

KALKEN I NATURENS PROCESSER

Næringsfattige søer og damme i kalkrige miljøer rummer kransnålgaller og vandplanter med tykke kalkbelægninger. Det signalerer, hvor tæt arternes tilstedeværelse og livsprocesser samt stofcirkulationen er knyttet til kalk.

Kransnålgaller danner tætte bestande i kalkrige damme og søer med klart vand. Foto: Emil Kristensen.

Forfatterne



Kaj Sand-Jensen er professor ved Biologisk Institut, Københavns Universitet.
ksandjensen@bio.ku.dk



Jonas Stage Sø er ph.d.-studerende ved Biologisk Institut, Syddansk Universitet



Emil Kristensen er ph.d. ved Biologisk Institut, Københavns Universitet



Theis Kragh er lektor Biologisk Institut, Syddansk Universitet
tkragh@biology.sdu.dk

Kalk – kalciumkarbonat – er til stede overalt omkring os. Kalken er særlig synlig i den rene, hvide skrivekridt i Møns Klint og i de nordjyske kalkgrave. Skrivekridtet blev skabt af mikroskopiske kalkplader fra marine kalkflagellater, som sank til bunds i Kridthavet. Andre kalkaflejringer blev dannet af kalkskeletter fra marine mosdyr og koraller eller kalkskaller fra armfødter, muslinger og snegle. Korallerne benytter kalken både som et indre skelet og en revdannende struktur. Hårde kalkskaller hos muslinger, snegle og krebsdyr skaber et ydre skelet, der

beskytter bløddelene indenfor. Hvirveldyrenes skelet og tænder består af kalk forstærket med fosfat. Ude i verden er der dannet veritable kalkbjerger, og i den danske undergrund ligger 500-2000 meter tykke kalkaflejringer. I Østdanmark er kalken blandet godt og grundigt op til overfladen og præger agerjordens frugtbarhed og jordvands og ferskvands kemi, der bestemmer artsudvalget af planter og dyr (boks 1).

Under kalkudfældning frigøres brintioner, som alger, planter og koraller bruger til at omdanne opløst hydrogencarbonat (bikarbonat) til

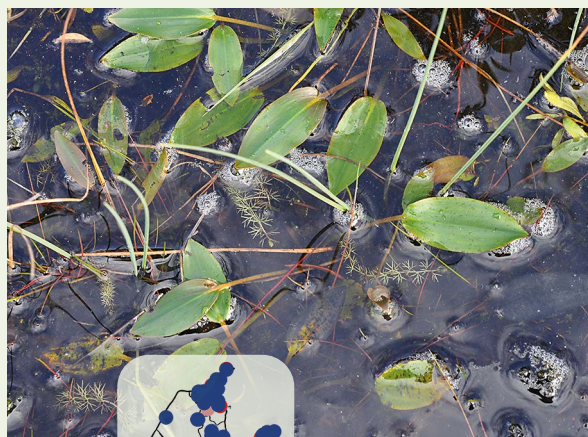
CO₂, som fotosyntesen benytter. Dyr og planter kan også bruge de frigjorte brintioner fra kalkudfældningen til at skabe gradienter af brintioner over overflademembraner til aktiv optagelse af andre opløste stoffer. Rødder hos landplanter kan eksempelvis benytte kalkudfældning i jorden til at optage eftertragtede næringsioner.

Den dannede kalk har en anden vigtig funktion. Ved truende forsurening af omgivelserne eller risiko for forsurening af organismerne kan kalken neutralisere syren. Mens de kalkfattige søer i Norge og Sverige blev voldsomt forsurede under sy-

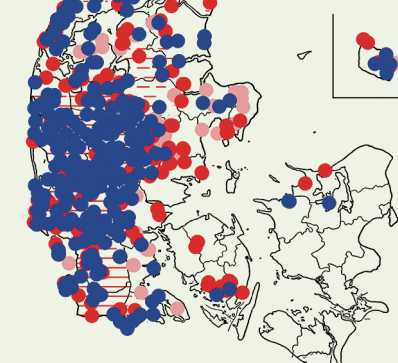


Rust-Skæne.

