



Kalkningsavslut i Tyresta

utvärdering och komplettering av kemi och metaller
i vatten och sediment

Frida Edberg, Teresia Wällstedt och Hans Borg

Institutionen för tillämpad miljövetenskap

Department of Applied Environmental Science

Kalkningsavslut i Tyresta

utvärdering och komplettering av kemi och metaller i vatten och sediment

Frida Edberg, Teresia Wällstedt och Hans Borg

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

Rapportering av uppdrag från Naturvårdsverket: specialprojekt inom IKEU S10-07,
Slutversion 2008-07-10

ISSN 1103-341
Tryckeri: -, 2008-12-04
ISRN SU-ITM-R-180-SE

Innehåll

Inledning	2
Bakgrund	2
Kemi och metaller i vatten.....	3
Metoder	3
Provtagningsfrekvens och analyser	3
Databearbetning och statistiska metoder	3
Resultat	4
Trehörningen	4
Långsjön	10
Årsjön	12
Stensjön	14
Diskussion	16
Trendanalyserna.....	16
Differenserna	18
Allmänt	19
Sediment	21
Provtagning.....	21
Analysmetoder.....	21
Torrsbstans och glödförlust	21
Metaller.....	21
Kvalitetssäkring	21
Datering	22
Resultat och diskussion	24
Slutsatser.....	33
Referenser.....	34

Inledning

Det har nu gått mer än 10 år sedan kalkningarna i Tyrestasjöarna Långsjön och Trehörningen avslutades. Den senaste publiceringen och stora utvärderingen gjordes till Acid Rain 2000 (Edberg et al., 2001). Sedan dess har mindre utvärderingar gjorts men ingen av dessa har publicerats internationellt (Hörnström et al., 2004).

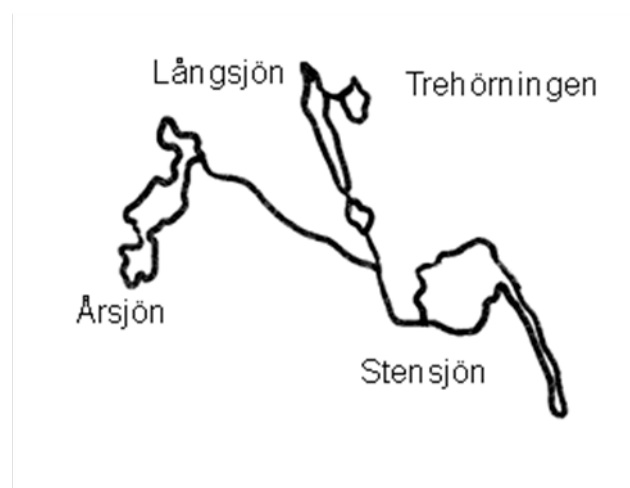
Under den senaste genomgången av data i och med utredningen om kalkningsavslut (U4, Sundbom et al., 2007) har det kommit fram intressanta resultat av pH och metallhalter i ytbottenvattnet. De senaste åren har pH i bottenvattnet (hypolimnion) varit lägre än i ytvattnet i de kalkavslutade sjöarna. Samtidigt har halterna av ett flertal metaller varit högre. Ursprunget till de högre metallhalterna är oklart men skulle kunna ha en koppling till sedimenten.

Tidigare labbförsök med sediment från Tyrestasjöarna har visat att återförsurning av det överstående vattnet kan leda till att metaller som tidigare lagts fast i sedimentet kan lakas ut till vattnet (Wällstedt och Borg, 2003).

Syftet med denna rapport är att djupare undersöka och statistiskt säkerställa trender och skillnader i pH och metallhalter i yt- respektive bottenvattnet i kalkavslutsjöarna i Tyresta och deras referenser (okalkade och kalkade). Datamaterialet har även kompletterats med sedimentprofiler i Långsjön och Trehörningen som inte provtogs i samband med de övriga IKEU-sjöarna 1998-99.

Bakgrund

I ett sjösystem i Tyresta Nationalpark, pågår sedan 1991 studier av kemiska och biologiska effekter efter avslutade kalkningar. Sjöarna i systemet är små skogssjöar med avrinningsområden dominerade av svårvittrad gneis-granit och är känsliga för försurning (Tabell 1). Stensjön, Långsjön och Trehörningen började kalkas 1978 medan Årsjön aldrig har kalkats. Sjöarna har till största del kalkats direkt i sjön men även våtmarker har kalkats (till och med 1991). 1991 och 1995 avslutades kalkningarna i Trehörningen respektive Långsjön för att studera eventuella återförsurningseffekter. Stensjön kalkas fortfarande, sedan 2003 årligen.



1999 härjades Tyresta Nationalpark av en skogsbrand som resulterade i 450 hektar bränd skog. Stensjön var den sjö som påverkades mest, ca 40 % av avrinningsområdet brann. Motsvarande siffra för Långsjön var ca 15 % medan Trehörningens och Årsjöns avrinningsområden inte drabbades alls av branden (Eriksson et.al 2006).

Tabell 1. Sjöfakta

Sjö	Trehörningen	Långsjön	Årsjön	Stensjön
Sjö area (km ²)	0,03	0,10	0,16	0,391
Max-djup (m)	4,4	7,7	8,4	20,6
Medel-djup (m)	2,5	3,8	3,7	9,1
omsättnings tid (År)	0,4	0,9	1,4	2,0
Avrinningsområdets area (km ²)	0,6	1,8	1,0	7,8

Kemi och metaller i vatten

Metoder

Provtagningsfrekvens och analyser

Vattnet i Tyrestasjöarna har undersökts sedan 1972 och kemi och metaller har analyserats på olika djup med varierande frekvens under perioden. I denna rapport utvärderas analyser från 1984-2007. Provtagningsfrekvensen i sjöarna har varierat under perioden och dessutom har analyserna i bottenvatten periodvis uteslutits eller varit få. Detta beror på att sjöarna flyttats mellan olika projekt och att alla analyser inte alltid varit högprioriterade, eller har begränsats av ekonomiska skäl. Detta innebär att i kalkavslutssjöarna Trehörningen och Långsjön saknas analyser av bottenvattnet för perioden 1985-1992 respektive 1991-1997, dessutom saknas metaller helt i Långsjön 1995-1997. Däremot finns bra frekvens och både yt- och bottenvatten analyserat i bägge sjöarna från 1998 och framåt. I den okalkade referenssjön Årsjön saknas bottenprover för perioden 1992-1997, men i övrigt är både analyser och djup väl representerade. Stensjön är väl representerad vad gäller kemi för hela perioden men saknar metallanalyser i bottenvattnet 1989-2006. Före denna period och för 2007 finns dock analyser av metaller i bottenvattnet.

Analyserna är genomförda av ITM och IMA enligt respektive institutions ackreditering (<http://info1.ma.slu.se/IKEU/IKEUpresent/Metoder.html>).

Databearbetning och statistiska metoder

För att undersöka om det fanns signifikanta trender under perioden analyserades vattenkemivariabler och metallhalter statistiskt med Seasonal Kendall Theils slope (Helsel och Hirsch, 1992, Loftis et al., 1991). För att kunna använda Seasonal Kendall behöver varje år delas in i säsonger. Då antalet säsonger ska vara konstant över den analyserade tidsperioden användes här det lägsta antalet provtagningar per år under den analyserade perioden för att definiera antalet säsonger, vilket resulterade i 4 säsonger per år med en provtagning varje säsong. Materialet delades in i säsonger enligt följande definitioner;

- vinter: skiktat yta-botten med kallare temperatur i ytan
- vår: omblandat med mindre än 5 graders temperaturskillnad mellan yta och botten
- sommar: augusti eller i vissa fall juli
- höst: omblandat ca 10 grader i både yt- och bottenvatten

Kemivariabler och metallhalter analyserades sedan indelat i ytvatten (0-1 m) och bottenvatten (ca 1m över botten) och olika perioder. I de kalkavslutade sjöarna användes två perioder; kalkad period (från 1984 pga ojämna kalkningar de första åren, till sista kalkningen) och perioden efter sista kalkningen (1992-2007 för Trehörningen, 1996-2007 för Långsjön). Eventuella trender i den okalkade Årsjön och Stensjön, som fortfarande kalkas, analyserades

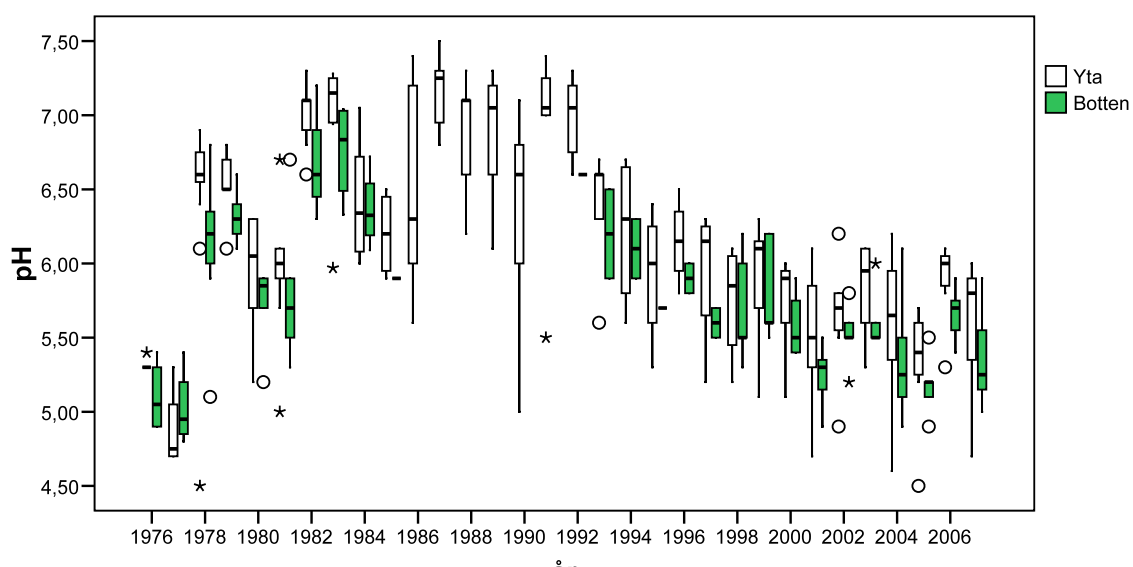
statistiskt för samma tidsperioder som efter sista kalkningen i både Trehörningen och Långsjön som jämförelse. Här redovisas bara resultaten från 1992-2007 eftersom 1996-2007 gav samma resultat. För bottenproverna i Trehörningen och Långsjön under den kalkade perioden utfördes inte några trendanalyser eftersom det fanns för få mätdata. Eftersom lutningarna beräknas på årsbasis får lutningarna som beräknas med Theils slope enheten ”koncentrationsenhet per år”, dvs. för en metall som har enheten ” $\mu\text{g l}^{-1}$ ” kommer Theils slope att ange förändringen i ” $\mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$ ”.

För att studera eventuella skillnader mellan yt- och bottenvatten valdes perioder med analysvärden från både yta och botten ut med kriteriet minst 4 provtagningar på ett år där båda djupen finns representerade. Sedan beräknades differensen mellan koncentrationen i ytan och koncentrationen i botten ($\text{konc}_{\text{yta}} - \text{konc}_{\text{botten}}$). Kriterierna resulterade i att differenser kunde beräknas för perioden 1998-2007, med undantag för Stensjön där metaller i bottenvattnet endast analyserats 2007.

Resultat

Trehörningen

Efter första kalkningen, 1978 ökar pH radikalt i Trehörningen med upp till 2 pH-enheter, från en årsmedian före kalkning runt 5,0 till 6,0-7,2 under den kalkade perioden (Figur 1). Både pH och alkalinitet (Figur 1 och 2) har visat stora variationer under den kalkade perioden vilket troligen beror på kalkningsfrekvensen (5 år) och de höga doser som därmed behövdes.



Figur 1. pH i Trehörningen. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år. Kalkad period 1978-1991.

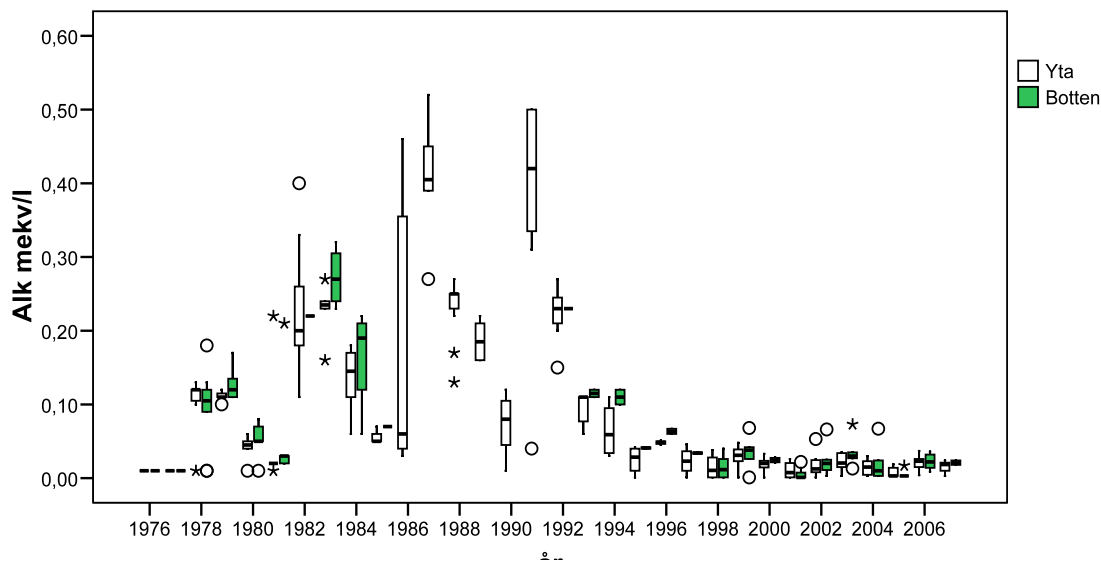
Enligt trendanalyserna (Tabell 3) finns det inte några signifikanta trender under den kalkade perioden för vare sig vattenkemien eller metallerna.

Efter den sista kalkningen (1991) minskade pH och alkalinitet successivt för att ca 2000 lägga sig på en relativt konstant nivå med årsmedian för pH 5,5-6,0 (Figur 1).

Trendanalyserna (Tabell 3) visar att det i ytvattnet finns signifikant minskande trender för pH, konduktivitet, alkalinitet och ANC, Ca+Mg (icke marint) och SO_4 (icke marint), medan det för

färg, turbiditet och TOC finns signifikant ökande trender efter den sista kalkningen. I bottenvattnet finns samma signifikanta trender.

För metallerna i ytvattnet finns ökande trender efter den sista kalkningen för Fe, Pb, Al och Ali, I bottenvattnet finns samma signifikanta trender men på en lägre nivå (95 % nivån istället för 99 % nivån).



Figur 2. Alkalinitet i Trehörningen. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år. Kalkad period 1978-1991

Den toxiska fraktionen av Al, Ali, visar en signifikant ökande trend efter de avslutande kalkningarna och efter 1994 når Ali-halterna höga nivåer, (>50 $\mu\text{g/l}$) som kan vara toxiska för biota, minst en gång per år med ett fåtal undantag (1996-97). Haltnivåerna för metaller för kalkavslutsperioden i Trehörningen är för de flesta metaller högre relativt de övriga sjöarna (Tabell 2) men Cu, Zn, Cd och Pb når inte över "låga halter" enligt svenska bedömningsgrunder, med undantag för Pb i bottenvattnet som vid ett fåtal tillfällen når "måttligt höga" halter (NV rapport 4913) under perioden.

Tabell 2. Haltnivåer av metaller i ytvatten (0-1 m) i sjöarna 1992-2007.

Sjö		Mn $\mu\text{g/l}$	Fe $\mu\text{g/l}$	Cu $\mu\text{g/l}$	Zn $\mu\text{g/l}$	Cd $\mu\text{g/l}$	Pb $\mu\text{g/l}$	Al $\mu\text{g/l}$	Ali $\mu\text{g/l}$
Trehörningen	Minimum	1,96	62,00	0,06	2,6	0,010	0,09	130	3
	Maximum	146,00	1470,00	1,38	19,2	0,117	1,27	620	163
	medel	56,66	649,03	0,45	12,2	0,056	0,74	389	54
	Std. Avvikelse	23,54	324,82	0,18	2,9	0,020	0,27	107	41
Långsjön	Minimum	1,84	62,00	0,09	1,5	0,006	0,06	35	3
	Maximum	88,20	573,00	2,14	14,2	0,086	0,89	510	136
	medel	31,92	232,30	0,48	7,0	0,029	0,26	180	12
	Std. Avvikelse	18,82	131,48	0,23	2,7	0,016	0,15	87	19
Stensjön	Minimum	0,63	5,00	0,10	0,5	0,003	0,02	19	2
	Maximum	278,00	622,00	1,61	21,1	0,146	1,65	340	33
	medel	20,67	105,89	0,40	4,1	0,022	0,16	87	4
	Std. Avvikelse	36,21	86,67	0,16	3,6	0,021	0,22	47	5
Årsjön	Minimum	0,10	64,00	0,05	3,8	0,009	0,19	66	5
	Maximum	91,10	489,00	2,00	18,0	0,107	4,32	250	114
	medel	36,00	198,93	0,38	7,9	0,037	0,43	141	33
	Std. Avvikelse	14,60	78,48	0,31	2,6	0,016	0,46	39	22

Tabell 3. Årliga förändringar i vattenkemi och metallkoncentrationer (Seasonal Kendall, Theils slopes.)

