RAPPORT
IIB
2001

Temaserie:
MARKFÖRSURNING & MOTÅTGÄRDER

Markförsurningsprocesser



Ulf Skyllberg, Gunnar Jacks och Olle Westling

Skogsstyrelsen

Markförsurningsprocesser

© Skogsstyrelsen oktober 2001

Projektledare
Hans Wickström, Skogsstyrelsen

Författare
Ulf Skyllberg, SLU, Inst.för skogsekologi, Umeå
Gunnar Jacks, KTH, Avd. för mark- och vattenresurser
Olle Westling, IVL, Svenska Miljöinstitutet AB

Fotografer
© Jens Flyckt, Windh, vänster bild
© Michael Ekstrand, Skogsstyrelsen, höger uppe och nere

Layout
Barbro Fransson

Papper
brilliant copy

Tryck
JV, Jönköping

Upplaga
600 ex

ISSN 1100-0295
BEST NR 1687

Skogsstyrelsens förlag
551 83 Jönköping

Innehållsförteckning

Skogsstyrelsens förord **1**

Markförsurningsprocesser *2*

”Markförsurning & Motåtgärder” – en temaserie *2*

Författarnas förord **4**

Sammanfattning **5**

Markförsurningsprocesser - kemiska reaktioner mellan syra / bas system med olika reaktivitet och syrastyrka **7**

Kvantitativa effekter: Vätejonbudget och systemets gränser *8*

Kvalitativa kemiska effekter av vätejonkällor (syror) i mark och vatten **10**

Kolsyrasystemet *10*
Karbonat- och silikatvittring 10
Effekter på kolsyrasystemet av organiska syror och mineralsyror 11
Kemiska effekter på kolsyrasystemet av kalkning 12

Det organiska syrasystemet *12*
Kemiska effekter orsakade av ackumulering, skörd och utlakning av organisk substans 12
Kemiska effekter orsakade av organisk komplexering av aluminium 14
Kemiska effekter av mineralsyror på det organiska syrasystemet 16
Kemiska effekter av kalkning på det organiska syrasystemet 16

Starka mineralsyror *17*
Kemiska effekter orsakade av atmosfärisk deposition av starka mineralsyror 17
Kemiska effekter orsakade av nitrifikation 18
Generering av starka syror genom deposition av havssalter 19

Särskiljning av försurningsorsaker i skogsmark *19*

Kvantitativa kemiska effekter på avrinningsområdesnivå **22**

Processer och samband som styr försurning av grund- och ytvatten *22*
Bakgrund 22
Vittring och baskatjonupptag i skog 22
Våtmarkers betydelse 23

Beräkning av vätejonbudget för tre kommuner i Västra Götalands län *23*
Bakgrund 23
Beräkningsmetodik 24
Resultat 25
Sammanfattande slutsatser 27

Diskussion angående åtgärdsstrategier och kriterier för motåtgärder **29**

Åtgärdsstrategier *29*

Kriterier för motåtgärder *30*

Referenser **32**

Skogsstyrelsens förord

I början av 1980-talet inledde Naturvårdsverket ett forsknings- och utvecklingsarbete kring skogsmarkskalkning i syfte att pröva olika åtgärder för att motverka försurningens effekter på skog, mark, i grundvatten samt på flora och fauna. År 1989 uppdrog dåvarande Miljö- och energidepartementet åt Skogsstyrelsen att under en treårig försöksperiod planera och utveckla beredskap för kalknings- och vitaliseringsinsatser i skogsmark. Försöksperioden har därefter förlängts med ett år i taget. Skogsstyrelsen har således bedrivit försöksverksamhet kring åtgärder mot markförsurning under drygt tio år.

År 1997 presenterade Skogsstyrelsen ett förslag till åtgärdsprogram för kalkning och vitalisering av skogsmark. En miljökonsekvensbeskrivning över förslaget togs fram år 1999 (Skogsstyrelsen Rapport 1/1999). Samma år gav regeringen Skogsstyrelsen, Naturvårdsverket och länsstyrelserna i uppdrag att beskriva hur ett integrerat kalknings- och vitaliseringsprogram för mark och vatten i sydvästra Sverige bör utformas. Uppdraget redovisades som en del i ”Nationell plan för kalkning av sjöar och vattendrag 2000-2009” (Naturvårdsverket, Dnr. 723-981-98).

1999 antogs de nationella miljökvalitetsmålen av riksdagen. Häri anges att målen ska vara uppnådda inom 20-25 år. Flera av de 15 miljökvalitetsmålen har kopplingar till effekter av markförsurning samt till eventuella åtgärder mot försurning, till exempel ”Bara naturlig försurning”, ”Levande skogar”, ”Levande sjöar och vattendrag”, ”Begränsad klimatpåverkan”, ”Grundvatten av god kvalitet”, ”Ingen övergödning”, ”Myllrande våtmarker” samt ”God bebyggd miljö”. I april 2001 lade regeringen fram propositionen Svenska miljömål – delmål och åtgärdsstrategier (Prop. 2000/01:130).

Under år 2000 påbörjade Skogsstyrelsen en revidering av 1997 års förslag till åtgärdsprogram mot bakgrund av miljökonsekvensbeskrivningen, remissvaren på miljökonsekvensbeskrivningen, arbetet med samordning med ytvattenkalkning och de nationella miljökvalitetsmålen. Under arbetet med revideringen har diskussioner förts med Skogsstyrelsens referensgrupp för kalkning och vitalisering[1]. För att få ett så bra beslutsunderlag för revideringen som möjligt initierade Skogsstyrelsen en bred sammanställning av kunskapsläget. Ett trettiotal forskare har i detta arbete varit engagerade i att ta fram nio rapporter som behandlar olika aspekter av markförsurnings- och åtgärdsproblematiken. Föreliggande rapport ingår i denna rapportserie.

Få frågor i skogsbruket har debatterats så flitigt under 1990-talet som markförsurningens effekter och behovet av motåtgärder. Många forskare, politiker, journalister och andra skogs- och miljöintresserade har engagerat sig och många har haft synpunkter på Skogsstyrelsens förslag till åtgärder. När vi utformat det nya åtgärdsprogrammet (Skogsstyrelsen Meddelande 2001/4) har vi försökt att värdera

[1] Skogsstyrelsen referensgrupp: Stefan Bucht (Sydved, fr.o.m. 2000), Lars Edner (Södra Energi), Jan Fransson (SVS Västra Götaland, t.o.m. 2000), Ragnar Friberg (Stora Enso, t.o.m. 1999) Peringe Grennfelt (IVL), Jan Erik Lundmark (Assidomän), Anna Marntell (SVS Västra Götaland, fr.o.m. 2000), Bengt Nihlgård (Lunds universitet), Hans-Örjan Nohrstedt (SkogForsk, nu:Formas), Mats Olsson (SLU), Tryggve Persson (SLU), Per Pettersson (SNF), Klas Österberg (Naturvårdsverket).

och väga in de argument som framförts i denna debatt. Framtagandet av rapportserien har skett i syfte att belysa de mest debatterade frågeställningarna. Skogsstyrelsens ambition har varit att se problematiken med markförsurning och näringsobalanser i ett helhetsperspektiv där hänsyn tas både till skogspolitikens miljö- och produktionsmål samt till andra i detta sammanhang relevanta samhälls- och miljömål.

Markförsurningsprocesser

Förutom av antropogena källor påverkas försurningssituationen i mark och vatten även av skogsbrukets åtgärder och olika förändringar i markanvändning. Det är viktigt att klargöra de processer som påverkar skogsmarkens försurningsstatus och att bedöma graden av relevans för respektive försurningsprocess. Det är viktigt att få en uppfattning om hur de olika markförsurningsprocesserna har påverkat mark och vatten fram tills idag samt hur prognosen ser ut för framtiden. I föreliggande rapport behandlar författarna dessa frågeställningar. Författarna ansvarar ensamma för innehållet. Författarna är följande:

Ulf Skyllberg, SLU, Inst. f. skogsekologi, Umeå

Gunnar Jacks, KTH, Avd. f. mark- och vattenresurser, Stockholm

Olle Westling, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Aneboda

”Markförsurning & Motåtgärder” – en temaserie

I tabellen på nästa sida listas temaseriens rapporter och författare. Rapporterna publiceras under hösten 2001 och kan beställas från Skogsstyrelsens förlag (telefon: 036-15 55 92, e-post: sksforlag.order@svo.se) eller laddas ner från Internet (pdf-fil): (http://www.svo.se/forlag/forlag.htm).

Göran Örlander
enhetschef

Hans Wickström
projektledare

Rapporter och författare inom Skogsstyrelsens temaserie ”Markförsurning & Motåtgärder”, rapportörer markerade med kursiv stil

Rapport nr.	Titel	Författare
11A/2001	Strategier för åtgärder mot markförsurning	*Olle Westling, IVL* Reiner Giesler, SLU
11B/2001	Markförsurningsprocesser	*Ulf Skyllberg, SLU* Gunnar Jacks, KTH Olle Westling, IVL
11C/2001	Effekter på biologisk mångfald av markförsurning och motåtgärder	*Håkan Pleijel, Göteborgs universitet* Sven Bråkenhielm, SLU Lars Ericson, Umeå universitet Roger Finlay, SLU Tomas Hallingbäck, Artdatabanken Helene Lundkvist, SLU Andy Taylor, SLU
11D/2001	Urvalskriterier för bedömning av markförsurning	*Jon-Petter Gustafsson, KTH* Erik Karltun, SLU Ulla Lundström, Mitthögskolan Olle Westling, IVL
11E/2001	Effekter på kvävedynamiken av markförsurning och motåtgärder	*Lars Högbom, SkogForsk* Hans-Örjan Nohrstedt, SkogForsk Tryggve Persson, SLU
11F/2001	Effekter på skogsproduktion av markförsurning och motåtgärder	*Ulf Sikström, SkogForsk* Arne Albrektsson, SLU Torgny Näsholm, SLU Johan Bergh, SLU
11G/2001	Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder	*John Munthe, IVL* Karl Johan Johansson, SLU Ulf Skyllberg, SLU Germund Tyler, Lunds universitet
11H/2001	Effekter av olika kalk/askdoser på försurningssituationen i skogsmark	*Bengt Nihlgård, Lunds universitet* Torbjörn Nilsson, SLU Olle Westling, IVL
11I/2001	Trädslagets inverkan på försurningssituationen	*Helene Lundkvist, SLU* Agnetha Alriksson, SLU Tord Johansson, SLU Bengt Nihlgård, Lunds universitet Mats Olsson, SLU

Författarnas förord

Rapporten har sammanställts på uppdrag av Skogsstyrelsen och ingår i en serie temarapporter avseende Skogsstyrelsens åtgärdsstrategi mot markförsurning. Fördelningen av huvudansvaret för de olika avsnitten är följande:

Ulf Skyllberg: Kap 1, 2 och 4

- Markförsurningsprocesser - kemiska reaktioner mellan syra / bas system med olika reaktivitet och syrastyrka
- Kvalitativa kemiska effekter av vätejonkällor (syror) i mark och vatten
- Diskussion angående åtgärdsstrategier och kriterier för motåtgärder

Gunnar Jacks: Kap 3.1

- Processer och samband som styr försurning av grund- och ytvatten

Olle Westling: Kap 3.2

- Beräkning av vätejonbudget för tre kommuner i Västra Götalands län

Ulf Skyllberg Gunnar Jacks Olle Westling

Sammanfattning

Syra-bas statusen i södra Sveriges skogsmark av idag är en produkt av en samverkan mellan vätejonkällor (syror) och vätejonsänkor (baser), på längre (1000-tals år) och kortare sikt. De huvudsakliga vätejonkällorna i mark är utlakning av bikarbonat, utlakning och skörd av organiska anjoner samt deposition eller produktion av starka mineralsyror. På längre sikt är vittring av mineraler den enda vätejonsänkan i mark. Vi bedömer att det med nuvarande metoder och kunskap inte är möjligt att på ett tillförlitligt sätt kvantifiera det historiska bidraget från olika vätejonkällor. Vi har därför begränsat oss till att göra en kvalitativ bedömning av den historiska inverkan av olika vätejonkällor på skogsmarkens syra-bas status. Däremot är det möjligt att upprätta en vätejonbudget för dagens materialflöden och utifrån denna överblicka det nuvarande bidraget från de viktigaste vätejonkällorna.

Vi bedömer att en landskapstäckande förändring av markanvändningen i södra och sydvästra Sverige högst väsentligt har påverkat syra-bas status i mark och avrinnande vatten det senaste århundradet. En dramatiskt ökad beskogning av tidigare öppna marker med i huvudsak barrträd har högst sannolikt resulterat i en ackumulering av organisk substans i marken som i kombination med en hög trädtillväxt leder till ett minskat pH-värde i marken. pH-sänkningen resulterar i en förskjutning av gränsen för kolsyravittring till djupare jorddjup, vilket i sin tur minskar mängden bikarbonat som kan transporterats till avrinnande vattendrag och ytvatten. Samtidigt bör en del av den oorganiska alkaliniteten (bikarbonat) ersatts av organisk alkalinitet (organiska anjoner). pH-effekten är störst i kustnära områden där utbytesreaktioner mellan deponerade havssalter och aciditet i sura, organiska ythorisonter visat sig kunna resultera i transport av mineralsyra långt ner i markprofilen och ut i avrinnande vatten. Sannolikt räcker dessa processer för att helt eller delvis slå ut kolsyrasystemet i grunda avrinningsområden med hög skogstillväxt och med återkommande episoder av havsaltsdeposition. Effekten blir ett betydligt surare ytvatten där organiska anjoner utgör den enda buffertkapaciteten mot direkt deponerad mineralsyra. I marken har sannolikt halten organiskt bundet aluminium ökat kraftigt genom en ökad interaktion mellan organisk substans och Al-mineral. Bindningen av Al^{3+} till organisk substans är dock så stark att detta inte behöver innebära att halten oorganiskt Al (t ex Al^{3+})ökat annat än marginellt.

Till förändringen av landskapet skall läggas en ökad deposition av starka mineralsyror, som nådde sin kulmen i början av 1970-talet. Detta tillskott av stark syra har i sig otvetydigt bidragit till en försurning av yt-, grund- och markvatten i stora delar av syd- och Mellansverige. Budgetberäkningar visar att vätejontillskottet från starka syror under 1980-talet var av ungefär samma storleksordning som tillskottet från skogsbiomassauttag. En kontinuerligt minskad deposition av svavel sedan mitten av 1970-talet har dock resulterat i att tillförseln av deponerad stark mineralsyra minskat betydligt. Nya beräkningar för skogsbestånd i tre kommuner i sydvästra Götaland visar att uttag av stambiomassa + deposition av S + utlakning av organiska anjoner i de flesta fall mer än väl balanseras av vittringen på avrinningsområdesnivå. Det gäller under förutsättning att beräkningen av vittringen utifrån avrinningsdata är korrekt. Vid nyttjande av steady-state modellen PROFILE för beräkning av vittring går dock inte budgeten ihop med mindre än att aciditet exporteras från marken. Räkneexemplet ger en viss uppfattning om vad som krävs för att vätejonbudgeten skall gå ihop, men visar också tydlig svagheten med budgetberäkningar: resultatet är helt beroende på de antaganden som ligger till grund för budgeten.

Vid prioritering av objekt för motåtgärder bör en helhetsbedömning göras på avrinningsområdesnivå. Speciellt känsliga avrinningsområden med grunda jordar som uppvisar låg alkalinitet och förhöjda halter av t ex aluminium i grund- och ytvatten bör prioriteras. Beträffande eventuella motåtgärder bör effekter av byte av trädslag och eventuellt skogsbruksmetoder noga beaktas innan kalkning övervägs. Vitaliseringsgödsling kan förslagsvis sättas in som punktinsatser i de fall brist på näringsämnen uppmäts i träd. Vi motsätter oss enbart nyttjandet av kemiska parametrar som pH i rostjorden, extraherbart Al eller någon form av basmättnadsgrad som kriterier för identifiering av känsliga marker av den anledningen att inget av dessa begrepp är entydigt kopplat till en försurningssituation orsakad av deponerade starka mineralsyror. Det skall noteras att rådande metoder för bestämning av halten oorganiskt aluminium (eller Al^{3+}) är vetenskapligt ifrågasatta (Göttlein, 1998) och kan leda till kraftigt överskattade halter. Slutligen vill vi poängtera att extrapolering av samband mellan dos och biologisk effekt från laboratoriemiljö till mark och vatten endast låter sig göras om samma analysmetod för aluminium används och matrisen av organiska och oorganiska ligander (komplexbildare) är likartad.

Markförsurningsprocesser - kemiska reaktioner mellan syra / bas system med olika reaktivitet och syrastyrka

Markförsurning är ett begrepp som ofta ger utrymme för olika tolkningar. Två vanliga definitioner av markförsurning är:

(I) en pH-sänkning i markvätskan

(II) en förlust av pH-buffrande bas i systemet

Den första definitionen tar fasta på en förändring av markvätskans vätejonkoncentration, d v s en förändring av *intensitet*, medan den andra definitionen tar fasta på en förändring av markens syraneutraliserande *kapacitet* (ANC = acid neutralisation capacity). Ofta avspeglas ett minskat pH-värde i en minskad ANC, d v s intensiteten är starkt kopplad till kapaciteten, men så är långt ifrån alltid fallet. En pH-effekt vid tillskott av neutralsalt är ett exempel på en förändring av intensiteten utan samtidig förändring av kapaciteten . Ett annat exempel är tillskott av en protonerad svag syra (t ex organisk substans), som kan sänka pH utan att ANC förändras. På samma sätt kan markens ANC minska utan att pH-värdet förändras. Ett exempel på detta är då karbonatmineral löses upp av kolsyra.