Udbredelsen af Rust-Skæne er tæt knyttet til høj pH i kalkkær i Himmerland og på Øerne. Arten er meget sjældnere i dag (blå) end tidligere (rød). Udbredelseskort og foto af blomsten, Jens Chr. Schou.



Aflangbladet Vandaks.

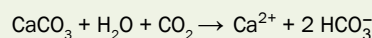


Udbredelsen af Aflangbladet Vandaks er knyttet til sure søer og moser, især i Vestjylland. Artsens udbredelse i dag (blå) og tidligere (rød). Udbredelseskort af arten og foto fra en sur, brunvandet sø, Jens Chr. Schou.

Kalken fordeler planterne geografisk

Boks 1. Kalkrige jorde med neutral pH findes på Øerne, i Østjylland og i et strøg mod vest over kalkbakkerne syd for Limfjorden til Mors og Thy. Mange kalkelskende landplanter såsom Rust-Skæne følger denne fordeling af kalkrige jordtyper. Til gengæld undgår planterne de sure sandjorde sydvest for isens hovedopholdslinje, som løber fra Bovbjerg til Viborg og videre mod syd til Padborg. Kalkforvitring i jorden forbruger CO_2 , frigør opløst calcium (Ca^{2+}) og hydrogencarbonat (bikarbonat) (HCO_3^-) og skaber dermed neutral pH i grundvand og

overfladevand pga. hydrogencarbonats neutrale egenskaber.



Kalcium og hydrogencarbonat er de to vigtigste ioner i dansk ferskvand og grundvand. Mange vandplanter i søerne, der udnytter hydrogencarbonat ved fotosyntesen, følger derfor samme geografiske fordeling landet over som landplanterne knyttet til de kalkrige jorde. Landplanter på sure jorde og vandplanter knyttet til sure søer og moser såsom Aflangbladet Vandaks er derimod især udbredt i Vestjylland.

reregnet fra kulfyrede kraftværker i 1960-1980'erne, kunne de kalkrige danske søer neutralisere den sure nedbør. Skalbærende snegle, som overlever perioder med iltvind, kan opretholde stofskiftet ved at forgære større organiske stoffer til små organiske syrer, som kan neutraliseres ved at opløse kalk i kropsvæskens eller i skallerne.

Vi møder altså kalken i utallige sammenhænge både under Jordens geologiske udvikling, i dyrs og planters livsprocesser og i nutidens stofcykler. Men ofte betragter vi kalkdannelse som noget, der skete i fortiden,

og selv fagfolk overser, at kalkdannelse og kalkopløsning den dag i dag er tæt knyttet til organismers fotosyntese-respiration, pH-regulering og til cirkulationen af kalcium, kulstof og fosfor i miljøet. Da fosfor danner kalk-fosforminerale, påvirker kalkdannelse og kalkopløsning i høj grad fosforens tilgængelighed for algers og planters vækst.

Fotosyntese og respiration med kalk

Vores indgang til emnet har været studier af ti damme i kalkstenbrud på Øland i Østersøen. Den stenhårde kalksten fra Ordovicium brydes

her til fliser, der fra gammel tid er blevet brugt i murene omkring øens tyve ringborge, i markdiger, i husfundamenter, i møllesten og til eksport som gangfliser og facadefliser.

Dammene modtager vand fra omgivelserne med opløst kalcium og hydrogencarbonat (HCO_3^-) som resultat af forvitring (opløsning) af kalkstenen (boks 1). Men da den hårde kalksten forvitret langsommere end den porøse danske skrivekridt og kalkfragmenter i danske muldjorde, er koncentrationen af kalcium og hydrogencarbonat faktisk dobbelt så høj i østdanske søer som i ølandske damme.

