UPPSALA UNIVERSITET
Institutionen för geovetenskap
Hydrologi

Elisabet Göransson

Organiska horisontens kemi som indikator på in- och utströmningsförhållanden i skogsmark

Examensarbete
20 poäng
Vt 1995

Elisabet Göransson

Organiska horisontens kemi som en indikator på in- och utströmningsförhållanden i skogsmark

Uppsala universitet
Institutionen för geovetenskap
Hydrologi
Västra Ågatan 24
S-753 09 UPPSALA, SWEDEN
tel. +46-(0)18-18 22 55

Examensarbete
20 poäng
VT 1995

ABSTRACT

CHEMISTRY OF THE ORGANIC HORIZON AS AN INDICATOR OF RECHARGE AND DISCHARGE CONDITIONS IN A FORESTED HILLSLOPE

Elisabet Göransson, Institute of Earth Sciences, Section of Hydrology, Uppsala University, Västra Ågatan 24, S-753 09 Uppsala, Sweden.

A thorough understanding of soil water and groundwater flow is necessary to understand the transport of elements in forest soils. The National Forest Soil and Vegetation Survey has no possibilities to determine groundwater flow using total potential measurements in the sampling plots. In the present work an alternative approach using soil chemistry to classify the extent of recharge and discharge conditions in the sampling plots was used. A multivariate model was created to classify groundwater regime in a forested hillslope south of Tärnsjö in the northern part of Uppland, Sweden. The model was based on principal component analysis (PCA) of different variables in solid organic matter in the organic horizon in the soil. The chemical variables used were pH(H_2O), pH($BaCl_2$), total C, N and S in organic matter, the percentage of Al^{3+}, H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ in the exchange complex, the effective CEC and the percentage of organic matter in the soil samples. PCA indicated that; (1) samples from the recharge area were characterised by low pH, low Na^+ and relatively high K^+ levels, (2) the unsaturated discharge zone was characterised by high levels of exchangeable Al^{3+} and (3) the nearly saturated discharge area was characterised by high Na^+, Ca^{2+} and Mg^{2+} levels, higher pH and higher amounts of N and S in the organic matter. This study indicated that groundwater regime in a forested hillslope is of major importance in determining the chemical status of the organic matter in the organic horizon. It was possible to use information obtained from soil chemical analysis to determine the extent of recharge or discharge at the points where the soil samples were taken. The PCA model used in this work gives guidelines for the construction of a general model for classification of groundwater regimes.

Additional index words: principal component analysis, organic material, recharge area, discharge area, hydrochemistry, soil chemistry

Copyright © 1995, Elisabet Göransson och Institutionen för geovetenskap, hydrologi, Uppsala universitet. Tryckt hos Institutionen för geovetenskap, hydrologi, Uppsala universitet. Uppsala 1995.

REFERAT

ORGANISKA HORISONTENS KEMI SOM INDIKATOR PÅ IN- OCH UTSTRÖMNINGSFÖRHÅLLANDEN I SKOGSMARK

Att man förstår mark- och grundvattenflöde är en förutsättning för förståelsen av ämnestransport genom skogsmark. Ståndortskarteringen har inte möjlighet att mäta grundvattenflödet på sina provytor med t ex totalpotentialmätningar utan behöver en alternativ metod. Syftet med detta arbete var att skapa en multivariat klassificeringsmodell för klassificering av grundvattenförhållandena i en skogssluttning söder om Tärnsjö i norra Uppland. Modellen bygger på principalkomponentanalys av olika kemiska variabler i det fasta organiska materialet i den organiska horisonten. De kemiska variablerna som användes var; pH(H_2O), pH($BaCl_2$), andel C, S och N i det organiska materialet, den procentuella andelen Al^{3+}, H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ och Na^+ på utbyteskomplexen, CEC_{eff} och andel organiskt material i proven. Principalkomponentanalysen tyder på att (1) inströmningsområdet karaktäriserades av lågt pH, låga Na^+-halter och relativt höga K^+-halter, (2) det omättade utströmningsområdet karaktäriserades av höga Al^{3+}-halter, och (3) det näst intill mättade utströmningsområdet karaktäriserades av höga Na^+-, Ca^{2+}- och Mg^{2+}-halter som gav högre pH-värden samt högre andel av S och N i det organiska materialet. Undersökningen tyder på att grundvattenförhållandena i en barrskogssluttning har stor betydelse för de kemiska egenskaperna hos markens organiska horisont. Informationen man får från markkemiska analyser gör det möjligt att med hjälp av kemiska variabler klassificera graden av in- respektive utströmningsförhållanden. Den multivariata klassificeringsmodell som skapades i denna undersökning ger en riktlinje för hur en generell klassificeringsmodell för indikationer av grundvattenförhållanden kan konstrueras. Den generella klassificeringsmodellen är ett alternativ till t ex totalpotentialmätningar eftersom klassificeringsmodellen varken behöver ske på plats eller mätas i tidsserier. Vidare kan klassificeringsmodellen tillämpas på redan existerande markkemiska analyser.

Ytterligare indexord: principalkomponentanalys, humushorisonten, organiskt material, ståndortskartering, inströmningsområde, utströmningsområde, hydrokemi, markkemi

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

INLEDNING 1
MATERIAL OCH METODER 3
Lokalbeskrivning 3
Provtagning 5
Markkemiska analyser 5
Glödgningsförlust 6
pH 6
Kol, kväve och svavel 6
Den effektiva katjonbyteskapaciteten, CEC_{eff} 6
Multivariat analys 8
RESULTAT 10
Topografi och den organiska horisontens mäktighet 10
Markkemiska analyser 11
Principalkomponentanalys 12
DISKUSSION 15
SLUTSATSER 17
TACKORD 18
LITTERATURFÖRTECKNING 19

INLEDNING

Transporten och omsättningen av vatten och lösta ämnen i skogsmark har stor betydelse för såväl biologisk produktion som kvaliteten hos yt- och grundvatten. Kunskap om markvattnets och grundvattnets rörelseriktning är en förutsättning för att man skall kunna förstå hur ämnen transporteras genom marken. Erfarenhetsmässigt vet man att skogsproduktionen är högre vid foten av längre sluttningar där träden har tillgång till ytligt grundvatten under större delen av året (Lundmark, 1986). Kännedom om vatten- och ämnestransport är också viktigt för förståelsen av försurningsprocesser (Mulder, 1991; Nyberg, 1995). Vid studier inom dessa områden är det ofta nödvändigt att kunna skilja på områden med ut- eller inströmnings-förhållanden.

Ett utströmningsområde är ett område där grundvatten har en flödeskomponent riktad ut ur grundvattenzonen (Grip och Rodhe, 1988). Analogt kan man definiera ett inströmningsområde som ett område där ytligt grundvatten har en flödeskomponent riktad in i grundvattenzonen. Eftersom grundvattenströmningen lokalt följer topografin sker inströmning på höjder och utströmning i svackor. Man kan göra skillnad på lokalt och regionalt grundvattenflöde. Det lokala flödet består av grundvattenflödet i sluttningen närmast ett utströmningsområde och utgörs av ytligt grundvatten. Regionalt grundvatten bildas på ett större djup och på förhållandevis större avstånd från utströmningsområdet. Trots att andelen regionalt grundvatten i ett utströmningsområde oftast är mycket mindre än andelen lokalt grundvatten kan det regionala grundvattnet ha stor betydelse för den kemiska sammansättningen av grundvattnet. Andelen regionalt grundvatten ökar ju längre ned i ett avrinningsområde man kommer (Grip och Rodhe, 1988).

Fysikaliskt kan man bestämma in- respektive utströmningsförhållanden i en sluttning genom att mäta grundvattnets totalpotential i olika punkter längs sluttningen. Om totalpotentialen i en punkt avtar med djupet sker grundvatteninströmning, däremot om totalpotentialen ökar med djupet sker grundvattenutströmning (Grip och Rodhe, 1988). Man kan också direkt utifrån topografi och växtlighet grovt uppskatta om det råder in- eller utströmningsförhållanden. Totalpotentialmätningar och till viss del även topografiska och botaniska studier måste ske på plats, och de botaniska studierna är mycket säsongsbundna. Totalpotentialmätningar är både tids- och arbetskrävande och ger endast "dagsläget" vilket medför att mätningarna måste utföras i en tidsserie. Om det inte är praktiskt möjligt att studera grundvattenförhållanden genom mätningar på platsen, som t ex i riksskogstaxeringens och ståndortskarteringens rikstäckande nät av provytor, vore det lämpligt att hitta en alternativ metod för klassificeringen av grundvattenförhållanden.

Ståndortskarteringen utnyttjar riksskogstaxeringens objektivt utlagda provytor för insamling av markprov (Ranneby m fl, 1987). Under 1983-87 samlades det in humusprover från ca 20 000 provytor över hela landet. Den stora mängden prov i kombination med de objektivt utlagda provytorna ger ett statistiskt underlag för att studera samband mellan olika variabler och att bestämma den arealmässiga fördelningen av en viss variabel. Om graden av in- respektive utströmningsförhållande kan bestämmas utifrån redan existerande kemiska analyser öppnar sig möjligheten att studera samband mellan grundvattenflöde och olika skogliga och miljömässigt intressanta kemiska variabler. Man kan också bestämma den areella fördelningen av in-respektive utströmningsförhållanden. Skogliga och miljömässigt intressanta kemiska variabler är ämnen som deltar i biologiska och markkemiska processer, bl a de vanliga växtnärings-ämnena.

