

Толпешта И.И.

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ
К РАСЧЕТУ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК
НА ЭКОСИСТЕМЫ СОЕДИНЕНИЙ
АЗОТА И СЕРЫ**

учебно-методическое пособие

Тула • 2014

ББК 20.1
Т 52

Рецензенты:

доктор биологических наук, профессор Т.А. Соколова,
кандидат географических наук, доцент И.В. Припутина

Толпешта И.И.

Т 52 Методологические подходы к расчету критических нагрузок на экосистемы соединений азота и серы. Учебно-методическое пособие. – Тула, 2014. – 128 с.

Рекомендовано Учебно-методической комиссией факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся по направлению 021900 – «Почвоведение».

В учебно-методическом пособии излагается концепция критических нагрузок поллютантов на экосистемы, обсуждаются реакции и процессы с участием соединений серы и азота в тропосфере, почвах и пресноводных водоемах, рассматриваются эффекты воздействия этих соединений на компоненты экосистем и методологические подходы к расчету критических нагрузок соединений серы и азота в отношении эффектов подкисления и эвтрофикации на наземные и пресноводные экосистемы.

Учебно-методическое пособие может быть использовано при изучении почвоведения, экологии, биогеохимии, химии окружающей среды.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ И АЗОТА В ТРОПОСФЕРЕ, ПОЧВЕ И В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ	11
1.1. Соединения азота в тропосфере.....	11
1.2. Реакции с участием соединений азота в почве	17
1.3. Процессы с участием соединений азота в пресноводных водоемах	19
1.4. Соединения серы в тропосфере.....	20
1.5. Процессы с участием соединений серы в почвах и пресноводных водоемах	22
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И СЕРЫ НА НАЗЕМНЫЕ И ПРЕСНОВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ.....	26
2.1. Эффекты подкисления.....	26
2.2. Эффекты эвтрофикации	29
2.3. Влияние азотных выпадений на рост, питание, физиологию и устойчивость растений к вредителям и патогенам.....	31
2.4. Изменение видового состава и численности наземных и эпифитных лишайников и водорослей и эктомикоризных грибов.....	41
2.5. Изменение скоростей минерализации и нитрификации	42
2.6. Изменение скорости разложения подстилки	43
2.7. Увеличение выноса азота	46
2.8. Влияние азота на микробную биомассу	48
2.9. Изменения в лесных экосистемах в целом при длительном поступлении больших количеств азота.....	50
ГЛАВА 3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ.....	52
3.1. Эмпирические критические нагрузки по азоту	52
3.2. Определение эмпирических критических нагрузок в отношении протонного воздействия	62

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И СЕРЫ В ОТНОШЕНИИ ЭФФЕКТОВ ЭВТРОФИКАЦИИ И ПОДКИСЛЕНИЯ ДЛЯ НАЗЕМНЫХ ЭКОСИСТЕМ.....	67
4.1. Вывод модели SMB для расчета критической нагрузки по азоту в отношении эффектов эвтрофикации.....	68
4.2. Вывод модели SMB для расчета критической нагрузки по азоту и сере в отношении эффектов подкисления.....	75
4.3. Функции критической нагрузки.....	81
4.4. Критерии выбора значений ANC_{crit}	84
4.5. Возможные пути модификации модели SMB.....	104
4.6. Результаты расчетов критических нагрузок соединений серы и азота.....	109
 ГЛАВА 5. КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ.....	 111
5.1. Модель, описывающая химический состав воды в условиях стационарного состояния.....	111
5.2. Эмпирическая диатомовая модель.....	118
 Список литературы.....	 120

ВВЕДЕНИЕ

В 70-х годах прошлого столетия на международном уровне было признано, что при трансграничном загрязнении воздуха возникают серьезные экологические проблемы, в значительной степени влияющие на экономики отдельных стран. Было установлено, что выбросы в атмосферу кислотообразующих реагентов наносят ощутимый экономический урон лесной и рыбной промышленности.

В 1979 году Экономической комиссией ООН в Европе была подписана Конвенция по трансграничному загрязнению воздуха на большие расстояния (LRTAP). Эта Конвенция вступила в силу в 1983 году и стала первым международным законодательным документом, регламентирующим работу по снижению уровня загрязнения воздуха в широком региональном масштабе.

В странах-участницах Конвенции (более 50 государств, включая Российскую Федерацию) проводятся исследования воздействий основных загрязняющих веществ воздуха на наземные и водные экосистемы и на материалы, оцениваются последствия от воздействий на сельскохозяйственное и промышленное производство.

Согласно Конвенции странам-участницам предлагается обмениваться данными по физико-химическим и биологическим параметрам различных экосистем и их компонентов, на которые оказывается воздействие от трансграничного переноса поллютантов и данными о размерах ущерба от этого воздействия (статья 8(f) Конвенции).

Для координации действий стран-участниц Конвенции организована Рабочая группа Working Group on Effects and Executive Body. Для обеспечения работы группы были разработаны ряд программ по международному сотрудничеству ICPs (International Cooperative Programmes). В 1989 году в Нидерландах при Национальном институте здравоохранения и экологии (RIVM) в г. Билтховен был создан координационный центр по воздействиям (CCE – Coordination Center for Effects) (www.rivm.nl/CCE).

В 1986 г. были разработаны научные определения критических нагрузок.

Критическая нагрузка (CL – critical load) – максимальный уровень поступления поллютантов в экосистему, при котором не

происходит необратимых изменений в функционировании биоты, в структуре экосистемы, и при котором не изменяется продуктивность экосистемы в течение длительного времени (Nilsson, Grennfelt, 1988).

В 1988 г. впервые был поставлен вопрос о возможном использовании карт критических нагрузок и карт фактического воздействия для определения зон риска.

Впоследствии Конвенция расширилась 8 принятыми протоколами, в которых были прописаны обязательства стран-участниц по снижению выбросов. Этими протоколами всем странам-участницам предписывалось снизить выбросы на определенную, для всех одинаковую в процентном отношении величину.

Второе поколение протоколов появилось в 1994 году, когда 38 стран подписали в г.Осло второй протокол по снижению выбросов соединений серы. Прописанные в этом протоколе меры по снижению выбросов соединений серы были основаны на результатах оценки воздействия и использовании понятия о критических нагрузках. В этом протоколе для каждой страны указаны максимальные количества выбросов и объемы сокращения выбросов серосодержащих соединений к определенному году (табл.1) (Protocol on Further Reduction..., 1994).

Таблица 1.

Максимальные пределы и сокращение выбросов соединений серы в атмосферу, установленные Протоколом о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния

Страна	Уровень выпадений SO ₂ в 1980 г., кт	Максимальный предел выбросов SO ₂ кт в год			Сокращение выбросов, в % от уровня выпадений в 1980 г		
		2000	2005	2010	2000	2005	2010
Франция	3348	868	770	737	74	77	78
Германия	7494	1300	990	-	83	87	-
Польша	4100	2583	2173	1397	37	47	66
РФ	7161	4400	4297	4297	38	40	40

В приложениях к указанному протоколу прописаны возможные способы ограничения выбросов серы из стационарных источников:

1. Принятие соответствующих мер по управлению энергетической отраслью (энергосбережение, изменение структуры источников энергии, например увеличение доли источников энергии, не связанных со сжиганием (гидроэнергетика, ядерная энергия, использование энергии ветра и т.д.);

2. Технологические способы (переход на другие виды топлива, очистка топлива, усовершенствование технологий сжигания и пр.).

В каждой стране-участнице Конвенции географическая информация о реципиентах, загрязняющих веществах и критических уровнях/нагрузках объединяется для получения карты определенного масштаба.

Каждому государству на карте превышения критических нагрузок предложено отражать следующую информацию:

концентрацию озона и поток озона;

концентрацию двуокиси серы;

концентрацию двуокиси азота;

концентрацию аммиака;

поступление оксида серы (SO_x) (общее и неморского происхождения);

поступление оксида азота (NO_y);

поступление восстановленного азота (NH_x);

поступление оснований и хлорид-иона (общее и неморского происхождения);

общую потенциальную кислотность

поступление Pb, Cd, Zn, Cu;

поступление Hg.

Обозначения SO_x , NO_y и NH_x расшифрованы в тексте ниже.

На карты также наносят данные о количестве осадков и, при необходимости, другие метеорологические параметры, необходимые для расчета критических нагрузок. Для всех карт необходимо использовать самые последние из имеющихся данных. На практике карты критических нагрузок используются для обоснования критериев оценки необходимости снижения выбросов (Mapping manual, 2004).

Для оценки затрат и эффективности сценариев снижения выбросов используют математические модели («модели интегриро-

ванных оценок»). Одна из таких моделей – модель RAINS (Regional Air Pollution Information and Simulation). Схема, по которой концепция критических нагрузок и уровней с использованием карт превышений критических нагрузок применяется для разработки планов по контролю за качеством воздуха представлена на рисунке 1.

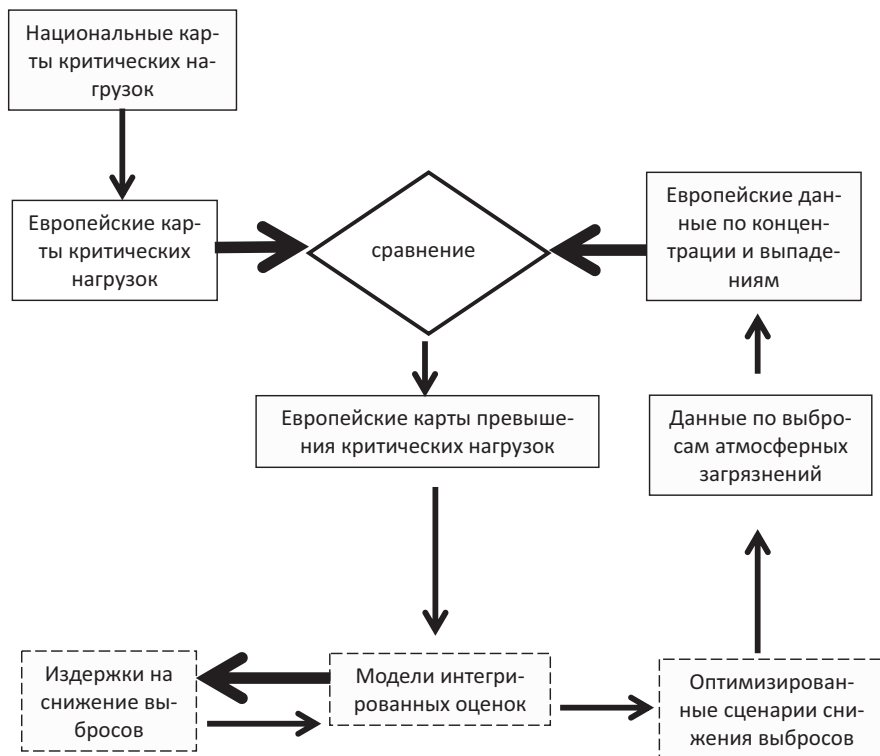


Рис.1. Схема использования данных о критических нагрузках для разработки планов по контролю за качеством воздуха. Составлено по: Mapping manual, 2004

В результате мероприятий, проведенных после принятия конвенции, уровни выпадений азота и особенно серы в странах Европы после 1980-х годов значительно снизились (рисунки 2 и 3).

N, кг/га/год

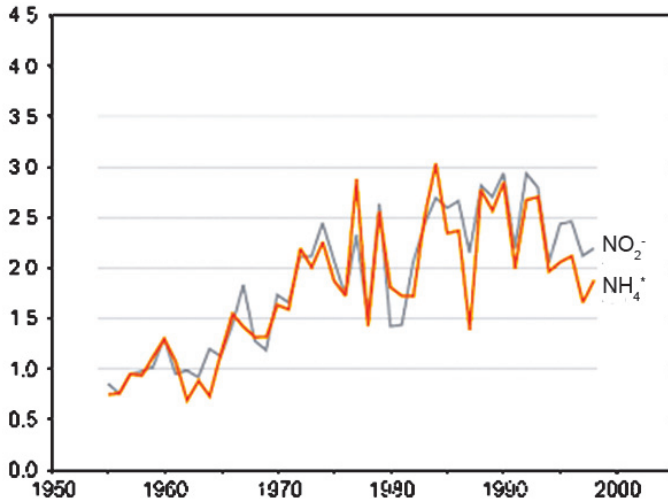


Рис. 2. Количество нитратного и аммонийного азота в составе влажных осадков, выпавших в центральной Швеции с 1955 по 1998 годы. Составлено по: *Effects of nitrogen...*, 2000).

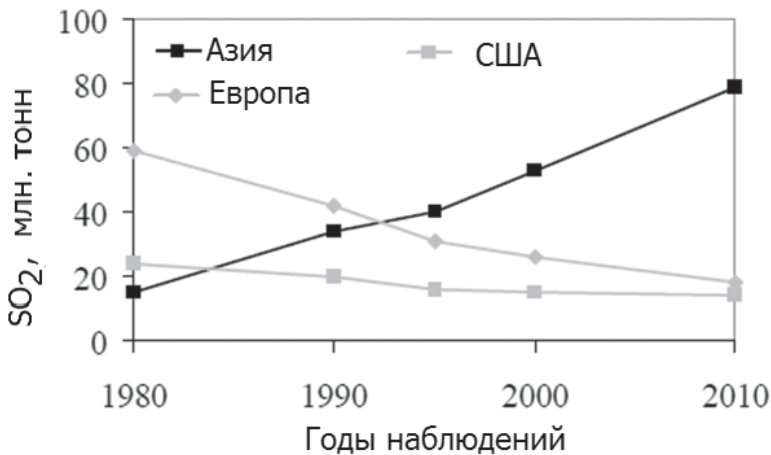


Рис. 3. Эмиссия оксида серы при сжигании горючих полезных ископаемых на территории стран Европы, Америки и Азии. Составлено по: *Air Pollution Impacts on Crops and Forests*, 2003

Методологические подходы, которые применяются для расчета критических нагрузок, во многом отличаются от подходов, используемых при установлении уровней ПДК. При расчете критических нагрузок учитывают потенциал устойчивости экосистемы к воздействию конкретного поллютанта, геохимические связи между компонентами экосистем, функциональное использование территории. Использование критических нагрузок позволяет обосновать экономическую целесообразность снижения техногенных нагрузок (Башкин, Припутина, 2010).

Величины критических нагрузок можно установить на основании наблюдений за негативными изменениями в экосистемах при увеличении техногенной нагрузки (эмпирические критические нагрузки) или рассчитать, используя сведения о потоках загрязняющего вещества в экосистеме и распределении поллютанта между компонентами экосистемы (Warfvinge, Sverdrup, 1995; Mapping manual, 2004). Если уровень загрязнения экосистемы будет ниже уровня критической нагрузки, то можно научно обосновать возможность более интенсивного использования территории. Если уровень реальных выпадений окажется выше критической нагрузки, то проводится оценка допустимой интенсивности воздействия при дальнейшем использовании территории (Башкин, Припутина, 2010).

ГЛАВА 1. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ И АЗОТА В ТРОПОСФЕРЕ, ПОЧВЕ И В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

1.1 Соединения азота в тропосфере

Азот поступает в тропосферу из природных источников биогенного и небиогенного происхождения и в результате антропогенного воздействия. Значительная доля оксидов азота в тропосфере представлена оксидами антропогенного происхождения. Основным источником газообразного азота (NO_x) – сжигание топлива. При сжигании топлива образуется NO и около 5-10% NO_2 . Наибольшее количество оксидов азота попадает в атмосферу при сжигании топлива на объектах энергетики и сильно варьирует в зависимости от вида используемого топлива (Таблица 2).

Таблица 2.

Эмиссия соединений азота в результате функционирования некоторых видов промышленности на территории США в 2002 г. Составлено: Integrated Science Assessment..., 2008

Источник соединений азота в атмосфере	Эмиссия, Тг/год*	
	NO_x **	NH_3
Все виды источников	23,19	4,08
Сжигание топлива (все виды промышленности)	9,11	0,02
Сжигание топлива в энергетике	5,16	<0,01
В том числе: сжигание угля	4,5	<0,01
битуминозный уголь	2,9	
уголь с малым количеством битума	1,42	
антрацит и лигнит	0,18	
другие угли	<0,18	
сжигание нефти		
мазут	0,14	
дистиллятное масло	0,13	<0,1
сжигание газа	0,30	
природный газ	0,29	
технологический газ	0,01	

Источник соединений азота в атмосфере	Эмиссия, Тг/год*	
	NO _x **	NH ₃
Сжигание топлива на промышленных предприятиях	3,5	<0,01
В том числе: сжигание угля	0,49	<0,01
битуминозный уголь	0,25	<0,01
уголь с малым количеством битума	0,07	
антрацит и лигнит	0,04	
другие угли	0,13	
сжигание нефти	0,19	<0,01
мазут	0,09	
дистиллятное масло	0,01	
другие нефтепродукты	1,16	<0,01
сжигание газа		
природный газ	0,92	
технологический газ	0,24	

*Тг – тераграмм 1Тг = 1012 грамм

** NO_x = Σ NO, NO₂

В тропосфере оксиды азота участвуют в серии фотохимических реакций. Под действием ультрафиолета из диоксида азота образуются окись азота и атомарный кислород в триплетном состоянии:



Расположение валентных электронов в атоме кислорода в триплетном состоянии (устойчивое состояние) показано на рисунке 4.

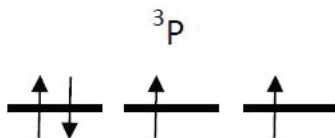
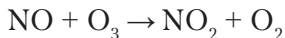


Рис.4. Положение электронов 2p подуровня в атоме кислорода в триплетном состоянии ³P.

Атомарный кислород (O (³P)) сталкивается с молекулярным кислородом и другими молекулами. Вновь образованная молекула O₃ теряет избыточную энергию и стабилизируется:

$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, где M – молекула любого газа, содержащегося в воздухе например N_2 .

Озон и NO реагируют друг с другом и вновь образуют NO_2 :



Последняя реакция сильно зависит от температуры.

Благодаря этой реакции вблизи автотрасс с интенсивным движением наблюдается значительное снижение концентрации озона и увеличение концентрации диоксида азота (IntegratedScienceAssessment...2008).

Окисление летучих органических веществ (VOCs) приводит к образованию радикалов. При участии радикалов NO преобразуется в NO_2 без участия озона:

$NO \xrightarrow{HO_2, RO_2} NO_2$, где HO_2 – гидропероксил радикал, RO_2 – органический пероксил.

Так как описанные соединения кислорода и азота в воздухе быстро конвертируются одно в другое, то в расчетах принято использовать суммарные количества O :

$O_x = \Sigma (O(^3P) + O(^1D) + O_3 + NO_2)$, где $O(^1D)$ – синглетное состояние атома кислорода (возбужденное).

Расположение валентных электронов при 1D состоянии кислорода показано на рисунке 5.

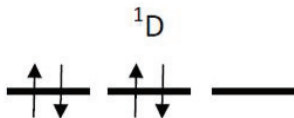
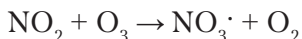


Рис.5. Положение электронов $2p$ подуровня в атоме кислорода в синглетном состоянии $1D$.

NO_2 реагирует с озоном с образованием NO_3 -радикала:

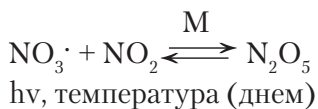


В яркий солнечный день нитрат радикал очень быстро (\approx за 5 секунд) трансформируется в окись азота и молекулярный или атомарный кислород согласно реакциям:



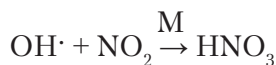
Следовательно, в светлое время суток концентрация NO_3 в воздухе будет мала. После захода солнца к ночи концентрация NO_3 увеличивается с $<5 \times 10^7$ до 1×10^{10} молекул/ см^3 (расчет сделан для суши, находящейся под влиянием антропогенной эмиссии NO_x) (Integrated Science Assessment..., 2008). Ночью NO_3 больше, чем NO . В этом случае $\text{NO}_3 \cdot$ является одним из основных оксидантов в тропосфере загрязненных экосистем.

$\text{NO}_3 \cdot$ может реагировать с NO_2 с образованием N_2O_5 :

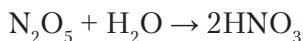


Азотный ангидрит N_2O_5 может накапливаться ночью в загрязненной атмосфере городов.

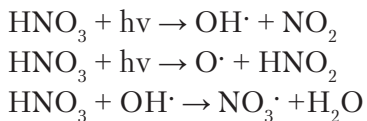
Одной из основных реакций по удалению NO_x из тропосферы является реакция с радикалом $\text{OH} \cdot$, которая происходит в газовой фазе:



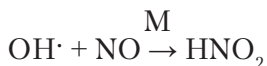
Азотный ангидрид вступает в реакцию гидролиза с образованием HNO_3 :



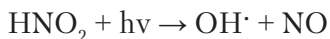
Образовавшиеся молекулы HNO_3 оседают на аэрозольных частицах и в дождевых каплях, а также подвергаются фотолизу или реагируют с радикалом $\text{OH} \cdot$:



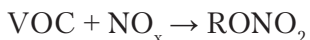
ОН-радикал может реагировать с NO с образованием азотистой кислоты:



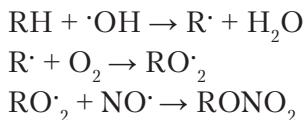
С восходом солнца азотистая кислота быстро распадается, под действием света на OH· и NO:



Кроме перечисленных выше соединений, в атмосфере содержатся органические соединения азота, которые выделяются при сгорании топлива или образуются в атмосфере. При взаимодействии летучих органических соединений (VOC) с оксидами азота образуются органонитраты:

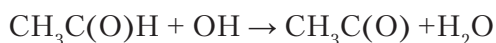
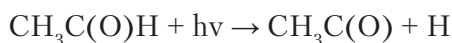


Возможен и другой путь образования органонитрата. Он заключается в разрыве связи C—H и образовании пероксирадикала, который реагирует с радикалом NO с образованием органонитрата (Orlando et al., 2003, цит. по: Pratt et al., 2012):

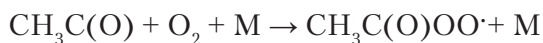


Взгоряженной атмосфере обнаруживаются пероксипропионилнитрат (PPN) и пероксилацетилнитрат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$

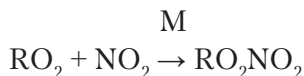
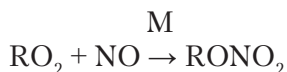
(PAN). Пероксиацетилнитрат является одним из основных компонентов фотохимического смога. Образуются эти соединения при участии в химических реакциях радикалов органических кислот, например ацетилперокси-радикала. Ацетилперокси-радикал образуется при окислении этана (C_2H_6). Одним из промежуточных продуктов реакции окисления этана является ацетальдегид ($CH_3C(O)H$), который вступает в реакции с образованием ацетил-радикала:



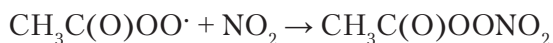
При столкновении ацетил-радикала с молекулами кислорода и других газов образуется ацетилперокси-радикал:



Радикал органической кислоты RO_2 реагирует с NO и NO_2 с образованием органонитратов:



При взаимодействии ацетилперокси-радикала с NO_2 образуется пероксиацетилнитрат:



Таким образом, в атмосфере происходит цикл реакций с участием кислородсодержащих соединений азота (рис.6).

