

Erkki Ahti & Antti Pätilä
HAPPAMAN LASKEUMAN VAIKUTUKSET
TURVEMOIDEN OMINAISUUKSIIN
Teoreettinen tarkastelu

METSÄNTUTKIMUSLAITOKSEN
TIEDONANTOJA 209

Suontutkimusosasto

Erkki Ahti
Antti Pätilä

HAPPAMAN LASKEUMAN VAIKUTUKSET TURVEMAIDEN OMINAISUUKSIIN

Teoreettinen tarkastelu

Vantaa 1985

ALKUSANAT

Käsillä oleva tutkimus on teoreettinen tarkastelu niistä turvemaiden ominaisuuksista, jotka saattavat olla oleellisia happaman laskeuman ja turvemaan välisten reaktioiden kannalta. Käsikirjoitukseen ovat tutustuneet prof. Eino Mälkönen metsäntutkimuslaitokselta sekä MMK Pirkko Kortelainen, MMK Juha Kämäri ja MMK Tapani Sallantaus vesihallituksesta, joille lausumme parhaat kiitoksemme.

Vantaalla 31.12.1985

Tekijät

Metsäntutkimuslaitos
Suontutkimusosasto
The Finnish Forest Research Institute
Department of Peatland Forestry
P.O. Box 18
SF - 01301 Vantaa
Finland

ISBN 951-40-0899-5
ISSN 0358-4283

AHTI, E. & PÄTILÄ, A. 1985. Happaman laskeuman vaikutukset turvemaiden ominaisuuksiin. Teoreettinen tarkastelu. Abstract: The effects of acid deposition on peatlands. A Theoretical Study. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 209:1-34.

Työssä tarkasteltiin maan orgaanisen aineksen pH-säätelyä sekä happaman laskeuman vaikutusta turvemaiden ominaisuuksiin. Erityinen huomio kiinnitettiin turpeen puskuroitumisen kannalta tärkeisiin ominaisuuksiin, joita ovat mm. ioninvaihto, humuksen funktionaalisten ryhmien dissosioituminen ja karbonaattisysteemi.

Turvemaiden vaihtoehtoisista puskurijärjestelmistä kationinvaihtoon perustuva puskuroituminen todettiin merkityksellisimmäksi. Muita samanaikaisesti toimivia mutta merkitykseltään vähäisemmiksi arvioituja puskurimekanismeja olivat bikarbonaattineutralisaatio, anaerobisten olosuhteiden pelkistysreaktioihin perustuva puskuroituminen, rahkasammalten tuottamiin orgaanisiin happoihin perustuva puskuroituminen sekä maaveteen liunneen orgaanisen aineksen puskurivaikutus.

Vähäisen käytettävissä olevan kokeellisen tiedon perusteella on todennäköistä, että turvemaiden pH ei tule nykyisen laskeumatason vallitessa oleellisesti muuttumaan. Ojitetuilla turvemaidella laskeuman mahdolliset vaikutukset saattavat lisäksi peittyä ojituksen aiheuttamiin muutosprosesseihin (vesitalouden muutokset, turpeen maatumisen, puuston kehittyminen). Vasta pitkäaikaisten ainetasetutkimusten perusteella voidaan tarkemmin arvioida, miten laskeuman eri komponentit vaikuttavat turvemaiden ominaisuuksiin.

The pH-regulation systems of organic soils, as well as the effects of acid deposition on peatlands, were discussed in this review. Special attention was paid to ion exchange, dissociation of the functional groups in humus, and the carbonate system of peats.

The buffer system based on ion exchange was considered to be dominant. Other buffer mechanisms which function simultaneously are bicarbonate neutralization, anaerobic reduction, production of organic acids by sphagnum, and buffering caused by soluble organic matter.

The rather deficient empirical knowledge indicates that marked changes in soil pH are not to be expected under the present deposition level in Finland. In peatlands artificially drained for forestry, the effects of acid deposition are probably masked by the processes triggered by drainage (slow changes in the water balance, humification, development of tree stand). For more definite conclusions, long term mass balance studies are needed.

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	1
2. ORGAANISTEN MAALAJIEN ERITYISPIIRTEITÄ	3
21. Humus	3
22. Ioninvaihto	4
23. Happamuus	6
24. Karbonaattisysteemi	8
3. TURVEMAIDEN PUSKURIJÄRJESTELMÄT	10
31. Yleispiirteitä	10
32. Passiivisen puskuroitumisen teoria	12
33. Kationinvaihtoon perustuva pusku- roituminen	13
34. Bikarbonaattineutralisaatio	16
35. Pelkistysreaktioihin perustuva pus- kuroituminen	17
36. Rahkasammalten syntetisoimat hapot	18
37. Liukoisen orgaanisen aineksen pus- kurivaikutus	20
4. HAPPAMAN LASKEUMAN TODENNÄKÖISET VAIKU- TUSTAVAT; SYNTEESI	21
5. KIRJALLISUUS	30

1. JOHDANTO

Ilman epäpuhtauksien vaikutuksia turvemaiden ominaisuuksiin on tutkittu suhteellisen vähän. Yleinen käsitys on, että turvemaiden vaihtokapasiteetti ja puskurikyky ovat keskimäärin selvästi suurempia kuin kivennäismaiden vastaavat ominaisuudet (vrt. esim. BRADY 1974, PETERSEN 1980). Kestävyyttä happaman laskeuman vaikutuksia vastaan on perusteltu myös sillä, että monet turvemaat ovat luontaisesti niin happamia, ettei happaman laskeuman aiheuttamien muutosten voi odottaa olevan suuria.

Turpeen puskurikyvyn on katsottu johtuvan suuresta vaihtokapasiteetista. Keskeisenä puskurimekanismina on siis pidetty metalli-ionien vaihtumista turpeen kiinteän faasin vetyioneihin emästä lisättäessä ja vastaavasti liuoksen vetyionien vaihtumista turpeen kiinteän faasin metalli-ioneihin happoa lisättäessä. Koska ombrotrofisten ja yleensä happamien turpeiden vaihtosysteemi on lähes kokonaan vetyionien kyllästämä (esim. BRAEKKE 1981), kationinvaihtoon perustuvaa neutraloitumista on näillä kasvupaikoilla pidetty suhteellisen heikkona.

GORHAM, BAYLEY ja SCHINDLER (1984) ovat korostaneet eräiden saraturpeiden alttiutta happamoitumiselle. Näille turpeille on ominaista, että pintavesien pH on suhteellisen korkea (n. pH 6), mutta alkaliniteetti pieni. Arvio heikosta puskurikyvystä perustuu käsitykseen, että puskurijärjestelmä on

näillä turvelajeilla pääosin bikarbonaatti-ionin vetyioneja neutraloivan vaikutuksen varassa, ja että tämän järjestelmän kapasiteetti on pintavesien alhaisesta alkaliniteetista päätellen pieni.

Yhtenä etenkin luonnontilaisille soille ominaisena puskuri-järjestelmänä happamoitumista vastaan on mainittu pelkistysreaktiot, esimerkiksi sulfaatti-ionin pelkistyminen ja sitoutuminen suhteellisen pysyviin yhdisteisiin turpeen anaerobisissa kerroksissa. Toisaalta on myös julkistettu havaintoja rikin hapettumisesta kuivien jaksojen aikana ja hapetusperiodeihin liittyvistä alhaisista pH-lukemista (KIVINEN 1949, ØDELIEN ym. 1976, BRAEKKE 1978).

Suokasvien ottamat kationit sitoutuvat suureksi osaksi turpeeseen, puustoisilla soilla myös suopuustoon. Ravinteiden oton yhteydessä vapautuu vastaavasti H^+ -ioneja maaliuokseen, jolloin maan totaali happamuus kasvaa. Kasvien ravinteidenottoon liittyvä happamoituminen ei ole turvemaille spesifistä.

