,7
Mn	0,015	0,05	0,006	785	72	4,1	1 870	94	4,3
Ni	0,25	u.d.	---	75,8	77	3,5	49,7	82	5,1
P	1,6	14	1,1			3,8	1 550		4,5
Pb	0,2	u.d.	---	714	73	4,1	81,8	78	3,8
Ti	0,015	0,15	0,04			6,8	1 650	112	6,4
V	0,15	u.d.	---				66,7	92	5,5
Zn	0,15	1,3	0,8	1 720	88	4,2	193	80	4,9

u.d. = under detektionsgränsen

Datering

En ungefärlig datering av sedimentprofilerna i denna studie gjordes utifrån koncentrationsmaxima av bly uppmätt med ICP, med approximationen att sedimentationshastigheten ($\text{g torrt sediment cm}^{-2} \text{år}^{-1}$) för den del av sedimenten som inte

består av kalkrest har varit konstant. Studier har visat att koncentrationsmaxima för bly, som härrör framförallt från användandet av blyad bensin, kan dateras till år 1970 (Renberg et al., 2001; Renberg et al., 2002). I flera av sjöarna, bl a Lillasjön, Västra Hultasjön och Stora Ålagylet (Appendix 1, Figur 1-3) är blymaxima svårdefinierade, då flera skikt uppvisar ungefär samma blykoncentration. Trots denna osäkerhet sattes medeldjupet av det skikt som hade den högsta uppmätta blykoncentrationen i profilen till 1970. Blymaxima återfanns mellan 2,5 till 11 cm djup (Appendix 1, Figur 1-10), vilket motsvarar sedimentationshastigheter på mellan 0,007-0,034 g torrt sediment $\text{cm}^{-2} \text{år}^{-1}$, då kalkresten räknas bort och det översta skiktet (0-1 cm) undantas.

Dateringen kontrollerades genom att jämföra de uträknade årtalen med kalkprofilerna, där kalkhalterna i sedimenten bör börja öka ungefär vid tiden för första kalkning (se Wällstedt, 2007). För de flesta sjöarna stämmer detta relativt väl överens, undantaget Lillasjön, där kalkökningen dateras till omkring 1945, trots att kalkningen inte startade förrän 1989 (Tabell 1). I flera av sjöarna syns tydliga kalkrester i sedimentskikt som dateras tidigare än första kalkning. Ett exempel på detta är Stora Vrångstjärnet, där kalkrester finns ner till 4-5 cm sedimentdjup, vilket dateras till omkring 1972-1979, trots att sjön inte kalkades förrän 1988 (Tabell 1), vilket borde ligga på knappt 3 cm djup. Detta kan bero på att den kalk som inte löses upp i sjövattnet direkt vid kalkningen kan sjunka ner någon eller några cm i de mycket lösa sedimenten, där de översta lagren oftast har en vattenhalt på omkring 95 vikts-%.

Beräkningar

Sammanlagning av skikt

2 cm tjocka skikt användes för att jämföra metallkoncentrationer i ytsediment i överkalkade sjöar med koncentrationer i sjöar kalkade med normala doser och okalkade referenssjöar. Då metallkoncentrationen i ett 2-cm skikt beräknades utifrån koncentrationer i 2 st 1-cm skikt togs hänsyn till olika torrsubstansinnehåll i skikten enligt ekvationen;

$$(1) \quad C_{1+2} = (C_1 * N_1) + (C_2 * N_2) / (N_1 + N_2)$$

C = metallkoncentration i vardera skikt ($\mu\text{g/g}$ torrt prov)

N = torrsubstanshalt i vardera skikt

Kalkinnehåll och kalkrest

Kalkinnehållet i sedimenten beräknades utifrån koncentrationer av Ca och Mg analyserade med ICP, under antagande att allt Ca och Mg i sedimenten förekom bundna som karbonater och att det inte fanns signifikanta mängder av andra karbonater. Kalkresten i varje sedimentskikt beräknades därefter genom att dra ifrån bakgrundshalten, vilken definierades som ett medelvärde av de 2-4 nedersta skikten i vardera profil (se Wällstedt, 2007).

Blandningsmodell

Metallkoncentrationer i den del av sedimenten som inte utgjordes av kalk beräknades för de överkalkade sjöarna utifrån en enkel linjär blandningsmodell ("mixing model").

Koncentrationen av vardera metall i kalkrestfraktionen antogs vara densamma som medelkoncentrationen i kalkprodukter utifrån Ekvall et al. (2007). Den totala uppmätta koncentrationen av vardera metall i provet (C_{tot}) utgörs därmed av summan av de metaller

som finns i restkalken och de metaller som finns i den del av sedimentet som inte utgörs av kalk, vilket ger ekvationen;

$$(2) \quad C_{\text{tot}} = KM + (1-K)*X$$

som även kan uttryckas som;

$$(3) \quad X = (C_{\text{tot}} - KM) / (1-K)$$

C_{tot} = uppmätt metallkoncentration i provet ($\mu\text{g/g}$ torrt prov)

K = andelen restkalk (g kalk/g torrt prov)

M = medelkoncentrationen av respektive metall i kalkprodukter ($\mu\text{g/g}$ kalk)

X = metallkoncentrationen i den andel av provet som inte utgörs av kalk ($\mu\text{g/g}$ torrt sediment)

Anrikningsfaktorer

Kalkningens inverkan på fastläggningen av metaller i sediment kan kvantifieras genom att använda anrikningsfaktorer (AF) i sedimentprofiler. I denna studie används anrikningsfaktorer som baserar sig på metallkoncentrationer i den del av sedimenten som inte utgörs av kalk, beräknade med blandningsmodellen (ekvation 3). Perioden efter kalkning jämförs med perioden före kalkning enligt;

$$(4) \quad AF = Me_{\text{efter kalkning}} / Me_{\text{före kalkning}}$$

För att kunna jämföra anrikningsfaktorerna med en tidigare studie (Wällstedt et. al. 2007, manuskript) definieras koncentrationen efter kalkning som medelvärdet av de 1-5 skikt, med undantag av det översta (0-1 cm) skiktet, som representerar tiden efter kalkning.

Koncentrationen före kalkning definieras som medelvärdet av de 1-2 skikt som utgör så mycket som möjligt av 1950- och 60-talen utifrån den ungefärliga dateringen. Antalet skikt varierar mellan sjöarna beroende på olika sedimentationshastighet. Skikt från 1970-talet uteslöts från analysen för att inte riskera att inkludera sediment från den kalkade perioden i beräkningarna av metallkoncentrationerna före kalkning.

För att korrigera för trender i atmosfärisk deposition av metaller användes en normalisering av metallkoncentrationer med avseende på kopparkoncentrationer. Denna metod har använts i en tidigare studie (Wällstedt et. al. 2007, manuskript), där det visades att effekten av kalkning på fastläggningen av metaller i sediment syntes avsevärt tydligare då metallkoncentrationerna normaliserades på detta vis före beräkning av anrikningsfaktorer. Anrikningsfaktorer för de normaliserade metallkoncentrationerna, NAF_{Cu} , baserades på samma tidsintervall som de konventionella anrikningsfaktorerna.

$$(5) \quad NAF_{\text{Cu}} = [(Me/Cu)_{\text{efter kalkning}} / (Me/Cu)_{\text{före kalkning}}]$$

I Motjärn och Kånkästjärnen var upplösningen i sedimenten låg, vilket ledde till att det sedimentskikt som skulle representera perioden efter kalkning även innehöll sediment som daterats till 1970-talet eller tidigare, dvs. före kalkning. För profilen från Lillasjön var dateringen inte pålitlig (se under rubriken "datering"). Anrikningsfaktorer kunde därför inte beräknas för dessa tre sjöar.

Tabell 3. Medelkoncentration efter och före kalkning samt anrikningsfaktorer (AF) för de överkalkade sjöarna. Koncentrationer (per gram torrt sediment) i den andel av sedimentet som inte utgörs av kalk, beräknat från den linjära blandningsmodellen.

Sjö		År	Antal skikt	Al (mg/g tv)	Cd (µg/g tv)	Co (µg/g tv)	Cr (µg/g tv)	Cu (µg/g tv)	Ni (µg/g tv)	Pb (µg/g tv)	V (µg/g tv)	Zn (µg/g tv)
Västra Hultasjön	Efter kalkning	1985-2004	5	14,5	3,55	12,4	12,0	28,9	15,2	158	31,0	227
	Före kalkning	1953-1964	1	13,6	3,32	7,66	10,4	30,8	10,9	208	29,8	194
	AF			1,06	1,07	1,62	1,16	0,94	1,39	0,76	1,04	1,17
Stora Ålagylet	Efter kalkning	1986-2004	5	33,6	3,39	39,1	14,8	30,4	21,8	107	56,3	296
	Före kalkning	1951-1964	1	21,4	3,97	14,0	10,9	30,8	13,1	163	40,7	228
	AF			1,57	0,85	2,79	1,36	0,99	1,66	0,65	1,38	1,30
Härbillingen	Efter kalkning	1989-2004	3	28,6	3,03	35,2	15,9	30,7	25,9	148	39,4	266
	Före kalkning	1949-1963	1	17,4	2,74	7,76	14,7	31,2	12,2	179	34,8	211
	AF			1,64	1,11	4,53	1,08	0,99	2,12	0,83	1,13	1,26
Hagsjön	Efter kalkning	1986-2003	3	32,8	3,41	45,0	16,3	22,5	28,1	90	48,8	306
	Före kalkning	1951-1964	1	13,0	2,39	7,13	10,9	21,1	9,3	124	32,1	197
	AF			2,53	1,42	6,32	1,49	1,07	3,01	0,73	1,52	1,55
Gärsjön	Efter kalkning	1986-2004	5	25,2	4,02	14,2	20,0	30,2	22,1	212	33,5	325
	Före kalkning	1955-1966	2	18,4	3,24	6,89	14,1	20,1	11,1	240	21,0	194
	AF			1,37	1,24	2,06	1,42	1,50	1,99	0,88	1,59	1,68
Stora Silevatten	Efter kalkning	1988-2001	2	42,9	2,85	28,9	20,1	24,7	29,2	60	37,6	322
	Före kalkning	1948-1962	1	34,4	2,25	14,5	24,1	34,1	20,5	130	38,4	268
	AF			1,25	1,27	1,99	0,83	0,72	1,43	0,46	0,98	1,20
Stora Vrångstjärnet	Efter kalkning	1993-2000	1	27,4	1,87	29,9	14,3	19,8	23,3	103	26,5	254
	Före kalkning	1955-1967	1	19,6	2,25	10,3	13,2	24,3	14,0	149	24,5	184
	AF			1,40	0,83	2,89	1,09	0,82	1,66	0,69	1,08	1,38

Statistisk analys

Koncentrationerna av metaller, Ca och kalk i ytsediment samt anrikningsfaktorer (AF och NAF_{Cu}) i de överkalkade sjöarna i denna studie jämfördes statistiskt med resultat från två tidigare undersökningar (Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et. al., manuskript).