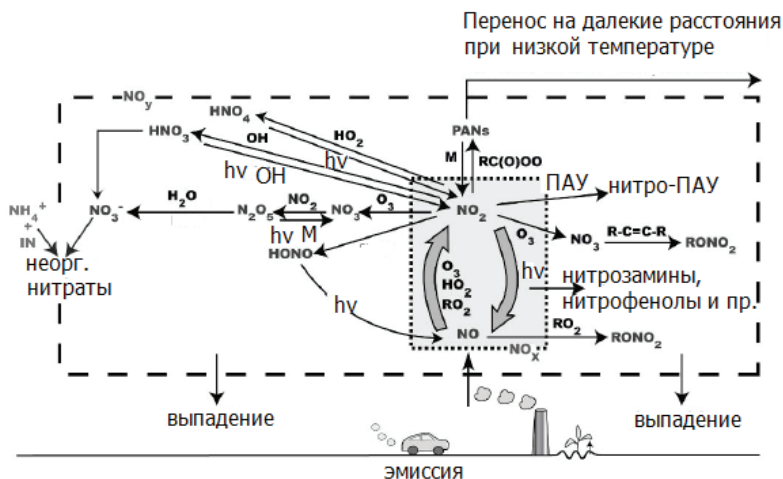


Рис. 6. Цикл соединений азота в атмосфере. Составлено по: *Integrated Science Assessment, 2008*

На рисунке 4 аббревиатурой ПАУ обозначены полиароматические углеводороды, NO_x представляет собой сумму NO , NO_2 . Все возможные соединения азота обозначены как NO_y , то есть:

$$\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{NO}_z$$

В свою очередь NO_z равно:

$\text{NO}_z = \Sigma \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4 + \text{NO}_3^- + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{PAN} + \text{другие органические нитраты} + \text{галоген-нитраты (BrONO}_2) + \text{твердые частицы, содержащие нитраты.}$

HNO_4 – пероксиазотная кислота (pernitric acid).

1.2. Реакции с участием соединений азота в почве

Попадая в почву оксиды азота принимают участие в процессах аммонификации, нитрификации, денитрификации. Ион аммония сорбируется высокозарядными слоистыми алюмосиликатами (рис. 7).

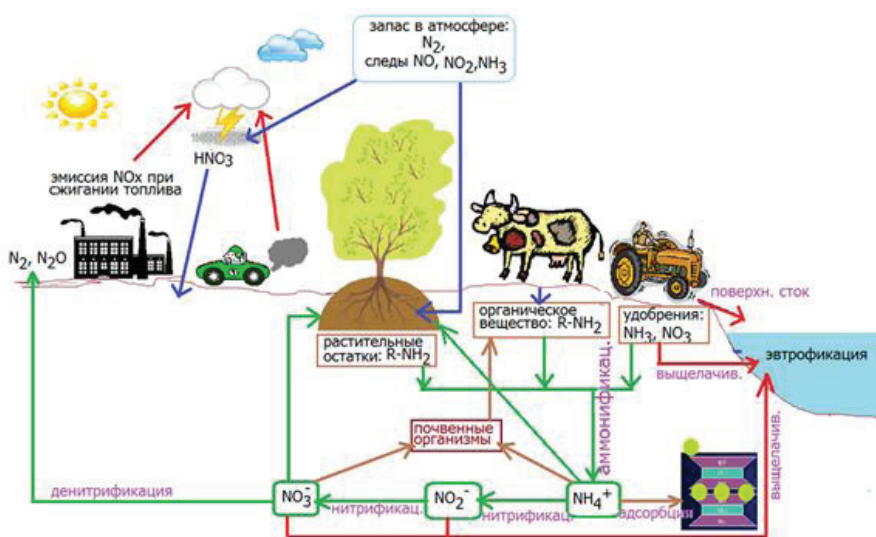
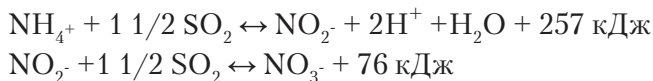


Рис. 7. Цикл азота в почве

Аммонификация – это процесс разложения азотсодержащих компонентов растительных остатков с образованием аммиака или иона аммония. (Орлов и др.,2005). Этот процесс происходит с участием микроорганизмов-аммонификаторов. В процессе аммонификации происходит подщелачивание среды:



Процесс нитрификации заключается в ферментативном окислении азота согласно реакциям:



С увеличением рН скорость первой стадии нитрификации растет быстрее скорости второй, поэтому в среде начинают накапливаться нитриты. NO_2^- крайне токсичен для растений и млекопитающих. Процесс нитрификации приводит к значительному подкислению почвы.

Процессы денитрификации заключаются в восстановления азота и происходят при смещении окислительно-восстановительного потенциала (Eh) в почве в сторону восстановительных условий. При pH почвы около 7 денитрификация протекает в диапазоне значений Eh от +250 до +300 мВ (DeLaune, Reddy, 2005).

Если в составе илистой фракции почвы содержатся высокозарядные слоистые алюмосиликаты, то аммоний прочно фиксируется этими минералами и удерживается в почве. Определенное количество азота потребляется растениями и вовлекается в малый биологический круговорот. Азот выводится из почвы либо в результате выноса в дренажные воды, главным образом в виде нитрат-иона, либо в составе твердых частиц при эрозии, либо в составе газов N_2 и N_2O при денитрификации.

1.3. Процессы с участием соединений азота в пресноводных водоемах

В пруды, реки, озера, ручьи и прочие водоемы азот попадает либо с окружающей территории суши в результате вымывания из почвы и при смыве твердых частиц с поверхности, либо из атмосферы (рис. 8).

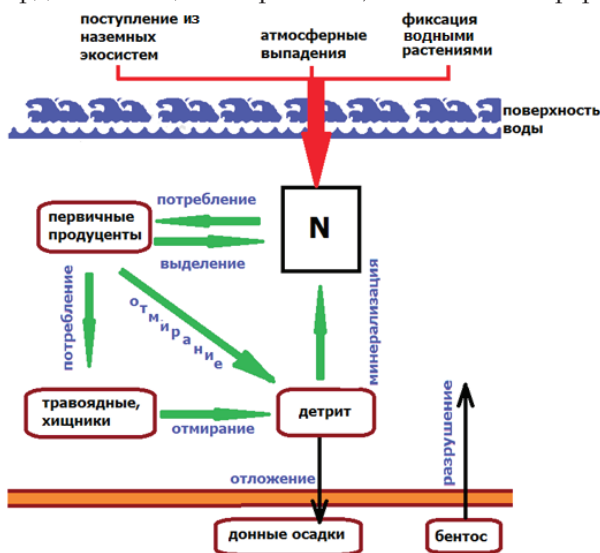


Рис. 8. Цикл азота в водных экосистемах

Растворенные в воде соединения азота потребляются водорослями и автотрофными бактериями – продуцентами. Некоторые водные растения способны к фиксации газообразного азота из атмосферы. Частично, азот, содержащийся в продуцентах, по трофической цепи переходит к консументам, травоядным и хищникам. При отмирании водорослей, животных и прочих организмов азот накапливается в детрите. Детрит частично минерализуется, пополняя запасы азота в воде, частично откладывается на дне водоема. При разрушении организмов, обитающих в донных отложениях (бентосе), азот высвобождается и поступает в жидкую фазу.

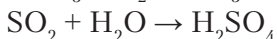
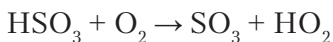
1.4. Соединения серы в тропосфере

Сера попадает в тропосферу из природных и антропогенных источников. Основными природными источниками соединений серы являются вулканы, сера выделяется при сгорании биомассы и при окислении диметилсульфида (DMS) на поверхности океанов. При антропогенном воздействии сера поступает в тропосферу при сжигании горючих полезных ископаемых. Оксиды серы, образовавшиеся при сгорании топлива (SO_x) быстро реагируют с водой с образованием H_2SO_4 . Эта реакция может происходить либо в трубах, либо сразу же после выхода оксидов серы из труб в атмосферу.

Окисление SO_2 в газовой фазе начинается с реакции:



Затем происходят реакции:



Так как давление насыщенного пара H_2SO_4 характеризуется экстремально низкими значениями, то H_2SO_4 очень быстро переходит в жидкую фазу аэрозольных частиц и капелек облаков (Integrated Science Assessment, 2008).

SO_2 поступает в атмосферу не только с выбросами, но и образуется при фотохимическом окислении восстановленной S, содержащейся в DMS ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), H_2S , дисульфиде углерода (CS_2), карбонилсульфиде (OCS), метилмеркаптани (CH_3SH).

В облаках сера содержится в основном в составе водород-сульфид-иона (HSO_3^-) и сульфат-иона (SO_4^{2-}). Эти ионы образуются при растворении SO_2 в воде и на рисунке 9 обозначены как S(IV). Бисульфат ион (HSO_4^-) и сульфат-ион на том же рисунке обозначены как S(VI). Окислителями серы в облаках могут быть OH^\cdot (см. реакцию выше), O_3 , H_2O_2 или органические пероксиды и ионы переходных металлов, таких как Fe, Mn, Cu, в присутствии O_2 .

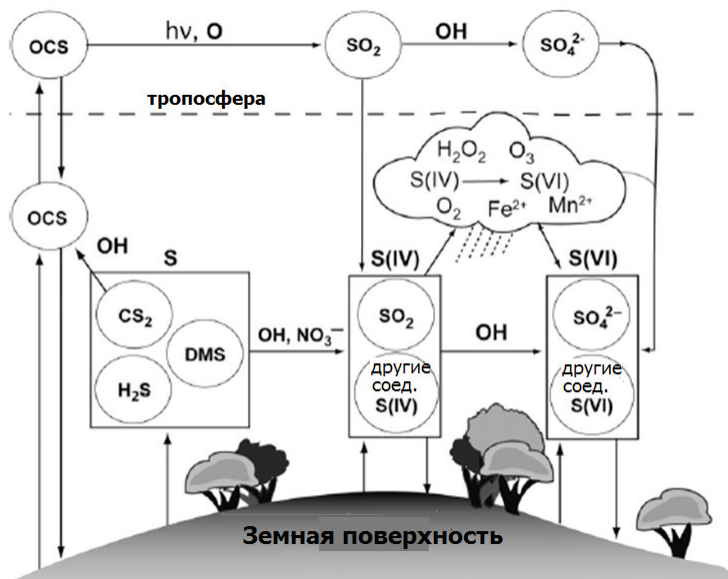


Рис. 9. Цикл серы в тропосфере (Berresheimetal., 1995, цит. по: Integrated Science Assessment, 2008)

При окислении диметилсульфида, образовавшегося на поверхности морей, образуется не только SO_2 , но и метансульфоновая кислота $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA).

Таким образом, в атмосферу сера попадает в составе соединений DMS, H_2S и SO_2 , а выпадает на поверхность Земли в виде соединений S(IV) и S(VI) и карбонилсульфида (рис. 9, 10).

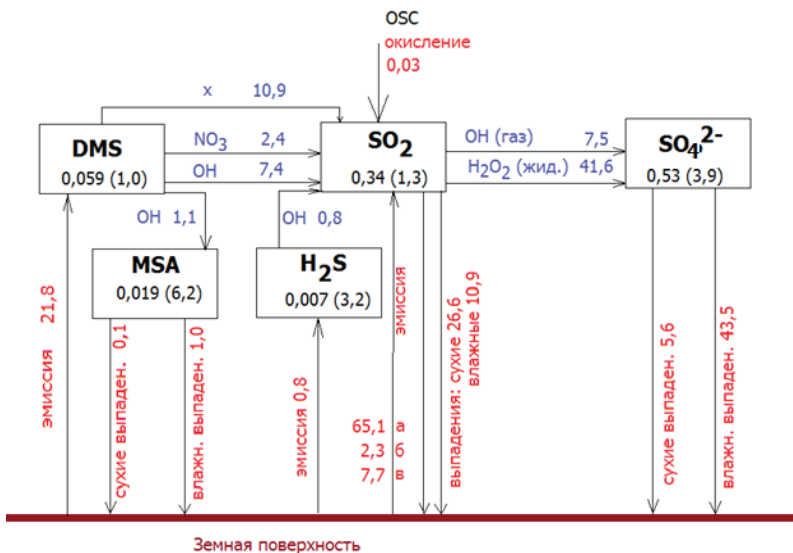


Рис. 10. Модель глобальных запасов серы. Внутри прямоугольников: название вещества, масса вещества в Tg S, время жизни в днях (число указано в скобках). Скорость потоков эмиссии, выпадения и трансформации указана в Tg S yr⁻¹ около стрелок. Буквы около стрелки потока SO₂ а, б и в означают антропогенную эмиссию, эмиссию при сжигании и эмиссию при вулканической деятельности соответственно. Составлено по: Chin et al., 1996.

1.5. Процессы с участием соединений серы в почвах и пресноводных водоемах

Сера содержится в почвах в составе органических и минеральных соединений.

Более 50 % S органических соединений связано с углеродом связью C-S и находится в составе белков и аминокислот. Эти вещества устойчивы к разрушению микроорганизмами. В составе сульфатных эфиров сера находится в более подвижной форме. В этих соединениях атомы серы связаны с атомами углерода через кислородные мостики. Почвенные микроорганизмы легко разрушают такие серо-содержащие органические соединения, и S переходит в растворимые формы, главным образом в сульфаты (Brady, Well, 2002).

Основные минеральные соединения серы в почвах представлены сульфатами и сульфидами.

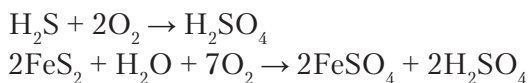
В почве сера участвует в процессах минерализации, иммобилизации, окисления, восстановления и сорбции.

Минерализация серы – процесс трансформации органических соединений серы в минеральные формы (сульфаты или сульфиды). Сера, содержащаяся в растительных остатках, может быть использована растениями только после минерализации растительных остатков. Процесс минерализации происходит при участии микроорганизмов. Скорость минерализации зависит от влажности, степени аэрированности, температуры и величины рН почвы.

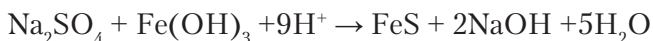
Сульфаты могут сорбироваться на поверхности минералов гидроксидов железа и алюминия – носителей переменного заряда. При величине рН меньше величины рН точки нулевого заряда поверхность таких минералов приобретает положительный заряд и становится способной к сорбции сульфат-аниона.

Иммобилизация серы – превращение неорганических соединений серы в органические в результате деятельности микроорганизмов (процесс обратный минерализации). Иммобилизация серы из неорганических соединений происходит при высокой активности микроорганизмов. Под действием микроорганизмов сера сульфатов переходит в восстановленную форму и закрепляется в клетках микроорганизмов в виде серосодержащих аминокислот.

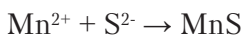
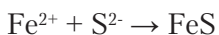
Реакции окисления серы в почве приводят к подкислению среды:



Восстановление серы в почвах сопровождается подщелачиванием среды:



В плохо дренированных почвах при анаэробных условиях восстановленная сера мгновенно реагирует с восстановленными формами Fe и Mn, образуя сульфиды:



Удаление серы из почвы происходит в процессе эрозии, при вымывании сульфат-ионов в дренажные воды.

Способность почвы поглощать соединения серы в значительной степени влияет на вынос сульфатов из почв в дренажные и поверхностные воды. На рисунке 11 показано, что при возрастающих нагрузках по S, наибольшее количество серы попадает в ручьи, которые дренируют территорию с преимущественным распространением почв, обладающих низкой сорбционной способностью по отношению к сульфатам. Максимальные нагрузки на экосистемы Центральной Европы приходились на 1980-е годы и составляли от 15 до 120 кг S /га/год. После значительного снижения выпадений соединений серы, почвы, обладающие низкой сорбционной способностью по отношению к сульфатам, сравнительно быстро освобождаются от избытка сульфатов. На территориях с преимущественным распространением почв, обладающих высокой сорбционной емкостью по отношению к соединениям серы, даже после значительного снижения кислотных выпадений, в ручьях еще длительное время наблюдаются большие концентрации сульфатов. Это объясняется тем, что в почвах накопилось значительное количество соединений серы, которые постепенно мобилизуются и попадают в дренажные и поверхностные воды (Alewell., 2001).

Восстановленная сера в виде газа H_2S улетучивается из почвы. Как было показано выше (рис. 9 и 10), из атмосферы сера попадает на земную поверхность, в том числе и водную в виде S(IV) и S(VI). В воде вблизи поверхности создаются окислительные условия, поэтому сера остается в составе окисленных соединений. На глубине и в донных отложениях сера может восстанавливаться до сульфидов. При определенных условиях возможны потери серы из воды в виде H_2S .

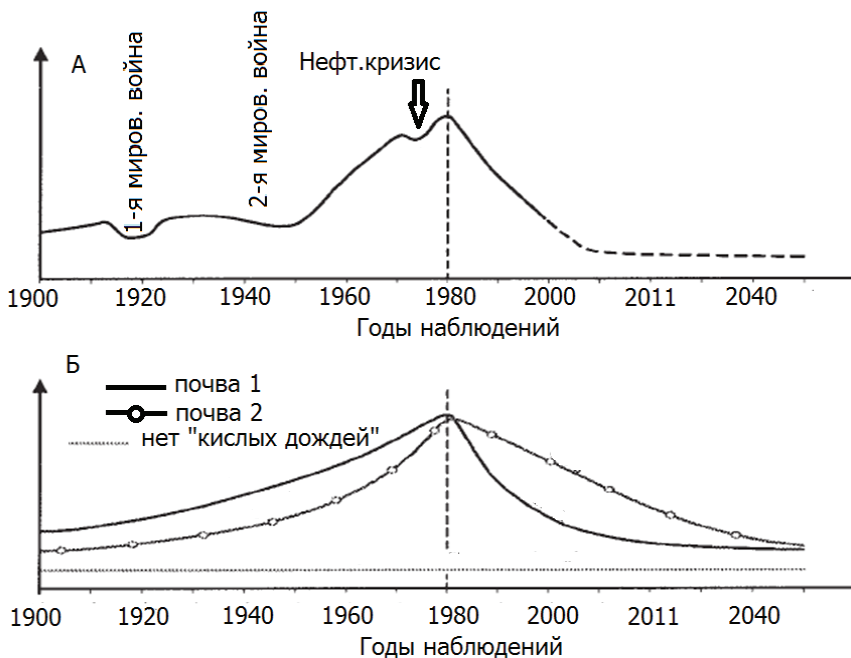


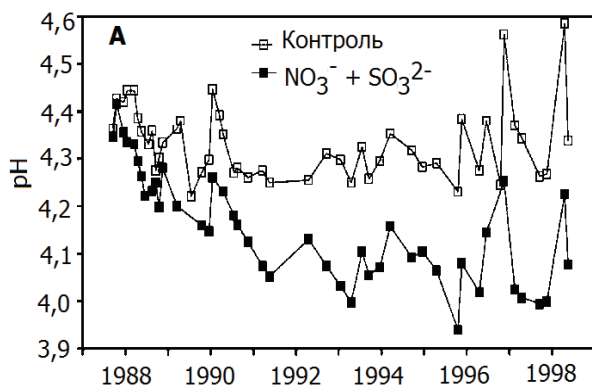
Рис. 11. Долгосрочные тренды динамики выпадений серы (А) и концентрации серы в ручьях (В) Центральной Европы, дренирующих территории с преобладанием почв с высокой (1) и низкой (2) сорбционной емкостью по отношению к S. Составлено по: Alewell., 2001.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И СЕРЫ НА НАЗЕМНЫЕ И ПРЕСНОВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

2.1. Эффекты подкисления

В нативных экосистемах существуют естественные факторы подкисления почв и вод. К ним относятся: диссоциация угольной и органических кислот, функционирование высших растений (для сохранения баланса, растения в ответ на потребление катионов выделяют в почвенный раствор протон), окисление N, S и других элементов, гидролиз солей Al и Fe (Соколова и др., 2012). В экосистемах, подверженных антропогенному воздействию, дополнительные количества нитратов и сульфатов в результате реакций, подробно описанных в предыдущих разделах, приводят к снижению pH. Основными химическими индикаторами, по которым судят о подкислении экосистемы, являются: величина pH, степень насыщенности почв основаниями, мольное отношение Ca/Al в почвенном растворе, кислотнейтрализующая способность (ANC – acid neutralizing capacity).

В экспериментах по внесению нитратов и сульфатов в составе сульфата аммония в почвы экспериментальных площадок с насаждениями хвойных деревьев, расположенных на юго-западе Швеции, установлено, что внесение S и N приводит к значительному подкислению почвенного раствора и к увеличению в нем концентрации алюминия (рис. 12) (Bergholm et al., 2003).