Det översta lagret i skogsmarksjordmåner, den organiska horisonten eller humusskiktet, är betydelsefull för ett skogsekosystem eftersom humus bland annat lagrar och omsätter växtnäringsämnen, buffrar mot försurning och fastlägger giftiga substanser (Sposito, 1989). Lokala variationer i den organiska horisontens kemiska egenskaper påverkas främst av grundvattenförhållanden och förnaproduktion (Lundmark, 1986). I utströmningsområden ligger grundvattennivån oftast så högt att den organiska horisonten blir vattenmättad, vilket skapar syrefria förhållanden som medför att nedbrytningen av förna både förändras och hämmas (Clymo, 1983). Produktionen av förna påverkar det organiska materialet genom variationer i kvalité och kvantitet.

Humuspartiklarna är oftast negativt laddade. Laddningen är pH-beroende och i det organiska materialet är pH vanligtvis lågt (~4). Partiklarnas negativa laddning beror på att karboxylgrupper (-COOH), som är bundna till partiklarna, protolyseras vid mycket låga pH (~3), d v s avger en vätejon och bildar en karboxylatjon ($-COO^-$) (Sposito, 1989). De negativt laddade grupperna binder joner av motsatt laddning, t ex positivt laddade joner som Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ och Na^+. Jonbindningen är ospecifik, vilken jon som helst med motsatt laddning kan bindas (Sposito, 1989). Detta medför att jonerna kan byta ut varandra, t ex kan 2 H^+ byta ut Ca^{2+}, som då blir tillgänglig och kan tas upp av växtrötter. Vid inströmningsförhållanden påverkas jonerna av den kemiska sammansättningen i direkt nederbörd och genomfallande regn (Nihlgård, 1984). Vid utströmningsförhållanden är det däremot det uppströmmande grundvattnet som påverkar de utbytbara jonernas sammansättning. Det uppströmmande grundvattnet för med sig vittringsprodukter från mineraljorden vilket ger en ökad halt av Ca^{2+}-, Mg^{2+}- och Na^+-joner (Allard, 1984; Norrström, 1995). Vid sura förhållanden kan även koncentrationen av Al^{3+} vara hög (Marion m fl, 1976; Mulder, 1991). Förutom i jonbunden form (t ex NH_4^+, K^+, Ca^{2+} och Mg^{2+}) lagras växtnäringsämnen i humusskiktet även i organiskt bunden form (t ex N, P och S).

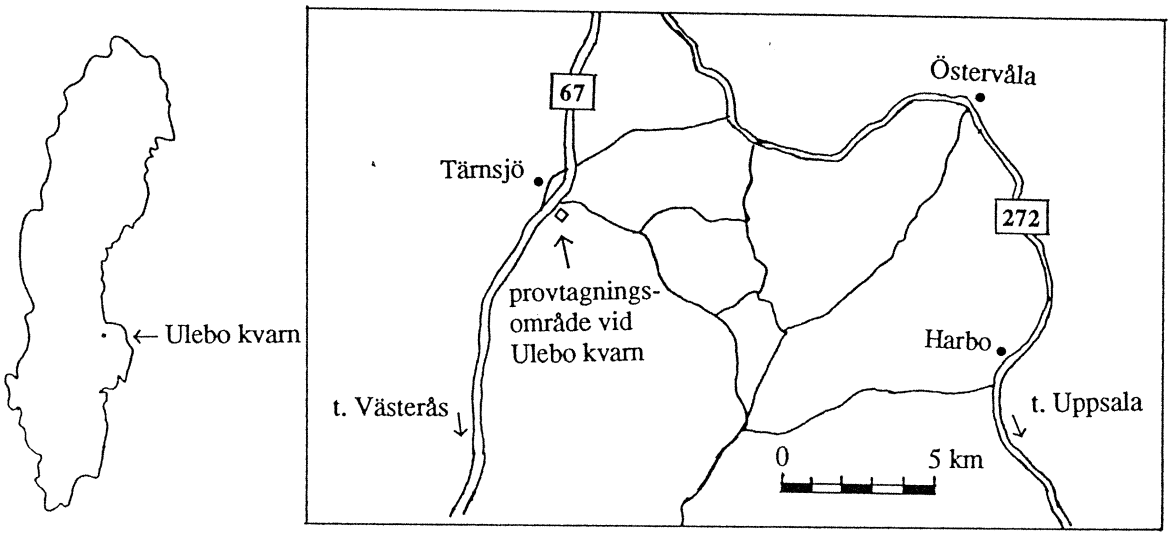
I en skogssluttning där grundvattennivån successivt närmar sig markytan från sluttningens övre del mot dess nedre del kan man förvänta sig skillnader i grundvattnets påverkan på humusskiktet. Humusens kemiska egenskaper bör variera i sammansättningen av de organiskt bundna ämnena och i sammansättningen av de utbytbara jonerna. Genom att analysera den organiska horisonten med avseende på olika kemiska variabler bör man kunna se en relation mellan de kemiska variationerna och grundvattennivån. När man arbetar med många variabler kan det med univariat och bivariat statistisk analys vara svårt att utnyttja all den information som finns i insamlade data. Principalkomponentanalys, PCA, erbjuder däremot möjligheten att reducera stora datamängder till tolkningsbara figurer. PCA bygger på minstakvadrat-regressioner i N dimensioner och är ett sätt att statistiskt analysera och beskriva skillnader mellan objekt vid mätning av många variabler. De multivariata statistiska modellerna används inom kemometrin för korrelation, klassifikation och kalibrering (Wold m fl, 1984). Modellerna ger en hög förklaringsgrad men bygger inte på konkreta eller fysikaliska samband, d v s de samband man utnyttjar är statistiska men inte nödvändigtvis orsaksrelaterade (Box m fl, 1978). De har bl a använts för kemisk och botanisk klassificering av organiskt material, t ex torv (Hämäläinen, 1991).

Målsättningen med detta arbete var att studera hur grundvattenförhållandena påverkar de kemiska egenskaperna hos den fasta fasen i det organiska materialet i markens organiska horisont. Syftet var att skapa en multivariat klassificeringsmodell. Modellen skall utgöra en riktlinje för konstruktionen av en mer generell klassificeringsmodell som skall kunna användas för att med markkemiska analyser indikera graden av in- eller utströmningsförhållanden vid en provplats.

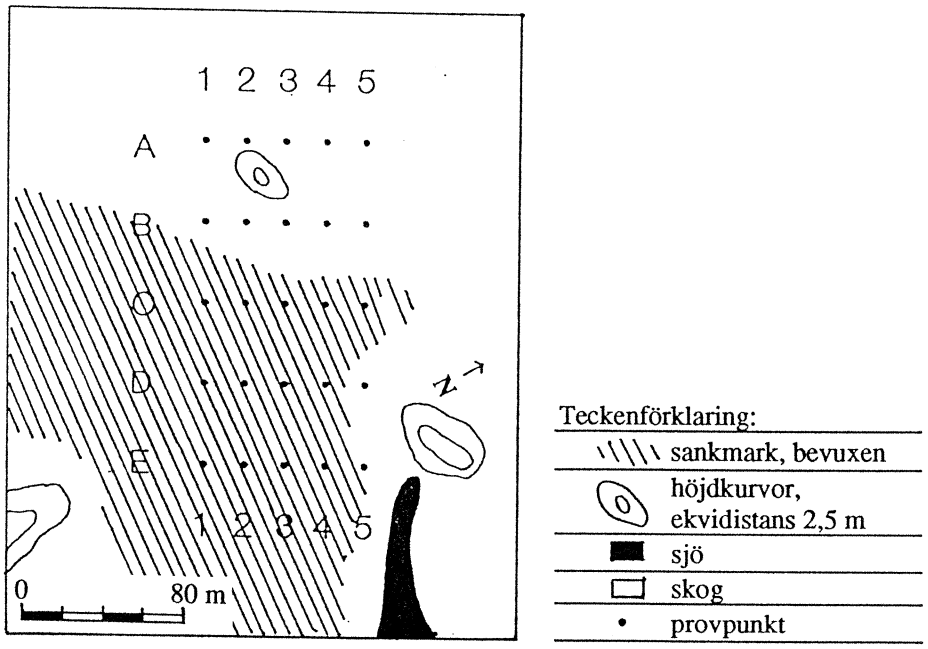
MATERIAL OCH METODER

Lokalbeskrivning

Skogssluttningen som har studerats är belägen vid Ulebo kvarn söder om Tärnsjö i nordvästra Uppland (figur 1a). Provtagning har skett i en 80 m x 160 m rektangel indelad i ett rutnät med 20 respektive 40 meter mellan provpunkterna. Totalt togs humusprov från 25 provpunkter (figur 1b).



Figur 1. a) Provtagningsområdets geografiska läge. Provtagningsområdets koordinater i rikets nät är: X=66692 och Y=15623.

