

Temaserie:  
MARKFÖRSURNING & MOTÅTGÄRDER

# Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder



John Munthe, Karl Johan Johanson, Ulf Skyllberg, Germund Tyler



© Skogsstyrelsen november 2001

**Projektledare**

*Hans Wickström, Skogsstyrelsen*

**Författare**

*John Munthe, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Göteborg  
Karl Johan Johanson, SLU, Inst för skoglig mykologi och patologi, Uppsala  
Ulf Skyllberg SLU, Inst för skogsekologi, Umeå  
Germund Tyler, Lunds Universitet, Inst för växtekologi, Lund*

**Fotografer**

© Michael Ekstrand  
© Jan-Erik Lundmark

**Layout**

*Barbro Fransson*

**Papper**

*brilliant copy*

**Tryck**

*JV, Jönköping*

**Upplaga**

*300 ex*

ISSN 1100-0295

BEST NR 1692

Skogsstyrelsens förlag  
551 83 Jönköping

Effekter på tungmetallers  
och cesiums rörlighet av  
markförsurning och motåtgärder

# Innehållsförteckning

<b>Skogsstyrelsens förord</b> .....	<b>1</b>
<i>Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder</i> .....	2
<i>”Markförsurning &amp; Motåtgärder” – en temaserie</i> .....	2
<b>Författarnas förord</b> .....	<b>4</b>
<b>Sammanfattning och slutsatser</b> .....	<b>5</b>
<b>Inledning</b> .....	<b>6</b>
<b>Organisk substans och dess betydelse för metallers rörlighet i mark</b> .....	<b>9</b>
<i>Inledning</i> .....	9
<i>Karakterisering av organisk substans i mark och vatten</i> .....	9
<i>Kemiska processer som styr lösligheten av markens organiska substans</i> .....	10
Molekyladdningens inverkan på lösligheten av SOM.....	10
Adsorption av SOM till mineralytor.....	11
<i>Funktionalitet hos löst och fast organiskt material</i> .....	12
<i>Effekter av försurning och kalkning på lösligheten av SOM</i> .....	13
<i>Sammanfattning</i> .....	14
<b>Cesium och askspridning i skogsmark</b> .....	<b>15</b>
<i>Sammanfattning</i> .....	17
<b>Effekter av kalkning på kvicksilver i skogsmark</b> .....	<b>18</b>
<i>Inledning</i> .....	18
<i>Kvicksilver i skogsmark</i> .....	18
<i>Sammanfattning</i> .....	19
<b>Löslighetsförändringar vid markkalkning av grundämnen som bildar oxojoner</b> .....	<b>21</b>
<b>Referenser</b> .....	<b>23</b>

# 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 miljö kvalitetsmålen av riksdagen. Häri anges att målen ska vara uppnådda inom 20-25 år. Flera av de 15 miljö kvalitetsmålen 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 miljö kvalitetsmålen. Under arbetet med revideringen har diskussioner förts med Skogsstyrelsens referensgrupp för kalkning och vitalisering<sup>1</sup>. 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 och väga in de argument som framförts i denna debatt. Framtagandet av rapport-

<sup>1</sup> 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).

serien 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.

## **Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder**

Rörligheten av tungmetaller och cesium påverkas av försurningssituationen i marken. Det är av mycket stor betydelse att veta hur rörligheten har påverkats av markförsurningen samt hur den i framtiden kan komma att påverkas av fortsatt markförsurning respektive av tillförsel av kalk och aska. Hur betydande är dessa effekter och hur kan de bedömas?. Hur kan kort- och långsiktiga perspektiv vägas mot varandra? I föreliggande rapport diskuteras dessa frågeställningar. Författarna ansvarar ensamma för innehållet. Författarna är följande:

John Munthe, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Göteborg

Karl-Johan Johansson, SLU, Inst. f. skoglig mykologi och patologi, Uppsala

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

Germund Tyler, Lunds universitet, Inst. f. växtekologi, Lund

## **”Markförsurning & Motåtgärder” – en temaserie**

I tabellen på nästa sida listas temaseriens rapporter och författare. Rapporterna kommer att 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	<i>Olle Westling, IVL</i> Reiner Giesler, SLU
11B/2001	Markförsurningsprocesser	<i>Ulf Skyllberg, SLU</i> Gunnar Jacks, KTH <i>Olle Westling, IVL</i>
11C/2001	Effekter på biologisk mångfald av markförsurning och motåtgärder	<i>Håkan Pleijel, Göteborgs universitet</i> 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	<i>Jon-Petter Gustafsson, KTH</i> Erik Karlton, SLU Ulla Lundström, Mitthögskolan <i>Olle Westling, IVL</i>
11E/2001	Effekter på kvävedynamiken av markförsurning och motåtgärder	<i>Lars Högbom, SkogForsk</i> Hans-Örjan Nohrstedt, SkogForsk Tryggve Persson, SLU
11F/2001	Effekter på skogsproduktion av markförsurning och motåtgärder	<i>Ulf Sikström, SkogForsk</i> Arne Albrektsson, SLU Torgny Näsholm, SLU Johan Bergh, SLU
11G/2001	Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder	<i>John Munthe, IVL</i> Karl Johan Johansson, SLU Ulf Skyllberg, SLU Germund Tyler, Lunds universitet
11H/2001	Effekter av olika kalk/askdoser på försurningssituationen i skogsmark	<i>Bengt Nihlgård, Lunds universitet</i> Torbjörn Nilsson, SLU <i>Olle Westling, IVL</i>
11I/2001	Trädslagets inverkan på försurningssituationen	<i>Helene Lundkvist, SLU</i> Agnetha Alriksson, SLU Tord Johansson, SLU Bengt Nihlgård, Lunds universitet Mats Olsson, SLU

## Författarnas förord

Följande rapport har sammanställts på uppdrag av Skogsstyrelsen. Rapporten ingår i en serie Temarapporter avseende Skogsstyrelsen åtgärdsstrategi mot markförsurning.

Fördelning av huvudansvaret för de olika avsnitten:

- Germund Tyler: Kap 1 (Inledning) och 5 (Löslighetsförändringar vid markkalkning av grundämnena som bildar oxojoner)
- Ulf Skyllberg: Kap 2 (Organisk substans och dess betydelse för metallers rörlighet i mark)
- Karl-Johan Johanson: Kap 3 (Cesium och askspridning i skogsmark)
- John Munthe (rapportör): Kap 4 (Effekter av kalkning på kvicksilver i skogsmark)

John Munthe

Karl Johan Johanson

Ulf Skyllberg

Germund Tyler



## Sammanfattning och slutsatser

För metaller i skogsmark styrs löslighet, och därmed riskerna för läckage vid förändring av försurningsbelastning eller kalkning, av en rad olika faktorer. Lösligheten av de flesta ämnen i katjonform minskar med stigande pH, medan lösligheten av ämnen i oxojonform, kan öka med ökande pH. För metaller som binder starkt till organiska ligander är lösligheten i först hand beroende av löslighetsförändringar i det organiska materialet. Löslighet och utfällning av organiskt material kan dessutom påverka metallöslighet genom medfällningsreaktioner etc.

Det organiska materialet spelar en central roll för löslighet av metaller som kvicksilver, kadmium, koppar m.fl. Dessa metaller binder starkt till det organiska materialet och en ökad mobilitet kan förväntas endast om lösligheten ökar. I ytliga organiska marklager förväntas surt nedfall ge en minskad löslighet av det organiska materialet medan kalkning kan ge en motsatt effekt det vill säga ökad mobilitet av vissa tungmetaller. Risken för ökad löslighet och ökad metallmobilitet är störst om pH förändringar orsakade av kalkning eller försurning når mineralhorisonten och det organiska material som där finns adsorberar. Detta gäller speciellt om pH förändringen (t.ex. kalkning) sker i utströmningsområden där transport till vattendrag kan ske. En ökad biologisk aktivitet orsakad av kalkning kan också förväntas ge en högre löslighet av organiskt material och metaller.

Cesium-137 har lagrats upp i humusskiktet efter Tjernobyl-olyckan och relativt litet har vandrat ner i mineraljorden. Sannolikt ökas lösligheten av Cs-137 vid sjunkande pH medan en pH-ökning vid kalkning skulle leda till en hårdare fastläggning. Det är dock inte troligt att migrationen förändras drastiskt utan fortfarande kan man säga att Cs-137 vandrar långsamt i marken. Askåterfö-

ring till skogsmark skulle sannolikt ge positiva effekter genom att kalium-tillsatserna minskar upptaget av Cs-137 i växtlighet.

Kvicksilver tillhör de ämnen som binds starkt till markens organiska material och bör därför påverkas på samma sätt vid pH-förändringar. Utvärdering av kalkningseffekter på kvicksilverinnehåll i gädda visar en svag minskning efter kalkning av sjöar eller avrinningsområden. Resultaten är mycket osäkra då kraftiga ökningarna även förekom varför inga entydiga resultat kan ges. Enstaka experiment där kvicksilver och metylkvicksilver uppmätts i bäckvatten från kalkade och askbehandlade avrinningsområden har ej visat någon effekt. Takprojektet, där försurande nedfall och kvicksilverbelastning via deposition har minskats kraftigt, har visat att uttransport i avrinning inte påverkas i någon större omfattning efter 10 år. Av detta kan man dra slutsatsen att förändring av löslighet och mobilitet av markbundet kvicksilver sker mycket långsamt.

Lösligheten i marken av ämnen som bildar joner med syre (oxojoner), särskilt molybden, arsenik, selen, antimon och uran, ökar med stigande pH-värde, något som hittills uppmärksammas alltför litet i diskussionerna om skogsmarkskalkningens för- och nackdelar. Detta gäller i synnerhet vid större kalkgivor. Däremot minskar lösligheten av bor, vilket kan leda till borbrist hos vissa växter.

Utredningen visar, att det alljämt finns stora brister i kunskaperna om effekter av kalkning eller andra pH-höjande åtgärder på lösligheten av metaller och andra biologiskt aktiva grundämnen i marken. Mer generella rekommendationer om storskalig skogsmarkskalkning bör föregås av ytterligare forskning med syfte att fylla dessa kunskapsluckor. Det finns eljest risk för allvarliga misstag, som kan vara mycket svåra att korrigera.

# Inledning

Ett nittiototal grundämnen förekommer naturligt i marken. De flesta är metaller. Vissa är livsviktiga (essentiella) men flertalet har ingen känd positiv funktion. Många är giftiga redan i måttliga koncentrationer. Bortsett från förekomst i primära mineral vet vi ganska litet om de flesta grundämnens förekomstformer (speciering) och löslighet i mark och andra naturliga system, t.ex. i förhållande till systemens pH-värde eller andra syra/bas-egenskaper. Nämnvärd kunskap om löslighet, rörlighet och biologisk tillgänglighet under olika betingelser finns egentligen bara för ett tjugotal ämnen och även för dessa finns stora kunskapsluckor. Forskningen har främst koncentrerat sig på att studera viktigare näringsämnen samt ett litet antal ämnen som ansetts vara särskilt toxiska för miljön eller hot mot människans hälsa. Till dessa hör främst kvicksilver, bly och kadmium, samt i viss utsträckning nickel, krom och koppar; vidare några radioaktiva ämnen, främst <sup>137</sup>cesium. I försurningssammanhang har även aluminium ägnats stort intresse, mot bakgrund av dess allmänna förekomst och höga ekotoxicitet (1, 2). Kunskap om löslighetsförhållanden för dessa, liksom för ett större antal grundämnen, är mycket betydelsefull när man skall bedöma de potentiella riskerna med kalkning eller annan aciditetssänkande behandling av sura skogsjordar eller vattendrag.