Sjö	Tidsperiod	Turbiditet.	pH (pH år ⁻¹)	Konduktivitet.	Färg (mgPt år ⁻¹)	Absorbans. (abs*10 ⁻³ år ⁻¹)	Alkalinitet/ aciditet. (μ ekv l ⁻¹ år ⁻¹)	ANC (μ ekv l ⁻¹ år ⁻¹)	Ca+Mg im (μ ekv l ⁻¹ år ⁻¹)	SO ₄ im (μ ekv l ⁻¹ år ⁻¹)	TOC (mg l ⁻¹ år ⁻¹)
Långsjön yta	1984-1995	-0,02	0,00	-0,04	1,7		0,50	2,7	-8.3	-9.5**	0,27
	1996-2007	0,05*	-0,10**	-0,27**	2,0*		-20**	-26,1**	-30**	-5.3*	0,17
Långsjön botten	1996-2007	0,06*	-0,06**	-0,24**	4,5*		-15**	-18,0**	-24**	-6.9**	0,03
Trehörningen yta	1984-1991	-0,02	0,00	0,23	-0,5		-0,8	2,0	5.3	-0.37	0,07
	1992-2007	0,06**	-0,06**	-0,09**	3,6**		-3,0**	-7,0**	-11.2**	-4.3**	0,25**
Trehörningen botten	1992-2007	0,07**	-0,07**	-0,10**	4,3**		-6,6**	-7,1**	-11.3**	-4.4*	0,20*
Stensjön yta	1992-2007	it	-0,01	-0,11**		-0,8	-5,9	-6,6*	-9.8**	-3.0*	-0,07
Stensjön botten	1992-2007		-0,01	-0,09*		-1,3					-0,09*
Årsjön yta	1992-2007	0,01*	0,03**	-0,04**	0,7		0,3	2,1**	-1.4**	-3.3**	0,13*
Årsjön botten	1992-2007	0,01*	0,00	-0,03**	1,3*		0,0	0,5	-1.8*	-2.9**	0,10

*Trenden är signifikant på 95-% nivån (p<0.05); **trenden är signifikant på 99-% nivån (p<0.01)

im: icke marint

it: icke testat, dvs. för lite data för testet

tomma: variabeln inte analyserad

Tabell 3. Forts.

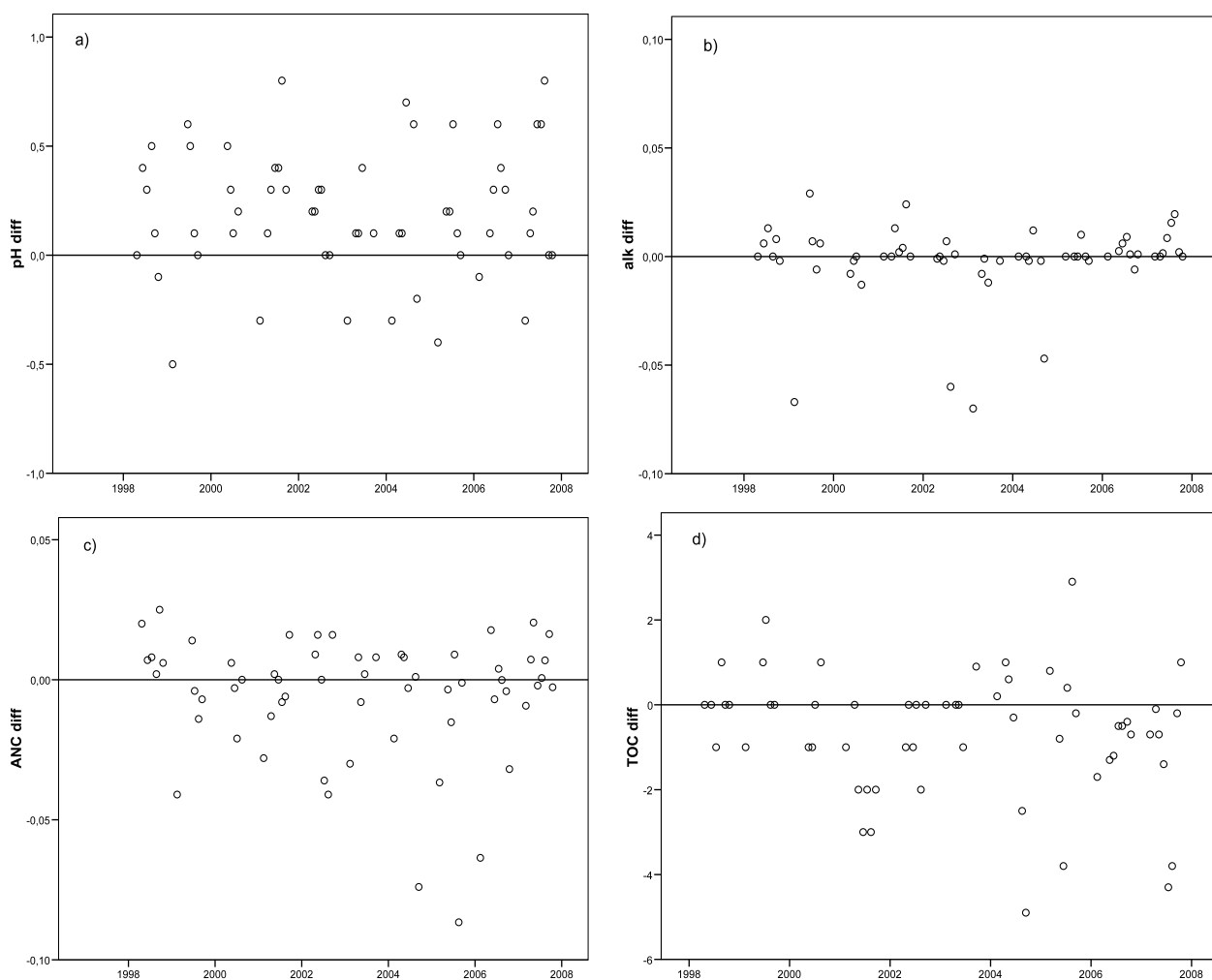
Sjö	Tidsperiod	Mn ($\mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Cu ($\text{ng l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Cd ($\text{ng l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Pb ($\text{ng l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$)	Ali ($\mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$)
Långsjön yta	1984-1995	-0,80	-0,88	-8	-0,42	-1,1	-38,3*	-0,55	2,33
	1996-2007	0,85	21,2*	13	0,24	1,3	19,7*	9,38	1,42*
Långsjön botten	1998-2007	-12,81	15,9	-7	-0,28	-0,9	14,2	it	1,65
Trehörningen yta	1984-1991	-3,60	-27,6	-4	-0,28	-2,9	-44,2	-21,3	it
	1992-2007	1,62	55,0**	0	-0,10	1,6	50,0**	19,9**	4,70**
Trehörningen botten	1992-2007	0,87	43,5*	-8	-0,06	1,5	38,3*	20,3*	5,03*
Stensjön yta	1992-2007	0,03	-0,22	3	-0,16	-0,1	0	-1,75	0
Stensjön botten	1992-2007								
Årsjön yta	1992-2007	-1,02	3,43	0	-0,33**	-0,8	-2,6	-1,00	-1,29*
Årsjön botten	1992-2007	-2,39**	-4,88	-37	-0,45**	-2,5**	-44,3**	-0,13	-0,66

**Trenden är signifikant på 95-% nivån ($p < 0.05$); **trenden är signifikant på 99-%nivån ($p < 0.01$)

it: icke testat, dvs. för lite data för testet

tomma: variabeln inte analyserad

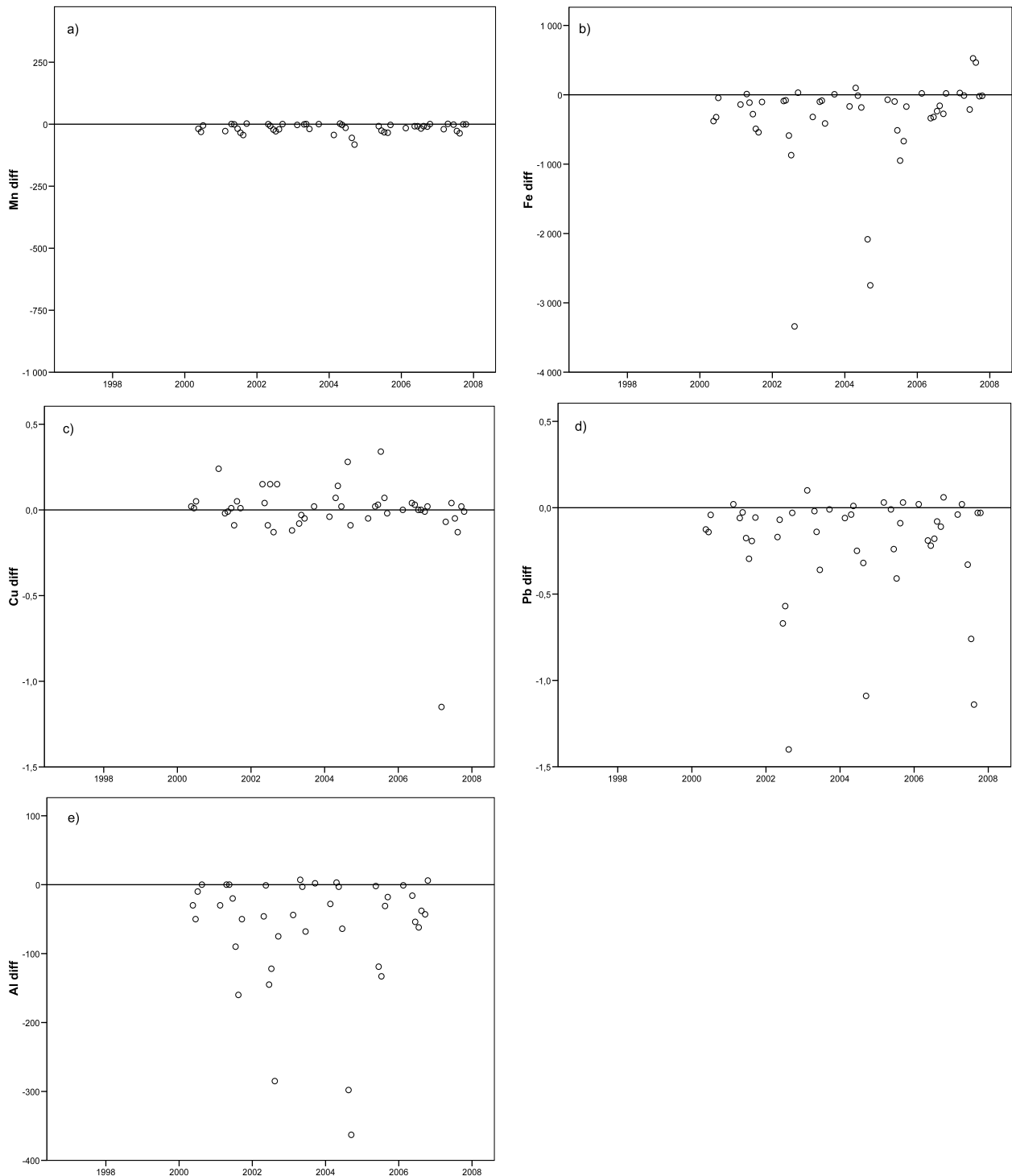
Vid en jämförelse av haltnivåerna i yt- respektive bottenvattnet för pH är pH-värdet (årsmedian) i ytvattnet alltid högre än i bottenvattnet vilket gäller för hela perioden (1984-2007). För alkalinitet och TOC däremot varierar nivåerna (årsmedian) i yt- respektive bottenvattnet men majoriteten av åren ligger årsmedian i ytvattnet högre än i bottenvattnet. När det gäller metallerna finns det väldigt få analyser av bottenvattnet från den kalkade perioden, vilket gör att jämförelser mellan yt- och bottenvatten inte kan göras för den perioden. Däremot är koncentrationerna (årsmedian) av Mn, Fe och Pb i ytvattnet alltid lägre än i bottenvattnet efter de avslutade kalkningarna. Årsmedian för Al ligger alltid lägre i ytvattnet än i bottenvattnet med ett undantag och Al-nivåerna är efter 2001 alltid lägre i ytvattnet än i bottenvattnet.



Figur 3. Differenser, $(\text{konc}_{\text{yta}} - \text{konc}_{\text{botten}})$ vid samma provtagningsstillfälle i Trehörningen. a: pH, b: alkalinitet (mekv/l), c: ANC (mekv/l) d: TOC (mg/l)

Differenserna (Figur 3), som jämför de faktiska värden i yta och bottenvattnet vid samma tillfälle utvärderades också. För pH är majoriteten av differenserna positiva dvs. pH-värdet är oftast högre i ytvattnet jämfört med bottenvattnet. Alkaliniteten ser annorlunda ut med en majoritet av differenserna på noll och en relativt jämn fördelning av resten. Differenserna för ANC liknar delvis alkaliniteten men här har vi en större andel negativa differenser. För TOC finns inte någon tydlig skillnad mellan halterna i yt- och bottenvattnet, ca 50 % av differenserna är högre i ytan och 50 % i botten. Jämför man detta med metallerna kan man se att koncentrationen av Fe, Mn, Pb och Al (Figur 4) oftast är lägre i yt-vattnet jämfört med bottenvattnet vilket troligen kan förklaras med att

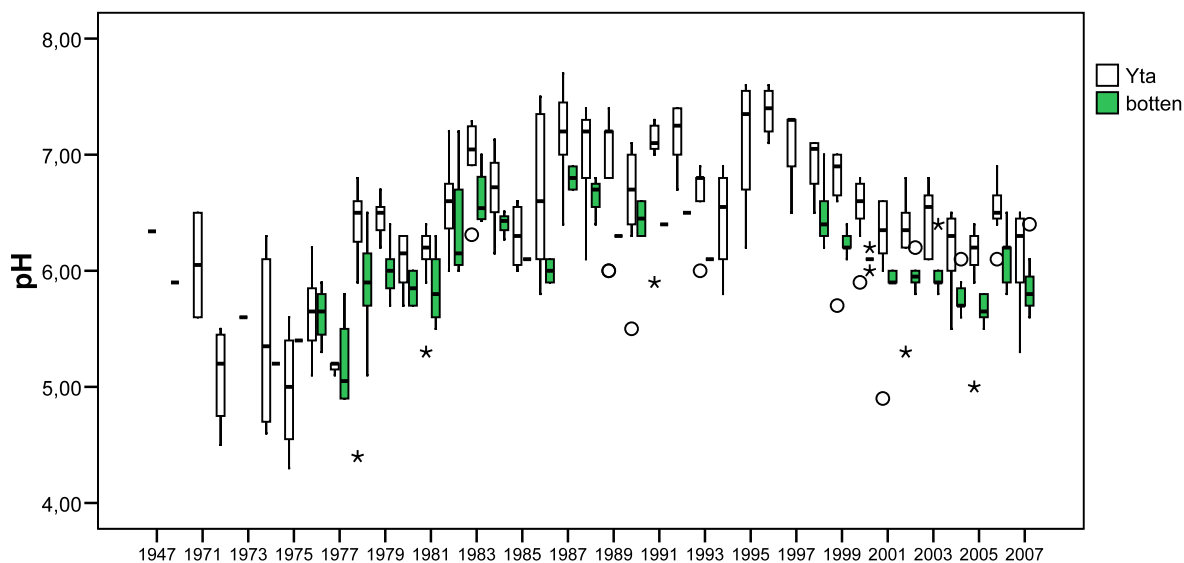
deras löslighet åtminstone delvis styrs av pH och för vissa metaller spelar även redox förhållanden in. Differenserna för Cu däremot liknar mönstret för TOC vilket är naturligt eftersom koppars löslighet ofta är beroende av mängden organiskt material.