Den definition av markförsurning som röner störst erkännande idag är i överensstämmelse med (II) ovan och finns beskriven av t ex van Breemen m.fl. (1983). Då effekter av försurningsprocesser och kalkning diskuteras måste dock stor hänsyn tas till processer som leder till minskat pH-värde utan att markens ANC förändras. Krug & Frink (1983) noterade att den försurande effekten (pH-sänkning) av en ackumulering organisk substans i mark inte omfattas av van Breemens definition. de Vries och Breeuwsma (1987) föreslog därför att man skulle skilja på ‘actual soil acidification’ som är en minskning av ANC i enlighet med van Breemen m.fl. (1983) och ‘potential soil acidification’ som en ökning av markens basneutraliserande förmåga (BNC = base neutralisation capacity).

En annan mycket viktig aspekt är definitionen av det *system* som beaktas. Eftersom en dissociering av vätejoner samtidigt ger upphov till en potentiellt vätejonupptagande bas måste dessa två komponenter skiljas åt i rummet för att vi skall få en bestående försurning. En försurning av ett delsystem ger alltså med nödvändighet upphov till en alkalinisering av ett annat delsystem. Ulrich (1986) talar om ‘decoupling’ av den försurande och den alkaliniserande processen i tid och / eller rum. Gränsdragningen av systemet har mycket stor betydelse för utfallet vid upprättande av vätejonbudget. Om gränsen dras på 50 cm djup i markprofilen är naturligtvis markens kapacitet att buffra pH och löst Al^{3+} i marklösningen betydligt mindre än om gränsen dras där vattnet lämnar marken för dränerande vattendrag.

Skogsstyrelsens åtgärdsförslag är starkt knutet till kemiska kriterier som kan användas för att prioritera åtgärder och objekt. I miljökonsekvensbeskrivningen (Johansson m.fl., 1999) föreslås pH-värde i B-horisonten och löslighet av oorganiskt aluminium (f.f.a. Al^{3+}) utgöra sådana kriterier. Eftersom pH och koncentrationen av Al^{3+} är typiska intensitetsbegrepp, kan diskussionen om olika vätejonkällors inverkan på dagens markförsurningssituation inte enbart baseras på budgetberäkningar och kapacitetsförändringar (t ex minskad ANC) utan kvalitativa markkemiska aspekter är av minst lika stort värde. Av den anledningen redogörs i det följande både för kvantitativa och kvalitativa effekter av olika vätejonkällor i mark.

Kvantitativa effekter: Vätejon-budget och systemets gränser

Ett sätt att kvantifiera eventuell försurning eller alkalinisering är att upprätta en vätejonbudget. D v s istället för att kvantifiera små förändringar i markens ANC, vilket är mycket svårt, kvantifieras den mängd syra (H^+) och bas (OH^-) som passerar systemets gränsytor. Enligt definition (II) ovan innebär försurning att systemet i fråga tillförs ett netto av syra eller förlorar ett netto av bas. En vätejonbudget kan beräknas m h a ekvation (1) där syra och bas står för ekvivalenter av H^+ respektive OH^-.

$$\text{Försurning} = -\text{æANC} = \text{syra}_{IN} - \text{syra}_{UT} + \text{bas}_{UT} - \text{bas}_{IN} \quad (1)$$

Ekvation (1) kan verka tydlig, men det finns två avgörande frågor vi måste besvara då vi definierar försurning av ett system:

(i) Hur definierar vi en syra respektive bas?

(ii) Hur definierar vi systemet?

Att tillskott av starka mineralsyror som HCl, HNO_3 och H_2SO_4 försurar och att tillskott av en stark bas som OH^- alkaliniserar råder ingen tvekan om. Inverkan av svaga syror och baser, som t ex kolsyrasystemet och det organiska syra-bassystemet, är däremot mer komplexa. Skillnaden mellan starka och svaga syror är att en svag syra har en korresponderande basform vilken kan ta upp vätejoner under de pH-värden som normalt råder i marken. Av den anledningen antas en svag syra ha försurande verkan först då basformen lämnat det system som beaktas. Kolsyrasystemet försurar marken då HCO_3^- utlakas och organiska syror försurar marken då organiska anjoner (ofta betecknade $RCOO^-$) utlakas eller bortförs vid skörd av biomassa. Med denna definition av försurning inkluderas de levande växterna och markorganismer tillsammans med markens organiska och minerogena material i systemet mark / växt. Den övre begränsningsytan för systemet dras därmed ovan krontaket, medan den undre begränsningsytan är mindre självklar. I vissa studier har växternas rotdjup ansatts som den undre gränsen. Detta djup är dock svårt, om inte omöjligt att bestämma. Om vi vill beakta ett helt avrinningsområde som ett system sätts den undre begränsningsytan där avrinnande vatten lämnar marken för bäckar eller ytvatten.

Förutom input och output av syror och baser måste s.k. interna försurnings / alkaliniseringsprocesser, som t ex kvävets och svavlets biogeokemi, beaktas i en vätejonbudget. Kvävets mineralisering och inkorporering i biomassa regleras av biokemiska processer och dess nettoeffekt på vätejonbudgeten kan beskrivas med följande ekvation:

$$\text{Försurning} = -\text{æANC} = NH_4^+{}_{IN} - NH_4^+{}_{UT} + NO_3^-{}_{UT} - NO_3^-{}_{IN} \quad (2)$$

På samma vis kan inverkan av svavlets biogeokemi tas i beaktande med följande ekvation:

$$\text{Försurning} = -\text{æANC} = 2SO_4^{2-}{}_{UT} - 2SO_4^{2-}{}_{IN} \quad (3)$$

Deposition och växtupptag av reducerat svavel (S med oxidationstal -II, t ex svavelväte) påverkar inte systemets syra-bas status (i analogi med N_2-upptag). Växters sulfatupptag alkaliniserar marken då biomassa tas ut, på liknande vis som nitratupptag. På motsvarande sätt som vid denitrifikation (reduktion av nitrat) alkaliniseras marken vid reduktion av sulfat till sulfid. Oxidation av upplagrad sulfid i marken, t ex vid dränering, försurar marken då sulfaten lämnar systemet (utan att balanseras av vätejoner) på samma sätt som marken försuras vid nitrifikation och efterföljande utlakning av nitrat. Eventuell import och export av HS^- omfattas ej av ekvation (3), men är sannolikt av liten betydelse för vätejonbudgeten. Vi kan nu sammanfatta den försurande verkan av de mest betydelsefulla komponenterna i skandinaviska skogsjordar med följande ekvation:

Försurning = -æANC = $(H^+ - OH^-)_{IN} - (H^+ - OH^-)_{UT} + (RCOO^- + HCO_3^-)_{UT} +$

$(NH_4^+ - NO_3^-)_{IN} - (NH_4^+ - NO_3^-)_{UT} + 2SO_4^{2-}{}_{UT} - 2SO_4^{2-}{}_{IN}$ (4)

Biomassauttag av ”baskatjoner” ingår i budgeten som motjoner till $RCOO^-$ (UT). Med hjälp av vätejonbudgeten kan vi beräkna och jämföra storleksordningen hos olika vätejonkällor. Vi kan väga källorna mot storleksordning och reaktivitet hos de sänkor som står för neutralisering av vätejoner och på så vis göra en bedömning om det system vi beaktar på ett uthålligt och acceptabelt sätt kan neutralisera vätejontillskottet i nutid och framtid. Den stora vätejonsänkan på urbergsmorän är på sikt vittring av silikatmineraler. För att vätejonbudgeten skall gå ihop bör således den markförsurning som beräknas i ekvation (4) balanseras av en lika stor vittring.

Kemiska processer i marken är intimt kopplade till effekter i grund- och ytvatten. Den motståndskraft mot försurning som återfinns i grund- och ytvatten, den s.k. *alkaliniteten* (eller ANC_{aq}), är i hög grad en effekt av markförsurningsprocesser. Den viktigaste processen i den vägen är reaktionen mellan kolsyra (koldioxid) och lättvittrade mineraler som t ex karbonater. Marken försuras då mineraler vittrar, samtidigt som grund- och ytvatten alkaliniseras av från marken utlakad bikarbonat (HCO_3^-). Även utlakning av organiska anjoner ($RCOO^-$) i utströmningsområden leder till en försurning av marken och till en ökad alkalinitet i ytvatten. En ständigt pågående försurning av de lösa jordlagren är alltså en förutsättning för att alkaliniteten i våra ytvatten skall kunna vidmakthållas. Detta starka samband mellan mark och vattenkvalité gör att vi måste beakta effekter av markförsurningsprocesser, och kalkningsåtgärder, på grund- / ytvatten. En viktig fråga är hur mycket av alkaliniteten som genreras i ytliga (markprofilen) respektive djupa lösa jordlager. Återigen belyses därmed betydelsen av hur gränserna sätts för det beaktade systemet.

Kvalitativa kemiska effekter av vätejonkällor (syror) i mark och vatten

I det följande sammanfattas det rådande kunskapsläget när det gäller kvalitativa och kvantitativa effekter av olika markförsurningsprocesser och hur de kan förväntas påverkas av förändringar av markens syrabas status genom fortsatt antropogen försurning och kalkning.

Kolsyrasystemet

Karbonat- och silikatvittring

Koldioxid produceras i marken som en produkt vid nedbrytning av organisk substans och vid rotandning. Detta gör att koldioxidtrycket i jorden ofta är förhöjt i förhållande till trycket i atmosfären. I väldränerade jordar har koldioxidtryck mellan 6 och 23 gånger atmosfärstrycket uppmätts (Fernandez och Kosian, 1987; Magnusson, 1992). I vattenmättad jord kan trycket bli betydligt högre (Magnusson, 1994). Kolsyra (*markerar att det egentligen är koldioxid som är löst i vatten) bildas då koldioxid löser sig i vatten enligt följande reaktion:

$$CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3^* \quad (5)$$

Kolsyran är en svag syra som kan reagera med markens mineraler, t ex kalcit:

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3^* = Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (6)$$

eller kalifältspat:

$$KAlSi_3O_8(s) + H_2CO_3^* + 7\,H_2O \rightarrow K^+ + HCO_3^- + Al(OH)_3(s) + 3H_4SiO_4 \quad (7)$$

Reaktionerna (5) och (6) är jämviktsreaktioner och ett förhöjt koldioxidtryck i kalkrika jordar kan leda till en uppbyggnad av höga halter av Ca^{2+} och HCO_3^- i markvattnet. Minskat koldioxidtryck vid avrinning från jorden resulterar i en utfällning av $CaCO_3(s)$ i form av s.k. kalktuff. Kalcit förekommer vanligen i låga halter i urbergsmoränen och när kalken i en punkt har förbrukats tar reaktionen mellan kolsyra och silikatmineral (t ex kalifältspat) över som huvudsaklig vittringsprocess. Reaktion (7) är ingen jämviktsreaktion då kalifältspat inte spontant bildas vid de förhållanden som råder vid jordytan. Reaktion (6) och (7) visar hur kolsyra förbrukar markens fasta fas och kvantitativt överför dess ANC till alkalinitet (HCO_3^-) i markvätskan. Kolsyravittringen gynnas av ett högt pH-värde eftersom reaktion (5) då förskjuts åt höger. Detta gör att kolsyravittringen är mest påtaglig i jordar med lättvittrade silikater och karbonater. I jordar utvecklade i modermaterial bestående av sura urbergarter är pH värdet lägre och kolsyravittringen av mindre omfattning då reaktion (5) är mer förskjuten åt vänster. Trots detta är kolsyravittring att räkna med även i jordar med pH-värden runt 5.0 och ibland även lägre (beroende på koldioxidtrycket).

Kolsyrans bidrag av det totala H^+-tillskottet till skogsmark har kvantifierats i ett fåtal studier. Richter (1986) rapporterade att kolsyravittringen (uttryckt som utlakning av HCO_3^- i B-horisonten, djupet ej angivet) var av samma storleksordning som deposition av antropogena mineralsyror (0.3 - 0.75 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$) och hälften så stor som bidraget från trädens katjonupptag i fem skogsbestånd i Tennessee. Jordarna var s.k. Ultisoler (vittrade, gamla jordar, Soil Survey Staff, 1997) med pH-värden (jord suspenderad i destillerat vatten) mellan 4.2 och 4.8 i mineraljorden ner till 60 cm djup. Basmättnadsgraden varierade mellan 3 och 7 % av den totala katjonbyteskapaciteten (CEC) inom djupet 15-60 cm. I en studie av en sur mineraljord med ett pH mellan 4.9 och 5.5 visade David m.fl. (1988) att en experimentell förhöjning av kolsyretrycket till 57 gånger atmosfärstrycket resulterade i endast en marginell minskning av jordens

pH (0.1 pH-enheter). En tryckminskning av koldioxidtrycket till atmosfärsnivå höjde däremot pH-värdet i det avrinnande vattnet till mellan 0.8 (utgångs-pH 4.9) och 1.8 (utgångs-pH 5.5) pH-enheter. Studien illustrerar tydligt hur markens övriga buffertsystem håller pH-värdet relativt konstant trots förhöjda halter av kolsyra och att kolsyravittringen samtidigt genererar alkalinitet ([HCO_3^-]) som får pH-värdet i avrinnande vatten (och sedermera sjöar) att höjas avsevärt. Studien styrker principerna för den teoretiska modell som Reuss och Johnson (1985) lanserat som förklaring till hur avrinnande markvatten kan försuras genom att antropogent deponerade mineralsyror förskjuter reaktion (5) och (6) åt vänster samtidigt som markens pH-värde förblir i det närmaste oförändrat. Resonemanget visar också hur kritiskt det är att de kemiska jämvikter som kopplar markens buffertkapacitet till intensitetsbegrepp som pH och alkalinitet är korrekt utformade i kemiska modeller med avsikt att beskriva kemiska förändringar i avrinnande markvatten.

Effekter på kolsyrasystemet av organiska syror och mineralsyror

pH värdet har rapporterats minska de senaste ca 50 åren i en rad skogsjordar i södra Sverige (t ex Tamm & Hallbäcken, 1988; Falkengren-Grerup m.fl., 1987). Den pH minskningen har rimligen resulterat i en minskad kolsyravittring i dessa jordar genom att förskjuta reaktion (5) och (6) åt vänster. Det som sker vid en pH-minskning är att kolsyrasystemet avgår som koldioxid och ersätts av ett syra-bas system med starkare syror (och svagare baser), t ex organiska syror eller mineralsyror. Kolsyran är inte längre den huvudsakliga vätejonkällan till silikatvittringen och vittringsprodukterna förändras därmed. Om vätejonkällan är en organisk syra bildas en organisk anjon ($RCOO^-$) istället för bikarbonat:

$$KAlSi_3O_8(s) + RCOOH + 7H_2O \rightarrow K^+ + RCOO^- + Al(OH)_3(s) + 3H_4SiO_4 \quad (8)$$

och om vätejonkällan är en mineralsyra (t ex HNO_3) bildas en oorganisk anjon (NO_3^-):

$$KAlSi_3O_8(s) + HNO_3 + 7H_2O \rightarrow K^+ + NO_3^- + Al(OH)_3(s) + 3H_4SiO_4 \quad (9)$$

Den organiska anjonen $RCOO^-$ är en svagare bas än HCO_3^- . Dessutom är den organiska anjonen starkt benägen att adsorberas till markpartiklar, vilket inte är fallet för bikarbonatjonen. På så vis hejdas transporten av alkalinitet från mark till grund- och ytvatten samtidigt som marken som helhet ej försuras (både H^+ och $RCOO^-$ stannar i marken, om än på olika nivåer). D v s en minskning av kolsyrans betydelse som protondonator behöver i sig inte betyda att marken blivit mer försurad, men däremot att grund- och ytvatten får minskat tillskott av alkalinitet. Om däremot mineralsyror tar över som vätejonkällor försuras både marken och avrinningsvattnet eftersom anjonen till syran (t ex Cl^-, NO_3^-) är mobil och inte har basisk karaktär. Undantag utgör SO_4^{2-} som vid adsorption till seskvioxidytor har viss basisk verkan (byter delvis ut OH^- på ytorna), som för en tid kan bromsa upp försurningsförloppet.

Hur mycket av konstaterad sentida ytvattenförsurning och grundvattenförsurning har då sin orsak i en minskad generering av alkalinitet från kolsyravittringen i den övre delen av markprofilen? I brist på direkta mätningar och bevis för minskad halt av HCO_3^- i mark- och grundvatten över tiden måste vi föra ett indirekt resonemang utifrån kunskap om de faktorer som sannolikt styr genereringen av oorganisk alkalinitet. Förutom kemiska processer är vattnets transportvägar och uppehållstid (hydrologi) inom ett avrinningsområde avgörande för generering av alkalinitet. En central fråga är hur stor andel av ytvattens alkalinitet som genereras i själva jordmånsprofilen (den del av de lösa jordlagren som är påverkade av jordmånsbildande processer) i jämförelse med den andel som genereras i mer opåverkat modermaterial och i berggrunden. Detta resonemang förs på sidan 20 och framåt.

Kemiska effekter på kolsyrasystemet av kalkning

Kalkning genom tillsats av kalciumoxider, hydroxider eller karbonater kan förväntas förstärka kolsyrans roll som vätejonkälla i marken genom reaktion (6). Frågan är dock i vilken grad och i vilket tidsperspektiv kalktillförsel på markytan i strömningsområden kan bidra till ökad alkalinitet i djupare marklager och avrinnande vatten. En kalkstensgiva om 2-5 ton på markytan höjer väsentligt pH-värdet i humuslagret (t ex Nihlgård m fl, 1996) och bör kunna utgöra ett skydd mot ytterligare försurning genom deposition av mineralsyror. pH-effekten en bit ner i mineraljorden, där koldioxidtrycket är som högst, är dock fördröjd upp emot 10-20 år eller mer (Johansson m fl, 1999). Sålunda är kalkning av strömningsområden inte att rekommendera om syftet är att öka kolsyrasystemets alkalinitetsgenerering till avrinnande vatten på kort sikt. Det skall dock understrykas att i välbuffrade system , som t ex B-horisonter, kan även mycket små och i det närmaste omätbara pH-höjningar leda till ökad kolsyravittring och generering av bikarbonat (David m fl, 1988).