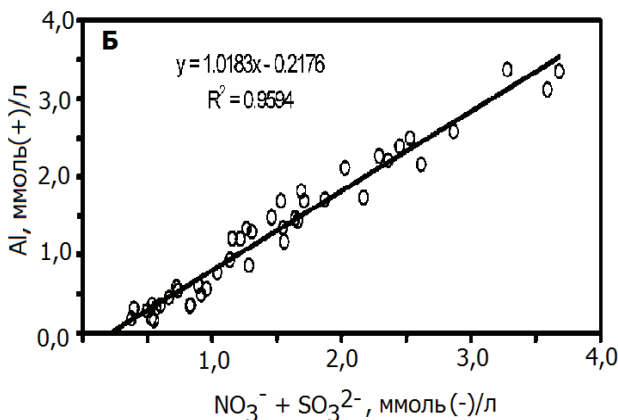


Рис. 12. Величина рН почвенных растворов на площадках с внесением и без внесения сульфата аммония (А) и зависимость концентрации алюминия от концентрации нитрат- и сульфат-ионов в почвенном растворе (Б). Составлено по: Bergholm et al., 2003

В почвах, не испытывающих антропогенного подкисления, величина ANC определяется как разность суммы концентраций анионов угольной и органических кислот и суммы концентраций катионов H^+ и Al^{3+} :

$$ANC = HCO_3^- + RCOO^- - H^+ - Al^{3+}$$

Так как концентрации OH^- и CO_3^{2-} даже в большинстве карбонатных почв малы, то в уравнении материального баланса для определения ANC ими можно пренебречь.

При поступлении в почву дополнительного количества кислотообразующих соединений изменяется и анионный, и катионный состав почвенного раствора. Подкисление почв приводит к дополнительному растворению минералов, и раствор пополняется щелочноземельными и щелочными металлами. В этом случае уравнение материального баланса выглядит так:



Таким образом, кислотнейтрализующая способность в антропогенно подкисленных почвах может быть определена как разность между содержанием катионов и содержанием анионов:

$$\text{ANC} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) + \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$$

Чем меньше величина ANC, тем меньше величина pH (рис. 13).

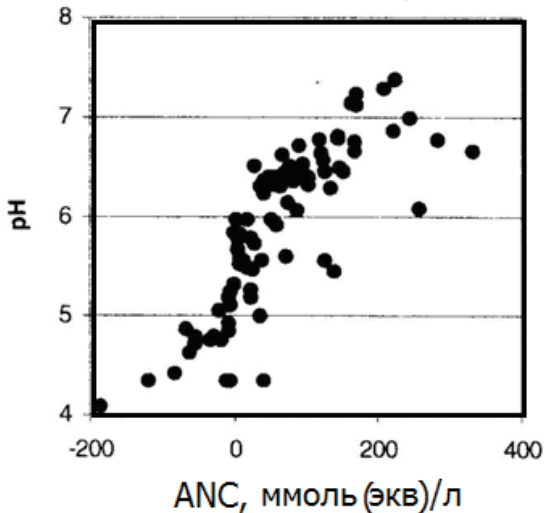


Рис. 13. Зависимость величины pH от ANC. Составлено по: Raddum, Skjelkvale, 2001

Подкисление приводит к снижению pH и ANC, к увеличению концентрации токсичных соединений алюминия, иногда аммония.

Мониторинг состояния ели красной (Red Spruce) и клена сахарного (Sugar maple) на востоке США в условиях выпадения кислотных осадков выявил симптомы негативных изменений у деревьев. Отмечалось, что кроны деревьев находятся в плохом состоянии, замедляется рост деревьев и увеличивается уровень гибели деревьев (Driskoll et al., 2003).

Однако, анализ данных по кислотности почв Финляндии и состоянию ели обыкновенной не выявил взаимосвязи между подкис-

лением почвы, вызванным кислотными выпадениями, и степенью дефолиации елей. По мнению авторов работы, кислотность почв не является ведущим фактором, влияющим на состояние ели на исследованных площадках (Derome et al., 2001).

Подкисление воды в пресноводных водоемах приводит к снижению pH, ANC, увеличению концентрации токсичных соединений алюминия (Mainan et al., 2000; Lawrence et al., 2007.).

Подкисление воды в озерах и ручьях крайне негативно сказывается на аквабиоте и на функционировании акваэкосистемы в целом. Низкие значения pH и ANC и высокие концентрации Al неорганических соединений (Al^{3+} и др.) влияют на численность и жизненные показатели некоторые виды рыб. Количество видов рыб – наиболее частый индикатор, используемый для диагностики эффекта подкисления воды в ручьях и озерах. Снижение pH и увеличение концентрации Al^{3+} приводит к уменьшению количества видов и снижению численности планктона и беспозвоночных, амфипод, улиток и моллюсков. При $pH < 5$ практически исчезают все поденки, ракообразные и моллюски из некоторых ручьев. Чаще всего при $pH < 5$ не обнаруживаются лососевые, а при $pH < 5,5-5,2$ – малый окунь. 20 % молодняка американского гольца погибло, когда в течение 30 дней концентрация неорганических соединений алюминия составляла 2 мкмоль/л, и 90 % при 4 мкмоль/л (Baldino et al., 2007). Среди беспозвоночных наиболее чувствительны к подкислению поденки. В ручьях парка Shenandoah (США) число видов рыб снижается при снижении ANC. В среднем, при снижении на каждые 21 мкмоль (экв)/л ANC исчезает один вид рыб. Кратковременное эпизодическое подкисление чрезвычайно губительно для аквабиоты. Особенно чувствительны особи на ранних стадиях развития, по сравнению с годовалыми или зрелыми особями. Эпизодическое подкисление может оказывать долгосрочные эффекты на популяции рыб.

2.2. Эффекты эвтрофикации

Эвтрофикация, или обогащение питательными элементами может привести к крайне нежелательным изменениям в структуре экосистемы и повлиять на ее функционирование в целом. Эффекты эвтрофикации проявляются как в наземных так и в аквасистемах.

Азот является одним из основных питательных элементов, лимитирующих рост растений в большинстве наземных экосистем. Исследования с изотопом ^{15}N показали, что в первые 2 года в условиях повышенного поступления азота в почву, 11-56% азота удерживается в почвенной подстилке в результате биотических и абиотических процессов (Tietema et al., 1998; Emmett et al., 1998)

Добавление в экосистемы азота при антропогенном воздействии увеличивает первичную продуктивность, в результате чего происходят изменения в динамике развития, структуре и функционировании системы. Основными эффектами эвтрофикации наземных экосистем являются (Smith et al., 1999):

- увеличение общей продуктивности сосудистых растений;
- увеличение восприимчивости некоторых видов растений к болезням и морозам;
- изменения химических свойств почв;
- выщелачивание нитратов и аккумуляция их в грунтовых водах;
- изменения в структуре растительного и микробного сообщества (снижение доли бобовых растений, увеличение доли травянистых растений, снижение пула симбиотических азот-фиксирующих бактерий);
- изменения в структуре сообщества животных (увеличивается численность ланей, кабанов, зимующих гусей и лебедей, голубей, уток; уменьшается численность перепелок, куропаток, кроликов, зайцев).

Основные эффекты эвтрофикации, описанные для малых водотоков (USESP, 1996, цит. по Smith et al., 1999):

- увеличение биомассы и изменения в составе водорослей и перифитона;
- уменьшение прозрачности воды;
- изменение вкусовых качеств и запаха воды;
- закупорка фильтров водозаборных систем;
- нарушение процессов флокуляции и хлорирования воды на заводах по очистке воды;
- изменение рекреационных функций водоема (ограничения для купания и т.п.);
- суточные флуктуации величины рН и концентрации кислорода;

- появление уплотненного слоя водорослей, ухудшающего условия обитания беспозвоночных и нерестящихся рыб;
- увеличение вероятности гибели рыбы.

2.3. Влияние азотных выпадений на рост, питание, физиологию и устойчивость растений к вредителям и патогенам

Соединения азота (NO_2^- и NH_4^+) в определенных концентрациях оказывают прямое токсичное действие на биоту (Lewis, Morris, 1986; Britto, Kronzucker, 2009; Bobbink et al., 2010). Кроме токсичного действия, избыток азота может привести и к другим эффектам, проявляющимся у наземной и аквабиоты.

Скорость роста лесов в у Европейских регионах с умеренным климатом за последние 40–50 лет возросла. Ускорение роста северных еловых лесов Норвегии наблюдалось в период с 1980 по 1990 годы. После 1990 года рост деревьев замедлился. Отчасти увеличение скорости роста деревьев связано с дополнительным поступлением азота в лесные экосистемы. В экспериментах по многолетнему внесению азота в форме NH_4NO_3 показано, что скорость роста бука и ели увеличивается с увеличением количества внесенного азота (рис. 14)

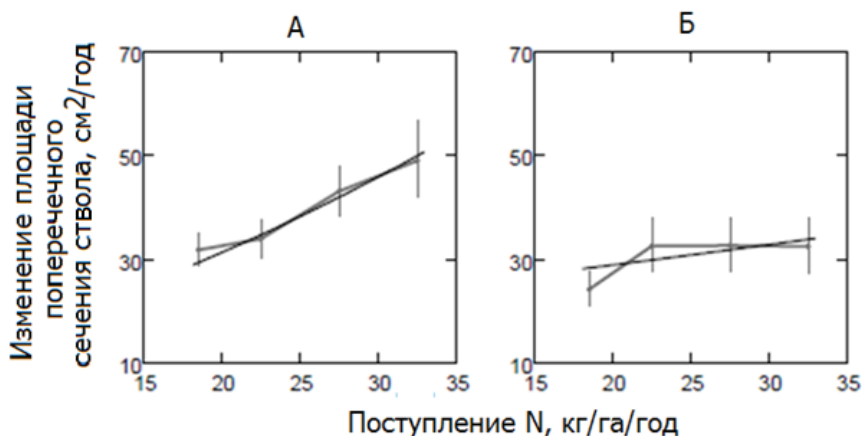


Рис. 14. Ежегодное изменение площади поперечного сечения ствола бука (А) и ели (Б) на экспериментальных площадках с разными количествами внесенного азота. Составлено по: Braun et al., 2009

При длительном поступлении больших количеств азота, он накапливается в экосистемах, и дополнительный привнос азота уже не стимулирует рост деревьев. В этом случае рост растений замедляется. На рисунке 15 показано изменение ежегодного прироста стволов, оцененное по изменению площади поперечного сечения ели на площадках с внесением 100 кг/га/год $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Из рисунка видно, что после 1992 года скорость роста деревьев замедляется. После 1996 года скорость роста деревьев на экспериментальной площадке замедлилась по сравнению с контрольной, в которую не вносили сульфат аммония.

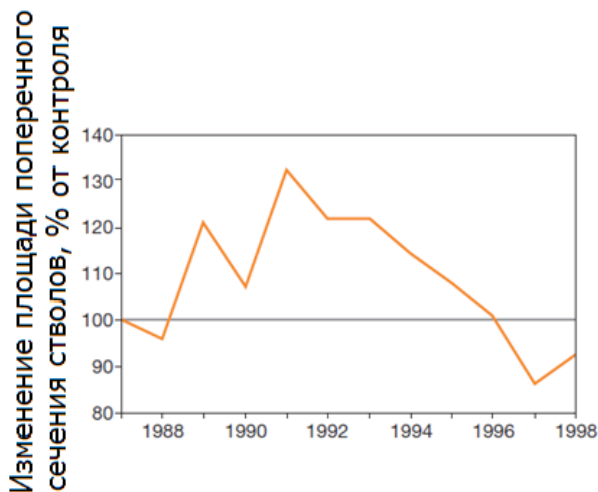


Рис. 15. Площадь поперечного сечения *Picea abies* на экспериментальных площадках, обработанных сульфатом аммония в % от площади сечения ели на контрольных площадках. Составлено по: *Effect of nitro gende position...*, 2000.

Изменение скорости роста деревьев при долгосрочном дополнительном поступлении азота зависит от количества вносимого азота. В экспериментах, проводимых на лесных площадках Норвегии, показано, что снижение прироста стволов елей наблюдалось на более ранних сроках эксперимента при ежегодном внесении азота в дозе > 15 кг/га, по сравнению с опытами с внесением < 15 кг/га/год (рис. 16).

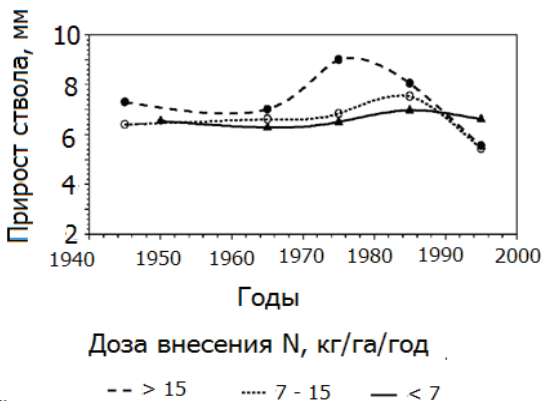


Рис. 16. Средние значения прироста стволов ели на экспериментальных площадках с разными количествами, вносимого ежегодно азота. Составлено по: Nellemann and Thomsen, 2001, цит. по: Bobbink et al., 2010

На экспериментальных площадках European ICP Forest показано, что концентрация N в хвое сосны обыкновенной и в листьях бука коррелирует с величиной азотных выпадений (рис. 17).

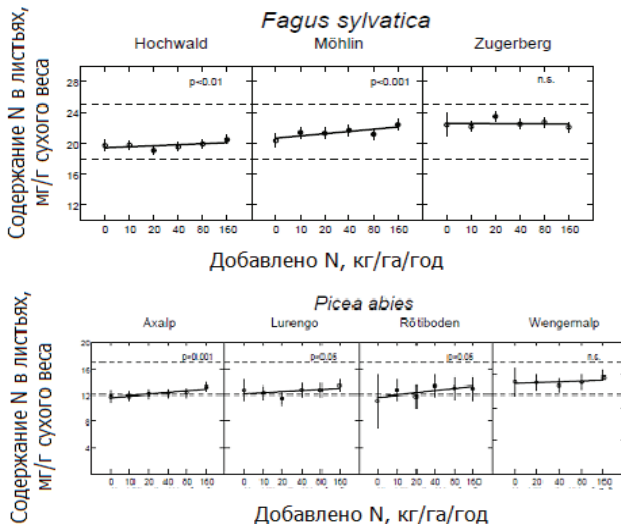


Рис. 17. Зависимость содержания азота в листьях от количества добавленного в экспериментальные площадки азота. Составлено по: Braun et al., 2010

Дополнительное поступление азота в почву может изменить закономерности питания деревьев и привести не только к увеличению содержания N в листьях деревьев, но и к уменьшению содержания в них таких элементов как P, Mg, а в некоторых случаях K (рис. 18.).

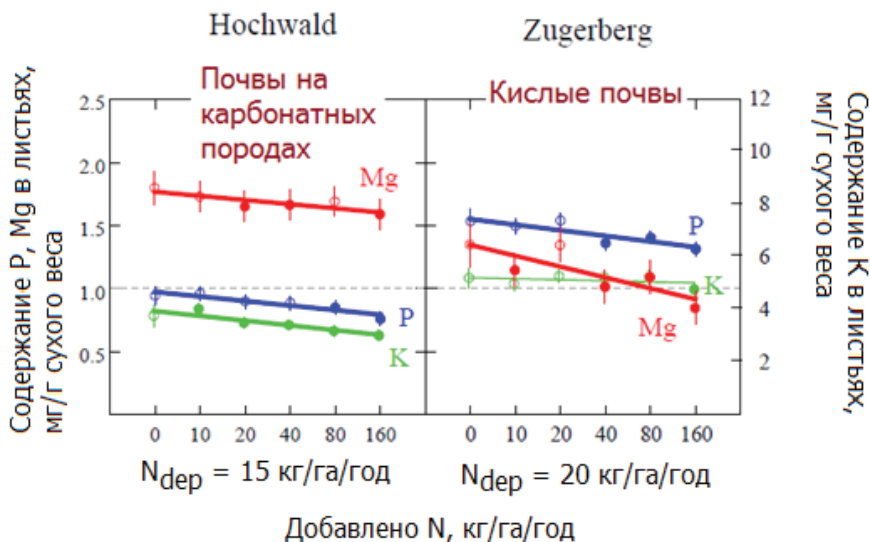


Рис. 18. Содержание питательных элементов в листьях молодого бука, отобранных на экспериментальных площадках с разными дозами внесения азота. Составлено по: Bobbink et al., 2010).

Пунктирная линия на рисунке 18 соответствует нижнему пределу оптимального содержания питательных элементов. В почвах, развитых на карбонатных породах, фактически при дозе внесенного азота 10 кг/га в год в течение 4 – 6 лет и при ежегодном выпадении соединений азота 15 кг N/га/год растения испытывают дефицит по P и K. В кислых почвах при внесении азота до 160 кг/га/год при атмосферных выпадениях, равных 20 кг га/год, доступность P растениям снижается, а дефицит по Mg отмечается при внесении азота в количестве 80 кг/га в год.

Снижение потребления фосфора и других элементов питания растениями при увеличении кислотной нагрузки может быть обусловлено увеличением концентрации токсичных соединений алю-

миния при подкислении почвы, конкуренцией между NH_4^+ и другими катионами, влиянием азота на состав эктомикоризных грибов.

Нарушение питательного баланса при избыточном внесении азота в почву, а также изменения чувствительности растений к воздействию низких температур, засухе и к вредителям, можно оценить по изменению соотношения N/P, N/K, N/Mg в листьях деревьев. В таблице 3 приведены диапазоны значений отношения азота к P, Mg, K в листьях деревьев, при которых питание растений можно считать сбалансированным, полученные на основании анализа литературы и по данным с площадок программы ICP Forests.

Таблица 3.
Рекомендованные диапазоны значений отношений N/P, N/Mg, N/K (Fluckiger W., Braun S., 2003)

Название растения	Мольное отношение	Диапазон отношения на основании анализа литературы (количество источников)	Диапазон отношения по данным программы ICP Forests
Ель обыкновенная <i>Picea abies</i>	N/P	7,0 – 12,0 (37)	6 – 17
	N/K	1,9 – 3,6 (34)	1,3 – 4,9
	N/Mg	10,3 – 20,0 (31)	8,0 – 28,3
Бук лесной <i>Fagus sylvatica</i>	N/P	10,0 – 17,1 (14)	10,6 – 25
	N/K	2,1 – 3,8 (14)	1,8 – 5,0
	N/Mg	10,4 – 21,5 (9)	12,0 – 25,0

За последние десятилетия питательный статус деревьев и отношение N/питательные элементы в Центральной Европе сильно изменился, и в некоторых странах ель обыкновенная и бук испытывают дефицит магния (таблицы 3 и 4).

Отношения N/(P, K, Mg) в листьях растений в разные годы наблюдений.
Составлено по: Fluckiger W., Braun S., 2003)

Название растения	Источник	Регион	Число площадок		Годы наблюдений	Величина отношения	Годы наблюдений	Величина отношения
Fagussyl vatica	Duquesnay et al., 2000	Северо-восточная Франция	188	N/P	1969-71	16,2	1996-97	23,5
				N/K		2,33		2,80
				N/Mg		14,03		25,33
	Fluckiger, Braun, 1998	Швейцария	45	N/P	1984/85	18,1	1999	25,4
				N/K	1984/85	2,58	3,66	
				N/Mg	1984	16,3	18,3	
Picea abies	Hutti, 1990	Германия Black Forest	—	N/K	1961	1.2-2.5	1983	2.0-6.8
				N/Mg	1975	8-13		9-56
	Fluckiger, Braun, 1998	Швейцария	18	N/P	1984/85	13,5	1999	16,5
				N/K		3,43		3,71
N/Mg	17,1	15,5						

Когда в почве наблюдается дефицит азота, азотные выпадения или удобрения стимулируют рост корней. Если в почве наблюдается избыток азота, то рост корней (особенно тонких) ингибируется, уменьшаются биомасса и длина тонких корней (Bobbink et al., 2010). Значительное уменьшение общей биомассы тонких корней молодых растений ели обыкновенной наблюдалось при концентрации $N(NO_3^- + NH_4^+)$ в почвенном растворе > 2 мг/л (рис. 19)

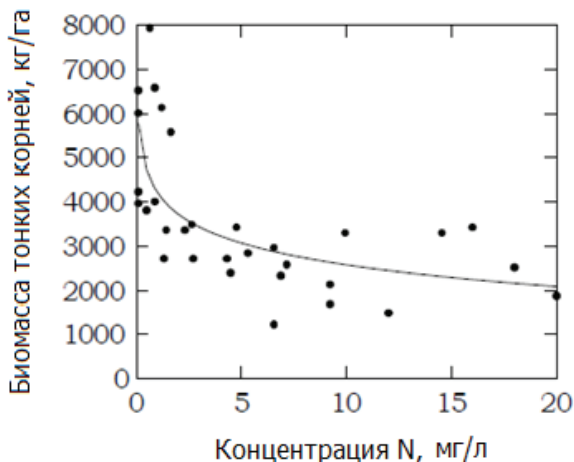


Рис. 19. Зависимость биомассы тонких корней ели обыкновенной от концентрации N в почвенном растворе (Matzner, Murach, 1995, цит. по: Bobbink et al., 2010)

Повышенное содержание N повышает чувствительность деревьев к морозу. По данным разных авторов повышение чувствительности к морозу отмечалось при нагрузке 15,7 – 100 кг N /га/год. Риск повреждений при морозе будет меньше, если в хвое будет содержаться не более 13-15 мг N/г (Effect of nitrogen deposition....., 2000).

Избыток азота в почве приводит к тому, что многие виды растений становятся неустойчивыми к засухе. Показано, что эффективность использования воды буком снижается по мере увеличения дозы азота при 12-летнем внесении азотных удобрений на экспериментальные лесные площадки Швейцарии на фоне ежегодного выпадения азота с атмосферными осадками 15 кг/га (рис. 20) (Fluckiger, Braun. 2010, цит по Bobbink et al., 2010).

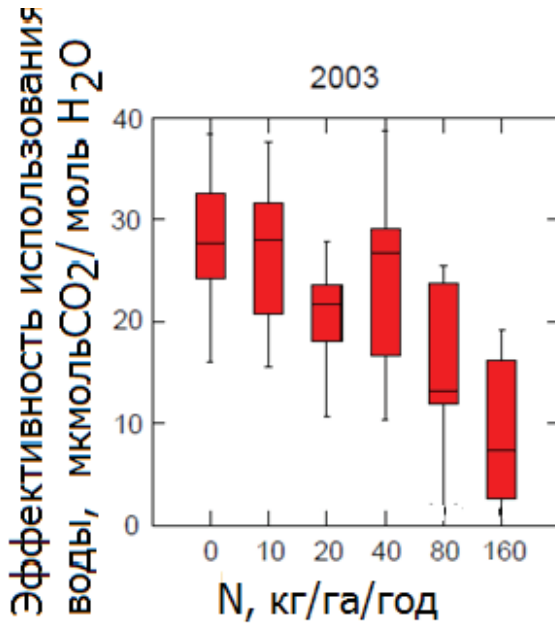


Рис 20. Эффективность использования воды деревьями бука на экспериментальных площадках Швейцарии, оцененная путем измерения ^{13}C в листьях

Жизнеспособность многих древесных видов в засушливые сезоны была чрезвычайно низкой в середине 1980-х годов. Впоследствии, с уменьшением азотных выпадений жизнеспособность деревьев возросла (различные виды нарушений отмечалось при нагрузке 25–200 кг N /га/год) (Vobbink et al., 2010).