Flera viktiga processer och mekanismer kan antingen hämma eller befrämja metallers löslighet (övergång mellan fast och löst fas) i ett mark - vattensystem. Med åtskilliga viktiga undantag föreligger metaller som katjoner i marken, i sura jordar till en liten del lösta eller komplexbundna i markvätskan tillsammans med olika negativa motjoner eller ligander. I större utsträckning är de emellertid elektrostatiskt bundna (utbytbara) på negativt laddade grupper. Med stigande pH-värde bildar vissa av dessa metaller svårlösliga hydrater eller andra hydroxiformer (3). Sådana metaller är t.ex. aluminium (och

dess 'analog' gallium), järn och mangan. Manganets löslighet och rörlighet vid högre pH-värden kan dock ofta vara svår att förutsäga, åtminstone kortsiktigt efter kalkning, genom att olika hydrater med olika stabilitet kan bildas. Manganets rörlighet är också starkt beroende av bl.a. vattenförhållanden och redoxpotential.

Även andra mekanismer bidrar till att minska lösligheten av katjoner vid stigande pH-värden. Mest betydelsefullt är att utbyteskapaciteten för katjoner ökar. Härmed avses förhållandet att antalet negativt laddade grupper hos det fasta materialet, särskilt den organiska substansen i marken, ökar med stigande pH. Detta leder visserligen till att mer metallkatjoner kan bindas in i marken i utbytbar form, men samtidigt minskar deras koncentration i markvätskan, vilket motverkar rörlighet och utlakning. Särskilt gäller detta de envärda baskatjonerna, litium, natrium, kalium, rubidium och cesium (4, 5, 6, 7, 8). Detta gäller emellertid även många andra metaller, t.ex. zink, alla tiotalet lantanider, tallium m.fl. (8).

Det finns emellertid andra mekanismer som kan motverka minskningen av metallkatjonernas löslighet med stigande pH. Många metaller bildar stabila komplex, delvis kelat, med olika organiska ligander, bl.a. humusämnen. Dessa komplex kan inte enkelt förändras genom jonbyte utan kan vara relativt specifika och ibland mycket stabila. Under vissa förhållanden ökar, åtminstone kortsiktigt, det organiska materialets löslighet vid kalkning, ibland mycket kraftigt (e.g. 8; se även särskilt avsnitt). Det behöver visserligen inte innebära att metallkatjonens biologiska tillgänglighet ökar, eftersom de organiska metallkomplexen kan vara svåra för organismerna att sönderdela och ta upp. Men rörligheten ökar om komplexen är vattenlösliga eller finkolloidala och löslighetsförändringen kan vara så stor, att metallfastläggningen med stigande pH, som kon-

trolleras av tidigare nämnda mekanismer, motverkas eller övergår i en nettofrigörelse av metallen till markvätskan och sjunkvatten. Det gäller såväl aluminium och järn som t.ex. kvicksilver, bly och koppar (9, 10, 11, 12). Blyets rörlighet i sur skogsjord är nästan helt en funktion av det organiska materialets rörlighet; den fraktion som vandrar som fri katjon i ett marksystem är ytterst liten (11, 13). Vid höga pH-värden (pH 7 - 8) har detta t.o.m. visats kunna gälla även för kadmium, alltså inom ett surhetsintervall där denna metall i frånvaro av lösliga organiska ämnen brukar fastläggas väl (8). Betydelsen av det organiska materialet som transportör av kvicksilver behandlas i ett särskilt avsnitt.

Denna starka komplexbindning leder alltså till att metallens rörlighet kan vara starkt beroende av hela komplexets rörlighet. Eftersom komplexen med humusämnen till stor del är kolloidala kan en återutfällning ske när betingelserna för gelbildning förbättras (14, 15). Stora mängder lösliga humusämnen kan transporteras genom A-horisonten av markprofiler, men återutfällas i B-horisonten, där pH i allmänhet är högre (10, 16). Utfällningen sker på det markdjup, där pH blivit tillräckligt högt för aciditetsberoende amfotära humuskolloidens övergång i geltillstånd, eller när humuskolloiden hunnit samla på sig mycket metalljoner och molekylstorleken, bl.a. genom kedjebildning, därvid ökat till den gräns där utfällning sker. Denna process leder till en omfördelning vertikalt av metallförråden, men åtminstone på kortare sikt inte till någon större transport av metaller till djupare marklager än B-horisonten. Däremot kan metaller, t.ex. i sluttningar, transporteras lateralt / tangentiellt och kan på detta sätt nå fram till sjöar eller avdränerande vattendrag.

En annan mekanism som i vissa jordar kan påverka lösligheten av metaller är oxidation av sulfidmineral. Sådana mineral, såväl primära som sekundärt bildade, kan vara rika på många grundämnen vilkas löslighet ökar om svavelkomponenten oxideras. Sulfidoxi-

dation gynnas i första hand av stigande syrgastryck / redoxpotential i samverkan med vissa mikrober och kan fortgå vid vitt skilda pH-värden. Det är dock sannolikt att såväl pH-förändringar som ökad biologisk aktivitet i samband med skogsmarkkalkning eller andra vitaliseringsåtgärder kan påverka kinetiken i sulfidoxidationen. De flesta väl-dränerade skogsjordar är visserligen fattiga på sulfidmineral, men undantag finns, t.ex. i Norrlands kustland.

En stor del av jordskorpan består av kiselsyra eller kvarts, d.v.s. silikater eller oxider av kiselsyra. Dessa är visserligen i förhållande till sin abundans mycket svårösliga, men kisel utgör ändå ett av de kvantitativt viktigaste mineralämnena i skogsjordarnas markvätska. Silikater kan ha hög benägenhet att binda joner av åtskilliga metaller. Minskande löslighet av kisel vid kalkning har rapporterats i flera undersökningar (5, 6, 8, 17). Dess betydligt sällsyntare 'analog' germanium verkar att bete sig likartat (8). Av detta ämne är dessutom metylformer kända i naturen (18). Förändringar av kislets löslighet vid markkalkning förtjänar att uppmärksammas mer än vad som hittills varit fallet, eftersom dessa kan inverka på lösligheten av metaller.

Åtskilliga metaller eller metalloida grundämnen uppträder huvudsakligen som oxoanjoner, andra antingen som oxokatjoner eller oxoanjoner. Laddningens art, liksom kopplingen till en eller flera syreatomer, ger dessa ämnen delvis helt andra egenskaper än de metaller som föreligger som katjoner utan syre. Deras löslighet och rörlighet i relation till markens syra/bas-egenskaper regleras därmed av andra mekanismer än katjonmetallernas. Flera delvis ämnesspecifika mekanismer är sålunda verksamma. Gemensamt för alla oxoanjoner är att de fastläggs svagare i marken med stigande pH-värde, eftersom utbyteskapaciteten för anjoner, d.v.s. mängden positivt laddade ligander eller utbytespositioner, minskar med stigande pH. Detta har sin orsak i att jonaktiva aluminiumoxider och -hydroxider nästan endast

förekommer vid låga pH-värden (< ca pH 4,5) samt att protoniserade grupper på humusföreningarna också neutraliseras vid stigande pH. Ämnen av denna typ är molybden, arsenik, antimon, selen och volfram. Även svavel, i form av sulfat, beter sig likartat, liksom uran, fastän av andra orsaker (19, 20, 21). Dessa ämnen, vilkas löslighet alltså kan öka starkt vid kalkning av sur jord (8, 22, 23), behandlas i ett särskilt avsnitt.

De delvis motverkande krafter som reglerar grundämnens löslighet i en syra-basgradient kan medverka till att mer komplexa löslighetsmönster utvecklas. Dessa kan ofta vara mycket svåra att förklara utan ingående specieringsstudier. I en studie över löslighetsförändringar av 60 grundämnen vid tillförsel i modellskala av kalciumkarbonat till en sur brunjord erhöles 'skålformiga' löslighetskurvor för vissa ämnen, alltså kännetecknade av först minskande, sedan åter ökande löslighet med stigande pH-värde (8). Utpräglat var detta för vanadin, en metall som kan uppträda både som oxoanjon men främst som oxokatjon i mark (24, 25, 26). Men skålformiga löslighetskurvor med stigande pH-värde erhöles även för så olika ämnen som kadmi-um, nickel, niob, zirkonium och fosfor.

Detta visar på svårigheten att schablonisera inverkan av kalkning eller annan pH-höjande behandling på grundämnens löslighet och rörlighet. Markens utgångsegenskaper, humustillstånd, etc., liksom mängden tillfört pH-höjande material kan tillsammans med grundämnets specifika egenskaper vara avgörande för hur löslighetsgradienten kan komma att se ut.

Som inledande sammanfattning kan alltså sägas, att flera olika mönster kan urskiljas vad gäller löslighetens variation hos markens minerogena grundämnen som funktion av markens pH-värde. Mönstren är till viss del ämnesspecifika men regleras i stor utsträckning av ett mindre antal aciditetsberoende nyckelmekanismer. Lösligheten av de flesta ämnen i katjonform minskar med stigande pH, men ökad löslighet av humusämnen kan motverka eller helt vända detta samband. Lösligheten av flera andra grundämnen, särskilt ämnen i oxoanjonform, kan öka drastiskt vid starkare kalkning, ofta av andra skäl än ökad humuslöslighet. Utom för ett mindre antal ämnen är emellertid den praktiska (empiriska) kunskapen om hur pH-förändringar inverkar på lösligheten mycket liten.

# Organisk substans och dess betydelse för metallers rörlighet i mark

## Inledning

Det är väl känt att flera potentiellt toxiska metaller och metalloider binder mycket starkt till organisk substans i mark och vatten (1). För att kunna förklara och kvantifiera rörligheten av dessa bör vi alltså känna till de faktorer som styr halten och lösligheten hos markens organiska substans (den engelska förkortningen för soil organic matter; SOM används härnäst). Dessutom är det av vikt att kunna kvantifiera densiteten och den kemiska sammansättningen av olika metallbindande funktionella grupper hos SOM.