En kalkinsats i utströmningsområden kan resultera i en omedelbar alkalinitetsökning i avrinnande vatten i form av bikarbonat och / eller organiska anjoner. I dagsläget är kunskapen om kolsyrans roll som vätejonkälla i utströmningsområden dock begränsad. Även om koldioxidtrycket ofta är kraftigt förhöjt i vattenmättade jordar (Magnusson, 1994) är frågan om koldioxiden hinner avgå innan kontakt nås med kalk placerad på markytan. Högst effektivitet av kalkgivan nås och mest alkalinitet genereras om kolsyra står för vätejonerna eftersom $2HCO_3^-$ bildas för varje $CaCO_3$ enligt reaktion (6). Om starka mineralsyror reagerar med kalken genereras endast en HCO_3^- för varje $CaCO_3$ och om organiska syror reagerar med kalken bildas en bikarbonatjon plus en $RCOO^-$ jon. I ytvatten som tidigare erhållit en mix av bikarbonat från djupare grundvatten och organiska anjoner från ytligare markavrinning kan därför en ensidig kalkning av torvdominerade utströmningsområden leda till att vattnets alkalinitet förändras till att domineras av organiska anjoner. Denna förändring bör kunna ha stora konsekvenser för biologin i sjön. Detta skulle också kunna innebära att långsiktig kalkning av inströmningsområden, andra effekter obeaktat, är den enda möjligheten för att återskapa bikarbonatalkalinitet i ytvatten med organ- och torvrika utströmningsområden.

Det organiska syrasystemet

Det organiska syrasystemet kan ses som en analog till kolsyrasystemet i så måtto att en svag syra tillförs marken utifrån. Med ett sådant synsätt tillhör även stående trädbiomassa mark / växt-systemet och förluster av organisk alkalinitet ($RCOO^-$) realiseras först i och med skörd av biomassa. Följande skillnader gentemot kolsyrasystemet kan dock noteras:

(i) Organiska syror ackumuleras i marken och bygger upp ett förråd av aciditet som kan resultera i pH-värden ned mot 3.0-3.5 och låg basmättnadsgrad utan att markens ANC för den skull minskar.

(ii) Genom starka adsorptiva egenskaper hos organiska anjoner kan ett förråd av tillgänglig, organisk ANC byggas upp i marken.

(iii) Organisk komplexbindning av Al^{3+} minskar lösligheten av Al^{3+} i markvätskan, vilket leder till en ökad vittringshastighet för aluminiumsilikatmineral.

Kemiska effekter orsakade av ackumulering, skörd och utlakning av organisk substans

Eftersom organisk substans, i analogi med kolsyra, utgår från komponenterna koldioxid och vatten (genom fotosyntesen) representerar en protonerad organisk syra ett s.k. nollpunktsämne med avseende på tillförsel / utförsel av vätejoner. En ökad tillförsel av organiskt material till marken, t ex genom

ökad tillväxt och förnafall, kan leda till både ett lägre pH-värde och en lägre basmättnadsgrad utan att marken för den skull blivit surare i så måtto att dess ANC minskar (Bilett m fl, 1988; Binkley & Högberg, 1997). Detta beror på att organisk substans innehåller en hög koncentration av protonerade, potentiellt sura, funktionella grupper. Visserligen har nyfallen förna en relativt hög basmättnadsgrad (ofta runt 50% av dess totala katjonbyteskapacitet; Mattson & Koutler-Andersson, 1941), som resulterar i en hög basmättnad i ytan av humuslagret, men som en effekt av humifierings- och nedbrytningsprocesser kombinerat med växters baskatjonupptag minskar basmättnaden snabbt med djupet i humuslagret (Mattson & Koutler-Andersson, 1941; Skyllberg, 1996). I jämförelse med basmättnadsgraden i mineraljordshorisonter, där en viss andel av basmättnaden består av Na^+, K^+, Mg^{2+} och Ca^{2+} bundet till sekundära lermineral, är basmättnaden ofta låg i det organiska materialet som tillförs från humuslagret, vilket resulterar i en utspädning av mineraljordens basmättnad. Visserligen kan nya baskatjoner ta plats på det organiska materialet genom vittringsprocesser (se nedan), men det tar tid och i vittrade mineralhorisonter täcks ofta mineralytorna av organisk substans och sekundära Al / Fe-hydroxider. Kontakten mellan sura funktionella grupper hos SOM (”soil organic matter”) och sekundära Al / Fe-hydroxider leder till en upplösning av de senare med resultat att Al-mättnaden av den totala katjonbyteskapaciteten ökar (se nedan).

Även kvalitativa egenskaper hos SOM som syrastyrka och mängden sura funktionella grupper kan signifikant inverka på pH-värdet i marken. Binkley och medarbetare har i en rad studier visat att organrika ythorisonter utvecklade i samma minerogena modermaterial men under inflytande av olika trädslag kan uppvisa olika pH-värden beroende på skillnader i syrastyrka, densitet av sura funktionella grupper samt basmättnadsgrad (Binkley och Valentine, 1989; Binkley m fl, 1989; Binkley och Sollins, 1990). Skyllberg (1996) visade att pH-minskningen med djupet i typiska mårlager delvis kan förklaras med en ökad syrastyrka hos SOM, men framförallt av sammansättningen av adsorberade katjoner.

Organiska syror överför, i likhet med kolsyra, minerogen ANC till nya former av på kort sikt mer tillgänglig ANC genom upplösning av silikatmineraler i enlighet med reaktion (8). Till skillnad från kolsyravittring kvarhålls organogen ANC i hög grad i marken p g a det organiska materialets goda adsorptions- och komplexbildningsegenskaper. Även växternas ANC kan på liknande vis ses som en del av mark- / växtssystemets ANC. En generell, obalanserad reaktion beskrivande den organiska substansens roll i processer som vittring, jonutbyte och växternas jonupptag skulle kunna se ut som följande då katjoner upptas av den organiska substansen:

$RCOOH + K^+ (mineralfas)^- \text{--->}$
i SOM
eller växt

$RCOO^-K^+ + H^+ (mineralfas)^-$.
ANC i SOM
eller växt (10)

På motsvarande vis innebär upptag av anjoner i biomassa och SOM att negativ ANC (syra) överförs från minerogen till organogen fas enligt följande obalanserade reaktion:

$ROH + SO_4^{2-} (mineralfas)^{2+} \text{--->}$
i SOM
eller växt

$RSH + 2OH^- (mineralfas)^{2+}$
-ANC i SOM
eller växt (11)

Notera att reduktionen av sulfat till RSH (tiolgrupper) ingående i organisk substans, reaktion (11), är en biologisk process som endast sker i levande celler. Som framgår av reaktion (10) och (11) leder en ackumulering

av katjoner som NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} och Ca^{2+} i död och levande organisk substans till en försurning av mineralfasen, medan en ackumulering av SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- leder till en alkalinisering av mineralfasen i marken. I analogi med detta kvantifierade Matzner & Ulrich (1983) och Matzner (1989) input /

output av H^+ till mineraljorden orsakad av en ackumulering av organisk substans och biomassa. D v s man valde att separera SOM från det minerogena marksystemet. Trots en 200 procentig tillväxt av humuslagret under tiden 1968-1983 under gran och bok i försöksområdet Solling, Tyskland hade mineraljorden inte försurats (förlorat ANC) eftersom katjoner och anjoner ackumulerades i lika mängder i SOM. Däremot orsakade trädtillväxten en försurande effekt motsvarande 0.6 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ under bok och 0.4 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ under gran. Detta indikerar att en större andel av katjon- än anjonupptaget sker i form av en recirkulation från SOM. Liknande budgetberäkningar för tall-, gran-, björk- och bokskogar skogar i Sveriges samtliga landskap visar att uttag av enbart stambiomassa i medeltal per landskap ger en försurande effekt motsvarande 0.1 - 0.4 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ medan uttag av helträd i medeltal per landskap resulterar i en försurande effekt av marken motsvarande 0.2 - 0.8 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ Nilsson (1993). I bestånd med högre tillväxt än medeltalet kan den försurande effekten vara betydligt större. Studier av 25 barrbestånd längs tre väst-ost gradienter i södra, mellersta och norra Sverige (Anonym, 1995) visade en variation mellan en alkaliniserande effekt om 0.11 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ och en försurande effekt om 1.05 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ vid uttag av stamved. Bestånden i sydvästra Sverige gav en betydligt större försurningseffekt i marken (0.65 - 1.04 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$) jämfört med sydsvenska höglandet och sydöstra Sverige (0.07 - 0.33 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$).

En kontinuerlig och långsiktig utlakning av organiska anjoner från mark till vatten förutsätter, liksom utlakning av bikarbonat, att vittringen längs avrinningsvägarna i marken är aktiv. Det vill säga utan vittring finns på lång sikt heller inget utrymme för utlakning av organiska anjoner. På så vis kan både utlakning av bikarbonat och organiska anjoner ses som ett hälsotecken för marken, och för ytvatten. I de allra flesta fall genereras utlakningsbara organiska anjoner i utströmningsområden dominerade av torvjordar eller mineraljordar med stora mängder organisk substans. Den sannolikt dominerande kemiska processen är en reaktion mellan sura organiska grupper och bikarbonat:

$$RCOOH + HCO_3^- = RCOO^- + CO_2(g) + H_2O \qquad (12)$$

Bikarbonaten, som genererats längs djupare avrinningsvägar mellan in- och utströmningsområde, titrerar (neutraliserar) således organiska syragrupper i utströmningsområdet och avgår sedan som koldioxid. På kort sikt kan även neutrala havssalter som Na^+ Cl^- orsaka en utlakning av organiska anjoner i utströmningsområden ($RCOO^-$ balanserad av Na^+), men eftersom vätejoner inte konsumeras vid jonutbytet mellan H^+ och Na^+ avstannar denna process snart då pH sjunker i marklösningen. Försurning av mark genom utlakning av organiska anjoner (balanserade av icke sura katjoner) uppvisade i studier under mitten och slutet av 1970-talet värden mellan 0.3 och 0.7 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ för relativt grunda och organrika avrinningsområden som Toureau´s bog, USA; Storgama, Norge; Birkenes, Norge och Gårdsjön (van Breemen m fl 1984). Sannolikt härstammade den utlakade organiska alkaliniteten från organiskt rika horisonter i utströmningsområden, medan inströmningsområden i mindre grad kan försuras genom förlust av organiska anjoner.

Kemiska effekter orsakade av organisk komplexering av aluminium

Till skillnad från bikarbonat har organiska anjoner (inkluderande funktionella grupper på fast organiskt material) en stor förmåga att komplexbinda flervärda katjoner. Detta resulterar bl a i att silikatvittringsprodukten

$Al(OH)_3(s)$, se reaktion (8), löses upp och vi får följande summareaktion för vittring av silikater i en organisk miljö:

$$KAlSi_3O_8(s) + 4RCOOH + 4H_2O \rightarrow K^+ + RCOO^- + Al(OOCR)_3 + 3H_4SiO_4 \quad (13)$$

Reaktion (13) innebär ingen förändring av markens ANC eftersom både RCOOH och $Al(OOCR)_3$ är nollpunktsämnen, d v s de kan varken ta upp eller avge H^+ (Al^{3+} anses ekvivalent med $3H^+$). Reaktionen är av stor betydelse eftersom den i hög grad reglerar kemiska former och halter av aluminium. I mineraljordar med ett pH-värde under 5.0 - 5.5 och med moderata halter av organisk substans föreligger en stor del av det aluminium som frigörs vid silikatvittring i organiskt bunden form (t ex Wesselink m fl, 1996; Skyllberg & Borggaard, 1998; Berggren, 1999). Makro- och mikroskopiska studier indikerar att aluminium som binder till starka organiska funktionella grupper börjar falla ut som amorfa Al-hydroxidliknande mineral först då pH överstiger 5.0 och vid liten Al-mättnad vid än högre pH (Cronan m. fl., 1986; Maison m fl, 1994). Det innebär att bindningen mellan Al^{3+} och organiska funktionella grupper reglerar halten av fri Al^{3+} i många skogsjordar. Jämvikten kan beskrivas med reaktion (14):

$$Al(OOCR)_3 + 3H^+ = 3RCOOH + Al^{3+} \quad (14)$$

Ett flertal studier har visat att organisk substans reglerar den fria halten Al^{3+} i O, E, Bh och Bhs horisonter i en rad podsoler och brunjordar (t ex Mulder & Stein, 1994; Berggren & Mulder, 1996; Wesselink m fl, 1996; Simonsson & Berggren, 1998). Nya rön (Göttlein, 1998) indikerar dock att de metoder som använts (t ex Driscoll, 1984) överskattar den fria halten Al^{3+} upp till 5-10 gånger på bekostnad av organiska komplex. Om denna observation är korrekt är (Ca+Mg) / Al kvoter som beräknats i marklösningar baserade på Driscoll (1984) och som bl a använts som kriterium vid critical load beräkningar av syratillförsel (Sverdrup & Warfvinge, 1995) överskattade, vilket skulle kunna bidra till att förklara den avsaknad av hämmande effekt på växter som noterats för kvoter <1.0 under fältförhållanden (Kreutzer, 1995). Bindningskonstanter för reaktioner liknande (14) är i de flesta fall baserad på direkt bestämning av koncentrationen av Al^{3+} m h a Driscolls Al-specieringsmetod (t ex Lundström, 1993). Om Göttlein har rätt är storleken på dessa operationella konstanter underskattade vilket i sin tur överskattar lösligheten av Al^{3+}. Tveklöst bidrar organisk komplexering i hög grad till regleringen av halten av löst Al och Al^{3+} i både ytliga och djupare jordmånshorisonter i svensk skogsmark. Osäkerheten beträffande metoder för bestämning av den fria halten Al^{3+} måste tas i speciellt beaktande om kriterier för kalkning skall baseras på löslighet av Al^{3+}.

Reaktion (13) är en mycket viktig pH-buffertprocess i mineraljordshorisonter i podsoler och brunjordar, som ”naturligt” leder till en hög aluminiummättnad av funktionella syregrupper i SOM. Skyllberg (1994) visade att en stor del av pH-variationen i humuslager i norra Sverige orsakas av en variation av Al-mättnaden i humuslagret. På samma vis orsakas pH-höjningen med djupet i E-horisonten (Skyllberg, 1999) och vidare ner genom A, B och C horisonten i podsoler och brunjordar i hög grad av en ökad Al-mättnad av den organiska substansen (Skyllberg & Borggaard, 1998; Skyllberg m fl 2001). Med kännedom om denna naturliga pH-buffertprocess finns ingen vetenskaplig grund för att nyttja absoluta mått på basmättnadsgraden som ett mått på försurning i skogsmark med pH-värden som understiger pH 5.5. I begreppet basmättnadsgrad särskiljs inte bundet H och Al, vilket gör att pH och basmättnadsgrad inte uppvisar något positivt samband då relationen mellan bundet H och Al är av större vikt än relationen mellan baskatjoner och Al+H (Ross m fl, 1991; Skyllberg, 1994; Ross m fl 1997; Skyllberg, 1999). Yt- och tidsmässiga variationer av kvoten mellan organiskt bundet H och Al skulle kunna förklara att de förändringar i pH som Falkengren-Grerup m fl (1987) och Stuanes

m fl (1992) rapporterar i skogsmark visar varierande relation till förändringar i basmättnadsgraden (Binkley & Högberg, 1997). På liknande vis kan det svaga samband mellan pH och effektiv basmättnadsgrad som Hallbäcken (1992) nyttjande för att beräkna förlusten av baskatjoner mellan 1927 och 1985 i ett bestånd i sydvästra Sverige förklaras av förändringar av kvoten mellan organiskt bundet H och Al.

I detta sammanhang måste noteras att den *effektiva* basmättnadsgraden ingalunda är ett lättolkat begrepp och att den kan variera med extraktionsmetod och med kvoten mellan adsorberat Al och H. Exempelvis kan en ökad aluminiummättnad av SOM orsakad av reaktioner mellan sura organiska funktionella grupper och sekundära Al-mineral leda till att den effektiva basmättnadsgraden (bestämd med neutralsalt, t ex NH_4Cl) minskar samtidigt som den totala basmättnadsgraden (bestämd vid pH 7.0 eller 8.2) är oförändrad. Det beror på att en högre andel av totalt adsorberat Al (20 - 60%) än totalt adsorberat H^+ (5-30%) kan extraheras med neutralsalt. Detta gäller i horisonter där adsorberade vätejoner har kvantitativ betydelse för den totala katjonbyteskapaciteten. Det betyder att för en population av jordar med en identisk total basmättnadsgrad kommer den effektiva basmättnadsgraden att vara inverterat proportionell mot jordarnas Allmättnad av SOM. Dessutom är den effektiva basmättnadsgraden beroende av mängdförhållandet jord : vatten samt om sekventiell extraktion eller jämviktsextraktion nyttjas (Skyllberg, 1995).

Kemiska effekter av mineralsyror på det organiska syrasystemet

Tillförsel av stark mineralsyra kan förväntas påverka kemin hos det organiska materialet på två huvudsakliga vis: (1) proponeringsgraden av sura funktionella grupper ökar på bekostnad av övriga adsorberade katjoner, och (2) lösligheten hos SOM förändras. Effekten på lösligheten redogörs för under huvudkapitel 8 (effekter på tungmetallers rörlighet av markförsurning och åtgärder).