Избыток соединений азота в почве приводит к снижению устойчивости растений к вредителям и патогенам. Известно, что фенольные соединения обеспечивают устойчивость деревьев к воздействию многих видов вредителей и патогенных организмов. Как показали исследования, содержание фенолов в листьях 120-летних буковых деревьев снижается более чем на 30 % после внесения азота в дозе 45 кг/га/год в течение 4-х лет (Pahlsson, 1992). Было установлено, что избыточные количества азота в большей степени влияют на содержание фенолов в листьях бука, по сравнению с крахмалом, сахарами и протеинами (таблица 5).

Таблица 5.

Концентрация углеводов, фенолов и протеинов в листьях бука на площадках с разными дозами внесения азотных удобрений. Средние значения, стандартное отклонение, $n = 9$. Составлено по Pahlsson, 1992.

Вещество	Контрольная площадка	Площадка с внесением азотных удобрений
Крахмал	$27 \pm 1,7$	$28,1 \pm 1,2$
Сахара	$40,8 \pm 1,2$	$39,0 \pm 2,0$
Фенолы	$16,0 \pm 1,4$	$11,0 \pm 0,9$
Протеины	$35,7 \pm 1,7$	$32,7 \pm 1,2$

В 1980-х годах в Нидерландах было зафиксировано резкое увеличение численности патогенных грибов *Brunchorstiaripinea* и *Sphaeropsisaripinea* на *Pinusnigra* в хвойных лесах. Наиболее часто указанные патогенные грибы встречаются в лесах, в которые поступает от 20 до 25 кг N/га/год (Braun, Macaskill, 2005).

При ежегодном выпадении азота в количестве 20 – 25 кг/га среднее время существования хвои на елях сокращается до 2-3 лет (рисунок 21).

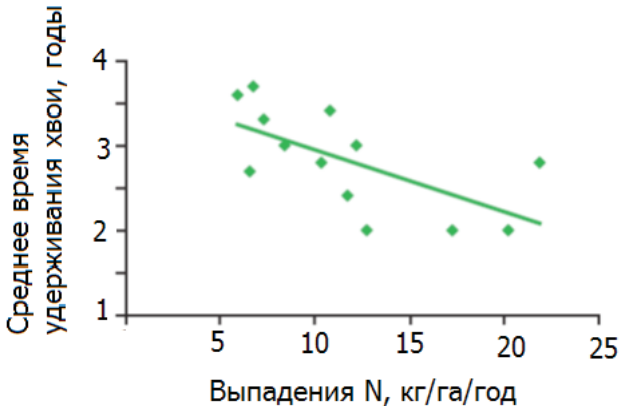


Рис. 21. Зависимость времени существования хвои на сосне (*Pinussylvestris*L) от количества добавленного азота. Составлено по Kennady, 2003

Установлено, что при интенсивном поступлении азота в лесные экосистемы, количество елей, пораженных насекомыми-вредителями, значительно возрастает (рисунок 22).

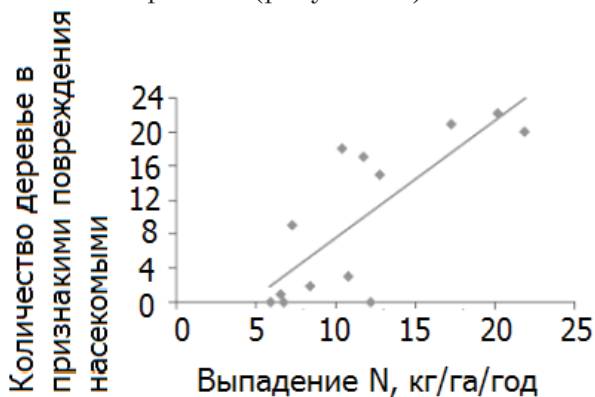


Рис. 22. Зависимость количества поврежденных насекомыми елей на экспериментальных площадках от количества азотных выпадений. (Составлено по Kennedy, Freer-Smith, 2000. Цит. по Лукас, Godbold., 2011)

Избыток азота в лесных экосистемах оказывает влияние и на травянистую растительность. Как правило, при дополнительном поступлении азота, в лесу возрастает численность азотофилов (рисунок 23).

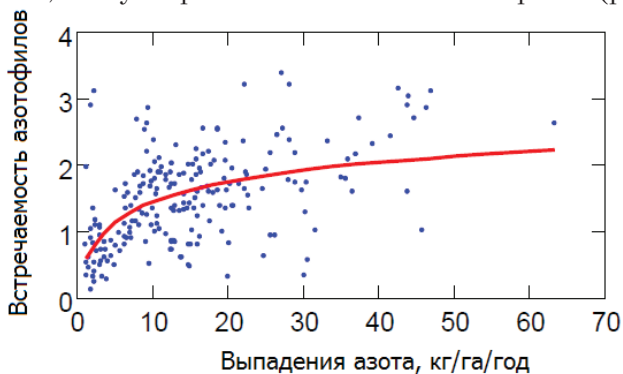


Рис. 23. Встречаемость азотолюбивых видов травянистых растений в лесных экосистемах при разных количествах азотных выпадений. Составлено по Bobbink et al., 2010)

На основании многочисленных экспериментальных данных было установлено, что изменения видового состава травянистой растительности в лесу не происходит при ежегодном выпадении азота менее 10 – 15 кг/га (Bobbink et al., 2010).

2.4. Изменение видового состава и численности наземных и эпифитных лишайников и водорослей и эктомикоризных грибов

Исследования, проведенные в Нидерландах, Дании и Швеции показали, что уменьшение численности лишайников и синезеленых водорослей происходит, если нагрузка по азоту превышает 5-10 кг N га/год. Рост зеленых водорослей, особенно рода *Pleurococcus* резко стимулируется азотом при выпадениях > 10-15 кг N/га/год (Göransson, 1990. Цит. по: Bobbink et al., 2010).

Показано, что при внесении 30 кг/га N в год снижается разнообразие и изменяется численность эктомикоризных грибов на тонких корнях ели обыкновенной (рисунок 24)

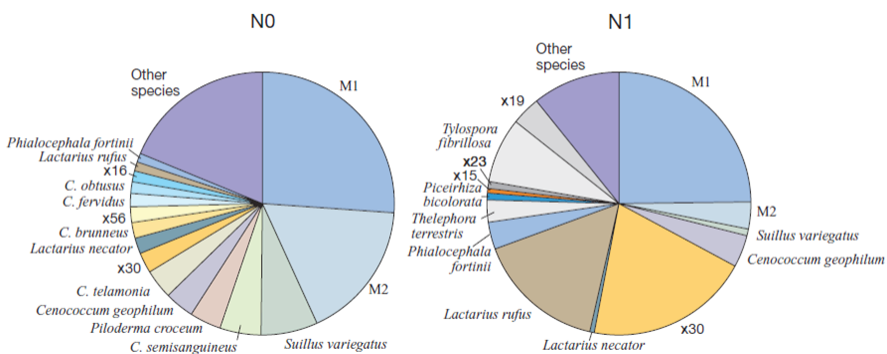


Рис. 24. Изменение состава эктомикоризных грибов на корнях ели обыкновенной. N0 – контроль, N1 – площадка с внесением 30 кг N/га/год. С. – *Cortinarius*. M1 и M2 – вероятно *Piloderma*. Грибы, помеченные знаком X – число неидентифицированных видов. Составлено по: *Effect of nitrogen deposition...*, 2000.

2.5. Изменение скоростей минерализации и нитрификации

Дополнительное количество азота, внесенное в экосистемы, изменяет скорости процессов минерализации и нитрификации. Изменение скоростей этих двух процессов изучали в полевых модельных экспериментах на кислых и нейтральных почвах. Получили, что скорость минерализации и нитрификации (см. на угол наклона кривых на рисунке 25) стимулируется добавлением азота (особенно в кислых почвах). Скорость минерализации и нитрификации увеличивается на 40-80% и 20-90% соответственно при нагрузке 17 кг N/га/год по сравнению с нагрузками 7 и 10 кг N/га/год.

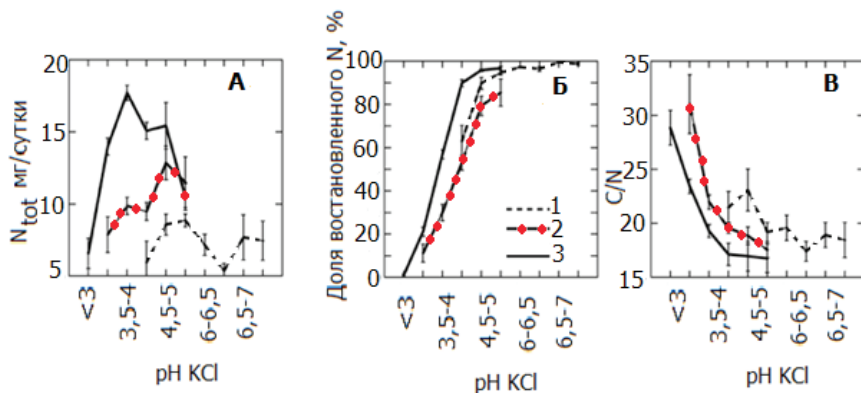


Рис. 25. Минерализация (А), нитрификация (Б) и отношение C:N (В) в почвах, имеющих различные величины рН, отобранных с опытных площадок с нагрузками по N, равными 7 (1), 10 (2) и 17 (3) кг/га/год. Среднее значение и стандартное отклонения.

Цит. по: Bobbink et al., 2010

В кислых лесных почвах, в которых процесс нитрификации ограничен, NH_4^+ может накапливаться (vanDijk, Roelofs, 1988, цит. по Bobbink et al., 2010). Для предотвращения накопления аммония в этих почвах, рекомендовано вносить в них не более 10 – 15 кг N /га/год, так как более высокие нагрузки приводят к аккумуляции аммония в почвах и увеличению отношения NH_4^+ к К, Са или Mg и, соответственно, к нарушению баланса питания растений.

2.6. Изменение скорости разложения подстилки

Изменение скорости разложения лесной подстилки при увеличении поступления N зависит от содержания в подстилке лигнина и от стадии разложения подстилки.

Скорость разрушения компонентов растительных тканей в почве убывает в ряду: сахара, крахмал, протеины > гемицеллюлоза > целлюлоза > жиры, воски > лигнины и фенольные соединения.

Лигнин разлагается ферментами – фенолоксидазами. Активность фенолоксидаз иногда может подавляться N. Целлюлозная активность может увеличиваться при дополнительном поступлении азота. Экспериментально показано, что высокие дозы азота увеличивают активность целлюлозных энзимов и снижают активность фенолоксидаз, как на площадках с хвойными, так и в опытах с лиственными деревьями (рисунок 28) (Frey et al., 2004).

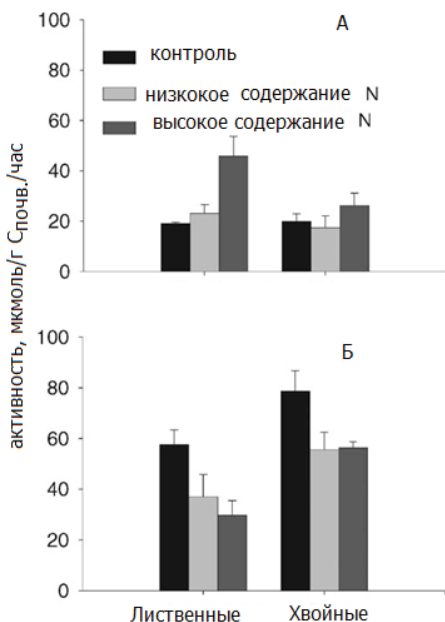


Рис. 28. Активность фермента, разлагающего клетчатку (А) и фенолоксидаз (Б) в почвах, отобранных с контрольных площадок и с площадок малым и большим содержанием азота в почвах (Harvard Forest, USA)

Скорость разложения соединений азота, содержащихся в разных компонентах опада и подстилки, варьирует в пределах широкого временного диапазона (от дней до веков) (таблица 6).

Таблица 6.

Период разложения азот-содержащих соединений, находящихся в опаде и в подстилке типа мор в бедных азотом хвойных лесах Швеции (составлено: Effect of nitrogen position on forest ecosystems, 2000)

	Компонент	Период времени разложения
Растения	Листья	годы
	Стволы	века
Почва	Микроорганизмы	Недели - месяцы
	Свободные аминокислоты	Дни - недели
	Ион аммония	Дни (?)
	Нитрат-ион	Дни (?)
	Наиболее быстро разлагающиеся азот-содержащие компоненты	Месяцы - годы
	Очень медленно разлагающиеся азотсодержащие компоненты (например, гумусовые вещества)	Века – миллионы (?) лет

К факторам, влияющим на скорость разложения подстилки при дополнительной азотной нагрузке (удобрения и(или) выпадения) относятся: количество поступившего N, состав подстилки, период времени разложения подстилки.

Кнорр с соавторами обработали данные исследований по скорости разложения подстилки при дополнительном внесении азота для экосистем лугов и пастбищ, лесов и тундры (Кнорр et al., 2005). Исследования выполнены на территории Австралии, Канады, Индии, Новой Зеландии, Норвегии, Шотландии, Швеции и США (всего около 500 образцов). Получили, что дополнительное

количество азота приводит как к ингибированию, так и стимулированию разложения подстилки (рисунок 29).

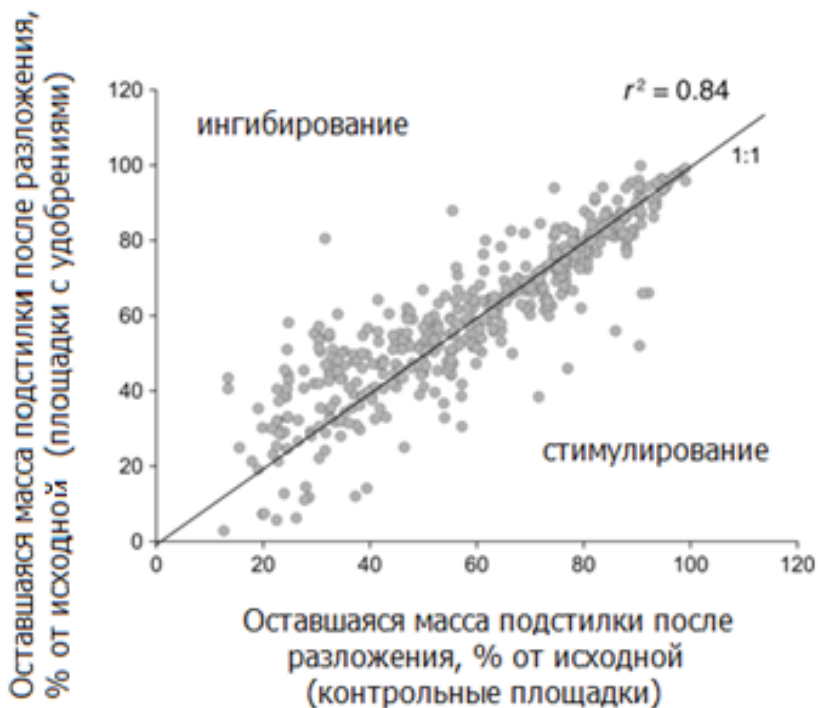


Рис. 29. Разложение подстилки в контрольных площадках и на площадках с внесением различных доз азотных удобрений. Составлено по: Knorr et al., 2005

Авторы показали, что при добавлении азота в дозе > 125 и < 75 кг/га/год происходит ингибирование процессов разложения подстилки. При внесении азота в количестве от 75 до 125 кг/га/год наблюдается ускорения процессов разложения подстилки. При этом стимулирование процессов разложения подстилки наблюдается в тех случаях, когда количество добавленного с удобрениями азота N_{add} было больше количества азота, выпавшего с атмосферными осадками N_{dep} в 20 и более раз (рисунок 30).

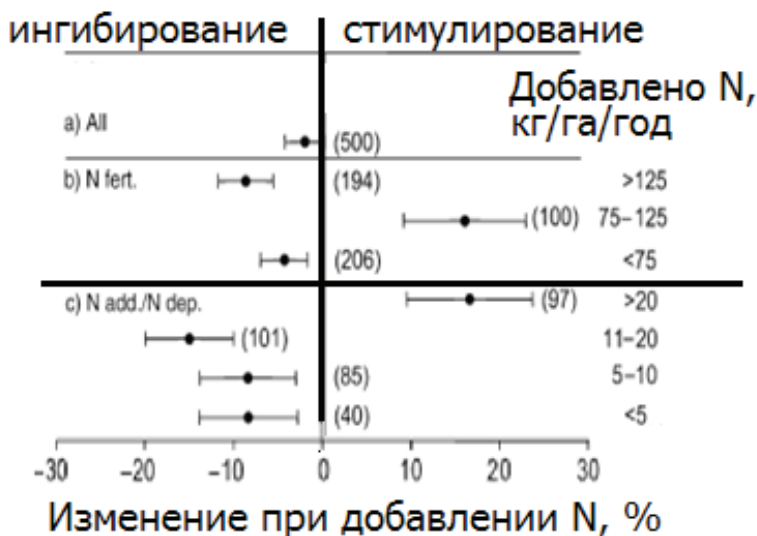


Рис. 30. Разложение подстилки при различных дозах добавленного азота: а – данные по всем лабораторным и полевым экспериментам ($n = 500$), б – данные полевых опытов по внесению разных доз азота, в – отношение количества азота, внесенного с удобрениями, к количеству азота в составе атмосферных выпадений (составлено по: Knorr et al., 2005).

2.7. Увеличение выноса азота

Большинство лесных экосистем обладает способностью к удерживанию азота, в частности в лесных подстилках, как уже было показано выше. В лесах бореального пояса одним из основных механизмов удерживания азота является потребление азота растениями. Если система насыщена по N, то избыток азота выщелачивается в грунтовые и в поверхностные воды.

Наиболее надежными и удобными индикаторами выщелачивания азота являются: количество азота в подкороновых водах, отношение C:N в органомных горизонтах и величина рН в нижних горизонтах почв (Dise et al., 2009).

Исследования, проведенные в лиственных и хвойных лесах, показали, что при поступлении азота с осадками, прошедшими че-

рез кроны деревьев в количестве, превышающем 12 – 15 кг/га/год, вымывание нитратов из почвы экспоненциально увеличивается при возрастании азотной нагрузки (Bobbink et al., 2010).

При $C/N < 22$ скорость вымывания нитратов увеличивается, и качество грунтовых и поверхностных вод ухудшается (рисунок 26).

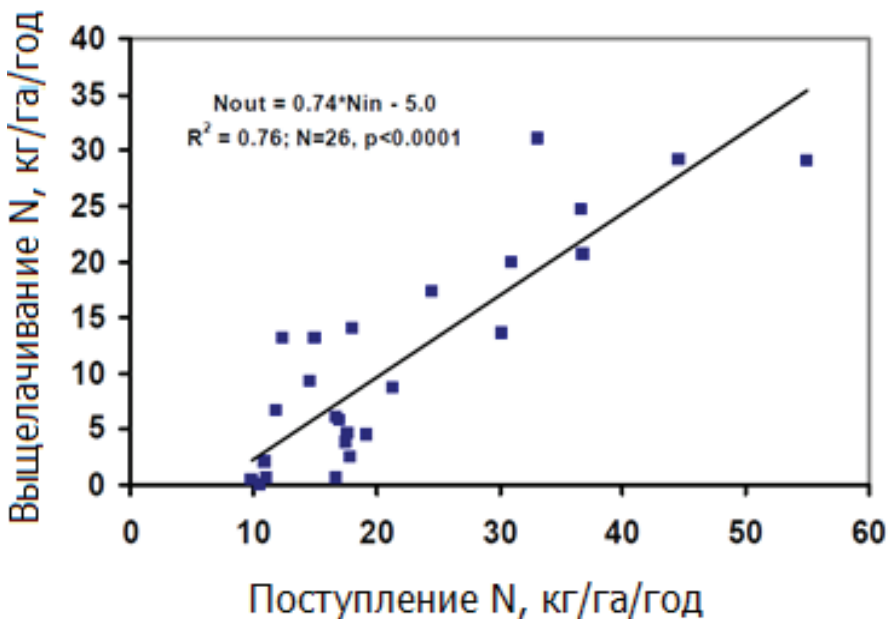


Рисунок 26. Выщелачивание N из почв, характеризующихся отношением $C/N < 22$, в зависимости от количества азота, поступившего с осадками. Составлено по: UNECE 4, 2005. Цит. по: Bobbink et al., 2010

В ландшафтах, используемых в сельском хозяйстве, избыток азота, внесенного с удобрениями, вымывается из почвы и концентрация соединений азота, главным образом нитратов, в поверхностных водах увеличивается. Прибрежные зоны и поймы в таких ландшафтах оказывают значительное влияние на качество воды в ручьях и в реках. Растительность прибрежных зон потребляет определенное количество нитратов, которые мигрируют с боковым поверхностным или грунтовым стоком. В поймах, при создании восстановительных условий в переувлажненных

почвах, интенсивно проходят процессы денитрификации, в результате которых азот удаляется из почвы в виде N_2 или N_2O (рисунок 27) (Verhoeven et al., 2006).