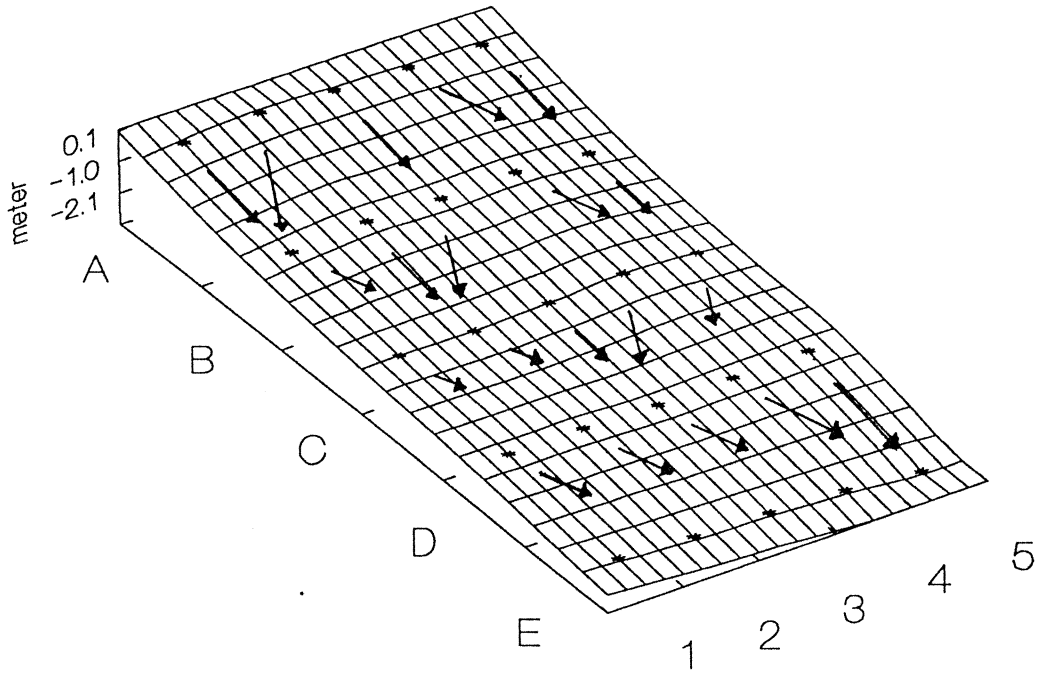


Figur 1 b) Provtagningsområdet.

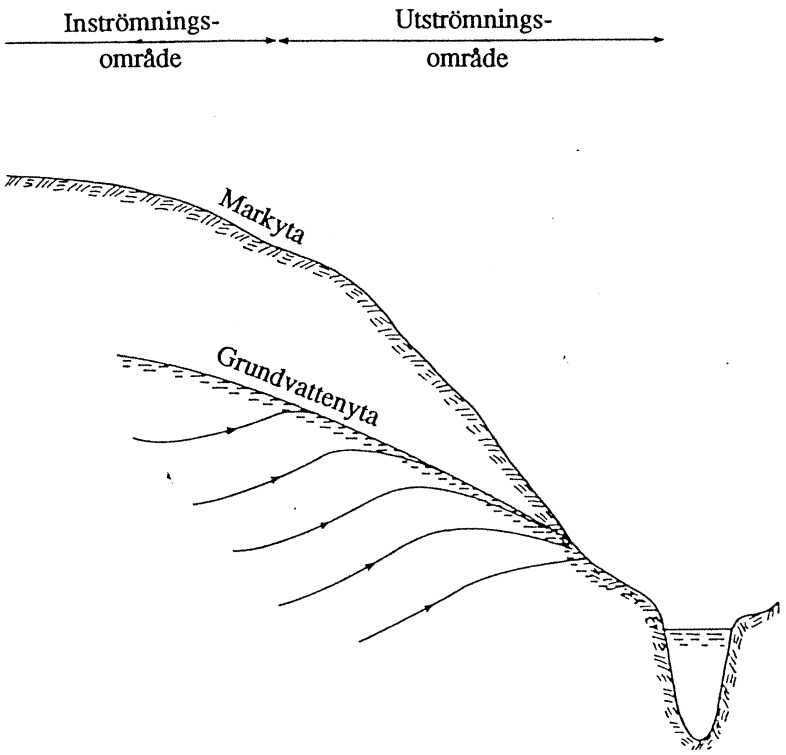
Sluttningen har en svag lutning mot öster (figur 2). Dess övre del utgörs av tallskog med bottenvegetation bestående av renlav och lingonris. Sluttningen övergår gradvis i mer fuktiga förhållanden. Större delen av sluttningen har myrlika förhållanden och är bevuxen med tätt stående små tallar med ett bottenskikt som domineras av vitmossa. Sluttningens mellersta del och dess norra sida är bevuxen med tall och gran med inslag av björk.

Det fanns ingen möjlighet att bestämma grundvattenförhållandena i sluttningen med totalpotentialmätningar, men utifrån topografi, vegetation och humuslagrets mäktighet drogs följande slutsatser: A- och B-koordinaterna representerar inströmningsområde medan D- och E-linjerna karaktäriseras av mer eller mindre mättade utströmningsförhållanden. C-koordinaterna ligger troligtvis också i ett utströmningsområde där det råder omättade förhållanden, d v s grundvattenytan ligger inte i markytans plan vid normalt grundvattenstånd (figur 3).

Provtagningsområdet är beläget på ett glacifluvialt sediment i anslutning till Enköpingsåsens östra kant. Modermaterialet utgörs av grovmo och mellansand. Jordmånen i den övre delen av provtagningsrektangeln, A- och B-koordinaterna, är en järnpodsol (sandy, mixed, Entic Haplocryod). I mitten av provtagningsområdet, C-koordinaterna, är jordmånen en humuspodsol (sandy, mixed, acid Spodic Cryaquent) och i nedre delen, D- och E-koordinaterna, är den en ren torv (Terric Borohemist). Jordmånsbeteckningarna inom parentes enligt Soil Survey Staff (1992).



Figur 2. Provtagningsområdets lutning. Pilarnas riktning anger lutningens huvudsakliga riktning mellan de olika provtagningspunkterna. Pilarnas längd visar höjdskillnaderna där 1 mm motsvarar 10 cm.



Figur 3. En schematisk bild över grundvattnets flödeslinjer i ett utströmningsområde. Där grundvattenytan ej ligger i markytans plan råder omättade utströmningsförhållanden (figur 3.12 i Eriksson (1985), använd med tillstånd från förlaget).

Provtagning

Provtagningen utfördes i A-, B-, C- och D-koordinaterna den 19 december 1994 och i E-koordinaterna den 10 februari 1995. Humusprover togs med hjälp av en humusborr. Där den organiska horisonten var mindre än 30 cm tjock provtogs hela humuslagret ner till mineraljorden. I vissa fall togs flera borrprov för att få tillräcklig provmängd. I sluttningens nedre del där humuslagret var mäktigare än 30 cm togs endast ett prov, bestående av humushorisontens översta 30 cm.

Den 20 maj 1995 avvägdes provpunkterna, d v s den inbördes lutningen mellan provpunkterna bestämdes (figur 2). Avvägningen utfördes med avvägningsinstrument och centimetergraderad latta. Den organiska horisontens mäktighet bestämdes i provpunkterna genom att sticka ned en stav i humuslagret till mineraljordens övre gräns.

Markkemiska analyser

Proverna siktades genom ett såll med 2 mm maskvidd och homogeniserades. Halva provet torkades vid 35-40°C, medan den andra hälften förvarades i kylrum med temperatur 1°C. De torkade proverna mortlades för att vara tillräckligt finfördelade för de kemiska analyserna.

Glödgningsförlust

Andelen organiskt material bestämdes genom mätning av glödgningsförlusten (*Gf*). 1-2 g lufttorrt prov torkades ytterligare i 105°C för att allt vatten skulle avlägsnas och vägdes därefter. Proverna glödgades sedan under tre timmar i 500°C och därefter vägdes de igen. Under glödgningen brändes allt organiskt material bort så andelen organiskt material kunde beräknas med formel 1 (Soil and Plant Analysis Council Inc., 1992). W_{tp} står för vikten av provet som torkats vid 105°C och W_{gp} betecknar vikten av det glödgade provet.

$$Gf(\%) = \frac{(W_{tp} - W_{gp})}{W_{tp}} 100 \qquad (1)$$

pH

För att bestämma pH skakades 6 g naturfuktigt prov i 30 ml avjoniserat vatten. Proverna fick stå under natten i rumstemperatur och skakades sedan igen. När finmaterialet sedimenterat bestämdes pH med en pH-meter (Radiometer PHM93) utrustad med en kombinationselektrod i glas.

Kol, kväve och svavel

Proverna finmaldes i kulkvarn. Därefter vägdes 2 mg lufttorrt prov in i tennkapslar som förslöts. Totalhalt C, N och S bestämdes med en elementaranalysator (LECO CHN 932). Med hjälp av glödgningsförlusten beräknades halterna av C, N, och S i det organiska materialet.