2. ORGAANISTEN MAALAJIEN ERITYISPIIRTEITÄ

21. Humus

Turve koostuu maatumattomista, vielä tunnistettavissa olevista kasvinosista sekä niiden eriasteisista hajoamistuotteista, joista voidaan käyttää nimitystä humus. Turpeen ioninvaihdon ja ravinnetalouden kannalta runkorakenteen maatumattomia kasvinosia voidaan humukseen verrattuna pitää merkityksettöminä.

Lyhyesti määriteltynä humus koostuu kooltaan ja sähkövaraukseltaan muuttuvista amorfisista hiukkasista, joilla on laaja sisäinen pinta ja voimakas taipumus muodostaa vaikeasti hajoavia yhdisteitä (komplekseja) eräiden kationien kanssa (BOLT ja BRUGGENWERT 1976).

Humuksen kemialla ja rakennetta ovat kuvanneet mm. SCHNITZER (1980) ja STEVENSON (1982), joiden esityksiin alla oleva pääosin perustuu.

Humusyhdisteet jaotellaan emäs/happo-liukoisuutensa perusteella seuraavasti:

Humushapot (humic acids) liukenevat laimeisiin emäksiin, mutta liuosta happamoitettaessa jälleen saostuvat.

Fulvohapot (fulvic acids) jäävät liuokseen, kun em. emäksinen liuos happamoitetaan, ts. fulvohapot liukenevat sekä laimeisiin emäksiin että happoihin.

Humiiniyhdisteet ovat se osa humuksesta, jota ei voida uutaa maasta laimeilla hapoilla tai emäksillä.

Rakenteellisesti humuksen eri fraktioilla ei ole oleellista eroa. Humuksen reaktioiden kannalta oleellisempia ovat humuspartikkeleiden funktionaaliset osat, joista karboksyyli-ryhmät ovat turvemaidilla tyypillisillä happamuustasoilla tärkeimmät.

22. Ioninvaihto

Maan runkoaineella ja erityisesti sen kolloidisella osalla on keskeinen merkitys ioninvaihtotapahtumien kannalta. Runkoaineen sähkövaraus on yleensä negatiivinen. Epäorgaanisen runkoaineen sähkövaraus syntyy silikaattien verkko-hiloissa tapahtuvista osittaisista korvautumisista (esim. Al^{3+} korvaa Si^{4+} :n), ja on luonteeltaan pysyvä. Jos runkoaineen perusosa on orgaaninen, on sähkövaraus - päinvastoin kuin edellä - pH:sta riippuvainen siten, että varaus pienenee pH:n laskiessa.

Humushiukkasen negatiivinen varaus syntyy, kun sen aromaattiset tai alifaattiset COOH- ja fenoli-OH -ryhmät dissosioituvat maaliuoksessa. Humuksen vaihtokapasiteetti riippuu dissosioitumiskykyisten H^+ -ionien määrästä näissä ns. funktionaalisissa ryhmissä. Koska humuspartikkeleiden sähköinen varaus ja dissosioitumiskykyisten H^+ -ionien määrä

pienenevät pH:n laskiessa, myös orgaanisten maalajien kationivaihtokapasiteetti laskee happamuuden lisääntyessä.

Maan runkoaineksen negatiivista varausta tasapainottavat maahiukkasten pinnoille kiinnittyneet kationit, jotka ovat tämän sähkötasapainon puitteissa vaihdettavissa muihin kationeihin. Hyvin happamissa oloissa humuspartikkeleiden vaihtopaikat ovat pääosin H^+ -ioneilla varattuja eikä kationinvaihtoa enää tapahdu, kun H^+ -ioneja lisätään systeemiin. Ravinnerikkailta soilla turpeen pH voi olla yli 5,0 (esim. URVAS ym. 1979) ja turpeesta H^+ -ioneihin vaihdettavissa olevien, humuspartikkeleiden vaihtopaikkoihin kiinnittyneiden emäskationien määrä suuri.

Eräät kationit, erityisesti raskasmetallit, muodostavat vaikealiukoisia komplekseja turpeen humushappojen kanssa. Vaikealiukoisuus johtuu siitä, että raskasmetallit sitoutuvat humuskolloideihin kovalenttisesti, ts. elektronisidoksin. Tällaisten kompleksien syntyminen on siis nähtävä erilaisena ilmiönä kuin kationien sähköinen kiinnittyminen hiukkasten pinnoille (BOLT ja BRUGGENWERT 1976, s. 75). Raskasmetallikompleksien kationit eivät ole vaihtuvia, ja ne olisi siten periaatteessa luettava osaksi turpeen kiinteää faasia.

Humuksen vaihtokapasiteetti on PUUSTJÄRVEN (1977) mukaan keskimäärin 200 me/100 g. Turpeen kationinvaihtokapasiteetti riippuu humuspitoisuudesta ja on keskimäärin 100-150 me/100 g (PUUSTJÄRVI 1979). Vaihtuvista kationeista kaksi-

arvoiset ovat sitoutuneet voimakkaammin kuin yksiarvoiset. Saman valenssin omaavista ioneista vähiten hydratoituneilla on korkein adsorptioenergia.

23. Happamuus

Humusyhdisteiden happaman luonteen katsotaan johtuvan funktionaalisten ryhmien H^+ -ionien dissosioitumisesta, esim.



Happovakiota pK käytetään kuvaamaan hapon dissosioituneen ja dissosioitumattoman osuuden suhdetta tietyllä pH -arvolla:

$$pK = - \log \frac{(A^-) (H^+)}{(HA)} \quad (2)$$

ja

$$pK = pH - \log \frac{(A^-)}{(HA)} \quad (3)$$

Puolineutralisaatiossa $pK = pH$, jolloin happovakio ilmaistaan symbolilla pK_a . Mitä alhaisempi hapon pK_a -arvo on, sitä vahvemmassa haposta on kysymys. Kun pH on yhden yksikön pK_a :n alapuolella, 10 % haposta on dissosioitunut. Vastaavasti pH -arvon ollessa yhden yksikön pK_a -arvon ylä-

puolella 90 % haposta on dissosioitunut.

Luonnonoloissa turpeen funktionaaliset ryhmät dissosioituvat heikkojen happojen tavoin vain vähäisessä määrin. Suurin osa ryhmien H^+ -ioneista pysyy runkorakenteen yhteydessä ns. passiivisena happamuutena.

COLEMAN ja THOMAS (1967) ovat esittäneet, että happamien turpeiden pK_a -arvo on n. 6.0. Tämä merkitsee, että vain 10 % funktionaalisten ryhmien H^+ -ioneista olisi dissosioituneina pH 5:ssä. Koska tällainen dissosioitumisaste ilmenee happamilla rahkaturpeilla n. pH 4:ssä, tämä pK_a -arvo tuntuu liian korkealta. McKNIGHTin ym. (1985) mukaan fulvohappojen karboksyyli-ryhmien pK_a -arvo vaihtelee välillä 3.0 - 5.0 ja fenoliryhmien pK_a -arvo välillä 9.0 - 11.0. Koska useimpien turvemaiden pH on alle 5.0 (VAHTERA 1955), orgaanisten happojen karboksyyli-ryhmien dissosioitumisella lienee keskeinen osuus soiden happo/emäs-tasapainon säätelyssä (myös mm. PUUSTJÄRVI 1977).

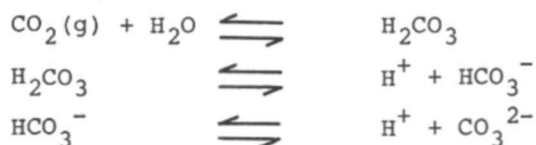
Orgaanisten maalajien puskuriominaisuuksien ymmärtämiseksi on tärkeää määritellä aktiivinen happamuus ja vaihtuva (tai passiivinen) happamuus. Aktiivinen happamuus ilmaisee maanesteen vetyionikonsentraation (tai tarkemmin sen aktiivisuuden) ja se ilmaistaan vesiliuoksesta mitattavana pH-arvona. Vaihtuva happamuus taas ilmaisee maakolloidien vaihtuvien vety- ja alumiini-ionien määrän ja se voidaan määrittää mm. NH_4Cl - tai KCl -uutoilla. Vaihtuva happamuus on

yleensä useaa kertaluokkaa suurempi kuin aktiivinen happamuus. Turvemaidella ero vaihtohappamuuden ja aktiivisen happamuuden välillä on suurimmillaan (esim. BRADY 1974).