Halten av SOM i marken varierar både yt-, djup- och tidsmässigt och är ett resultat av processer som tillför eller bygger upp organiskt material och processer som bortför eller bryter ner densamma. Tillförseln är starkt relaterad till biomassaproduktion som leder till rest- eller biprodukter i form av förna (ovan och under mark) och rot-exudat. Onedbrutet organiskt material utgör i sin tur substrat för en uppbyggnad av mikrobiell biomassa i marken. Bortförseln består i huvudsak av förluster vid brand, skörd av biomassa, utlakning av löst eller kolloidalt organiskt material samt vid mikrobiell nedbrytning av SOM till koldioxid och vatten. Beskogning av tidigare hävdad och tidvis bränd mark, en intensifierad skogsvård med ökat inslag av barrträd samt ökad antropogen näringstillförsel av kväveföreningar har sannolikt ökat halten organisk substans i södra och mellersta Sveriges skogsmark dramatiskt det senaste århundradet. Kombinerat med omfattande dikningar av våtmarker bör detta ha resulterat i en förhöjd tillförsel av organisk substans till ytvatten. Tyvärr finns inga studier av långsiktiga halt- och kvalitetsförändringar av varken SOM eller organiskt material i sjösediment (se t ex 2). En förändring av kiselalgsammansätt-

ningen till betydligt mer acidofila arter i sjösediment i sydvästra Sveriges sjöar med början för ca 100 år sedan kan dock delvis förklaras med en ökad transport av organisk substans från mark till vatten (3). Vi kan förutsätta att förändringar av halt och kvalitet hos SOM i södra Sveriges skogsmark de senaste hundra åren även förändrat förekomstformer, fastläggning och rörlighet av en rad metaller. På liknande vis kommer framtida förändringar av halten och kvalitén av SOM, som en effekt av ökad lufttemperatur och koldioxidhalt i atmosfären (4), att ha inverkan på metallers förekomstformer i mark och vatten.

## Karakterisering av organisk substans i mark och vatten

Markens organiska substans har en komplex sammansättning. Förutom levande mikrobiell biomassa består SOM av både mindre, väldefinierade molekyler och av stora, odefinierade s.k. makromolekyler. En första indelningsgrund utgör fast eller partikulär (POM), respektive löst organisk substans (DOM; dissolved organic matter, vanligen definierat som den fraktion som passerar ett filter med porstorleken 0.45 µm). DOM kan i sin tur indelas i olika typer av fraktioner med mer eller mindre operationella metoder. Av mer vedertagna indelningsgrunder kan nämnas molekylstorlek, pH-beroende löslighet samt grader av vatten- och fettlöslighet (hydrofilicitet och hydrofobicitet, 5). Av på molekylär nivå identifier- och kvantifierbara substanser kan nämnas mono- och dikarboxylsyror som maximalt kan utgöra 5 - 10 % av DOM (6) men upp till 15% av dess totalaciditet (7). Det finns en rad litteraturoversikter som sammanfattar dagens kunskap beträffande den kemiska sammansättningen av SOM och DOM i mark och vatten (t ex 1, 8, 9, 10). Generellt vet vi mindre om kemin för POM än för DOM. För att kunna

utvärdera och diskutera hur markförsurning och kalkning indirekt kan förändra metallers rörlighet i marken via en förändring av lösligheten av SOM, måste följande två frågor kunna besvaras:

- (1) hur påverkas det organiska materialets löslighet av försurning och kalkning?
- (2) vilka metallbindningsegenskaper har det lösta och fasta organiska materialet?

För att kunna besvara dessa frågor är en enkel och funktionell beskrivning av SOM och dess löslighet att föredra. Tipping & Woof (11) nyttjade en funktionell modell där SOM antas bestå av tre fraktioner: (A) fast organisk substans som under alla omständigheter är olöslig i markvätskan, (B) potentiellt vattenlöslig organisk substans vars löslighet regleras av dess makromolekyler nettoladdning, samt (C) vattenlöslig organisk substans som under inga omständigheter adsorberas eller flockuleras ut av metaller. Således består marklösningens DOM vid en given kemisk sammansättning av markvätskan (pH, metallkoncentrationer etc.) av fraktion (C) samt en viss andel av fraktion (B) som under rådande omständigheter har en tillräcklig ytladdning för att kompensera för de egenskaper som motverkar löslighet såsom molekylstorlek och hydrofobicitet. POM består av fraktion (A) samt den del av (B) som inte har tillräcklig ytladdning för att lösas i vattenfasen. I jämförelse med andra operationella definitioner av organiska fraktioner så kan fraktion (A) förutom onedbruten förna, mikrobiell biomassa och strikt fettlösliga ämnen som lipider antas innehålla den s.k. huminfraktionen i traditionell indelning av humusämnen (1), medan fulvosyror och humusämnessyror eller hydrofoba syror (5) återfinns i fraktion (B). Fraktion (A) och (B) är generellt ett sämre substrat för mikroorganismer (9) än fraktion (C) som utgörs av lågmolekylära karboxylsyror, kolhydrater, alkoholer och andra små, väldefinierade molekyler utan eller med svaga adsorptiva egenskaper. Koncentrationen av fraktion (C) är sannolikt starkt reglerad av kontinuerlig

tillförsel från färsk förna samt genom mikrobiell aktivitet (12).

## Kemiska processer som styr lösligheten av markens organiska substans

Avgörande för rörligheten hos metaller som binder till SOM är om lösligheten av SOM förändras. D v s huruvida halten av den potentiellt lösliga fraktionen (B) förändras, vilken i huvudsak regleras av: 1) makromolekylernas laddningstäthet (densitet) samt 2) makromolekylernas adsorptivitet till mineraltytor och organiska kolloider.

Laddningstätheten reglerar i hög grad lösligheten hos SOM i torvjordar och O horisonter (t ex 13), men även i organrika mineralhorisonter med litet innehåll av ler och seskvioxider (Al- och Fe-oxider) som A, E och Bh horisonter (14). Den andra reaktionen är av störst betydelse i mineraljordar med låg halt av organisk substans, speciellt i Bs, B / C och C horisonter (t ex 14, 15).

## Molekyladdningens inverkan på lösligheten av SOM

Det är sedan länge känt att flervärda katjoner som  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  och  $Ca^{2+}$  flockulerar (fäller) löst organiskt material genom att binda starkt till dess syregrupper (16, 17). Bindningen leder till en minskad negativ nettoladdning vilket i sin tur gör den organiska substansen mindre lös i vatten. Nyttjandet av fluorescerande, hydrofoba markörer i humuslösningar med eller utan metaller (18, 19) visar hur metallerna skapar bryggbildningar mellan funktionella grupper i de yttre regionerna av makromolekylerna vilket förutom minskad negativ nettoladdning leder till en sammandragning av molekylerna som därvidlag ger uttryck för mer hydrofoba egenskaper. Detta innebär i sin tur att "naturliga" organiska ämnen och organiska föroreningar med hydrofoba egenskaper kan adsorberas till den utflockade substansen. Tipping och medarbetare har de senaste decennierna utvecklat flera versioner

av en kemiska modell (WHAM) som kopplar lösligheten av humusämnen till kemiska jämvikter i mark (11, 20, 21). Modellen har i laboratorieexperiment nöjaktigt kunnat beskriva lösligheten som en funktion av de organisk molekylernas nettoladdning, som i sin tur beror av sammansättningen av organiskt bundna metallkationer samt den totala jonstyrkan i lösningen.

Det finns en rad studier som visar att kvoten mellan DOM (ofta uttryckt som dissolved organic carbon, DOC) och Al, Fe och / eller Ca är kritisk för huruvida den organiska substansen faller ut eller förblir i lösning i såväl organiska horisonter som i mineraljordshorisonter (22, 23, 24). Skyllberg & Magnusson (13) fann i ett laborieförsök att SOM med olika nedbrytningsgrad visade betydande olikheter i löslighet vid identiskt pH-värde, jonstyrka och sammansättning av adsorberade metallkationer. Lösligheten ökade med ökad nedbrytningsgrad (humifieringsgrad) i vätejonmättat tillstånd (pH ca 3.0 och 0.01 M NaCl som konstant jonmedium). När pH-värdet höjdes genom tillsats av NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> eller AlCl<sub>3</sub>+ 3NaOH visade det sig att lösligheten fortfarande var högst för det mest nedbrutna materialet vid ett givet pH om Na<sup>+</sup> fungerade som motjoner till neutraliserade syragrupper. Däremot fungerade komplexeringen av Ca<sup>2+</sup> och framförallt Al<sup>3+</sup> som en starkt motverkande faktor mot ökad löslighet vid förhöjt pH-värde. Den effekten var betydligt starkare ju mer nedbruten humusen var. Således medförde en pH-höjning med Ca(OH)<sub>2</sub> en ökad löslighet ända upp till pH över 7.0 för låghumifierad humus, medan lösligheten för mer höghumifierad humus visade ett optimum runt pH 5.0. En starkt flockulerande verkan av Al<sup>3+</sup> resulterade i en minskad lösligheten med ökat pH för samtliga humusprov, återigen tydligast för det mest höghumifierade materialet vars DOC halt föll från 68 till 9 mg L<sup>-1</sup> mellan pH 3.1 och 3.7. För ett enskilt humusprov kunde resultatet kvantitativt förklaras med en ytkomplexeringsmodell där ökande bindningsstyrka för kationerna Na<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Al<sup>3+</sup> resulterade i

minskande ytladdning på SOM (25). Studiens relevans för naturliga förhållanden styrktes av det faktum att ett återställande av den jonstyrka och metallkationsammansättning som rådde för respektive humusprov innan vätejonmätningen resulterade i likartade pH och TOC värden som i centrifugat av det naturliga jordproven. Intressant är också att lösligheten för höghumifierad SOM (H-skikt och A-horisont) uppvisade ett tydligt jonstyrkeberoende för envärda salter (utsaltningsseffekt). Lösligheten ökade ca 50-90% vid en minskning i jonstyrka från 0.01 till 0.001 M NaCl (26). Relativt onedbruten SOM (F-skikt och låghumifierat H-skikt) uppvisade däremot ingen skillnad i löslighet vid 0.01 eller 0.001 M NaCl. I flera andra studier har man funnit en ökad löslighet av organisk substans från A, E och Bs horisonter vid minskad jonstyrka i lakvattnet (27, 28) medan Jardine m. fl. (15) rapporterade en avsaknad av effekt i B horisonter.

Sammanfattningsvis kan sägas att humifieringsgrad och övrig kvalitet hos SOM är av stor betydelse för huruvida SOM löslighet förändras vid försurning, kalkning eller om jonstyrkan i markvätskan förändras av andra anledningar. Orsaken till detta står att finna i den kemiska sammansättningens förändring vid nedbrytning och humifiering, och då speciellt densiteten av funktionella grupper med metallbindningsegenskaper.

### Adsorption av SOM till mineraltytor

En rad studier har visat betydelsen av mineraltytor för adsorption av organisk substans. I studier där den potentiellt lösliga organiska substansen karakteriserats i hydrofoba och hydrofila syror har man funnit att den hydrofoba fraktionen i högre grad än den hydrofila fraktionen adsorberas (14, 15, 29). Kaiser och medarbetare fann t o m att den hydrofoba fraktionen kunde konkurrera ut tidigare bundna hydrofila syror. Mekanismen är sannolikt en konkurrens om positivt laddade Al- och Fe-oxid / hydroxydytor. På liknande vis har man i en rad studier funnit att oorganiska anjoner som fosfat och sulfat konkurrerar med organiska anjoner om positivt

laddade mineralytor (t ex 30, 31, 32). Komplexering av flervärda katjoner (framförallt  $\text{Al}^{3+}$ ) bidrar sannolikt i hög grad till utfällning av organisk substans även i B horisonter bl.a. genom att komplexeringen leder till att makromolekyler uttrycker mer av sina hydrofoba egenskaper. Mineralytorna täcks i hög grad av utfälld organisk substans i B-horisonter (s.k. coatings). Sådana hydrofoba ytor attraherar hydrofoba molekyler som sorberas genom att "lösa sig" i den organiska fasen. Detta kallas för hydrofob partitioning (15) och är en process som ökar entropin (oordningen) i systemet.