För den statistiska analysen av koncentrationer i ytsediment delades sjöarna upp i fem grupper;

- Överkalkade sjöar (n=10)
- Normalkalkade sjöar, dvs sjöar kalkade huvudsakligen direkt på sjöytan med en normal dos (n=6)
- Uppströms/våtmarkskalkade, dvs sjöar kalkade huvudsakligen i uppströms liggande sjöar, vattendrag eller våtmarker (n=2)
- Nära neutrala referenser med medel-pH ≥ 6 (n=5)
- Sura referenser med medel-pH $\leq 5,5$ (n=4)

Då anrikningsfaktorer (AF och NAF_{Cu}) jämfördes statistiskt slogs den normalkalkade gruppen ihop med den uppströms/våtmarkskalkade gruppen eftersom anrikningsfaktorer endast fanns för en uppströms/våtmarkskalkad sjö (Wällstedt et. al. 2007, manuskript).

För att avgöra om det fanns statistiska skillnader mellan grupperna användes ANOVA (SPSS 15 SPSS Inc). Då analysen visade signifikanta ($p < 0,1$) skillnader användes post hoc-test (Tukey respektive Tamhanes T2 vid lika respektive olika varians) för att avgöra vilka grupper

som skilde sig statistiskt. Levenes test användes för att avgöra om variansen skilde sig mellan grupperna i ANOVA-analyserna.

Resultat och diskussion

Ytliga sedimentlager

I ytsedimenten (0-2 cm) från de överkalkade sjöarna finns en tendens med sjunkande uppmätta metallkoncentrationer vid högre kalkhalter (Appendix 2, Figur 1-9), vilket tyder på att höga kalkdoser leder till lägre metallkoncentrationer i sediment jämfört med kalkning med normala doser.

Metallkoncentrationer beräknade med den linjära blandningsmodellen är alltid högre än de uppmätta totalkoncentrationerna (Appendix 2, Figur 1-9). Stora kalkdepåer i sedimenten innebär alltså lägre totalkoncentrationer i sedimenten, vilket sannolikt beror på att den tillförda kalken ”späder ut” metallerna i sedimentet. Detta förutsätter förstås att de kalkprodukter som används har lägre metallkoncentrationer än de naturliga sedimenten.

Den statistiska jämförelsen av uppmätta koncentrationer visar att innehållet av kalk samt koncentrationen av kalcium är signifikant högre i ytliga sedimentlager från de överkalkade sjöarna jämfört med samtliga andra grupper (Tabell 4), medan koncentrationerna av Al är signifikant högre i ytsediment från de normalkalkade sjöarna jämfört med de överkalkade sjöarna. Inga ytterligare signifikanta skillnader mellan grupper kunde påvisas, dvs. koncentrationerna av övriga metaller i ytsediment skiljer sig inte signifikant mellan grupperna.

Tabell 4. Signifikanta skillnader mellan grupper av sjöar, baserat på uppmätta torrvikskoncentrationer ($\mu\text{g/g}$ tv) av metaller, Ca och kalkinnehåll i ytliga sedimentlager (0-2 cm).

	Ca	Kalk	Al
Överkalkad > Normalkalkad	*	*	
Överkalkad > Uppströms/Våtmarkskalkad	*	*	
Överkalkad > Nära Neutral Referens	**	**	
Överkalkad > Sur referens	**	**	
Normalkalkad > Överkalkad			**

Alla signifikanta skillnader visas i tabellen.

ANOVA $p < 0,1$; post hoc * $p < 0,1$ ** $p < 0,05$ *** $p < 0,01$

De överkalkade sjöarna provtogs under 2006, medan övriga sjöar provtogs under 1998-1999. Eftersom sedimenten ständigt byggs på, med i snitt 0,5-2 mm per år i svenska skogssjöar (El-Daoushy och Johansson, 1983), beskriver 0-2 cm skiktet troligen något olika tidsintervall för de olika sjögrupperna. Under de 7-8 år som har förflutit mellan provtagningarna bör sedimenten i de överkalkade sjöarna ha byggts på med i snitt ca 0,5-1,5 cm, vilket också stämmer relativt väl överens med resultaten av den ungefärliga datering som gjorts av sedimentprofilerna i detta projekt. Under samma tidsperiod har nedfallet av långväga luftburna föroreningar fortsatt att minska. Mosskarteringar i Västra Götalands län visar på 20-30 % lägre medelkoncentrationer av t ex Cd, Ni, V och Zn i mossa 2005 jämfört med 2000 (data från www.ivl.se). Detta bör självklart påverka koncentrationerna av dessa metaller i de sediment som deponeras. Därför har medelkoncentrationen av metaller samt kalkinnehållet

beräknats även för skiktet 1-3 cm i de överkalkade sjöarna. Detta intervall borde överensstämma tidsmässigt bättre med skiktet 0-2 cm i de sjöar som provtogs tidigare. Man ska dock komma ihåg att antagandet att ett 2 cm skikt representerar samma tidsperiod i samtliga sjöar är en ganska grov approximation, oavsett om 0-2 cm skiktet eller 1-3 cm skiktet används. En ytterligare statistisk analys gjordes där 1-3 cm intervallet i de överkalkade sjöarna jämfördes med 0-2 cm intervallet i övriga sjöar (Tabell 5). Resultaten mellan de två statistiska analyserna skiljer sig dock mycket lite åt.

Tabell 5. Signifikanta skillnader mellan grupper av sjöar, baserat på uppmätta torrvikskoncentrationer ($\mu\text{g/g tv}$) av metaller, Ca och kalkinnehåll i ytliga sedimentlager (1-3 cm i överkalkade sjöar, 0-2 cm i övriga sjöar).

	Ca	Kalk	Al
Överkalkad > Normalkalkad		*	
Överkalkad > Uppströms/Våtmarkskalkad	*	*	
Överkalkad > Nära Neutral Referens	*	**	
Överkalkad > Sur referens	*	**	

Alla signifikanta skillnader visas i tabellen.

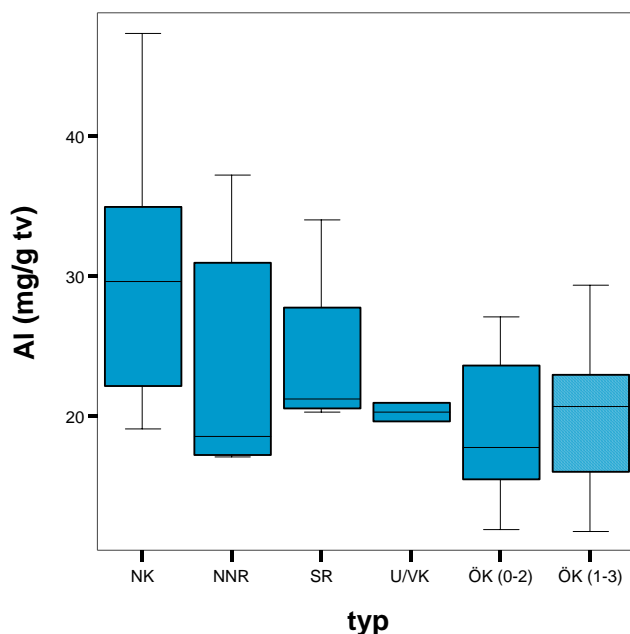
ANOVA $p < 0,1$; PostHoc * $p < 0,1$ ** $p < 0,05$ *** $p < 0,01$

Kalkinnehållet och Ca-koncentrationen var signifikant högre i de överkalkade sjöarna jämfört med samtliga andra grupper och speciellt jämfört med de okalkade refererenssjöarna. Detta var väntat, då de överkalkade sjöarna ju kalkats med mycket höga doser. Lager av restkalk kunde därmed förväntas, och detta har också visats tidigare i samma sjöar (Wällstedt, 2007).

De signifikant högre Al-koncentrationer som återfinns i normalkalkade sjöar jämfört med överkalkade sjöar då 0-2 cm intervallet används (Tabell 4) skulle kunna förklaras av att koncentrationerna representerar en något tidigare tidsperiod. Markförsurning leder till ökad uttransport av Al, som sedan faller ut till sedimenten när avrinningsvattnet når en kalkad sjö med högre pH (Norton och Kahl, 1991; Kopacek et al., 2001). Minskad uttransport av Al kan förväntas pga. det minskade nedfallet av försurande ämnen (Evans et al., 2001; Skjelkvåle et al., 2005) vilket skulle kunna ge lägre koncentrationer i sediment som ackumulerats under en senare tidsperiod.

Den reella skillnaden i Al-koncentrationer mellan de olika skikten (0-2 cm respektive 1-3 cm) för överkalkade sjöar är dock mycket liten och de skilda resultaten beroende på vilket skikt som används i den statistiska analysen (Tabell 4 och 5) beror troligen endast på en något mindre varians inom den överkalkade gruppen då 0-2 cm skiktet används (Figur 2).

Då flera tidigare studier har visat att kalkning och speciellt kalkning direkt på sjöytan leder till ökad sedimentation av metaller (Andersson och Borg, 1988; Egeberg och Håkedal, 1998; Andersen och Pempkowiak, 1999; Rognerud och Fjeld, 2001; Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et. al., manuskript) förväntades höga metallkoncentrationer i sedimenten i denna studie. Eftersom alla kalkprodukter också innehåller metaller (Ekvall et al., 2007), vilket har pekats ut som en möjlig källa till ökade metallhalter i sediment i kalkade sjöar, kunde man förvänta sig högre metallkoncentrationer i sedimenten från överkalkade sjöar, inte bara jämfört med okalkade referenssjöar utan också jämfört med sjöar som kalkats med normala doser.



Figur 2. Uppmätta Al-koncentrationer i ytsediment 0-2 cm för samtliga grupper samt 1-3 cm för överkalkade sjöar. NK = Normalkalkad, NNR = Nära neutral referens, SR = Sur referens, U/VK = Uppströms/våtmarkskalkad, ÖK = överkalkad, 0-2 resp 1-3 cm skiktet (streckad).

Resultaten visar dock inte på högre metallkoncentrationer i sediment i överkalkade sjöar jämfört med normalkalkade sjöar, utan snarare tvärt om. De förhållandevis låga metallkoncentrationer som återfinns i sedimenten i sjöar som kalkats med höga doser kan förklaras av att sammansättningen hos sedimenten mer och mer liknar den hos de använda kalkprodukterna ju större kalkrest man återfinner i sedimentet (Appendix 2, Figur 1-9), eftersom kalkresten ”späder ut” det naturliga sedimentet. Detta kan också uttydas av figurerna i Appendix 2, där metallkoncentrationerna i ytliga sedimentlager närmar sig medelvärdet för koncentrationerna i kalkprodukter ju högre kalkhalt som återfinns i sedimentet. I de sjöar som kalkats med högst doser utgör kalk upp till drygt 60 % av den totala mängden torrt sediment och kalkens sammansättning bör alltså ha en stor inverkan på metallkoncentrationerna i sedimenten.