Den effektiva katjonbyteskapaciteten, CEC_{eff}

De utbytbara katjonerna består av både basiska (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}) och sura katjoner (Al^{3+}, H^{+}). Dessa binds till de negativt laddade humuspartiklarna. Humuspartiklarnas förmåga att elektrostatiskt binda katjoner kallas katjonbyteskapaciteten, CEC. Humuspartiklarnas negativa laddning och därmed också CEC varierar med pH. Det CEC som används i detta arbete är den effektiva katjonbyteskapaciteten, CEC_{eff}, som definieras som katjonbyteskapaciteten vid humusprovets naturliga pH. Vid bestämning av utbytbara katjoner extraheras proverna med ett salt, i detta fallet $BaCl_2$. Metoden bygger på principen att bariumjonerna (Ba^{2+}) byter ut andra utbytbara katjoner som hamnar i lösningen och kan analyseras.

Den utförda analysen bygger på en internationell standard (ISO, 1994), men är något modifierad. Modifieringen ger samma resultat som ursprungliga ISO-standarden (Andersson, 1995. pers. komm.). Till 2 g torrt jordprov tillsattes 50 ml 0,25 M $BaCl_2$. Suspensionen skakades i en timme, dekanterades av och filtrerades genom ett grovt pappersfilter (00M). Ytterligare 50 ml 0,25 M $BaCl_2$ tillsattes och extraktionsproceduren upprepades. Den filtrerade lösningen samlades upp i en 100 ml mätkolv och späddes upp till märket med extraktionslösningen. Mängden sura katjoner bestämdes med en titreringsmetod och baskatjonerna analyserades med atomabsorptionsspektrofotometri enligt följande:

A) Bestämning av utbytbar aciditet; H^+ och Al^{3+}.

Utbytbart Al^{3+} och H^+ bestämdes med inflektionspunktstitrering (Yuan, 1963). 25 ml av extraktet ovan titrerades med 0,01 M natriumhydroxid (NaOH) i N_2-atmosfär under omrörning. N_2-atmosfären behövs för att ingen koldioxid skall lösa sig i provet. Löst koldioxid kan övergå till kolsyra vilket skulle störa titreringen. Titreringen utfördes med en titreringsapparat som bestod av en kontrollenhet (TIM 900 Titration Manager), en automatisk 10 ml byrett, och en provkarusell som var försedd med en kombinationselektrod i glas och en omrörare. Ett program för inflektionspunktstitrering konstruerades som tillsatte NaOH långsammare i närheten av en inflektionspunkt och som automatiskt avbröt titreringen efter maximalt fyra inflektionspunkter eller vid pH 8 i provlösningen.

Al^{3+}-halten beräknades med formel 2 utifrån mängd förbrukad NaOH mellan första inflektionspunkten och inflektionspunkten närmast pH 7. V_1 står för volym NaOH, C är NaOH koncentrationen, pH_{BaCl2} är det pH som uppmättes i $BaCl_2$ extraktet före titreringen och 4,53 är jämviktskonstanten mellan Al^{3+} och $Al(OH)^{2+}$ (Raupach, 1963). Konstanten är omräknad för beräkning med koncentration istället för aktivitet. Aktivitetsfaktorer beräknades med Davies ekvation (Sposito, 1989). Halten av H^+ beräknades utifrån total mängd förbrukad NaOH med formel 3. V_{tot} står för total volym NaOH.

$$\left[Al^{n+}\right] = \frac{V_1 C}{25}\left(1{,}5 - \left[\frac{10^{-4{,}53}}{10^{-pH_{BaCl_2}}}\right]\right) \tag{2}$$

$$\left[H^+\right] = \frac{V_{tot} C}{25} - \left[Al^{n+}\right] \tag{3}$$

B) Bestämning av baskatjoner; Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ och Na^+.

Baskatjonerna Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ och Na^+ bestämdes med atomabsorptionsspektrofotometri. 50 ml av extraktet ovan surgjordes med 0,5 ml koncentrerad HCl och späddes tio gånger med 0,1 M HCl som innehöll 0,1% Li, 0,1% La. Vissa prover späddes ytterligare fem gånger med en spädningslösning som förutom ovanstående matris innehöll och 0,025 M $BaCl_2$. Proverna analyserades med atomabsorptionsspektrofotometer (AAS) med brännare och luftacetylen-flamma. Vid mätningen av Mg^{2+}-halterna användes även deuteriumlampa. Mätningarna kalibrerades mot en blandstandardserie med olika koncentrationer av Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ och Na^+ i provmatrisen.

CEC_{eff} beräknades enligt formel 4.

$$CEC_{eff} = \sum Al, H, Ca, Mg, K, Na \quad \left(mmol_c\, g^{-1}\right) \tag{4}$$

Därefter beräknades den proportionella andelen av varje katjon genom att dividera katjonhalten med CEC_{eff} och multiplicera med 100. CEC_{eff} angavs som antalet laddningar per mängd organiskt material ($mmol_c\ g^{-1}$).

Multivariat analys

Den multivariata analysen av datamaterialet baseras på principalkomponentanalys, (PCA). Man utgår från en tabell med data. Tabellens N antal rader är de studerade objekten och tabellens K^+ antal kolumner är de mätta variablerna (Wold m fl, 1987). I detta fall bestod objekten av mätpunkterna och variablerna av de olika analyserna som utförts.

Man definierar en klass genom att välja önskade objekt och variabler. I detta fall definierades hela tabellen som en klass. Variablerna i tabellen standardiseras för att de ska bli jämförbara med varandra. Standardiseringen innebär att variablerna viktas med inversen av standardavvikelsen vilket ger alla variabler variansen ett. Därefter centreras klassen, d v s medelvärdet för varje variabel beräknas och subtraheras från alla objekt i kolumnen (Wold m fl, 1985).

Den multivariata regressionen sker i en flerdimensionell rymd där varje variabel motsvarar en dimension. Med minstakvadratmetoden anpassas en rät linje till punkterna, en principalkomponent (PC), i den riktning som har den största variationen (figur 4). Ytterligare principalkomponenter anpassas till punkterna för att förklara de variationer som inte förklaras av den första principalkomponenten. Principalkomponenterna är ortogonala (Wold m fl, 1987).

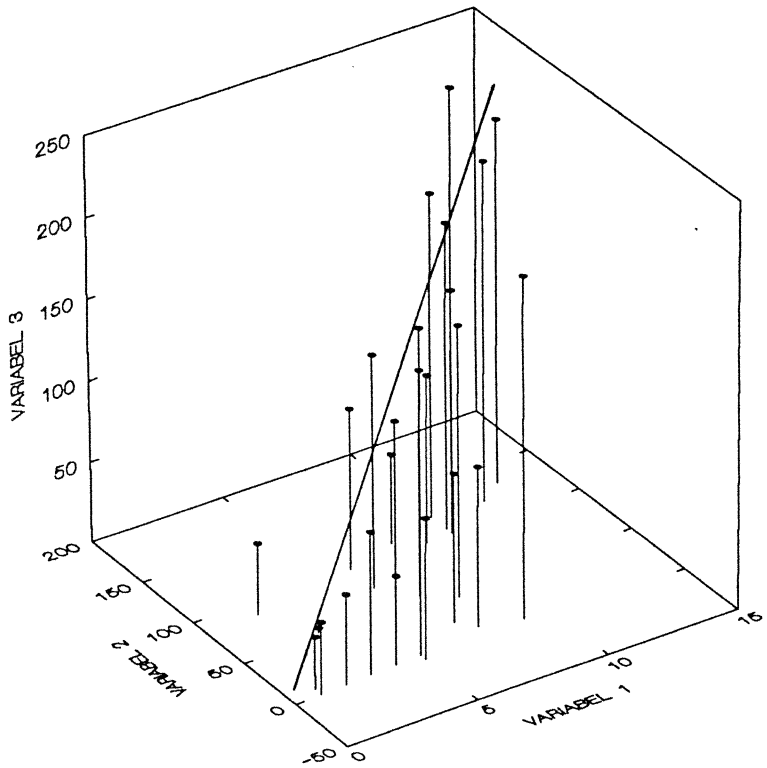
Matematiskt beskrivs detta som att den standardiserade och centrerade tabellen, datamatrisen **A,** delas upp enligt formel 5 (Wold m fl, 1987). p^T beskriver principalkomponentens lutning, d v s cosinus för vinkeln mellan principalkomponenten och den ursprungliga variabelaxeln. Avståndet mellan objektens projektion på principalkomponenten och origo betecknas *t*. *t* och p^T kallas även för "scores" respektive "loadings" (figur 5) (Hämäläinen, 1991). $\mathbf{E}_1$ är en residualmatris som innehåller den ursprungliga matrisens kvarvarande information d v s objektens avstånd från principalkomponenten. Utifrån $\mathbf{E}_1$ beräknas andra principalkomponenten enligt formel 6 (Wold m fl, 1987).

$$\mathbf{A} = t_1 p_1^T + \mathbf{E}_1 \tag{5}$$

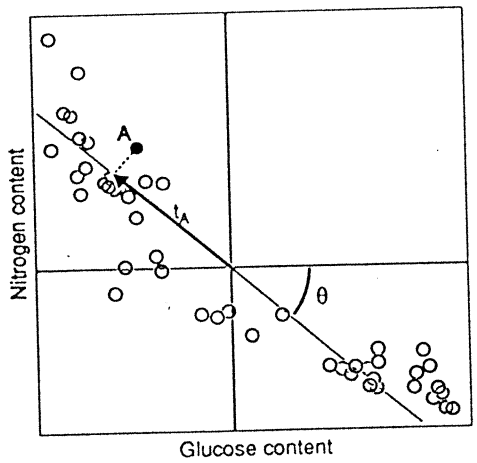
$$\mathbf{E}_1 = t_2 p_2^T + \mathbf{E}_2 \tag{6}$$

Två principalkomponenter bildar ett plan. På detta plan projiceras objekten, "scores", och variablerna, "loadings", och man får en bild som visar tabellens information på ett mer överskådligt sätt. Bilden visar förhållanden mellan olika objekt och ger också en god uppfattning om korrelationer mellan olika variabler (Wold m fl, 1987).