24. Karbonaattisysteemi

Turvemaiden pH-säätelyn kannalta on tärkeää tarkastella karbonaattitasapainoa sekä turpeen vesifaasissa että vesifaasin ja orgaanisen runkoaineen muodostamassa systeemissä.

Karbonaattitasapainon kannalta oleelliset reaktiot ovat seuraavat:



Vesiliuoksessa puskurikapasiteetti määräytyy pääosin veden bikarbonaattipitoisuuden (HCO_3^- -pitoisuuden) perusteella. Kun HCO_3^- -pitoisuus on korkea, on liuos hyvin puskuroitu. Liuoksen pH ei siis herkästi muutu, vaikka liuokseen lisätään vety- tai hydroksyyli-ioneja.

Veden bikarbonaattipitoisuus ilmaistaan useimmiten alkaliniteettiarvolla. Alkaliniteettiin voidaan sisällyttää myös muita puskuriyhdisteitä kuin karbonaatteja - esimerkiksi alumiiniyhdisteitä. Tällöin olisi kuitenkin syytä käyttää

termiä "hapon neutralointikyky" (ANC = Acid Neutralizing Capacity).

Myös hiilidioksidin osapaineella on merkitystä maanesteen ja valunnan pH-säätelyssä. Tätä ovat korostaneet REUSS ja JOHNSON (1985) työssään, jossa simuloitiin maanesteen pH/CO₂-suhteen ja alkaliniteetin (HCO₃⁻-pitoisuuden) muutoksia happokuormituksen vaikuttaessa ja ilman happamoitettavaa kuormaa.

Tarkastelussa, jossa otettiin huomioon pelkkä vesifaasi ilman maan kationinvaihtokompleksia, todettiin positiivisilla alkaliniteettiarvoilla lineaarinen negatiivinen riippuvuus maanesteen pH:n ja log CO₂-%:n välillä. Ts. kymmenkertainen CO₂-%:n muutos johti yhden pH-yksikön muutokseen. Negatiivisilla alkaliniteetin arvoilla hiilidioksidin osapaine ei juurikaan vaikuttanut maanesteen pH-arvoon.

Kun otettiin huomioon myös maan ioninvaihtomekanismit todettiin, ettei tässäkään tilanteessa CO₂-%:n muutos juurikaan vaikuttanut maanesteen pH-arvoon, mutta alkaliniteetissa vaikutus näkyi selvästi: hiilidioksidin osapaineen kohotessa myös alkaliniteetti lisääntyi. Syynä tähän oli, että suuri osa vetyioneista, jotka muodostuivat H₂CO₃:n dissoioituessa, kuluivat reaktioihin maan runkoaineen kanssa, jolloin vapautuva Al³⁺ syrjäytti Ca²⁺:n vaihtokompleksista. Tuloksena oli Ca²⁺:n ja HCO₃⁻:n (alkaliniteetin) lisääntyminen maaliuoksessa.

Ei tiedetä, onko kyseinen prosessi relevantti turpeen anaerobeissa kerroksissa. Kuitenkin turpeen hapettomissa kerroksissa hiilidioksidin osapaine voi olla useita kertaluokkia korkeampi kuin kivennäismaassa (esim. LINDSAY 1979). Toisaalta pH on yleensä niin alhainen, että hiilihappo on vain vähäisessä määrin dissosioitunut ($pK = 6.4$). Neutraalimmissa turpeissa hiilihapon dissosioituminen etenee pitemmälle ja pH-arvot irrallisessa turvenäytteessä voivat poiketa huomattavasti in situ -arvoista. REUSSin ja JOHNSONin (1985) tutkimus joka tapauksessa osoitti, että CO_2/H_2CO_3 -tasapaino on otettava huomioon tutkittaessa maan ja maakerroksista tulevan valunnan pH-muutoksia.

3. TURVEMOIDEN PUSKURIJÄRJESTELMÄT

31. Yleispiirteitä

Maan tai veden kykyä vastustaa happamoitumista kuvataan termillä ANC (Acid Neutralizing Capacity) ja maan tai veden happamoituminen merkitsee ANC:n vähenemistä (esim. van BREEMEN ym. 1984). ANC on kapasiteettitekijä (capacity factor), mutta esimerkiksi laskeuman pH on intensiteettitekijä (intensity factor).

Laskeuman happamoituminen (muutos intensiteettitekijässä) johtaa maaperän ANC:n vähenemiseen. ANC-muutoksen seurauksena saavutetaan uusi tasapainotila maanesteen ja maan par-

tikkeleiden välisen ioninvaihto- ja rapautumisprosessien tuloksena. Kivennäismailla rapautumiskykyisiä mineraaleja on runsaasti ja ANC on periaatteessa suuri. Kyse on lähinnä vain siitä, kuinka nopeasti uusi tasapainotila maassa saavutetaan ja mihin kielteisiin seurauksiin ANC-muutos johtaa (esim. Al^{3+} :n mobilisaatio).

Turvemailla ANC muodostuu pääosin orgaaniseen ainekseen sitoutuneista kationeista. Ei tiedetä, tapahtuuko maanesteen happamuuden lisääntyessä orgaanisen aineen runkomateriaalin hajoamista, joka voitaisiin rinnastaa kivennäisaineksen rapautumiseen. Jos happamuuden lisääntyminen johtaa orgaanisen aineksen hajoamiseen tai pilkkoutumiseen - johon viittaavia havaintoja on tehty - turpeen ja soiden ANC on huomattavasti oletettua suurempi.

Orgaanisen aineen puskurijärjestelmiä ei ole kyetty kuvaamaan yksiselitteisesti. Soilla toimivien puskurijärjestelmien karakterisointi on vielä vaikeampaa. Soilla joudutaan ensinnäkin tarkastelemaan kiinteän orgaanisen aineen ja vesifaasin puskurikapasiteettia sekä yhdessä että erikseen. Lisäksi tilannetta monimutkaistaa pohjavesipinta - jonka syvyys voi vaihdella voimakkaastikin - joka jakaa turveprofiilin kahteen fysikaalis-kemiallisilta reaktioiltaan erilaiseen osaan: aerobiseen ja anaerobiseen.

Turvemailla yhdessä tai erikseen toimivista potentiaalisista puskurimekanismeista voidaan eritellä seuraavat:

1. Kationinvaihtoon perustuva puskuroituminen
2. Bikarbonaattineutralisaatio
3. Pelkistysreaktioihin perustuva puskuroituminen
4. Rahkasammalten syntetisoimiin yhdisteisiin perustuva puskuroituminen
5. Liukoisen orgaanisen aineksen puskurivaikutus

32. Passiivisen puskuroitumisen teoria

On esitetty, että eräät maalajit ovat jo luontaisesti niin happamia, ettei vetyionikuormituksen kasvu voi niihin oleellisesti vaikuttaa (BACHE 1980, WIKLANDER 1980). Teoria perustune oletukseen, että kyseiset maalajit, esim. happamat turpeet, ovat vetyionilaskeuman suhteen kemiallisesti inaktiivisia, ts. laskeuman vetyionit eivät reagoi maakolloidien kanssa. Jos luontaisella happamuudella tarkoitetaan luonnontilaisen vetyionikuormituksen (sadeveden pH = 5.6) alaisena syntynyttä maan kemiallista tasapainotilaa, teoria itse asiassa olettaa, että sadeveden pH:n muuttuminen 4.6:een eli vetyionikuormituksen kymmenkertaistuminen ei ole vaikuttanut maan kemialliseen tasapainotilaan sellaisilla mailla, jotka ovat olleet hyvin happamia jo ennen teollistumista.