Eftersom kalkprodukternas sammansättning i hög grad verkar styra metallkoncentrationerna i sediment i sjöar som kalkats med mycket höga doser är det svårt att avgöra om och i så fall i hur hög grad den pH-ökning som uppstår efter kalkning leder till ökad utfällning av metaller till sedimenten. För att kunna göra en bättre jämförelse beräknades metallkoncentrationerna i den del av sedimenten som inte utgjordes av kalk med hjälp av en enkel linjär blandningsmodell, beskriven i avsnittet ”beräkningar”. Skillnaden mellan de uppmätta koncentrationerna i sedimentprovet och de koncentrationer som beräknats med blandningsmodellen är självklart större ju högre sedimentens kalkinnehåll är (Appendix 2, Figur 1-9). För sediment med litet kalkinnehåll, däribland sediment från de normalkalkade och uppströms/våtmarkskalkade sjöarna, är skillnaden liten. Resultaten från blandningsmodellen visas därför inte för dessa sjöar.

En ytterligare statistisk jämförelse mellan de fem sjögrupperna gjordes, där resultaten från blandningsmodellen användes för de överkalkade sjöarna. Även här användes både 0-2 cm

skiktet (Tabell 6) och 1-3 cm skiktet (Tabell 7) för de överkalkade sjöarna medan 0-2 cm skiktet användes för övriga grupper. Då blandningsmodellen kräver kända medelkoncentrationer av metaller i kalkprodukter kunde koncentrationer i den del av sedimentet som inte utgjordes av kalk endast beräknas för Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V och Zn. För övriga metaller saknas uppgifter om halter i kalkprodukter. Den statistiska analysen visade signifikanta skillnader endast för Cd, Co och Ni (Tabell 6 och 7).

Tabell 6. Signifikanta skillnader mellan grupper av sjöar. Uppmätta torrviktskoncentrationer ($\mu\text{g/g tv}$) av metaller i ytliga sedimentlager (0-2 cm) i normalkalkade sjöar samt neutrala och sura referenssjöar jämfört med beräknade torrviktskoncentrationer från en linjär blandningsmodell för överkalkade sjöar (0-2 cm).

	Cd	Co	Ni
Överkalkad > Sur referens	*	***	*
Uppströms/Våtmarkskalkad > Sur referens		**	

Alla signifikanta skillnader visas i tabellen.

ANOVA $p < 0,1$; PostHoc * $p < 0,1$ ** $p < 0,05$ *** $p < 0,01$

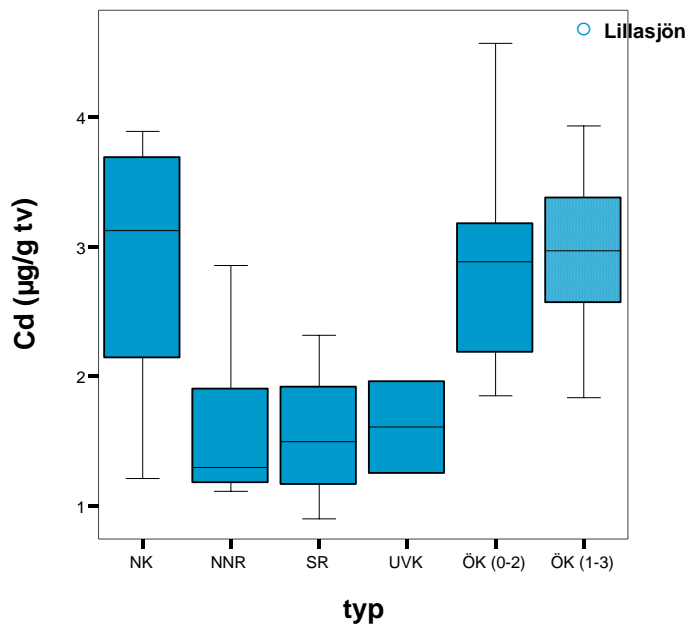
Tabell 7. Signifikanta skillnader mellan grupper av sjöar. Uppmätta torrviktskoncentrationer ($\mu\text{g/g tv}$) av metaller i ytliga sedimentlager (0-2 cm) i normalkalkade sjöar samt neutrala och sura referenssjöar jämfört med beräknade torrviktskoncentrationer från en linjär blandningsmodell för överkalkade sjöar (1-3 cm).

	Cd	Co	Ni
Överkalkad > Uppströms/Våtmarkskalkad			*
Överkalkad > Nära Neutral Referens	**		
Överkalkad > Sur referens	**	**	
Uppströms/Våtmarkskalkad > Sur referens		**	

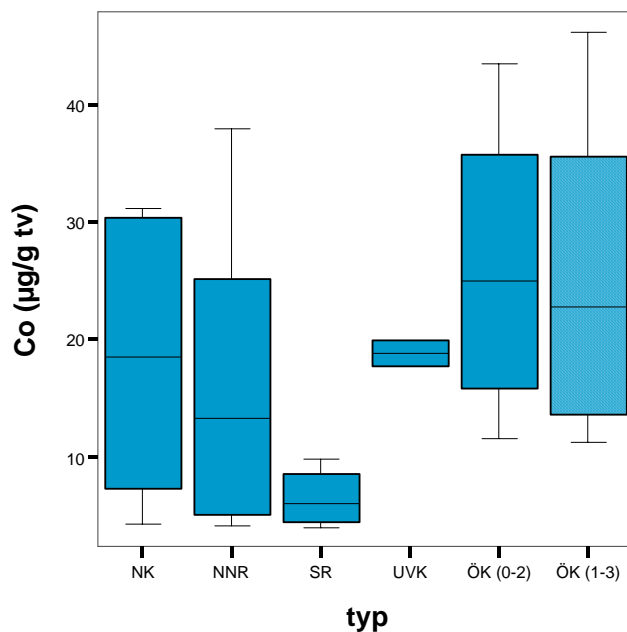
Alla signifikanta skillnader visas i tabellen.

ANOVA $p < 0,1$; PostHoc * $p < 0,1$ ** $p < 0,05$ *** $p < 0,01$

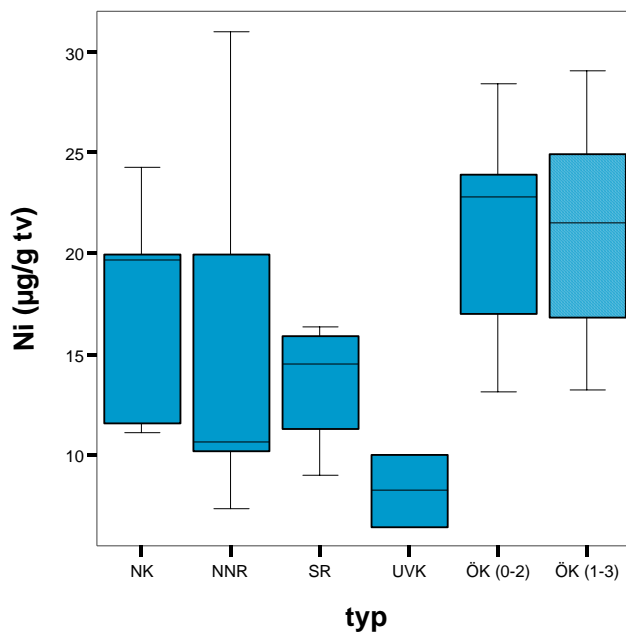
Generellt blir resultaten ganska lika, oavsett om 0-2 cm skiktet eller 1-3 cm skiktet används för de överkalkade sjöarna. Både de överkalkade sjöarna och de uppströms/våtmarkskalkade sjöarna uppvisar signifikant högre koncentrationer av Co jämfört med de sura referenssjöarna. Dock ska man komma ihåg att gruppen uppströms/våtmarkskalkade sjöar består av endast två sjöar, vilket innebär att den statistiska analysen är osäker. När det gäller Cd uppvisar de överkalkade sjöarna högre koncentrationer i ytsedimenten jämfört med de sura referenssjöarna (Tabell 6 och 7) och när 1-3 cm skiktet används för de överkalkade sjöarna också jämfört med de neutrala referenssjöarna (Tabell 7). För Ni är signifikansnivåerna låga och för övriga metaller kunde inga signifikanta skillnader mellan grupperna visas. Skillnaderna i resultat från den statistiska analysen beroende på vilket skikt som används för de överkalkade sjöarna beror på mycket små koncentrationsskillnader. Boxplottar av koncentrationer i ytsediment visar på mycket små skillnader mellan skikten 0-2 cm och 1-3 cm för överkalkade sjöar (Figur 3-5).



Figur 3. Cd-koncentrationer i ytsediment 0-2 cm för samtliga grupper samt 1-3 cm för överkalkade sjöar. Koncentrationer i överkalkade sjöar beräknade enligt en linjär blandningsmodell. NK = Normalkalkad, NNR = Nära neutral referens, SR = Sur referens, UVK = Uppströms/våtmarkskalkad, ÖK = överkalkad, 0-2 resp 1-3 cm skiktet (streckad).



Figur 4. Co-koncentrationer i ytsediment 0-2 cm för samtliga grupper samt 1-3 cm för överkalkade sjöar. Koncentrationer i överkalkade sjöar beräknade enligt en linjär blandningsmodell. NK = Normalkalkad, NNR = Nära neutral referens, SR = Sur referens, UVK = Uppströms/våtmarkskalkad, ÖK = överkalkad, 0-2 resp 1-3 cm skiktet (streckad).



Figur 5. Ni-koncentrationer i ytsediment 0-2 cm för samtliga grupper samt 1-3 cm för överkalkade sjöar. Koncentrationer i överkalkade sjöar beräknade enligt en linjär blandningsmodell. NK = Normalkalkad, NNR = Nära neutral referens, SR = Sur referens, UVK = Uppströms/våtmarkskalkad, ÖK = överkalkad, 0-2 resp 1-3 cm skiktet (streckad).

Sedimentprofiler

Liksom i ytliga sediment spelar kalkresten stor roll för vilka koncentrationer som uppmäts i sedimentprofilerna. Även för profilerna användes därför den linjära blandningsmodellen för att räkna ut metallkoncentrationer i den del av sedimentet som inte utgörs av kalkrest. Skillnaden mellan total uppmätt koncentration och koncentration uträknad från blandningsmodellen exemplifieras med Stora Vrångstjärnet (Appendix 3, Figur 1-8), där skillnaden är mycket tydlig pga. stora mängder restkalk i ytliga sedimentlager (Appendix 3, Figur 9).