## Funktionalitet hos löst och fast organiskt material

En förutsättning för att en ökad löslighet av SOM skall resultera i en ökad metallmobilitet är att den mobila fraktionen har likartade eller bättre metallbindningsegenskaper som den olösta fraktionen. Som framgår av kapitel 1 (G. Tyler) så är det främst metaller som bildar katjoner som visar hög affinitet för SOM. Kunskapen om oxyanjoners bindning till SOM är dock mycket begränsad. Vi vet att t ex bor, sannolikt i form av anjonen  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  binder relativt starkt till humusämnen vid pH-värden över 6, vilket kan förklaras med en bidentat bindning till catechol grupper i humus (33). Det är sannolikt att även andra element som bildar oxyanjoner (As, Sb, Se, Mo) kan binda till SOM på liknande vis.

De funktionella grupper som ofta identifieras som de kvantitativt mest betydelsefulla för bindning av metallkatjoner är karboxylsyre- ( $\text{RCOOH}$ ), fenol- ( $\text{ArOH}$ ), amino- ( $\text{RNH}_2$ ) och thiolgrupper ( $\text{RSH}$ ). Förutom dessa finns en rad andra betydelsefulla metallbindande grupper i SOM (se t ex 1). Om vi skall kunna utveckla vår kännedom om metallers biotillgänglighet och toxicitet är information om den kemiska bindningen till SOM och dess styrka nödvändig. Därför pågår idag intensiv forskning om olika funktionella gruppers densitet i SOM och deras metallbindningsegenskaper. Med hjälp

av syra-bas titreringar samt spektroskopiska metoder som  $^{13}\text{C}$ -NMR och Fourier-Transform IR har densiteten av  $\text{RCOOH}$  och  $\text{ArOH}$  bestämts för potentiellt löslig organisk substans från mark och vatten. Laddningdensiteter inom intervallet 900-2400  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  kol har rapporterats för  $\text{RCOOH}$  och 240 - 1140  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  kol för  $\text{ArOH}$  (1, 8, 34). I SOM med lägre nedbrytningsgrad, såsom i O-horisonter, ligger densiteten av karboxylsyrgrupper vanligen inom intervallet 100-400  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  kol (35, 36). Metoder för en god skattning av koncentrationen aminogrupper saknas medan laddningstätheten för reducerade svavelgrupper ( $\text{RSH}+\text{RSSH}+\text{RSR}+\text{RSSR}$ ) nyligen kunnat bestämmas i naturligt organiskt material m h a synkrotronbaserad röntgenabsorptions-spektroskopi (37). Skyllberg m.fl. (38) fann laddningstätheter mellan 4.8 och 21.7  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  kol i humuslager och torv i Minnesota. Ett opublicerat material visar att DOC i bäckvatten visar en laddningstäthet av reducerade svavelgrupper om 6 - 36  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  kol (28). I samma studie fann man att halten reducerade svavelgrupper var av samma storleksordning i POM från torvjordar och O-horisonter som i den potentiellt lösliga fraktionen.

Rapporterade konstanter för bindning av tungmetaller till mer eller mindre naturlig organisk substans varierar mycket. Anledningen till detta är att olika metoder har använts och att man i de allra flesta studier varit nödgad att tillsätta höga eller mycket höga halter av metall för att kunna detektera de ytterligt låga halterna av fria metalljoner. Detta resulterar i en minskad bindningskonstant med ökad mättning av de allra starkaste funktionella grupperna. Resultat från sentida studier där metoder anpassats för att kunna nyttja naturliga halter av metaller visar bindningskonstanter för  $\text{Cu}^{2+}$  (39) och  $\text{Hg}^{2+}$  (38) som är flera, för Hg upp till 15 tiopotenser större än tidigare rapporterade konstanter. Mycket stora bindningskonstanter för  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  och  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (55) kan endast förklaras med en komplexering till amino- och / eller thiolgrupper, vilket också



visats för de två senare metallerna i oberoende röntgenadsorptionsexperiment (37, 55). Halterna av  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  och  $CH_3Hg^+$  är inte högre i svensk skogsmark än att dessa joner, förutom i påtagligt förorenade jordar, binder till amino- och thiolgrupper i organisk substans.

De lågmolekylära karboxylsyror som på senare tid kunnat kvantifieras i marklösning kan inte konkurrera med tiolgrupper och aminogrupeer om  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  och  $CH_3Hg^+$ . Däremot binder dessa molekyler mycket av det Al och Fe som transporteras genom jordmånsprofilen. Van Hees och Lundström (7) beräknade att 38-49% av löst organiskt Al och 18-29% av löst organiskt Fe var bundet till mono- och dikarboxylsyror i den övre delen av humuslagret av en podsol.

Sammanfattningsvis kan sägas att vi fortfarande har en begränsad kunskap om den diversitet av organiska funktionella grupper som visar hög affinitet för metaller och hur koncentrationen av dessa grupper varierar mellan olika fraktioner av POM och DOM. I brist på kunskap kan en rimlig approximation vara att laddningstätheten av de kvantitativt viktigaste grupperna för metallbinding är av samma storleksordning i fraktioner som POM och DOM. Det vill säga, rörligheten av metaller som uteslutande bildar organisk komplex kommer approximativt att variera linjärt med lösligheten av SOM.

## Effekter av försurning och kalkning på lösligheten av SOM

Som framgår av resonemanget ovan är det inte förvånande om experimentell försurning av skogsmark i laboratorie- eller fältskala i vissa fall kan leda till en ökad löslighet av organisk substans och i andra fall till en minskad löslighet. Orsaken till resultaten är av naturliga orsaker betydligt svårare att utröna i fältskala, där antalet okända faktorer är många, medan man ofta kan finna relevanta förklaringar till resultat i laboratorie-försök. Den ökade löslighet med minskat pH

man funnit i en rad laboratorieförsök där stark mineralsyra tillsatts mineraljordar (30, 40, 41, 42) kan förklaras med att vätejoner konkurrerar ut flockulerande metallkatjoner som  $Ca^{2+}$  och framförallt  $Al^{3+}$  och / eller att ytadsorberad SOM visar lägre affinitet till mineralytor vid ökad protoneringsgrad. Med tanke på att organiskt bundet aluminium konstaterades minska i Bh horisonter i tre kraftigt antropogent försurade sandiga podsoler i Nederländerna under 1980-talet (mineralsyratillskott, inklusive betydande tillskott från nitrifikation;  $3.0 - 7.5 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ år}^{-1}$ ; 43) kan man anta att utlakningen av organiskt kol från Bh horisonten förhöjdes i jordarna (ej undersökt). Guggenberger och Zech (29) och Zech m.fl. (44) hävdade på samma vis att en förhöjd halt av DOC i mineraljorden av antropogent försurade barrskogar kunde förklaras med den flockulerande effekten av flervärda katjoner minskat genom en starkare konkurrens med vätejoner. Flera experiment där humuslager tillsattas stark mineralsyra visar däremot att halten av DOC minskar med minskat pH (30, 42, 45). Detta kan förklaras med att en ökad protoneringsgrad leder till minskad löslighet. Detta beror sannolikt på att det organiska materialet i många humuslager är relativt onedbrutet och i mindre grad flockulerat av  $Al^{3+}$  (jfr 21).

Kalkning har i de allra flesta storskaliga studier resulterat i en ökad löslighet av SOM i de övre markhorisonterna (46, 47, 48). Erich och Trusty (49) rapporterar att även kvalitén på DOM förändrades efter kalkning av typisk mår humuslager. Man kan således dra slutsatsen att en ökad negativ ytladdning orsakar en förhöjning av DOC i markvätskan. Kruetzer (48) konstaterar att en ökad löslighet av SOM som förväntat ledde till en ökad löslighet av Cu och Pb, medan däremot Cd minskade sin löslighet. Avgörande för om ökad löslighet av SOM i ytliga horisonter påverkar grund- och ytvatten är de avrinningsvägar vattnet tar, dess uppehållstid samt markkemin längs avrinningsvägarna. I de fåtal studier som omfattar kalkning av hela avrinningsområden har momentant för-

höjda halter av DOC noterats i avrinnande bäckvatten (50), medan andra ej resulterat i några signifikanta förändringar (51, 52).

Ett flertal studier har visat att höga halter av organiskt bundet Al påträffas i torv eller torvartad humus i utströmningsområden på typisk moränmark för Skandinavien (21, 53, 54). Det organiska materialet är ofta mycket höghumifierat (selektiv utfällning genom Al) och därmed potentiellt väldigt lösligt vid byte av Al mot H eller Ca. Skyllberg & Magnusson (21) visade att en pH-höjning av SOM från ett sådant utströmningsområde till pH 6.0 m h a  $\text{Ca(OH)}_2$  resulterade i 12 gånger högre DOC koncentration i jämförelse med det naturligt Al-flockulerade tillståndet (det skall dock noteras att SOM först protonerats med vätejoner så att alla Al-joner trängts bort). På samma vis ökade lösligheten sju gånger då Al trängdes ut av  $\text{H}^+$  vid en pH-sänkning till 3.1.

## Sammanfattning

Baserat på nuvarande kunskap sammanfattas effekterna av försurning och kalkning på det organiska materialets löslighet enligt följande:

1. **Försurning av ytliga, organiska markhorisonter** med stark mineralsyra kan förväntas minska lösligheten av låghumifierad organisk substans p g a en ökad protoneringsgrad.
2. **Kalkning av ytliga, organiska markhorisonter** kan förväntas kraftigt öka lösligheten av låghumifierad organisk substans p g a ökad negativ nettoladdning på de organiska molekylerna. Samtidigt är den flockulerande effekten av  $\text{Ca}^{2+}$  begränsad. Det skall noteras att ytliga markhorisonter uppvisar särskilt höga halter av atmosfäriskt deponerade ämnen (t ex Pb och Hg), vilka därmed skulle transporteras nedåt i markprofilen.

3. **Försurningseffekt genom starka mineralsyror eller kalkningseffekt som når höghumifierad organisk substans i mineraljordshorisonter** kan sannolikt ge en ökad eller kraftigt ökad löslighet av SOM. Denna effekt uppnås genom:
  - i) en ökad negativ nettoladdning och färre bryggbildningar inom organiska makromolekyler då organiskt komplexerat  $\text{Al(OH)}_n^{3-n}$  byts ut mot  $\text{H}^+$  eller  $\text{Ca}^{2+}$  vilket sammantaget leder till minskade hydrofoba egenskaper,
  - ii) att organiska anjoner adsorberade till aktiva mineraltytor ökar sin löslighet om sulfatjoner agerar motjon till vätejoner vid försurning, samt
  - iii) en minskad positiv ytladdning på mineraltytor vid kalkning.