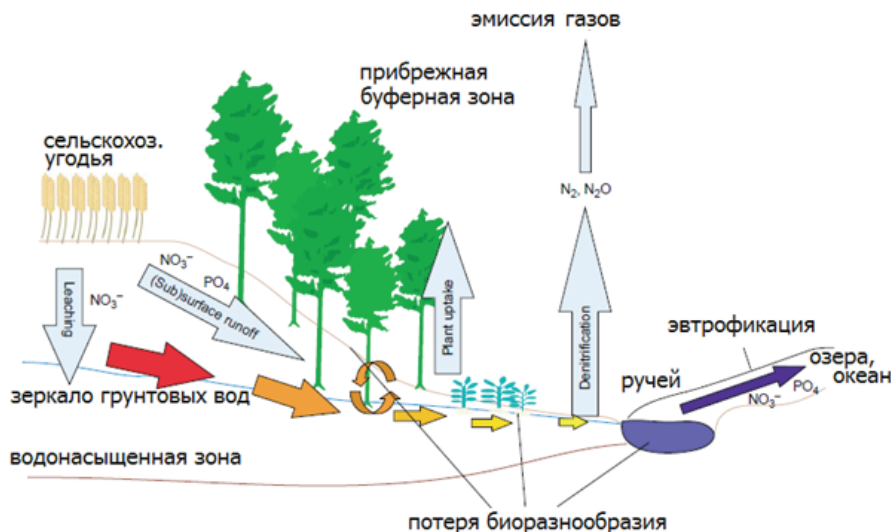


Рис. 27. Миграция соединений азота в сельскохозяйственных ландшафтах. Составлено по: Verhoeven et al., 2006.

2.8. Влияние азота на микробную биомассу

Внесение в почву дополнительного количества азота может привести как к уменьшению, так и к увеличению биомассы микроорганизмов. Показано, что постоянное внесение азота в дозе 50 кг/г/год приводит к уменьшению биомассы грибов и бактерий в лиственных лесах и не влияет на количество биомассы в хвойных. Ежегодное длительное внесение азота в количестве 150 кг/га вызывает увеличение биомассы грибов и бактерий, как в лиственных, так и в хвойных лесах (Frey et al., 2004). Постоянное внесение азота в дозе 150 кг/га/год вызывает снижение активности грибов в лиственных и хвойных лесах и снижение активности бактерий в почве под хвойными деревьями (Таблица 7).

Таблица 7.

Микробная биомасса и активность грибов и бактерий при длительном ежегодном внесении азота в почвы экспериментальных площадок под широколиственными и хвойными деревьями (среднее из 4-х, в скобках – стандартное отклонение) (Составлено по Frey et al., 2004)

Площадка	Общая микробная биомасса, мкг С г ⁻¹ почвы		Микробная активность, мкг СО ₂ -С г ⁻¹ почвы	
	Грибы	Бактерии	Грибы	Бактерии
Широколиственные деревья				
Контроль	501 (41)	33 (4,0)	7,5 (0,9)	3,8 (0,4)
50 кг N га/год	365 (71)	28 (2,8)	5,5 (0,6)	3,8 (0,3)
150 кг N га/год	637 (53)	34 (1,7)	2,9 (0,6)	3,2 (0,9)
Хвойные деревья				
Контроль	407 (60)	24 (0,1)	6,2 (1,5)	1,7 (0,3)
50 кг N га/год	406 (50)	24 (1,3)	3,6 (0,5)	1,1 (0,3)
150 кг N га/год	433 (48)	36 (1,5)	1,9 (0,9)	1,1 (0,1)

В целом, интенсивность микробного дыхания снижается при внесении в экспериментальные площадки азотных удобрений (рисунок 31).

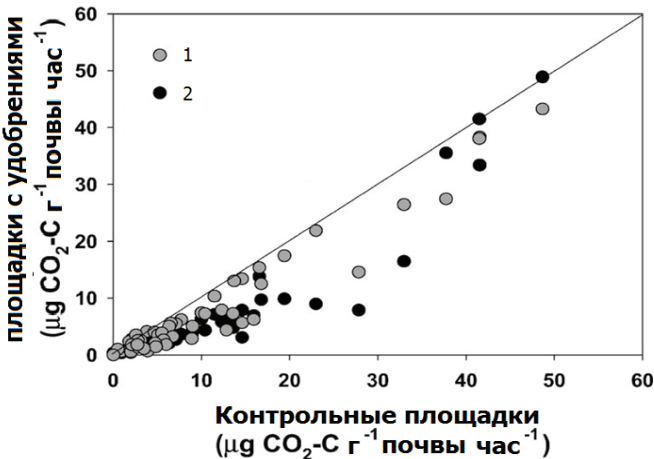


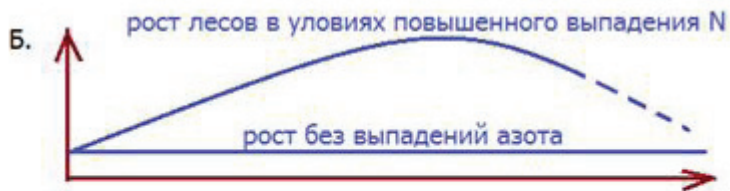
Рисунок 31. Соотношение микробного дыхания на контрольных площадках и на площадках с внесением 50 кг N га/год (1) и 150 кг N га/год (2) (составлено по Frey et al., 2004)

2.9. Изменения в лесных экосистемах в целом при длительном поступлении больших количеств азота

Длительное поступление азота в составе атмосферных выпадений изменяет баланс азота в лесных экосистемах. Показано, что лесные экосистемы, испытывающие дефицит азота при длительном поступлении дополнительного количества азота с атмосферными выпадениями постепенно насыщаются по азоту и достигают состояния, когда количество выщелачиваемого азота становится приблизительно равным или превышает количество азота, поступившего в экосистему (Gundersen et al., 2009). Изменение баланса азота в экосистеме приводит к кардинальным поэтапным изменениям системы в целом (рис. 32). На первой стадии, когда леса испытывают дефицит азота, дополнительное количество азота приводит к увеличению продуктивности лесов и изменению видового состава растительности. Традиционные для экосистемы виды растений сменяются азотофилами. На стадии насыщения азотом экосистемы изменение видового состава растительности и несбалансированное питание приводят к дестабилизации системы. Третья стадия характеризуется значительным выносом избытка азота в дренажные воды и резким ухудшением состояния лесов в целом. На протяжении всего периода дополнительного поступления соединений азота из атмосферы наблюдается подкисление почв и поверхностных вод, степень которого зависит от количества поступивших соединений азота и буферных свойств отдельных компонентов экосистемы по отношению к воздействию протона.

А. Ответ экосистемы:





В. Статус азота



Г. Поток N



Рис. 32. Изменение состояния экосистемы при длительном атмосферном выпадении соединений азота. Составлено по: DeSchrijver, 2007

ГЛАВА 3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ

3.1. Эмпирические критические нагрузки по азоту

В рамках Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)) были разработаны эмпирические процедуры для установления критических нагрузок при атмосферном выпадении азота. Диапазоны эмпирических критических нагрузок азота для естественных наземных экосистем были впервые представлены в опорном документе для семинара по критическим нагрузкам, который проводился в 1992 г. по Конвенции в г. Лекеберге (Lökeberg), Швеция (Mapping manual, 2004). После обработки дополнительной информации, полученной в период с 1992 по 1995 годы и с 1992 по 2003 годы, опорный документ был обновлен.

Эмпирические критические нагрузки были установлены на основании анализа публикаций по Европе о воздействии азота на естественные экосистемы. Для анализа использовали научные статьи, официальные государственные отчеты и неофициальные отчеты институтов и организаций.

Эмпирические критические нагрузки по азоту были установлены в определенных диапазонах для каждого класса экосистем с учетом: внутри-экосистемной вариации между различными регионами, наличия интервалов между экспериментальными добавлениями азота; неопределенностей данных о количестве выпадений. В документе даются указания относительно того, как интерпретировать диапазоны значений критических нагрузок в конкретных для данной экосистемы ситуациях. По каждой группе экосистем даются эмпирические критические нагрузки по азоту с указанием степени достоверности этих значений.

В концепции критических нагрузок используются понятия «реципиент», «биологический индикатор», «химический критерий», «критический предел» (Warfvinge, Sverdrup, 1995).

Реципиент – экосистема или компонент рассматриваемой экосистемы, например поверхностные воды, лесные почвы, грунтовые воды.

Биологический индикатор – живой организм, который выбран для характеристики рецептора. Например, для описания изменений в поверхностных водах, биологическим индикатором могут быть рыбы, для характеристики лесных почв – состояние растительности. Для характеристики качества грунтовых вод биологическим индикатором может служить состояние здоровья человека.

Химический критерий – это химический показатель, по которому можно оценить степень воздействия. Этот критерий можно использовать для оценки риска ухудшения состояния биологического индикатора.

Критический предел – наибольшее значение, которого может достичь химический критерий без длительных негативных изменений в структуре и функционировании экосистемы.

Группы реципиентов естественных экосистем классифицированы и упорядочены согласно классификации сред обитания EUNIS (European Nature Information System) (Davies and Moss 2002, <http://eunis.eea.eu.int/index.jsp>). Шифр среды обитания обозначаются буквами А, В, С и т.д. В классификации EUNIS используются следующие среды обитания и их шифры:

лесистая местность и лесные среды обитания (G)

вересковые пустоши, кустарник и тундра (F)

лугопастбища и разнотравная степь с высокой растительностью (E)

верховые и низинные болота и топи (D)

поверхностные воды суши (C)

прибрежная среда обитания (B)

морская среда обитания (A)

Среды обитания классификации EUNIS подразделяются на несколько уровней (подкатегорий), например:

уровень 1: G – лесистая местность и лесные среды обитания;

уровень 2: G1 – листопадные леса, G3 - хвойные леса;

уровень 3: G3A – еловые таежные леса; G3B – сосновые таежные леса.

Ограничения для использования многих подкатегорий классификации EUNIS возникают из-за недостатка данных о воздействии азота на экосистемы в этих подкатегориях.

Таким образом, для того чтобы установить или рассчитать критическую нагрузку, необходимо иметь информацию о загрязняющем веществе, выбрать химический критерий и величину критического предела. Необходимо также определить, какой биологический отклик будет использован для характеристики того или иного биологического индикатора для того, чтобы описать состояние рецепторов при определенных видах нарушений в экосистемах (таблица 3).

Таблица 8.

*Сведения, необходимые для определения критической нагрузки.
Составлено по: Multi - agency critical loads workshop report, 2006*

1) вид нарушения	Подкисление				Эвтрофикация	
	Лес		Озеро		Луг	Озеро
2) Рецептор						
3) Биологический индикатор	Сахарный клен	Ель обыкновенная	Ручьевая форель	Количество видов	Количество видов	Первичная продуктивность
4) Критический биологический отклик	Неспособность к репродукции	Гибель проростков	Отсутствует/присутствует		Снижение количества видов	Увеличение продуктивности
5) Химический индикатор	Степень насыщенности почв основаниями	Отношение Са/Al в почве	ANC в воде	ANC в воде	Отношение C/N в почве	NO ₃ ⁻ в воде
6) Критический химический предел	10%	1,0	0 мкэкв/л	50 мкэкв/л	20	10 мкэкв/л
7) Атмосферный поллютант	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺

Эмпирические критические нагрузки по азоту, установленные на основании анализа данных о влиянии различных количеств азота на компоненты экосистем в различных средах обитания, приведены в таблице 9.

Таблица 9.

Эмпирические критические нагрузки по азоту (кгN/га/год) для естественных групп экосистем. Достоверность: ## - достоверно; #- вполне достоверно; (#) – суждение эксперта. С изменениями к редакции 2003 г (Bobbink et al., 2010)

Тип экосистемы	Код EUNIS	N, кг/га/год	Достоверность	Отклик на превышение
Морская среда обитания (А)				
Засоленные болота с растительностью на ранней стадии сукцессии	A2.64 и A2.65	30 - 40	(#)	Увеличение количества позднесукцессионных видов, увеличение продуктивности
Прибрежная среда обитания (В)				
Подвижные береговые дюны	B1.3	10 -20	(#)	Увеличение биомассы и выщелачивания N
Лугопастбища стабильных береговых дюн	B1.4	8 – 15	#	Увеличение доли высоких трав, увеличение выщелачивания N, подкисление почвы
Вересковые пустоши береговых дюн	B1.5	10– 20	(#)	Увеличение продуктивности, выщелачивания N, ускорение сукцессии
Влажные и мокрые дюнные трясины	B1.8	10 - 25	(#)	Увеличение биомассы высоких трав
Поверхностные воды суши (С)				
Постоянные олиготрофные водоемы	C1.1	5-10	##	Негативный эффект на изоэтидные виды
Постоянные водоемы в дюнах	C1.16	10– 20	(#)	Увеличение биомассы и скорости сукцессии

Тип экосистемы	Код EUNIS	N, кг/га/год	Достоверность	Отклик на превышение
Водоемы Скандинавии и Альпийские озера	C1.1	3 - 6	#	Увеличение концентрации растворенных неорганических соединений азота, изменение состояния фитопланктона
Топа, верховые и низинные болота (D)				
Болота верховые с выпуклой поверхностью	D1a, b	5 – 10	##	Увеличение доли сосудистых растений и уменьшение доли бриофитов, изменения в видовом составе мхов, увеличение содержания азота в торфе и торфяной воде
Болота низинные бедные	D2.2 c	10–15	#	Рост осоки и сосудистых растений, отрицательное воздействие на мхи
Болота низинные богатые	D 4.1 d	15–30	(#)	Рост высоких граминоидов (злаки, осоки и пр.), снижение доли бриофитов
Низинные болота гор	D 4.2	15 - 25	(#)	Увеличение доли сосудистых растений и уменьшение доли бриофитов
Лугопастбища и разнотравная степь с высокой растительностью (E)				
Субатлантическое полусухое карбонатное лугопастбище	E1.26	15–25	#	Рост высоких трав, уменьшение биоразнообразия, увеличение минерализации и выщелачивания азота
Средиземноморские ксерофитные лугопастбища	E 1.3	10–25	(#)	Увеличение продуктивности, доминирование граминоидов

Тип экосистемы	Код EUNIS	N, кг/га/год	Достоверность	Отклик на превышение
Несредиземноморское сухое замкнутое лугопастбище с кислой и нейтральной реакцией среды	E 1.7	10–15	#	Рост граминоидов, снижение количества типичных видов
Внутренние дюнные первичные лугопастбища	E1.94	10–20	(#)	Уменьшение количества лишайников, увеличение биомассы
Внутренние дюнные лугопастбища преобладанием видов растений с высоким содержанием Si	E1.95	10–20	(#)	Уменьшение количества лишайников, рост биомассы, увеличение скорости сукцессии
Сенокосные луга в низинах и на средних высотах	E2.2	20–30	(#)	Рост высоких трав, снижение видового разнообразия
Горные сенокосные луга	E2.3	10–20	(#)	Рост нитрофильных граминоидов, изменение видового разнообразия
Сырые и влажные олиготрофные лугопастбища	E3.5			
Луга с преобладанием <i>Molinia caerulea</i>	E3.51	15-25	(#)	Рост высоких граминоидов; снижение разнообразия; снижение доли бриофитов
Вересковые (<i>Juncus</i>) луга и влажные (<i>Nardus stricta</i>) дерны	E3.52	10–20	#	Рост высоких граминоидов; снижение разнообразия; снижение доли бриофитов
Горные вершины с господством мхов и лишайников	E4.2	5 – 10	#	Последствия для бриофитов или лишайников

Тип экосистемы	Код EUNIS	N, кг/га/год	Достоверность	Отклик на превышение
Альпийские и субальпийские лугопастбища (кислые)	E4.3	5 – 10	#	Изменение видового состава, увеличение продуктивности
Альпийские и субальпийские лугопастбища (карбонатные)	E4.4	5 - 10	#	Изменение видового состава, увеличение продуктивности
Вересковые пустоши, низкорослые кустарники и тундра (F)				
Тундра	F1	3-5 а	#	Изменение количества биомассы, физиологические эффекты, изменение видового состава в моховом слое, снижение количества лишайников
Среда обитания арктического, альпийского и субальпийского кустарника	F2	10–15а	#	Ухудшение состояния лишайников и вечнозеленых кустарников
Северная влажная вересковая пустошь	F4.11			
Влажная вересковая пустошь с господством <i>Calluna</i> 'U' (нагорная заболоченная местность)	F4.11	10-20 a,b	#	Уменьшение доминирования вересков, уменьшение количества лишайников и мхов
Влажная вересковая пустошь с господством <i>Erica tetralix</i> 'L' (низменность)	F4.11	10-25a,b	(#)	Переход от доминирования вереска к доминированию травы

Тип экосистемы	Код EUNIS	N, кг/га/год	Достоверность	Отклик на превышение
Сухие вересковые пустоши	F4.2	10-20b	##	Переход от доминирования вереска к доминированию травы, угнетение лишайников
Лесистая местность и лесные среды обитания (G)				
Широколиственные леса	G1	10 - 15	##	Изменения в почвенных процессах, дисбаланс питания, увеличение чувствительности к паразитам, изменения микоризы, изменения в напочвенном покрове
Хвойные леса (за исключением таежных лесов)	G3	10-15	##	Изменения в почвенных процессах, дисбаланс питания, увеличение чувствительности к паразитам, изменения микоризы, изменения в напочвенном покрове
Еловые таежные леса	G3.A	5-10	##	Изменения в напочвенном покрове и в микоризе, увеличение чувствительности к паразитам, увеличение количества водорослей
Сосновые таежные леса	G3.B	5-10	#	Изменения в напочвенном покрове и в микоризе, увеличение чувствительности к паразитам, увеличение количества водорослей

а) использовать верхний предел диапазона, когда имеется недостаток фосфора, использовать нижний предел, когда фосфор не лимитирован

б) использовать верхний предел диапазона, когда практикуется удаление дернины, использовать нижний предел в ландшафтах с низкой интенсивностью использования

с) использовать верхний предел диапазона при больших количествах осадков, нижний – при малых количествах осадков

д) для D2.1 использовать нижний предел диапазона (#), для D2.3 использовать верхний предел диапазона (#)

Величины эмпирических критических нагрузок по азоту, определенные в отношении некоторых компонентов лесных экосистем и почвенных процессов приведены в таблице 10.

Таблица 10.

Эмпирические критические нагрузки по азоту для компонентов лесных экосистем и почвенных процессов (Bobbink et al. 2010).

Место обитания	N, кг/га/ год	Индикатор превышения
Почвенные процессы		
Лиственные и хвойные леса	10-15#	Увеличение скорости минерализации и нитрификации
	10-15##	Увеличение выщелачивания нитрат-иона
Деревья		
Лиственные и хвойные леса	10-15#	Дисбаланс элементов питания, увеличение содержания в листьях N и уменьшение P, K, Mg
Леса умеренной зоны	10-15(#)	Увеличение чувствительности к патогенам и вредителям

Место обитания	N, кг/га/ год	Индикатор превышения
Микориза		
Леса умеренной и бореальной зон	10-20(#)	Уменьшение продуцирования спорокарпия, изменение (уменьшение) видового состава
Наземная растительность		
Леса умеренной зоны	10-15##	Изменение видового состава, увеличение доли нитрофилов, увеличение чувствительности к паразитам
Лишайники и водоросли		
Леса умеренной и бореальной зон	5-10#	Уменьшение доли лишайников и увеличение доли свободноживущих водорослей

Для экосистем, по которым имеются нужные данные, применимые в моделях для расчета критических нагрузок, рекомендуется использовать и расчетные и эмпирические величины критических нагрузок по азоту. Если эти два подхода приводят к разным результатам, используют наименьшие значения критической нагрузки. Если впоследствии будет выяснена причина таких различий, то величину критической нагрузки можно скорректировать.

Для стран, по которым не имеется достаточного количества данных по некоторым экосистемам, предлагается использовать нижнюю, среднюю или верхнюю часть диапазонов критических нагрузок азота для групп экосистем, используя критерии, приведенные в таблице 11.

Таблица 11.

Критерии использования диапазона значений критических нагрузок на наземные экосистемы, за исключением переувлажненных земель. Составлено по: Mapping manual, 2004)

Наличие и продолжительность морозного периода	Влажность почвы	Доступность основных катионов	Интенсивность ведения хозяйства	Действие при использовании диапазона значений критических нагрузок
Продолжительный морозный период	Низкая	Низкая	Низкая	Смещение к нижнему пределу диапазона
Средний по продолжительности морозный период	Нормальная	Средняя	Нормальная	Использование значений в середине диапазона
Морозный период отсутствует	Высокая	Высокая	Высокая	Смещение к верхнему пределу диапазона

3.2. Определение эмпирических критических нагрузок в отношении протонного воздействия

При эмпирическом подходе критическая нагрузка в отношении эффектов подкисления для различных почв определяется исходя из минералогического состава их химических свойств почв.

Например, на семинаре по критическим нагрузкам в г. Скокловстер почвообразующие породы были поделены на пять классов на основании устойчивости к выветриванию доминирующих минералов (Nilsson and Grennfelt, 1988).

Для каждого из этих классов устанавливалась не единичная величина, а диапазон критической нагрузки, в зависимости от количества

кислотности, которую можно нейтрализовать основными катионами, высвобождающимися при выветривании минералов (таблица 12).

Таблица 12.

Классы почвообразующих пород, выделенные по минералогическому составу, и диапазоны критических нагрузок (Mapping manual, 2004)

Состав минералов, подвергающихся выветриванию	Критическая нагрузка, моль (экв)/га/год
Кварц, полевой шпат К	<200
Мусковит, плагиоклаз, биотит (<5%)	200–500
Биотит, амфибол (<5%)	500–1000
Пироксен, эпидот, оливин (<5%)	1000–2000
Карбонаты	>2000

Был определен ряд модифицирующих факторов, которые позволяют осознанно выбирать значения критической нагрузки внутри диапазонов (таблица 13). Если факторы делают почву более чувствительной к подкислению, то величина критической нагрузки должна быть смещена к нижнему пределу диапазона. Если факторы делают почву менее чувствительной к подкислению, величина критической нагрузки может быть смещена к верхнему пределу диапазона

Таблица 13.

Модифицирующие факторы, вызывающие увеличение или уменьшение критических нагрузок (Nilsson, Grennfelt, 1988)

Модифицирующий фактор	Воздействие на критическую нагрузку	
	Уменьшение	Увеличение
Осадки	Сильные	
Растительность	Хвойный лес	
Возвышение, склон	Повышенные позиции рельефа	

Модифицирующий фактор	Воздействие на критическую нагрузку	
	Уменьшение	Увеличение
Гранулометрический состав почвы	Крупнозернистая песчаная	Тонкозернистая
Дренаж почвы	Свободный	Затрудненный
Способность почвы к адсорбции сульфата	Низкая	Высокая
Выпадения основных катионов	Низкое	Высокое

В разработанной в Скокlostере классификации почвообразующих пород используется сравнительно небольшой набор силикатных минералов и карбонатов.