Kalkudfældning og kalkopløsning

Boks 2. CO₂ opløst i vand danner kulsyre (CO₂ + H₂O → H₂CO₃). Da fotosynese forbruger CO₂ stiger pH (1), mens respiration er den modsatte proces, der frigør CO₂ og dermed reducerer pH (2):

- 1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O (organisk stof)} + \text{O}_2 \text{ (ilt)}$
- 2) $\text{CH}_2\text{O (organisk stof)} + \text{O}_2 \text{ (ilt)} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Kalkudfældning frigør brintioner (H⁺), som kan benyttes til at optage næringsioner eller modvirke pH-stigning (3):

- 3) $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}^+$

Fotosyntese, der udnytter hydrogencarbonat, fælder kalk og producerer organisk stof (CH₂O), opretholder uændret pH (4). Processen fordeler kulstof (C) ligeligt til kalk og organisk stof og frigør ilt (O₂). Når kransålalger, koraller og vandplanter benytter denne proces opstår massive kalkudfældninger.

- 4) $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$

Når pH stiger i vandet (flere hydroxylioner, OH⁻) pga. plantonalgers fotosyntese, omdannes hydrogencarbonat til karbonationer (CO₃²⁻). Herved dannes kalkkrystaller (CaCO₃) i selve vandet efterfulgt af bundfældning (5):

- 5) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$



Almindelig Kransnål har tykke kalkbelægninger på overfladen. De røde kugler er hanlige formeringsorganer. Foto Jens Chr. Schou.

I forsommeren er dammene propfyldte med halvmeter høje kransålalger med tykke kalkbelægninger på deres overflader. Kalken udgør i snit næsten tre fjerdedele af kransålalgerne samlede tørvægt. Da kulstoffets vægtandel i kalken er 12%, mens den er 40% i algevævet, er forholdet mellem kulstof bundet i vævet og i kalkbelægningen omkring 1,25. Kulstof forsvinder i højere grad fra det organiske stof end fra kalken, når døde kransålalger nedbrydes, så kulstofforholdet er lidt under 1,0 i sedimentet. Nedbrydningen af det organiske stof ved respiration i de levende alger og ved bakteriernes nedbrydning i sedimentet frigør samtidigt den CO₂, som genopløser kalken (boks 2).

Vi blev overraskede over, hvor intens kalkdannelse foregår på algerne om dagen og i betydeligt omfang genopløses af CO₂ dannet ved algerne respiration om natten. Genopløsningen i konstant mørke nede i sedimentet ved høje CO₂-koncentrationer, skabt ved bakteriernes stofnedbrydning, var derimod helt som forventet. Kalkudfældning og

genopløsning er således mere dynamiske processer, end man hidtil havde forestillet sig.

Kalkdannelse og kalkopløsning stabiliserer pH

Fotosyntese forbruger CO₂, mens respiration omvendt frigør CO₂. Da CO₂ opløst i vand danner kulsyre, øger fotosyntesen pH, mens respirationen reducerer pH. pH-svingninger modvirkes i betydelig grad af hydrogencarbonat i vandet, fordi hydrogencarbonat er en buffer, der både kan neutralisere syre og base. Men selv ved et ganske højt hydrogencarbonatindhold skaber fotosyntese og respiration alligevel betydelige pH-svingninger. Kalkudfældning under fotosyntese og kalkopløsning under respiration dæmper disse pH-svingninger – stabiliserer pH yderligere – og stabiliserer derved også livsprocesserne. Hvis fotosyntesen fordeler den forbrugte CO₂ ligeligt til nyt organisk stof og udfældet kalk, så forbliver pH faktisk konstant. Tilsvarende, hvis al CO₂ frigjort ved respiration genopløser kalken, så er pH også uændret. Derfor er kalkdannelse og kalkopløsning vigtige for pH-stabilisering.

Kransålalger og andre planter i vand kan direkte koble fotosyntese og kalkudfældning sammen og derved modvirke den pH-stigning, som hæmmer fortsat fotosyntese. Er koblingen perfekt, vil lige dele kulstof gå til dannelse af organisk kulstof og udfældet kalk. Det målte forhold mellem kulstof i væv plus kalkbelægning på kransålalgerne på i gennemsnit 1,25 overstiger 1,0 og understreger dermed, at fotosyntesen indbygger en lidt større andel af kulstoffet i organisk stof fremfor i kalk. Om dagen under selve fotosyntesen må forholdet være endnu højere end 1,25, eksempelvis ved direkte indbygning af CO₂ i organisk stof, så der bliver plads til et natligt tab af organisk kulstof ved respiration.