Ett flertal laboratoriestudier har klargjort de kemiska effekter som uppkommer då stark mineralsyra sätts till SOM från humuslager, torvjordar samt mineraljordar med hög halt av SOM (t ex James & Ria, 1986; Brown, 1987; James & Ria, 1989; Mudder m fel, 1989; Vance & David, 1991; Nätscher & Schwertmann, 1991). Förutom förändringar av det organiska materialets löslighet förändras sammansättningen av organiskt adsorberade katjoner. Generellt ökar protoneringsgraden av SOM och halten adsorberat Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} och Al^{3+} minskar. I mineraljordar med låga halter adsorberat Na^+, K^+, Ca^{2+} och Mg^{2+} är jonbyte mellan H^+ och Al^{3+} i enlighet med reaktion (14) den dominerande processen (Mulder m fl, 1989), vilket leder till utlakning av Al^{3+}. Effekterna av denna har kunnat observeras även i fält i så måtto att pH minskat som en effekt av minskad Al-mättnad av SOM (Mulder & Stein, 1994; Wesselink m fl, 1996). Detta visar tydligt att en hög Al-mättnad av SOM i sig ingalunda är ett tecken på antropogen försurning genom starka mineralsyror. I vissa studier har tillsats av mineralsyra resulterat i en förhöjd halt av adsorberat Al samtidigt som adsorberat Na^+, K^+, Ca^{2+} och Mg^{2+} minskat (Brown, 1987; Kreutzer m fl 1989; David m fl, 1991). Förklaringen till detta är att stark mineralsyra löser upp tillgängliga Al-hydroxider som i sin tur kan konkurrera om organiska funktionella grupper med övriga katjoner. För att denna process skall vara aktuell krävs således att Al-hydroxider finns att tillgå, vilket är fallet i samtliga horisonter i brunjordar samt i B- och C-horisonter av podsoler.

Kemiska effekter av kalkning på det organiska syrasystemet

Kalkning av organisk substans leder till två huvudsakliga effekter: (1) ökad kalciummättnad av sura funktionella grupper, och (2) förändrad löslighet av SOM. Löslighetseffekterna redogörs för under huvudkapitel 8

(effekter på tungmetallers rörlighet av markförsurning och åtgärder).

En ökad kalciummättnad av SOM minskar dess potentiella aciditet och vid pH-värden upp emot 5.0 kan organiskt adsorberade Al-joner förväntas hydrolysera och bilda allt större oorganiska polymerer som vid ökat pH successivt övergår till amorfa Al-hydroxider (Bertsch & Parker, 1996). Sentida spektroskopiska studier visar att hydrolys, polymerisering och kristallbildning av Al-hydroxider hämmas i allt högre grad ju starkare Al^{3+} binder till den organiska substansen (Violante & Violante, 1980; Masion m fl, 1994). De amorfa hydroxider som alltjämt bildas vid högre pH-värden är associerade till den organiska substansen och är betydligt mer lättlösliga än många pedogent bildade Al-mineraler. Hypotetiskt skulle en kalkning kunna leda till att organiskt komplexerat Al överförs till lättlösliga, amorfa Al-hydroxider som vid förnyad försurning genom mineralsyror (t ex nitrifikation) skulle kunna leda till en ökad löslighet av Al^{3+} jämfört med ursprungssituationen. Detta förutsätter att marken förlorar potentiellt Al-bindande organiskt material genom ökad nedbrytning, vilket är en väldokumenterad effekt av just kalkning (t ex Kreutzer, 1995). Ur Al-löslighetssynpunkt kan alltså en kalkad mark sägas vara mer känslig för ny input av stark syra än tidigare okalkad mark med samma pH-värde. Dessa fenomen är tyvärr inte studerade i fältskala.

Starka mineralsyror

Den omfattande litteratur som behandlar effekter av starka mineralsyror i mark och vatten är sammanfattad och utvärderad i en rad översikter (t ex Joslin m fl, 1992; Robarge & Johnson, 1992). Effekter av stark mineralsyra på kolsyrasystemet och det organiska syrasystemet är redogjorda för ovan, varför följande avsnitt behandlar övriga effekter av stark mineralsyra i mark / växt-systemet.

Kemiska effekter orsakade av atmosfärisk deposition av starka mineralsyror

Starka mineralsyror deponeras tillsammans med andra luftföroreningar och ger förutom en direkt syraeffekt också en jonstyrkeeffekt i markvätskan. Detta är en skillnad i jämförelse med andra vätejonkällor i vätejonbalansen som t ex försurning p g a uttag av biomassa. Dessutom måste beaktas de kemiska reaktioner som involverar starka syraanjoner som balanserar vätejonerna (NO_3^-, SO_4^{2-}).

Om begränsningen för mark / växtsystemet dras ovan krontaket kommer den första kontakten mellan atmosfäriskt torr- och våtdeponerade mineralsyror och systemet att ske på blad och barrytor. Stark mineralsyra som deponeras reagerar snabbt med torrdeponerade basiska salter, t ex karbonater. En beräkning av syradepositionen indirekt, genom antagande att NO_3^- och icke marin SO_4^{2-} ger upphov till en respektive två dissocierade vätejoner, resulterar sålunda i en överskattning av nettoinflödet vätejoner till systemet om inte samtidigt deponerade basiska salter tas med i beräkningen. Torrdepositionen varierar kraftigt med ytegenskaper hos trädkronor och redan här har vi en stor osäkerhetskälla i vätejonbalansen för systemet (t ex Robarge & Johnson, 1992). Det är välkänt att barrträd ökar torrdepositionen markant i jämförelse med lövträd. Bergkvist & Folkeson (1995) rapporterade att våt + torr deposition under gran var 1.5 till 3 gånger större än under vårtbjörk och bok. Även depositionen av havssalter som klorid var 3 gånger högre under gran än under lövträden i Bergkvist & Folkesons studie. Detta fick som resultat att jonstyrkan var 2 - 3 gånger högre i marklösningen under gran i jämförelse med björk och bok. Liknande skillnader erhölls av Skyllberg m fl (2001) mellan gran och ek på Jylland. Delvis som ett resultat av jonstyrkeffekter och syradeposition, men också som en effekt av olika mängd och kvalité på SOM, uppmättes betydligt lägre pH i markvätskan på 50 cm djup under gran ((4.20-4.29) än under bok (4.42-4.49) och björk (4.62-4.63)

på motsvarande mark i Skåne. På Jylland var skillnaderna mellan gran (3.60-4.28) och ek (4.41-4.53) ännu större på 20 – 70 cm djup i B horisonten. Stora skillnader i deposition av luftföroreningar och havssalter beroende av trädslag måste naturligtvis beaktas när skogskötselåtgärder mot mark- och ytvattenförsurning diskuteras.

En första effekt av deponerad stark mineralsyra är jonbytesreaktioner mellan H^+ och andra katjoner. Detta sker i trädkronan där K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} och Mn^{2+} kan utlakas. Matzner (1989) fann att vätejonbuffringen genom jonutbyte uppgick till 1.10 respektive 1.25 $kmol_c$ ha^{-1} $år^{-1}$ under bok respektive gran i försöksområdet Solling, Tyskland. Det nödvändigt att ha full kontroll på deposition av neutralsalter och basiska salter för att kunna beräkna jonbyteseffekter, vilket inte sällan är svårt att utläsa från rapporter. När icke neutraliserad stark mineralsyra kommer i kontakt med de organrika övre delarna av marken sker även här ett jonutbyte med katjoner bundet till organisk substans (se ovan). Längre ner i marken kan mineralsyran reagera med minerogena komponenter som karbonater, Al-hydroxider och silikater. Små halter av karbonater finns inblandat i urbergsmorän och är av mycket stor betydelse för den alkalinitet som genereras i grundvatten (Knutsson & Jacks, 1982). På 0.5 - 1.0 m djup i marken är dock karbonaterna i de allra flesta fall sedan länge upplösta och utlakade varför stark mineralsyra i första hand neutraliseras av silikater, och vid pH-värden under ca 4.6 även av Al-hydroxider (se t ex Bruggenwert m fl (1991).

Om stark mineralsyra når Bs horisonter (anrikningsskiktet i podsoler) med låg halt av organisk substans men med höga halter av Al-hydroxider eller amorfa Al-silikater (proto-imogolit, imogolit, allofan) kan fri Al^{3+} nå höga halter i markvätskan. I en jämförelse av aluminiumkemin i 12 avrinningsområden från Europa och Nordamerika (ALBIOS-projektet, Cronan & Goldstein, 1989) uppmättes de absolut högsta halterna av Al^{3+} i Solling och Lange Bramke i Tyskland. Med reservation för att metoden som användes för att bestämma fri Al^{3+} kan kraftigt överskatta halterna i lösningar med organisk substans (se ovan, Göttlein, 1998) nåddes maximala halter om 0.045 - 0.10 mM i B / C horisonten och 0.016 - 0.034 mM i bäckvatten som dränerar de båda avrinningsområdena. Dessa halter kan jämföras med maximalt 0.030 mM och 0.027 mM i Bs horisonten i Gårdsjön och Birkenes, SV Norge samt 0.007 respektive 0.012 mM i dessa båda avrinningsområdes bäckvatten. Vid tillfället för mätningarna (1983-1986) nåddes de båda tyska lokalerna av en svaveldeposition om 46 - 88 kg S ha^{-1} $år^{-1}$, medan Gårdsjön och Birkenes mottog 28 respektive 23 kg S ha^{-1} $år^{-1}$. Liknande eller något lägre värden på halten fri Al^{3+} noterades i markvätskan i avrinningsområden nordöstra USA (0.011 - 0.033 mM), medan halten i avrinnande bäckvatten var lägre, sannolikt p g a längre avrinningsvägar från mark till bäck i jämförelse med de grunda avrinningsområdena i Gårdsjön och Birkenes. Slutsatsen från studien var att det fanns ett starkt samband mellan deposition av svavel och löslighet av oorganiskt aluminium i markvätskan i B / C horisonten och i bäckvatten. Även i andra studier har kopplingen mellan deposition av S och mobilisering av aluminium poängterats medan kopplingen mellan markförsurning och deposition av N inte tycks lika stark.

I en mängd laboratorieförsök har kemiska effekter av starka mineralsyror studerats i organiska jordar och mineraljordar med organisk substans (se sidan 14). Dessa studier visar generellt samma resultat som fältförsök där stark syra tillförts beskogade podsolerade jordar och brunjordar (t ex Kreuzer m fl 1989; Raulund-Rasmussen, 1989) samt hela avrinningsområden (Wright m fl 1994).

Kemiska effekter orsakade av nitrifikation

Liknande kemiska markeffekter som vid atmosfärisk deposition av starka mineral-

syror kan förväntas som en effekt av generering av salpetersyra vid nitrifikation. Ett tydligt exempel på försurningseffekter orsakade av nitrifikation redovisas av Mulder m fl (1987). Tre blandbestånd av björk och ek i Holland erhöll åren 1981-1984 ett syratillskott av nitrifikationsproducerad HNO_3 motsvarande 3.0, 3.7 och 8.1 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ för bestånd A, B och C. Syran neutraliserades i huvudsak genom upplösning av Al-hydroxid, Al-silikater (indikerat genom utlakning av kisel) och utbyte av organiskt bundet Al^{3+} inom 90 cm från markytan. Utlakningen av oorganiskt Al på 90 cm djup i bestånd A och B samt på 40 cm djup i bestånd C motsvarade 2.6, 3.8 och 6.6 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$. Utlakningen av Al och andra katjoner följde en årstidberoende variation i nitrifikationens intensitet med en topp under hösten. Exemplet från Holland är extremt där beståndenemottog 50-60 kg N och S i form av $(NH_4)_2SO_4$ per hektar och år. Under skandinaviska förhållanden är utlakning av nitrat som en effekt av nitrifikation i skogsmark ofta mycket låg eller försumbar (Binkley & Högberg, 1997). Flera forskare har dock uppmärksammat risken med en potentiellt kraftigt ökad risk för nitrifikation i mark där C/N kvoten är lägre än 25 (Gundersen m fl, 1998). En fortsatt ökande kvävedeposition kan få till följd att betydande områden i de värst depositionsutsatta områdena i SV Sverige ökar sin benägenhet för nitrifikation, speciellt under hyggesfasen. En kalkning av sådana områden skulle kunna resultera i att en betydande del av kalkeffekten motverkas av nitrifikation med allvarliga konsekvenser för avrinnande vatten (höga nitrathalter).

Generering av starka syror genom deposition av havssalter

Det är välkänt att perioder med hårt väder och starka pålandsvindar kan ge upphov till episoder av surstötar både i markvatten och i ytvatten i kustnära områden (Wright m fl, 1988). Orsaken till detta är en s k jonstyrkeeffekt där vätejoner och aluminium adsorberat till främst organisk substans i ytliga markhorisonter byts ut mot katjoner i havssalt, f f a Na^+. Eftersom natriumjonerna balanseras av kloridjoner så blir effekten att den underliggande mineraljorden får ta emot ett inflöde av den starka syran HCl. Om avrinningen är snabb, avrinningsvägarna korta och kontakten med potentiellt adsorberande mineralytor dålig kan syran (utbytesaciditeten) ta sig hela vägen ut i avrinnande bäckar utan att neutraliseras på vägen. Denna process är ständigt verksam i kustnära jordar, men under mer normalt tillskott av havssalt i aerosoler och nederbörd transporteras utbytesaciditeten kortare sträckor innan den fullständigt neutraliserats i markprofilen. Frågan är i vilken utsträckning denna process kan försura kustnära jordar på ”naturlig” väg. Idag finns inget entydigt svar på den frågan och här har vi en mycket angelägen forskningsuppgift. De tre kustnära moränprofiler i sydvästra Sverige som Karltun och medarbetare presenterar i Anonym (1995) visar en avvikande låg effektiv basmättnadsgrad och låga pH-värden (4.9-5.0) i vattenlösning ända ner på 260 cm djup. Sannolikt har hög havssaltsdeposition påtagligt bidragit till en förflyttning av stark syra långt ner i dessa profiler som resulterat i en hög aluminiummättnad av både den effektiva och totala katjonbyteskapaciteten. En sådan process kan dock endast vidmakthållas om humuslager och ytliga mineraljordslager ständigt tillförs nya vätejoner genom hög skogstillväxt och skörd av denna. I Anonym (1995) beräknades att tillväxten på de tre nämnda lokalerna motsvarar ett vätejontillskott om 0.65 - 1.04 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ för enbart stamvirke vilket indikerar tre mycket växtliga bestånd.

Särskiljning av försurningsorsaker i skogsmark

Ur ovanstående framgår att det är mycket svårt att i efterhand kvantifiera hur stor inverkan tillväxt och tillskott av organiska syror och mineralsyror har haft på markens syra-bas status.

Vätejonbalanser kan ge en ganska god uppfattning om de huvudsakliga källorna och sänkorna i nuet, medan dessa posters koppling till intensitetsvariabler som t ex pH är mer osäker. Vi måste komma ihåg att det ligger mer eller mindre osäkra antaganden till grund för varje post i vätejonbalansen och att vi endast kan beakta de processer som vi idagsläget identifierat såsom varandes av betydelse. Eftersom storleksordningen för flera poster i vätejonbalanserna är likartad innebär det att en osäkerhet i flertalet enskilda poster, som deposition av syra och bas, utlakning av syra och bas, virkesuttag och vittring, kan resultera i ett sammantaget resultat som är än mer osäkert. Ovanpå detta skall läggas att gränsdragningen för systemet i många fall är helt avgörande för posternas storlek (ofta olika gränser för posterna i en enskild budget) och att olika beräkningsmetoder använts i flertalet studier. Detta gör att relevanta jämförelser mellan olika studier (lokaler) är svåra att göra. Budgeten blir i hög grad unik för det objekt som studerats och de metoder som använts. På samma vis är osäkerheten förknippad med modellberäkningar, som t ex nyttjandet av steady-state modellen PROFILE för beräkning av critical loads (Sverdrup m fl, 1992), i många fall alltför stor för att vi skall kunna kvantifiera effekten av olika vätejonkällor / -sänkor i mark och vatten (se t ex Binkley & Högberg, 1997; Lökke m fl 1996).

Det är framförallt två typer av studier som åberopats såsom styrkande att sentida försurning av mark i södra och sydvästra Sverige i huvudsak är orsakad av deponerade starka mineralsyror (se t ex Nilsson och Tyler, 1995):

1) studier där förändringar av markens syra-bas status följts över tiden, samt

2) studier där kemiska syra-bas egenskaper korrelerats till depositionsmönster.