Свердруп с соавторами разработали более детальную классификацию почвообразующих пород (Sverdrup and Warfvinge, 1988; Sverdrup et al., 1990).

Ниже приводятся классы минералов, выделенные Свердрупом с соавторами.

1. Очень быстро выветривающиеся минералы (карбонаты) - минералы, способные растворяться очень быстро по геологической временной шкале;

- Кальцит CaCO_3 ,
- Доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$,
- Магнезит MgCO_3 ,
- Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$

2. Быстровыветривающиеся минералы - силикатные минералы с наивысшей скоростью выветривания:

- анортит (группа плагиоклазов) $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$;
- нефелин (фельдшпатоид) $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$;
- оливин $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$,
- гранат $3\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; здесь $\text{RO} = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{MnO} \dots$,
- жадеит (группа пироксенов) $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$,
- диопсид (группа пироксенов) $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

3. Минералы средней скорости выветривания:

Энстатит (пироксен) $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$,
Гиперстен (пироксен) $\text{Mg, Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$,
Авгит (клино-пироксенов) $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$,
роговая обманка (амфибол),
глаукофан (амфибол) $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]_2(\text{OH})_2$,
хлориты,
биотит,
эпидот $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)$,
Цоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{O}(\text{OH})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)]$

4. Медленновыветривающиеся минералы:

альбит $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$,
Олигоклаз (кислый плагиоклаз),
Лабрадорит (плагиоклаз),
иллит

Почвы с преобладанием таких минералов будут чувствительны к подкислению.

5. Очень медленно выветривающиеся минералы:

полевоы шпат К,
мусковит,
монтмориллонит,
вермикулит

Почвы с преобладанием этих минералов будут чувствительны к подкислению.

6. Инертные минералы — минералы, растворяющиеся настолько медленно или при их растворении в раствор переходит настолько незначительное количество нейтрализующего катиона, что их можно считать инертными с точки зрения обеспечения устойчивости почв к подкислению:

кварц,
рутил TiO_2 ,
анатаз TiO_2 ,
каолинит,
гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$

По каждому из вышеупомянутых классов минералов были предложены градации скорости растворения для почв с различным содержанием минералов (таблица 14).

Таблица 14.

Скорость растворения (в моль (экв))/(га·м)/год) для четырех классов почвенных минералов в пределах 1 м слоя Sverdrup et al. 1990).

Скорость растворения	Среднее содержание минералов в почве			
	100%	30%	3%	0,3%
Очень быстрая	25000	15000	10000	3000
Быстрая	15000	10000	3000	300
Средняя	10000	3000	300	30
Медленная	600	200	20	-
Очень медленная	300	100	10	-
Крайне медленная	100	100	-	-

Для того, чтобы рассчитать величину критической нагрузки на слой любой толщины, необходимо табличное значение критической нагрузки умножить на толщину слоя, выраженную в метрах. Например, критическая нагрузка на нагрузку для слоя 0,3 м для почвы с содержанием очень медленно растворяющихся минералов около 3% будет равна 3 г-экв/га/год ($10 \times 0,3 = 3$ моль (экв)/га/год).

Используя сведения, приведенные в таблицах 13 и 14, можно определить эмпирические критические нагрузки в отношении эффекта подкисления.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И СЕРЫ В ОТНОШЕНИИ ЭФФЕКТОВ ЭВТРОФИКАЦИИ И ПОДКИСЛЕНИЯ ДЛЯ НАЗЕМНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Цель расчета критической нагрузки по определенной модели состоит в том, чтобы при помощи математических уравнений связать некий химический критерий и критический предел с максимальным количеством выпадений, ниже уровня которых не наблюдается существенных вредных воздействий на выбранные «чувствительные элементы окружающей среды».

«Чувствительный элемент окружающей среды» должен быть биологическим, например жизнеспособность дерева, видовой состав экосистемы, наличие патологий у животных т.п. В настоящее время не существует достаточно простых и надежных моделей, адекватно описывающих всю цепочку от выпадения поллютанта до биологического последствия от его воздействия. Поэтому, вместо биологических используются химические критерии, а для вывода критических нагрузок используются простые химические модели. Такой подход приводит к тому, что процесс моделирования существенно упрощается. При использовании такого подхода возникает необходимость выведения соответствующих **почвенных химических критериев и критических пределов**, связь которых с биологическими последствиями эмпирически доказана.

Выбор критического предела – важный этап определения критической нагрузки. Большая часть неопределенностей в расчетах критических нагрузок происходит от неопределенности связи между химическими свойствами почвы и биологическим последствием от воздействия поллютантов.

Модель «Простого массового баланса» (Simple Mass Balance, SMB) – стандартная модель для расчета критических нагрузок на наземные экосистемы, принятая для расчетов в рамках Конвенции LRTAP (Sverdrup et al., 1990; Sverdrup and De Vries, 1994).

Модель SMB – однослойная. Ниже перечислены допущения, принятые в модели SBM.

Принимается, что мощность почвенной толщи (глубина) соответствует глубине проникновения корней.

Вся эвапотранспирация происходит с поверхности профиля почвы;

Прочивание влаги является постоянным по всему профилю почвы и происходит только вертикально.

Физико-химические константы принимаются однородными по всему профилю.

Внутренние потоки (такие как скорости выветривания, азотфиксация и т.д.) не зависят от химических свойств почвы (таких как pH).

Поскольку модель SMB описывает условия стационарного состояния, в ней используют долгосрочные средние значения поступающих потоков. Краткосрочные вариации – например, эпизодические, сезонные, межгодовые, связанные с заготовками леса не рассматриваются, но подразумевается, что они учтены в расчете долгосрочной средней величины.

Под “долгосрочностью” понимают период около 100 лет, что приблизительно соответствует одному ротационному периоду для лесов.

Внутри экосистемные взаимодействия и такие процессы, как конкуренция, влияние вредителей, влияние травоядных и т.п. в модели SMB не учитываются.

Несмотря на то, что модель SMB сформулирована для естественных и полустественных экосистем, такие последствия экстенсивного хозяйствования, как выпас скота, могут быть учтены в модели.

Кроме однослойной модели SMB, для расчета критических нагрузок используют многослойные модели стационарного состояния, такие как MACAL (De Vries, 1988) и широко используемая модель PROFILE (Warfvinge, Sverdrup, 1992). Эти модели основаны на расчете скоростей выветривания по данным полного минералогического анализа.

4.1. Вывод модели SMB для расчета критической нагрузки по азоту в отношении эффектов эвтрофикации

Составляется уравнения массового баланса, в которое входят все потоки азота, присутствующие в почве:

$$N_{dep} + N_{fix} = N_{ad} + N_i + N_u + N_{de} + N_{eros} + N_{fire} + N_{vol} + N_{le}$$

N_{dep} = атмосферные выпадения N

N_{fix} = ‘поступление’ N путем биологической фиксации

N_{ad} = адсорбция N

N_i = долгосрочная чистая иммобилизация N в составе органического вещества почвы

N_u = отчуждение азота с растительной и животной продукцией

N_{de} = поток N в атмосферу в результате денитрификации

N_{eros} = потери N при эрозии

N_{fire} = потери N с дымом во время (стихийных или управляемых) пожаров

N_{vol} = потери N в атмосферу при улетучивании NH_3

N_{le} = выщелачивание N ниже корневой зоны

Все величины в уравнении выражаются в моль (экв)/га/год (или моль $г\cdot a^{-1}\cdot год^{-1}$ по системе СИ).

Уравнение можно упростить, если учесть следующие соображения:

адсорбция азота, т.е. адсорбция NH_4^+ глинистыми минералами, может временно привести к накоплению азота в почве, однако накопление или истощение почвы ионом аммония происходит только при смене скорости поступления азота в почву, поэтому им можно пренебречь при рассмотрении в условиях стационарного состояния; фиксация азота ничтожно мала в большинстве лесных экосистем (кроме азотфиксирующих видов);

потери азота из-за пожара, эрозии и улетучивания малы в большинстве экосистем Европы;

выщелачиванием аммония (NH_4^+) можно пренебречь во всех лесных экосистемах, так как этот ион предпочтительно поглощается растениями или полностью нитрифицируется внутри корневой зоны.

После упрощения, уравнение преобразуется в:

$$N_{dep} = N_i + N_u + N_{de} + N_{le}$$

Если определить предел допустимого значения выщелачиваемого за пределы почвенного профиля азота $N_{le(acc)}$, – получим значение критической нагрузки $CL_{nut(N)}$:

$$CL_{nut(N)} = N_i + N_u + N_{de} + N_{le(acc)}$$

В этом уравнении допускается, что N_{de} не зависит от количества поступившего азота. Чаще встречается ситуация, когда N_{de} зависит от N_{dep} . В простейшем случае денитрификация линейно соотносится с чистым поступлением азота (Mapping manual, 2004):

$$N_{de} = \begin{cases} fde (N_{dep} - N_i - N_u), & \text{если } N_{dep} > N_i + N_u \\ 0 & \text{иначе} \end{cases}$$

где fde ($0 \leq fde < 1$) – доля азота, восстановленного в процессе денитрификации, величина, определяемая для данного объекта. Эта формулировка подразумевает, что иммобилизация и расход азота на питание происходят быстрее, по сравнению с денитрификацией.

Подставим уравнение

$$N_{de} = fde (N_{dep} - N_i - N_u)$$

в уравнение

$$CL_{nut(N)} = N_{dep} = N_i + N_u + N_{de} + N_{le(acc)}$$

$$N_{de} = f_{de} N_{dep} - f_{de} N_i - f_{de} N_u$$

$$N_{dep} = N_i + N_u + f_{de} N_{dep} - f_{de} N_i - f_{de} N_u + N_{le(acc)}$$

$$N_{dep} (1 - f_{de}) = (N_i - f_{de} N_i) + (N_u - f_{de} N_u) + N_{le(acc)}$$

$$N_{dep} (1 - f_{de}) = N_i (1 - f_{de}) + N_u (1 - f_{de}) + N_{le(acc)}$$

$$CL_{nut(N)} (1 - f_{de}) = N_i (1 - f_{de}) + N_u (1 - f_{de}) + N_{le(acc)}$$

$$N_{dep} = N_i + N_u + \frac{N_{le(acc)}}{1 - f_{de}}$$

Безусловно, было бы желательно для всех потоков азота, содержащихся в уравнении критической нагрузки иметь уравнения зависимости от N_{dep} . Однако таких либо не существует, либо они сложны. Поэтому при расчете критических нагрузок из вышеприведённых уравнений потоки азота должны оцениваться как долгосрочные средние, выведенные из условий, на которые не влияют повышенные антропогенные поступления азота.

Как установить допустимое значение $N_{le(acc)}$?

Допустимое значение количества выщелачиваемого азота рассчитывается по формуле

$$N_{le(acc)} = Q[N]_{acc}$$

где $[N]_{acc}$ – допустимая концентрация азота в почвенном растворе (моль (экв)/м³), Q – превышение количества осадков над эвапотранспирацией (м³/га/год).

Допустимые концентрации азота, определенные в отношении некоторых результатов воздействия приведены в таблице 15.

Таблица 15.

Допустимые концентрации азота в почвенных растворах, позволяющие избежать дисбаланса элементов питания или изменений в составе растительности по данным полученным в Швеции (Mapping manual, 2004)

Результат воздействия	$[N]_{acc}$ (мгN/л = гN/м ³)
Дисбаланс элементов питания, хвойные	0,2
Дисбаланс элементов питания, лиственные	0,2 - 0,4
Изменение: лишайники → клюква	0,2 - 0,4
Изменение: брусника → черника	0,4 - 0,6
Изменение: черника → трава	1 - 2

Допустимое значение количества выщелачиваемого азота можно установить, если задаться целью избежать загрязнения соединениями азота грунтовых вод. Европейской комиссией установлено, что желаемое или предельное значение 25 и 50 мг(N)/л, соответственно, может быть выбрано как допустимая, хотя и очень высокая концентрация азота.

Где взять данные для модели?

Основным источником должны быть данные мониторинговых наблюдений. Проблема заключается в том, что как правило, данных прямых измерений бывает недостаточно. В этом случае, некоторые параметры для описываемой модели можно получить расчетным путем.

N_i

Символ N_i обозначает долгосрочную чистую иммобилизацию (аккумуляцию) азота в корневой зоне, т.е. непрерывное накопление устойчивых соединений углерода и азота в почвах. Образова-

ние азотсодержащих органических соединений не должно приводить серьезным изменениям в отношении C/N. Используя данные по шведским участкам с лесными почвами, Россен с соавторами (Rosén et al., 1992, цит. по Mapping manual, 2004) оценили годовую иммобилизацию азота со времени последнего оледенения. По данным этихавторов величина N_i составляет **0,2–0,5 кг(N)/га/год**.

Учитывая, что иммобилизация азота, вероятно, будет более интенсивно происходить в более теплом климате, для N_i можно использовать значения вплоть до **1 кг(N)/га/год**.

Следует отметить, что в расчетах критической нагрузки использовались даже более высокие значения, более близкие к нынешним скоростям иммобилизации.

К единой точке зрения о том, какие долгосрочные скорости иммобилизации азота приемлемы, до сих пор не пришли.

N_u – отчуждение азота с растительной и животной продукцией. Для экосистем, неиспользуемых в хозяйстве (напр., экосистем национальных парков) долгосрочное (определенное для условий стационарного состояния) отчуждение азота растительностью, в сущности, равно нулю. В лесах, где проводятся рубки и ведется заготовка древесины N_u является долгосрочным средним чистым потреблением азота, которое расходуется на рост дерева.

Для расчета этой величины необходимо знать, какие части дерева изымаются: только стволы, стволы + (частично) ветви или же стволы + ветви + листья/хвоя (т.е. все дерево).

Если используется все дерево, то:

Количество азота в заготовленной биомассе (стволы и ветви) можно рассчитать так:

$$N_u = k_{gr} \times \rho_{st} \times (ctN_{st} + f_{br,st} \times ctN_{br})$$

где k_{gr} – средняя ежегодная скорость роста (м³/га/год),

ρ_{st} – плотность стволовой древесины (кг/м³),

ctN – содержание азота в стволах (индекс st) и ветвях (индекс br) (моль (экв)/кг)

$f_{br,st}$ – массовое соотношение «ветви-ствол» (кг/кг).

В случае заготовки только стволов, долей ветвей следует пренебречь. Значения плотности стволовой древесины у большинства деревьев находятся в пределах 400–500 кг/м³ для хвойных и 550–700 кг/м³ для лиственных.

Значения коэффициентов приведены в таблице 16.

Таблица 16.

*Величины некоторых показателей для определения N_u
(Mapping manual., 2004)*

	fbr,st «ветви-ствол», кг/кг	Содержание N в стволах, г/кг	Содержание N в ветвях, г/кг
Хвойные	0,15	1,0	4 (если произрастает на юге)
Лиственные	0,20	1,5	2 (если произрастает на севере)

Содержание азота в стволах дуба, бука, ели и сосны приведены в таблице 17.

Таблица 17.

*Среднее значение (стандартное отклонение) содержания элементов в стволах и ветвях деревьев (число пунктов сбора данных от 6 до 32)
(Jacobsen et al. 2002; цит. по: Mapping manual, 2004).*

Вид дерева	Содержание в стволах, включая кору, г/кг				Содержание в ветвях, включая кору, г/кг			
	N	Ca *)	Mg	K	N	Ca	Mg	K
Дуб	2,10 (0,46)	2,47 (1,42)	0,18 (0,07)	1,05 (0,51)	6,19 (1,02)	4,41 (0,65)	0,44 (0,14)	2,00 (0,47)
Бук	1,54 (0,25)	1,80 (1,12)	0,26 (0,09)	1,04 (0,13)	4,27 (1,36)	4,02 (1,91)	0,36 (0,13)	1,50 (0,44)
Ель	1,22 (0,49)	1,41 (0,40)	0,18 (0,06)	0,77 (0,43)	5,24 (1,66)	3,33 (1,06)	0,53 (0,27)	2,39 (1,35)
Сосна	1,09 (0,30)	1,08 (0,30)	0,24 (0,09)	0,65 (0,28)	3,61 (1,28)	2,07 (0,65)	0,43 (0,11)	1,67 (0,68)

*для Ca в выборку включены данные с участков с карбонатными почвами

Используемые для расчетов скорости роста k_{gr} должны быть долгосрочными средними значениями, типичными для данного объекта.

Как уже отмечалось выше, современные скорости роста деревьев во многих экосистемах больше скоростей роста деревьев, наблюдавшихся 30-40 лет назад. Поэтому для определения величины k_{gr} рекомендуется пользоваться данными исследований, проведенных до 1960-70 гг (Mapping manual, 2004).

Отчуждение азота с продукцией в нелесных экосистемах незначительно, если они не используются для экстенсивного выпаса.

Если нелесные экосистемы используются для выпаса скота, то величина N_u может быть значительной. Например, в Великобритании чистое удаление азота при разведении овец вследствие экстенсивного выпаса составляет от 0,5 до 2,0 кг(N)/га/год, в зависимости от плодородия почвы и плотности выпаса.

Типичные значения N_{de} для северных и умеренных экосистем находятся в пределах 0,1–3,0 кг(N)/га/год (7,14–214,3 моль (экв)/га/год), причем наибольшие значения относятся к более влажным почвам. Скорости удаления азота в результате денитрификации в хорошо дренируемых почвах обычно не превышают величину 0,5 кг(N)/га/год (Dutch, Ineson, 1990, цит. по: Mapping manual, 2004).

Величины f_{de} для разных типов почв и почв с разными условиями дренажа приведены в таблицах 18 и 19.

Таблица 18.

Величины f_{de} для различных типов почв (De Vries et al., 1993; цит. по: Mapping manual, 2004)

Почвы	f_{de}
Торфяные почвы	0,8
Глинистые почвы	0,7
Песчаные почвы с признаками оглеения	0,5
Песчаные почвы без признаков оглеения	0 – 0,1

Таблица 19.

Доля денитрификации f_{de} почвах с разными условиями дренажа (Reinds et al. 2001, цит. по: Mapping manual., 2004)

Дренаж	Чрезмерный	Хороший	Умеренный	Недостаточный	Плохой	Очень плохой
f_{de}	0	0,1	0,2	0,4	0,7	0,8

Q

Избыток осадков Q – это количество воды, просачивающейся из корневой зоны.

Величину Q рассчитывают как разность между количеством осадков и количеством влаги, пошедшей на эвапотранспирацию.

Расход воды на эвапотранспирацию рассчитывается по модели водного баланса, использующей базовые метеорологические входные данные, такие как количество осадков, температура и т.д. Эти данные можно найти на сайте Отдела исследований по изменению климата (Climate Change Research Unit, University of East Anglia: w.cru.uea.ac.uk/cru/data).

4.2. Вывод модели SMB для расчета критической нагрузки по азоту и сере в отношении эффектов подкисления

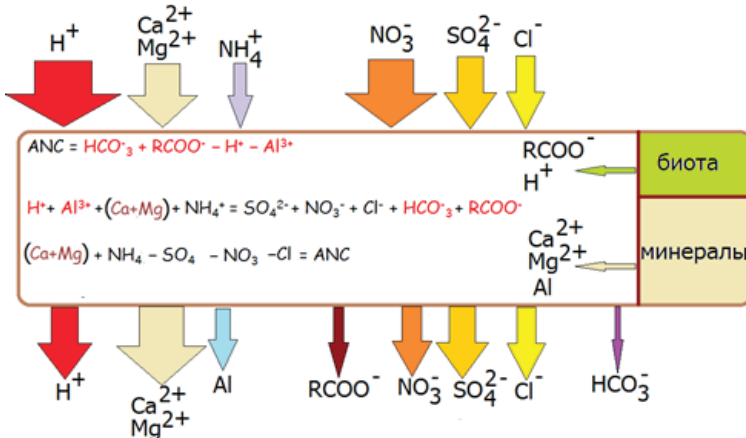
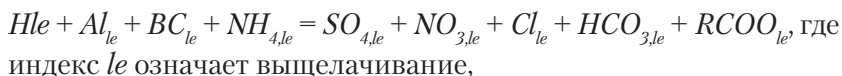


Рис. 33. Схематическое изображение потоков веществ попадающих в почву и выходящих из нее

На рисунке 33 схематически изображены входящие в почву и выходящие из нее потоки веществ. Для вывода модели необходимо составить уравнение материального баланса в выщелачиваемом из почвы потоке.

Уравнение материального баланса в потоке веществ, выходящем из почвы, записывается так:



Al - сумма всех положительно заряженных аква- и аквагидро-сокомплексов Al

BC – сумма оснований ($BC=Ca+Mg+K+Na$)

$RCOO^-$ – сумма анионов органических кислот

член $X_{le} = Q \cdot [X]$ – количество выщелоченного иона, где $[X]$ – концентрация иона X в почвенном растворе, а Q – количество осадков, просочившихся из-под корнеобитаемого слоя

Все потоки выражаются в эквивалентах (моли заряда) на единицу площади за единицу времени (моль (экв)/га/год).

Концентрации OH^- и CO_3^{2-} в описанной модели принимаются равными нулю, так как при значениях pH, свойственных кислым почвам, концентрацией OH^- и диссоциацией угольной кислоты по второй ступени можно пренебречь (рисунок 34).