4. **Den största risken för ökad löslighet av SOM i vattendrag** råder då antingen försurnings- eller kalkningseffekt når Al-flockulerad höghumiferad, potentiellt mycket mobil SOM som kan frigöras och utlakas längs avrinningsvägar som inte passerar SOM adsorberande mineraltytor. I inströmningsområden fastläggs den lösta organiska substansen i det närmaste fullständigt i underliggande Bs eller C horisonter, medan en betydande del kan förväntas nå vattendrag om kalkningseffekt uppnås i utströmningsområden.
5. **Ökad biologisk aktivitet p g a kalkning** kan leda till omfattande förändringar av kvalitén på SOM som sannolikt ökar dess potentiella löslighet.

# Cesium och askspridning i skogsmark

Cesium är en alkalimetall liksom litium, natrium kalium och rubidium och de uppträder oftast som envärda joner. Kemiskt sett är deras salter lösliga men detta innebär inte att cesium löses lätt i markvattnet. Cs-137 är istället hårt bundet till markpartiklar och att den vertikala vandringen i markskiktet sker mycket långsamt både i jordbruksmark och skogsmark. Att Cs-137 binds kraftigt till lerpartiklar är välkänt och man anser att cesium tränger in i mineralagren och blir "fångat" där. Cs-137 binds också i organogena jordar men det oklart på vilket sätt. Även där kan man misstänka någon trappning men detta är inte utrett. En relativt stor del av markens innehåll av Cs-137 finns redan bundet till levande material i marken, framförallt svampmycelet. Det finns uppgifter på att 30 – 40 % av markens innehåll av Cs-137 finns på något sätt associerat till det levande delen av marken (1, 2). Resultatet av detta är att det i en skogsmark inte sker någon märkbar förlust av Cs-137 från det övre lagret – humusskiktet – genom borttransport som når grundvatten eller ytvatten. Det kan därför verka något paradoxalt att relativt mycket Cs-137 tas upp i vegetation i skogsekosystemet och med bär svamp och vilt också kan transporteras till människan som därmed kan få en viss stråldos. Det är ytterst osannolikt att strålningen från Cs-137 deponerat i Sverige kommer att ge några mätbara effekter på ekosystemens olika komponenter utan det är eventuella effekter på människa som är helt avgörande när man sätter gränsvärden och diskuterar farlighet av Cs-137. I närområdet av den havererade reaktorn i Ukraina har man dock observerat vissa effekter på växter och djur (3).

Cs-137 halterna i livsmedel från skogen kan vara höga och därför har statens strålskyddsinstitut (SSI) och Statens livsmedelsverk (SLV) fastställt riktvärden vad gäller Cs-137 i livsmedel. För närvarande gäller 300 Bq av Cs-137 per kg för basmat och

1.500 Bq per kg om det är kött av ren och vilt, fisk, bär svamp och honung. För två år sedan fastställda SSI också ett gränsvärde för vedaska på 5.000 Bq per kg. Detta innebär att från omkring 6 % av Sveriges skogsmark är det inte tillåtet att sprida askan från GROT i skogen. Det gäller framförallt inom kusttrakterna från Gävle upp till Umeå och ett område som går in över Ångermanland, norra Jämtland och södra Lappland. Askan måste istället läggas på speciellt iordningställd deponi. En spridning av 3 ton aska per ha med en Cs-137 halt av 5.000 Bq per kg ger ett tillskott i deponeringen av Cs-137 på 1.500 Bq per m<sup>2</sup> vilket är en liten ökning om askan sprids i Gävle kommun där beläggningen av Cs-137 överstigande 50.000 Bq per m<sup>2</sup> men blir naturligtvis procentuellt större om Tjernobyldeponeringen "bara" är 1.500 Bq per m<sup>2</sup>.

Cesium liknar kalium när det gäller upptag till växter – kalium är det som organismerna har utvecklat upptagsmekanismer för men både rubidium och cesium fungerar i dessa upptagsprocesser. Det innebär dock att man kan konkurrera ut cesium relativt effektivt med tillsats av kalium. Inom jordbruket är denna effekt välkänd (4) och kaliumgödning ingår i de beredskapsrekommendationer som utarbetats på Jordbruksverket. En tillsats av upp till 200 kg per ha av kalium kan ge en reduktion av Cs-137 halterna i skördarna med omkring 50 %. Det är en relativt normal kaliumgiva så det behövs egentligen bara normale kaliumgivor så att marken har en god kaliumstatus. Frågan är hur mycket man kan extrapolera från jordbruksmark till skogsmark. Nikolova and Johanson (5) har studerat effekterna av kaliumgödning på ett hållmark-mossmark område. På detta område spreds 200 kg KCl per ha våren 1992 och sedan har prover tagits på ljung, blåbär och lingon varje år och på några svamparter när det funnits tillgång på dessa. Ett närliggande och likartat område utvaldes till kontrollområde och Cs-137 halterna var relativt lika på

kontrolllytan och den gödslade området innan kalium spreds. Under hela perioden fram till 1999 har Cs-137 halterna i prover från det kaliumgödslade området legat på omkring 50 % av kontrollhalterna. Detta gäller både svamp och risväxter och kaliumgödsling tycks fungera som motåtgärd även i skogen. Målsättningen med projektet var inte att lösa askproblemet utan att se om en selektiv kaliumgödsling skulle kunna vara en motåtgärd för de höga Cs-137 halterna i rådjur och älg. Eftersom dessa djur till viss del förefaller att föredra hällmarksområden, där det som regel finns mycket ljung, som bete skulle det finnas en möjlighet att reducera Cs-137 halterna något i älg och rådjur.

I en finsk studie visade man också på att man får en reduktion av Cs-137 halterna i de flesta fall framförallt på näringsfattiga marker (6, 7). Cs-137 aktivitets koncentrationen i bark, ved och barr från tall och i vissa växter i fältskiktet hade lägre halter på de gödslade rutorna jämfört med kontrollrutorna både på mineral jordar och mossjordar. Relativt sett ökar Cs-137 aktiviteten i marken och minskar i växterna. På gödslad mineral jord innehåller vegetationen mindre än 20 % av vad som erhöles i kontrollrutorna och på massmark 60 %. I en annan finsk studie (8) påvisar en nedgång i Cs-137 halterna i lingon efter vedasktillsats.

I en vitrysk undersökning erhöles 3 till 8 gånger minskning i unga trädplantor (1). Ingen tidsserie presenterades i publikationen. Kaliumgivan var mellan 100 och 500 kg per ha. Även tillsats av kalcium reducerade upptaget av Cs-137 med mera än 50 %.

Högbom och Nohrstedt (9) har studerat Cs-137 halter i mark och växter från 7 tidigare (5 till 8 år tidigare) utlagda askförsök i skogssystem. Genom askan tillförd Cs-137 aktivitet varierade men orsakade i några fall en signifikant ökning av Cs-137 deponeeringen. Tillförsel av aska resulterade inte i något fall i en ökning av Cs-137 halterna i de växtprover som togs. I stället fanns en genomgående tendens till minskade halter

av Cs-137 i de askbehandlade områdena. I ett fall var minskningen signifikant. I dessa försök finns indikationer på att asktillsats minskar Cs-137 halterna i markskiktet vilket skulle indikera en ökad migration från humuslagret till mineral skiktet.

Det förefaller finnas en viktig skillnad mellan jordbruksmark och skogsmark. Inom jordbruket har man funnit att en kaliumtillförsel av omkring 200 kg kalium ger maximal effekt och ökar man givan ytterligare får man endats smärre påverkan på Cs-137 upptaget. I skogsmark förefaller det redan vid 20 kg per ha uppnå en mättnad (10). Detta skulle innebära att man kraftigt överdoserar kaliumgivan vid återförsel av askan. Det skulle alltså vara en fördel att binda kalium relativt kraftigt i askan så att det frigjordes under många år.

En realistisk slutsats skulle vara att askåterföring borde ge en reduktion av Cs-137 halterna i skogens produkter. Tidsaspekten är fortfarande osäker. Där kan man dock tänka sig att på olika sätt stabilisera kalium så att det frisläpps i lagom takt för att få optimal kaliumeffekt. Man bör förmoda att det föreligger stora skillnader mellan olika skogstyper. Man bör t.ex. undvika att återför askan de första 20 åren efter en kalhuggning. Under denna period har man i alla fall en nedgång i Cs-137 halterna i vegetationen på hygget på grund av obalans i frigörande och upptag av kalium. Troligen får man också bättre effekt av kaliumgödsling om man har ett kraftigt humuslager jämfört med tunnare lager. I ett kärlförsök med normal skogsjord odlade vi fårsvingel (11). Skogsjord från humusskiktet blandades med vedaska motsvarande 3 ton per ha alternativt spreds ovanpå jorden. Två skördar togs och visade att en reduktion av Cs-137 med 50 % uppnåddes. Frågan är dock hur länge som denna effekt kvarstår. En sammanställning över Cs-137 halter i vegetation insamlade från olika askförsök visar relativt små effekter på Cs-137 upptaget efter asktillsats. Den information vi har är bristfällig och det skulle behövas ett fältförsök med asktillsats utlagt i

ett kraftigt Cs-137 deponerat område och omfattande olika marktyper och beståndstyper.

På jordbruksmark erhålls som regel en reduktion av Cs-137 upptaget efter tillsats av kalk. Kalk är dock inte så effektivt som kalium. Om det är pH effekt eller en näringseffekt är däremot svårare att svara på. Med en viss förenkling brukar man säga att en höjning av pH minskar upptaget av Cs-137 och en motåtgärd kan därför vara att kalka. Däremot finns det inga undersökningar om en sänkning av pH påverkar Cs-137 upptaget. Man kan däremot konstatera att i skogsmark har man som regel högre halter av Cs-137 i t.ex. ljungväxter om pH är lägre. Det är dock inte troligt att det finns några drastiska skillnader i Cs-137 upptag om pH ändras någon 10-dels pH enhet.

### Sammanfattning

1. Aska innehåller stora mängder kalium och därför borde man förvänta att asktillförsel skulle minska upptaget av Cs-137 i växter. Resultat från svenska och finska studier visar på detta.
2. Med det stora innehåll av kalium i aska vore det en fördel om den kan stabiliseras så att kalium avges under ett antal år.
3. Den vertikala transporten av Cs-137 är långsam vilket innebär att det mesta av Cs-137 från Tjernobyl fortfarande finns i humusskiktet och relativt litet har vandrat ner i mineraljorden. Svenska studier indikerar att asktillsats kan öka migrationshastigheten i humusskiktet. Det förefaller dock inte troligt att det sker så drastiska förändringar av migrationen att detta skapar problem.
4. Stora förändringar av pH har en effekt på Cs-137 upptaget till växter – en sänkning av pH ökar upptaget. Små förändringar kan ha en likartad effekt men troligen marginell. Man kan inte peka på några experimentella studier.
5. Om det är pH ändringar som har inverkan på Cs-137 migration kan man inte uttala sig om. En annan förklaring kan vara att det organiska skiktet minskar och därmed bindningen av Cs-137 till olika platser i organisk material.
6. Askspridning har troligen mera positiva än negativa effekter på Cs-137 omsättningen i mark och växter.