I den första typen av studier saknas tyvärr ofta viktig information. T ex har inte förändringar av mängden SOM och dess syra / basegenskaper kvantifierats i de studier som åberopas av Nilsson & Tyler (1995). Binkley & Högberg (1997) granskade dessa arbeten och visade att förändringar av mängd och syrastyrka hos SOM samt jonstyrkeförändringar i markvätskan likväl som effekter av mineralsyradeposition skulle kunna förklara minskningar av pH och basmättnadsgrad dokumenterade av Falkengren-Grerup m fl (1987), Tamm och Hallbäcken (1988) och Stuanes m fl (1992). Bilett m fl (1988) fann att 6 tallplanteringar etablerade under sent 1800-tal i Skottland genom sin tillväxt mellan åren 1949 och 1987 hade resulterat i kraftigt tillväxande humuslager samt signifikanta pH-sänkningar ner till 50 cm i mineraljorden. Även basmättnadsgraden hade gått ner medan extraherbart Al hade ökat långt ner i mineraljorden. Sannolikt kan enbart en ökad halt organisk substans i mineraljorden kombinerat med ett betydande katjonupptag från beståndet förklara dessa resultat, vilket författarna förde fram som sin huvudhypotes. En ökad mängd organisk substans i mineraljorden leder dessutom till en minskad bulkdensitet vilket även kan förklara minskningar i förråd av baskatjoner, samtidigt som förrådet av vätejoner ökar med halten SOM. Den studie som framstår som det starkaste beviset för att sydsvensk skogsmark påverkats i betydande grad av deponerad mineralsyra (Gustafsson m fl, 1993) nyttjade markprover från kraftledningsgator upptagna 1951. Återprovtagning 1987 gav pH värden (mätt i H_2O) i B och C horisonten som var signifikant lägre än i de lagrade proverna från 1951. Eftersom halten organisk substans sannolikt minskade kraftigt i dessa jordar under kraftledningsgator är deponering av starka mineralsyror den enda rimliga förklaringen till pH-sänkningen. Lagringseffekter och det faktum att pH mätt i destillerat vatten ger en osäkerhet då jonstyrkan ej är kontrollerad kan dock inte helt bortses ifrån.

Baserat på material som redovisas i Anonym (1995), hävdade Eriksson m fl (1992) att en

trend av minskat pH och basmättnad från norra till södra samt från sydöstra till sydvästra Sverige, ner till 260 cm djup i moränprofiler, i huvudsak är en effekt av deponerad stark mineralsyra. Man argumenterade att betydligt lägre pH-värden i vattenlösning samt lägre värden på den effektiva basmättnadsgraden i de tre barrbestånden i västra Götaland, i jämförelse med sju bestånd i mellersta och östra Götaland, sammanfaller med skillnader i antropogen deposition av sura luftföroreningar. Författarna påpekade dock att även faktorer som nederbördsmängd, deposition av havssalter samt tillväxten i de bestånd man undersökt ökade från sydöstra till sydvästra Sverige, men att dessa faktorer sannolikt utövat ett mindre inflytande.

Först och främst bör vi notera att den effektiva basmättnadsgraden av olika anledningar inte är något tillförlitligt mått på försurningsgraden (se ovan). Sannolikt ingår t ex lättlöslig kalciumkarbonat i ”utbytbar” kalciumpool (extraherad med 1M NH_4Cl) när vi når ett par meters djup i moränen. Vidare skulle en stor del av skillnaderna i pH och basmättnad mellan västra och östra Götaland kunna tillskrivas en kombinerad effekt av det organiska syrasystemet (inklusive tillväxt) och havssaltsdeposition (se ovan). I Anonym (1995) beräknades att tillväxten av stamved i de tre bestånden i sydvästra Sverige gav ett vätejontillskott om 0.65 - 1.04 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ jämfört med ett tillskott om 0.07 - 0.33 $kmol_c\ ha^{-1}\ år^{-1}$ för de sju bestånden i sydöstra Sverige. Den betydligt högre tillväxten av bestånden i sydvästra Sverige ger sannolikt en både högre halt och mängd av organisk substans i marken.. I kombination med tidvis stor deposition av havssalter i kustnära områden leder detta till ett flöde av mineralsyror (HCl), organiskt material och aluminium nedåt som väsentligt sänker och utjämnar både pH och basmättnadsgraden långt ner i profilen. Havssaltsepisoder har visat sig kunna leda till transport av betydande mängder stark mineralsyra ända ut i ytvatten (Wright m fl, 1988). Inslag av karbonater i moränen kommer under sådana förhållanden att förbrukas långt ner i profilen, vilket skulle kunna förklara de låga halterna av kalcium de kustnära profilerna uppvisar på 2 meters djup. Magnesiumhalterna visar betydligt mindre skillnader mellan profilerna. En annan faktor som inte får glömmas i sammanhanget är att de naturliga jordmånsprocesserna, som t ex kolsyrasystemets upplösning av karbonater i moränen, kunnat verka under längre tid i södra Sverige och att stora arealer av skogsmark i sydvästra Sverige (och på andra håll i södra och mellersta Sverige) har varit kraftigt utnyttjade som s k utmarker under hundratals, kanske tusentals år. Skörd av biomassa och humus samt bränning följd av mineralnäringsutlakning har utarmat dessa marker på lättillgänglig ANC. Liknande överutnyttjande av skogsmark i Mellaneuropa har i vissa områden resulterat i ett betydligt större input av vätejoner (förlust av ANC) än sentida deponering av starka mineralsyror (Glatzel, 2000).

Sammantaget ser vi en bild där en rad samverkande faktorer såsom naturliga jordmånsprocesser, hårt mänskligt markutnyttjande, sentida kraftig skogstillväxt med ökat inslag av barrträd och kontinuerlig havssaltstillförsel har lett till låga pH-värden och basmättnadsgrad i sydvästra Sveriges moräner. Till detta skall läggas den sentida depositionen av N och S som ytterligare förstärkt tillväxten, ökat jonstyrkan i markvätskan samt ökat tillskottet av stark mineralsyra. I avrinningsområden med grova jordar, korta avrinningsvägar och kort uppehållstid för vattnet blir resultatet en låg alkalinitet i grund- och ytvatten. Sannolikt är det i dessa typområden som eventuella motåtgärder på avrinningsområdesnivå måste övervägas. Av yttersta vikt är att nyttja rätt kriterier för att lokalisera känsliga kärnområden och sedan vidta rätt åtgärder beroende på målsättning.

Kvantitativa kemiska effekter på avrinnings-områdesnivå

Processer och samband som styr försurning av grund- och ytvatten

Bakgrund

Försurningen upptäcktes först i sjöar och ytvatten, senare noterades påverkan på grundvattnet och först i ett sent skede belades markförsurning. Processen gick naturligtvis i motsatt riktning men den spatiella variationen gjorde det svårt att fastställa markförsurningen. Tillrinningsområden och strömningsvägar till brunnar och källor är oftast svårbestämda vilket bidrog till svårigheten att spåra försurningspåverkan.

För såväl yt- som grundvatten gäller att man önskar att de har en viss alkalinitet samt inte innehåller förhöjda aluminiumhalter. Det betyder i stort sett ett pH över ca 5.4 om vattnet är jämviktat med atmosfären eller något lägre om det gäller ett ytligt källvatten med övertryck av koldioxid. Det betyder också att de markskikt som grundvattnet passerat bör ha ett pH på samma nivå. Grundvatten i morän har ett dominerande ytnära flöde (Lundin, 1982). Detta beror på flera faktorer, rotpenetration, frosthävning och primära egenskaper hos moränen. Detta senare är t ex förekomsten av ytmorän ovanpå en hårt pressad bottenmorän. Surstötar i ytvatten beror på att vattnet vid högflöden får ett ytligare förlopp (Maxe, 1995). Dräneringsdjupet påverkas förutom av moränens egenskaper även av topografin. I sydvästra Sverige (södra Halland) har ett par undersökningar av normala moränprofiler visat att pH ligger omkring 4,5 till 2-3 m djup (Karltun, 1995; Maxe, 1995). I den senare undersökningen har dessutom kunnat visas en försurning av hela denna markprofil med en dryg pH-enhet under tidsperioden 1951-1991. Grova jordar kan ha varit försurade redan tidigare (Gustafsson et al, 1993). Källor och brunnar med en ytligare dränering än ca 3 m i denna region kan förväntas sakna alkalinitet. Detta har bekräftats av t ex Sjöström (1989) och Knutsson och Jacks (1982). I områden med tunna jordlager kan även bergets grundvatten i vissa fall sakna alkalinitet (Lång och Svedberg, 1989).

I Mellansverige ligger pH i djupgrävda profiler vanligen över 5 redan på 0,5 m djup (Karltun, 1995; Maxe 1995). Detta betyder att alkalinitet finns i avrinnande vatten under en större del av året. Surstötar sannolikt orsakade av sur deposition förekommer dock i anslutning till snösmältning så långt upp i landet som till Lofsdalen (Maxe, 1995).

Vittring och baskatjonupptag i skog

Brist på magnesium för skog har påvisats i Tysklands höjdområden, t ex Fichtelgebirge och Schwarzwald. Situationen är här annorlunda än i Sverige med mycket gamla genomvittrade jordar och långt till havet. En baskatjonbrist anses mindre sannolik i Sverige (Binkley & Högberg, 1997). Ett antal budgetar för skogsområden från Hallandsåsen till Dalarna visar i stort sett balans mellan vittring och upptag hos växande bestånd. Vittringshastigheten har i dessa fall framtagits med olika metodiker som sinsemellan visat god överensstämmelse. De metoder som använts är historisk vittring, strontiumisotoper och modellering. Det har under senare år visats att träden genom mykorrhizasymbios har en god möjlighet att öka vittringen (Wallander et al, 1997; Wallander och Wickman, 1998). Dessa symbioser ger sannolikt träden en stor flexibilitet i att anpassa baskatjonupptaget till framförallt kvävetillgången. Den försurning vi ser i

markprofiler, i grundvatten och ytvatten framförallt i södra Sverige beror alltså i stor utsträckning på depositionen.

Våtmarkers betydelse

För att kompensera den ackumulerade försurningen i sydvästra Sverige krävs stora mängder neutraliseringsmedel och lång tid. I ett kalkförsök vid Laxå där tillrinningsområdet till några brunnar kalkades med ca 20 ton /ha tog det ca 5 år innan grundvattnet på ca 1 m djup påverkades (Norrström och Jacks, 1993). Det fanns tecken som tydde på att kalkningseffekten migrerade främst genom makroporer i marken. En uppbuffring av de till 2-3 m djup försurade markprofilerna i sydvästra Sverige är inte tänkbar inom rimlig tid för att åtgärda vare sig grundvatten eller ytvatten. För ytvatten är då våtmarkskalkning en möjlighet. Våtmarkskalkning kan påverka fauna och flora negativt. Ett alternativ är då kalkning av övergångsområdet mellan fastmark och våtmark. Här är den omättade zonen liten och effekten inträder rätt snabbt. Torv i våtmarker är ofta mycket tät och strömningen genom torven är kanaliserad särskilt till de ytligare skikten (Fölster, 2000; Jacks & Norrström, 2000). En applikation av kalken i övergången mellan fast- och våtmark gör att man främst påverkar de aktiva strömningsvägarna. Man undviker i detta fall den risk för att gynna nitrifikation som kan finnas i fastmarken (Nohrstedt et al., 1996). Detta gäller särskilt i sydvästra Sverige där CN-kvoten i skogsmark är låg, i ca 30 % av Riksskogstaxeringens granytor under 25 som anges som kritisk (Kriebitzsch, 1978). I de fall brunnar eller källor finns som nyttjas för vattenförsörjning ligger dessa oftast i nedre delarna av sluttningar och kan också täckas med kalkning.

Dränering har effekter på ytvattnet. Dikning ned i mineraljord kan höja vattnet pH genom att utströmningen sker via en djupare strömbana. Detta är inte förenligt med bevarande av den biologiska mångfalden. Detta ger också minskat utrymme för reduktionsprocesser såsom denitrifikation och sulfatreduktion. Våtmarksdikning förekommer knappast längre och även skyddsdikning är av liten omfattning i södra Sverige. I dag växer många diken igen och detta kommer att ha en gynnsam effekt på ytvattnet särskilt vid hyggesfasen då denitrifikationen kan reducera nitratläckaget inte minst under vintern (Jacks et al., 1997).

Beräkning av vätejonbudget för tre kommuner i Västra Götalands län

Bakgrund

En aciditetsbudget summerar tillförsel och bortförsel av vätejoner i skogsmarken. Beräkningen kan illustrera betydelsen av olika källor till markförsurning. Flera liknande beräkningar har utförts tidigare, men de har i regel avsett övre delen av markprofilen som är viktig för skogsträdens näringsupptag. Beräkningar i hela avrinningsområden, med sin mosaik av fastmark och utströmningsområden, är svårare att utföra. Det beror på brist på data samt svårigheter att kvantifiera betydelsen av djupare markskikt och utströmningsområden för den totala vittringen i ett avrinningsområde.

Undersökningar av avrinnande vatten från skogsmark i Västra Götalands län har utvärderats i en pågående studie (Westling m. fl., 2000). Länet ligger i en del av landet där omfattande försurningsproblem i ytvatten har observerats sedan 1960-talet. Syftet med utvärderingen var att beskriva typiska halter och arealförluster från skogsmark i länet samt inverkan av skogsbruk på avrinningens kvalitet. Underlaget kan även användas för en yttäckande aciditetsbudget i olika skogstyper. I denna beräkning utnyttjas tre kommuner från Västra Götalands län med olika deposition av luftföroreningar, samt även vissa skogliga skillnader, som exempel. Det bör betonas att beräkningarna syfte är att belysa storleksordningar och att de bygger på flera antaganden som är rimliga, men svåra att bekräfta. Viktiga antaganden är

bland annat att de punktvisa mätdata som används som grund för beräkningarna är representativa för de kommuner som ingår.

Beräkningsmetodik

Aciditetsbudgeten eller flödet av vätejoner är beräknad enligt:

Tillförseln av aciditet består av beräknad totaldeposition av vätejoner (Westling m. fl. 1995) och ammoniumkväve (ger vätejontillskott vid rotupptag eller nitrifikation) samt uttag av biomassa. Uttaget representerar ett varaktigt tillskott eftersom baskatjoner tagits upp genom jonbyte med vätejoner som tillförts marken.

Bortförsel av vätejoner sker genom markens vittringsprodukter samt eventuell utlakning av aciditet. Om avrinningen har ANC (syraneutraliserande förmåga) blir det tvärtom en förlust av den syraneutraliserande förmåga och en negativ post i bortförseln av vätejoner. I denna studie beräknas ANC som Organiska anjoner - (H^+ + Al^{3+}) eftersom avrinning från skogsmark i sydvästra Sverige i regel saknar vätekarbonat. Upptag av nitrat minskar mängden vätejoner i systemet genom rotupptagets jonbyte med hydroxidjoner. Depositionen av nitrat och ammonium beräknas vara lika stor i det aktuella området, och upptaget av nitrat är nära lika stor som depositionen (utlakningen är mycket liten). Därför kan depositionen av ammonium (tillskott av vätejoner) och den lika stora posten upptag av nitrat (bortförsel av vätejoner) utgå för att förenkla beräkningen. Den förenklade beräkningen består då av:

(Deposition av H^+ + uttag av biomassa) - (vittring + utlakning av aciditet) (15)

Data till beräkningarna är i huvudsak hämtade från den pågående studien av avrinning i Västra Götaland. Depositionen är uppmätt (regional miljöövervakning i kronodroppsnätet) och modellerad (MATCH-SMHI) under senare delen av 1990-talet. Skillnaderna mellan olika skogstypers deposition har beräknats som en funktion av trädens filtrerande volym i kronan baserat på mätningar i länet.

Uttag av biomassa är baserat på Skogstyrelsens senaste skogsuppskattning, SKA99, alternativet 90-talets skötsel med intensivt uttag av skogsbränslen (medel för kommande 100 år). Skogsbränsle (GROT) tas ut med 75 % av grenar och toppar samt 25 % av barren enligt beräkningarna. Beräkningarna av baskatjonupptag i biomassa som skördas, vilket ger uttagets aciditetsbidrag, är utförda med metoder från SkogForsk.

Vittringsdata baseras på PROFILE-beräkningar inom olika delar av Västra Götalands län som utnyttjat Ståndortskarteringens 134 punkter i länet (Egnell m.fl., 1998). De olika vittringshastigheterna för skogstyper är ett antagande att 25, 50 respektive 75 percentilen motsvarar rimliga vittringskillnader.

Tabell 1. Ingångsdata kekv ha^{-1} och år i tre kommuner i Västra Götalands län

Kommun	Deposition H^+	Uttag stam	Uttag stam+ gren	Vittring PROFILE baskat inkl Na		Utlakning H^+	Utlakning Al^{3+}	Utlakning Organiska anjoner
Mark								
Tallskog	0.29	0.20	0.30	0.24	0.14		0.12	0.44
Granskog	0.50	0.34	0.53	0.30	0.15		0.13	0.44
Lövskog	0.38	0.27	0.42	0.36	0.13		0.11	0.44
Ädellöv	0.48	0.22	0.34	0.36	0.15		0.12	0.44
Övrig skog	0.26	0.00	0.00	0.24	0.19		0.16	0.44
Arealvägt medel	*0.43*	*0.30*	*0.46*	*0.29*	*0.15*		*0.13*	*0.44*
Åmål								
Tallskog	0.18	0.15	0.23	0.23	0.08		0.07	0.29
Granskog	0.23	0.34	0.62	0.29	0.09		0.07	0.29
Lövskog	0.18	0.28	0.43	0.37	0.08		0.07	0.29
Ädellöv	0.20	0.37	0.57	0.37	0.08		0.07	0.29
Övrig skog	0.13	0.00	0.00	0.23	0.11		0.09	0.29
Arealvägt medel	*0.20*	*0.27*	*0.46*	*0.28*	*0.09*		*0.08*	*0.29*
Mariestad								
Tallskog	0.16	0.23	0.34	0.17	0.06		0.05	0.19
Granskog	0.18	0.38	0.70	0.22	0.06		0.05	0.19
Lövskog	0.15	0.26	0.39	0.30	0.06		0.05	0.19
Ädellöv	0.16	0.26	0.39	0.30	0.06		0.05	0.19
Övrig skog	0.10	0.00	0.00	0.17	0.10		0.08	0.19
Arealvägt medel	*0.17*	*0.30*	*0.51*	*0.20*	*0.07*		*0.06*	*0.19*

Avrinning är beräknad från typhalter baserade på mätningar i skogliga avrinningsområden länet samt deposition av anjoner (Westling m. fl., 2000). Avrinningen av sulfat är beräknad att vara i balans med nuvarande (i verkligheten är avrinningen surare på grund av utlakning av adsorberat svavel). Svaveldepositionen förväntas inte sjunka så mycket mer till 2010 med gällande avtal vilket gör att beräkningarna kan vara giltiga för en relativt lång tid framöver.