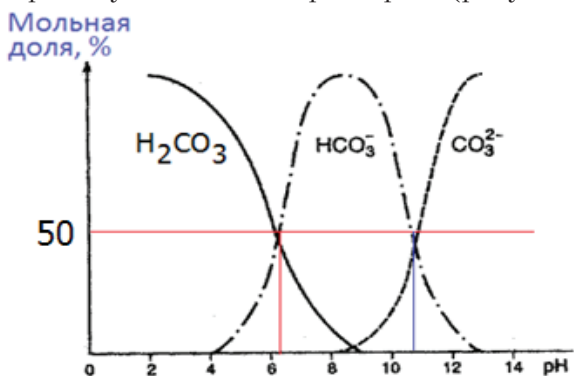


Рис. 34. Продукты диссоциации угольной кислоты в различных диапазонах значений pH

Уравнение

$$H_{le} + Al_{le} + BC_{le} + NH_{4,le} = SO_{4,le} + NO_{3,le} + Cl_{le} + HCO_{3,le} + RCOO_{le}$$

можно преобразовать и ввести в него величину ANC :

$$BC_{le} + NH_{4,le} - SO_{4,le} - NO_{3,le} - Cl_{le} = HCO_{3,le} + RCOO_{le} - H_{le} - Al_{le}$$

$$ANC_{le} = HCO_{3,le} + RCOO_{le} - H_{le} - Al_{le}$$

$$BC_{le} + NH_{4,le} - SO_{4,le} - NO_{3,le} - Cl_{le} = ANC_{le}$$

В незасоленных почвах нет источников Cl . Почвой хлор не сорбируется, следовательно, количество выщелоченного хлорида равно количеству поступившего в почву Cl (Cl_{dep}):

$$Cl_{le} = Cl_{dep}$$

При условии стационарного состояния количество выщелоченных катионов-оснований должно пополняться в почве, иначе будет нарушено равновесие. Пополнение почвенного раствора основаниями происходит за счет выветривания минералов. Поэтому количество вынесенных с единицы площади в единицу времени оснований можно рассчитать по уравнению:

$$BC_{le} = BC_{dep} + BC_w - BC_u,$$

где индексы w и u обозначают выветривание и отчуждение катиона с биомассой, т.е. чистое потребление растительностью, необходимое для долгосрочного среднего роста.

$$Bc = Ca + Mg + K$$

Натрия в этой формуле нет, так как он практически не используется растениями для питания.

Поступление оснований в почву в результате разложения опада и накопление оснований в листьях живого дерева не учитывается, так как в стационарном состоянии эти два потока считают равными.

Катионообменная способность почв (СЕС) в модели не учитывается. Считается, что при рассмотрении долгосрочных средних влиянием СЕС можно пренебречь.

Количество, вынесенных из почвы в результате выщелачивания сульфатов и нитратов, можно связать с поступлением этих соединений при помощи уравнений массовых балансов для S и N (De Vries 1991, цит по: Mapping manual, 2004):

$$S_{le} = S_{dep} - S_{ad} - S_i - S_u - S_{re} - S_{pr}, \text{ где}$$

ad - адсорбция

i - иммобилизация

re - восстановление

pr - осаждение

u - отчуждение Sc биомассой

В лесных экосистемах потребление (*u*), иммобилизация (*i*), восстановление (*re*) и осаждение (*pr*) серы в целом незначительны (Johnson, 1984, цит. по: Mapping manual, 2004).

Адсорбция серы в почве (в некоторых случаях в осадках, содержащих комплексы Al) может привести к временному значительному накоплению сульфата в почве (Johnson et al., 1979; 1982, цит. по: Mapping manual, 2004). Однако, накопление за счет адсорбции или потеря в результате десорбции сульфата происходят только в том случае, если изменяются величины поступления серы с осадками, так как в модели SMB принимается, что адсорбированная сера находится в равновесии с серой почвенного раствора. Описать кинетику адсорбции-десорбции сульфата могут только динамические модели. В условиях установившегося равновесия (модель SMB) процессы адсорбции и десорбция S не рассматриваются.

Поскольку сера в профиле почвы находится в окисленном состоянии, то:

$$SO_{4,le} = S_{le}$$

$$S_{le} = S_{dep} - S_{ad} - S_i - S_u - S_{re} - S_{pr}$$

$$SO_{4,le} = S_{dep}$$

В уравнение

$$BC_{le} + NH_{4,le} - SO_{4,le} - NO_{3,le} - Cl_{le} = ANC_{le}$$

надо подставить уравнения

$$Cl_{le} = Cl_{dep}$$

$$BC_{le} = BC_{dep} + BC_w - B_{Cu}$$

$$SO_{4,le} = S_{dep}$$

$$N_{le} = NO_{3,le} = N_{dep} - N_i - N_u - N_{de}$$

Получаем

$$S_{dep} + N_{dep} = BC_{dep} - Cl_{dep} + BC_w - B_{Cu} + N_i + N_u + N_{de} - ANC_{le}$$

Поскольку Конвенции LRTAP была принята с целью снижения антропогенных выбросов S и N, сульфат, попадающий на почву из морской соли, не должен рассматриваться в балансе. Чтобы при этом не пострадал баланс зарядов, к сульфатам, хлоридам и основным катионам прилагается поправка на морскую соль, а в качестве индикатора используется Cl или Na. Если есть уверенность в том, что единственным источником Cl является морская соль, то в качестве индикатора выбирают хлорид-ион. Если единственным источником натрия в атмосферных выпадениях является морская соль, то индикаторным ионом можно выбрать Na.

Поправка на морскую соль делается из предположения о том, что весь натрий, или весь хлор получены из морской соли, и что отношения между ионами в осадках такие же, как и в морской воде. Все величины берутся в эквивалентах. Поправку на морскую соль используют в уравнении расчета следующим образом:

$$X_{dep}^* = X_{dep} - r_{XY} \cdot Y_{dep}, \text{ где}$$

$$X = Ca, Mg, K, Na, Cl \text{ или } SO_4,$$

$$Y = Na \text{ или } Cl,$$

r_{XY} - соотношение ионов X к Y в морской воде,

звездочка (*) означает выпадение, скорректированное с учетом морской соли.

Для того чтобы произвести расчет по вышеуказанной формуле, необходимо знать соотношения, в которых ионы содержатся в морской воде. Эти соотношения приведены в таблице 20.

Таблица 20.

Соотношения $r_{XY} = [X]/[Y]$ в морской воде, моль (экв)/моль (экв)

Y	X					
	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄
Na	0.043	0.228	0.021	1	1.166	0.120
Cl	0.037	0.195	0.018	0.858	1	0.103

Если для корректировки выбран ион Na, то $Na_{dep}^* = 0$

Если для корректировки выбран ион Cl, то $Cl_{dep}^* = 0$

Такая корректировка дает надежные оценки содержания S, Mg, Ca, K, и Cl не морского происхождения в осадках для тех областей, где морская соль является единственным источником Na в атмосфере, например, в западной и северной Европе.

В некоторых областях южной и юго-восточной Европы существенное количество Na в атмосфере является результатом принесенных ветром испарений, поэтому коррекции с учетом морской соли приведет к недооценке концентраций соли неморского происхождения в осадках.

Обозначив выпадения, учитывающие корректировку на морскую соль знаком (*), получаем

$$S_{dep} + N_{dep} = BC_{dep}^* - Cl_{dep}^* + BC_w - B_{Cu} + N_i + N_u + N_{de} - ANC_{le}$$

Если задать значения S_{dep} , N_{dep} и BC_{dep} , то можно рассчитать величину ANC и, следовательно, оценить статус подкисленности почвы.

Если задать $ANC_{le,crit}$, то можно рассчитать критические нагрузки серы, $CL(S)$, и азота, $CL(N)$ в отношении эффектов подкисления:

$$CL(S) + CL(N) = BC_{dep}^* - Cl_{dep}^* + BC_w - B_{Cu} + N_i + N_u + N_{de} - ANC_{le,crit}$$

Понятие о критической нагрузке «потенциальной» кислотности. Понятие о критической нагрузке «потенциальной кислотности» было введено Свердрупом (Sverdrup et al., 1990; цит. по Mapping manual., 2004). Термин «потенциальная» использован

потому, что NH_3 рассматривается, как «потенциальная кислота». То есть в процессе полной нитрификации ионов аммония происходит подкисление среды (см. главу 1). Величину потенциальной кислотности можно определить, как:

$$AC_{pot} = S_{dep} + N_{dep} - BC_{dep}^* + Cl_{dep}^*$$

Величина критической нагрузки «потенциальной кислотности» рассчитывается как:

$$CL(AC_{pot}) = BC_w - BC_u + N_i + N_u + N_{de} - ANC_{le,crit}$$

Если исключить из уравнения члены, которые могут измениться в долгосрочной перспективе, получим:

$$CL(A) = BC_w - ANC_{le,crit}$$

4.3. Функции критической нагрузки

Если в атмосферных выпадениях присутствуют только соединения серы, то критическая нагрузка кислотообращающих соединений серы будет рассчитываться по формулам:

$$CL(S) = BC_{dep}^* - Cl_{dep}^* + BC_w - BC_u - ANC_{le,crit}, \text{ или}$$

$$CL(S) = BC_{dep}^* - Cl_{dep}^* - BC_u + CL(A)$$

В этом случае антропогенное подкисление почвы будет происходить только в результате реакций с участием серы, и соответственно критическая нагрузка будет рассчитана для соединений серы (точка 1 на рисунке 35).

Если в атмосферных выпадениях содержатся и соединения азота, и соединения серы, то суммарная критическая нагрузка на экосистемы рассчитывается по уравнению:

$$CL(S) + CL(N) = BC_{dep}^* - Cl_{dep}^* + BC_w - BC_u + N_i + N_u + N_{de} - ANC_{le,crit}$$

В этом случае, при совместном выпадении соединений серы и азота критическая нагрузка по сере должна быть снижена, так как суммарное подкисление среды происходит частично в результате реакций с соединениями серы, а частично связано с трансформациями соединений азота. В том случае, когда весь азот утилизируется биотой, эффектов подкисления, обусловленных соединениями азота, не наблюдается. Критическая нагрузка по азоту, при которой весь азот утилизируется биотой и восстанавливается до N_2 или N_2O , обозначена на рисунке 35 как $CL_{min}(N)$. Таким образом, величина критической нагрузки по сере остается постоянной, пока не превышено значение $CL_{min}(N)$ (точка 2 на рисунке 35), то есть пока:

$$N_{dep} \leq CL_{min}(N) = N_i + N_u + N_{de}$$

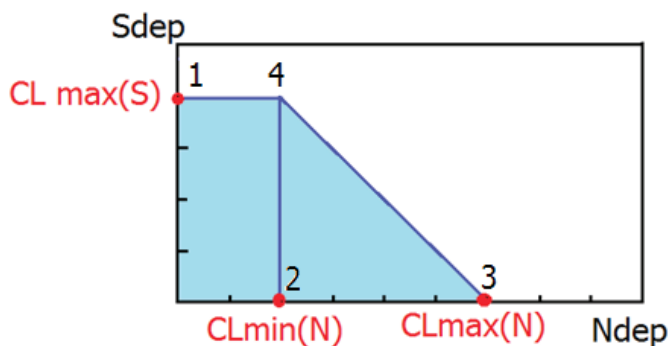


Рис. 35. Функция критической нагрузки соединений азота и серы

Величину максимальной нагрузки по азоту (точка 3 рисунке 35) можно рассчитать по формуле:

$$CL_{max}(N) = CL_{min}(N) + CL_{max}(S)$$

Три числа: $CL_{max}(S)$, $CL_{min}(N)$ и $CL_{max}(N)$ – описывают функцию критической нагрузки (CLF).

Функция критической нагрузки, представленная на рисунке 35, выведена исходя из того, что скорость денитрификации не зависит от количества азотных выпадений. Поэтому, треугольник,

соединяющий точки 2,3 и 4 на рисунке 35 является равнобедренным, а острые углы в нем равны 45° .

Каждая пара значений $(N_{dep}; S_{dep})$, лежащая на функции критической нагрузки, представляет собой критические нагрузки S и N в отношении эффектов подкисления. Если значения реальных нагрузок $(N_{dep}; S_{dep})$ лежат ниже функции критической нагрузки (закрашенный участок графика), превышений критических нагрузок не наблюдается, и риск негативных изменений в экосистеме маловероятен. Если пара значений $(N_{dep}; S_{dep})$, фактических нагрузок на экосистему лежит выше CLF, то в зависимости от величины превышения, существует определенные риски развития негативных изменений в экосистемах.

Как уже было показано выше, в природе чаще всего встречается ситуация, когда скорость денитрификации зависит от количества азотных выпадений. В этом случае в формулу расчета функции критической нагрузки следует ввести коэффициент f_{de} , учитывающий эту зависимость. Тогда функция критической нагрузки будет описываться формулой:

$$CL_{max}(N) = CL_{min}(N) + CL_{max}(S)/(1-f_{de}), \text{ где } f_{de} (0 < f_{de} < 1)$$

Функция критической нагрузки, рассчитанная с учетом коэффициента f_{de} , показана на рисунке 36.

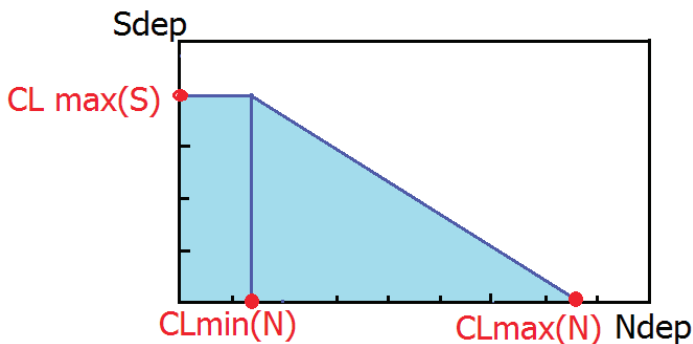


Рис. 36. Функция критической нагрузки соединений азота и серы, рассчитанная с учетом коэффициента f_{de}

4.4. Критерии выбора значений ANC_{crit}

Если считать, что в уравнении, для определения величины ANC в незагрязненных почвах или водах

$$ANC_{le} = HCO_{le} + RCOO_{le} - H_{le} - Al_{le}$$

при низких значениях рН величинами HCO_{le} и $RCOO_{le}$ можно пренебречь, то:

$$ANC_{le} = -H_{le} - Al_{le} = -Q - ([H] + [Al]),$$

где Q – превышение количества осадков над эвапотранспирацией в м³/га/год.

Именно при расчете ANC_{le} устанавливается критический химический критерий воздействия на реципиент. Важно выбрать подходящий метод расчета ANC_{le} , т.к. при использовании различных методик, можно получить разные критические нагрузки. Если для одной и той же экосистемы критические нагрузки рассчитываются по разным критериям и при этом получают разные значения критической нагрузки, то следует ориентироваться на наименьшую из рассчитанных величин.

Решение при выборе критерия будет зависеть от того, к какому воздействию рассматриваемый реципиент более чувствителен: к неблагоприятным условиям рН или к токсичному действию алюминия.

Величину ANC_{le} можно рассчитать, назначив в качестве критерия активность иона водорода (т.е. критическое значение рН почвенного раствора) и определить критическую концентрацию алюминия. Можно в качестве критерия выбрать критическую концентрацию алюминия и определить критическое значение рН. Такие расчеты можно сделать, исходя из реакции растворения гиббсита ($Al(OH)_3$):



Гиббсит относится к труднорастворимым соединениям, поэтому его растворимость можно описать показателем, который называется «произведение растворимости» (ПР). ПР представляет собой произведение активностей продуктов реакции растворения, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов:

$$\text{ПР} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

После логарифмирования обеих частей уравнения получаем:

$$\lg \text{ПР} = \lg[\text{Al}^{3+}] + 3\lg[\text{OH}^-]$$

или

$$p\text{ПР} = p[\text{Al}^{3+}] + 3p[\text{OH}^-], \text{ где } p = -\lg X$$

Для того, чтобы величину $[\text{OH}^-]$ заменить величиной $[\text{H}^+]$, можно воспользоваться реакцией автопротолиза воды:



Константа автопротолиза воды рассчитывается по уравнению:

$$K_{\text{автопрот.}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

После логарифмирования обеих частей уравнения получаем:

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$$

$$p[\text{H}^+] + p[\text{OH}^-] = 14, \text{ где } p = -\lg X$$

После подстановки этого уравнения в уравнение для расчета ПР в логарифмической форме получаем:

$$p\text{ПР} = p[\text{Al}^{3+}] + 3(14 - p\text{H})$$

$$p\text{ПР} = p[\text{Al}^{3+}] + 42 - 3p\text{H}$$

$$p[\text{Al}^{3+}] = 3p\text{H} + p\text{ПР} - 42$$

Обозначим величину (рПП-42) как pK_{gibb} , тогда:

$$p[Al^{3+}] = 3pH + pK_{gibb}$$

Последнее уравнение можно преобразовать, взяв антилогарифмы, тогда:

$[Al] = K_{gibb} \cdot [H]^3$ (для упрощения записи обозначения зарядов ионов опущены).

По этой формуле можно рассчитать величину $[Al]$ в том случае, если задается величина $[H]$.

Если задана величина $[Al]$, то величина $[H]$ рассчитывается по формуле:

$$[H] = ([Al] / K_{gibb})^{1/3}$$

Критерии, связанные с Al

Критерии, связанные с алюминием считаются наиболее подходящими для минеральных почв с низким содержанием органического вещества

Чаще всего используют следующие три критерия.

1. Критическая концентрация алюминия.

Были предложены критические пределы по концентрации Al в почвенных растворах лесных почв. Часто используют величину критической концентрации алюминия (имеется в виду общая концентрация алюминия), равную $[Al]_{crit} = 0,2$ моль (экв)/м³. Этот критерий удобно использовать, если охраняемым объектом является вода. Европейский стандарт питьевой воды по $[Al]$ составляет максимум 0,2 мг/л (около 0,02 моль (экв)/м³). Таким образом, если критическая концентрация алюминия в растворе определена, то используя величину Q , можно рассчитать значение $ANC_{le crit}$:

$$ANC_{le crit} = -Q(([Al]_{crit} / K_{gibb})^{1/3} + [Al]_{crit})$$

2. Критическое соотношение основных катионов и алюминия.

Для почв наиболее широко используется связь между химическими свойствами почвы и реакцией растений на их изменение (например, повреждение мелких корней). В таком случае химическим критерием может служить мольное отношение концентраций основных катионов ($Bc = Ca + Mg + K$) и Al в почвенном растворе, обозначаемое $(Bc/Al)_{crit}$. При величине $(Bc/Al)_{crit} > 1$, алюминий не оказывает негативного влияния на растения. Чем меньше это соотношение, тем выше риск повреждения растений (таблица 21).

Таблица 21.

Критические пределы $[Bc/Al]$ для разных видов деревьев и вероятность риска негативных последствий для них. Составлено по: Warfvinge, Sverdrup, 1995)

Название дерева	Нормальное развитие дерева	Высокая вероятность риска	Средняя вероятность риска	Низкая вероятность риска
Piceaabies	1,0	0,4	0,9	1,5
Pinus sylvestris	1,0	0,1	0,6	1,5
Betula pendula	1,0	0,8	1,0	2,5
Fagus sylvatica	1,0	0,6	0,8	1,5

Наиболее широко для хвойных лесов применяется значение $(Bc/Al)_{crit} = 1$. На рисунке 37 показано, что рост хвойных деревьев замедляется при мольном отношении Bc/Al около 1.

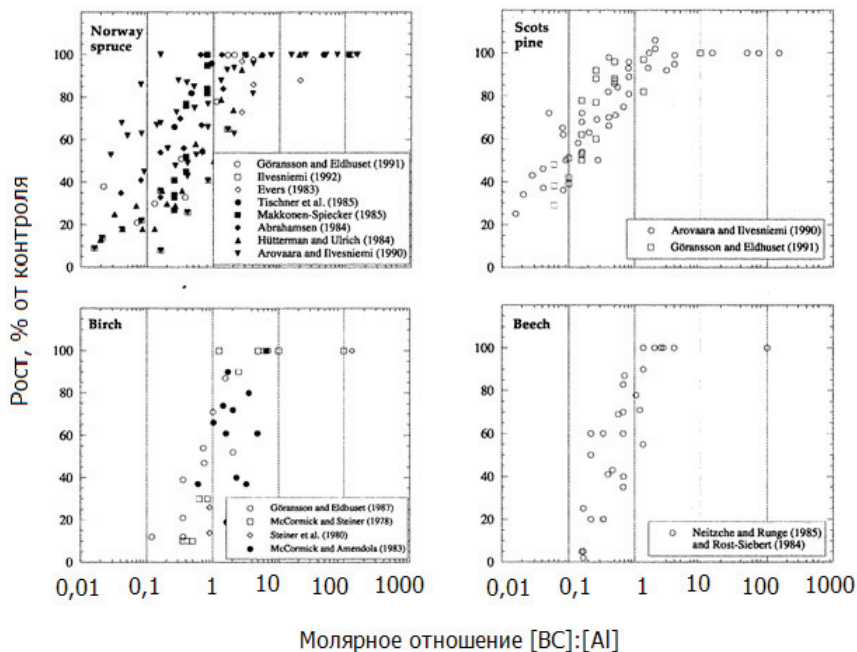


Рис. 37. Зависимость скорости роста различных деревьев от мольного отношения $[BC]:[Al]$ в почвенном растворе. Составлено по: Warfvinge, Sverdrup, 1995

Для того чтобы использовать указанный критерий для расчета $ANC_{le,crit}$, сначала надо рассчитать величину $Al_{le,crit}$:

$$Al_{le,crit} = 1,5 \frac{Bc_{le}}{(Bc/Al)_{crit}}$$

Как уже было показано выше,

$$Bc_{le} = Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u, \text{ следовательно:}$$

$$Al_{le,crit} = 1,5 \frac{Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u}{(Bc/Al)_{crit}}$$

Коэффициент 1,5 необходим для пересчета из молей в моли эквивалентов. При расчетах допускают, что К тоже 2-х валентный (видимо для удобства расчета и исходя из того, что содержание К несопоставимо мало, по сравнению с кальцием и магнием в составе Вс). $V_{c_{le}}$ – величина, уже рассчитана в молях эквивалентов. Следовательно, надо сделать пересчет только для отношения $(Bc/Al)_{crit} \cdot 1 \text{ моль Вс} / 1 \text{ моль Al} = 2 \text{ моль (экв)} / 3 \text{ моль (экв)} = 0,66$. Следовательно, $1/0,66 = 1,5$.

После подстановки

$$Al_{le,crit} = 1,5 \frac{Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u}{(Bc/Al)_{crit}}$$

в $ANC_{le,crit} = -Q((Al)_{crit}/K_{gibb})^{1/3} + [Al]_{crit}$, получаем:

Величина $V_{c_{le}}$, равная $Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u$ должна быть положительной.

$$ANC_{le,crit} = -Q^{2/3} \left(1,5 \frac{Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u}{K_{gibb} (Bc/Al)_{crit}} \right)^{1/3} - 1,5 \frac{Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u}{(Bc/Al)_{crit}}$$

Высказывалась точка зрения, что значение $V_{c_{le}}$ должно быть выше минимально возможной величины выщелачивания. Принято, что минимальная концентрация основных катионов в растворе, ниже которой растения не могут потреблять катионы $[Bc]_{min} = 0,01 \text{ моль (экв)} / \text{м}^3$.