# Effekter av kalkning på kvicksilver i skogsmark

## Inledning

Kvicksilver (Hg) i skogsmark och dess rörlighet har varit föremål för en rad vetenskapliga studier under de senaste decennierna. Forskningen har till stor del varit inriktad på frågan i vilken omfattning markbundet Hg kan transporteras med avrinning och därmed utgöra en källa till förhöjda halter i insjöfisk. På senare år har även frågan om Hg effekter på marklevande mikroorganismer uppmärksamats.

## Kvicksilver i skogsmark

Kvicksilver (Hg) tillhör de metaller som effektivt ackumuleras i skogsmark. De totala mängderna i SV Sverige är omkring 13 - 18 kg/km<sup>2</sup> (1). Till största delen är detta Hg av naturligt ursprung men kraftigt förhöjda halter i mårlager, orsakade av antropogena aktiviteter och storskalig spridning, förekommer framför allt i södra Sverige (2).

Hg är i skogsmark företrädesvis bundet till organiskt material och då sannolikt till ligander med reducerade svavelgrupper (se diskussion i kap 2). Rörligheten av Hg i mark är således starkt förknippad med rörligheten/lösligheten av det organiska materialet. Kunskapen om vilka processer som styr Hg mobilitet i mark är dock mycket begränsade.

I skogsmark föreligger oftast en mindre andel av Hg som metylkvicksilver (MeHg). Andelen MeHg utgör ofta mindre än en procent av det totala Hg-innehållet men har trots detta varit föremål för ett flertal specifika undersökningar. I humus/torv skikt kan också betydligt högre andel förekomma, upp till 17% (3). Intresset för MeHg baseras på att det är denna form som effektivt ackumuleras i akvatiska näringskedjor och som även kan orsaka skadliga effekter på männi-

skor och predatorer som konsumerar insjöfisk. MeHg i avrinning utgör en viktig källa till det akvatiska ekosystemet tillsammans med metyleringsprocesser i sediment. MeHg i skogsmark härrör dels från atmosfäriskt nedfall, dels från metyleringsprocesser i marken. Metylering sker företrädesvis i våtmarker och liknande sannolikt både genom kemiska och mikrobiella processer. Det är därför av största vikt att inte bara utvärdera hur åtgärder i skogsmark påverkar det totala flödet av Hg utan även om specifika effekter som påverkar bildning eller mobilitet för MeHg kan uppstå.

Läckage av Hg och MeHg skogsmark/avrinningsområden har visats vara beroende av fysikaliska parametrar som temperatur, nederbörd samt avrinningsområdets karakteristik och hydrologiska flödesvägar (4, 5, 6, 7 m.fl.). För MeHg-läckage från mark är även förekomst av våtmarker en avgörande faktor. Kopplingen mellan dessa fysikaliska faktorer och Hg/MeHg-läckage är sannolikt ett resultat av att de påverkar de processer som kontrollerar lösligheten i det organiska materialet (kap 2). För att bättre kunna kvantifiera dessa samband krävs dock mer långsiktiga försök. Det finns idag inte heller några belegg för att läckaget styrs av markens totala innehåll av Hg eller MeHg eller andra miljöpåverkansfaktorer som t.ex. försurningsstatus.

Flera laboratorie- (8) och fältstudier (9) visar att lösligheten av organiskt material reglerar lösligheten av Hg<sup>2+</sup> i marken. Barrow & Cox (10) och Yin m.fl. (8) fann att den till Hg<sup>2+</sup> starkt bindande liganden Cl<sup>-</sup> inte kunde konkurrera med naturliga organiska ligander. Detta verifierades av Skyllberg m. fl. (11), som genom att bestämma bindningsstyrkan mellan Hg<sup>2+</sup> och RSH-grupper (tiol) hos naturligt organiskt material kunde visa att den fria halten av [Hg<sup>2+</sup>] i naturliga vatten

och jordar är i storleksordningen 18 tiopotenser lägre än halten organiska komplex och att halten av klorokomplex är ca 10 tiopotenser lägre än halten av organiska komplex. Opublicerade resultat visar att även  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  binder till tiolgrupper i naturlig organisk substans från mark och vatten (12) och att den fria halten är i storleksordningen 11 tiopotenser lägre än halten organiska komplex.

I takprojektet (13) har tillförseln av försurande ämnen, Hg och MeHg med atmosfärisk deposition eliminerats genom takkonstruktionen, och ersatts med artificiellt kron dropp med ”pre-industriell sammansättning”. Dock tillförs förnaffall som utgör en viktig källa (30-50%) för Hg och MeHg till skogsmark. Mätningar av Hg och MeHg i avrinningsvatten har genomförts i takprojektet sedan starten 1991. Efter 9 års mätningar kan ingen tydlig trend urskiljas vilket tyder på att läckage från skogsmark inte är direkt beroende av tillförelsen med våtdeposition (14, 15). Eftersom Hg och MeHg i förnaffall fortfarande tillförs så är resultaten något osäkra men det synes mer sannolikt att ett samband mellan våtdeposition och avrinning skulle föreligga än att avrinning påverkas av Hg och MeHg i förna där det sannolikt är bundet till det organiska materialet. Under den 10-årsperiod som takprojektet pågått har drastiska förändringar i utlakning av sulfat och baskatjoner skett. För andra parametrar som pH och färg har tydliga förändringar skett endast under de senaste 3-4 åren. Detta är en tydlig indikation på att förändringar i det organiska materialets nedbrytning eller löslighet styrs av långsamma processer som inte kan kopplas till direkt förändringar av nedfall under kortare (2-3 år) tidsperioder. För Hg och andra metaller som i marken är starkt bundna till organiskt material innebär detta att förändringar i nedfall, vare sig det rör sig om storskaliga experiment eller generellt minskande deposition, inte nödvändigtvis kommer att ge effekter inom en tidsskala av några år till ett decennium. På längre sikt kan dock en minskad försurningsbelastning och ett förändrat ned-

fall av metaller orsaka förändringar i det organiska materialets egenskaper så att mobiliteten av metaller ökar. Samma principargument gäller sannolikt för markkalkning och metaller. Studier av svavelisotoper i takprojektet tyder också på att en ökad mineralisering har börjat ske i det organiska skiktet (16).

En omfattande utvärdering av effekter av sjökalkning på Hg-halt i insjöfisk (17) har gett resultat som tyder på att kalkningen i de flest fall leder till minskning av Hg-innehåll i Gädda 3-4 år efter åtgärden. Resultaten är dock svårtydda då en stor spridning i resultaten återfanns med både ökning och minskningar i enstaka fall. I utvärderingen ingick även områden där kalkning av avrinningsområden genomförts. Även här minskade Hg-innehållet i Gädda men stora variationer förekom. Bl.a. i ett fall där Hg-innehållet i Gädda ökade gradvis upp till över 70% efter kalkningen. Förändringar i Hg-innehåll i Gädda har inte kunnat korreleras med förändringar i någon specifik kemisk parameter men man konstaterar att ingen signifikant förändring av Hg-innehållet skedde i de sjöar där pH förändrades med mindre än 0.5 enheter. Kopplingen mellan Hg i Gädda och kalkning- och försurningsparametrar går inte att klarlägga ifrån det tillgängliga materialet.

Mycket begränsad information om läckage av Hg från kalkad skogsmark finns tillgänglig. De resultat som finns tillgängliga tyder på att kalkning och askåterföring inte ger någon påvisbar effekt på Hg eller MeHg i avrinning. Dock baserat på mycket begränsat underlag (7).

## Sammanfattning

Hg och MeHg föreligger i mark starkt bundet till organiskt material och deras mobilitet är starkt knuten till löslighet och nedbrytning av det organiska materialet. Förändringar i pH (försurning eller kalkning) orsakar förändrad lösligheten av det organiska materialet och kan därmed påverka kvicksilvers löslighet och mobilitet. Det finns för

närvarande inga experimentella bevis för att utlakningen av Hg eller MeHg har påverkats av försurande nedfall eller kalkning/askåterföring. Forskningen på området är dock mycket begränsad. Studier av Hg-innehåll i fisk i sjöar med kalkade avrinningsområden har visat att såväl öknings-

och minskningar kan förekomma. Orsakerna till förändringarna är okända men de beror sannolikt inte på en direkt förändring av lösligheten av Hg eller MeHg. De långsiktiga (>5-10 år) effekterna av kalkning på urlakning av Hg och MeHg från skogsmark kan idag inte bedömas.



# Löslighetsförändringar vid markkalkning av grundämnen som bildar oxojoner

Ett antal grundämnen, däribland åtskilliga metaller, förekommer i marken som joner med en eller flera syreatomer (oxojoner). De flesta oxojoner är anjoner. Detta innebär att deras fastläggning i utbytbar (elektriskt attraherad) form är beroende av positivt laddade grupper och ligander i marken. Som nämnts i inledningen, minskar mängden av sådana fria laddningar starkt i de flesta jordar med stigande pH-värde, på grund av reaktioner som medför att de neutraliseras. Härvid frigörs anjonerna till marklösningen och blir därmed (åtminstone i en övergångsfas) tillgängliga för utlakning. I viss utsträckning blir de härigenom också tillgängligare för växter och mikroorganismer, vilkas upptagning av sådana ämnen då kan öka. Sambandet mellan löslighet och upptagbarhet är visserligen inte absolut, men nästan alltid positivt och ofta mycket starkt.

Att kalkning kan öka lösligheten och växttillgängligheten av molybden (normalt förekommande som molybdat,  $\text{MnO}_4^{2-}$ , har varit känt under lång tid inom jordbruksvetenskapen. Lösligheten av detta ämne kan öka upp till flera tiopotenser vid en pH-höjning från 6,5 till 7,8. Så länge marklösningens pH-värde inte överstiger ca 6 kan emellertid effekten av kalkning på lösligheten förbli rätt obetydlig (1). Vid måttliga kalkgivor i sur skogsmark blir väl pH-värdet generellt inte fullt så högt, men kalkgivorna fördelas ojämnt och kring alla korn eller noder torde pH-värden  $> 6$  (inom en mindre zon  $> 7$ ) vara regel, innan karbonatkomponenten i nodulen helt upplösts. Samma förhållande som för molybden gäller flera andra metalliska oxoanjoner, såsom arsenik (arsenat), selen (selenit, selenat), volfram och antimon, även om löslighetsökningen med pH inte är fullt lika stor som för molybden. Även svavel (sulfat) lyder liknande lagar, men i lägre grad än ovannämnda metaller p.g.a. gene-

rellt svagare affinitet för positiva grupper även vid starkt sur reaktion i marken.