En statistisk analys av anrikningsfaktorer (AF, Tabell 3) i överkalkade sjöar jämfört med sjöar kalkade med normala doser och okalkade referenssjöar (från Wällstedt et. al. 2007, manuskript) visade att gruppen överkalkade sjöar har signifikant högre AF av Al, Cd, Co och Ni jämfört med neutrala referenssjöar (Tabell 8). Dessutom hade de överkalkade sjöarna signifikant högre AF av Co och Ni jämfört med sura referenssjöar. Däremot skilde sig gruppen överkalkade sjöar inte signifikant från gruppen av sjöar som kalkats med normala doser. För Cr, Cu, Pb och V fanns ingen statistisk skillnad mellan de överkalkade sjöarna och övriga sjöar.

En ytterligare omständighet som gör att det kan vara svårt att tydligt avgöra om och i så fall i hur stor utsträckning pH-höjningen i samband med kalkning leder till ökad sedimentation av metaller är den förändring av nedfallet av långväga luftburna föroreningar som har skett samtidigt med försurning och kalkning (Kindbom et al., 2001).

För att separera ut effekten av kalkning från annan variation, främst förändringarna i atmosfäriskt nedfall, användes en normalisering med avseende på Cu. Nedfallet av Cu har följt samma generella neråtgående trend som andra tungmetaller sedan 1970, vilket bl.a. har visats i mosskarteringar, men också i depositionsdata (Rühling och Tyler, 2001; Kindbom et

al., 2001; Rühling och Tyler, 2004). Det är rimligt att anta att Cu-depositionen har följt samma trend som andra luftburna föroreningar även före 1970, eftersom de huvudsakliga utsläppskällorna är desamma. Dessutom påverkas koppars mobilitet mycket mindre än element som tex Al, Cd och Zn av pH-förändringar i de intervall som förekommer i de studerade sjöarna. Normalisering med avseende på Cu diskuteras mer utförligt i Wällstedt et al. (manuskript).

Tabell 8. Signifikanta skillnader i AF och NAF_{Cu} mellan överkalkade sjöar och sjöar kalkade med normala doser samt okalkade referenssjöar. Kvoter; efter kalkning (1985-2004)/ före kalkning (1948-1967).

AF	Al	Cd	Co	Cr	Ni	Zn
Överkalkad > nära neutral referens	*	**	**		**	
Överkalkad > sur referens			*		**	
NAF_{Cu}	Al/Cu	Cd/Cu	Co/Cu	Cr/Cu	Ni/Cu	Zn/Cu
Överkalkad > nära neutral referens			**		**	***
Överkalkad > sur referens			**	*	***	

ANOVA $p < 0,1$; PostHoc * $p < 0,1$ ** $p < 0,05$ *** $p < 0,01$

När det gäller normaliserade anrikningsfaktorer, NAF_{Cu} , ger den statistiska analysen liknande resultat, med skillnaden att NAF_{Cu} för Zn är signifikant högre i de överkalkade sjöarna jämfört med nära neutrala referenssjöar medan ingen signifikant skillnad mellan överkalkade sjöar och andra grupper fanns för Al och Cd (Tabell 8). Inte heller här skilde sig de överkalkade sjöarna från dem som kalkats med normala doser. För NAF_{Cu} av Cr, Pb och V fanns ingen statistisk skillnad mellan de överkalkade sjöarna och övriga sjöar. Detta stämmer också väl överens med tidigare resultat, där NAF_{Cu} av Al, As, Cd, Co, Fe, Mn, Ni och Zn var högre i sjöar kalkade med normala doser jämfört med sura och nära neutrala referenssjöar, medan inga signifikanta skillnader kunde visas för Cr, Hg, P, Pb och V (Wällstedt et al., manuskript).

Resultaten från den statistiska analysen styrker antagandet att kalkning leder till ökad fastläggning av många metaller i sedimentet. De högre anrikningsfaktorer av Al, Cd, Ni och Zn som fanns i de överkalkade sjöarna jämfört med de okalkade referenssjöarna var väntade, då det är väl känt att mobiliteten hos dessa metaller är starkt pH-beroende. Förhöjda koncentrationer i sediment efter kalkning av såväl Cd och Zn som Ni har också visats i tidigare undersökningar (Andersson och Borg, 1988; Egeberg och Håkedal, 1998; Andersen och Pempkowiak, 1999; Rognerud och Fjeld, 2001; Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et al., manuskript).

Co är inte lika välundersökt i samband med försurning och kalkning, men liksom Cd, Ni och Zn ökar mobiliteten hos Co vid minskande pH (Schindler et al., 1980; Granéli och Haraldsson, 1993). Dessutom kan Co medfällas med oxihydroxider av Fe och Mn (Belzile et al., 2004), något som ytterligare kan bidra till ökad fastläggning av Co i sedimenten i kalkade sjöar. Ökad fastläggning av Co i sedimenten i kalkade sjöar jämfört med okalkade referenssjöar har också visats i två tidigare studier (Wällstedt och Borg, 2005, Wällstedt et al., manuskript).

När det gäller Cu, Cr, Pb och V kunde ingen statistisk skillnad mellan överkalkade sjöar och övriga grupper visas i denna studie. Detta stämmer väl överens med resultaten från Wällstedt et al. (manuskript) och beror med största sannolikhet på att mobiliteten för dessa element påverkas mycket lite av pH-förändringar i det pH-intervall som återfinns i sjöarna i studien.

Trots att kalkning leder till ökad fastläggning av metaller i sjösediment verkar inte kalkdosen ha någon avgörande betydelse för i hur hög grad metallerna fastläggs. Inga signifikanta skillnader i anrikningsfaktorer mellan de överkalkade sjöarna och de normalkalkade sjöarna kunde visas, vilket tyder på att höga kalkdoser inte leder till att metaller fastläggs i sedimentet i högre grad än vid kalkning med normala doser.

När pH ökar i samband med kalkning förskjuts jämvikten för metaller som är pH-beroende mot en mindre andel löst fraktion, vilket leder till att metallerna faller ut. Vid en viss pH-gräns, som är olika för olika metaller, kommer en mycket liten andel att föreligga som löst fraktion. Så länge kalkningen är tillräcklig för att höja pH över denna gräns kommer den lösta fraktionen därför att vara liten och huvuddelen av de metaller som tillförs sjövattnet kommer att falla ut till sedimentet. Kalkning med högre doser kommer därför inte att påverka andelen löst fraktion, så länge pH-värdet inte blir så högt att jämvikten förskjuts mot andra lösta komplex. Fastläggningen av metaller i sedimentet blir därmed normalt inte större vid överkalkning än vid kalkning med normala kalkdoser.

Slutsatser

Överkalkning leder, liksom kalkning med normala kalkdoser, till ökad fastläggning av metaller vars mobilitet är pH-beroende, t ex Cd, Co och Ni i sedimenten jämfört med okalkade referenssjöar. Däremot kunde ingen effekt av kalkning på fastläggningen av Cu, Cr, Pb och V påvisas.

Kalkdosen verkar inte ha någon avgörande betydelse för i hur hög grad metallerna fastläggs och överkalkning leder därmed inte till att metaller fastläggs i sedimentet i högre grad än vid kalkning med normala doser. Däremot leder kalkning med höga doser till stora kalkdepåer i sedimentet. Dessa kalkdepåer bidrar generellt till en utspädning av metallkoncentrationerna i sedimenten, då de tillförda kalkprodukterna oftast har lägre metallkoncentrationer än sjösedimenten.

Tack

Stort tack till Jörgen Ek (ITM), Lotta Rubio-Lindh och Bengt Boström (Länsstyrelsen i Västernorrlands Län) för hjälp med provtagningen. ICP-analyserna utfördes på Institutionen för Geologi och Geokemi, Stockholms Universitet av Heike Siegmund och Carl-Magnus Mörth. Studien finansierades av Naturvårdsverket.

Referenser

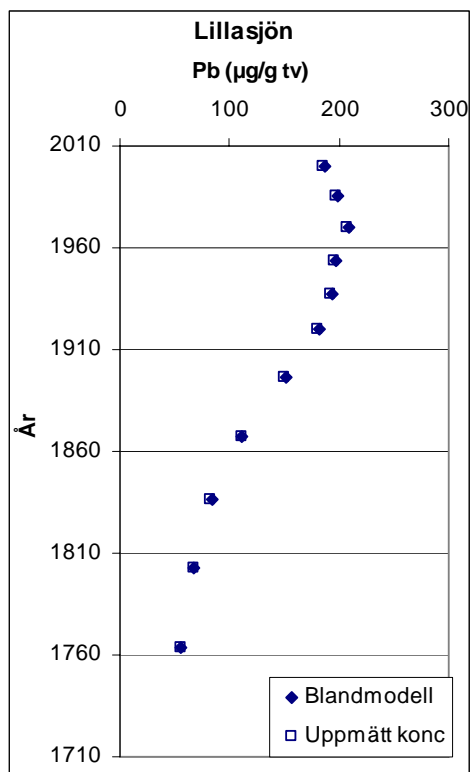
- Almer, B., Dickson, W., Ekström, C. et.al, 1974. Effects of acidification on Swedish lakes. *Ambio* 3, 30-36.
- Andersen, D.O., Pempkowiak, J., 1999. Sediment content of metals before and after lake water liming. *The Science of the Total Environment* 243/244, 107-118.
- Andersson, P., Borg, H., 1988. Effects of liming on the distribution of cadmium in water, sediment, and organisms in a Swedish lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 45, 1154-1162.
- Belzile, N., Chen, Y.W., Gunn, J.M., Dixit, S.S., 2004. Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence. *Environmental Pollution* 130, 239-248.