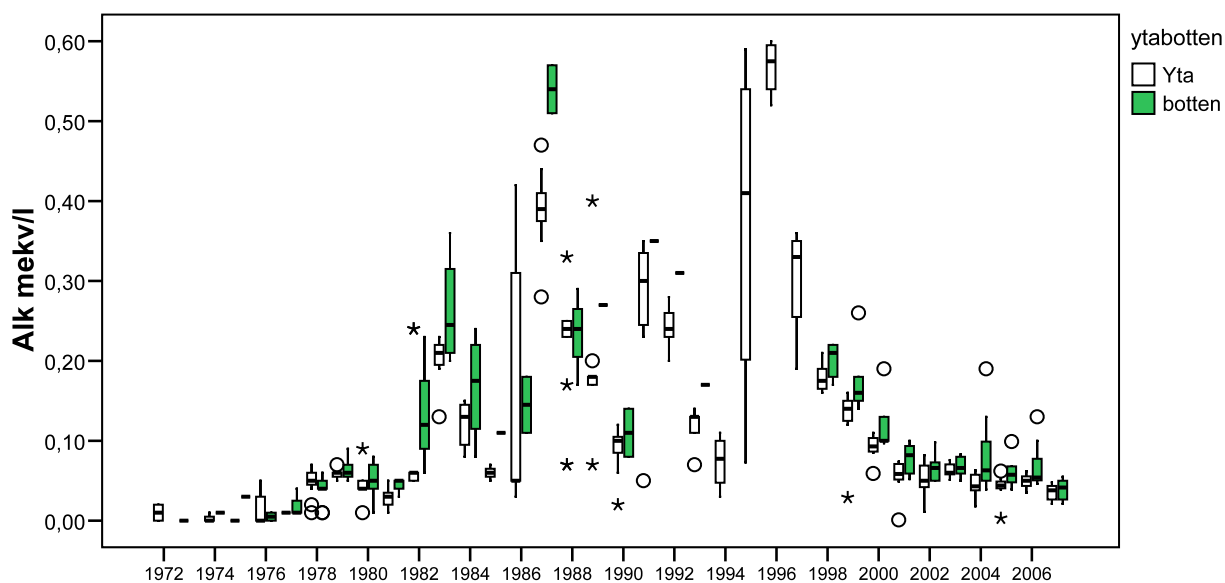
Figur 4. Differenser, ($\text{konc}_{\text{yta}} - \text{konc}_{\text{botten}}$) vid samma provtagningstillfälle i Trehörningen. a: Mn $\mu\text{g/l}$, b: Fe $\mu\text{g/l}$, c: Cu $\mu\text{g/l}$, d: Pb $\mu\text{g/l}$, e: Al $\mu\text{g/l}$

Långsjön

Sjön kalkades första gången 1978 men den första kalkningen resulterade bara i en marginell pH-ökning och först efter ett par års kalkning nåddes årliga min-pH-värden över 6,0 (Figur 5). På samma sätt som för Trehörningen ökade årsmedianen av pH radikalt, från ca 5,6 före kalkningarna till 6,2-7,4 under den kalkade perioden. Även här visar pH och alkalinitet stora variationer under den kalkade perioden beroende på kalkningsfrekvensen (5 år) och de höga doser som därmed behövdes.



Figur 5. pH i Långsjön. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år. Kalkad period 1978-1995.



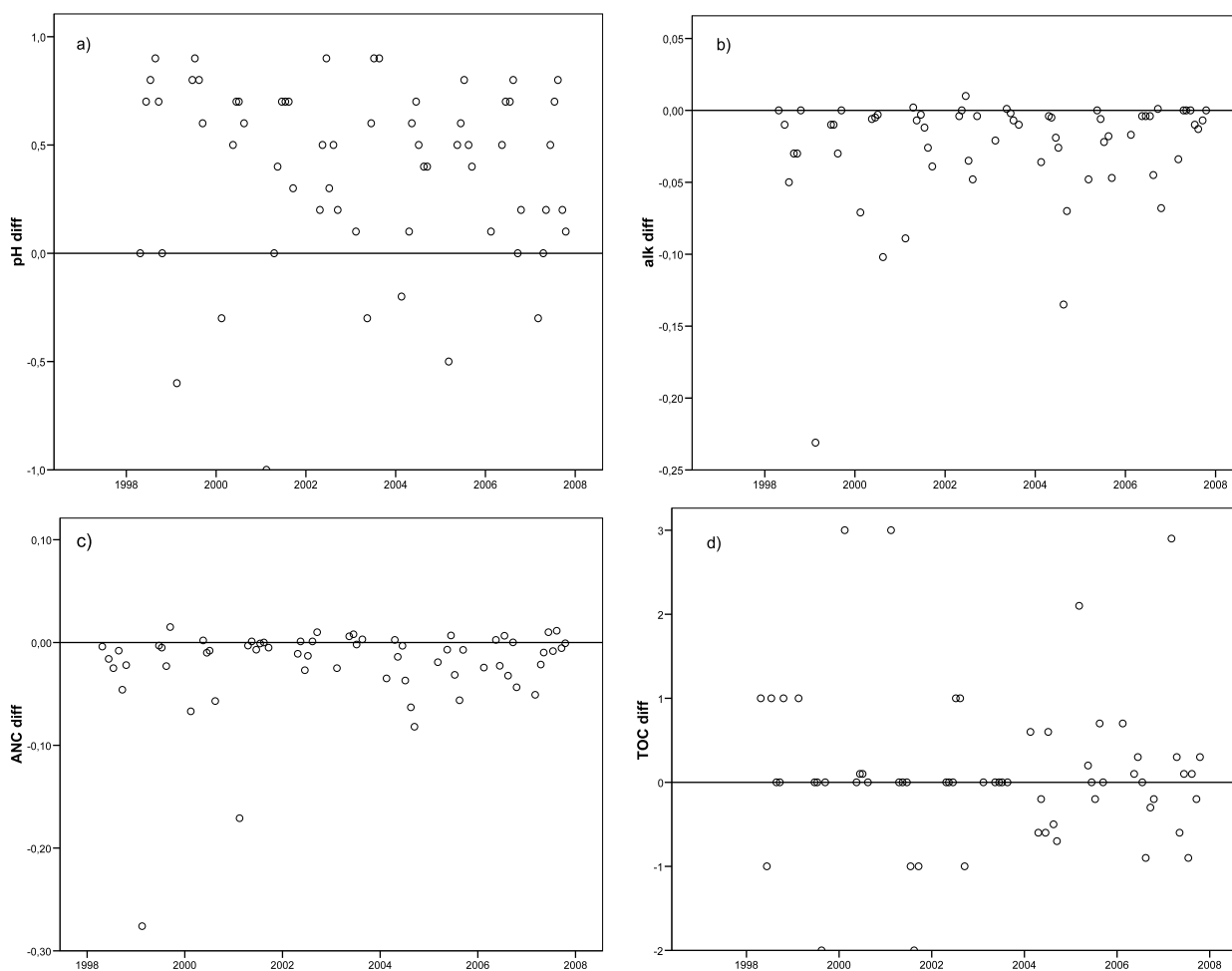
Figur 6. Alkalinitet i Långsjön. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år. Kalkad period 1978-1995.

Enligt trendanalyserna (Tabell 3) finns inga signifikanta trender under den kalkade perioden förutom för Pb som visar en signifikant minskande trend.

Efter den sista kalkningen 1995 minskar pH och alkalinitet gradvis för att efter 2001 lägga sig på en relativt konstant nivå (årsmedian pH 6,2-6,5) (Figur 5 och 6).

Trendanalyserna för perioden efter avslutad kalkning visar samma mönster som för Trehörningen i ytvattnet med signifikanta minskande trender för pH, konduktivitet, alkalinitet, ANC, Ca+Mg (icke marint) och SO₄ (icke marint). Lutningarna för alkalinitet, konduktivitet och ANC är dock betydligt större i Långsjön än i Trehörningen medan pH-förändringen är i samma storleksordning. Även här kan man se en signifikant ökande trend för Färg men på en lägre nivå (95 %) jämfört med Trehörningen medan det däremot inte finns någon signifikant trend för TOC. Samma trender som finns i ytvattnet återfinns även i bottenvattnet.

För metallerna i Långsjön finns det signifikant ökande trender i ytvattnet för Fe, Pb och Al_i (Tabell 3) efter de avslutande kalkningarna. Däremot finns inte några signifikanta trender för metallerna i bottenvattnet. Haltnivåer under perioden 1992-2007 (Tabell 2) ligger generellt sett lägre än Trehörningen både vad gäller medel och maximum och Cu, Zn, Cd och Pb når inte över ”låga halter” enligt svenska bedömningsgrunder, med undantag för Pb i bottenvattnet som vid ett tillfälle når ”måttligt höga” halter (NV rapport 4913) under perioden.



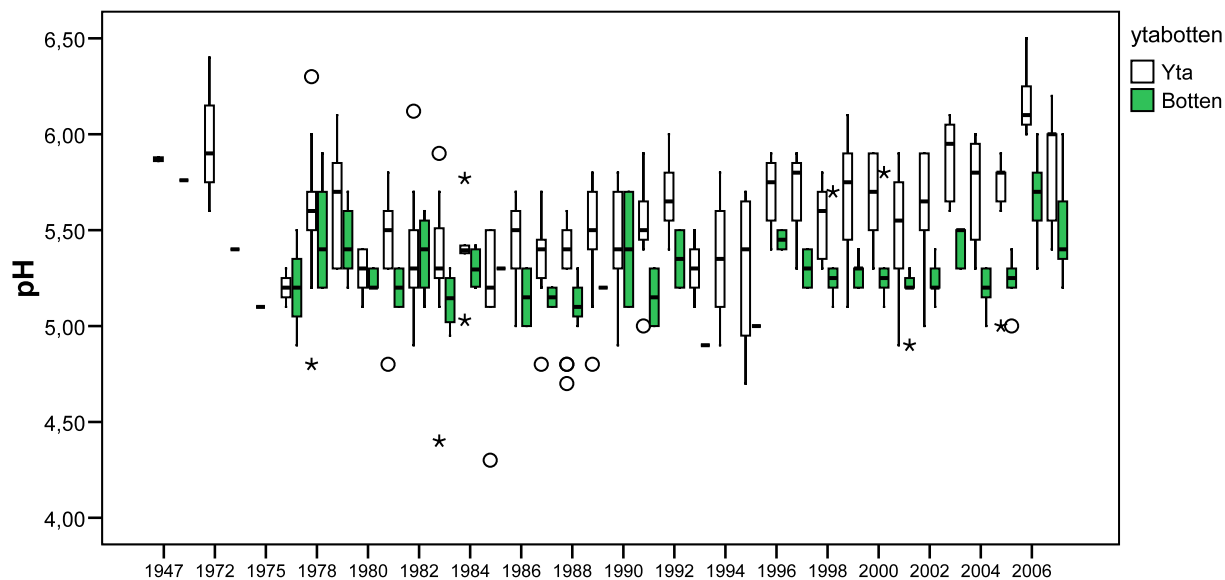
Figur 7. Differenser, dvs. halten i ytvattnet – halten i bottenvattnet vid samma provtagningstillfälle i Långsjön. a: pH, b: alkalinitet (mekv/l) c: ANC (mekv/l) d: TOC (mg/l)

Om man även jämför halt nivåerna i yt- respektive bottenvattnet för hela perioden från det att kalkningarna började tills idag ligger årsmedian av pH i ytvattnet alltid högre än i bottenvattnet. För alkaliniteten är det omvänt med lägre halter i ytvattnet jämfört med bottenvattnet medan det för TOC varierar år från år men en relativt jämn fördelning av positiva och negativa differenser. När det gäller metallerna ligger årsmediankoncentrationerna av Fe, Mn, Zn, Pb, Cd och Al alltid lägre i ytvattnet jämfört med bottenvattnet efter att kalkningarna avslutats och detsamma gäller för Al_i med ett undantag. Koppar däremot beter sig annorlunda med en relativt jämn fördelning mellan viket som är högst, yt- eller bottenvattnet, på samma sätt som TOC. För metallerna går det inte att jämföra halterna under den kalkade perioden eftersom det finns så få analyser av bottenvattnet under den perioden.

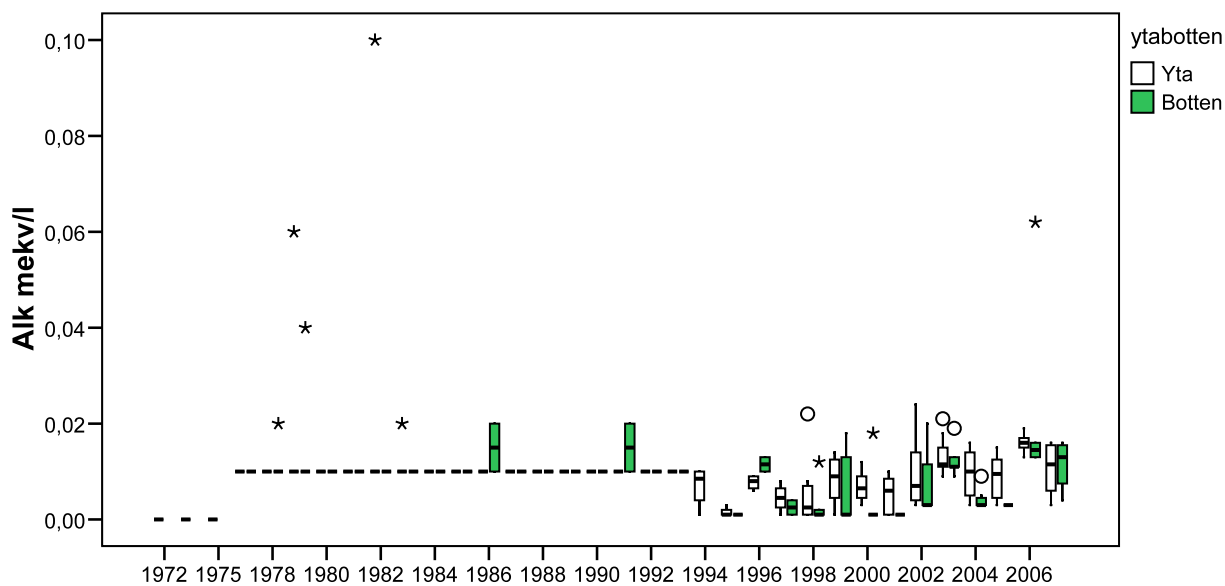
När man tittar på differenserna (1998-2007), dvs. $\text{konc}_{\text{yta}} - \text{konc}_{\text{botten}}$ vid samma provtagningstillfälle (Figur. 7), kan man se att för pH är en stor majoritet positiv. För alkaliniteten och ANC är i stort sett alla differenser negativa, dvs. halterna i ytvattnet är lägre än i bottenvattnet medan TOC visar en relativt jämn fördelning av positiva och negativa differenser. När det gäller metallerna är differenserna för Fe, Mn och Al i stort sett alltid negativa, på samma sätt som i Trehörningen. För Mn och Fe är fler differenser negativa jämfört med hur många pH differenser som är positiva. Cu beter sig, liksom i Trehörningen, på ett liknande sätt som TOC.

Årsjön

Årsjön har aldrig kalkats och är därför utmärkt som jämförelseobjekt. Under hela mätperioden (1978-2007) kan man se en viss återhämtning från försurningen. Årsmedian av pH ökar från ca 5,5 på 1970 och 80 talet till ca 6,0 idag och alkaliniteten ökar (Figur. 8 och 9). Sulfathalterna minskar även under perioden (Sundbom et al. 2007).



Figur 8. pH i Årsjön. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år.



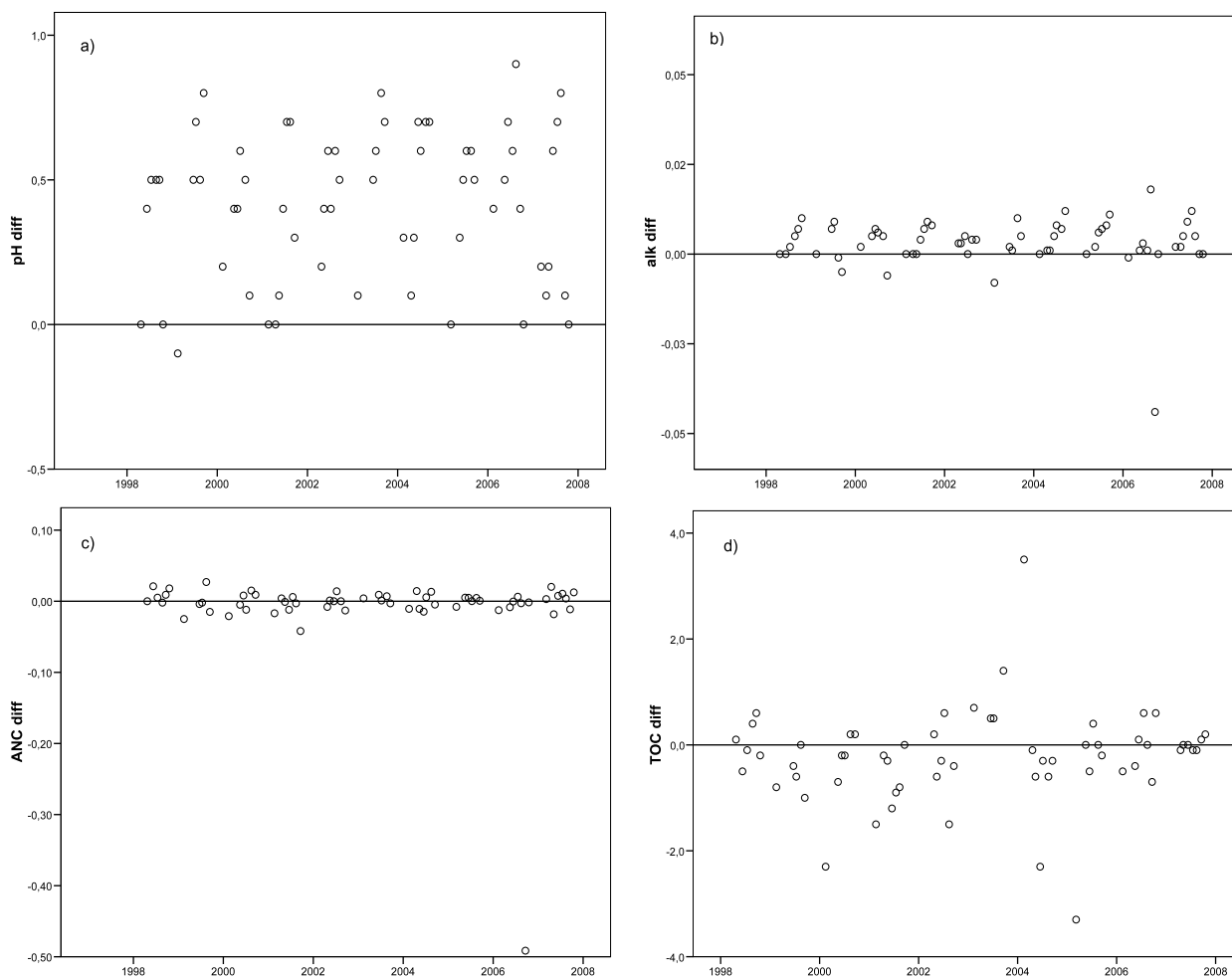
Figur 9. Alkalinitet i Årsjön. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år.