Teorian tueksi löytyy Suomestakin esimerkkejä. Karujen turvemaiden pintavesien pH voi olla noin 4.0, mikä on varsin luonteva valumavesien pH-lukema silloin, kun laskeuman ja valunnan vetyionimäärät ovat tasapainossa (vrt. kohta 4).

Myös Suomessa havaittu karujen metsäjärvien happamoituminen on tyypillistä silloin kun maaperässä ei ole happojen neutralointikapasiteettia (ANC) ja vetyionilaskeuma kokonaisuudessaan kuormittaa vesistöjä.

33. Kationinvaihtoon perustuva puskuroituminen

Kationinvaihto on prosessi, joka toimii puskurijärjestelmänä lähes pH-asteikon koko happamalla osalla ($\text{pH} < 7.0$). Emäskationien (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) lisäksi myös alumiinilla (Al^{3+}) on metsämaiden ioninvaihtoreaktioissa keskeinen merkitys.

Kationinvaihdon yleiset tasapainolait ovat reaktioihin osallistuvien kationilajien suuren lukumäärän ja orgaanisten anionien läsnäolon vuoksi vaikeasti hallittavissa, eivätkä muutenkaan sovellu kvantifioimaan orgaanisten kolloidien vaihtoreaktioita (BOLT JA BRUGGENWERT 1976, s. 75). Turve- mailla voitaneen kuitenkin soveltaa vaihtoyhtälöiden pääperiaatteita ainakin sellaisissa tilanteissa, joissa

- 1) on kysymys suhteellisen vähäisistä maaliuoksen konsentraatiomuutoksista
- 2) kationilisäykset ovat vastaaviin vaihtokapasiteetteihin verrattuna pieniä.

Viimeksimainitusta on kysymys silloin, kun arvioidaan vetyionikuormituksen vaikutusta turpeen pH-lukuun: orgaanisen maalajin vaihtuvien vetyionien määrä saattaa olla 1000-2000

-kertainen maaliuoksen konsentraatioon (aktiivinen happamuus) verrattuna. Kohtuullisen vetyionilisäyksen vaikutus voidaan arvioida olettamalla seuraavaa:

- a) humuskolloidien pinnoille adsorboituneiden H^+ -ionien ja liuoksessa olevien H^+ -ionien määrasuhde pyrkii pysymään muuttumattomana
- b) eri kationien konsentraatiosuhteet pyrkivät säilymään

Kationivaihtoon perustuvaa puskurijärjestelmää voidaan valaista seuraavalla oligotrofisen rakkaturpeen esimerkillä. Jos turpeen vesipitoisuus on n. 70 %_{vol} ja pH 3.699, vaihtopisteisiin sitoutuneita vetyioneja saattaa olla esim. 100 me/litra ja vapaita vetyioneja 0.14 me/litra turvetta. Jos vapaiden, liuoksessa olevien vetyionien määrä pyritään kaksinkertaistamaan lisäämällä turpeeseen 0.14 me vetyioneja litraa kohti, tapahtuu välittömästi ioninvaihtoreaktio, joka pyrkii ylläpitämään sitoutuneiden ja vapaiden vetyionien määrasuhteen. Sitoutuneiden vetyionien suuresta määrästä johtuen vapaiden vetyionien konsentraatio pysyy lähes ennallaan: lähes kaikki systeemiin lisätyt vetyionit sitoutuvat turpeen humuskolloidien vaihtopisteisiin. Vastaavasti maaliuokseen vapautuu n. 0.14 me muita kationeja. Näin laskien turpeen pH on vaihtoreaktion jälkeen 3.698, eli muutos olisi 0.001 pH-yksikköä.

BRAEKKEN (1978) lysimetrikokeiden tulokset viittaavat edellä kuvattuun kationinvaihtoon perustuvaan puskurireaktioon. Kun lysimetrejä kasteltiin rikkihapolla (pH = 2), oligotro-

fisen rahkaturpeen puskurijärjestelmä murtui käsittelyn jatkuttua 3-5 viikkoa: valumaveden pH laski n. pH 4:stä pH 2.2:een. Samanaikaisesti emäskationien (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ja erityisesti Mg^{2+}) sekä rauta- ja alumiini-ionien huuhtoutuminen lisääntyi. pH 4:ään laimennetulla rikkihapolla ei ollut edellä kuvattuja vaikutuksia 1 1/2 vuotta kestäneen käsittelyjakson aikana. Kokeen päätyttyä voimakkaan happokäsittelyn saaneen turpeen emäskyllästysaste oli lysimetrien pintaosassa laskenut n. 10 %:sta lähes nolnaan, ts. vaihtokompleksi oli lähes kyllästynyt vetyioneilla. Puskurijärjestelmän murtuessa (3-5 viikon kuluttua) sulfaattia oli yhteensä annettu $30-50 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{m}^2$ eli 20-30 kertaa Etelä-Suomen nykyinen vuosilaskeuma ($= 1.5 \text{ g}/\text{m}^2/\text{v}$).

BRAEKKEN (1978) kokeissa eutrofinen saraturve kesti pH2- käsittelyä pohjavesipinnan syvyydestä riippuen 63-75 viikkoa ennen puskurijärjestelmän murtumista, joka ilmeni valumaveden pH:n äkillisenä alenemisena pH 6:sta 4:ään. Kationien huuhtoutumisesta päätellen kationivaihtoon perustuva puskurijärjestelmä on toiminut myös eutrofisessa saraturpeessa. BRAEKKEN mukaan kuitenkin bikarbonaattineutralisaatio lienee ollut se puskurijärjestelmä, joka kokeen aikana piti pH:n lähellä arvoa 6.

34. Bikarbonaattineutralisaatio

GORHAM, BAYLEY ja SCHINDLER (1984) ovat esittäneet, että eräiden eutrofisten saraturpeiden bikarbonaattineutralisaatio on suon pintavesien alhaisesta alkaliniteetista päätellen vähäistä, ja että tällaiset turpeet ovat siksi erittäin alttiita happaman laskeuman negatiivisille vaikutuksille. Kyseisen teorian mukaan vaikutusmekanismi etenisi siten, että suon pintaveden HCO_3^- -neutralisaation murtuessa rahkasammalet alkaisivat lisääntyvässä määrin valloittaa kasvupaikkaa. Rahkasammalten erittämät uronihapot taas johtaisivat kasvualustan lisähappamoitumiseen. Teorian paikkansapitävyyttä ei ole testattu. Kuitenkin tiedetään, että kirkkaissa heikosti puskuroiduissa järvissä veden happamoituminen voi johtaa rahkasammalinvaasioon järven pohjalla. Invaasiosta vastaavat lähinnä cuspidata-ryhmään kuuluvat lajit (GRAHN 1977).

Suomen olosuhteissa tyypillisillä soilla lienee pintavesien HCO_3^- -pitoisuus ravinnerikkaimmillakin tyypeillä alhainen, koska pintaturpeen pH-arvot harvoin ylittävät arvon 5,0 (URVAS ym. 1979). Täten soiden pintavesien puskurointi perustuu johonkin muuhun kuin karbonaattisysteemiin, todennäköisesti systeemiin, joka rakentuu liuenneen orgaanisen aineksen ja alumiinin yhdysvaikutuksen varaan (JOHANNESSEN 1980).

35. Pelkistysreaktioihin perustuva puskuroituminen

Soiden yhtenä puskurijärjestelmänä on pidetty anaerobisissa olosuhteissa tapahtuvaa biokemiallista ja kemiallista pelkistymistä.