- Berg, T., Røyset, O., Steinnes, E., Vadset, M., 1995. Atmospheric trace element deposition: Principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environmental Pollution* 88, 67-77.
- Borg, H., 1995. Trace elements in lakes. In: Salbu, B. and Steinnes, E. (Ed.), *Trace Elements in Natural Waters*. CRC-Press, Boca Raton, Fl., pp. 177-201.
- Borg, H., Ek, J., Holm, K., 2001. Influence of acidification and liming on the distribution of trace elements in surface waters. *Water Air and Soil Pollution* 130, 1757-1762.
- Dickson, W., 1978. Some effects of the acidification of Swedish lakes. *Verh.Internat.Verein.Limnol.* 20, 851-856.
- Dickson, W., 1980. Properties of acidified waters. In: Drablös, D. and Tollan, A. (Ed.), *Ecological impact of acid precipitation, SNSF-project, Oslo-Ås.*, pp. 75-83.
- Dillon, P.J., Smith, P.J., 1984. Trace metal and nutrient accumulation in the sediments of lakes near Sudbury, Ontario. In: Nriagu, J. O. (Ed.), *Environmental Impacts of Smelters*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 375-416.
- Driscoll, C.T., Fordham, G.F., Ayling, W.A., Oliver, L.M., 1989. Short term changes in the chemistry of trace metals following calcium carbonate treatment of acidic lakes. *Can.J.Fish.Aquat.Sci* 46, 249-257.
- Egeberg, P.K., Håkedal, J.T., 1998. The effect of river liming on the trace metal budgets of a down stream lake. *Water Air and Soil Pollution* 104, 57-75.
- Ekvall, A., Wällstedt, T., Borg, H., von Bahr, B., 2007. Föroreningar i kalk - förekomster och miljöeffekter. Förprojekt. SP, Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, Borås. SP Rapport. Report 2007:22.
- El-Daoushy, F., Johansson, K., 1983. Radiactive Lead-210 and heavy metal analyses in four Swedish lakes. *Ecological Bulletins* 35, 555-570.
- Evans, C.D., Cullen, J.M., Alewell, C. et.al, 2001. Recovery from acidification in European surface waters. *Hydrology and Earth System Sciences* 5, 283-297.
- Granéli, E., Haraldsson, C., 1993. Can increased leaching of trace metals from acidified areas influence phyto-plankton growth in coastal waters? *Ambio* 22, 308-311.
- Henrikson, L., Brodin, Y.W., 1995. Liming of acidified surface waters. A Swedish synthesis. Springer Verlag.
- Kindbom, K., Svensson, A., Sjöberg, K., Pihl Karlsson, G., 2001. Trends in air concentration and deposition at background monitoring sites in Sweden - major inorganic compounds, heavy metals and ozone. IVL Swedish Environmental Research Institute. IVL report. Report B 1429.
- Kopacek, J., Ulrich, K.-U., Hejzlar, J. et.al, 2001. Natural inactivation of phosphorus by aluminium in atmospherically acidified water bodies. *Water Research* 35, 3783-3790.
- LaZerte, B.D., Burling, K., 1990. Manganese speciation in dilute waters of the Precambrian shield, Canada. *Water Research* 24, 1097-1101.
- Mushak, P., 1985. Potential Impact of acid precipitation on arsenic and selenium. *Environmental Health Perspectives* 63, 105-113.
- Norton, S.A., Kahl, J.S., 1991. Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lake sediments in relation to acidic precipitation. *Hydrobiologia* 214, 77-84.
- Odén, S., 1968. The acidification of air and precipitation and its consequences on the natural environment. *Swed.Nat.Sci.Res.Council, Ecol.Comm.Bull* 1, 1-68.
- Persson, G., Wilander, A., Willén, E., Wällstedt, T., 2007. Överdoser av kalk; Underlag till revision av Naturvårdsverkets handbok för kalkning av sjöar och vattendrag. Institutionen för miljöanalys, SLU, Uppsala. Rapport 2007:3.
- Pierce, M.L., Moore, C.B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16, 1247-1253-1247-1253.

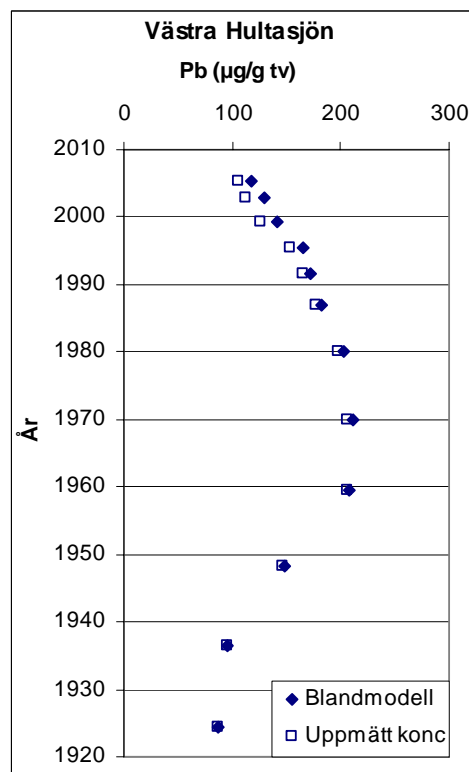
- Renberg, I., Bindler, R., Brännvall, M.L., 2001. Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *Holocene* 11, 511-516.
- Renberg, I., Brännvall, M.L., Bindler, R., Emteryd, O., 2002. Stable lead isotopes and lake sediments - a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Science of the Total Environment* 292, 45-54.
- Rognerud, S., Fjeld, E., 2001. Trace element contamination of Norwegian lake sediments. *Ambio* 30, 11-19.
- Rühling, Å., Tyler, G., 2004. Changes in the atmospheric deposition of minor and rare elements between 1975 and 2000 in south Sweden, as measured by moss analysis. *Environmental Pollution* 131, 417-423.
- Rühling, Å., Tyler, G., 2001. Changes in atmospheric deposition rates of heavy metals in Sweden; A summary of Nationwide Swedish surveys in 1968/70 - 1995. *Water Air and Soil Pollution: Focus* 1, 311-323.
- Schindler, D.W., Hesslein, R.H., Wagemann, R., Broecker, W.S., 1980. Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from the sediments of a freshwater lake. *Can.J.Fish.Aquat.Sci* 37, 373-377.
- Skjelkvåle, B.L., Stoddard, J.L., Jeffries, D.S. et.al, 2005. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001. *Environmental Pollution* 137, 165-176.
- Wällstedt, T., 2007. Oförbrukade kalkdepåer i sjösediment. Department of Applied Environmental Science, Stockholm University. ITM-rapport. Report 163.
- Wällstedt, T., Borg, H., 2005. Metal burdens in surface sediments of limed and nonlimed lakes. *Science of the Total Environment* 336, 135-154.
- Wällstedt, T., Borg, H., Meili, M., Mörth, C-M. Influence of liming on metal sequestration in lake sediments over the past decades. Manuskript.

Appendix 1.

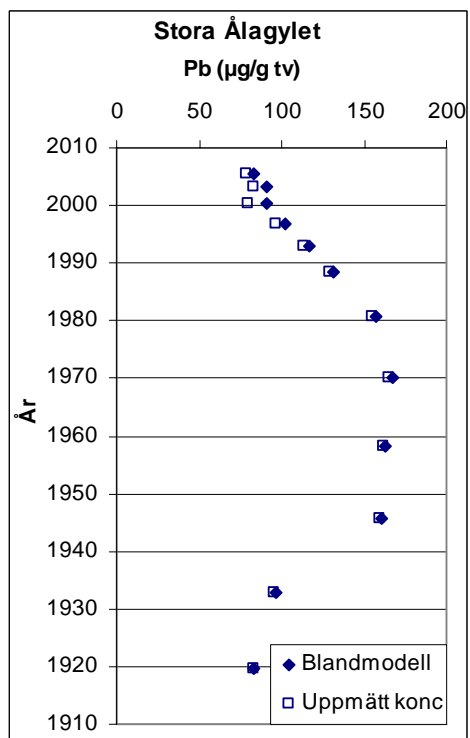
Uppmätta blykoncentrationer samt koncentrationer i den del av sedimentet som inte utgörs av kalkrest beräknade från en linjär blandningsmodell i daterade sedimentprofiler från 10 överkalkade sjöar.