Haltnivåerna för metallerna (Tabell 2) i Årsjön 1992-2007 ligger generellt högre än i Stensjön under samma period. Om man jämför haltnivåerna i Årsjön med Trehörningen och Långsjön ligger haltnivåerna (både medel och maximum) för Mn, Zn, Cd, Pb och Al i Årsjön högre än Långsjön, men lägre än Trehörningen. För Fe, Cu och Al däremot ligger haltnivåerna i Årsjön lägre än för både Trehörningen och Långsjön. Halterna av Zn, Cd och Pb når inte över "låga halter" enligt svenska bedömningsgrunder, (NV rapport 4913) och Cu ligger på "mycket låga halter" under hela den studerade perioden.

Trendanalyserna för Årsjön (Tabell 3, 1992-2007 för att kunna jämföras med de kalkavslutade sjöarna) visar signifikant positiva trender för turbiditet, pH, ANC och TOC i ytvattnet, medan konduktiviteten, Ca+Mg (icke marint) och SO₄ (icke marint), visar en signifikant negativ trend (Tabell 3). I bottenvattnet finns liknande trender för konduktiviteten, Ca+Mg (icke marint) och SO₄ (icke marint). För metallerna finns signifikant minskande trender i ytvattnet för Zn och Al. I bottenvattnet finns signifikant minskande trender för Mn, Zn, Cd och Pb, men däremot inte för Al.

Tittar man på skillnader i haltnivåerna (årsmedian) mellan yt- och bottenvattnet i Årsjön är årsmedian av pH högre i ytvattnet än i bottenvattnet (1983-2007). För alkaliniteten syns ingen skillnad men det beror på att alkaliniteten under en lång period varit mycket låg och dessutom har detektionsgränserna ändrats under perioden vilket gör att det är svårt att göra en jämförelse. För TOC kan man inte se några mönster, den högsta koncentrationen uppmäts ibland i ytvattnet och ibland i bottenvattnet. Fe, Zn, Cd, Al och Ali har även här alltid lägre halter (årsmedian) i ytvattnet jämfört med bottenvattnet medan Cu visar ett mönster som liknar TOC. För Mn ligger de flesta årsmediankoncentrationerna lägre i ytvattnet än i bottenvattnet med vissa undantag.

Differenserna (de faktiska värdena i yta och bottenvattnet vid samma tillfälle) i Årsjön (Figur 10) visar att den absolut största andelen av pH-värdena och alkaliniteten har positiva differenser, dvs. högre i ytvattnet än i bottenvattnet till skillnad från TOC som visar en relativt jämn fördelning av negativa och positiva differenser. Även för ANC ser vi en relativt jämn fördelning av differenser runt noll. För metallerna kan man se att Mn, Fe, Zn, Cd och Al visar klart dominerande mängd negativa differenser, dvs. lägre halter i ytvattnet, medan Cu återigen liknar TOC.

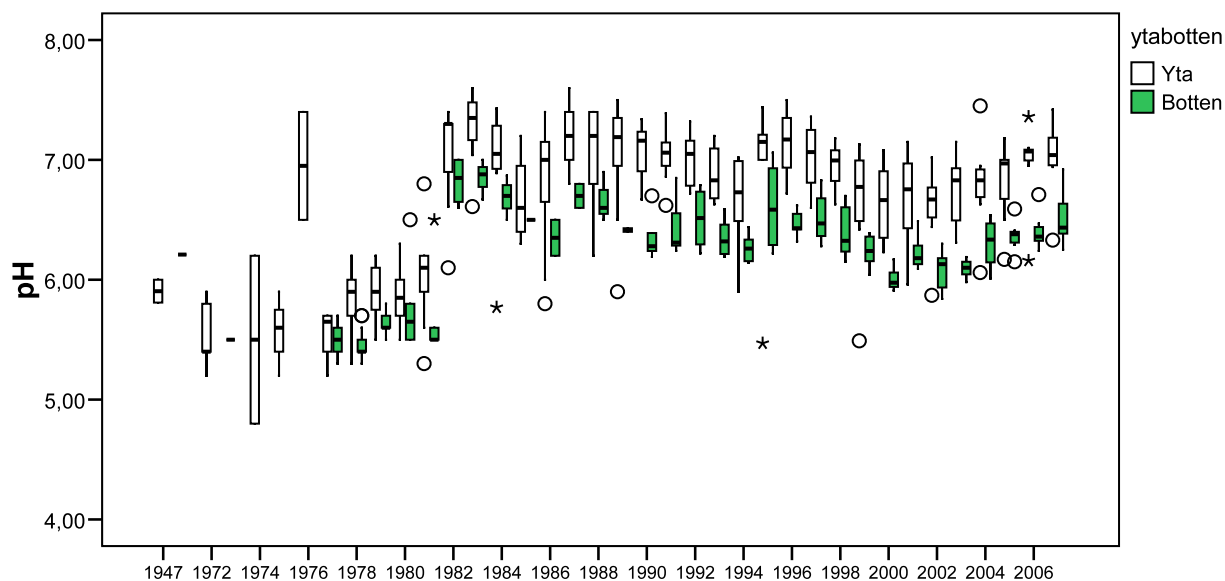


Figur 10. Differenser, dvs. halten i ytvattnet – halten i bottenvattnet vid samma provtagningstillfälle i Årsjön. a: pH, b: alkalinitet (mekv/l), c: ANC (mekv/l) d: TOC (mg/l)

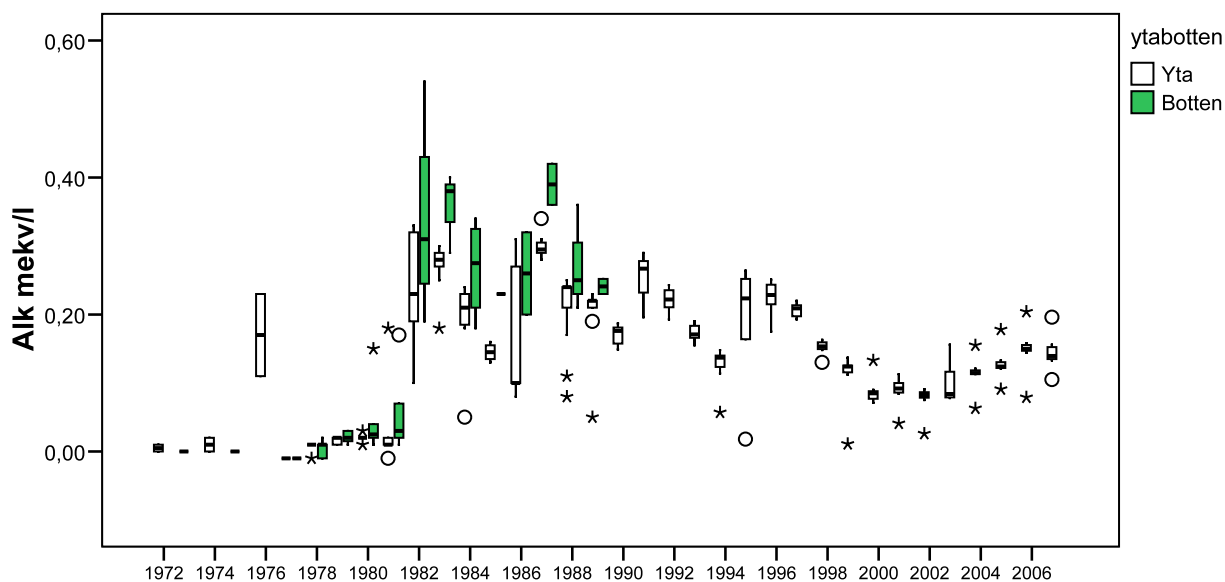
Stensjön

Stensjön började kalkas 1981 direkt i sjön men fick mindre kalkdoser indirekt från Långsjön via Mörtsjön och Löpanträsk i samband med de första kalkningarna i området. Mellan 1982-2001 kalkades sjön med 4-6 års intervaller, efter 2003 har sjön kalkats årligen. I och med kalkningarna höjdes pH från ca 5,5 till 6,6-7,2. i ytvattnet. Under slutet på 1980-talet och under 90-talet var årsmedian av pH ofta över 7,0 men det har sjunkit till strax under 7,0 efter 2000 i och med att kalkningsfrekvensen ökat och doserna minskats.

Haltnivåerna (medel) för metallerna (Tabell 2) i Stensjön 1992-2007 ligger generellt lägre än de andra sjöarna under samma period, med undantag för Cu som ligger något högre än Årsjön. Däremot ligger maxnivåerna av Mn, Zn och Cd högst i Stensjön. När det gäller Zn är det ett resultat av branden 1999. Halterna av Cu och Cd når inte över ”låga halter” enligt svenska bedömningsgrunder, (NV rapport 4913) under perioden. Zn och Pb, når inte över ”mycket låga halter”, utom ett tillfälle för Zn strax efter branden 1999 då ”låga halter” nås. Branden i Tyresta (1999) påverkade Stensjön mest av sjöarna i Tyresta. Brandens effekter kan ses på bl.a. an- och katjoner och närsalter där t.ex. sulfathalterna ökade till det dubbla våren efter branden. Även Fe, Mn och Cd ökade efter branden. Brandeffekterna avtog gradvis och de flesta halterna var tillbaka på de ursprungliga nivåerna ca 2004 (Eriksson et al 2006).



Figur 11. pH i Stensjön. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år. Kalkningarna startade 1981.



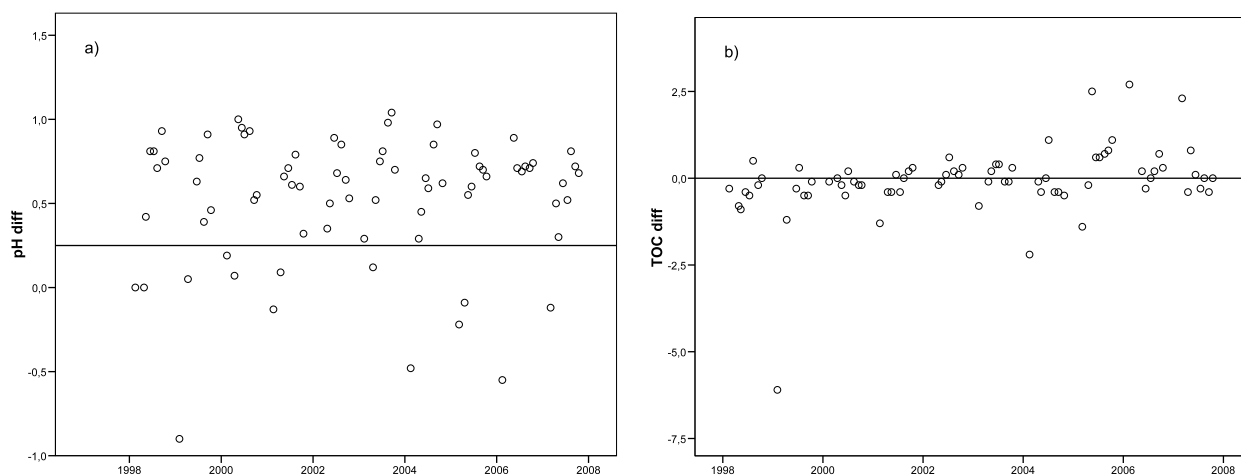
Figur 12. Alkalinitet i Stensjön För. Boxarna representerar 25-75% percentilen med median för varje år. Kalkningarna startade 1981.

Även i Stensjön gjordes trendanalyser (Tabell 3) för perioden 1992-2007 för att kunna jämföra med den kalkavslutade perioden i Trehörningen och Långsjön. Här kan man se en signifikant negativ trend för konduktivitet i både yt- och bottenvattnet och även en signifikant minskande trend för ANC, Ca+Mg (icke marint) och SO₄ (icke marint) i ytvattnet, trots den tillfälliga fördubblingen av sulfatkoncentrationen efter branden 1999. För TOC finns ingen signifikant trend i ytvattnet men en signifikant minskande trend i bottenvattnet. För metallerna finns inga signifikanta trender alls, men det bör påpekas att trendanalyser inte kunde göras i bottenvattnet på grund av brist på data.

I Stensjön kan en jämförelse av haltnivåer mellan yt- och bottenvatten endast göras för ett fåtal variabler, eftersom de flesta variabler inte analyserats i bottenvattnet. För pH ligger även här

årsmedian för ytan alltid är högre än botten medan det för TOC varierar vilket som har högst koncentration, yt- eller bottenvattnet.

De differenser som kan beräknas är också få, pga. att få variabler har analyserats i bottenvattnet. pH visar här samma mönster som de övriga sjöarna med en stor majoritet positiva differenser, dvs. högre halter i ytvattnet jämfört med bottenvattnet medan TOC visar en relativt jämn fördelning av positiva och negativa differenser. För metallerna har vi bara data från 1978-1980 och 2007, men vid en jämförelse av yt- och bottenvatten under 2007 utgör de negativa differenserna en majoritet för Mn, Fe, Zn, Cd och Pb, medan Cu visar en blandning av negativa och positiva differenser. Denna jämförelse baserar sig dock på endast 8 tillfällen under 2007.



Figur 13. Differenser i Stensjön, dvs. halten i ytvattnet – halten i bottenvattnet vid samma provtagningstillfälle för a: pH, b: TOC (mg/l)

Diskussion

Trendanalyserna

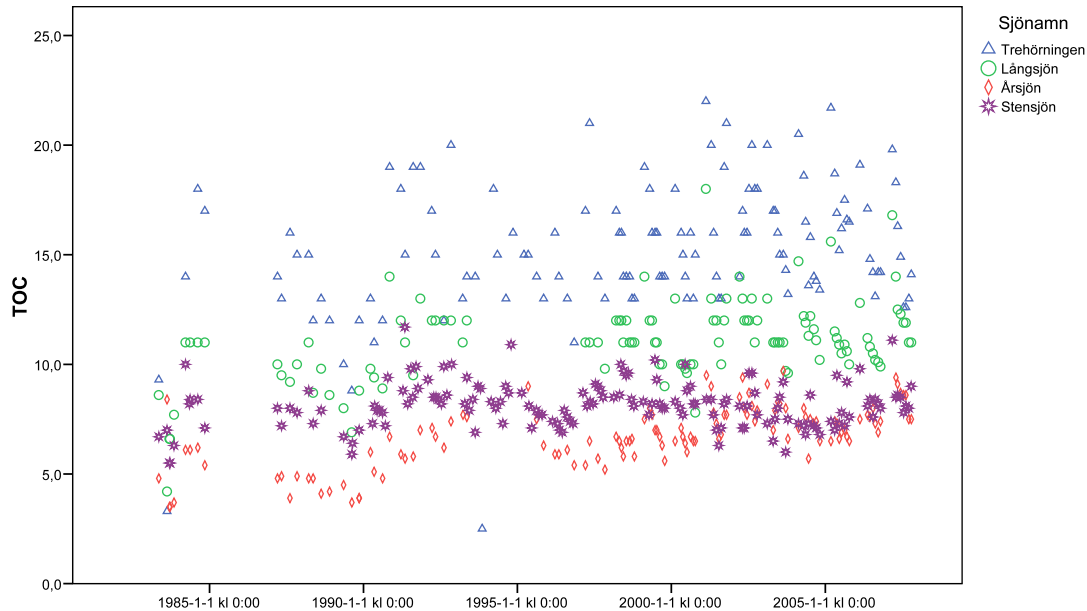
Gemensamt för alla sjöar är en signifikant minskande trend (1992 och framåt) för konduktivitet, Ca+Mg (icke marint) och sulfat (icke marint) som återfinns både i yt- och bottenvattnet. Detta beror troligen på den minskande sulfatdepositionen och en viss återhämtning i sjöarna, samt självklart på de avslutade kalkningarna när det gäller Ca+Mg i Trehörningen och Långsjön. Man kan även se en signifikant positiv trend för pH i Årsjöns ytvatten som visar att pH ökat med i snitt 0,03 enheter per år under perioden 1992-2007.

Den signifikant minskande trenden för ANC och Ca+Mg (icke marint) i Stensjön beror troligen mest på de minskade kalkdoserna under perioden. I Årsjön däremot ser man en signifikant ökande trend för ANC i ytvattnet, vilket styrker att vi har fått en viss återhämtning från försurningen i området.

När det gäller metaller kan vi se signifikant minskande trender för Zn och Al i Årsjöns yta. I bottenvattnet i Årsjön finns signifikant minskande trender för Mn, Zn, Cd och Pb. Detta skulle till viss del kunna vara en effekt av den allmänna återhämtningen i marken i området, med en efterföljande minskad transport av metaller från den omgivande marken till sjön. Troligare är dock att det är en återspeglning av den minskning i deposition av långväga transporterade föroreningar som är tydlig i hela landet. Dessa minskande trender återfinns inte i Stensjön vilket troligen beror på att kalkningarna hållit pH på en högre nivå vilket döljer en eventuell minskning, eftersom högre pH-

värden bör ha lett till att metallerna till stor del fällts ut från vattenmassan under hela den studerade perioden.