Anaerobisissa oloissa tapahtuvalla denitrifikaatiolla on ympäristön happamuutta vähentävä vaikutus:



On kuitenkin huomioitava, että soilla NO_3 -pitoisuudet ovat yleensä alhaisia. Tämä johtuu siitä, että pääosa mineralisoituvasta typestä jää ammonium-muotoon, koska olosuhteet ovat epäedulliset nitrifikoivien bakteerien toiminnalle (esim. DICKSON 1983).

Anaerobisissa kerroksissa ($E_h < 400$ mV) rauta ja mangaani pelkistyvät ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) ja redoxpotentiaalin edelleen laskiessa ($E_h < 0$) alkaa sulfideja muodostua. Voimakkaasti pelkistävässä oloissa vapautuva rikkivety (H_2S) muodostaa herkästi rautasulfideja kaksiarvoisen raudan kanssa, jolloin rikkiä poistuu kierrosta.

Raudan pelkistyminen hapettomissa oloissa kuluttaa vetyioneja ja vaikuttaa näinollen ympäristöön neutraloivasti:



Vaikka yhden tai useamman kontrolloiduissa olosuhteissa ta-

pahtuvan pelkistysreaktion kuvaaminen on helppoa, on se luonnonolosuhteissa vaikeaa erityisesti suolla, joka on fyysikaalisten, kemiallisten ja biologisten prosessien suhteen jatkuvassa suhteellisen nopeassa muutostilassa (BRAEKKE 1978). Pohjavesipinnan ja aerobisuusrajan korkeusvaihtelu johtaa hapetus-pelkistysreaktioiden suunnanvaihteluun: kuivina kausina tapahtuu pelkistyneiden yhdisteiden hapettumista ja huuhtoutumista syvemmälle maahan tai vesistöihin.

Puiden juurikerroksessa, joka suolla rajautuu pintaturpeen aerobiseen osaan, pelkistysreaktioilla ei puskurimekanismina voine olla suurta merkitystä. Sen sijaan syvemmissä turvekerroksissa tapahtuvat pelkistysreaktiot saattavat neutraloida valumavesiä.

36. Rahkasammalten syntetisoimat hapot

Syyksi siihen, että ombrotrofisilta soilta tuleva valunta on hapanta, on myös esitetty, että suosammalet itse tuottavat vetyioneja. Vaikka suolle satava vesi sisältäisi nykyistä huomattavasti suuremman määrän emäskationeja ja sen pH olisi lähempänä neutraalia, suolta tulevan valumaveden pH pysyisi silti alhaisena, koska rahkasammalet kykenevät luomaan kokonaan uusia vaihtopaikkoja syntetisoimalla esteröitymättömiä polygalakturonihappoja (PGA) (CLYMO 1963, SPEARING 1972).

SPEARING (1972) totesi, että PGA-määrä eri Sphagnum-lajeilla

vaihtelee välillä 16-21 % kuivapainosta. PGA-tuotannon todettiin olevan suurin mättäillä kasvavilla rahkasammalla-jeilla, joilla reaktio oli happamin (mm. S. fuscum, S. nemoreum). KILHAMin (1982) mukaan polygalakturonihappojen dissosioitumisen tuloksena syntyneiden vetyionien merkitys on huomattavasti suurempi kuin kationinvaihdon kautta vapautuneiden vetyionien merkitys suon pintakerrosten pH-säätelyssä. Kuitenkin KILHAM toteaa, että vielä ei tunneta riittävän hyvin polygalakturonihappojen kemiallista käyttäytymistä - esimerkiksi dissosiaatiovakioita - jotta voitaisiin arvioida PGA:n osuus pintaturpeen puskurointimekanismina.

HEMOND (1980) havaitsi erään ombrogeenisen suon ainetasetarkastelun perusteella, että orgaaniset hapot ovat selvästi tärkein kyseisen suon happamuuteen ja puskuriominaisuuksiin vaikuttava tekijä. Orgaanisten happojen alkuperää ei kyseisessä tutkimuksessa kuitenkaan selvitetty. HEMOND korosti lisäksi laskeuman nitraatin ja sulfaatin merkitystä suon ainetaseessa: suokasvien nitraatinotto ja sulfaatin pelkistymisen vähentävät oleellisesti vahvojen mineraalihappojen vaikutusta.

Mikäli elävien rahkasammalien PGA-tuotannolla on oleellinen vaikutus luonnontilaisten ombrotrofisten soiden valumavesien happamuuteen, ojituksen voidaan arvioida vähentävän valumavesien happamuutta heikentämällä Sphagnum-kasvustoa.

37. Liukoisen orgaanisen aineksen puskurivaikutus

Monissa tutkimuksissa on osoitettu, että veteen liuenneilla orgaanisilla molekyyileillä ja hiukkasilla on anioniluonne (esim. BRAEKKE 1980, GORHAM ym. 1985). Soiden valumavesissä on säännöllisesti ns. anionialijäämä, ts. havaittujen anionien (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) määrä ekvivalentteina ilmaistuna on huomattavasti pienempi kuin havaittujen kationien (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ja Fe^{3+}). Tästä alijäämästä vastaavat orgaaniset anionit, joita rutiinianalyseissä ei yleensä havaita.

Orgaaniset anionit syntyvät liukoisen orgaanisen aineksen dissosioituessa. Vesinäytteiden orgaanisten anionien pitoisuus (A^-) voidaan arvioida OLIVERin ym. (1983) esittämällä kaavalla, jossa on tunnettava näytteen pH ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuus.

$$(\text{A}^-) = \frac{K C_t}{K + \text{H}^+} \quad (10)$$

jossa

(A^-) = org. anionien pitoisuus ($\mu\text{mol/l}$)

$K = 10^{-\text{pK}}$

$\text{pK} = 0.958 + 0.90 \text{ pH} - 0.039 (\text{pH})^2$

$C_t = 10 \times \text{DOC}$ (mg/l)

Menetelmä mittaa siis lähinnä humusyhdisteiden karboksyyli-ryhmien ($R-COOH$) dissosioitumisastetta ($R-COO^-H^+$) ja ilmaiseen samalla, mikä osa happamuudesta on peräisin orgaanisista hapoista. Kun elektrolyyttitasapainoa ylläpitävät orgaaniset anionit toimivat maavedessä heikkojen happojen tavoin, kuten mm. KRUG ja ISAACSON (1984) esittävät, niiden voidaan myös olettaa kykenevän neutraloimaan esim. laskeuman vetyioneja.

4. HAPPAMAN LASKEUMAN TODENNÄKÖISET VAIKUTUSTAVAT; SYNTEESI

Luonnontilaiselle turvetta tuottavalle suolle on ominaista, että osa sadevesien ja ympäristön valumavesien mukana tulevista ravinteista pidättyy pitkäksi ajaksi kasvavaan turvekerrokseen. Ojitus muuttaa suot ravinteiden varastojista ravinteiden luovuttajiksi. Kun turvekerros alkaa ojituksen vaikutuksesta oheta, vuosituhansien aikana sitoutuneet ravinteet alkavat hitaasti, mutta kuitenkin kertymistään huomattavasti nopeammin vapautua. Toisaalta minerotrofisten soiden ravinnetase muuttuu ojituksen vaikutuksesta myös sikäli, että kivennäismailta tulevien ravinteiden pääsy suolle estyy.