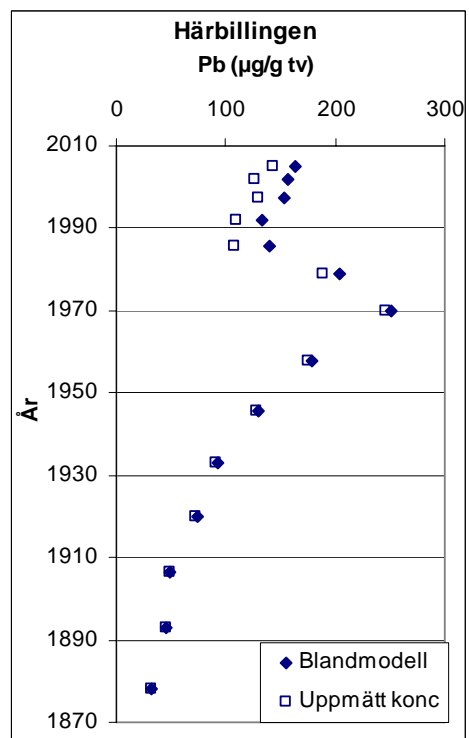
Figur 1



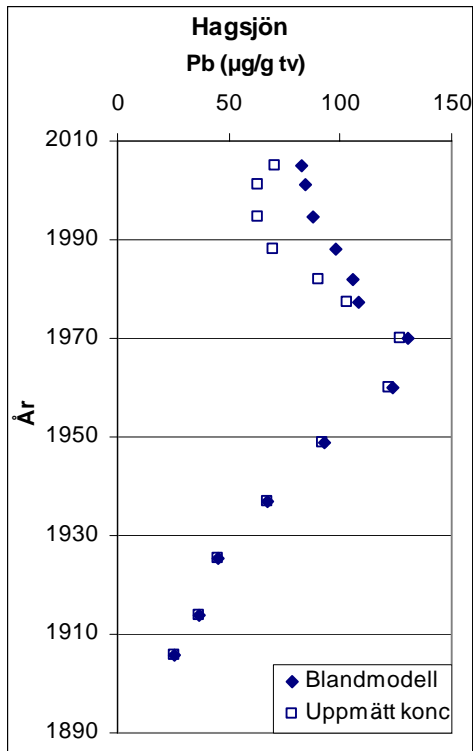
Figur 2



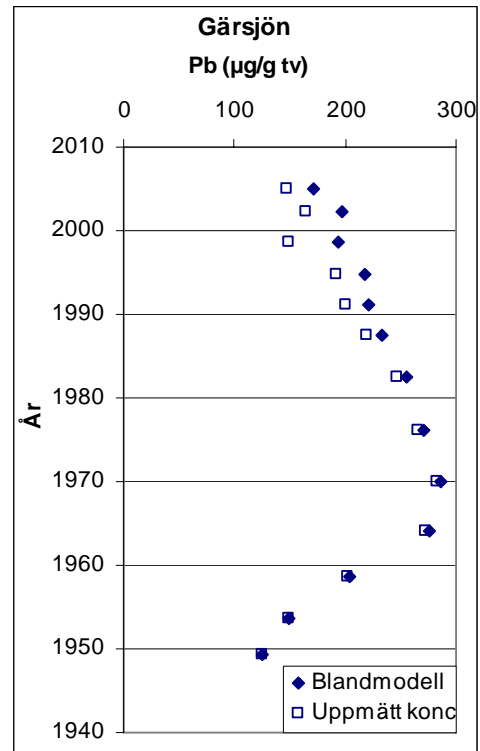
Figur 3



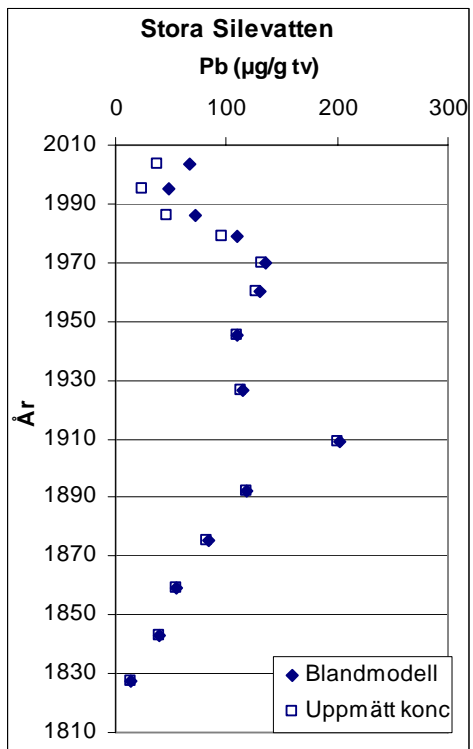
Figur 4



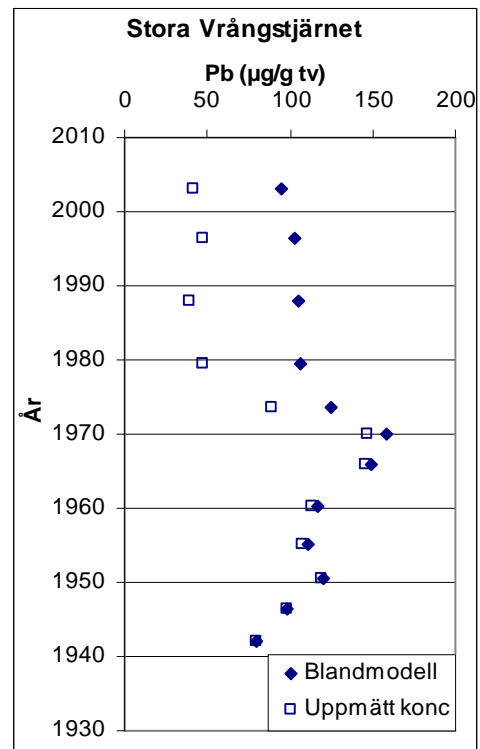
Figur 5



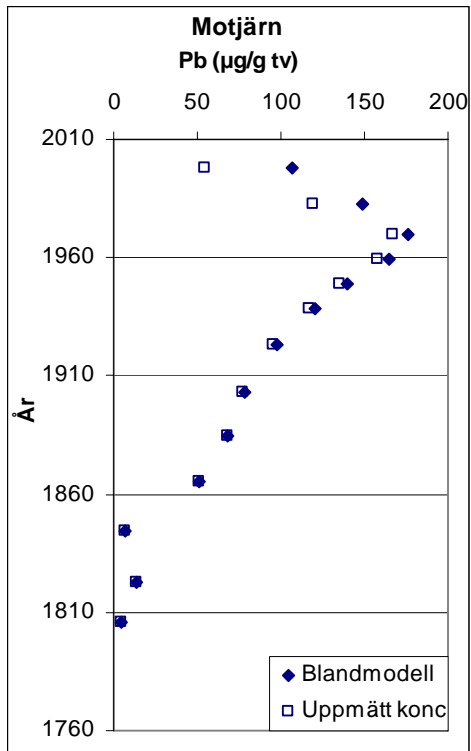
Figur 6



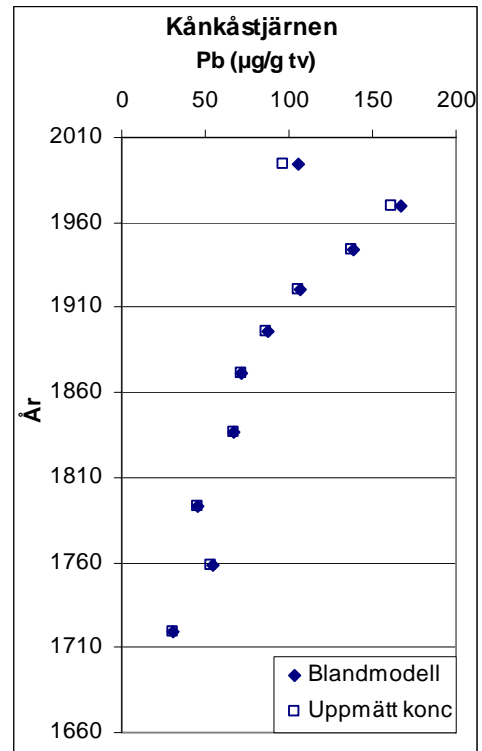
Figur 7



Figur 8



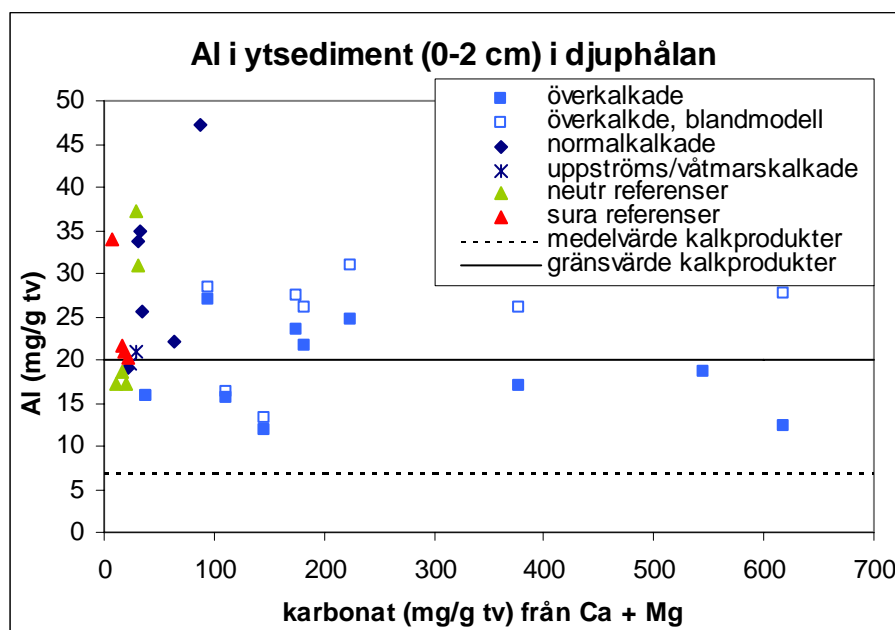
Figur 9



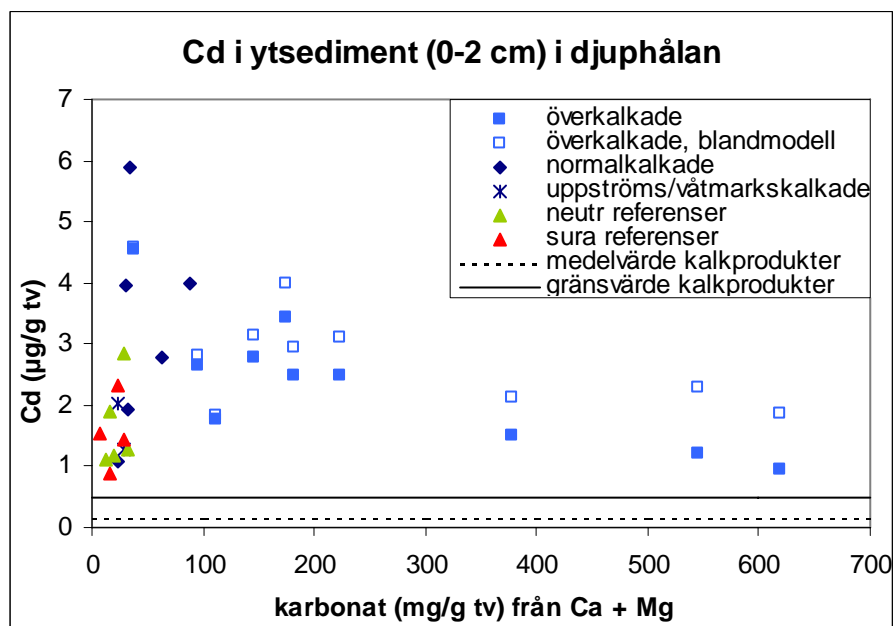
Figur 10

Appendix 2.

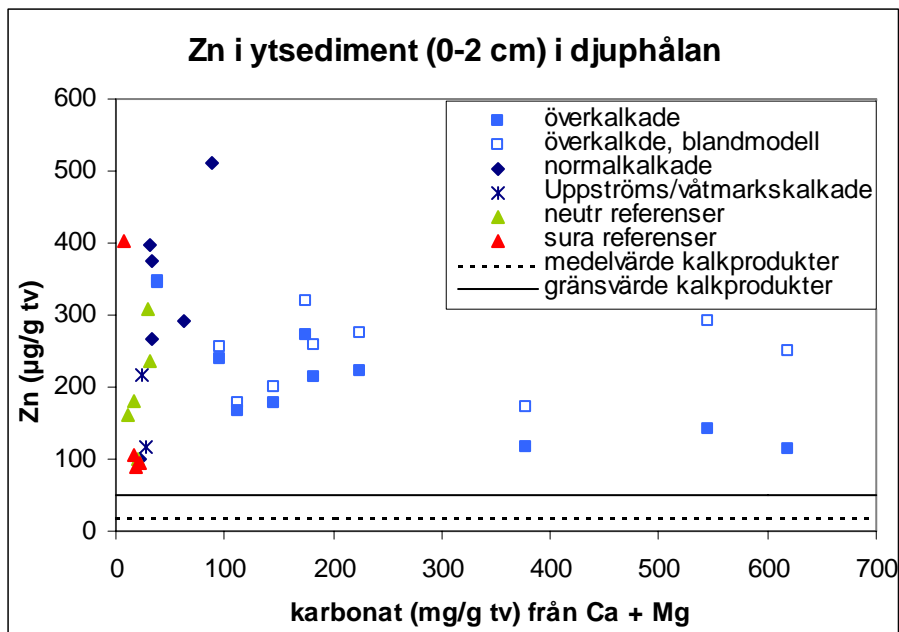
Uppmätta metallkoncentrationer samt koncentrationer beräknade med en linjär blandningsmodell i ytsediment från djuphålan i 10 överkalkade sjöar, uppmätta metallkoncentrationer i ytsediment från djuphålan i 5 sjöar kalkade med normala doser, 2 uppströms/våtmarkskalkade sjöar, 5 neutrala referenssjöar och 4 sura referenssjöar samt nuvarande gränsvärde för metallkoncentrationer i kalkprodukter för sjökalkning samt medelvärde för de kalkprodukter som finns på den Svenska marknaden idag.