Førhen forestillede man sig ikke, at udfældet kalk blev opløst direkte ved algers respiration i mørke. Kalkbelægningerne ser jo ganske hårde og hærdede ud på overfladen. Men kalken afsættes inde i belægningen i direkte kontakt med algerne overflade og vokser i tykkelse udad og hærdes sandsynligvis med alderen. Vi har nu påvist,

at kalkopløsning finder sted på algerne i mørke. Vi forestiller os, at noget af den nyudfældede kalk i umiddelbar kontakt med kransålalgerne opløses ved den reducerede pH, som den frigjorte CO₂ fra nattens respiration skaber. Forsøgene viser nemlig, at kalkopløsningen stiger markant, når pH falder og CO₂ samtidigt stiger (se figur). Ved pH 8 er CO₂ i vandet i ligevægt med luften, og kalken opløses ikke, men ved pH 7 er CO₂ overmættet mere end ti gange i vandet, og kalken opløses. En så lav pH kan opstå om natten under kalkbelæggningerne i umiddelbar kontakt med algerne overflade.

Kransålalger afsætter kalken i bånd eller over hele overfladen. Vandplanter som vandpest og vanddaks afsætter udelukkende kalken ved høj pH på bladoversiden, mens bladundersiden er sur. Det er oplagt, at kalkbelæggningerne kan beskytte vævet mod at blive ædt. Det er svært for dyrene at komme ned til det næringsholdige væv under et tykt kalklag. Bider dyrene store stykker af alger og planter, må de have hårde munddele og stor bidestyrke og alligevel vil fødeudnyttelsen blive hæmmet af, at langt det meste af føden er ufordøjelig kalk. Det mærkelige er, at kalkens oplagte beskyttelse hos kalkflagellater, kransålalger og vandplanter mod at blive ædt, aldrig er blevet undersøgt nærmere. Men vi forestiller os, at det under kransålalgerne 360 millioner år lange udviklingshistorie har været en samlet fordel at udfælde kalk for at holde fotosyntesen kørende, stabilisere pH og mindske dyrenes græsning på algerne. Endvidere kan kalkbelæggningernes stive struktur hjælpe med at holde kransålalger oppe i vandsøjlen. I modsætning til karplanterne har algerne ikke støttevæv til at stive sig af med.

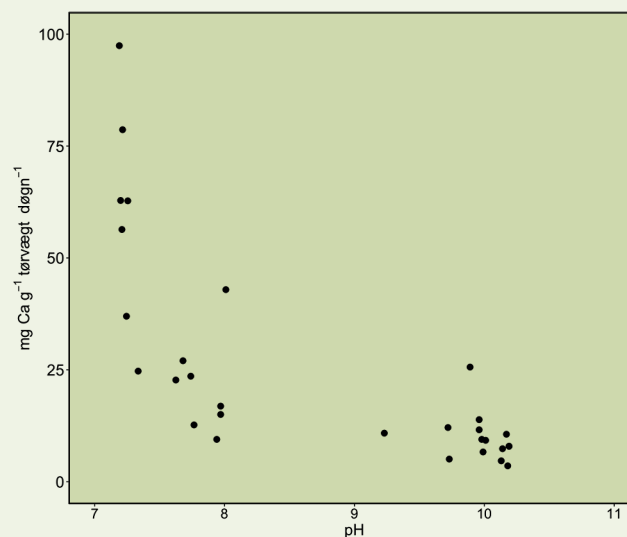
Intens kalkudfældning og genopløsning

Når fotosyntesen i de lavvandede damme er mest intens, forbruger kransålalgerne op mod 40% af hele puljen af uorganisk kulstof i vandet i løbet af dagen; typisk går 24% af puljen til opbygning af nyt organisk stof og 16% til nyudfældet kalk. Fortsætter dette tab i 2-3 dage uden gendannelse eller nytillførsel af uorganisk kulstof udefra, så er al uorganisk kulstof brugt op, og fotosyntesen vil gå totalt i stå. Men så galt går det ikke. En del af puljen gendannes nemlig ved respiration og kalkopløsning i sedimentet, en anden del gendannes ved de samme processer om natten på algerne, og en tredje del leveres af nyt vand udefra og CO₂-optagelse fra luften.