För TOC kan man se en signifikant ökande trend i Årsjöns ytvatten, liksom i både yt- och bottenvatten i Trehörningen medan det finns en signifikant minskande trend i Stensjöns bottenvatten (även i ytvattnet men inte signifikant). Det sistnämnda är intressant i ljuset av diskussionen om den "allmänna brunifieringen" av svenska sjöar som setts i flera sammanhang. Orsaken till den ökande humushalten anses idag bero mestadels på klimateffekter där en ökad nederbörd ger en ökad transport av humus till sjöarna (Worrall et al. 2003), men det har även diskuterats att de minskande sulfathalterna ökar mängden humus som transporteras till sjöarna (Monteith et al, 2007). Eftersom sulfatdepositionen troligen inte varierar inom måste skillnaderna mellan sjöarna (Figur 14) ha en annan förklaring. Var i systemet sjöarna ligger men även i viss mån de olika egenskaperna hos sjöarnas avrinningsområden skulle delvis kunna förklara att vi i Stensjön inte ser en ökande trend. Stensjöns avrinningsområde domineras av berg i öppen dag (61%) medan Årsjön har största delen skog (94%) där de tjockare jordlagren kan bidra till en större transport av humusämnen från avrinningsområdet. Även Trehörningen har en dominerande del av sitt avrinningsområde bestående av skog och myr medan Långsjöns avrinningsområde domineras av berg i öppen dag men ligger direkt nedströms Trehörningen (källsjö) och påverkas därför mycket av Trehörningens vatten vilket bidrar till att vi även här kan se en ökande trend för Färg men inte lika stor som i Trehörningen. Men detta förklarar inte en minskande trend i Stensjön vilket tyder på att andra processer påverkar TOC jämfört med de andra sjöarna. En förklaring skulle kunna vara att TOC trenderna påverkats av skogsbranden 1999 eller att kalkningarna påverkar TOC genom att organiskt material faller ut när sjön kalkas.



Figur 14. TOC (mg/l) i alla Tyrestasjöarna

När det gäller de kalkavslutade sjöarna Trehörningen och Långsjön ser vi inte några signifikanta trender under den kalkade perioden med ett undantag; Pb i Långsjön. För Pb i Långsjön finns en signifikant minskande trend 1984-1995 i ytvattnet (trenden är negativ även i bottenvattnet men inte signifikant), vilket troligen är ett resultat av den kraftigt minskade depositionen under perioden (Kindbom, et al., 2001; Rühling and Tyler, 2001; 2004)

Efter den sista kalkningen i Trehörningen och Långsjön visar trendanalyserna att pH, konduktivitet, alkalinitet och ANC minskar i båda sjöarna i både yt- och bottenvattnet. En skillnad däremot är lutningen (dvs. förändringen/år) på trenderna där alkalinitet, ANC och konduktivitet i Långsjön har klart större lutning jämfört med Trehörningen. Detta kan förklaras av att båda sjöarna visar en brant lutning (minskning) de första 6-8 åren efter sista kalkningen och därefter en utplanande trend. Eftersom tidsperioden efter kalkning är längre för Trehörningen (5 år) blir den utplanande delen större och minskar därmed förändringen i snitt sedd över hela perioden.

När det gäller metallerna efter avslutad kalkning kan vi se signifikant ökande trender i ytvattnet för Fe, Pb och Al i både Långsjön och Trehörningen och i Trehörningen även för Al. Vissa av dessa trender återfinns även i bottenvattnet, framför allt i Trehörningen. Skillnaderna mellan sjöarna förklaras delvis av skillnaderna i den pH nivå som sjöarna planar ut på där Trehörningen ligger ca 0.5 pH-enheter lägre jämfört med Långsjön. Det kan förklara varför vi ser en större ökning av Al i Trehörningen jämfört med Långsjön och delvis även den större ökningen av Al och Fe i Trehörningen. Den signifikanta ökande trenden för Al och Fe i Trehörningen är troligen även kopplad till den signifikanta ökningen av TOC, eftersom vi ser en större ökning av Färg i Trehörningen än i Långsjön och även en signifikant ökande trend för TOC. Ökningen av Pb kan förklaras dels av den ökande trenden för TOC, eftersom Pb ofta är associerat till organiskt material, men även av ökningen av Fe som ofta styr specieringen för Pb.

Eftersom lösligheten av både Cd och Zn påverkas av pH, med ökad löslighet vid minskande pH kan man förvänta sig ökande halter av dessa metaller då pH minskar, men trots att pH minskar efter avslutad kalkning syns inga signifikanta trender för Cd och Zn i Långsjön och Trehörningen. Istället minskar Zn något (dock inte signifikant) i bottenvattnet i båda sjöarna och Cd i bottenvattnet Långsjön. Å andra sidan finns en signifikant minskande trend för båda dessa metaller i Årsjöns bottenvatten, trots att pH där inte förändras över tiden. Det senare skulle kunna förklaras av den kraftigt minskade depositionen av luftburna föroreningar under perioden (Kindbom et al., 2001; Rühling and Tyler, 2001; 2004), vilket kan leda till minskande halter i samtliga sjöar. Det är alltså troligt att dessa två olika processer motverkar varandra när det gäller koncentrationerna av Cd och Zn i Långsjön och Trehörningen och det är därmed svårt att utläsa effekten av de minskade pH-värdena. Koncentrationsminskningen av dessa element går dock fortare i Årsjön jämfört med Långsjön och Trehörningen, vilket alltså troligen beror på att de minskade pH-värdena (och ett eventuellt bidrag från sedimenten) motverkar den koncentrationsminskning som kan förväntas utifrån den minskade luftdepositionen. Motsvarande tendenser syns i ytvatten, där trenderna är minskande (dock inte alltid signifikant) i Årsjön och Stensjön medan halterna ökar (ej signifikant) eller minskar långsammare i Långsjön och Trehörningen.

Differenserna

Vi har genom att jämföra haltnivåer (årsmedian) mellan yt- och bottenvatten och även differenser ($\text{konc}_{\text{yta}} - \text{konc}_{\text{botten}}$ vid samma provtagningstillfälle) försökt undersöka och säkerställa skillnaderna som upptäcktes i samband med utredningen om kalkningsavslut då det upptäcktes att pH och ANC varit lägre i hypolimnion än epilimnion i Tyrestasjöarna under undersökningsperioden (U4, Sundbom et. al., 2007).

I alla sjöarna, både de kalkavslutade och referenssjöarna kan vi se tydliga skillnader för pH. Årsmedian för ytvattnet ligger alltid högre än bottenvattnet och majoriteten av differenserna är positiva i samtliga sjöar (Figurer 1a, 2a, 5a, 7a, 8a, 10a, 11a, 13a). Tydligast är skillnaden i Årsjön (Figur 10a) där i stort sett alla differenserna är positiva. Storleken på differenserna varierar mellan 0 och en pH-enhet, utan några direkta skillnader mellan sjöarna på. Förklaringen till pH-skillnaden under större delen av året beror troligen på den biologiska aktiviteten där fotosyntesen i ytvattnet ger en produktion av syre. Detta påverkar kolsyrasystemet och förskjuter jämvikten vilket resulterar

i ett högre pH. Under vintern-våren däremot kan pH i ytvattnet vara lägre än i bottenvattnet vilket orsakas av surt vatten som rinner till från smältande snö och mark i avrinningsområdet.

Differenserna för alkalinitet beter sig olika i olika sjöar. I Årsjön ser vi ett liknade mönster som för pH med övervägande andel positiva differenser, det motsatta i Långsjön, och i Trehörningen en dominerande del av differenserna vid noll och resten ganska jämt fördelade. I Stensjön är det svårt att göra en jämförelse pga. brist på data i bottenvattnet. Skillnaden i alkalinitet mellan Trehörningen och Långsjön kan troligen förklaras av flera saker. En av orsakerna är troligen att alkaliniteten i Trehörningen ofta ligger nära eller på detektionsgränsen vilket gör att en stor andel av differenserna ligger på noll, skulle vi ha haft tillgång till aciditet under hela perioden skulle resultatet troligen blivit annorlunda.

Om man jämför differenserna för ANC mellan sjöarna liknar de varandra mer med en dominans av negativa differenser hos Långsjön och en större andel negativa differenser i Trehörningen jämfört med för alkaliniteterna. En stor andel negativa differenser för ANC (och alkalinitet) kan troligen förklaras av nedbrytningen av organisk kol i bottenvattnet. Vid den biologiska nedbrytningen av organsikt kol bildas koldioxid som avgår eller löses i vattnet och bildar bikarbonat beroende på pH. Vid pH mellan 5,4-7 bildas en ökande andel bikarbonat som påverkar kolsyrasystemet och ger en ökad buffertkapacitet vilket vi kan se i framförallt Långsjön. Vid lägre pH däremot (<5,4) avgår koldioxid utan att bidra till buffertkapaciteten, vilket troligen oftare sker i Trehörningen eftersom pH-nivån där är lägre. Att det i Långsjön ofta är högre alkalinitet i bottenvattnet än i ytan (vilket även gäller ANC), trots lägre pH, kan troligen dessutom förklaras av kvarliggande kalk i sedimenten efter den sista kalkningen (som gjordes med en mycket stor dos) som fortfarande löses ut efter ca 12 år. Övertryck av CO₂ (från cellandning) och jämvikt med CaCO₃ (i sedimentet) leder till minskat pH men ökad alkalinitet. Detta kan även förklara att vi i Trehörningen har en övervägande andel negativa differenser för ANC.

För organiskt material, TOC (som till minst 90 % består av löst organiskt material), kan man inte se några konsekventa skillnader i yt- respektive bottenvattnet. Här varierar både årsmedian och differenserna och fördelar sig jämt.

För metallerna kan man tydligt se att Fe, Mn, Zn, Cd och Al, (som har en högre löslighet vid låga pH-värden) har differensmönster som liknar det omvända för pH (dvs. övervägande negativa differenser) medan Cu som ofta är associerat till organiskt material liknar TOC. En intressant iakttagelse är att Fe och Mn i Långsjön och Trehörningen har ett ännu tydligare mönster med total dominans av negativa differenser, medan pH inte alltid uppvisar positiva differenser. Här är det troligt att redox-förhållandena spelar in. Eftersom det oftare är reducerade förhållanden i bottenvattnet (främst under sommaren), vilket ökar lösligheten av Fe och Mn, bidrar detta till differenser för dessa jämfört med Al som inte är redoxberoende och därmed uppvisar differenser som mer liknar det omvända för pH. Differenserna för Pb liknar ofta de pH beroende metallerna trots att Pb inte är lika starkt pH beroende, men däremot är Pb ofta komplexbundet med Fe vilket gör att då Fe-hydroxider går i lösning vid lägre redoxpotential, bidrar detta till att även Pb frigörs.

Allmänt

Efter de avslutade kalkningarna har pH minskat i både Trehörningen och Långsjön och det ser ut som pH nivåerna har planat ut de senaste åren. Samtidigt kan man se en viss återhämtning i den okalkade Årsjön som under perioden ökat i pH. Idag ligger Årsjön och Långsjön på ungefär samma nivå vad gäller pH medan Ca+Mg (icke marint) fortfarande ligger på en högre nivå i Långsjön vilket troligen förklaras av kalkdepåer i sedimenten som fortfarande bidrar till högre halter. Att Trehörningen minskar till lägre pH nivåer jämfört med Långsjön beror troligen på skillnader i

avrinningsområdets egenskaper och de högre koncentrationerna av organiska syror (TOC). Tittar vi på kemin innan kalkningarna startade låg även då Trehörningens pH på en något lägre nivå vilket styrker detta. Frågan är nu vad som är en naturlig nivå för sjöarna i Tyresta och om vi kommer att få en ytterligare återhämtning vilket då skulle kunna innebära att pH i Långsjön och Trehörningen skulle komma att öka igen. Bakgrundsdata före försurningen är som vanligt den svaga punkten och vi har bara ett fåtal pH värden från Långsjön och Stensjön 1946-47 som visar att sjöarna kan ha haft pH nivåer på 5,9-6,3. Däremot visar paleolimnologiska analyser i Stensjön att naturligt pH för sjön ska ligga på 6,5-7. Vad som kommer att hända återstår att se.

Sediment

Provtagning

En profil och 5 ytsedimentprover (0-2 cm) togs i vardera sjön 20070613 med en Willner rörhämtare. Profilerna togs vid sjöns djupaste punkt och skiktades direkt i fält i 1-cm skikt ner till 8 cm, 2-cm skikt mellan 8-12 cm och därefter 2-cm skikt var femte cm, dvs. 13-15 cm, 18-20 cm osv. så djupt som proppen räckte. Provtagningspunkterna för ytsediment spreds över sjöytan för att i möjligaste mån representera hela sjön. 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 dygn efter provtagningen.

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 upplösts och analyserades nollprover med varje batch av prover (Tabell 2). Proverna, internkontrollerna och nollproverna i denna studie upplösts och analyserades samtidigt med prover från en annan studie (Wällstedt, 2007c) och redovisningen nedan bygger därför på internkontroller och nollprover från båda studierna.

Nollproverna innehöll mycket låga halter av samtliga analyserade element. För internkontrollproverna var utbytet relativt högt, bortsett från aluminium och kobolt i det certifierade referensmaterialet. Det låga utbytet av Al 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. Det låga utbytet av kobolt i det certifierade referensmaterialet är mer svårklarat, då utbytet varit högt i tidigare analyser av samma material som upplösts och analyserats med samma metodik (Wällstedt, 2007b; a; Wällstedt et al., 2008). För Co är utbytet dock högt i det interna referensmaterialet, som innehåller högre koncentrationer än det certifierade materialet. Låga Co-halter ska därför behandlas med en viss försiktighet i detta material. Reproducerbarheten var hög med relativa standardavvikelser på 3-8% för alla element utom Zn i det certifierade referensmaterialet (Tabell 4). Zn-koncentrationerna i

proverna ligger dock på samma nivå som i det interna referensmaterialet, där reproducerbarheten var tillfredsställande.

Tabell 4. 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	2,0	0,01	22 600	24	5,0	35,6	94	3,9
Ca	0,02	0,78	0,01	29 000	96	2,5	5765	96	2,1
Cd	0,09	u.d.	---	10,2	84	3,6	8,04	85	3,9
Co	0,10	u.d.	---	10,1	30	3,1	47,4	67	4,1
Cr	0,05	u.d.	---	29 600	90	3,6	38,5	73	5,1
Cu	0,03	u.d.	---	109	83	5,0	35,9	83	3,4
Fe	0,08	2,7	0,01	113 000	77	4,2	48,3	93	3,5
Mg	0,01	0,27	0,02	7 400	85	2,5	9,12	87	2,7
Mn	0,01	0,07	0,007	785	68	5,2	1773	89	3,8
Ni	0,25	u.d.	---	75,8	68	4,3	44,1	73	4,1
P	1,59	u.d.	---			2,1	1372		3,7
Pb	0,21	u.d.	---	714	68	4,4	75,4	72	4,1
Ti	0,01	0,08	0,02			7,1	1400	95	4,3
V	0,11	u.d.	---				62,0	85	2,6
Zn	0,11	u.d.	---	1 720	59	20,4	173	71	3,5

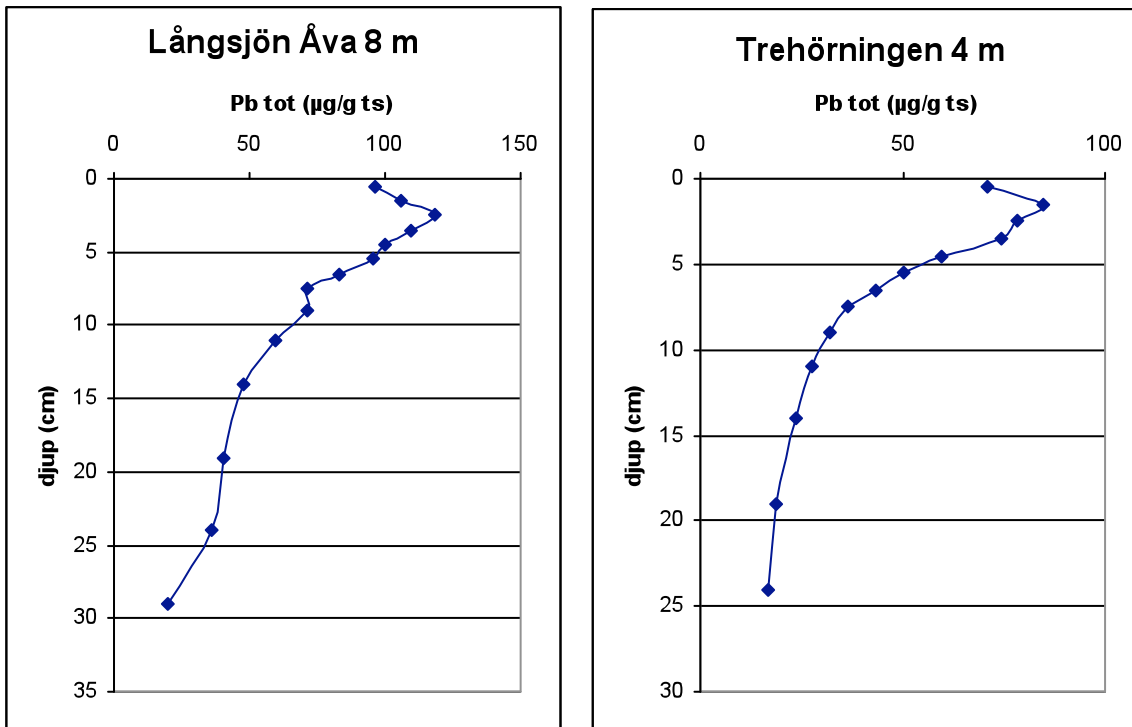
u.d. = under detektionsgränsen

Datering

En profil från djuphålan daterades med Pb-210 (Flett Research, Kanada, www.flettresearch.ca). Utöver denna datering gjordes också en ungefärlig datering av sedimentprofilerna i denna studie 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). Blymaxima är för profilerna i denna studie relativt lätta att definiera (Figur 15,16).