Tabell 1 visar ingångsdata till beräkningarna. Den största osäkerheten finns sannolikt i vittringsberäkningarna och utlakningen av organiska anjoner. En tidigare studie i Västra Götaland (Westling m. fl., 1997) beräknade historisk vittring i skogsytor och den genomsnittliga nivån var ca dubbelt så hög som PROFILE beräkningarna. Även utlakningen av organiska anjoner beräknades från markvattendata och de var i genomsnitt ca hälften av värdena i tabell 1.

Resultat

Aciditeten i tabell 2 är beräknad enligt ovan: Utlakningen har en syraneutraliserande förmåga (ANC) och blir därför en förlustpost i beräkningarna. Resultaten kan betraktas som sämsta utfall på grund av den låga vittringshastigheten som ingår i beräkningarna. Tillförseln av aciditet är betydligt större än bortförseln i samtliga skogstyper utom övrig skog utan uttag (hyggen och impediment). Det indikerar att försurningen av mark och vatten kommer att fortskrida i framtiden enligt beräkningarna, trots de kraftiga minskningar som har skett av depositionen av vätejoner. Uttag av GROT ger större obalans i budgeten än konventionell stamskörd.

Tabell 2. Aciditetsbudget kekv ha^{-1} och år i tre kommuner i Västra Götalands län

Kommun	Deposition	Uttag stam	Uttag stam+ grenar	Summa Acid in stam+ grenar	Summa Acid in stam	Vittring PROFILE	Utlakning ANC/ BNC	Summa Acid ut	Kvot Stam+ grenar in/ut	Kvot stam in/ut
Mark										
Tallskog	0.29	0.20	0.30	0.59	0.49	0.24	-0.18	0.06	9.24	7.66
Granskog	0.50	0.34	0.53	1.03	0.84	0.30	-0.16	0.14	7.48	6.07
Lövskog	0.38	0.27	0.42	0.79	0.65	0.36	-0.19	0.18	4.52	3.70
Ädellöv	0.48	0.22	0.34	0.82	0.70	0.36	-0.16	0.20	4.07	3.49
Övrig skog	0.26	0.00	0.00	0.26	0.26	0.24	-0.08	0.16	1.65	1.65
Arealvägt medel	*0.41*	*0.25*	*0.39*	*0.80*	*0.66*	*0.29*	*-0.16*	*0.13*	*6.64*	*5.48*
Åmål										
Tallskog	0.18	0.15	0.23	0.41	0.34	0.23	-0.15	0.09	4.70	3.85
Granskog	0.23	0.34	0.62	0.85	0.57	0.29	-0.13	0.16	5.26	3.52
Lövskog	0.18	0.28	0.43	0.61	0.47	0.37	-0.15	0.23	2.67	2.04
Ädellöv	0.20	0.37	0.57	0.77	0.57	0.37	-0.14	0.24	3.28	2.43
Övrig skog	0.13	0.00	0.00	0.13	0.13	0.23	-0.09	0.15	0.88	0.88
Arealvägt medel	*0.20*	*0.24*	*0.42*	*0.62*	*0.44*	*0.28*	*-0.13*	*0.15*	*4.12*	*2.96*
Mariestad										
Tallskog	0.16	0.23	0.34	0.50	0.39	0.17	-0.09	0.08	6.18	4.80
Granskog	0.18	0.38	0.70	0.88	0.56	0.22	-0.08	0.14	6.42	4.11
Lövskog	0.15	0.26	0.39	0.54	0.41	0.30	-0.09	0.21	2.53	1.91
Ädellöv	0.16	0.26	0.39	0.56	0.42	0.30	-0.09	0.22	2.56	1.94
Övrig skog	0.10	0.00	0.00	0.10	0.10	0.17	-0.01	0.16	0.62	0.62
Arealvägt medel	*0.15*	*0.24*	*0.41*	*0.56*	*0.40*	*0.20*	*-0.07*	*0.14*	*4.63*	*3.29*

Tabell 3 visar ett sannolikt bästa utfall. Beräkningen antar att vittringen är underskattad vid beräkning från PROFILE. Vittringen i tabell 3 utnyttjar en dubbelt så hög vittring i markprofilen (baserat på historisk vittring i länet) samt ett tillskott från djupare markskikt och utströmningsområden. Tillskottet utöver historisk vittring är beräknat som den genomsnittliga skillnaden i ANC mellan markvatten (15 lokaler i skog, Hallgren Larsson m. fl., 1997) och avrinning från skog (10 bäckar, Westling m. fl., 2000). Denna beräkning indikerar att ett framtida nettotillskott av aciditet bara finns i granskog med GROT-uttag utöver stamved. I Marks kommun med relativt hög deposition och stor andel granskog medför dock det arealvägda medelvärdet ett nettotillskott av aciditet. Andra skogstyper har ett utrymme för återhämtning enligt beräkningarna, som med tiden kan öka ANC upp till balans med tillförseln av aciditet. Teoretiskt innebär det en möjlig genomsnittlig ökning av ANC (utöver nuvarande ca 0.05 mekv/l i genomsnitt) på lång sikt med 0.03 – 0.08 mekv/l för alternativet stamuttag i de tre kommunerna med en genomsnittlig avrinning på 400 mm per år.

Tabell 3. Aciditetsbudget kekv ha^{-1} och år i tre kommuner i Västra Götalands län. Historisk vittring och tillskott från djupare markskikt och utströmningsområden (se text)

Kommun	Deposition	Uttag stam	Uttag stam+ grenar	Summa Acid in stam+ grenar	Summa Acid in stam	Vittring	Utlakning ANC	Summa Acid ut	Kvot Stam+ grenar in/ut	Kvot stam in/ut
Mark										
Tallskog	0.29	0.20	0.30	0.59	0.49	0.85	-0.18	0.67	0.89	0.74
Granskog	0.50	0.34	0.53	1.03	0.84	0.95	-0.16	0.80	1.30	1.05
Lövskog	0.38	0.27	0.42	0.79	0.65	1.09	-0.19	0.90	0.88	0.72
Ädellöv	0.48	0.22	0.34	0.82	0.70	1.09	-0.16	0.92	0.88	0.76
Övrig skog	0.26	0.00	0.00	0.26	0.26	0.85	-0.08	0.77	0.35	0.35
Arealvägt medel	*0.41*	*0.25*	*0.39*	*0.80*	*0.66*	*0.94*	*-0.16*	*0.78*	*1.02*	*0.84*
Åmål										
Tallskog	0.18	0.15	0.23	0.41	0.34	0.83	-0.15	0.68	0.61	0.50
Granskog	0.23	0.34	0.62	0.85	0.57	0.94	-0.13	0.81	1.05	0.70
Lövskog	0.18	0.28	0.43	0.61	0.47	1.11	-0.15	0.96	0.63	0.48
Ädellöv	0.20	0.37	0.57	0.77	0.57	1.11	-0.14	0.97	0.80	0.59
Övrig skog	0.13	0.00	0.00	0.13	0.13	0.83	-0.09	0.74	0.18	0.18
Arealvägt medel	*0.20*	*0.24*	*0.42*	*0.62*	*0.44*	*0.91*	*-0.13*	*0.79*	*0.77*	*0.55*
Mariestad										
Tallskog	0.16	0.23	0.34	0.50	0.39	0.70	-0.09	0.61	0.82	0.64
Granskog	0.18	0.38	0.70	0.88	0.56	0.79	-0.08	0.71	1.23	0.79
Lövskog	0.15	0.26	0.39	0.54	0.41	0.97	-0.09	0.88	0.62	0.47
Ädellöv	0.16	0.26	0.39	0.56	0.42	0.97	-0.09	0.88	0.63	0.48
Övrig skog	0.10	0.00	0.00	0.10	0.10	0.70	-0.01	0.69	0.14	0.14
Arealvägt medel	*0.15*	*0.24*	*0.41*	*0.56*	*0.40*	*0.77*	*-0.07*	*0.70*	*0.80*	*0.57*

Sammanfattande slutsatser

Trots många års forskning och miljöövervakning inriktad mot försurningsproblemet är budgetberäkningar på regional nivå med avseende på aciditet behäftade med stora osäkerheter. Den största osäkerheten är vittringkapaciteten i ett komplext avrinningsområde där både fastmark och utströmningsområden påverkar avrinningen kvalitet.

Beräkningar med tillgängliga data kan beskriva ett intervall för hur olika poster påverkar budgeten för aciditet. Det är sannolikt att beräkningarna är representativa för en stor del av de försurade områdena i sydvästra Sverige. Med ”bästa utfall” indikerar beräkningarna att endast brukad granskog (med uttag av GROT utan kompensation) i det aktuella området kan komma att medföra en fortsatt försurning även med en förhållandevis låg framtida deposition av vätejoner. Med ”sämsta utfall” fortskrider mark och vattenförsurning i alla skogstyper där uttag sker. Uttag av GROT i praktisk drift ger en ökad tillförsel av aciditet, som är möjlig att motverka med kompensationsgödsling. Deposition och stamuttag står dock för den största tillförseln av aciditet.

Med minskande deposition av försurande luftföroreningar kommer skogsbrukets uttag av biomassa att bli en allt viktigare faktor

för marktillståndet utveckling, men depositionen i sydvästra Sverige kommer sannolikt att vara förhöjd under lång tid trots genomförda och kommande minskningar av utsläppen av luftföroreningar i Europa. Behovet av återhämtning av försurad skogsmark är stort för att skydda framför allt ytvatten mot försurningsskador. Med ett antagande att den framtida balansen mellan tillförsel och bortförsel av aciditet ligger någonstans mellan ”sämsta” och ”bästa” utfall är det troligt att utrymmet för återhämtning är begränsat i brukad skog i sydvästra Sverige, även med kompensation för GROT-uttag.

Diskussion angående åtgärdsstrategier och kriterier för motåtgärder

Åtgärdsstrategier

Det framträder tydligt av både miljökonsekvensbeskrivningen (Johansson m fl, 1999) och de följande remissvaren att fokus för ett eventuellt åtgärdsprogram mot markförsurning alltmer kommit att förskjutas från behovet att säkra skogens långsiktiga produktionsförmåga och vitalitet till behovet av att säkra kvalitén på grundvatten och ytvatten. Sannolikt samverkar både effekter av den moderna formen av skogsbruk baserat på barrskog och deposition av starka mineralsyror till att marker och vatten försurats i södra Sverige under 1900-talet. Vi kan dock konstatera att depositionen av svavel stadigt minskat sedan mitten av 1970-talet, vilket måste beaktas eftersom responsen i mark och vatten sannolikt släpar efter. Två olika typer av motåtgärder som diskuterats är: 1) en förändring av skogsbruket och 2) en kompensation för biomassauttag eller effekter av deponerade mineralsyror genom tillförsel av vitaliseringsgödselmedel och / eller kalk. För att kunna välja rätt motåtgärd måste relativt stor säkerhet råda angående orsakerna till försurningen och målet med åtgärden för ett visst objekt. Om så inte är fallet bör stor försiktighet gälla. Viktigt, och sannolikt avgörandet för vilken typ av motåtgärd som är mest rimlig, är eventuella oönskade bieffekter på mark och vatten.

Förändring av trädslag är en åtgärd som sannolikt på lång sikt kan förändra kemin i skogsmark påtagligt, speciellt i områden med betydande havssaltsinflytande och antropogen deposition. Detta åskådliggörs tydligt av arbeten redovisade av Bergkvist & Folkeson (1995) från Skåne och av Skyllberg m fl (2001) från Jylland. Det är känt att ädla lövträd och björk, sannolikt genom ett djupare näringsupptag och en annorlunda omsättning av förnan, skapar mer gynnsamma förhållanden för en jordmånsbildning där grävande markorganismer spelar en större roll än barrträd. Ek och bok tycks inta en mellanställning (Mattson & Koutler-Andersson, 1941; Liljelund m fl, 1986; Nordén, 1994). I de områden som idag har granplanteringar men som naturligt hyst lövskog innebär en återgång till lövskog att depositionen av starka mineralsyror och havssalter minskar betydligt samtidigt som oönskade bieffekter på ekosystemet minimeras. Med tanke på oönskade effekter kopplade till skogsmarkskalkning bör denna åtgärd noga övervägas. Samtidigt behöver vi kompletterande grundläggande forskning om hur olika trädslag och skogsbruksmetoder på lång sikt förändrar kemin i mark, markvatten och grundvatten. Uttag av GROT bör rimligen inte få förekomma i bestånd eller avrinningsområden med en vätejonbudget som inte går ihop. ompensationsgödsling tillför den mineralnäring träden behöver men genererar till skillnad från näringstillskott från vittring ingen alkalinitet. Hyggesupptagning har visat sig ge en påtaglig pH-höjande effekt (Nykvist & Rosén, 1985), sannolikt i hög grad orsakad av en nedbrytning av organiska syror. Kunskapen om markkemiska effekter orsakade av skogsbruksåtgärder som markberedning, röjning, gallring och blädning är idag mycket begränsad.

Ytvatten åtgärdas idag genom kalkning direkt i sjöar och bäckar, eller i utströmningsområden medan grundvatten endast åtgärdas direkt i de brunnar som nyttjas för dricksvatten. Förutom den önskade pH-effekten, resulterar dessa åtgärder även i oönskade effekter såsom höga kalciumhalter i sjöar eller att bikarbonat ersätts av organisk alkalinitet vid kalkning i utströmningsområden . En tanke som förts fram, bl a i flera remissvar, är att mark och vatten skall betraktas och åtgärdas ur ett avrinnings-

områdesperspektiv. Det skulle t ex kunna betyda att kemin i grund- och ytvatten återställs genom en storskalig skogsmarkskalkning av hela avrinningsområden. Obeaktat negativa effekter i marken skulle en sådan åtgärd teoretiskt sett kunna resultera i att gränsen för kolsyrasystemets aktivitet förskjuts mot grundare markhorisonter och att tillförseln av oorganisk alkalinitet till grund och ytvatten så sakteliga ökar. Även om relativt stora kalkgivor krävs för att uppnå mätbara pH-effekter i rostjorden kan sannolikt även en mindre kalkgiva påskynda en återhämtning av kolsyravittring i mineraljorden genom att neutralisera deponerad stark mineralsyra i ytliga markhorisonter. I praktiken krävs dock med en sådan långsiktig åtgärd en fortsatt kalkning direkt i sjöar eller tillrinnande vattendrag för att neutralisera den mineralsyra som deponeras i sjön. Hur länge en sådan insats måste fortgå beror på hur mycket utsläppen av svavelföroreningar ytterligare kan strypas och den alkalinitet marken kan tillföra sjön. Mot en storskalig markkalkning skall direkta negativa effekter såsom risk för ökad nitrifikation, utlakning av organiskt material och tillhörande tungmetaller, ökad nedbrytning av organisk substans och förlust av kol i form av koldioxid samt effekter på organismer och organismsystem (biodiversitet) naturligtvis vägas.

Kriterier för motåtgärder

De kemiska parametrarna pH, koncentration av Al^{3+} (eller ”oorganiskt Al”), kvoten (Ca^{2+} $+Mg^{2+}$) / Al^{3+} och samt basmättnadsgrad är exempel på kriterier för kalkning som har diskuterats i olika sammanhang. I miljökonsekvensbeskrivningen (Johansson m fl, 1999) refereras ståndortskarteringen från 1983-87, som visar att drygt en femtedel av skogsmarksarealen i södra Sverige har ett pH-värde i vattensuspension som underskrider 4.4 i Bs-horisontens (rostjordens) övre del. I rapporten anges att detta pH är en gräns för när halterna av oorganiskt aluminium i marklösningen ökar påtagligt och man menar att ett något högre pH-värde än 4.5 bör väljas som kriterium för kalkning eftersom variationen över ett område är stor. Resonemanget ovan skulle kunna vara giltigt om lösligheten av aluminium i Bs horisonten regleras av ett väldefinierat Al-mineral som visar en kraftigt ökad löslighet vid pH 4.5, t ex gibbsit, $Al(OH)_3(s)$ och om pH-värdet i jordar med och utan kraftig påverkan av sur deposition uppvisade tydliga pH-skillnader. Så är dock inte fallet. Sanningen är att jordar från olika delar av landet, d v s i olika grad påverkade av starka mineralsyror, kan uppvisa pH-värden runt 4.5 i den övre delen av B horisonten. Generellt erhålls ett pH-värde runt 4.5 då pH regleras av organiska syror som till betydande grad är mättade med aluminiumjoner. Detta är en naturlig jordmånsprocess i podsoler och uppstår just i den övre delen av Bs horisonten .Dessutom kan inte pH mätt i destillerat vatten rekommenderas eftersom jonstyrkan i det fallet varierar med volymförhållandet jord / vatten samt innehåll av salter i jorden och dess kvarhållna marklösning. En kontrollerad jonstyrka med förslagsvis 1mM NaCl ger pH-värden som gör jordar med olika inflytande av havssalter mer jämförbara.