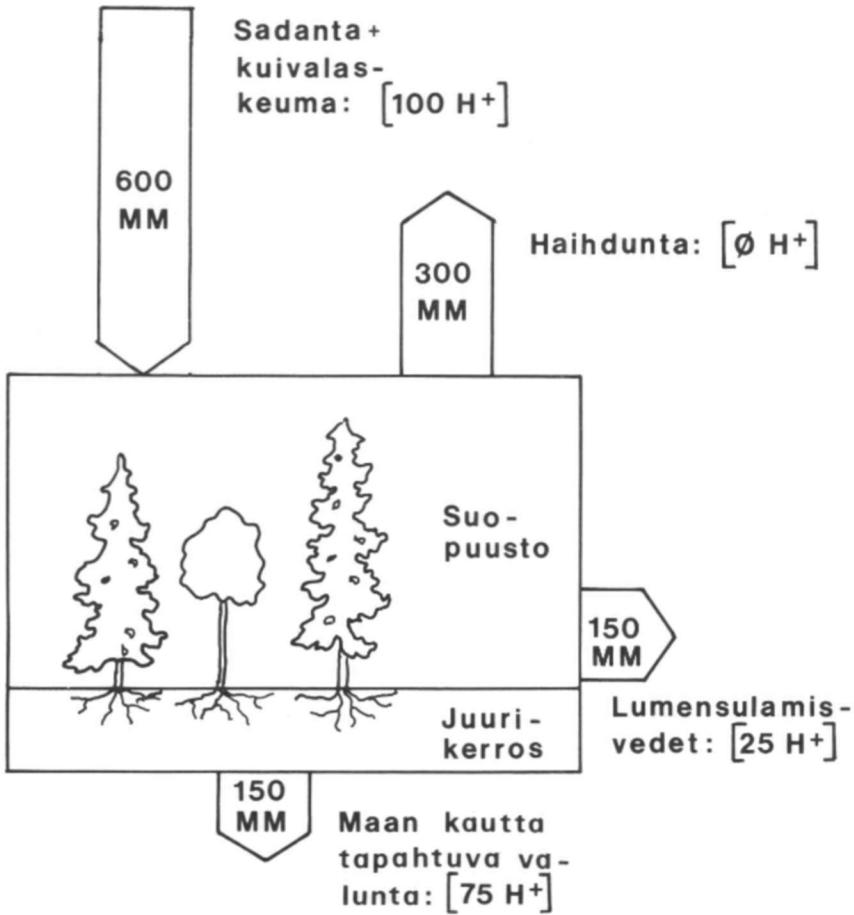
Muuttuva ravinnetase sekä toisaalta hydrologisten ominaisuuksien kehityksen vaikea ennustettavuus (esim. ojien umpeenkasvun aiheuttamat hydrologiset muutokset) tekevät oji-

tetusta suosta sekä hydrologisesti että ravinnetaloudellisesti epävakaaan systeemiin, jonka muuttuminen kohti uutta tasapainotilaa kestää mm. ihmisen vaikutuksesta riippuen useista vuosikymmenistä satoihin vuosiin. On selvää, että hitaiden ympäristömuutosten erottaminen kenttäkokeiden avulla on näissä olosuhteissa vaikeaa.

Teoriassa ombrotrofiset ja minerotrofiset suot poikkeavat toisistaan ojituksen vaikutuksen suhteen. Ombrotrofiset suot saavat myös ojituksen jälkeen mineraaliravinteensa laskeumasta, eikä niiden kationinvaihtojärjestelmässä ole odotettavissa suuria ojituksen aiheuttamia muutoksia. Toisin on rehevimmillä minerotrofisilla soilla, jotka luonnontilassa saavat pääosan mineraaliravinteista ympäröiviltä kivennäismailta. Ojitus muuttaa minerotrofiset suot tavallaan ombrotrofisiksi ohjaamalla valunnan mukanaan tuomat ravinteet suon ohi. On täysi syy olettaa, että ojitus pienentää minerotrofisten soiden puskurikykyä, perustuipa se sitten kationinvaihtoon tai bikarbonaattineutralisaatioon (GORHAM, BAYLEY ja SCHINDLER 1984). BRAEKKEN (1978) lysimetrikokeissa tällaista muutosta ei tosin voitu lyhyellä aikavälillä havaita.

Etelä-Suomessa keskimäärin 25 % vuosisadannasta poistuu suolta valuntana turpeen kautta (kuva 1). Kun noin 50 % haihtuu ja 25 % poistuu lumen sulamisen yhteydessä pintavaluntana oleellisesti reagoimatta routaantuneen turpeen kanssa voidaan arvioida, että turpeen kautta poistuvien ve-

sien vetyionikonsentraation tulisi olla noin kolminkertainen sadeveden vetyionikonsentraatioon verrattuna, jotta suon vetyionivarasto pysyisi vakiona kuivalaskeuma huomioiden.



Kuva 1. Hydrologinen tase ja vetyionikuormituksen jakautuminen vetyionitasapainon vallitessa.

Jos lähtökohdaksi otetaan Etelä-Suomen tilanne, jossa sadeveden pH on keskimäärin 4.6 ja noin kolmannes vetyionikuormasta depositoituu kuivalaskeumana, tulisi turpeen kautta suolta poistuvien vesien pH-arvon olla alle 4.0 silloin kun vetyionitasapaino vallitsee. Kuitenkin useimmilla soillamme valumavesien pH on välillä 4.0 - 5.0, mikä osoittaa, että huomattava osa laskeuman vahvoista mineraalihapoista on neutraloitunut turvemaassa tapahtuneiden prosessien vaikutuksesta.

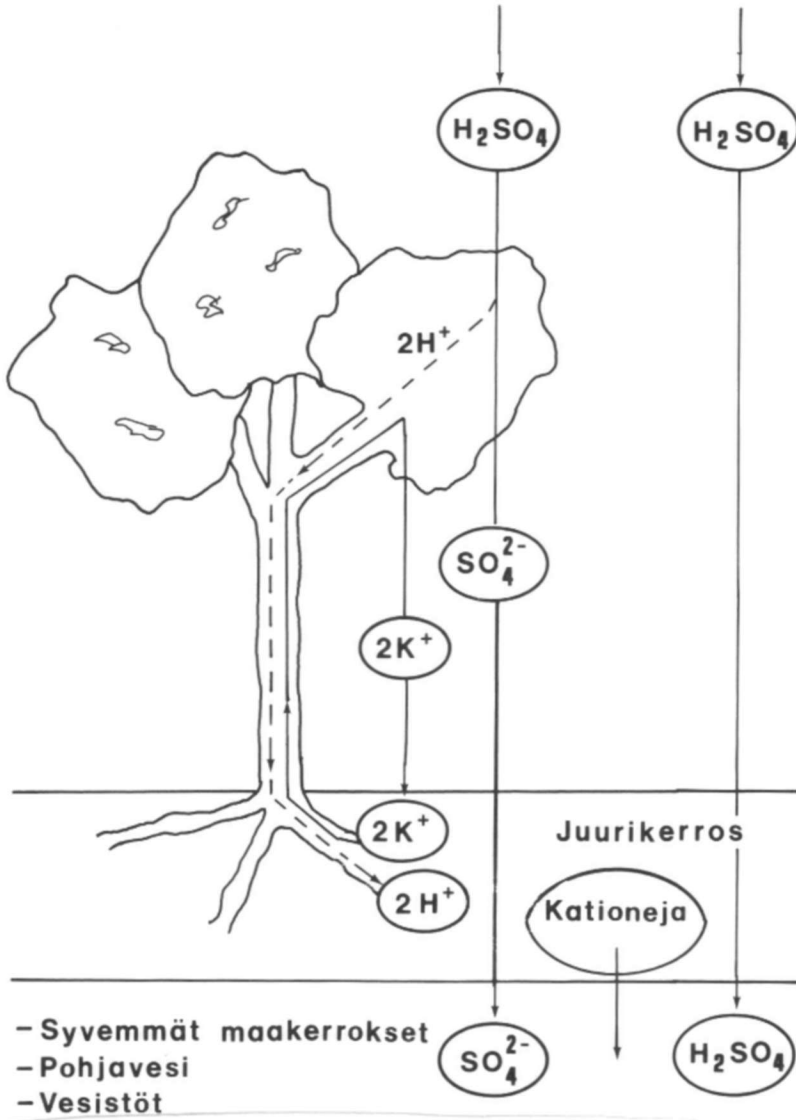
Edellä esitettyä ainetasetarkastelua ei luonnonoloissa voida lyhyellä aikavälillä soveltaa sellaisenaan vetyionin tai muidenkaan ionien tasapainon suhteen. Tämä johtuu siitä, että turpeessa tapahtuu jatkuvasti prosesseja (es. redox-riippuvat hapetus/pelkistys-reaktiot), joiden seurauksena input/output- tarkastelu ei päde.