Vid dateringen utifrån koncentrationsmaxima av totalbly uppskattades åldern för de skikt som uteslöts vid provtagningen och som behövs för att skatta åldern på djupare skikt genom att anta att densiteten för vardera skikt var lika med medelvärdet för skiktet närmast ovanför och under det aktuella skiktet.

Denna datering gav sedimentationshastigheter på $0,006 \text{ g cm}^{-2} \text{år}^{-1}$ i Långsjön, $0,002 \text{ g cm}^{-2} \text{år}^{-1}$ i Trehörningen



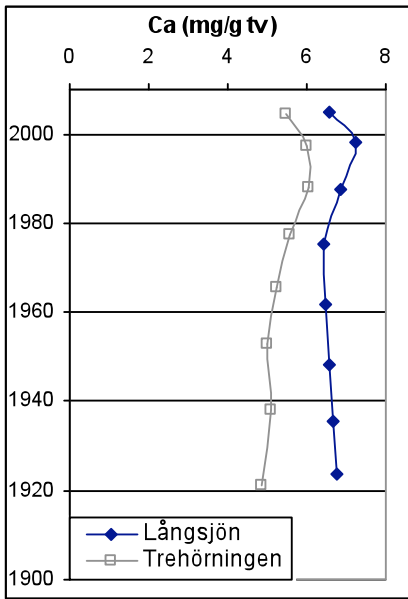
Figur 15, 16. Blykoncentrationer mot sedimentdjup för sedimentprofiler tagna i djuphålan i Långsjön och Trehörningen, Tyresta Nationalpark.

Dateringen med ^{210}Pb tyder på en något varierande sedimentationshastighet på i snitt 0,0065 (min-max; 0,0056-0,0083) $\text{g cm}^{-2} \text{år}^{-1}$ i Långsjön och 0,0049 (min-max; 0,0042-0,0056) $\text{g cm}^{-2} \text{år}^{-1}$ i Trehörningen. Båda dateringarna ger alltså liknande resultat för Långsjön, medan dateringen med ^{210}Pb ger ungefär dubbelt så hög sedimentationshastighet i Trehörningen jämfört med dateringen utifrån total-bly.

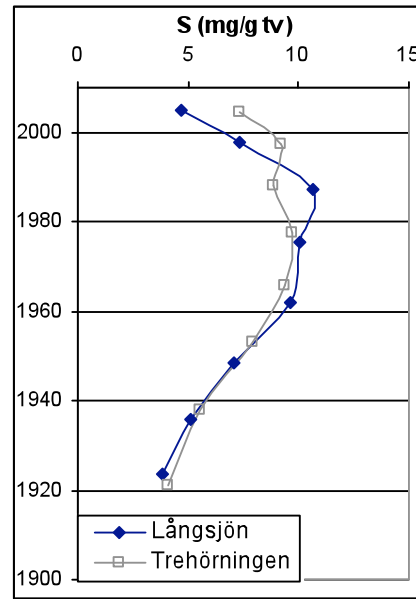
Sedimentationen för IKEU-sjöar som har undersökts tidigare ligger oftast i nivå med den sedimentationshastighet som beräknats för Långsjön eller högre, vilket innebär att dateringen med ^{210}Pb ger rimligare resultat. Dessutom är det ganska vanligt med varierande sedimentationshastighet genom profilerna, vilket också talar för dateringen med Pb-210. Fortsättningsvis baserar vi alla beräkningar och angivelser av sedimentåldrar på dateringen med ^{210}Pb .

^{210}Pb -dateringen kontrollerades genom att jämföra de uträknade årtalen med Ca-profilerna, där Ca-halterna i sedimenten bör börja öka ungefär vid tiden för första kalkning, som skedde 1978 (Figur 17). För både Långsjön och Trehörningen syns en uppgång i de skikt som enligt dateringen ska representera tiden från ungefär 1980 och en nedgång i det översta skiktet som ska motsvara 2000-talet, vilket stämmer överens med den kalkade perioden. Upplösningen är dock låg och varje intervall motsvarar därmed en lång tidsperiod.

Om man avsätter profiler av andra element mot den åldern (exemplifierat med S i Figur 18) ser man att trenderna i de två sjöarna stämmer relativt väl överens, vilket tyder på att dateringen har fungerat för de båda sjöarna. Depositionen av metaller och även andra element, som t.ex. svavel bör ha varit densamma över båda sjöarna, då de ligger alldeles invid varandra.



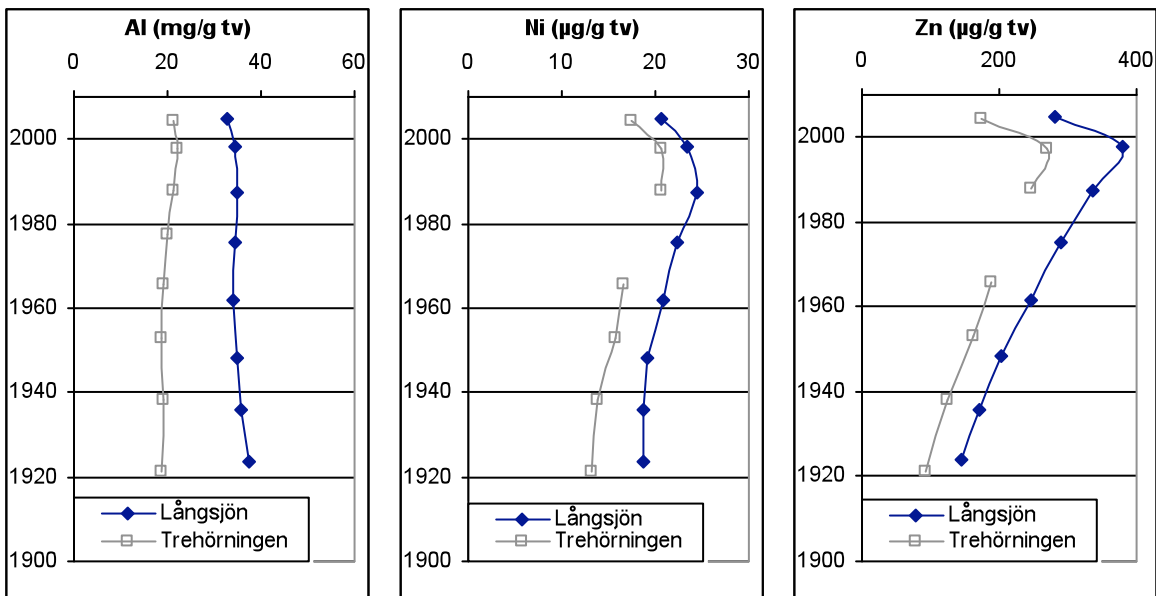
Figur 17. Ca-profiler mot årtal enligt ^{210}Pb -dateringen av sedimentprofiler från Långsjön och Trehörningen.



Figur 18. S-profiler mot årtal enligt ^{210}Pb -dateringen av sedimentprofiler från Långsjön och Trehörningen.

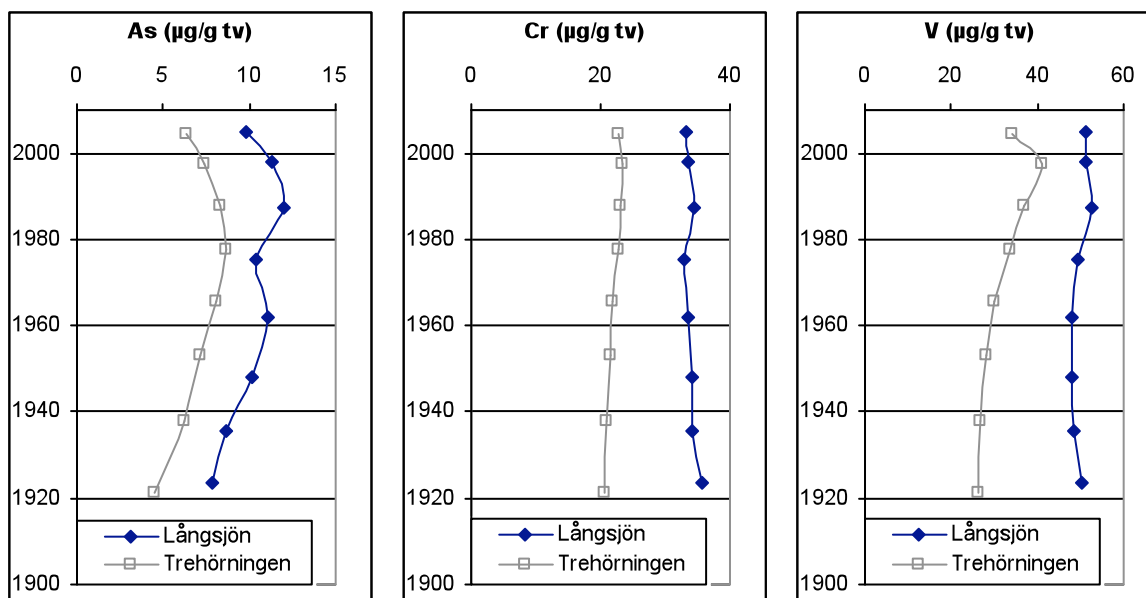
Resultat och diskussion

För flera pH-känsliga element finns en tendens till minskande halter mot de ytligaste sedimenten (Figur 19). Detta skulle kunna antyda att metaller som tidigare fastlagts i sedimenten frigjorts igen under återförsurningsperioden, men det skulle också kunna vara ett resultat av minskad fastläggning pga. lägre pH-värden i sjöarna under senare år eller minskad deposition av långväga luftburna föroreningar.



Figur 19. Koncentrationer av Al, Ni och Zn i sediment plottade mot årtal enligt ^{210}Pb -dateringen. Analysen av skiktet 3-4 cm (motsvarande ca 1972-1983) är inte tillförlitlig och har därför uteslutits för Ni och Zn.

I motsvarande profiler för element som påverkas mindre av pH-förändringar (exemplifierat med As i Figur 20) samt element där ingen effekt av kalkning på fastläggningen i sediment har kunnat påvisas i tidigare studier (Wällstedt and Borg, 2005; Wällstedt et al., 2008) (exemplifierat med Pb i Figur 15 och 16 samt Cr och V i Figur 20) syns liknande tendenser med minskande halter mot de översta sedimentlagren, vilket tyder på att minskad luftburen deposition åtminstone delvis förklarar den minskande trenden.



Figur 20. Koncentrationer av As, Cr och V i sediment plottade mot årtal enligt ^{210}Pb -dateringen.

I tidigare studier har anrikningsfaktorer använts för att jämföra olika grupper av sjöar (kalkade, överkalkade, neutrala referenser och sura referenser) med varandra (Wällstedt, 2007a; Wällstedt, et al., 2008). Även för de kalkavslutade sjöarna i denna studie beräknades anrikningsfaktorer (AF) där perioden efter kalkning jämförs med perioden före kalkning enligt;

$$(1) \quad AF = \frac{Me_{\text{efter kalkning}}}{Me_{\text{före kalkning}}}$$

Koncentrationen efter kalkning definierades som koncentrationen i ett eller flera skikt som representerar tiden efter kalkning. För att få jämförbara tidsperioder och därmed kunna jämföra anrikningsfaktorerna med tidigare studier (Wällstedt, 2007a; Wällstedt, et al., 2008) utslöts här de 2 översta skikten (0-2 cm), vilket innebär att endast ett skikt (2-3 cm, vilket enligt dateringen motsvarar ungefär 1981/1983-1993) representerar tiden efter kalkning. Koncentrationen före kalkning definierades som medelvärdet av de 1-2 skikt som utgjorde så mycket som möjligt av 1950- och 60-talen utifrån ^{210}Pb -dateringen. Skikt från 1970-talet utslöts 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., 2008), där det visades att effekten av kalkning på fastläggningen av metaller i sediment syntes 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.

$$(2) \quad \text{NAF}_{\text{Cu}} = [(\text{Me}/\text{Cu})_{\text{efter kalkning}} / (\text{Me}/\text{Cu})_{\text{före kalkning}}]$$

Anriktningsfaktorerna (AF och NAF_{Cu}) jämfördes statistiskt med resultat från tidigare studier (Wällstedt, 2007a; Wällstedt, et al., 2008). För att avgöra om det fanns statistiska skillnader mellan grupperna användes ANOVA (SPSS 16.0, SPSS Inc). Samtliga faktorer logtransformerades för att bli mer normalfördelade. 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.

Resultaten av jämförelsen mellan anriktningsfaktorerna för de kalkavslutade sjöarna och tidigare studier (Wällstedt, 2007a; Wällstedt, et al., 2008) visar få statistiska skillnader mellan den kalkavslutade gruppen och övriga grupper (överkalkade sjöar, ytkalkade sjöar, nära neutrala referenser och sura referenser) (Tabell 5). Om anriktningsfaktorerna (AF och NAF_{Cu}) plottas som boxplottar (Figur 21-31) ser man att för metaller vars löslighet är pH-beroende (t.ex. Al, Fe, Mn, Ni, Zn och Cd, Figur 21-26) ligger den kalkavslutade gruppen (grupp 5) ofta närmare de okalkade referensgrupperna (grupp 3 och 4) än de överkalkade och normalkalkade grupperna (grupp 1 och 2). Detta tyder på att även koncentrationer i sedimentet återgår till referenstillståndet då kalkningen upphör, vilket återigen skulle kunna bero på att metaller som tidigare fastlagts i sedimentet frigörs igen då pH sjunker. Det skulle också kunna orsakas av att fastläggningen minskar då pH sjunker efter avslutad kalkning, Men man bör komma ihåg att det skikt som här representerar tiden efter kalkning dateras till omkring 1982-1992 i båda sjöarna, vilket innebär att det till största delen bör ha avsatts redan innan kalkningarna upphörde, vilket talar emot att en minskad fastläggning pga. minskat pH efter avslutad kalkning skulle vara huvudorsaken. Till skillnad från de sjöar som kalkats med normala doser och som undersökts tidigare (Wällstedt, et al., 2008) skiljer sig anriktningsfaktorerna för pH-känsliga metaller i de kalkavslutade sjöarna inte signifikant från de sura referenssjöarna och endast i ett fåtal fall från de nära neutrala referenssjöarna (Tabell 5). Detta styrker ytterligare antagandet att fastläggningen i sedimenten närmar sig referenstillståndet efter avslutad kalkning.

Tabell 5. Signifikanta skillnader i AF och NAF_{Cu} ; Kalkavslutade sjöar jämfört med överkalkade sjöar, sjöar kalkade med normala doser samt okalkade neutrala och sura referenssjöar. Kvoter; efter kalkning/före kalkning). Endast jämförelser där det finns signifikanta skillnader mellan grupper visas i tabellen.