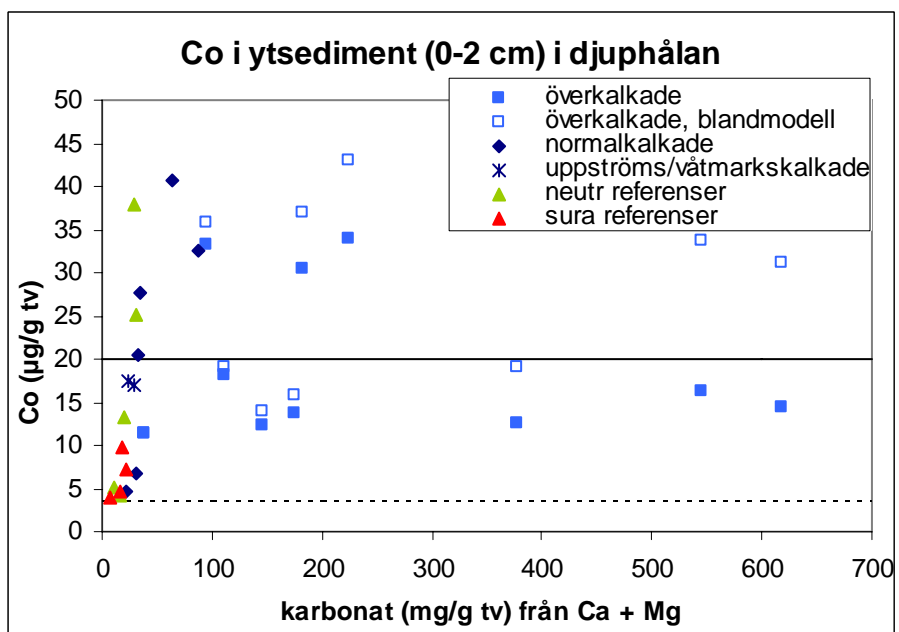
Figur 1.



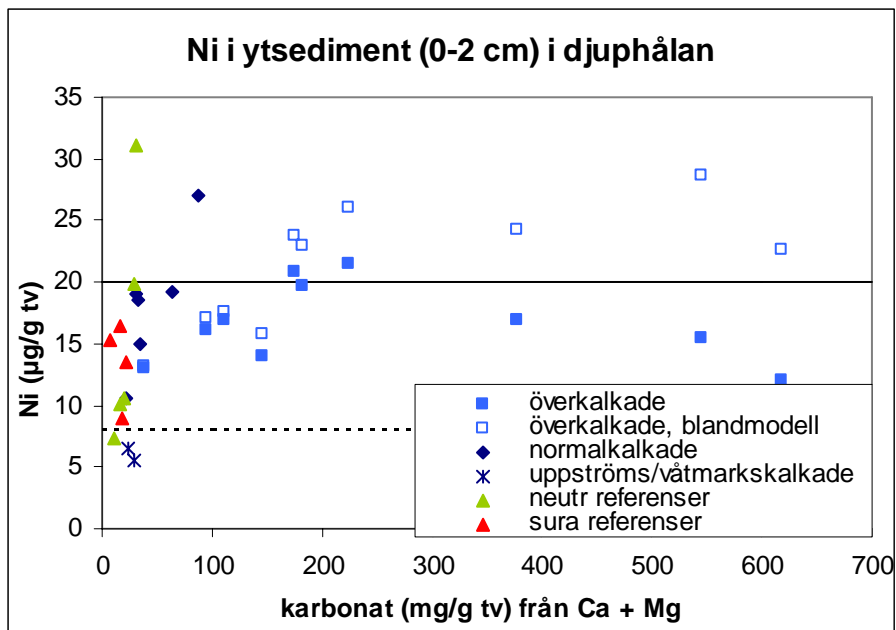
Figur 2.



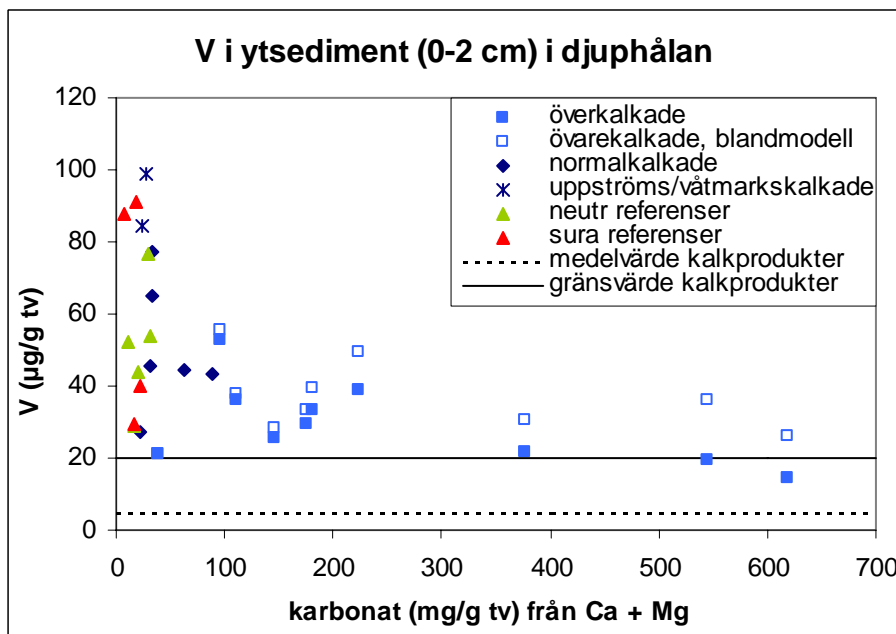
Figur 3.



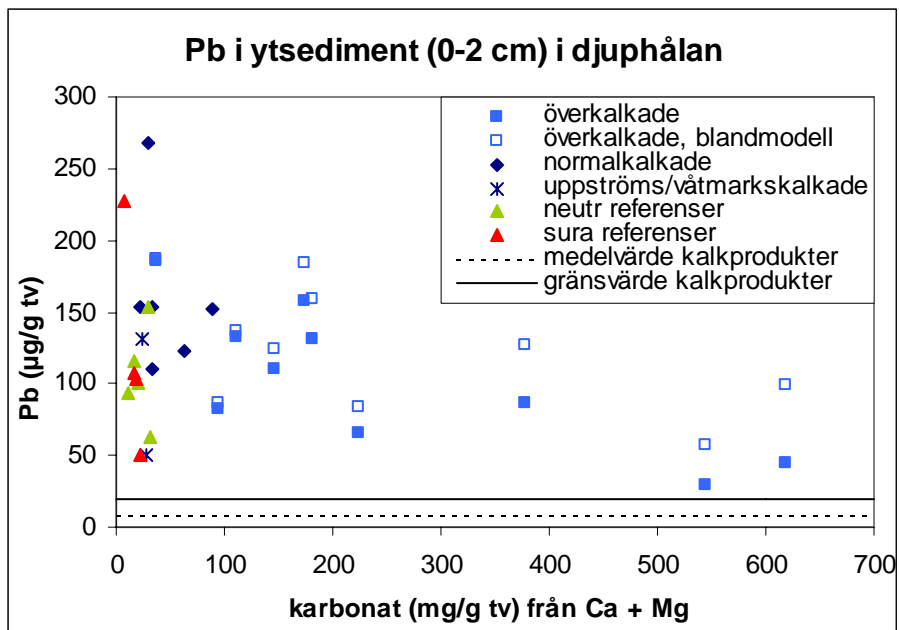
Figur 4.



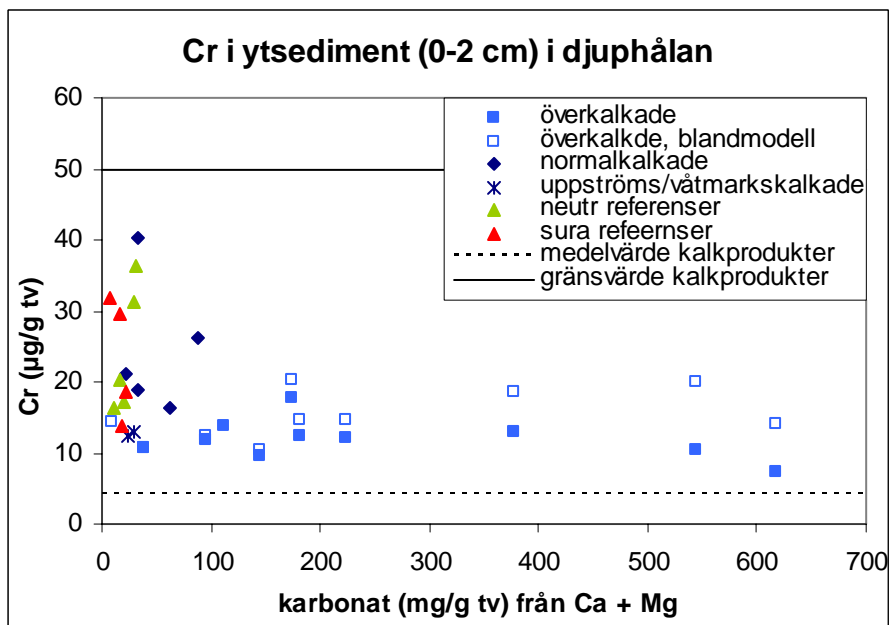
Figur 5.



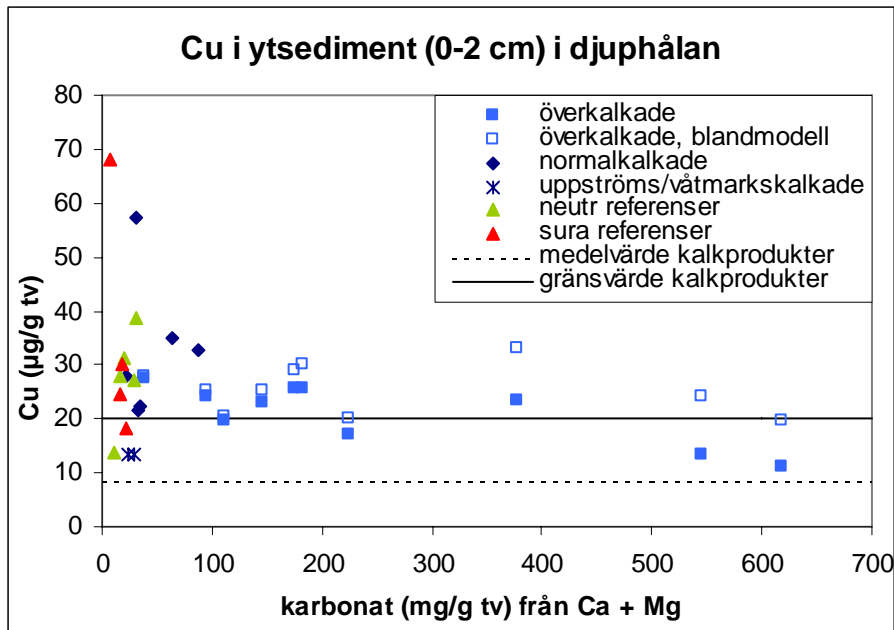
Figur 6.



Figur 7.