Det anses främst vara järn- och aluminiumföreningar (silikater samt oxider / hydroxider) som svarar för sorptionen av oxoanjoner, bl.a. molybdat och arsenat, i sura jordar (2, 3). Den starka ökning av arseniklösligheten, som observerats i några undersökningar av arsenikhaltig avfallsjord, kan förklaras med pH-beroendet av arsenatets reaktion med i första hand järnoxidmineral (4). Det finns emellertid exempel på motsatt effekt av kalkning på arsenikens löslighet i avfallsprodukter (5). Detta skulle kunna förklaras av att andra arsenikformer än arsenat kan ha förekommit. Även om dessa anjoner har stor affinitet för järn- och aluminiumföreningar, kan man inte bortse från att en pH-höjning kan påverka nedbrytningen eller lösligheten av organisk substans i marken, något som på olika sätt skulle kunna inverka på de metalliska anjonernas löslighet och rörlighet.

Minskande utbyteskapacitet för anjoner som följd av tidigare nämnda reaktioner kan också antas vara huvudorsaken till den ökade löslighet av antimon, selen och volfram som observerats vid kalkning av sur jord (1). Antimon i sur - neutral jord förekommer sannolikt främst i form av  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  eller vid mindre oxiderande förhållanden som  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ . Båda dessa former har hög affinitet för positivt laddade oxider / hydrat av järn, aluminium och mangan, vilket gör att sorptionen av antimon minskar vid  $\text{pH} > \text{ca } 6$  (6). Selen, förekommande i form av selenit ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) eller selenat ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) följer samma lagar och ökar i löslighet vid  $\text{pH} > 6$ . Vid högt pH oxideras dessutom ev. förekommande selenit lättare till selenat. Detta ökar selenets löslighet ytterligare, eftersom selenat har mindre benägenhet än selenit att ad-

sorberas till oxider och silikater av aluminium (3).

Några metalliska grundämnen bildar främst oxokatjoner i sura - neutrala jordar. Till dessa hör vanadin och uran. Vanadinets komplicerade och svårpredikterade reaktionsmönster med varierande mark-pH påtalades redan i inledningen. Vad beträffar uran kan kalkning leda till en ytterst stark löslighetsökning, åtminstone i vissa jordar (1). Denna inträffar inte förrän strax ovan pH 7,0 men är då mycket plötslig. Mekanismen är emellertid i detta fall en annan än för oxoanjonerna. Uranyljonen ( $UO^{2+}$ ) bildar nämligen lättlösliga, negativt laddade komplex med karbonat, när fria vätekarbonatjoner börjar uppträda i systemet (7, 8, 9). Detta kan leda till anrikning av uran i rötter (eller troligen främst på rotytor), medan växters stora motstånd mot att transportera detta ämne vidare till skottmassan gör att anrikningen i denna blir rätt liten (1).

Även om bor knappast räknas till metallerna förtjänar även detta ämne att beaktas i kalkningssammanhang. Bor föreligger som oxo-

anjonen borat eller (i sur jord) som borsyra i marken. Ett ökande inbyte av bor i marken som följd av kalkning har rapporterats (10), vilket medför att markvätskans halt av bor gradvis minskar med ökad tillförsel av kalciumkarbonat och stigande pH-värde (1). Detta sker redan inom pH-intervallet 5 - 6 och leder även till minskad växttillgänglighet av detta mikronäringsämne, liksom av det bor som kan extraheras med hett vatten, ett ofta använt mått på växttillgänglighet i markprov (11). Orsaken till bors fastläggning vid kalkning anses vara kalciumboratets ringa löslighet. Trots att bor är ett tämligen sällsynt grundämne i marken utgör det ett av de (i förhållande till sin låga totalhalt) mest lättlösliga i surare jordar. Växter på sådana jordar är anpassade till en hög bortillgänglighet och genom utfällning som kalciumborat kan borbrist uppkomma hos vissa växter vid kalkning.

Ovan givna översikt torde visa, att förändringar av lösligheten hos de ämnen som bildar oxojoner är en fråga som i hög grad måste beaktas vid storskalig kalkning av sura jordar.

---

## Referenser

- Andersson, M. 1988. *Water, Air and Soil Pollution* 39, 439 – 462
- Andersson, S., Valeur, I. & Nilsson, I. 1994. *Environmental International* 20, 81-88.
- Barrow, N.J. & V.C. Cox. 1992. *Journal of Soil Science* 43, 305-312.
- Berggren, D. 1989. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 35, 1 - 15.
- Berggren, D. 1990. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 41, 133 - 148.
- Bergkvist, B. & Folkesson, L. 1995. *Ecological Bulletins* 44, 90 - 99.
- Bergkvist, B. 1986. *Water, Air and Soil Pollution* 31, 901 - 916.
- Bergkvist, B. 1987. *Water, Air and Soil Pollution* 32, 131 - 154.
- Binkley, D. & Högberg, P. 1997. *Forest Ecology and Management* 92, 1191-52.
- Bishop, K.H. and Lee, Y.-H. Catchments as sources of mercury/methylmercury in boreal surface waters. In: Sigel and Sigel (Eds) *Metal Ions in Biology*, Vol 34 (113-130). Marcel Dekker Inc., New York, 1997
- Bothe, J.V. & Brown, P.W. 1999. *Environmental Science and Technology* 33, 3806 - 3811.
- Branca, M., Micera, G., Dessi, A. & Sanna, D. 1990. *Journal of Inorganic Chemistry* 39, 109 - 116.
- Brechignac, F., Moberg, L. and Suomela, M. Long-term environment behaviour of radionuclides. CEC-IPSN Association Final Report 2000.
- Buffle, J. 1973. *In: Siegel (Ed.) Metal ions in biological research*. pp. 165-221. New York.
- Buurman, P. 1985. *Journal of Soil Science* 36, 255-260.
- Celi, L., Schnitzer, M. & Nègre, M. 1997. *Soil Science*, 189-197.
- Chorover, J. & Sposito, G. 1995. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3109-3121.
- Cirno, C.P. & Driscoll, C.T. 1996. *Biogeochemistry* 32, 265-297.
- Cronan, C.S., Lakshman, S. & Patterson, H.H. 1992. *Journal of Environmental Quality* 21, 457-463.
- Curtin, D. & Smillie, G.W. 1983. *Soil Science Society of America Journal* 47, 701 - 707.
- Curtin, D. & Smillie, G.W. 1986. *Plant and Soil* 95, 15 - 22.
- Dempsey, B.B., Ganho, R.M. & O'Melia, C.R. 1984. *Journal AWWA* 76, 141-150.
- Douglas, C.L., Allmaras, R.R. & Roager, N.C, 1984. *Soil Science Society of America Journal* 48, 156 - 162.

- Drobner, U. & Tyler, G. 1998. *Plant and Soil* 201, 285 - 293.
- Duff, M.C. & Amrhein, C. 1996. *Soil Science Society of America Journal* 60, 1393 - 1400.
- Duff, M.C. & Amrhein, C. 1996. *Soil Science Society of America Journal* 60, 1393 - 1400.
- Duff, M.C. , Hunter, D.B., Bertsch, P.M. & Amrhein, C. 1999. *Biogeochemistry* 45, 95 - 114.
- Duff, M.C. , Hunter, D.B., Bertsch, P.M. & Amrhein, C. 1999. *Biogeochemistry* 45, 95 - 114.
- Elless, M.P. & Lee, S.Y. 1998. *Water, Air and Soil Pollution* 107, 147 - 162.
- Elless, M.P. & Lee, S.Y. 1998. *Water, Air and Soil Pollution* 107, 147 - 162.
- Engebretson, R.R., Amos, T. & von Wandruska, R. 1996. *Environmental Science and Technology* 30, 990-997.
- Erich, M.S. & Trusty, G.M. 1997. *Canadian Journal of Soil Science* 77, 405-413.
- Evans, A. Jr., Zelazny, L.W. & Zipper, C.E. 1988. *Soil Science Society of America Journal* 52, 1789-1792.
- Final Report of the Landscape Project. An integrated approach to radionuclide flow in semi-natural ecosystems underlying exposure pathways to man. SSI 99:19
- Foy, C.D. 1984. *Soil Acidity and Liming. Agronomy Monograph* 12.
- Geary, R.J. & Driscoll, C.T. 1996. *Biogeochemistry* 32, 195-220.
- Guggenberger, G. & Zech, W. 1993. *Geoderma* 59, 109-129.
- Göttlein, A., Kreutzer, K. & Schierl, R. 1991. *Forstwissenschaft und Forschung* 39, 212-220.
- Hay, G.W., James, J.H. & Vanloon, G.W. 1985. *Soil Science* 139, 422-430.
- Hue, N.V., Hirunburana, H. & Fox, R.L. 1988. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 19, 517 - 528.
- Hultberg and Skeffington (Eds), *Experimental Reversal of Acid Rain Effects: The Gårdsjön Roof Project*. John Wiley & Sons, 1998.
- Högbom, L. and Nohrstedt, H-Ö. <sup>137</sup>Cs in different conifer forests compartments following wood-ash addition. Manuscript 2000
- Ipatyev, V., Bulavik, I., Baginsky, V., Goncharenko, G. and Dvornik, A. Forest and Chernobyl: Forest ecosystems after the Chernobyl nuclear power plant accident: 1986-1994. *J. Environ. Radioactivity* 42 (1999) 9-38.
- Jardine, P.M., Weber, N.L. & McCarthy, J.F. 1989. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1378-1385.
- Johanson, K.J. and Nikolova, I. 1998. ?
- Johanson, K.J. et al 1991. ?
- Johanson, K.J. and Nikolova, I. Reduction of Cs-137 levels in plants and fungi after potassium fertilisation in Swedish forest. Manuscript 2000.

- Jones, C.A., Inskip, W.P. & Neuman, D.R. 1997. *Journal of Environmental Quality* 26, 433 - 439. 8
- Jones, C.A., Inskip, W.P. & Neuman, D.R. 1997. *Journal of Environmental Quality* 26, 433 - 439. 8.
- Kablitz, K., Solinger, S., Park, J.-H. Michalzik, B. & Matzner, E. 2000. *Soil Science* 165, 277-304.
- Kaiser, K. & Zech, W. 1996. *Journal of Environmental Quality* 25, 1325-1331.
- Kaiser, K., Guggenberger, G. & Zech, W. 1996. *Geoderma* 74, 281-303.
- Karlton, E. 1998. *European Journal of Soil Science* 49, 113-120.
- Kluge, R., Bergmann, W. & Podlesak, W. 1981. *Archiv für Acker-, Pflanzenbau und Bodenkunde* 25, 663 - 670.
- Kreutzer, K. 1995. *Plant and Soil* 168-169, 447-470.
- Krupp, E.M., Grümping, R., Furchtbar, U.R.R. & Hirner, A.V. 1996. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354, 546 - 549.
- Lee, Y.-H. and Iverfeldt, Å. Measurement of methylmercury and mercury in runoff, lake and rain waters. *Water, Air and Soil Pollution* 56, 309-321, 1991
- Lee, Y.-H., Bishop, K.H., Munthe, J. Iverfeldt, Å., Verta, M., Parkman, H. and Hultberg, H. An examination of current Hg deposition and export in Fennoscandinavian Catchments. *Biogeochemistry* 40, 125-135, 1998.
- Leenheer, J.A. 1981. *Environmental Science and Technology* 15, 578-
- Levula et al 2000
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkansson, L., Iverfeldt, Å., Meijli, M. and Timm, B. Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, Soil Pollution* 55, 1991.
- Liski, J. & Westman, C.J. 1997. *Biogeochemistry* 36, 239-260.
- Magdoff, F.R. & Bartlett, R.J. 1980. *Soil Science* 129, 12 - 14.
- McBride, M.B. 1978. *Soil Science* 126, 200 - 209.
- McBride, M.B. 1978. *Soil Science* 126, 200 - 209.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ.Press, New York.
- McDowell, W.H. & Wood, T. 1984. *Soil Science* 137, 23-32.
- Meijli, M. Liming effects on mercury concentrations in fish. In: Henrikson, L. and Brodin, Y.W. *Liming of acidified surface waters*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.
- Meyer och Bloom, 199?
- Mierle, G. & R. Ingram. 1991. *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 349-357.
- Mulder, J. & Stein, A. 1994. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 85-94.
- Mulder, J. Pijpers, M. & Christophersen. 1991. *Water Resources Research* 27, 2919-2928.