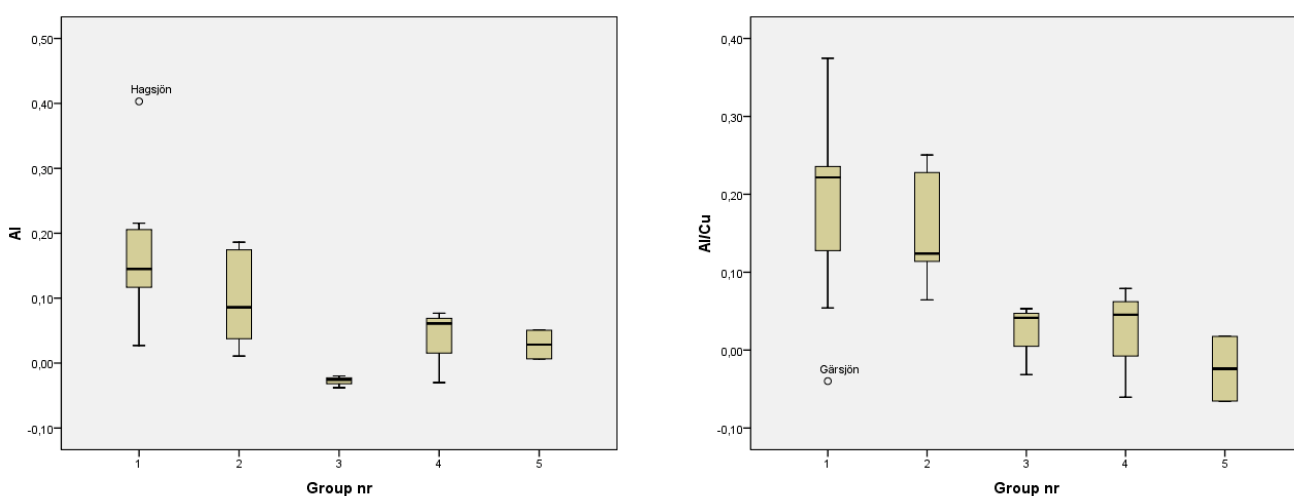
AF	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Ti	V	Zn
Ka < Ök		ia	ia					ia	ia		ia		ia		
Ka < Yk								*	*						
Ka > Ök		ia	ia					ia	ia			**			
Ka > Yk												**			
Ka > Nnr					*										*
NAF_{Cu}	Al/ Cu	As/ Cu	Ca/ Cu	Cd/ Cu	Co/ Cu	Cr/ Cu	Cu/ Cu	Fe/ Cu	Mn/ Cu	Ni/ Cu	P/ Cu	Pb/ Cu	Ti/ Cu	V/ Cu	Zn/ Cu
Ka < Ök		ia	ia		*		---	ia	ia	**	ia		ia		
Ka < Yk	*						---	*	**						
Ka > Nnr				**			---								

Ka = Kalkavslutad, Ök = Överkalkad, Yk = Ytkalkad, Nnr = Nära neutral referens

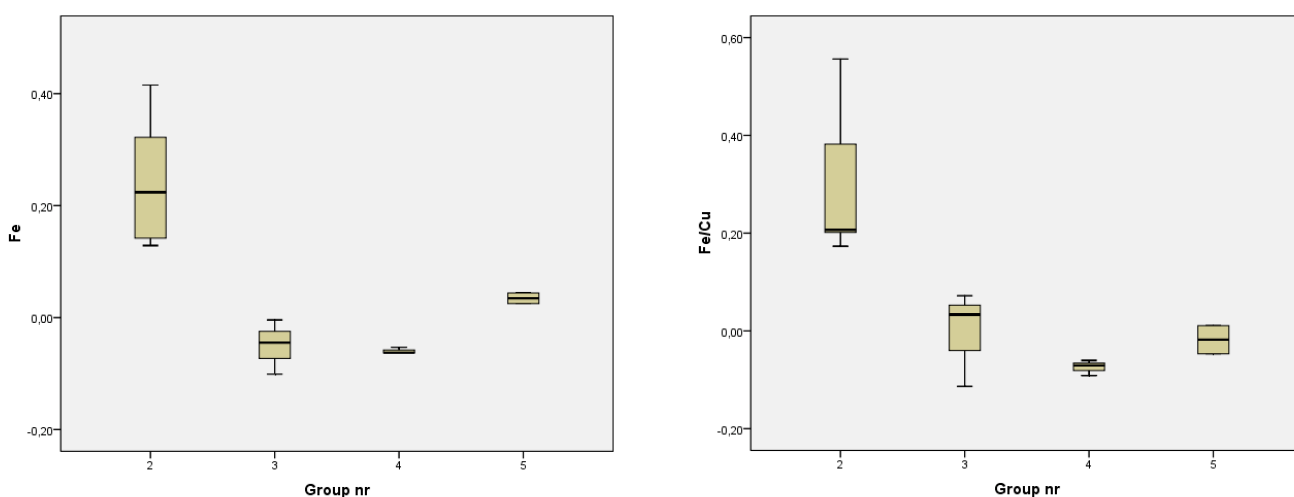
* $p < 0,1$ ** $p < 0,05$

ia = ingen analys

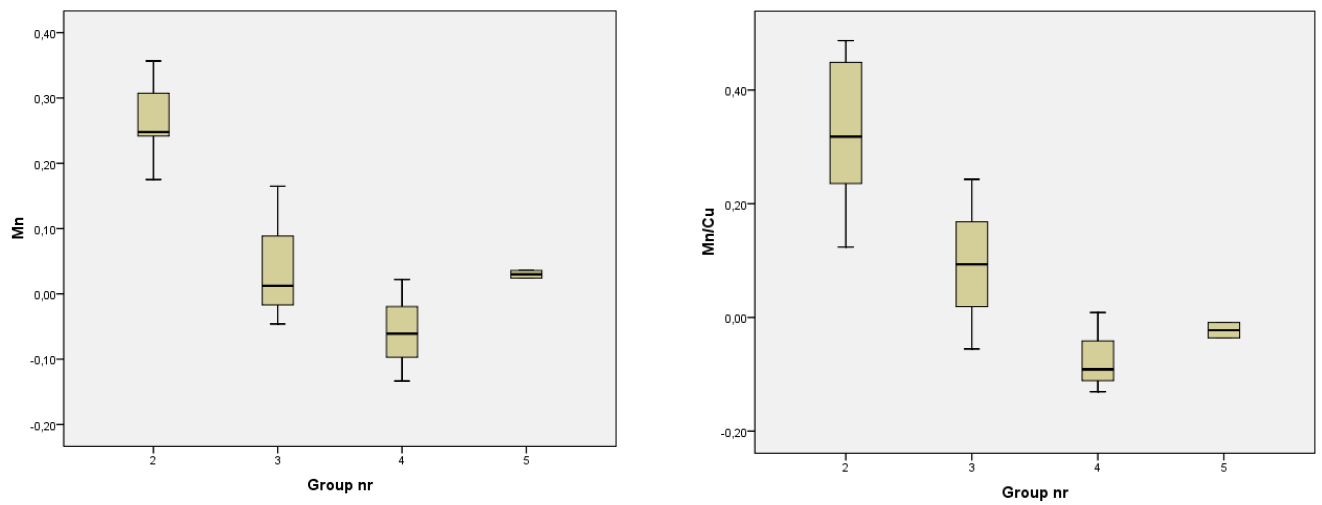
När det gäller metaller där tidigare studier (Wällstedt, 2007a; Wällstedt, et al., 2008) inte har kunnat visa någon effekt av kalkning på fastläggning i sediment, t.ex. As, Cr och V (Figur 27-29) är skillnaden mellan grupperna små, vilket var väntat med tanke på tidigare resultat. Dock finns en tendens till lägre NAF_{Cu} för As och Cr jämfört med de kalkade grupperna, vilket skulle kunna bero på att dessa element ofta är starkt associerade till Fe. För Pb (Figur 30) är både AF och NAF_{Cu} tydligt högre i de kalkavslutade sjöarna jämfört med övriga grupper, vilket också syns i den statistiska analysen (Tabell 5). Detta skulle kunna bero på närheten till Stockholm och stora trafikerade vägar och därmed en tidigare stor luftburen transport av Pb från avgaser till området. När det gäller Cu (Figur 31) ligger samtliga grupper i ungefär samma nivå, men den kalkavslutade gruppen ligger i den högre delen av spannet.



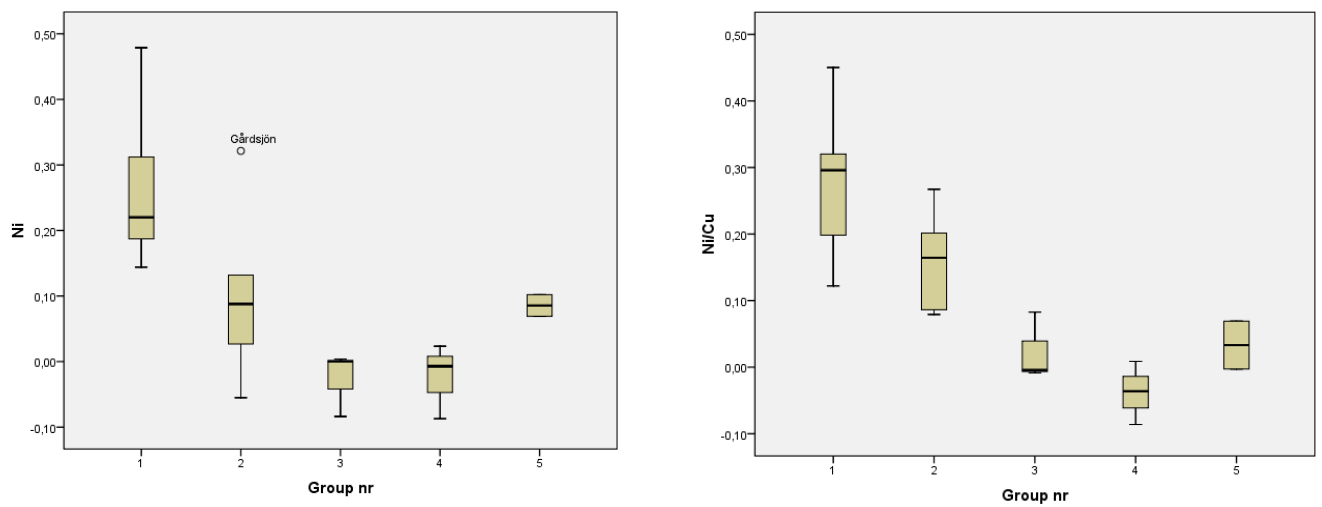
Figur 21. Log AF och NAF_{Cu} för Al. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



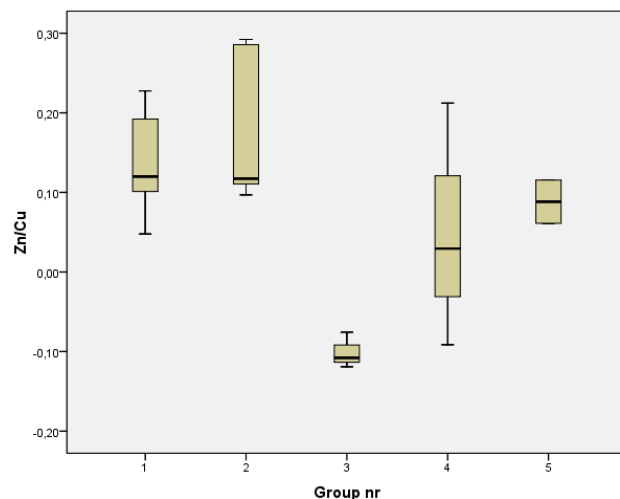
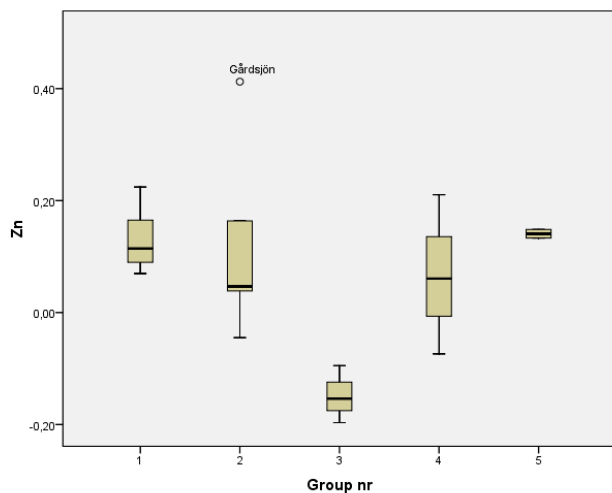
Figur 22. Log AF och NAF_{Cu} för Fe. Grupper; 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



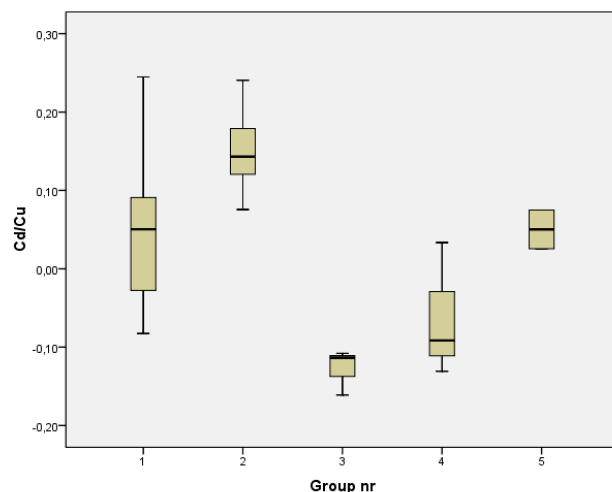
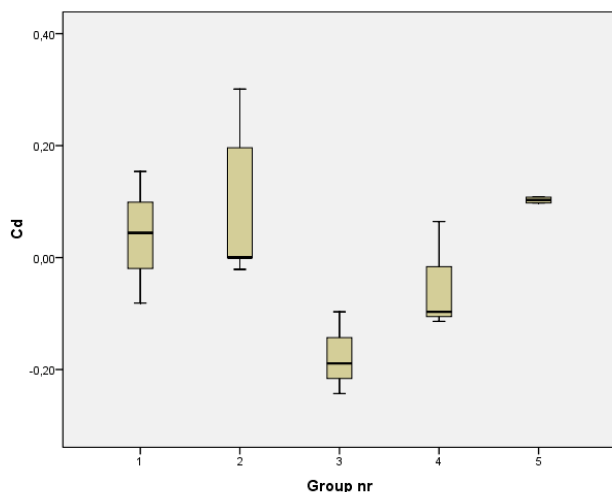
Figur 23. Log AF och NAF_{Cu} för Mn. Grupper; 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



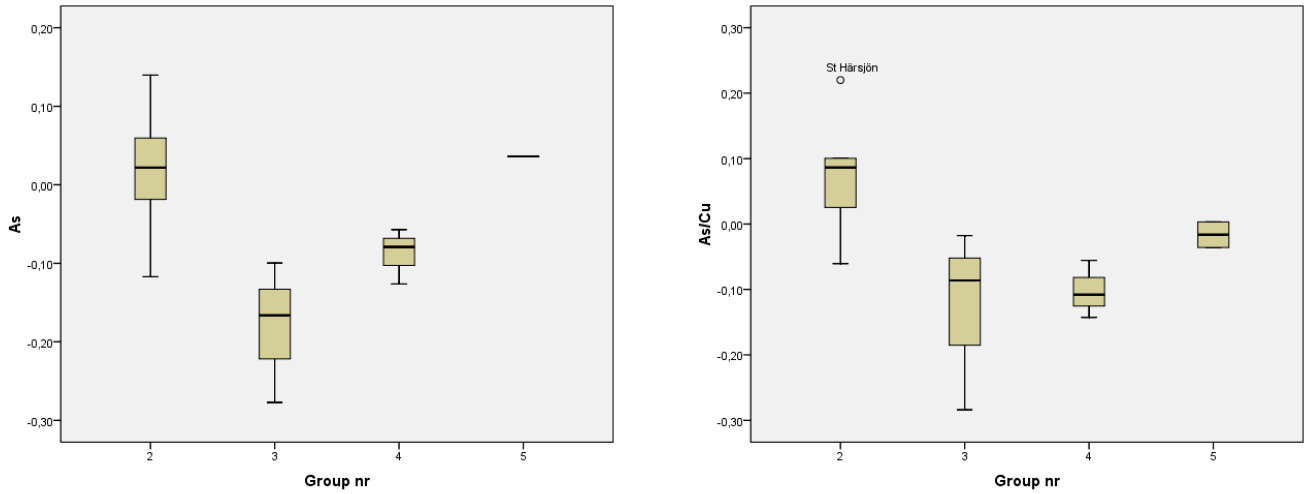
Figur 24. Log AF och NAF_{Cu} för Ni. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



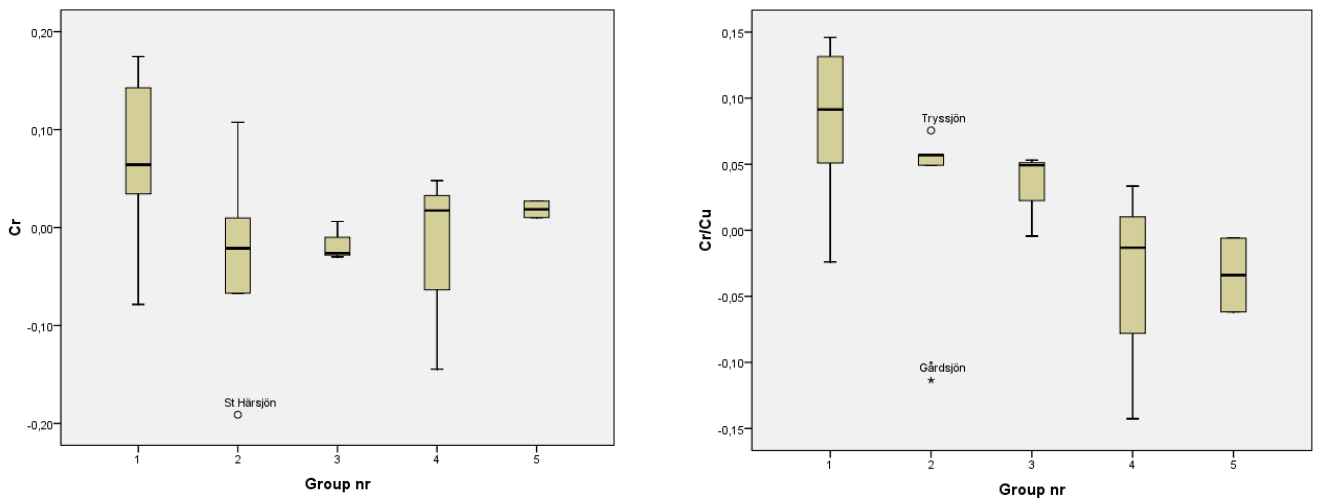
Figur 25. Log AF och NAF_{Cu} för Zn. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