Matrisen som användes till den multivariata analysen var en sammanställning av de kemiska analyserna som utförts och innehöll pH både uppmätt i vattenlösning och i $BaCl_2$-extrakt, andel C, S och N av organiskt material, de olika katjonhalternas andel av CEC_{eff}, CEC_{eff} och andel organiskt material i proven. Den analyserade matrisen innehöll 25 objekt och 13 variabler. Principalkomponentanalysen utfördes med dataprogrammet SIRIUS på en vanlig persondator. SIRIUS är ett program som är ämnat för multivariat kalibrering och klassificering (Karstang och Kvalheim, 1991).



Figur 4. Figuren visar en uppritning i en tredimensionell rymd där en rät linje, en principalkomponent, anpassas till punkterna. (figuren är omritad efter en ide' av Wold, 1987).

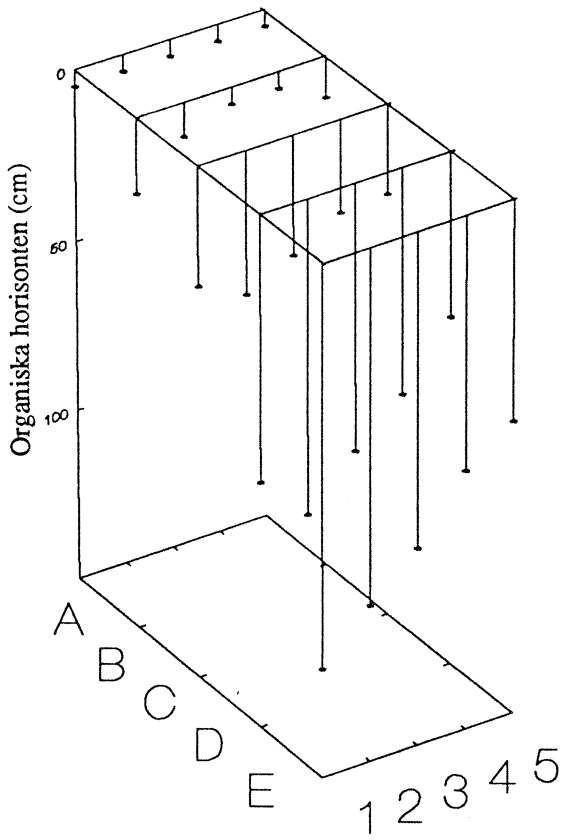


Figur 5. En principalkomponent har anpassats med minstakvadratmetoden till punkterna i figuren. Avståndet mellan origo och A-objektets rätvinkliga projektion på principalkomponenten ger "score"-värdet, t_A. Cosinus för vinkeln θ mellan principalkomponenten och den ursprungliga variabelaxeln är "loadings" för variabeln "Glucose content" (figur 4 i Hämäläinen (1991), använd med tillstånd från författaren).

RESULTAT

Topografi och den organiska horisontens mäktighet

Sluttningens lutning är 2 % (figur 2). Mellan högsta punkten A2 och lägsta punkten E5 är höjdskillnaden 3,2 m. Eftersom lutningen är svag visar pilarna i figur 2 små höjdskillnader i den lokala topografin. Dessa skillnader bör inte övertolkas. Den huvudsakliga lutningen är i provtagningsområdets längdriktning. Den organiska horisontens mäktighet ökar från provtagningslinje A till E, (figur 6). Högst upp i sluttningen i linjerna A och B är den organiska horisonten grund. Den organiska horisontens mäktighet ökar successivt i C- och D-koordinaterna. Längst ned i provtagningsområdet, i E-linjen, är den organiska horisonten som mäktigast. I vissa provpunkter kan man se ett förhållande mellan den lokala topografin och den organiska horisontens mäktighet. B1 ligger något lägre än de övriga B-koordinaterna och har en mäktigare organisk horisont än de andra punkterna i B-linjen. C4 ligger lite högre än de andra C-koordinaterna och har tillsammans med C5 grundare organisk horisont än de andra C-koordinaterna. Däremot råder det omvända förhållandet i E-linjen. Där ökar den organiska horisontens mäktighet från E5 till E1 medan avvägningen visar en lutning från E1 mot E5.



Figur 6. Den organiska horisontens mäktighet i provområdets provtagningspunkter.

Markkemiska analyser

Tabell 1a-c innehåller medelvärden och standardavvikelser för de olika kemiska variablerna i varje provlinje. I tabell 1a kan man se att pH stiger längre ned i sluttningen, vilket också gäller för S- och N-halterna (tabell 1c). S-halten mer än fördubblas mellan provlinjerna A och E, medan N-halten ökar med ungefär en tredjedel. C-halten är däremot relativt konstant utefter hela sluttningen och utgör lite mer än hälften av det organiska materialet.

Al^{3+} och H^+ som tillsammans utgör den utbytbara aciditeten är tillsammans med Ca^{2+} de utbytbara joner som bidrar mest till CEC_{eff} (tabell 1b och c). Enligt standardavvikelsen i tabell 1c varierar H^+-halterna mycket inom provlinjerna men generellt är H^+-halten högst i linjerna A och B. Al^{3+}-halten är högst i linje C men även för Al^{3+}-halterna är variationerna inom linjerna avsevärda.

Av baskatjonerna bidrar Ca^{2+} mest till CEC_{eff} och i motsatts till Al^{3+} är Ca^{2+}-halten lägst i C-linjen (tabell 1b). Ca^{2+}-halternas variationer inom linjerna är höga. Halterna av Na^+ är låga, till och med under detektionsgränsen i provlinje B (tabell 1b). Ser man till den relativa Na^+-halten ökar den mer än fyra gånger mellan provlinjerna A och E. Det omvända gäller för K^+ som har dubbelt så höga halter i A jämfört med E (tabell 1b).

Tabell 1a-c. De olika kemiska variablernas medelvärden och standardavvikelser i provlinjerna A, B, C, D och E. Medelvärdena och standardavvikelserna är beräknade utifrån de fem provtagningspunkterna i varje provlinje.

Tabell 1a

Prov-linje	pH		pH i $BaCl_2$extrakt		Glödgnings-förlust % org mtrl		CEC_{eff} $mmol_c\ g^{-1}$	
	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav
A	3,99	0,119	3,12	0,061	81,7	2,16	0,355	0,0246
B	3,93	0,162	3,21	0,111	61,6	8,89	0,400	0,0532
C	4,00	0,286	3,40	0,294	78,7	4,90	0,445	0,1281
D	4,24	0,263	3,44	0,441	88,3	12,43	0,340	0,0874
E	4,34	0,175	3,36	0,205	91,6	4,82	0,379	0,0990

Tabell 1b

Prov-linje	Na^+ % av CEC_{eff}		K^+ % av CEC_{eff}		Ca^{2+} % av CEC_{eff}		Mg^{2+} % av CEC_{eff}	
	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav
A	0,140	0,113	4,07	1,19	42,0	5,87	6,41	1,14
B	0,010*	0,000	4,50	1,38	36,2	8,28	5,53	0,83
C	0,152	0,066	1,80	0,90	21,0	7,13	4,45	1,89
D	0,350	0,135	2,15	0,65	36,1	18,38	7,25	2,99
E	0,601	0,143	1,99	0,54	50,5	17,01	8,14	1,20