Som nämnts ovan reglerar organisk substans lösligheten av Al i den övre delen av B horisonten i Podsoler (t ex Simonsson & Berggren, 1998). Detta visar sig bl a genom att koncentrationen av Al^{3+} är undermättad i relation till kända Al-mineraler. En bit ner i B-horisonten samexisterar både organiskt bundet Al och amorfa Al-hydroxider och längre ner ,där halten organisk substans är lägre, buffrar Al-hydroxider pH och lösligheten av Al^{3+}. Om Al-hydroxider saknas i den övre delen av B horisonten och den organiska halten är hög kan pH-värdet t sjunka en bra bit under 4.5 (detta är t ex fallet i E och Bh horisonter) utan inverkan av stark mineralsyra. Samtidigt är lösligheten av oorganiskt Al låg p g a den starka komplexeringen av Al^{3+} till organisk substans. Detta obeaktat den osäkerhet som idag råder beträffande riktigheten av rapporterade halter av Al^{3+} i jämvikt med organiska

komplex (se ovan, Göttlein, 1998). Om man sammanfattningsvis väger in provtagningsosäkerhet, att pH-värdet är svårmätt, inverkan av jonstyrkeeffekter (även om pH mäts i vattensuspension), och att de flesta podsoler på ”naturlig” väg har pH-värden som varierar kring 4.5 i den övre delen av rostjorden så inser man att pH kriteriet mycket lätt kan leda till kalkning av fel objekt. Slutligen måste man fråga sig om pH-värdet i B horisonten verkligen ger något starkt samband med t ex kemin i avrinnande vatten. Detta torde endast vara fallet i mycket grunda jordar.

Att använda halten Al^{3+} eller kvoten (Ca^{2+} $+Mg^{2+}$) / Al^{3+} i mark eller vatten som kriterium för kalkning bör endast komma ifråga när osäkerheten beträffande Al-speciering i miljöer med organisk substans klargjorts (se ovan). Halten av neutralsaltextraherbart Al är heller inte något gångbart kriterium för markförsurning och motåtgärder (jfr Nilsson & Lundmark, 1986) eftersom en hög Al-mättnad av organiska funktionella grupper i marken är en naturlig process utan koppling till antropogen försurning. Detsamma gäller den totala och effektiva basmättnadsgraden, som av helt naturliga orsaker kan variera avsevärt. Trots detta refereras i miljökonsekvensbeskrivningen (Johansson m fl, 1999) arbeten där en låg basmättnadsgrad använts som argument för kalkinsatser (t ex Nihlgård, 1991). Data från ståndortskarteringen (1983-1987) visar inte förvånande att stora områden med en total basmättnadsgrad (bestämd vid pH 7.0) understigande 5% i B-horisonten återfinns på relativt fattig gnejsberggrund i SV Sverige, på fattiga sandstensområden i Dalarna samt på granit och gnejsområden i mellersta och norra Norrland. Även basmättnadsdata från den övre delen av B-horisonter från Skandinaviska podsoler (Nilsson & Lundmark, 1986) visar en stor variation över landet. Exempelvis finns värden ner mot 2% i flera moränjordar i Jokkmokks kommun. Ett annat exempel visar hur den totala basmättnadsgraden i Gårdsjön, Stenugnsund (område G1 och F1) ökar från 0.5 till 1.2 % mellan 15 och 55 cm djup i den mycket humusrika Bhs-Bs horisonten (Skyllberg & Giesler, Ms), vilket kan jämföras med en ökning från 1.0 till 1.8% med djupet i Bh och Bs horisonten av två typiska järn- och humuspodsoler från Västerbotten. pH-värdet i centrifugat ökade från 4.5 till 4.8 i Bhs / Bs horisonten i Gårdsjön och från 4.6 till 5.3 i Svartberget. Skillnader i pH mellan lokalerna kan till stor del förklaras av skillnader i markvätskans jonstyrka (ca 1.1 mM i Gårdsjön och 0.35 mM i Svartberget). Nilsson (1988) konkluderar att även om basmättnadsgraden visar något av en ökning från sydvästra, via sydöstra till norra Sverige så är variationerna inom regionerna så stora och att det inte finns någon entydig geografisk trend över landet.

Referenser

Anonym. 1995. Acidification of forest soils on glacial till in Sweden. Swedish Environmental Protection Agency Report No. 4427.

Berggren, D. 1999. The solubility of aluminium in two Swedish acidified forest soils: An evaluation of lysimeter measurements using batch titration data. *Water, Air, and Soil Pollution.* 114. 137-153.

Berggren, D., and J. Mulder. 1995. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 4167-4180.

Bergkvist, B & Folkeson, L. 1995. The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystems. *Ecological Bulletins* 44: 90-99.

Bertsch, P.M., and D.R. Parker. 1996. Aqueous polynuclear aluminum species. In. Sposito, G. (Ed.) *The environmental chemistry of aluminum*. pp.117-168. Lewis Publishers. Boca Raton, Forida.

Bilett, M.F., Parker-Jervis, F., Fitzpatrick, E.A., & Cresser, M.S. 1990. Forest soil chemical changes between 1949/1950 and 1987. Journal of Soil Science 41: 133-145.

Binkley, D & Högberg, P. 1997. Does atmospheric deposition of nitrogen threaten Swedish forests? *Forest Ecology and Management*. 92: 119-152.

Binkley, D., and D. Valentine. 1991. Fifty-year biogeochemical effects of norway spruce, white pine, and green ash in a replicated experiment. *Forest Ecology and Management*. 40: 13-25.

Binkley, D., and P. Sollins. 1990. factors determining differences in soil pH in adjacent conifer and alder-conifer stands. *Soil Science Society of America Journal* 54: 1427-1433.

Binkley, D., D. Valentine, C. Wells, and U. Valentine. 1989. An empirical analysis of the factors contributing to 20-year decrease in soil pH in an old-field plantation of loblolly pine. *Biogeochemistry* 8: 39-54.

Brown, K.A. 1987. Chemical effects of pH 3 sulphuric acid on a soil profile. *Water, Air, and Soil Pollution* 32: 201-218.

Bruggenwert, M.G.M, T. Hiemstra, and G.H. Bolt. 1991. Proton sinks in soil controlling soil acidification. In: Ulrich and Sumner (Eds.) *Soil Acidity* pp. 8-27. Springer Verlag.

Cronan C. S., W.J. Walker, and P.R. Bloom. 1986. Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. *Nature* 324: 140-143.

Cronan, C.S., & Goldstein, R.A. 1989. ALBIOS: a comparison of aluminum biogeochemistry in forested watersheds exposed to acidic deposition. In: Adrianao & Havas (Eds.) Acidic Precipitation Volume 1: case studies. Advances in Environmental Science. Springer-Verlag. pp. 113-135.

David, M.B., Reuss, J.O. & Walthall, P.M. 1988. Use of chemical equilibrium model to understand soil chemical processes that influence soil solution and surface water alkalinity. *Water, Air, and Soil Pollution* 38: 71-83.

David, M.B., Vance, G.F. & Fasth, W.J. 1991. Forest soil response to acid and salt additions of sulphate: II. Aluminum and base cations. *Soil Science* 151: 208-219.

De Vries, W., and A. Breeuwsma. 1987. The relation between soil acidification and element cycling.*Water, Air, and Soil Pollution*. 35: 293-310.

Driscoll, C.T. 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 16: 267-284.

Egnell, G., Nohrstedt, H.-Ö., Weslien, J., Westling, O., Örlander, G. 1998. Miljökonsekvensbeskrivning (MKB) av skogsbränsleuttag, asktillförsel och övrig näringskompensation. Skogsstyrelsen Rapport 1998:1. 170 sid.

Eriksson, E., Karltun, E., & Lundmark J-E .1992. Acidification of forest soils in Sweden. *Ambio* 21: 150-153.

Falkengren-Grerup, U., Linnermark, N., & Tyler, G. 1987. Changes in acidity and cation pools of south Swedish soils between 1949 and 1985. *Chemosphere* 16: 2239-2248.

Fernandez, I.J., and P.A. Kosian. 1987. Soil air carbon dioxide concentrations in a New England spruce-fir forest. *Soil Science Society of America Journal* 51: 261-263.

Fölster, J. 2000. Control of the runoff chemistry by processes in the near-stream zone. *J. Environ. Quality*. In press.

Glatzel, G. 2000. The after-effects of historic forest uses on forest soils in the Austrian Alps. International Symposium Managing Forest Soils for Sustainable production, Vila real, Sept. 18-22, 2000. *In Press*.

Gundersen, P., Emmet, B.A., Kjonaas, O.J., Koopmans, C.J., & Tietema, A. 1998. Impact of nitrogen deposition on nitrogen cycling in forests: a synthesis of NITREX data. *Forest Ecology and Management* 101: 37-55.

Gustafsson, J. P., Jacks, G., Stegmann, B. & Ross, H. B. 1993. Soil Acidity and Adsorbed Anions in Swedish Forest Soils - Long-term Changes. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 47: 103-115.

Göttlein, A . 1998. Determination of free Al^{3+} in solutions by capillary electrophoresis. *European Journal of Soil Science* 49: 107-112.

Hallbäcken, L. 1992. Long term changes of base cation pools in soil and biomass in a beech and a spruce forest of southern Sweden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 155: 51-60.

Hallgren Larsson E., Knulst, J., Lövblad, G., Malm, G., Sjöberg, K & Westling, O. 1997. Luftföroreningar i södra Sverige 19985-1995. IVL Aneboda, B1257.

Jacks, G. & Norrström, A-C. 2000. Hydrology and hydrochemistry of ecotones in forest wetlands. 10:e Nordiska hydrologiska konferensen, juni, Uppsala.

Jacks, G., Joelsson, A., Norrström, A-C. & Johansson, U. 1997. Cautious reforestation of a forest wetland after clear-cutting. In *Groundwater-Surface Water Ecotones: Biological and Hydrological Interactions and Management Options.* Eds. J. Gibert, J. Matthieu & F. Fournier. UNESCO - Cambridge University Press. pp 204-207.

James, B.R., & Riha, S.J. 1986. pH buffering in forest soil organic horizons: relevance to acid precipitation. *Journal of Environmental Quality* 15: 229-234.

James, B.R., & Riha, S.J. 1989. Aluminum leaching by mineral acids in forest soils: I. Nitric-Sulfuric acid differences. *Soil Science Society of America Journal* 53: 259-264.

Johansson, M-B, Nilsson, T., & Olsson, M. 1999. Miljökonsekvensbeskrivning av Skogsstyrelsens förslag till åtgärdsprogram för kalkning och vitalisering. Skogsstyrelsen, Jönköping.

Joslin, J.D., Kelly, J.M., & Van Miegroet, H. 1992. Soil chemistry and nutrition of North American spruce-fir stands: evidence for recent change. Journal of Environmental Quality 21: 12-30.

Karltun, E. 1995. *Sulphate adsorption on variable-charge minerals in podzolized soils in relation to sulphur deposition and soil acidity*. Ph D thesis. Swed. Univ of Agricultural Sciences, Uppsala Sweden.

Knutsson, G. och Jacks, G. 1982. *Känsligheten för grundvattenförsurning i olika delar av landet.* KHM Teknisk Rapport nr 49.

Kreutzer, K. 1995. Effects of forest liming on soil processes. *Plant and Soil* 168-169: 447-470.

Kreutzer, K., Reiter, H., Schierl, & Göttlein, A. 1989. Effects of acid irrigation and liming in a Norway spruce stand (Picea abies (L.) Karst).*Water, Air, and Soil Pollution* 48: 111-.

Kriebitzsch, W. U. 1978. Stickstoffnachlieferung in sauren Waldböden Nordwest-Deutschlands. *Scripta Geobotanica* 14: 1-66.

Krug, E.C., & Frink, C.R. 1983. Acid rain on acid soil: a new perspective. *Science* 221: 520-525.

Liljelund, L-E., Nilsson, I., & Andersson, I. 1986. Trädslagets betydelse för mark och vatten. Naturvårdsverket Rapport 3182.

Lundin, L. 1982. *Soil miosture and groundwater in till soils and the significance of soil type for runoff.* UNGI Report No 56. 216 pp.

Lundström, U. 1993. the role of organic acids in soil solution chemistry of a podzolized soil. *Journal of Soil Science* 44: 121-134.

Lång, L-O och Svedberg, S. 1989. Occurrence of acidic groundwater in Precambrian crystalline bedrock aquifers, southwestern Sweden. *Water, Air and Soil Pollution* 49.

Lökke, H., Bak, J., Falkengren-Grerup, U., Finlay, R.D., Ilvesniemi, H., Nygaard, P.H., & Starr, M. 1996. Critical loads of acidic deposition for forest soils - is the current approach adequate? *Ambio* 25: 510-516.

Magnusson, T. 1992. Studies of the soil atmosphere and related physical site characteristics in mineral forest soils. *Journal of Soil Science*. 43: 767-790.

Magnusson, T. 1994. Studies of the soil atmosphere and related physical site characteristics in peat forest soils. *Forest Ecology and Management*. 67: 203-224.

Masion, A., Thomas, F., Bottero, J-Y., Tchoubar, D., & Tekeley, P. 1994. Formation of amorphous precipitates from aluminum-organic ligands solutions: macroscopic and molecular study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 171: 191-200.

Mattson S & Koutler-Andersson E (1941) The acid-base condition in vegetation, litter and humus: I-IV. *The annales of agricultural college of Sweden* 9: 1-73.

Matzner, E., & Ulrich, B. 1983. The turnover of protons by mineralization and ion uptake in a beech (*Fagus silvatica*) and a Norway spruce ecosystem. In Ulrich and Pankrath (Eds) Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. pp. 93-103. D. Reidel Publishing Company.

Matzner, E. 1989. Acidic precipitation: case study Solling. In: Adrianao & Havas (Eds.) Acidic Precipitation Volume 1: case studies. Advances in Environmental Science. Springer-Verlag. pp. 39-83.

Maxe, L. 1995. *Effects of acidification on groundwater in Sweden. Hydrological and hydrochemical processes.* Naturvårdsverket, rapport 4388. 166 pp.

Mulder, J., & Stein, A. 1994. Solubility of aluminum in acidic forest soils: Long-term changes due to acid deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 85-94.

Mulder, J., van Grinsven, J.J.M, & van Breemen, N. 1987. Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands: III. Aluminum chemistry. *Soil Science Society of America Journal* 51: 1640-1646

Mulder, J., van Breemen, N., & Eijck, H.C. 1989. Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization. *Nature* 337: 247-249.

Nihlgård, B. 1991. Markundersökningar 1988 på fasta skogsprovytor i Skåne. Skånes samrådsgrupp mot skogsskador. Rapport Nr. 9/91. 27 s.

Nihlgård, B., Nilsson, S.I., Popovic, B., Bramryd, T., Fransman, B., Gyllin, M., Ljungström, M. 1996. Markkemiska effekter av kalkning. I: Staaf m fl (Eds.) Skogsmarkskalkning. resultat och slutsatser från Naturvårdsverkets försöksverksamhet. naturvårdsverket rapport 4559: 45-58.

Nilsson, S.I. 1988. Acidity in Swedish forest soils - regional patterns and implications for liming. *Scandinavian Journal of Forest Research* 4: 417-424.

Nilsson, S.I. 1993. Acidification of Swedish oligotrophic lakes - interactions between deposition, forest growth and effects on lake-water quality. *Ambio* 22 (5): 272-276.

Nilsson, S.I., & Lundmark, J-E. 1986. Exchangeable aluminum as a basis for lime requirement determinations in acid forest soils. *Acta Agriculturae Scandinavica* 36: 173-185.

Nilsson, S.I., & Tyler, G. 1995. Acidification-induced chemical changes of forest soils during recent decades - a review. *Ecological Bulletins* 44: 54-64.

Nohrstedt, H-Ö., Sikström, U., Ring, E., Näsholm, T., Högberg, P. and Persson, T. 1996. Nitrate in soil water in three Norway spruce stands in southwest Sweden as related to N-deposition and soil, stand and foliage properties. *Can. J. Forest Research* 26, 836-848.

Nordén, U. 1994. Influence of tree species on acidification and mineral pools in deciduous forest soils of south Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* 76: 363-381.

Norrström. A-C. och Jacks, G. 1993. Soil liming as a measure to improve acid groundwater. *Environmental Technology* 14: 124-134.

Nykvist, N., & Rosén, K. 1985. Effect of clear-felling and slash removal on the acidity of northern coniferous soils. *Forest Ecology and Management* 11: 157-169.

Nätscher, L., and U. Schwertmann. 1991. Proton buffering in organic horizons of acid forest soils. *Geoderma* 46: 93-106.

Raulund-Rasmussen, K. 1989. Effect of artificial acid rain and liming on the base status in an acid fores (Picea abies (L.) Karst.) soil (Typic Haplohumod). *Scandinavian Journal of Forest Research* 4: 417-425.

Reuss, J.O., and D.W. Johnson. 1985. Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. *Journal of Environmental Quality* 14: 26-31.

Richter, D.D. 1986. Sources of soil acidity in some forested Udults.*Soil Science Society of America Journal* 50: 1584-1589.

Robarge W.P., D.W. Johnson. 1992.The effects of acidic deposition on forested soils. *Advances in Agronomy* 47: 1-81.

Ross, D.S., M.B. David, G.B. Lawrence, and R.J. Bartlett. 1997. Exchangeable hydrogen explains the pH of Spodosol Oa horizons. *Soil Science Society of America Journal* 60:1926-1932.

Ross, D.S., R.J. Bartlett, and F.R. Magdoff. 1991. Exchangeable cations and the pH-independent distribution of cation exchange capacities in Spodosols of a forested watershed. In. Wright, R.J. et al., (Eds) *Plant-soil interactions at low pH*. pp.81-92. Kluwer Academic Publishers, The netherlands.

Simonsson, M. & Berggren, D. 1998. Aluminium solubility related to secondary solid phases in upper B horizons with spodic characteristics. European Journal of Soil Science 49: 317-326.

Sjöström, J. 1989. Doktorsavhandling, Kvartärgeologiska avd., Uppsala Univesitet.

Skyllberg, U. 1994. Aluminum associated with a pH-increase in the humus layer of a boreal Haplic Podzol. *Interciencia* 19: 356-365.