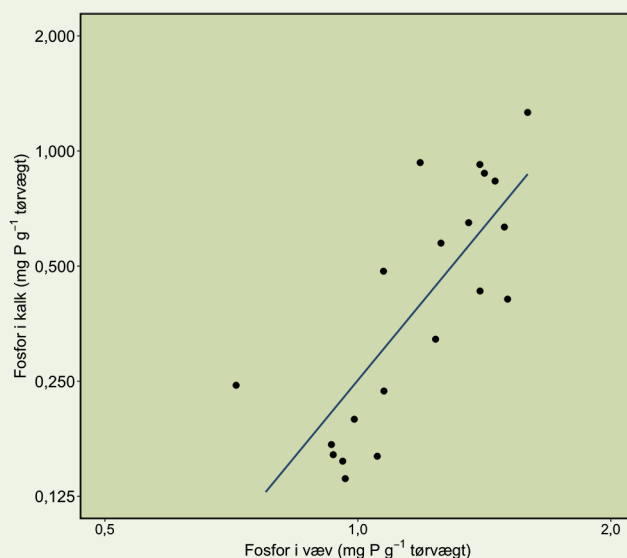
På trods af betydelig gendannelse falder puljen af uorganisk kulstof og calcium i vandet alligevel en del om sommeren i damme og søer i takt med, at kalklaget opbygges på planter og kransålalger, på sten med fasthæftede alger og på sedimentbunden. Kalkudfældning på bunden i store søer skyldes intensiv fotosyntese af mikroskopisk planteplankton i vandet, som får pH i vandet til at stige til 9-10. Her-



Orkidéen, Purpur-Gøgeurt vokser på ren kalk i kalkgraven ved Rørdal, Aalborg. Orkidéen mangler rødder, men samarbejde med mykorrhizasvampe forsyner planten med næringsstoffer. Foto Jens Chr. Schou.



Opløsning af kalkbelægningen på kransålalger i mørke og dermed frigivelsen af calcium øges markant, når pH falder fra 8 til 7.



Koncentrationen af fosfor i kalkbelægningen stiger med øget fosforindhold i det underliggende væv hos individer fra fire arter af kransålalger.



Langbladet Vandaks fælder kalk ved høj pH på bladets overside under fotosyntesen, mens bladets underside forbliver sur. Foto Emil Kristensen.

ved omdannes hydrogencarbonat til karbonationer, som overskrider opløseligheden af calciumkarbonat i vandet og derfor danner små nåleformede kalkkrystaller, der synker til bunds. Fænomenet optræder i de fleste østdanske søer om sommeren. Er søen uden gravende bunddyr bliver resultatet tynde hvide kalklag i sedimentet om sommeren afbrudt af mørkere lag uden kalk fra udsynkning af partikler i resten af året. Kalklagene fremstår som tynde årringe ned gennem sedimentet, der angiver lagenes alder på samme måde, som vi kender det fra årringe i træstammer.

Når kalkudfældninger på overfladen af planter og sten spules rene af efterårsstorme, ender kalken ude på den dybe søbund. Gamle beskrivelser fra Furesøen omkring år 1900 fortæller, hvordan kalken om sommeren beklædte sten, kransnålalger og vandplanter fra søbredden ud til 10 meters dybde. Kalken blev eroderet af bølger om efteråret, som fyldte vandmassen med kalkfnug, der efterhånden sank til bunds. Sådan så mange kalkrige danske søer faktisk ud, før forureningen for alvor satte ind, bundplanterne forsvandt, og stenkysten blev overvokset med Tagrør.