* värde under detektionsgränsen

Tabell 1c

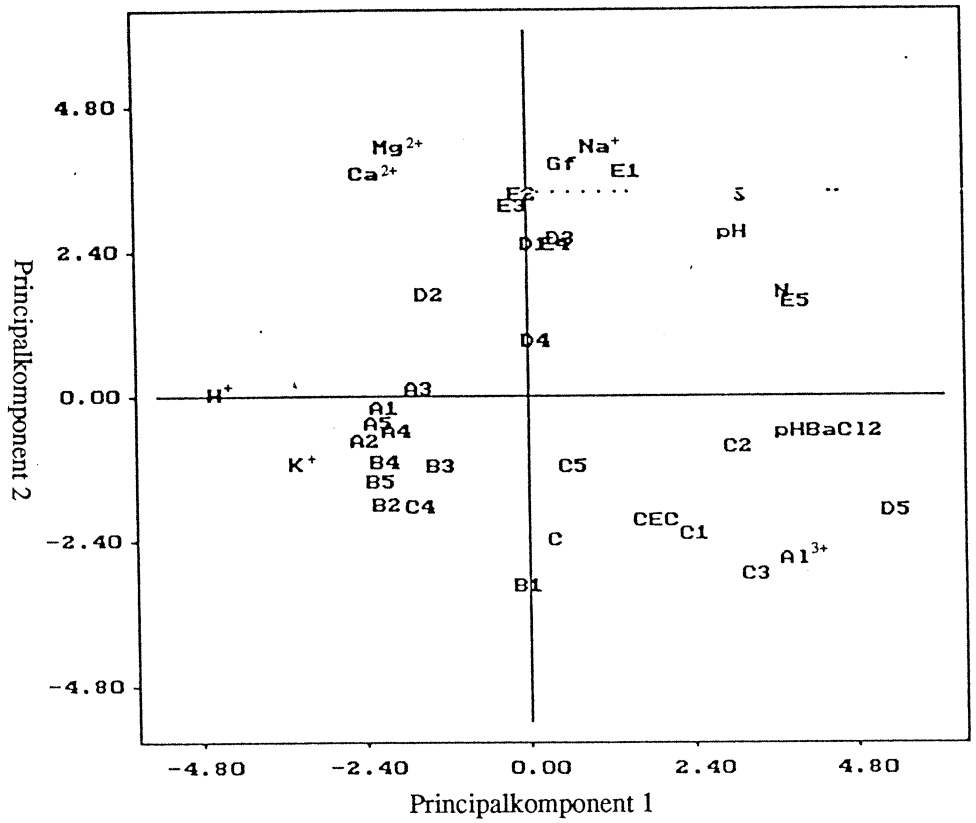
Prov-linje	H^+ % av CEC_{eff}		Al^{3+} % av CEC_{eff}		C % av org mtrl		S % av org mtrl		N % av org mtrl	
	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav	medel	stdav
A	26,6	5,03	20,7	1,7	53,6	0,84	0,127	0,0047	1,49	0,058
B	23,5	5,04	30,3	11,3	53,4	3,58	0,137	0,0163	1,56	0,157
C	8,7	10,81	63,9	25,0	56,3	1,91	0,165	0,0253	1,75	0,257
D	15,2	8,11	38,9	28,7	52,9	1,37	0,210	0,0275	1,88	0,189
E	13,0	8,18	25,8	21,2	52,0	1,46	0,264	0,0510	1,97	0,284

Principalkomponentanalys

I figur 7 är "scores" och "loadings" uppritade i samma diagram (en s k biplot). A-objekten ligger väl samlade i anslutning till PC1, likaså gör B-objekten. B1 avviker från de övriga B-objekten vilket tyder på att B1:s kemiska egenskaper är ett mellanting mellan B- och C-objektens kemiska egenskaper. I fjärde kvadranten finns större delen av C-objekten. C4 är avvikande vilket visar att de kemiska egenskaperna hos C4 liknar B-objektens kemiska egenskaper. I första och andra kvadranten återfinns D- och E-objekten. De har grupperat sig i närheten av PC2. De kemiska egenskaperna hos de avvikande objekten D4, D5 och E5 är ett mellanting mellan C-objekten och D-, E-objektens egenskaper. Objektens gruppering i biplotten visar att den kemiska variationen innehåller information som kan hänföras till provtagningspunkternas läge i provtagningsområdet.

I figur 7 ser man dessutom hur de kemiska variablerna förhåller sig till principalkomponenterna och vilka variabler som samvarierar med varandra. Variabler som ligger nära varandra är i hög grad proportionella mot varandra medan variabler som ligger diagonalt motsatta är omvänt proportionella. Figur 7 visar också hur variablerna och objekten förhåller sig till varandra. Eftersom A- och B-objekten har grupperat sig intill varandra tyder det på en liknande kemisk sammansättning där K^+ och H^+ förhåller sig till principalkomponenterna på ungefär samma sätt som A- och B-objekten. Detta visar att K^+ och H^+ har sina högsta halter i provtagnings-koordinaterna A och B. C-objekten och Al^{3+} förhåller sig till PC1 och PC2 på liknande sätt, vilket indikerar att Al^{3+}-halterna är höga i C-linjen. Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, Gf, S, pH och N är på samma sätt som D- och E-objekten placerade i första och andra kvadranten. Detta visar att dessa variabler har sina högsta värden i provtagningslinjerna D och E.

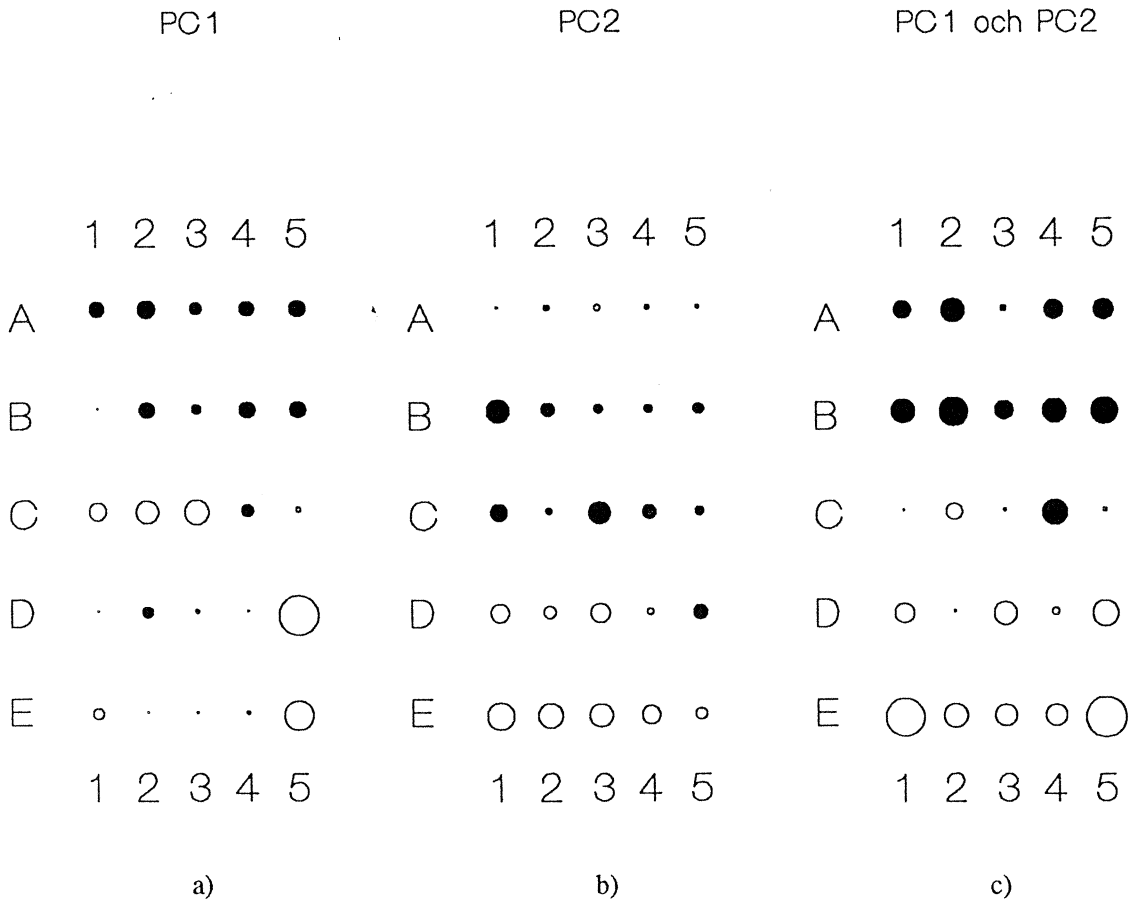
Placeringen av Ca^{2+} och Mg^{2+} i biplotten tyder på att de samvarierar med varandra och är omvänt proportionella mot Al^{3+}, vilket visar att Ca^{2+}- och Mg^{2+}-halterna är låga i provlinje C. pH, S och N samvarierar medan de är näst intill omvänt proportionella mot H^+ och K^+. Mellan Na^+ och Gf råder också en samvariation och de är omvänt proportionella mot C, d v s när andelen organiskt material i proverna är hög är de relativa C-halten i det organiska materialet något lägre.



Figur 7. En biplot som visar hur objekten och variablerna förhåller sig till varandra. Variablerna är pH, pHBaCl2 (pH i $BaCl_2$extrakt), Gf (andel org. material), CEC_{eff}, Na^+ (natriumjonernas andel av CEC_{eff}), K^+ (kaliumjonernas andel av CEC_{eff}), Ca^{2+} (kalciumjonernas andel av CEC_{eff}), Mg^{2+} (magnesiumjonernas andel av CEC_{eff}), H^+ (vätejonernas andel av CEC_{eff}), Al^{3+} (aluminiumjonernas andel av CEC_{eff}), C (andel kol i org. material), S (andel svavel i org. material) och N (andel kväve i org. material). Objekten utgörs av mätpunkterna A1-5, B1-5, C1-5, D1-5 och E1-5.