Skyllberg, U. 1995. Solution / soil ratio and release of cations and acidity from Spodosol horizons. *Soil Science Society of America Journal* 59: 786-795.

Skyllberg, U. 1996. Small-scale pH buffering in organic horizons of two boreal coniferous forest stands. *Plant and Soil* 179: 99-107.

Skyllberg, U. 1999. pH and Al solubility in acidic forest soils: A consequence of reactions between organic acidity and aluminium alkalinity. *European Journal of Soil Science* 50: 95-106.

Skyllberg, U., & Giesler, R. *Manuscript in Preparation*.

Skyllberg, U., & Borggaard, O.K. 1998. Proton surface charge determination in Spodosol horizons with organically bound aluminum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 1677-1689.

Skyllberg, U., Raulund-Rasmussen, K., & Borggaard, O.K. 2000. Acid-base chemistry of soils developed under *Picea abies* and *Quercus robur* - effects of soil orgnaic matter, adsorbed cations and soil solution ionic strength. *Submitted*.

Soil Survey Staff. 1997. *Keys to Soil Taxonomy*. 7th Edition. Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture, Pochahontas Press, Blacksburg, Virginia.

Stuanes, A.O., van Miegroet, H., Cole, D.W., & Abrahamsen, G. 1992. *Recovery from acidification*. In: Johnson DW & Lindberg SE (Eds) Atmospheric deposition and forest nutrient cycling (pp 467-494). Springer-Verlag, New York,

Sverdrup, H., Warfvinge, P., Frogner, T., Håoja, A.O., & Johansson, M. 1992. Critical loads for forest soils in the Nordic countries. *Ambio* 21: 348-355.

Tamm, C.O., & Hallbäcken, L. 1988. Changes in soil acidity in two forest areas with different acid deposition: 1920s to 1980s. *Ambio* 17: 56-61.

Ulrich, B. 1986. Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Zeitschrift fur Pflanzenerneahrung und Bodenkunde*. 149:702-717.

van Breemen, N., Driscoll, C.T., & Mulder, J. 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature 307: 599-604.

van Breemen, N., J. Mulder, and C.T. Driscoll. 1983. Acidification and alkalinization of soils. *Plant and Soil* 75:283-308.

Vance, G.F., & David, M.B. 1991. Spodosol cation release and buffering of acidic inputs. *Soil Science* 151: 362-369.

Violante, A. and P. Violante. 1980. Influence of pH, concentration, and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. *Clays and Clay Mineralogy* 28:425-433.

Wallander, H. & Wickman. T. 1998. Biotite and microcline as a potassium source in mycorrhizal and non-mycorrhizal Pinus silvestris seedlings. *Mycorrhiza* 9: 25-32.

Wallander, H., Wickman, T. & Jacks, G. 1997. Apatite as a P source in mycorrhizal and non-mycorrhizal Pinus sylvestris seedlings. *Plant and Soil* 196: 123-131.

Wesselink LG, van Breemen N, Mulder J & Janssen PH (1996) A simple model of soil organic matter complexation to predict the solubility of aluminium in acid forest soils. *European Journal of Soil Science* 47: 373-384.

Westling, O., Hultberg, H. & Malm, G. 1995. Total deposition and tree canopy internal circulation of nutrients in a strong acid gradient in Sweden, as reflected by throughfall fluxes. L.O. Nilsson, R.F. Huttl & U.T. Johansson (red.) Nutrient uptake and cycling in forest ecosystems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 639-647.

Westling, O., Löfgren, S. och Akselsson, C. 2000. Utvärdering av arealförluster från skogliga avrinningsområden i Västra Götaland. Preliminär rapport från IVL och SLU till Länsstyrelsen i Västra Götaland och Skogsstyrelsen.

Wright, R.F., Lotse, E., Semb, A. 1994. Experimental acidification of alpine catchments at Sogndal, Norway: results after 8 years. *Water, Air, and Soil Pollution* 72: 297-315.

Wright, R.F., Norton, S.A., Brakke, D.F., & Frogner, T. 1988. Experimental verification of episodic acidification of freshwaters by sea salts. *Nature* 334: 422-424.

Av Skogsstyrelsen publicerade Rapporter:

1985 Utvärdering av ÖSI-effekter mm
1985:1 Samordnad publicering vid skogsstyrelsen
1985:2 Beskärning i tallfröplantager
1986:1 Bilvägslagrat virke 1984
1987:1 Skogs- och naturvårdsservice inom skogsvårdsorganisationen
1988:1 Mallar för ståndortsbonitering; Lathund för 18 län i södra Sverige
1988:2 Grusanalys i fält
1988:3 Björken i blickpunkten
1989:1 Dokumentation – Storkonferensen 1989
1989:2 Bok, ek och ask inom svenskt skogsbruk och skogsindustri
1990:1 Teknik vid skogsmarkskalkning
1991:1 Tätortsnära skogsbruk
1991:2 ÖSI; utvärdering av effekter mm
1991:3 Utboträffar; utvärdering
1991:4 Skogsskador i Sverige 1990
1991:5 Contortarapporten
1991:6 Participantion in design of a system to assess Environmental Consideration in forestry a Case study of the greenery project
1992:1 Allmän Skogs- och Miljöinventering, ÖSI och NISP
1992:2 Skogsskador i Sverige 1991
1992:3 Aktiva Natur- och Kulturvårdande åtgärder i skogsbruket
1992:4 Utvärdering av studiekampanjen Rikare Skog
1993:1 Skoglig geologi
1993:2 Organisationens Dolda Resurs
1993:3 Skogsskador i Sverige 1992
1993:4 Av böcker om skog får man aldrig nog, eller?
1993:5 Nyckelbiotoper i skogarna vid våra sydligaste fjäll
1993:6 Skogsmarkskalkning – *Resultat från en fyraårig försöksperiod samt förslag till åtgärdsprogram*
1993:7 Betespräglad äldre bondeskog – *från naturvårdssynpunkt*
1993:8 Seminarier om Naturhänsyn i gallring i januari 1993
1993:9 Förbättrad sysselsättningsstatistik i skogsbruket – *arbetsgruppens slutrapport*
1994:1 EG/EU och EES-avtalet ur skoglig synvinkel
1994:2 Hur upplever "grönt utbildade kvinnor" sin arbetssituation inom skogsvårdsorganisationen?
1994:3 Renewable Forests - Myth or Reality?
1994:4 Bjursåsprojektet - *underlag för landskapsekologisk planering i samband med skogsinventering*
1994:5 Historiska kartor - *underlag för natur- och kulturmiljövård i skogen*
1994:6 Skogsskador i Sverige 1993
1994:7 Skogsskador i Sverige – *nuläge och förslag till åtgärder*
1994:8 Häckfågelinventering i en åkerholme åren 1989-1993
1995:1 Planering av skogsbrukets hänsyn till vatten i ett avrinningsområde i Gävleborg
1995:2 SUMPSKOG – ekologi och skötsel
1995:3 Skogsbruk vid vatten
1995:4 Skogsskador i Sverige 1994
1995:5 Långsam alkalinisering av skogsmark
1995:6 Vad kan vi lära av KMV-kampanjen?
1995:7 GROT-uttaget. Pilotundersökning angående uttaget av trädrester på skogsmark
1995:8 The Capercaillie and Forestry. Reports No. 1-2 from the Swedish Field Study 1982-1988
1996:1 Women in Forestry – What is their situation?
1996:2 Skogens kvinnor – Hur är läget?
1996:3 Landmollusker i jämtländska nyckelbiotoper
1996:4 Förslag till metod för bestämning av prestationstal m.m. vid självverksamhet i småskaligt skogsbruk.
1996:5 Skogsvårdsorganisationens framtidsscenarier
1997:1 Sjövatten som indikator på markförsurning
1997:2 Naturvårdsutbildning (20 poäng) Hur gick det?
1997:3 IR-95 – Flygbildsbaserad inventering av skogsskador i sydvästra Sverige 1995
1997:4 Den skogliga genbanken (Del 1 och Del 2)
1997:5 Miljeu96 Rådgivning. Rapport från utvärdering av miljeurådgivningen
1997:6 Effekter av skogsbränsleuttag och askåterföring – *en litteraturstudie*
1997:7 Målgruppsanalys
1997:8 Effekter av tungmetallnedfall på skogslevande landsnäckor *(with English Summary: The impact on forest land snails by atmospheric deposition of heavy metals)*
1997:9 GIS–metodik för kartläggning av markförsurning – *En pilotstudie i Jönköpings län*

1998:1	Miljökonsekvensbeskrivning (MKB) av skogsbränsleuttag, asktillförsel och övrig näringskompensation
1998:2	Studier över skogsbruksåtgärdernas inverkan på snäckfaunans diversitet *(with English summary: Studies on the impact by forestry on the mollusc fauna in commercially uses forests in Central Sweden*
1998:3	Dalaskog - Pilotprojekt i landskapsanalys
1998:4	Användning av satellitdata – *hitta avverkad skog och uppskatta lövröjningsbehov*
1998:5	Baskatjoner och aciditet i svensk skogsmark - tillstånd och förändringar
1998:6	Övervakning av biologisk mångfald i det brukade skogslandskapet. *With a summary in English: Monitoring of biodiversity in managed forests.*
1998:7	Marksvampar i kalkbarrskogar och skogsbeten i Gotländska nyckelbiotoper
1998:8	Omgivande skog och skogsbrukets betydelse för fiskfaunan i små skogsbäckar
1999:1	Miljökonsekvensbeskrivning av Skogsstyrelsens förslag till åtgärdsprogram för kalkning och vitalisering
1999:2	Internationella konventioner och andra instrument som behandlar internationella skogsfrågor
1999:3	Målklassificering i ”Gröna skogsbruksplaner” - betydelsen för produktion och ekonomi
1999:4	Scenarier och Analyser i SKA 99 - Förutsättningar
2000:1	Samordnade åtgärder mot försurning av mark och vatten - Underlagsdokument till Nationell plan för kalkning av sjöar och vattendrag
2000:2	Skogliga Konsekvens-Analyser 1999 - Skogens möjligheter på 2000-talet
2000:3	Ministerkonferens om skydd av Europas skogar - Resolutioner och deklarationer
2000:4	Skogsbruket i den lokala ekonomin
2000:5	Aska från biobränsle
2000:6	Skogsskadeinventering av bok och ek i Sydsverige 1999
2001:1	Landmolluskfaunans ekologi i sump- och myrskogar i mellersta Norrland, med jämförelser beträffande förhållandena i södra Sverige
2001:2	Arealförluster från skogliga avrinningsområden i Västra Götaland
2001:3	The proposals for action submitted by the Intergovernmental Panel on Forests (IPF) and the Intergovernmental Forum on Forests (IFF) - in the Swedish context
2001:4	Resultat från Skogsstyrelsens ekenkät 2000
2001:5	Effekter av kalkning i utströmningsområden *med kalkkross 0 - 3 mm*
2001:6	Biobränslen i Söderhamn
2001:7	Entreprenörer i skogsbruket 1993-1998
2001:8	Ännu ej klar
2001:9	Ännu ej klar
2001:10	Ännu ej klar
2001:11A	Strategier för åtgärder mot markförsurning
2001:11B	Markförsurningsprocesser
2001:12	Forest Condition of Beech and Oek in southern Sweden 1999

Av skogsstyrelsen publicerade Meddelanden:

1985:1 Fem år med en ny skogspolitik
1985:2 Eldning med helved och flis i privatskogsbruket/virkesbalanser 1985
1986:1 Förbrukningen av trädbränsle i s.k. mellanskaliga anläggningar/virkesbalanser 1985
1986:3 Skogsvårdsenkäten 1984/virkesbalanser 1985
1986:4 Huvudrapporten/virkesbalanser 1985
1986:5 Återväxttaxeringen 1984 och 1985
1987:1 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1986
1987:2 Återväxttaxeringen 1984 – 1986
1987:3 Utvärdering av samråden 1984 och 1985/skogsbruk – rennäring
1988:1 Forskningsseminarium/skogsbruk – rennäring
1989:1 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1988
1989:2 Gallringsundersökningen 1987
1991:1 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1990
1991:2 Vägplan -90
1991:3 Skogsvårdsorganisationens uppdragsverksamhet
– Efterfrågade tjänster på en öppen marknad
1991:4 Naturvårdshänsyn – Tagen hänsyn vid slutavverkning 1989–1991
1991:5 Ekologiska effekter av skogsbränsleuttag
1992:1 Svanahuvudsvägen
1992:2 Transportformer i väglöst land
1992:3 Utvärdering av samråden 1989-1990 /skogsbruk – rennäring
1993:1 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1992
1993:2 Virkesbalanser 1992
1993:3 Uppföljning av 1991 års lövträdsplantering på åker
1993:4 Återväxttaxeringarna 1990-1992
1994:1 Plantinventering 89
1995:1 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1994
1995:2 Gallringsundersökning 92
1995:3 Kontrolltaxering av nyckelbiotoper
1996:1 Skogsstyrelsens anslag för tillämpad skogsproduktionsforskning
1997:1 Naturskydd och naturhänsyn i skogen
1997:2 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1996
1998:1 Skogsvårdsorganisationens Utvärdering av Skogspolitiken
1998:2 Skogliga aktörer och den nya skogspolitiken
1998:3 Föryngringsavverkning och skogsbilvägar
1998:4 Miljöhänsyn vid föryngringsavverkning - Delresultat från Polytax
1998:5 Beståndsanläggning
1998:6 Naturskydd och miljöarbete
1998:7 Röjningsundersökning 1997
1998:8 Gallringsundersökning 1997
1998:9 Skadebilden beträffande fasta fornlämningar och övriga kulturmiljövärden
1998:10 Produktionskonsekvenser av den nya skogspolitiken
1998:11 SMILE - Uppföljning av sumpskogsskötsel
1998:12 Sköter vi ädellövskogen? - Ett projekt inom SMILE
1998:13 Riksdagens skogspolitiska intentioner. Om mål som uppdrag till en myndighet
1998:14 Swedish forest policy in an international perspective. (Utfört av FAO)
1998:15 Produktion eller miljö. (En mediaundersökning utförd av Göteborgs universitet)
1998:16 De trädbevuxna impedimentens betydelse som livsmiljöer för skogslevande växt- och djurarter
1998:17 Verksamhet inom Skogsvårdsorganisationen som kan utnyttjas i den nationella miljöövervakningen
1998:18 Auswertung der schwedischen Forstpolitik 1997
1998:19 Skogsvårdsorganisationens årskonferens 1998
1999:1 Nyckelbiotopsinventeringen 1993-1998. Slutrapport
1999:2 Nyckelbiotopsinventering inom större skogsbolag. En jämförelse mellan SVOs och bolagens inventeringsmetodik
1999:3 Sveriges sumpskogar. Resultat av sumpskogsinventeringen 1990-1998
2001:1 Skogsvårdsorganisationens Årskonferens 2000
2001:2 Rekommendationer vid uttag av skogsbränsle och kompensationsgödsling
2001:3 Kontrollinventering av nyckelbiotoper år 2000
2001:4 Åtgärder mot markförsurning och för ett uthålligt brukande av skogsmarken
2001:5 Ännu inte klar
2001:6 Utvärdering av samråden 1998 Skogsbruk - rennäring

Beställning av Rapporter och Meddelanden

Skogsvårdsstyrelsen i ditt län
eller
Skogsstyrelsen,
Förlaget
551 83 JÖNKÖPING
Telefon: 036 – 15 55 92
vx 036 – 15 56 00
fax 036 – 19 06 22
e-post: sksforlag.order@svo.se
www.svo.se/forlag

I Skogsstyrelsens författningssamling (SKSFS) publiceras myndighetens föreskrifter och allmänna råd. Föreskrifterna är av tvingande natur. De allmänna råden är generella rekommendationer som anger hur någon kan eller bör handla i visst hänseende.

I Skogsstyrelsens Meddelande-serie publiceras redogörelser, utredningar m.m. av officiell karaktär. Innehållet överensstämmer med myndighetens policy.

I Skogsstyrelsens Rapport-serie publiceras redogörelser och utredningar m.m. för vars innehåll författaren/författarna själva ansvarar.

Skogsstyrelsen publicerar dessutom fortlöpande: Foldrar, broschyrer, böcker m.m. inom skilda skogliga ämnesområden.

Skogsstyrelsen är också utgivare av tidningen Skogseko.

Försurningssituationen i mark och vatten påverkas i första hand av nedfallet av försurande ämnen samt av skogsbruket och olika förändringar i markanvändning. Det är viktigt att klargöra de processer som påverkar markens försurningsutveckling och att kunna bedöma betydelsen av dem för effekter i mark och i vatten. Det är viktigt att få en uppfattning om hur de olika markförsurningsprocesserna har påverkat mark och vatten fram tills idag samt hur prognosen ser ut för framtiden. I föreliggande rapport diskuterar författarna de viktigaste markförsurningsprocesserna och deras betydelse.

Rapporten ingår i Skogsstyrelsens temaserie ”Markförsurning och Motåtgärder”:

11A/2001:	Strategier för åtgärder mot markförsurning
11B/2001:	Markförsurningsprocesser
11C/2001:	Effekter på biologisk mångfald av markförsurning och motåtgärder
11D/2001:	Urvalskriterier för bedömning av markförsurning
11E/2001:	Effekter på kvävedynamiken av markförsurning och motåtgärder
11F/2001:	Effekter på skogsproduktion av markförsurning och motåtgärder
11G/2001:	Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder
11H/2001:	Effekter av olika kalk/askdoser på försurningssituationen i skogsmark
11I/2001:	Trädslagets inverkan på försurningssituationen

Skogsstyrelsen
551 83 JÖNKÖPING 036-15 56 00