Ns. passiivinen puskurijärjestelmä, jossa laskeuman vetyionit kulkevat turvekerroksen kautta pohjaveteen tai vesistöihin reagoimatta turpeen kiinteän faasin tai suovesien kanssa, tulee teoriassakin kysymykseen vain kaikkein karuimmilla soilla, joiden valumavesien pH on välillä 3.5 - 4.0. Tällaisia soita ovat lähinnä rahkanevat ja rahkarämeet. Muilla soilla toimii keskeisenä puskurijärjestelmänä kationinvaihto: osa laskeuman vetyioneista sitoutuu turvekerrokseen ja ekvivalenttinen määrä emäskationeja ja mahdollisesti alumiinia vapautuu maaliukseen.

MILLER (1985) tosin on taipuvainen kannattamaan passiivisen puskuroitumisen teoriaa laajemminkin. Hänen mukaansa sellaiset vetyionit, jotka tulevat metsämaahan esim. sulfaatti-ionin yhteydessä (H_2SO_4), kulkevat pääosin metsäekosysteemin läpi kuormittaen lähinnä pohjavettä ja vesistöjä. MILLER on samassa yhteydessä esittänyt ns. emäskationien suljetun kierron teorian, jolla on suontutkimuksen kannalta erityistä mielenkiintoa. Tämän teorian mukaan emäskationien huuhtoutuminen latvuksista ei merkitse vastaavaa huuhtoutumista koko systeemistä (kuva 2): puut ottavat juurillaan latvuksista huuhtoutuneet kationit, ja juurista vapautuu vastaava määrä vetyioneja kuin latvuksiin on emäskationien huuhtoutumisen yhteydessä vaihtunut. Nämä vetyionit tosin sitoutuvat maahan ja nopeuttavat omalta osaltaan metsämaan happamoitumista.

PÄIVÄSEN (1974) tutkimukset ovat osaltaan osoittaneet, että kaliumia huuhtoutuu männyn latvuksista suhteellisen herkästi. Toisaalta BRAEKKEN (1980) tasetutkimuksissa kaliumin input/output-suhde oli lähellä arvoa 1, joten emäskationien suljetun kierron teoria saattaa toimia ainakin soilla puiden kasvun minimitekijänä tunnetun kaliumin kohdalla. Sen sijaan edellä mainitut havainnot, joiden mukaan soilta huuhtoutuu erityisesti kalsiumia, magnesiumia ja alumiinia, viittaavat siihen, että MILLERin teoria ei toimi soilla moniarvoisten kationien osalta.

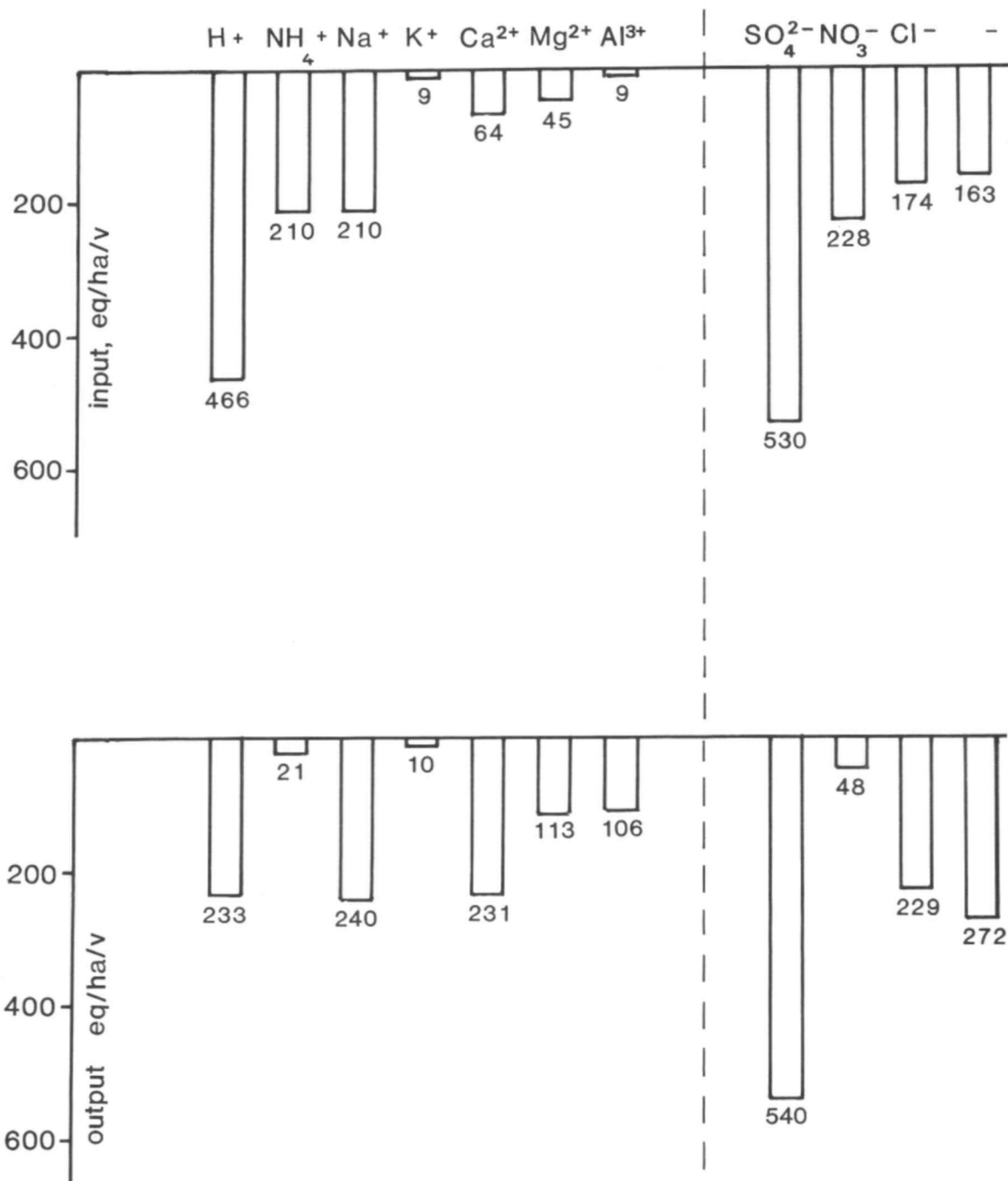
Kuvasta 3 on helppo havaita soiden ainetaseen luonteen-



Kuva 2. Emäskationien suljetun kierron teoria (esim. MILLER 1935).

maiseta piirteet. Osa laskeuman vetyioneista, ammonium ja nitraatti sitoutuvat kasvillisuuteen ja turpeeseen, moniarvoiset kationit huuhtoutuvat (tase on negatiivinen). Taseelle on tyypillistä sekä inputin että outputin anionialijäämä, joka kuitenkin on suurempi outputissa.

Yleisesti voidaan sanoa, että turvemaiden ja kivennäismaiden ainetaseet eivät kovin paljon poikkea toisistaan, ja että molemmat ilmentävät kationinvaihtoon perustuvaa pintamaan puskurijärjestelmää. BRAEKKEN (1981) esittämistä valumavesien pH-lukemista päätellen sen enempää passiivisella puskurisoitumisella kuin bikarbonaattineutralisaatiollakaan ei ole tutkituilla valuma-alueilla ollut suurta merkitystä. Kationinvaihtoon perustuvan puskurijärjestelmän rinnalla saattaa toimia jokin vesifaasin puskuri, esim. liuenneen orgaanisen aineen puskurijärjestelmä, jonka tiedetään neutraloivan hapanta laskeumaa humuspitoisissa järvissä.