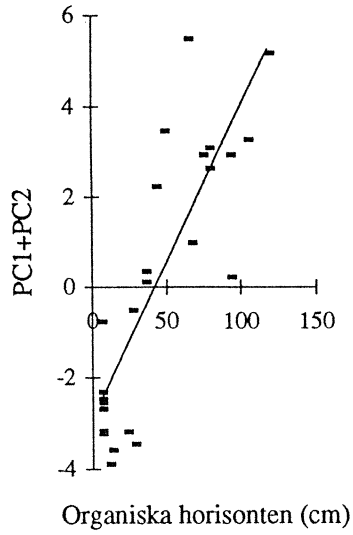
Objektens gruppering efter fuktighetsförhållanden syns tydligt i figur 8a-c. I provpunkter med torra förhållanden, A- och B-koordinaterna, blir "scores" för PC1 generellt negativa, medan "scores" för provpunkter i det omättade utströmningsområdet, C-koordinaterna, blir positiva med några undantag. PC2 ger negativa värden för det omättade utströmningsområdet och positiva i det mättade utströmningsområdet. PC1 beskriver främst skillnaden mellan inströmningsområde och omättat utströmningsområde medan PC2 främst beskriver skillnaden mellan mättat och omättat utströmningsområde.

I figur 8c visar cirklarna objektens summerade "score" för båda principalkomponenterna. De fyllda cirklarna representerar de torra förhållandena i sluttingens övre del och de ofyllda cirklarna representerar de mer fuktiga förhållandena i sluttningens nedre del. I provlinje C har de positiva och negativa "score"-värdena i stort sett tagit ut varandra. Detta visar att C-objektens egenskaper skiljer sig från både A- och E-objektens egenskaper.



Figur 8. Objektens "score"-värde i förhållande till deras placering i provtagningsområdet. Cirklarna för figur a och b är proportionella mot objektens "score"-värde, d v s objektens projektion på principalkomponenten. För figur c är cirklarna proportionella mot objektens summerade "score"-värden för båda principalkomponenterna. Fylld cirkel innebär negativt "score"-värde och ofylld cirkel innebär positivt "score"-värde. a) Principalkomponent 1. b) Principalkomponent 2. c) Objektens summerade "score"-värde för principalkomponent 1 och 2.

Vid en jämförelse mellan den organiska horisontens mäktighet och objektens summerade "scores" för båda principalkomponenterna visar de summerade "score"-värdena en god överensstämmelse med den organiska horisontens mäktighet (figur 9). När den organiska horisonten i en provpunkt är mäktig har den ett högt och positivt summerat "score". På motsvarande sätt om den organiska horisonten i en provpunkt är grund är punktens summerade "score" negativ.



Figur 9. En jämförelse mellan den organiska horisontens mäktighet och objektens summerade "score"-värde för PC1 och PC2. Korrelationskoefficienten, r=0,84.

DISKUSSION

Att pH är lågt i sluttningens övre del beror på att förnan från tallskogen är sur. Att pH stiger längre ned i sluttningen har främst två orsaker: Den första är att det utströmmande grundvattnet har högre alkalinitet p g a vittring av mineral, t ex plagioklas. Vittringen sker både i mark- och i grundvatten vilket frigör katjoner och höjer pH (Allard, 1984). Den andra orsaken är att det råder reducerande förhållanden i utströmningsområdet vilket leder till högre pH-värden (Sposito, 1989).

De höga Al^{3+} halterna i provlinje C visar att ytligt eller lokalt grundvatten strömmar ut i C-koordinaterna. Norrström (1995) drar slutsatsen att "hög Al^{3+}-halt indikerar en inverkan av ytligt eller lokalt grundvatten". Eftersom den främsta naturliga Al^{3+}-källan är vittring från mineral (Duchaufour, 1982) och eftersom Al^{3+} inte tillhör de essentiella växtnäringsämnena (Salisbury och Ross, 1985) finns Al^{3+} inte naturligt i den organiska horisonten. Surt vatten som perkolerar ned genom marken löser ut Al^{3+} ur mineraljorden (Mulder, 1991). Om grundvattnet har lång uppehållstid och pH stiger fastläggs Al^{3+} i marken (Norrström, 1995); därav de lägre halterna i provtagningslinjerna D och E.

D- och E-linjerna har däremot höga halter av baskatjonerna Na^{+}, Ca^{2+} och Mg^{2+}. Detta beror på att Na^{+}, Ca^{2+} och Mg^{2+} vittrar från olika mineral både i mark- och i grundvatten. Norrström (1995) hävdar att "höga halter av baskatjoner indikerar att marken förses med ett djupare basrikt grundvatten". Ett djupare grundvatten har längre retentionstid, vilket är en viktig parameter för vittringen av Na^{+}, Ca^{2+} och Mg^{2+} eftersom vittringshastigheten är låg (Allard, 1984). Att djupt grundvatten strömmar ut i D- och E-koordinaterna visas av Na^{+}-haltens ökning mellan A och E. Na^{+} tillhör inte de essentiella växtnäringsämnena (Salisbury och Ross, 1985), vilket gör att Na^{+}-omsättningen i biocirkulationen är låg. Detta förklarar delvis de låga

Na^+-halterna i det organiska materialet. Na^+-halten i sluttningens nedre del är en vittrings-produkt troligtvis från albit eller Na-rik plagioklas (Huang, 1977), som kommer upp med djupt grundvatten. Provtagningslinjerna A och B har också relativt höga halter av Ca^{2+} och Mg^{2+}, vilket kan bero på att både Ca^{2+} och Mg^{2+} är viktiga växtnäringsämnen (Salisbury och Ross, 1985). Biocirkulationen i sluttningens övre del påverkar troligen halterna av Ca^{2+} och Mg^{2+}. Att Ca^{2+}- och Mg^{2+}-halterna är betydligt lägre i C-koordinaterna än i de andra koordinaterna beror på att Al^{3+} har högre laddning än Ca^{2+} och Mg^{2+} och därmed har större förmåga att tränga undan andra joner (Sposito, 1989).

K^+ har tvärtemot Na^+ sina högsta halter i linjerna A och B. K^+ är ett viktigt växtnäringsämne (Salisbury och Ross, 1985) och eftersom biocirkulationen kan förväntas vara högre i sluttningens övre del än i den nedre ger det högre K^+-halter i linjerna A och B.

Vid en jämförelse mellan den organiska horisontens mäktighet i provområdet och "score"-värdena enligt den multivariata analysen visar de en god överensstämmelse med varandra. Den organiska horisontens mäktighet på den aktuella provtagningslokalen är en indikation på graden av in- respektive utströmningsförhållanden. Ett mäktigt humuslager visar att provpunkten åtminstone periodvis är vattenmättad, vilket medför reducerande förhållanden som gör att nedbrytningen av förna hämmas och att det organiska materialet ackumuleras (Clymo, 1983). Analogt indikerar ett tunt humuslager att syretillgången för nedbrytning av förna är god och att det i allmänhet råder inströmningsförhållanden där. Den organiska horisontens ökande mäktighet mellan A och E tyder på att det råder inströmningsförhållanden i sluttningens övre del och utströmningsförhållanden i sluttningens nedre del.

Objektens gruppering efter grundvattenförhållanden, vilket principalkomponentanalysen visar, är analog med den organiska horisontens mäktighet. A- och B-objektens gruppering och förhållande till H^+ och K^+ indikerar att det råder inströmningsförhållanden. På samma sätt tyder E- och D-objektens gruppering och förhållande till de utbytbara katjonerna Na^+, Ca^{2+} och Mg^{2+} på utströmningsförhållanden. C-objekten har egenskaper som ligger mellan A- och B-objektens. Den höga Al^{3+}-halten i C visar att det råder omättade utströmningsförhållanden, humuslagret blir vattenmättat under högvattenföring då ytligt grundvatten strömmar ut och för med sig Al^{3+}. C4:s avvikelse från de andra C-koordinaterna visar på att grundvatten-förhållandena i provlinje C är varierande. I B1 som skiljer sig från de andra B-koordinaterna både i principalkomponentanalysen och i humuslagrets mäktighet råder det fuktigare förhållanden än i de övriga B-koordinaterna. B1 ligger också något lägre än de andra B-koordinaterna, men man ska vara försiktig med att dra slutsatser endast utifrån de lokala höjdvariationerna eftersom sluttningens lutning är relativt svag och höjdskillnaderna är små. Detta syns i provtagningslinje E där avvägningen visar en lutning från E1 mot E5 medan humushorisonten ökar i mäktighet från E5 mot E1. I principalkomponentanalysen har E5 egenskaper som tyder på mindre fuktiga förhållanden än i de övriga E-koordinaterna. Provtagningsområdets ena sida, där C4, D5 och E5 ligger, verkar enligt principalkomponent-analysen och humushorisontens mäktighet ha torrare förhållanden än sidan med B1, D1 och E1. Troligen råder det omättade utströmningsförhållanden i D5 och E5 på liknande sätt som i provtagningslinje C.

Resultaten från principalkomponentanalysen tyder på att grundvattenförhållandena har stor betydelse för hur den organiska horisontens kemi varierar. Undersökningen visar att det är möjligt att klassificera ett områdes grundvattenförhållanden efter den organiska horisontens kemiska egenskaper. Principalkomponentanalysen indikerar att:

1) Inströmningsområdet karaktäriseras av lågt pH, låga Na^+-halter och relativt höga K^+-halter.