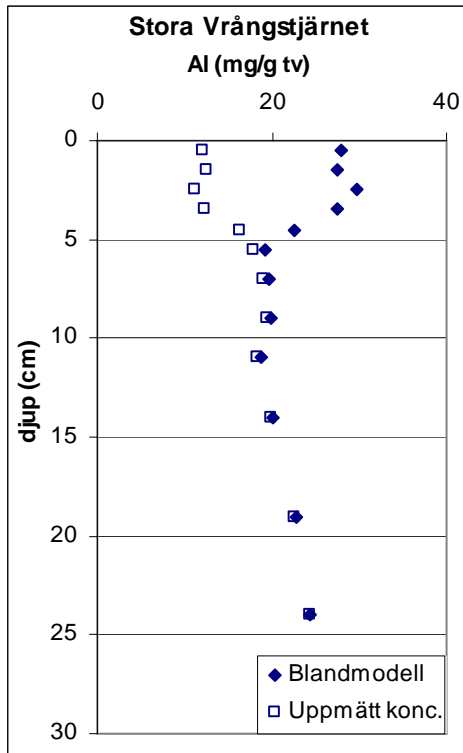
Figur 8.



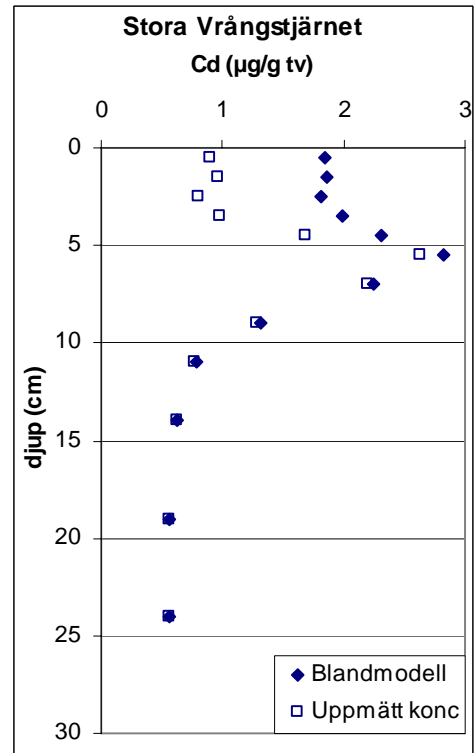
Figur 9.

Appendix 3.

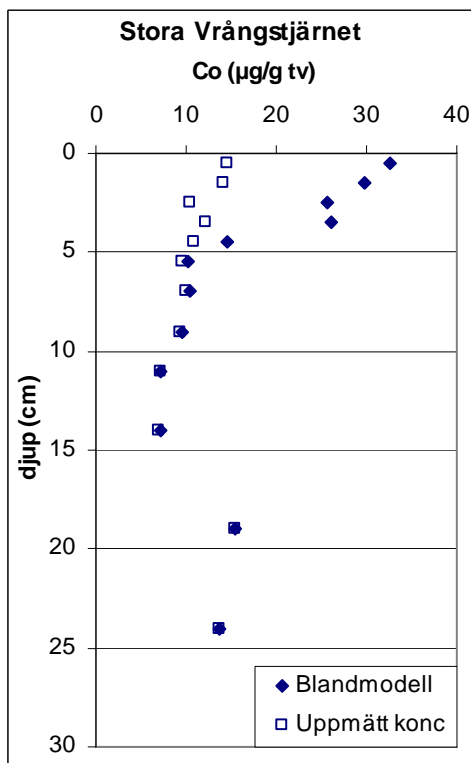
Metallkoncentrationer i en sedimentprofil från Stora Vrångstjärnet. Uppmätta koncentrationer samt koncentrationer beräknade från en enkel linjär blandningsmodell.



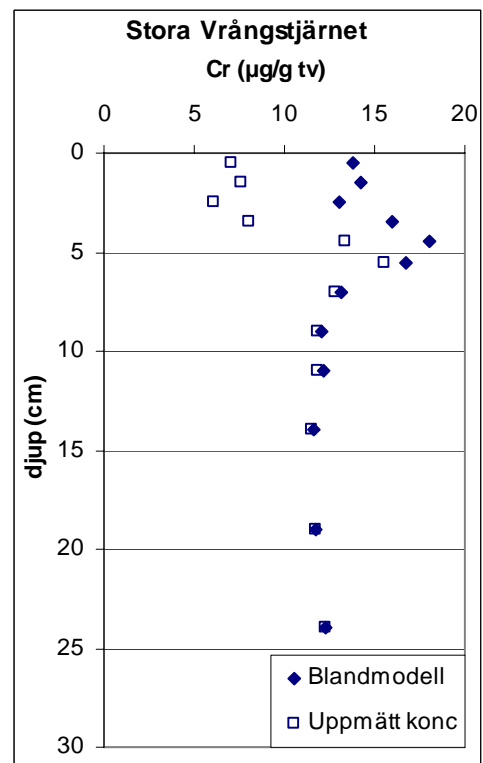
Figur 1.



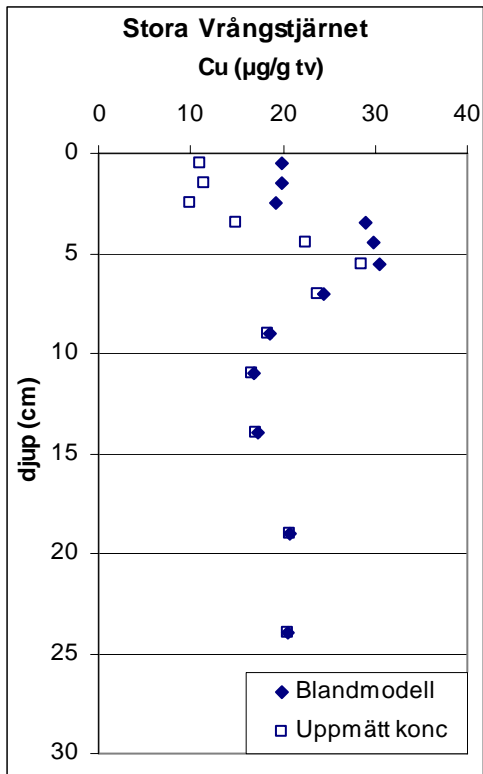
Figur 2.



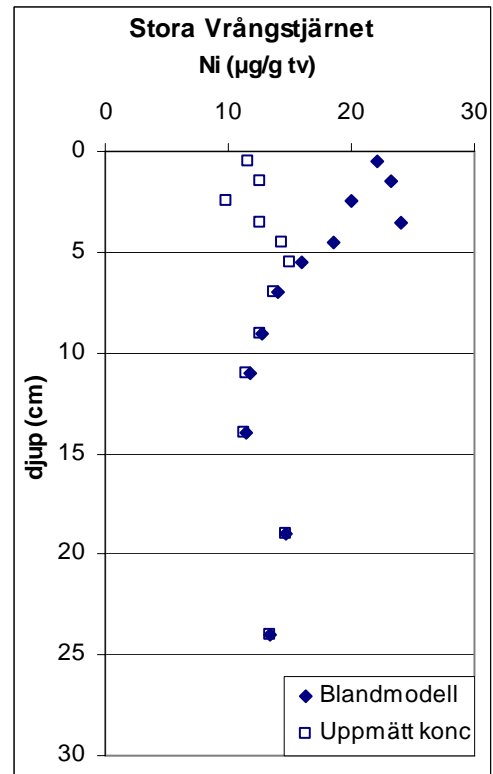
Figur 3.



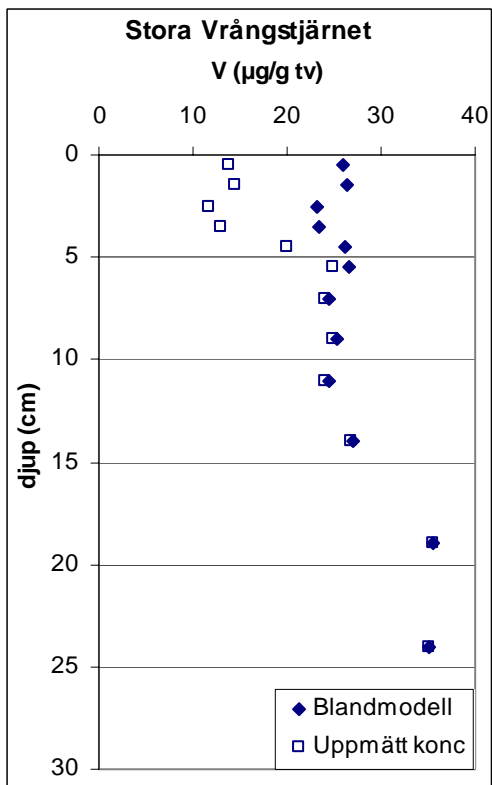
Figur 4.



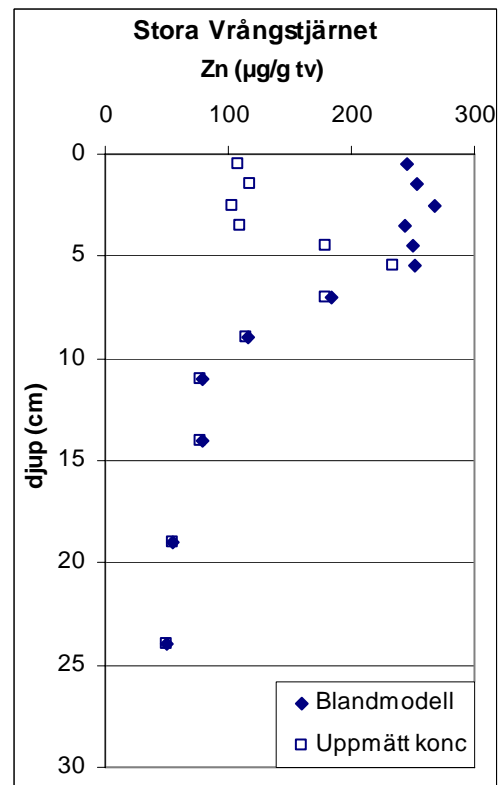
Figur 5.



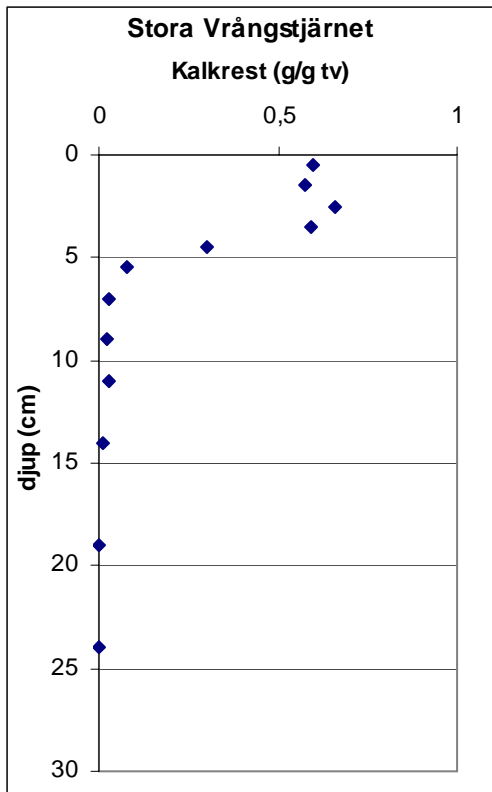
Figur 6.



Figur 7.



Figur 8.



Figur 9.