Kuva 3. Ainetase suoperäisillä valuma-alueilla Norjassa vuosina 1974-1976 BRAEKKEN (1981) aineistoista laskettuna. Valuma-alueiden vuosisadanta n. 900 mm, josta valunnan osuus 76 %. (-) = anionialijäämä.

Harvojen käytettävissä olevien havaintoaineistoon pohjautuvien tutkimusten perusteella on ilmeistä, että minerotrofisten soiden puskurijärjestelmä tulee neutraloimaan laskeuman vetyionikuormaa kauemmin kuin ombrotrofisten soiden siitä huolimatta, että metsäojitus heikentää nimenomaan minerotrofisten soiden puskurikykyä.

Eri puskurijärjestelmien yhteenlaskettua kestoja on vaikea arvioida, mutta oletettavasti kysymys on sadoista vuosista. Mikäli turvemaiden vesifaasiin liuennut ja dissosioitunut orgaaninen aines osoittautuu merkittäväksi turvemaiden puskurijärjestelmäksi, karujen soiden puskuroituminen saattaa olla pysyvä. Kuitenkin tietomme liuenneen orgaanisen aineksen rakenteesta ja reaktiosta ovat täysin riittämättömät tämän puskurijärjestelmän merkityksen arvioimiseksi.

5. KIRJALLISUUS

- Bache, B.W. 1980. The sensitivity of soils to acidification. Teoksessa: Hutchinson, T.C. & Havas, M. (eds): Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, s. 569-572.
- Bolt, G.H. & Bruggenwert, M.G.M. 1976. Soil chemistry. A. Basic elements. s. 1-281. Amsterdam, Oxford, New York.
- Brady, C.N. 1974. The Nature and Properties of Soils. 8th edition. New York, London. 639 s.
- Braekke, F. 1978. Iontransport og svovelomsetning i torvmark. I. Effect av sur nedbor på torrmonolitter med permanente grunnvannspeil og temperaturregulering. Engl. summary: Ion transport and sulphur turnover in peatland. I. Effects of acid precipitation on peat monoliths under controlled temperature and ground water regimes. SNSF-project, IR37/78, s. 1-176.
- 1980. Iontransport og svovelomsetning i torvmark. II. Jord- og vannkjemiske forhold i torvmarksområder på Sorlandet. Engl. summary: Ion transport and sulphur turnover in peatland. II. Soil and hydrochemical characteristics for peatland sites in South Norway. SNSF-project, IR60/80, s. 1-86.
- 1981. Hydrochemistry in low-pH-soils of South Norway. 2. Seasonal variation in some peatland sites. Medd. NISK 36.12. s. 1-22.
- Clymo, R.S. 1963. Ion exchange in Sphagnum and its relation to bog ecology. Annals of Botany 27 (106):309-324.

- Coleman, N.T. & Thomas, G.W. 1967. The basic chemistry of soil acidity. Teoksessa: Pearson, R.W. & Adams, F. (eds): Soil Acidity and Liming. Am. Soc. Agron. Monogr. 12:1-42.
- Dickson, C.H. 1983. Micro-organisms in peatlands. Teoksessa: Gore, A.J.P. (ed): Ecosystems of the World 4A. Mires: Swamp, Bog, Fen and Moor. General Studies. Eisenvier Scientific Publishing Company. s. 225-245.
- Gorham, E., Bayley, S.E. & Schindler, D.N. 1984. Ecological Effects of Acid Deposition Upon Peatlands: A Neglected Field in "Acid-Rain" Research. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41:1256-1268.
- , Eisenreich, S.J., Ford, J. & Santelmann, M.V. 1985. The chemistry of bog waters. Teoksessa: Stumm, W. (ed): Chemical processes in lakes, USA 1985, s. 339-363.
- Grahn, O. 1977. Macrophyte succession in Swedish lakes caused by deposition of airborne acid substances. Water Air Soil Pollut. 7:295-305.
- Hemond, H.F. 1980. Biogeochemistry of Thoreau's Bog, Concord, Massachusetts. Ecological Monographs 50 (4):507-526.
- Johannesen, M. 1980. Aluminium, a buffer in acidic waters? Teoksessa: Drablos, D. & Tollan, A. (eds): Ecological Impact of Acid Precipitation. Proceedings of an International Conference; Sandefjord, Norway, March 11-14. 1980. s. 222-223.
- Kilham, P. 1982. The biogeochemistry of bog ecosystems and the chemical ecology of Sphagnum. The Michigan Botanist

- 29:159-168.
- Kivinen, E. 1949. Über Sulfatböden in Finland. Zeitschr. f. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenk. 45:38-40.
- Krug, E.C. Isaacson, P.J. 1984. Comparison of water and dilute acid treatment on organic and inorganic chemistry of leachate from organic-rich horizons of an acid forest soil. Soil Sci. 137:370-378.
- Lindsay, W.L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley & Sons. 449 s.
- McKnight, D., Thurman, M., Wershaw, R.L. & Hemond, H. 1985. Biogeochemistry of aquatic humic substances in Thoreau's Bog, Concord, Massachusetts. Ecology 66(4):1339-1352.
- Miller, H.G. 1985. Acid flux and the influence of vegetation. Teoksessa: Symposium on the effects of air pollution on forest and water ecosystems, Helsinki, April 23-24, 1985, s. 37-46.
- Oliver, B.G., Thurman, E.M. & Malcolm, L. 1983. The contribution of humic substances to the acidity of coloured natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 47:2031-2035.
- Petersen, L. 1980. Sensitivity of different soils to acid precipitation. Teoksessa: Hutchinson, T.C. & Havas, M. (eds): Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems. s. 573-577.
- Puustjärvi, V. 1979. Classification of virgin peat with regard to the requirements of horticultural peat use. Teoksessa: Classification of Peat and Peatlands. Proceedings of the International Symposium held in Hyytiälä, Finland September 17-21, 1979. S. 239-242.

- 1977. Peat and its use in horticulture. Turveteollisuusliitto, Helsinki 1977. s. 1-160.
- Päivänen, J. 1974. Nutrient removal from Scots pine canopy on drained peatland by rain. Seloste: Ravinteiden siirtyminen sadeveden mukana lavustosta maahan turvemaan männikössä. Acta For. Fenn. 139:1-19.
- Reuss, J.O. & Johnson, D.W. 1985. Effect of soil processes on the acidification of water by acidic deposition. J. Environ. Qual. 14 (1):26-31.
- Schnitzer, M. 1980. Effect of low pH on the chemical structure and reactions of humic substances. Teoksessa: Hutchinson, T.C. & Havas, M. (eds): Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems. s. 203-222.
- Spearing, A.M. 1972. Cation-exchange capacity and galacturonic acid content of several species of Sphagnum in Sandy Ridge Bog, Central New York State. Bryologist 75:54-158.
- Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry. John Wiley & Sons. 443 s.
- Urvas, L., Sillanpää, M. & Erviö, R. 1979. The chemical properties of major peat types in Finland. Teoksessa: Classification of Peat and Peatlands: Proceedings of the International Symposium held in Hyytiälä, Finland September 17-21, 1979. s. 184-189.
- Vahtera, E. 1955. Metsänkasvatusta varten ojitettujen soiden ravinnepitoisuuksista. Deutsches Referat: Über die Nährstoffgehalte der für Walderziehung entwässerten Moore. Commun. Inst. For. Fenn. 45(4):1-108.

- van Breemen, N., Driscoll, C.T. & Mulder, J. 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307:599-604.
- Wiklander, L. 1980. The sensitivity of soils to acid precipitation. Teoksessa: Hutchinson, T.C. and Havas, M. (eds): *Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems*, s. 553-567.
- Ødelien, M., Selmer-Olsen, A.R. & Haddeland, J. 1976. Noen årsaker til pH-variasjoner i avrenningsvann fra udyrket sur jord. Summary: Variation in pH of run-off water from uncultivated acid soil. *Medd. Norsk. Myrselsk.* Nr 1/76, s. 1-19.