Fosfor bindes til kalken

Fosfor og kalk er et helt kapitel for sig. Fosfor har en nøglerolle i naturen, fordi det ofte er det nærings-

stof, der begrænser planteproduktionen aller mest. Øget fosfortilførsel har således været den vigtigste grund til opblomstring af planteplankton i søernes vandmasser. Forureningsbekæmpelsen gennem de seneste 70 år har derfor haft fokus på at rense spildevandet og begrænse fosfortilførslen fra dyrkede marker til miljøet.

Fosfor binder sig kraftigt til kalkoverflader og danner tungtopløselige kalkfosfater i sedimentet. Forår og sommer er der næsten intet opløst fosfat i vandet i dammene på Øland. Til gengæld er der store fosforpuljer i kransnålalgerne, hvoraf to tredjedele sidder i vævet og den resterende tredjedel i algerne kalkbelægninger. Fosforen i kalkbelægningerne er en ny opdagelse. Det er så store fosforpuljer, at de næppe kan stamme fra vandet. Til gengæld er store fosforpuljer bundet nede i det kalkrige sediment. Kransnålalgerne optager næringsstoffer med de rod lignende rhizoider i sedimentet, og sandsynligvis kan de, i lighed med kalkplanter på land, frigøre kalkbundet fosfor i sedimentet, eksempelvis ved at udskille citronsyre eller andre syrer og derefter optage fosforen og fordele den til skuddet. Bakterier og svampe i kontakt med rhizoiderne kan måske også lokalt forsure kalken og frigøre fosfat, som det er påvist hos havgræsser, der vokser på marine kalksedimenter.

Ved fotosyntese og kalkudfældning på kransnålalgerne overflader foregår intensiv aktiv iontransport, og noget fosfat risikerer at blive tabt passivt. Det passer med, at vi har fundet en positiv sammenhæng mellem fosforkoncentrationen i vævet hos forskellige arter og skuddele og i den tilknyttede kalkbelægning. Derfor foreslår vi, at fosfor i kalkbelægningen skyldes passive tab fra algerne overflade, som fanges i kalkbelægningen. Hvis al denne fosfor i kalkbelægningerne havde været tilgængelig for planktonalger i vandet, ville de vokse kraftigt og farve vandet mørkegrønt og derved udskygge kransnålalgerne. Men vandet forbliver krystallkært og med få planktonalger.

Hidtil har man forklaret kransnålalgerne evne til at holde vandet krystallkært med, at deres kalkbelægninger kunne strippe vandet omkring dem for opløst fosfat. Vi foreslår i stedet, at de skaber et kalkholdigt sediment, der binder fosfor, mens de selv optager fosfor herfra, men forhindrer, at den lækker ud i vandet ved at genudfælde det tabte i kalkbelægninger på deres overflade.

Kalkrige danske søer

Så længe fosfortilførslen til søerne er lav, kan kalkudfældningen fortsat immobilisere fosforen for planktonalger og holde vandet klart. Sådan var forholdene i de fleste østdanske søer i gamle dage, inden fosfortilførslen blev for høj og oversteg søernes selvrensning knyttet til bundalgers og vandplanters kalkudfældning. Vi studerer de få kalksøer, som undgik at blive forurenede herhjemme og de nye kalksøer, som opstår i den uforurenede istidsjord i råstofgrave. Nymølle Sø i Hedeland ved Roskilde domineres af kransnålalger med masser af kalk og tilknyttet fosfor i kalkbelægninger og i sedimentet på samme måde som i dammene på Øland. Sådanne råstof søer bør være højt prioriterede, fordi vandet er klart og huser de nøjsomme arter, som ellers er ved at forsvinde fra Danmarks natur. ■

Litteratur

Sand-Jensen K, Martinsen K T, Jakobsen A L, Sø J S, Madsen-Østerby M, Kristensen E, Kragh T 2020. *Large pools and fluxes of carbon, calcium and phosphorus in dense charophyte stands in ponds*. Science of the Total Environment. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142792