- Mulder, J., van den Burg, D. & Temminghoff, E.J.M. 1994. *In: Senesi and Miano (Eds.) Humic substances in the global environment and implications on human health* pp. 1163-1168. Elsevier, Amsterdam.
- Munthe, J och Hultberg, H. Opublicerade data 1995-2000 om Hg och MeHg i avrinning från takprojektet.
- Munthe, J., Lee, Y.H, Hultberg, H., Iverfeldt, Å., Borg, G. Ch. and Andersson, I. Cycling of Mercury and methyl mercury in the Gårdsjön catchments. Ch 12 in: *Experimental Reversal of Acid Rain Effects: The Gårdsjön Roof Project*. Hultberg and Skeffington (Eds), John Wiley & Sons, 1998.
- Mörth, C.M. och Torssander, P. 1998. Sea water sulfate addition to a forested catchment: Results after five years of experimental treatment. In: Arehart & Hulston (Eds) *Water-Rock Interaction*, A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield.
- Nikolova, I. and Johanson, K.J. (1999). ?
- Nikolova, I., Johanson, K.J. and Clegg, S. The accumulation of <sup>137</sup>Cs in the biological compartment in forest soils. *J. Environ. Radioactivity* 47 (2000) 319-326
- Norrström, A.C. 1993. *Environmental Pollution* 81, 269-275.
- Olsen, R.A., Joner, E. and Bakken, I.R. Soil fungi and the fate of radiocaesium in the soil ecosystem – a discussion of possible mechanisms involved in the radiocaesium accumulation in fungi and the role of fungi as a Cs-sink in the soil. In Desmet, Nassimbini and Belli, *Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments (PP 657-663)* London Elsevier 1990.
- Parkman, H. and Munthe, J. Wood ash and dolomite treatments of catchment areas: effects on mercury and methylmercury. *Scand. J. For. Res. Suppl. 2*, 33-42, 1998
- Polubesova T.A., Chorover, J. & Sposito, G. 1995. *Soil Science Society of America Journal* 59, 772-777.
- Qian, J., Skyllberg, U., Bloom, P.R., Bleam, W.F., Yoon, S.-J., Frech, W. & Petit, P.-E. Evidence for the binding of methyl mercury to reduced sulphur groups in soil organic matter. Manuskript.
- Qian, J., Skyllberg, U., Tu, Q., Bleam, W.F., & Frech, W. 2000. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 367, 467-473.
- Qian, J., Skyllberg, U., Tu, Q., Bleam, W.F., & Frech, W. 2000. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 367, 467-473.
- Quian et al
- Raantavan et al 1999
- Ragle, C.S., Engebretson, R.R. & von Wandruska, R. 1997. *Soil Science* 162, 106-114.
- Renberg, I., Korsman, T. & Anderson, N.J. 1993. *Ambio* 22, 264-271.
- Rosen, K. Field studies on the behaviour of radiocaesium in agricultural environments after the Chernobyl accident. Thesis, Rapport SLU-REK-78 (1996)

- Sadaq, M. 1997. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 117 - 136.
- Sadaq, M. 1997. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 117 - 136.
- Skyllberg, U. & Borggaard, O.K. 1998. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1677-1689.
- Skyllberg, U. & Magnusson, T. 1995. *Water, Air, and Soil Pollution* 85, 1095-1100.
- Skyllberg, U. 1993. Acid-base properties of humus layers in northern coniferous forests. Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences.
- Skyllberg, U., Magnusson, T. & Bloom, P.R. Complexation of calcium and aluminum to soil organic matter. Manuscript.
- Skyllberg, U., Qian, J., Xia, K., Bleam, W.F. & Frech, W. Mercury, methyl mercury and reduced organic sulphur in Scandinavian humic streams and organic soils. Manuscript.
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P.R., Nater, E.A. & Bleam, W.F. 2000. *Journal of Environmental Quality* 29, 855-865.
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P.R., Nater, E.A. & Bleam, W.F. 2000. *Journal of Environmental Quality* 29, 855-865.
- Sollins, P., Homann, P. & Caldwell, B.A. 1996. *Geoderma* 74, 65-105.
- St.Louis, V.L., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Beaty, K.G., Bloom, N.S. and Robert, J.F. Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **51**, 1065-1076, 1994.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry - genesis, composition, reactions*, 2nd edition, John Wiley & Sons Inc. New York.
- Thanabalasingam, P. & Pickering, W.F. 1990. *Water, Air and Soil Pollution* 49, 175 - 185.
- Tipping, E. & Hurley, M.A. 1988. *Journal of Soil Science* 39, 505-519.
- Tipping, E. & Woof, C. 1990. *Journal of Soil Science* 41, 573-586.
- Tipping, E. & Woof, C. 1991. *Journal of Soil Science* 42, 437-448.
- Tipping, E. 1994. *Computers and Geosciences* 20, 973-1023.
- Tyler, G. & Olsson, T. 2000. *European Journal of Soil Science* 52(1), in press
- Tyler, G. & Olsson, T. 2000. *European Journal of Soil Science* 52(1), in press
- Tyler, G. 1981. *Water, Air and Soil Pollution* 15, 353 - 369.
- van Breemen, N., de Visser, P.H.B. & van Grinsven, J.J.M. 1986. *Journal of the Geological Society (London)* 143, 659 - 666.
- van Breemen, N., Mulder, J. & Driscoll, C.T. 1983. *Plant and Soil* 75, 283 - 308.
- van Cleve, K. & Noonan, L.L. 1971. *Soil Science Society of America Proceedings* 35, 356-360.
- van Hees, P.A.W. & Lundström, U.S. 2000. *Geoderma* 94, 201-221.
- van Hees, P.A.W., Lundström, U.S. & Giesler, R. 2000. *Geoderma* 94, 173-200.

- Vance, G.F. & David, M.B. 1989. Soil Science Society of America Journal 53, 1242-1247.
- Vance, G.F. & David, M.B. 1992. Soil Science 154, 136-144.
- Wehrli, B. & Stumm, W. 1989. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 69 - 78.
- Westergaard-Strobel, B., Bernhoft, I. & Borggaard, O.K. 1999. Plant and Soil 212, 115-121.
- von Wandruska, R., Ragle, C. & Engebretson, R. 1997. Talanta 44, 805-809.
- Xia, K., Weesner, F., Bleam, W.F., Bloom, P.R., Skyllberg, U. & Helmke, P.A. 1998. Soil Science Society of America Journal 62, 1240-1246.
- Xue, H. & Sigg, L. 1993. Limnology and Oceanography 38, 1200-1213.
- Yin, Y., H.E. Allen, Y. Li, C.P. Huang, & P.F. Sanders. 1996. Journal of Environmental Quality 25, 837-844.
- Zech, W., Guggenberger, G. & Schulten, H.-R. 1994. Science of the Total Environment 152, 49-62.
- Zsolnay, A. 1996. *In*: Piccolo (Ed.) Humic substances in terrestrial ecosystems. pp. 171-223. Elsevier, Amsterdam.



## Av Skogsstyrelsen publicerade Rapporter:

- 1985 Utvärdering av ÖSI-effekter mm
- 1985:1 Samordnad publicering vid skogsstyrelsen
- 1985:2 Beskrivning 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 Participation 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 alkalisering 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 själverksamhet i småskaligt skogsbruk.
- 1996:5 Skogsvårdsorganisationens framtidsscenarioer
- 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 lövrikningsbehov*
- 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
- 2001:8A Skogspolitisk historia
- 2001:8B Skogspolitiken idag - en beskrivning av den politik och övriga faktorer som påverkar skogen och skogsbruket
- 2001:8C Ännu ej klar
- 2001:8D Ännu ej klar
- 2001:8E Ännu ej klar
- 2001:8F Ännu ej klar
- 2001:8G Ännu ej klar
- 2001:8H Ännu ej klar
- 2001:8I Ännu ej klar
- 2001:8J Ännu ej klar
- 2001:8K Ännu ej klar
- 2001:8L Ännu ej klar
- 2001:8M Ännu ej klar
- 2001:8N Ännu ej klar
- 2001:8O Ännu ej klar
- 2001:9 Ännu ej klar
- 2001:10 Ännu ej klar
- 2001:11A Strategier för åtgärder mot markförsurning
- 2001:11B Markförsurningsprocesser
- 2001:11C Effekter på biologisk mångfald av markförsurning och motåtgärder
- 2001:11D Urvalskriterier för bedömning av markförsurning
- 2001:11E Effekter på kvävedynamiken av markförsurning och motåtgärder
- 2001:11F Effekter på skogsproduktion av markförsurning och motåtgärder
- 2001:11G Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder
- 2001:11H Ännu ej klar
- 2001:11I Ännu ej klar
- 2001:11J Ännu ej klar
- 2001:11K Ännu ej klar
- 2001:11L Ännu ej klar
- 2001:11M Ännu ej klar
- 2001:11N Ännu ej klar
- 2001:11O Ännu ej klar
- 2001:12 Forest Condition of Beech and Oak in southern Sweden 1999

## Av skogsstyrelsen publicerade Meddelanden:

- 1985:1 Fem år med en ny skogsolitik
- 1985:2 Eldning med helved och flis i privata skogsbruket/virkesbalanser 1985
- 1986:1 Förbrukningen av träbränsle 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 lövträdplantering 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 Rönjningsundersökning 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 kompensationsgödning
- 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](mailto:sksforlag.order@svo.se)  
[www.svo.se/forlag](http://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.

Rörligheten av tungmetaller och cesium påverkas av försurningssituationen i marken. Det är av mycket stor betydelse att veta hur rörligheten har påverkats av markförsurningen samt hur den i framtiden kan komma att påverkas av fortsatt markförsurning respektive av tillförsel av kalk och aska. Hur betydande är dessa effekter och hur kan de bedömas? Hur kan effekter vägas mot bakgrundshalter och nedfall. Hur kan kort- och långsiktiga perspektiv vägas mot varandra? I föreliggande rapport diskuterar författarna dessa frågeställningar.

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