2) Det omättade utströmningsområdet visar höga Al^{3+}-halter som orsakas av att ytligt grundvatten med kort uppehållstid strömmar upp i den organiska horisonten främst vid högvattenföringar.

3) I ett utströmningsområde där det råder näst intill mättade förhållanden kommer djupt grundvatten upp vilket ger höga Na^{+}-, Ca^{2+}- och Mg^{2+}-halter. Dessa vittringsprodukter i kombination med reducerande förhållanden som ger högre pH-värden samt högre andel av S och N i det organiska materialet karaktäriserar de kemiska egenskaperna i utströmningsområdet.

Denna multivariata klassificeringsmodell, d v s biplotten som erhölls vid principalkomponentanalysen, gäller endast för skogssluttningen vid Ulebo kvarn och kan ses som en riktlinje för hur en mer generell klassificeringsmodell för grundvattenförhållanden i skogsmark kan konstrueras.

För en generell klassificeringsmodell, som skall kunna användas för ståndortskarteringens provytor, krävs det att man gör en multivariat klassificeringsmodell baserad på ett urval av ståndortskarteringens provytor. Klassificeringsmodellen kan sedan jämföras med direkta observationer vid provplatserna och de topografiska och botaniska karteringar som utförs vid ståndortskarteringen. Den multivariata klassificeringsmodellen bör skapas ur hälften av de utvalda provytorna medan den andra hälften kan användas för validering av klassifikationsmodellen. Modellen kan sedan användas för att klassificera graden av in- och utströmningsförhållanden på alla ståndortskarteringens provytor.

En generell multivariat klassificeringsmodell för bestämning av grundvattenförhållanden i skogsmark kan vara ett lämpligt alternativ till redan existerande metoder. Fördelen med den multivariata klassificeringsmodellen i jämförelse med totalpotentialmätningar är att den förra metoden behöver inte användas på plats och den behöver inte utföras i tidsserier. Vidare kan den tillämpas på redan existerande markkemiska analyser; t ex ståndortskarteringens material. En fördel med den här beskrivna multivariata klassificeringsmodellen är att den, till skillnad från topografisk eller botanisk klassificering, baserar sig på variabler som direkt påverkas av grundvattnets rörelseriktning. Till skillnad från de botaniska studierna är klassificeringsmodellen inte heller säsongsbunden.

SLUTSATSER

Denna undersökning tyder på att grundvattenförhållandena i en barrskogssluttning har en stor betydelse för de kemiska egenskaperna hos den fasta fasen i det organiska materialet i markens humus horisont. Den information man får utifrån markkemiska analyser gör det möjligt att kemiskt klassificera graden av in- respektive utströmningsförhållanden. Den multivariata klassificeringsmodell som skapades i denna undersökning genom principalkomponentanalys ger en riktlinje för hur en generell klassificeringsmodell för indikationer av grundvattenförhållanden kan konstrueras.

TACKORD

Under examensarbetets gång har jag fått hjälp och stöd från många personer. Jag vill rikta ett särskilt tack till min handledare Erik Karltun vid Institutionen för markvetenskap, avdelningen för marklära, SLU Uppsala. Eriks stora kunnande och engagemang har varit en ovärderlig hjälp för mig. Jag vill även tacka alla andra på avdelningen för marklära som har gjort det möjligt för mig att genomföra mitt examensarbete och speciellt vill jag tacka Arne Andersson, Ingvar Nilsson, Kenth Andersson, Gunilla Hallberg, Gunilla Lundberg och Christina Öhren. Jag vill tacka examinator Sven Halldin för den handledning han har gett till utformningen av uppsatsen. Jag vill rikta ett tack till Fil. Dr. Markku Hämäläinen för att jag fick använda figur 4 i hans doktorsavhandling "Principal variations in the chemical composition of peat" och förlaget Chapman and Hall Ltd i London för att de gav mig tillåtelsen att använda figur 3.12 i "Principles and applications of hydrochemistry" av Erik Eriksson. Till sist vill jag tacka min fältassistent tillika pojkvän Tobias.

LITTERATURFÖRTECKNING

Andersson, A., 1995. Institutionen för markvetenskap, avdelningen för marklära, SLU, Uppsala.

Allard, B., 1984. Kemiska processers interaktioner med genomströmmande vatten inklusive vittringsprocesser-exempel från djupa grundvatten. International Hydrological Programme. Sweden. Naturvetenskapliga forskningsrådet, Rapport No. 58, sid 69-80.

Box, G. E. P., Hunter, W. G. & Hunter, J. S., 1978. Statistics for experimenters. John Wiley and Sons, New York, sid 291-449.

Clymo, R. S., 1983. Peat. I: Gore, A. J. P. (red), Ecosystems of the world 4A, Mires: Swamp, bog, fen and moor. General studies. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. Kap 4, sid 159-224.

Duchaufour, P., 1982. Pedology. George Allen & Unwin, London. 448 s.

Eriksson, E., 1985. Principles and applications of hydrochemistry. Chapman and Hall, London, New York. 187 s.

Grip, H. & Rodhe, A., 1988. Vattnets väg från regn till bäck. Hallgren & Fallgren Studieförlag AB. 156 s.

Huang, P. M., 1977. Feldspar, olivines, pyroxenes, and amphiboles. I: Dixon, J. B. & Weed, S. B. (red), Minerals in soil environments. Soil Science Society of America. sid 553-602.

Hämäläinen, M., 1991. Principal variations in the chemical composition of peat. Doktorsavhandling, Institutionen för Kemi, SLU, Uppsala. 45 s.

ISO, 1994. Soil quality. Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution. ISO 11260.

Karstang, T. V. & Kvalheim, O. M., 1991. SIRIUS- a multivariat analysis program for calibration and classification. Pattern Recognition Systems A/S, Bergen, Norway. Version 2.3.

Lundmark, J. E.,1986 Skogsmarkens ekologi - ståndortsanpassat skogsbruk del 1- grunder. Skogsstyrelsen. 158 s.

Marion, G. M., Hendricks, D. M., Dutt, G. R. & Fuller, W. H., 1976. Aluminum and silica solubility in soils. Soil Science, Vol. 121. No. 2. sid 76-85.

Mulder, J., Pijpers, M. & Christophersen, N., 1991. Water flow paths and the spatial distribution of soils and exchangeable cations in an acid rain-impacted and a pristine catchment in Norway. Water Resources Research, Vol. 27, No. 11, sid 2919-2928.

Nihlgård, B., 1984. Torr- och våtdepositionens hydrokemiska samspel med vegetationen- en karaktäristik av de senaste årens forskning inom området. International Hydrological Programme. Sweden. Naturvetenskapliga forskningsrådet, Rapport No. 58, sid 55-68.

Norrström, A. C., 1995. Chemistry at groundwater/surface water interfaces. Doktorsavhandling, Institutionen för anläggning och miljö, avdelningen för mark- och vattenresurser, KTH, Stockholm. 31 s.

Nyberg, L., 1995. Soil-and groundwater distribution, flowpaths, and transit times in a small till catchment. Doktorsavhandling, Institutionen för geovetenskap, avdelning för hydrologi, Uppsala Universitet. 35 s.

Ranneby, B., Cruse, T. Hägglund, B. Jonasson, H. & Swärd, J. 1987. Designing a new national forest survey for Sweden. Studia Forestalia Suecica, No. 177. Skogsvetenskapliga fakulteten, SLU, Uppsala. 29 s.

Raupach, M., 1963. Solubility of aluminium compounds expected in soils. Australian Journal of Soil Research, Vol. 1, No. 1, sid 36-45.

Salisbury, F. B. & Ross, C. W. 1985. Plant physiology. Tredje upplagan. Wadsworth Publishing Company, Belmont, California. 540 s.

Soil and Plant Analysis Council, inc., 1992. Reference methods for soil analysis. Council of Soil Testing and Plant Analysis, Georgia University Station. 202 s.

Soil Survey Staff, 1992. Keys to Soil Taxonomy, 5th edition. SMSS technical monograph No. 19. Blacksburg, Virginia: Pocahontas Press, Inc. 556 s.

Sposito, G., 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press. 277 s.

Wold, S., Albano, C., Dunn III, W. J., Edlund, U., Esbensen, K., Geladi, P., Hellberg, S., Johansson, E., Lindberg, W. & Sjöström, M., 1984. Multivariat data analysis in chemistry. I: Kowalski, B. R. (red), Chemometrics - mathematics and statistics in chemistry. D. Reidel Publishing Company, Dodrecht, Holland. 79 s.

Wold, S., Albano, C., Dunn III, W. J., Esbensen, K., Geladi, P., Hellberg, S., Johansson, E., Lindberg, W., Sjöström, M., Skagerberg, B., Wikström, C. & Öhman, J., 1985. Multivariat data analysis: Converting chemical data tables to plots. VIIth International Conference on Computers in Chemical Research and Education, Garmisch-Partenkirchen, Federal Republic of Germany. 34 s.

Wold, S., Esbensen, K. & Geladi, P., 1987. Principal component analysis. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol 2, sid 37-52.

Yuan, T. L., 1963. Some relationships among hydrogen, aluminum, and pH in solution and soil systems. Soil Science, Vol 95, sid 155-163.