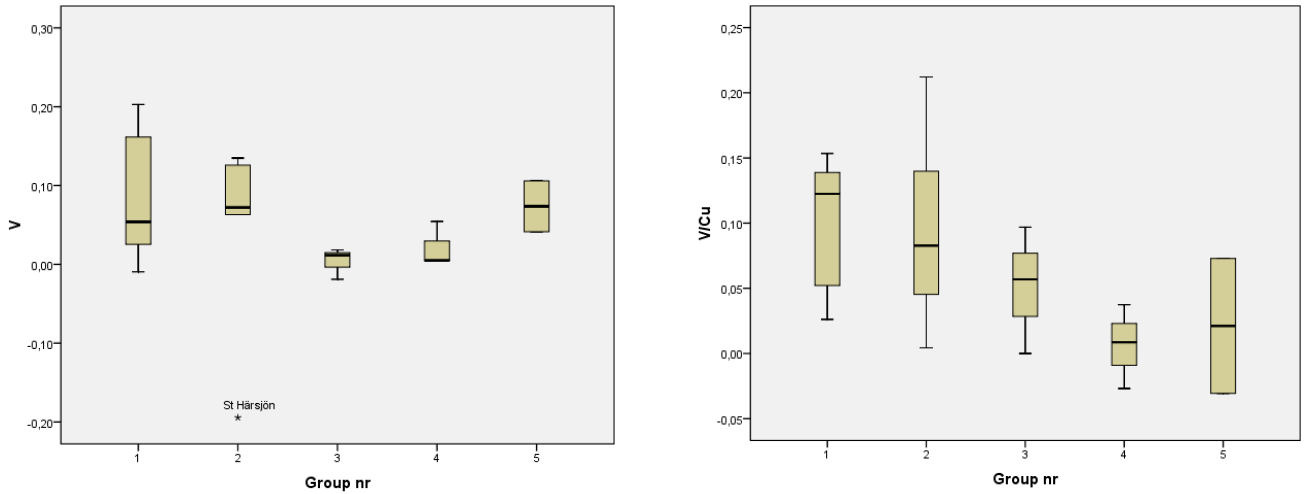
Figur 26. Log AF och NAF_{Cu} för Cd. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



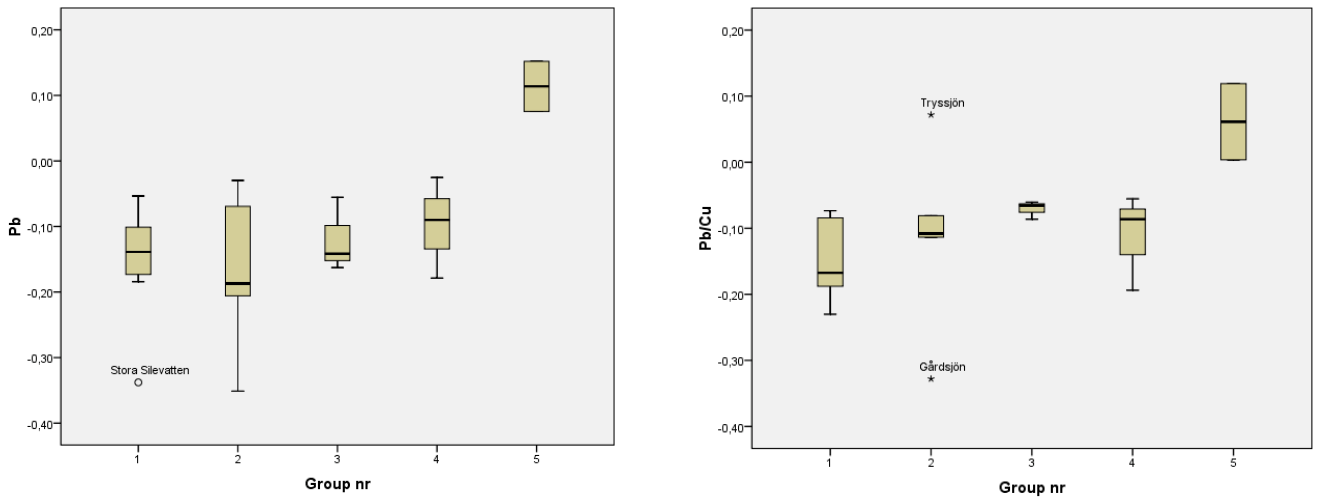
Figur 27. Log AF och NAF_{Cu} för As. Grupper; 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



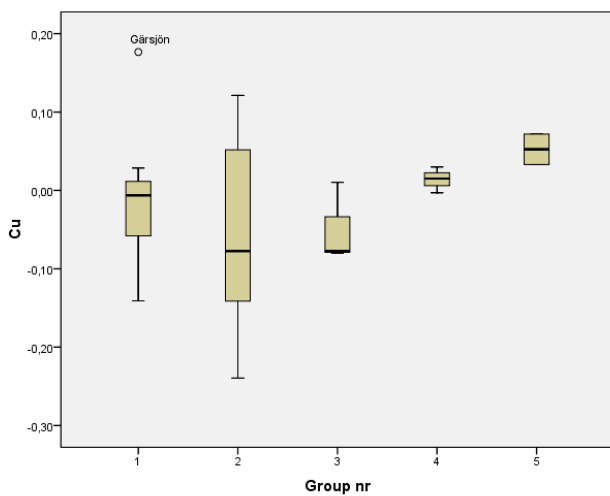
Figur 28. Log AF och NAF_{Cu} för Cr. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



Figur 29. Log AF och NAF_{Cu} för V. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



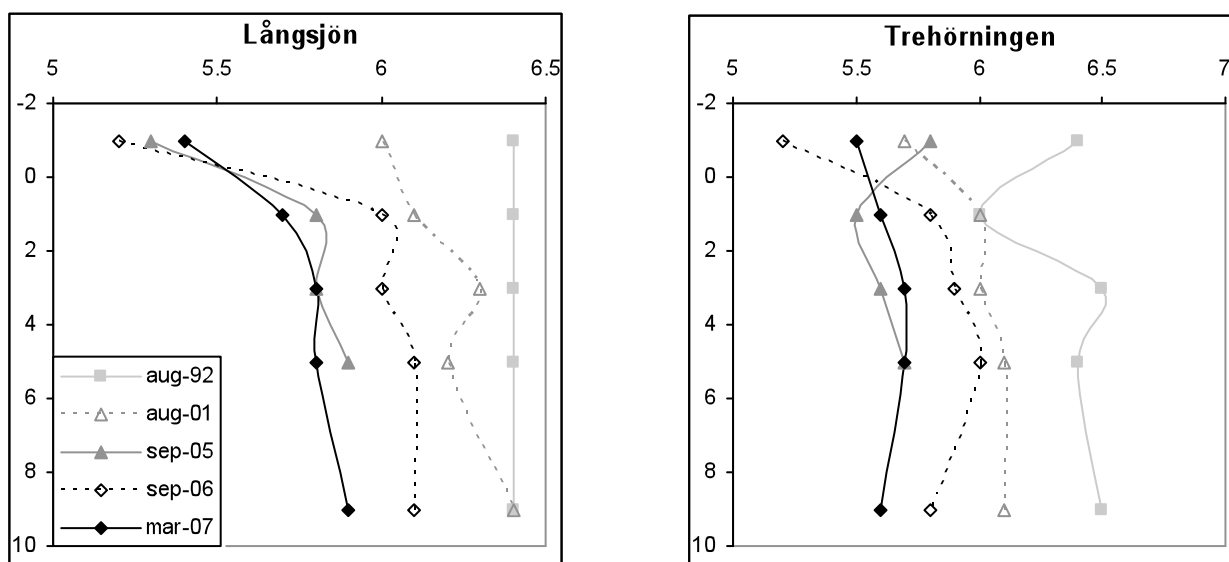
Figur 30. Log AF och NAF_{Cu} för Pb. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.



Figur 31. Log AF för Cu. Grupper; 1=överkalkade sjöar, 2= sjöar kalkade med normala doser, 3= nära neutrala referenssjöar, 4= sura referenssjöar, 5= kalkavslutade sjöar.

Ett tidigare labförsök med sediment från den nu kalkavslutade Långsjön och referenssjön Årsjön i Tyresta (Wällstedt and Borg, 2003) visade att tidigare fastlagda metaller kunde lösas ut från sedimenten vid försurning av det överstående vattnet. I både Trehörningen och Långsjön har pH i ytvattnet legat runt 6 eller mindre under de senaste åren, med återkommande värden under 5-5.5 (Figur 1 och 5). I bottenvattnet ligger pH ofta något lägre och pH i bottenvattnet ligger därmed inom det pH-intervall då lösligheten för flera metaller påverkas.

Analyser av sediment-pH i sjöarna sedan början av 1990-talet visar en tendens till sjunkande pH, framförallt vid gränsen mellan sediment och bottenvatten (-2-0 cm) men också till viss del i det översta sedimentlagret (Figur 32, 0-2 cm). De senaste årens mätningar visar att pH i det översta 2-cm skiktet närmar sig 5.5 i Trehörningen medan det ligger mellan 6,0-5,7 i Långsjön. De varierande pH-värdena i de djupaste analyserade sedimentnivåerna tyder dock på att pH-mätningarna i sediment har en relativt stor osäkerhet, vilket innebär att man inte bör lägga alltför stor vikt vid de absoluta värdena.



Figur 32. pH i bottenvattnet (-2-0 cm) och sediment (0-2; 2-4; 4-6 och 8-10 cm) i Långsjön och Trehörningen, utveckling från 1992-2007.

Man kan också tänka sig att metaller som tidigare lagts fast i sedimenten pga. medfällning med kalkpartiklar eller Fe- och Mn-oxider i samband med kalkning och som frigörs igen i samband med att restkalk i sedimentet löses upp vid minskande pH eller att Fe- och Mn-oxider löses upp i samband med perioder med låga syrgashalter i bottenvattnet kan stanna i lösning pga. de lägre pH-värdena i vattnet efter avslutad kalkning. Det är därmed inte omöjligt att metaller lakats ut från de översta sedimentlagren efter avslutad kalkning.

Vid jämförelsen av de kalkavslutade sjöarna med övriga grupper ska dock man komma ihåg att den kalkavslutade gruppen i denna studie innehåller endast två sjöar, vilket innebär att den statistiska analysen är osäker. Detta är troligen också en av orsakerna till att mycket få signifikanta skillnader mellan de kalkavslutade sjöarna och övriga grupper framkommer i ANOVA'n. För att kunna dra några säkra slutsatser om inverkan av en ev. återförsurning på metallerna i sedimenten bör dessa sjöar följas även fortsättningsvis, med en ny sedimentprovtagning om t.ex. 5 år. Studien bör också inkludera fler sjöar där man förslagsvis tar sedimentprover i samband med att kalkningen avslutas och sedan igen efter ett antal år, liksom den studie som påbörjats i den kalkavslutade IKEU-sjön Långsjön i Örebro län (Wällstedt, 2007c).

Slutsatser

Trendanalyserna visar att efter avslutad kalkning i Långsjön och Trehörningen minskar pH, konduktivitet, alkalinitet och ANC signifikant. Samtidigt finns signifikant ökande trender i ytvattnet för Fe, Pb och Al i både Långsjön och Trehörningen och i Trehörningen även för Al. Detta kan förklaras av det sjuknande pH värdet men även i viss mån av ökande mängder organiskt material i sjöarna. Däremot syns inga signifikanta trender för Cd och Zn i Långsjön och Trehörningen, trots att pH minskar efter avslutad kalkning. Detta skulle kunna förklaras av minskade luftburen deposition under perioden.

Signifikanta minskande trender för sulfat (icke marint) i alla sjöarna och även en signifikant positiv trend för pH och ANC i Årsjöns ytvatten under perioden 1992-2007 tyder på en återhämtning från försurning i området.

I alla sjöarna, både de kalkavslutade och referenssjöarna ligger årsmedianen för pH i ytvattnet alltid högre än bottenvattnet och en majoritet av differenserna ($\text{konc}_{\text{yta}} - \text{konc}_{\text{botten}}$) är positiva i samtliga sjöar. För organiskt material (TOC) finns inga konsekventa skillnader mellan yt- och bottenvatten, varken för årsmedian eller differenser.

Som en följd av att pH är lägre i bottenvattnet kan man tydligt se att de metaller vars löslighet är pH-beroende (Fe, Mn, Zn, Cd och Al) har differensmönster som liknar det omvända för pH (dvs. övervägande negativa differenser) medan Cu, som ofta är associerat till organiskt material, liknar TOC.

Resultaten från sedimentstudien tyder på att koncentrationerna av flera pH-känsliga metaller (t.ex. Al, Fe, Mn, Ni, Zn och Cd) i sedimenten (uttryckt som anrikningsfaktorer) minskar efter avslutad kalkning, även om skillnaderna mellan de kalkavslutade sjöarna i denna studie och andra sjögrupper (kalkade sjöar och okalkade referenssjöar) oftast inte är statistiskt signifikanta. Detta skulle kunna vara en effekt av minskad fastläggning vid minskat pH efter återförsurningen. Dock har de sedimentlager som representerar tiden efter sista kalkning i studien enligt dateringen huvudsakligen avsatts före tiden för sista kalkning. Detta talar för att en frigörelse av tidigare fastlagda metaller eventuellt också bidrar till de minskande koncentrationerna. Vid jämförelsen av de kalkavslutade sjöarna med övriga grupper ska man dock komma ihåg att den kalkavslutade gruppen i denna studie innehåller endast två sjöar, vilket innebär att den statistiska analysen är osäker. Detta är troligen också en av orsakerna till att mycket få signifikanta skillnader mellan de kalkavslutade sjöarna och övriga grupper framkommer i ANOVA'n. För att kunna dra säkrare slutsatser om effekterna av avslutad kalkning på metaller i sjösediment bör de kalkavslutade sjöarna inom IKEU-programmet studeras vidare, med sedimentprovtagning i samband med att kalkningen avslutas och därefter med intervaller på 5-10 år. Dessutom bör man även fortsättningsvis provta bottenvatten, framförallt i de kalkavslutade sjöarna men helst även i kalkade sjöar och referenssjöar, för att ha ett material att jämföra med.

Den kalkavslutade Långsjön ligger idag nära den okalkade Årsjön vad gäller pH och ANC. Vad som kommer att hända framöver återstår att se och vad som är naturligt tillstånd kan diskuteras. För att följa vad som händer de närmast åren rekommenderar vi starkt en fortsatt uppföljning av alla sjöarna i området, vilket bör ge intressanta resultat och viktig kunskap om återhämtning från försurning och effekter av avslutad kalkning.

Referenser

- Edberg, F., Andersson, P., Borg, H., Ekström, C. & Hörnström, E. (2001). Reacidification effects on water chemistry and plankton in a limed lake in Sweden. *Water Air and Soil Pollution*. 130, 1763-1768.
- Eriksson, H., Edberg, F. & Borg, H. Vattenkemiska effekter av skogsbrand och brandsläckning. Kapitel i boken "Branden i Tyresta 1999", redaktör Petterson U. Naturvårdsverket. ISBN 91-620-5604-2.
- Helsel, DR. & Hirsch, RM. (1992). *Statistical Measures in Water. Research*. Elsevier Science BV, Amsterdam.
- Hörnström, E., Ekström, C., Sundbom, M. & Edberg, F. (2004) Vattenkemi och plankton före och efter kalkning i sjöar i Åvaområdet. Inst. för miljöanalys Rapport 2004:20 ISSN 1403-977X.
- 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.
- Loftis, JC., Taylor, CH., Newell, AD. & Chapman, P.L. (1991). Multivariate trend testing of lake water quality. *Water Resources Bulletin* 27, 461-473.
- Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, sjöar och vattendrag (1999). Naturvårdsverkets rapport nr. 4913.
- Monteith, DT., Stoddard, JL., Evans, CD., de Wit, HA., Forsius, M., Hogasen, T., Wilander, A., Skjelkvale, BL., Jeffries, DS., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopacek, J. & Vesely, J. (2007). Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry *Nature* 450 (7169) 537-U9.
- 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, ML., 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.
- 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.
- 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.
- Sundbom, M., Andrén, C., Borg, H., Edberg, F., Persson, G. & Wällstedt, T. (2007). Kalkningsavslut: Underlag till revision av Naturvårdsverkets handbok för kalkning av sjöar och vattendrag, U4, ITM-rapport 161. ISSN 1103-341. ISRN SU-ITM-R-161-SE.
- Worrall, F., Burt, T. & Shedden, R. (2003). Long term records of riverine dissolved organic matter. 64, (2) 165-178.

- Wällstedt, T. & Borg, H. (2003). Effects of experimental acidification on mobilisation of metals from sediments of limed and non-limed lakes. *Environmental Pollution* 126, 381-391.
- 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. (2007a). Fastläggning av metaller i sediment i överkalkade sjöar, ITM rapport, 167. ISSN 1103-341. ISRN SU-ITM-R-167-SE.
- Wällstedt, T. (2007b). Oförbrukade kalkdepåer i sjösediment, ITM rapport 163. ISSN 1103-341. ISRN SU-ITM-R-163-SE.
- Wällstedt, T. (2007c). Sedimentprovtagning i Långsjön (Örebro). Preliminär rapport till IKEU, 071219.
- Wällstedt, T., Borg, H., Meili, M. & Mörth, CM. (2008). Influence of liming on metal sequestration in lake sediments over the past decades. *Science of the Total Environment* 407, 405-417.