Если более целесообразным считают использование критерия Ca/Al, а не Bc/Al, то вместо Bc в уравнения подставляют концентрации Ca.

3. Критическая скорость мобилизации алюминия.

При подкислении, в почвах происходит растворение так называемых «вторичных» фаз алюминия. Под этим термином понимаются образованные в процессе почвообразования соединения алюминия, в том числе гидроксиды алюминия добавочного октаэдрического слоя почвенных хлоритов, рентгеноаморфные и окристаллизованные протоимоголитовые структуры и алофаны, алюмоорганические соединения.

Соединения алюминия способны проявлять буферные свойства при воздействии кислоты, так как на их протонирование расходуется протон:



Снижение запасов таких соединений в почве может привести к изменению почвенной структуры и к дальнейшему снижению pH.

Запасы алюминия будут снижаться в том случае, когда количество выщелачиваемого под действием кислых осадков алюминия превышает количество алюминия, поступающего в почвенный раствор при выветривании минералов, содержащих алюминий.

Критическое значение ANC может быть рассчитано с использованием критерия, предназначенного для определения условий, при которых запасы «вторичных фаз» алюминия снижаться не будут:

$$Al_{le,crit} = Al_w, \text{ где}$$

Al_w – алюминий, поступающий в почву при выветривании минералов в экв/га/год.

$$Al_w = pBC_w, \text{ где}$$

p – коэффициент, учитывающий стехиометрическое отношение Al и оснований при растворении минералов (моль (экв)/моль (экв)).

Коэффициент p варьирует в диапазоне значений от 1,5 до 3,0

Часто по умолчанию для почв Европы используют $p = 2$.

Таким образом, величину $ANC_{le,crit}$ можно рассчитать по формуле:

$$ANC_{le,crit} = -Q^{\frac{2}{3}} \left(\frac{p BC_w}{K_{gibb}} \right)^{\frac{1}{3}} - p BC_w$$

Критерии, связанные с H^+

Критерии, связанные с активностью ионов водорода рекомендуется применять для почв с большим содержанием органического вещества. Ниже рассматриваются некоторые из этих критериев.

1. Критическое значение рН

Если в уравнение

$$ANC_{le} = -H_{le} - Al_{le} = -Q([H] + [Al])$$

подставить

$[Al] = K_{gibb} \cdot [H]^3$, получим:

$$ANC_{le} = -Q([H]_{crit} + K_{gibb}[H]_{crit}^3)$$

Критический уровень рН устанавливается, как рН, ниже которого у реципиента наблюдаются отрицательные изменения.

Для лесных почв критическим пределом величины рН предложено считать 4. То есть $pH_{crit} = 4,0$, что соответствует активности протонов $[H]_{crit} = 0,1$ моль (экв)/м³.

М. А. Глазовская предложила учитывать «природные зональные процессы формирования геохимического стока кислых вод как определенный эколого-геохимический фон, по отношению к которому и должны определяться уровни критической щелочности и кислотности для использования их в балансовых уравнениях «критических нагрузок»» (Глазовская, 1994).

2. Критическое отношение катионы-основания/протоны.

Для органогенных почв, таких, как торфяные почвы, предлагается использовать критическое молярное отношение основных катионов к протонам $(Bc/H)_{crit}$.

В торфяных почвах величиной $Al_{le,crit}$ можно пренебречь, поэтому:

$$ANC_{le,crit} = 0,5 \frac{Bc_{dep} + Bc_w - Bc_u}{(Bc/H)_{crit}}$$

В этой формуле коэффициент 0,5 учитывает пересчет молей в моли эквивалентов (см. объяснения выше).

Для органогенных почв:

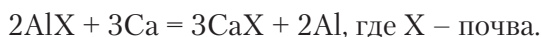
$$Bc_w = 0.$$

Значения, предлагаемые для $(Bc/H)_{crit}$, выражаются как кратные значений $(Bc/Al)_{crit}$, которые варьируют от 0,3 для лиственных-деревьев и наземного растительного покрова до 1 для ели и сосны (Mapping manual, 2004).

Чтобы избежать нехватки питательных элементов для растений, желательно поддерживать насыщенность почвы основаниями на определенном уровне.

В качестве критерия для расчета критических нагрузок в отношении эффектов подкисления можно выбрать критическую (допустимую, минимальную) насыщенность почвы основаниями. Для этого можно воспользоваться коэффициентом селективности Ks . Соотношение ионов в почвенном растворе, отличается от соотношения ионов в почвенном поглощающем комплексе (ППК) потому, что почва обладает избирательностью (селективностью) к поглощению одних ионов, по сравнению с другими. Коэффициент селективности, или избирательности – это коэффициент, связывает величины отношений ионов в почвенном растворе и в ППК.

Коэффициенты селективности можно рассчитать по разным уравнениям. Рассмотрим реакцию обмена Ca на Al:



Тогда коэффициент селективности Гейнса-Томаса рассчитывается как

$$Ks = \frac{(CaX)^3 Al^2}{(AlX)^2 Ca^3}$$

Уравнение Гапона для этой же реакции будет выглядеть так:
 $AlX + Ca = CaX + Al$

Коэффициент селективности Гапона рассчитывается по уравнению:

$$K_s = \frac{(CaX) Al}{(AlX) Ca}$$

Зная состав раствора и K_s , можно рассчитать степень насыщенности почвы основаниями и вывести зависимость рН почвенного раствора от степени насыщенности почв основаниями. Например, для сподоселей и алтисолей были выведены зависимости рН от степени насыщенности почв Ca (рисунок 38) (Reuss, et al., 1990).

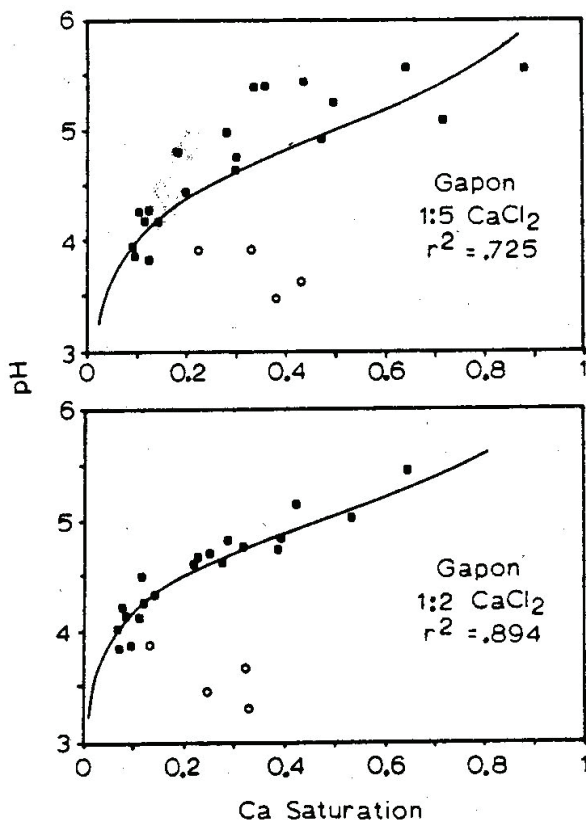


Рис. 38. Зависимость величины рН от степени насыщенности ППК Ca, определенная при соотношении почва: раствор 0,002 М CaCl₂, равном 1:2 (А) и 1:5 (Б). Не закрашенными кружками отмечены горизонты E сподоселей. Составлено по: Reuss, et al., 1990

Авторы предложили две модели для описания зависимости величины рН от состава ППК. Модель, в которой использован коэффициент Гейнса-Томаса, выглядит так:

$$pH = b_0 + \frac{b_1 \lg(CaX)^3}{(AlX)^2}$$

В том случае, когда зависимость определяют с помощью коэффициента Гапона, уравнение расчета принимает следующий вид:

$$pH = b_0 + \frac{b_1 \lg((CaX))}{(AlX)}$$

Параметры b_0 и b_1 приведены в работе Реусса с соавторами (Reuss, et al., 1990).

Если X и Y два катиона с зарядами m и n , то общая форма уравнений для описания обмена между катионами раствора [X] и [Y] и обменными катионами твердой фазой EX и EY такова:

$$\frac{E_x^i}{E_y^j} = K_{XY} \frac{[X^{m+}]^n}{[Y^{n+}]^m}$$

где K_{XY} – коэффициент селективности, величина зависящая от свойств почвы.

При $i = n$ и $j = m$ получаются уравнения обмена Гейнса-Томаса (Gaines-Thomas)

При $i = j = mn$, после извлечения корня mn -ной степени, получается уравнение обмена Гапона (Gapon).

Если учитывать, что в обменных реакциях участвуют Al^{3+} , H^+ и $Bc = Ca + Mg + K$, то уравнения Гейнса-Томаса выглядят так (Mapping manual, 2004):

$$\frac{E_{Al}^2}{E_{Bc}^3} = K_{AlBc} \cdot \frac{[Al^{3+}]^2}{[Bc^{2+}]^3} \quad \text{и} \quad \frac{E_H^2}{E_{Bc}} = K_{HBc} \cdot \frac{[H^+]^2}{[Bc^{2+}]}$$

$$\frac{E_H^3}{E_{Al}} = K_{HAl} \cdot \frac{[H^+]^3}{[Al^{3+}]} \quad \text{причем} \quad K_{HAl} = \sqrt{K_{HBc}^3 / K_{AlBc}}$$

Соответствующие обменные уравнения Гапона принимают вид:

$$\frac{E_{Al}}{E_{Bc}} = k_{AlBc} \cdot \frac{[Al^{3+}]^{1/3}}{[Bc^{2+}]^{1/2}} \quad \text{и} \quad \frac{E_H}{E_{Bc}} = k_{HBc} \cdot \frac{[H^+]}{[Bc^{2+}]^{1/2}}$$

Показатели $[H]_{crit}$ и E_{Bccrit} можно связать уравнением:

$$A[H]_{crit}^p + B[H]_{crit} = 1 - E_{Bccrit}$$

Таким образом, с помощью этого уравнения можно вычислить значение $[H]_{crit}$. В этом уравнении численные значения параметров A , B и p зависят от того, по какой формуле производился расчет, с использованием модели Гапона, или при помощи модели Гейнса-Томаса (таблица 22).

Таблица 22.

Коэффициенты уравнения для моделей Гапона и Гейнса-Томаса.

Составлено по: Maitland, 2004

Модель обмена	A	p	B
Гапона	$\frac{K_{ox}^{1/3} k_{AlBc} E_{Bccrit}}{\sqrt{[Bc]}}$	a/3	$k_{HBc} E_{Bccrit} \sqrt{[Bc]}$
Гейнса-Томаса	$K_{Alox} \sqrt{([K_{AlBc} E_{Bccrit}] (Bc_{crit}) / [Bc])^3}$	a	$\sqrt{K_{HBc} E_{Bccrit} / [Bc]}$

О величине K_{Alox} будет сказано ниже.

Как правило, этот алгоритм расчета обычно применяют при использовании динамических моделей расчета критических нагрузок.

Как уже было показано выше, в модели SMB отношение между концентрацией Al и pH описано с помощью реакции растворения гиббсита.

Вышеописанное уравнение может быть решено при помощи коэффициента селективности. Если для расчета использовать коэффициент селективности Гапона, то решение уравнения будет таким:

$$[H]_{crit} = K_{Gap} \sqrt{[Bc]} \left(\frac{1}{E_{Bc\ crit}} - 1 \right)$$

При этом коэффициент селективности рассчитан по формуле:

$$K_{Gap} = \frac{1}{k_{HBc} + k_{AlBc} K_{gibb}^{\frac{1}{3}}}$$

где k_{HBc} и k_{AlBc} – коэффициенты селективности обмена между Н и Вс и между Al и Н соответственно; $[Bc] = B_{cle}/Q$

Приведенные выше уравнения были использованы для расчета зависимостей между величинами насыщенности почв основаниями и мольным отношением Al/Bc_{crit} и между $ANC_{le\ crit}$ и $E_{Bc\ crit}$. Результаты этих расчетов приведены на рисунках 39 и 40. Их можно использовать для того, чтобы ориентировочно оценить величину $ANC_{le\ crit}$.

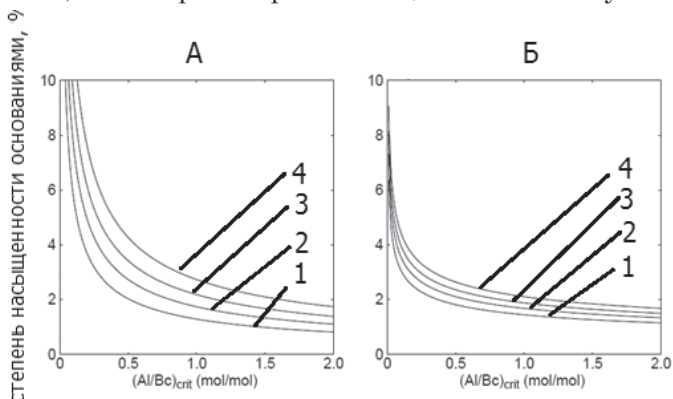


Рис. 39. Зависимость степени насыщенности почв основаниями от мольного отношения Al/Bc . Расчет сделан при величинах $[Bc]$, равной 20 (кривая 1), 50 (кривая 2), 100 (кривая 3), 200 (кривая 4). А – расчет по модели Гейнса-Томаса ($K_{AlBc} = 1$ моль/л, $K_{HBc} = 105$ (моль/л)-1). Б – расчет по модели Гапона ($K_{AlBc} = 10$ (моль/л) $^{1/6}$, $K_{HBc} = (105$ моль/л) $^{-1/2}$

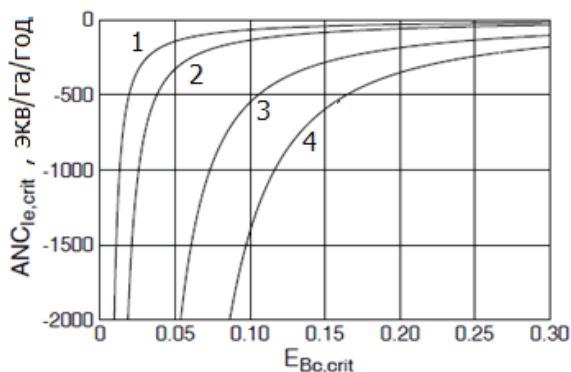


Рис. 40. Зависимость величины ANC_{crit} (определенное для $Q = 1$ м/год) от величины $E_{Bc,crit}$. Расчет сделан для $K_{gibb} = 108$ и K_{Gap} , равной 0,005 (кривая 1), 0,01 (кривая 2), 0,03 (кривая 3), 0,05 (кривая 4).

Для того, что сделать пересчет величин ANC_{crit} для любого другого значения Q , необходимо величину ANC_{crit} , снятую с графика умножить на заданную глубину, выраженную в метрах.

Основным источником данных для расчета критических нагрузок должны быть измерения на изучаемых объектах. Некоторые источники данных по азоту обсуждались выше.

Данные по величинам констант и коэффициентов селективности проводятся в соответствующих руководствах (Mapping manual, 2004).

Константа K_{gibb} .

Строго говоря, константу K_{gibb} можно использовать только в том случае, если в почве этот минерал присутствует. Окристаллизованный гидроксид алюминия (гипбсит) редко встречается в почвах бореального пояса гумидных внетропических областей. Источником алюминия в почвенном растворе таких почв могут быть плохокристаллизованные гидроксиды алюминия разной основности, в том числе и содержащиеся в межслоевых промежутках почвенных хлоритов и алюмоорганические соединения. Поэтому величина K_{gibb} для различных почв и почвенных горизонтов будет отличаться от таковой кристаллического гипбсита. Значения K_{gibb} , которые предложено использовать в расчетах, приведены в таблице 22.

Таблица 23.

Величины K_{gibb} , рекомендуемые использовать в расчетах для почв с различным содержанием органического вещества

Почва, генетический горизонт	Содержание органического вещества, %	- pK_{gibb}
Минеральная почва, горизонт С	< 5	8,5 - 9,5
Почвы с малым содержанием органического вещества, горизонты В, С	5 - 10	8 - 9
Почвы со средним содержанием органического вещества, горизонты А, Е	15 - 30	7,6
Торфяные почвы, подстилки	>70	6,5

В таблице 23 величина $pK_{gibb} = - \lg K_{gibb}$, где pK_{gibb} выражена в $(\text{моль/л})^{-2}$

Широко используется значение по умолчанию:

$$K_{gibb} = 10^8 (\text{моль/л})^{-2} = 300 \text{ м}^6 / (\text{моль (экв)})^2$$

Поскольку, как уже было сказано выше, источником алюминия в почвенном растворе могут быть различные соединения, то K_{gibb} желательно определять экспериментально для каждого конкретного случая. Такие расчеты можно сделать на основании модельных экспериментов, либо обработав достаточно большое количество данных построив эмпирические зависимости между $[H]$ и $[Al]$.

Данные о выпадениях катионов-оснований и хлорид-иона.

Для расчетов желательно пользоваться данными, полученными на территориях, на которые не распространяется антропогенное влияние. Поскольку этот вариант маловероятен на большей части территории Европы, необходимо использовать данные для тех территорий, на которых приняты все возможные меры по снижению нагрузок. Все данные должны быть пересчитаны с учетом поправки на морскую соль.

Данные наблюдений в европейском масштабе можно получить из Химического координационного центра ЕМЕР (www.emep.int) или из национальных источников.

Выветривание минералов.

Для того чтобы рассчитать количество катионов, которые переходят в почвенный раствор за определенный промежуток времени, необходимо иметь представление о скорости растворения минералов. При расчете критических нагрузок в отношении эффектов подкисления для оценки скорости растворения минералов пользуются нижеизложенными методами.

А) Полуэмпирический метод, предложенный на Семинаре по критическим нагрузкам в г. Скоклостере. Этот подход подробно рассматривался в разделе об эмпирических критических нагрузках.

Б) Метод, в основе которого лежат представления о скоростях выветривания минералов в почвах разных типов, имеющих различный гранулометрический состав. Почвы европейских лесов разделены на шесть групп, так называемых классов по гранулометрическому составу, исходя из соотношения в них песка и глины (таблица 24).

Таблица 24.

Классы почв по гранулометрическому составу как функция содержания в них песка и глины (Marring manual, 2004)

Класс почвы по гранулометрическому составу	Наименование	Содержание песка и глины, %
1	Крупнозернистая	Глина < 18 и песок 65
2	Средняя	Глина < 35 и песок > 15 Глина ≥ 18, если песок ≥ 65
3	Средне-мелкозернистая	Глина < 35 и песок < 15
4	Мелкозернистая	$35 \leq$ глина < 60
5	Очень мелкозернистая	Глина ≥ 60

На основании классификации почв ФАО (FAO, 1981) для каждого типа почвы был определен класс почвообразующей породы (таблица 25).

Таблица 25.

Классы почвообразующих пород для разных типов почв по классификации ФАО (Mapping manual, 2004)

Почвообразующая порода	Горизонты разных типов почв по классификации (ФАО)
Кислая	Ah, Ao, Ap, B, Ba, Bd, Be, Bf, Bh, Bm, Bx, D, Db, De, Dg, Gx, I, Id, Ie, Jd, P, Pf, Pg, Ph, Pl, Po, Pp, Q, Qa, Qc, Qh, Ql, Rd, Rx, Ud, Wd
Промежуточная	A, Af, Ag, Bv, C, Cg, Ch, Cl, G, Gd, Ge, Gf, Gh, Gi, Gl, Gm, Gs, Gt, H, Hg, Hh, Hl, J, Je, Jm, Jt, L, La, Ld, Lf, Lg, Lh, Lo, Mo, R, Re V, Vg, Vp, W
Основная	F, T, Th, Tm, To, Tv
Органическая	O, Od, Oe, Ox

К кислым отнесены породы, содержащие кварцевый песок, гравий, гранит, гнейсы (сланец, сланцевую глину, граувакку (это загрязненный песчаник — несортированный или плохо сортированный осадок, содержащий значительное количество глинистого вещества), ледниковые отложения (валунная глинистая морена)).

К промежуточным породам относят: гранодиориты, лессы, речные и морские осаднения (сланец, сланцевая глина, граувакка, ледниковые отложения).

К основным породам относятся габбро, базальт, доломит, вулканические отложения.

Исходя из классов почв, выделенных по гранулометрическому составу и классов почвообразующей породы, составили таблицу классов скорости растворения минералов (таблица 26).

Таблица 26.

Классы скоростей растворения минералов (Mapping manual, 2004)

Почвообразующая порода	Класс почвы по гранулометрическому составу				
	1	2	3	4	5
Кислая	1	3	3	6	6
Промежуточная	2	4	4	6	6
Основная	2	5	5	6	6
Органическая	Класс 6 для Ое и класс 1 для органогенных почв				

Скорость выветривания (г-экв/га/год) для некарбонатной почвы глубиной z (м) рассчитывается так:

$$BC_w = z \cdot 500(WRc - 0,5) \exp(A/281 - A/(273+T))$$

где WRc – класс скорости растворения в таблице 25,

T (°C) – средняя годовая температура (почвы),

281 – температура почвы в Кельвинах, соответствующая 8°C ($273 + 8 = 281$),

A – постоянная величина, равная 3600 К.

Для бедных и богатых основаниями песчаных почв предложены эмпирические уравнения для расчета B_{cw} :

$$B_{cw} \approx BC_w \times 0,70 \text{ (для бедных песчаных почв)}$$

$$B_{cw} \approx BC_w \times 0,85 \text{ (для богатых песчаных почв)}$$

Для более точных расчетов можно воспользоваться уравнениями регрессии (Van der Salm et al, (1998); De Vries, 1994, цит по: Mapping manual, 2004).

В) Скорость выветривания можно оценить по корреляционным уравнениям.

Выведены уравнения корреляции между средними скоростями выветривания основных катионов, полученными за длительный исторический период времени и валовым содержанием соответствующего элемента в почвообразующей породе (Mapping manual, 2004).

Скорость поступления в раствор катионов Ca, Mg и K, выраженную моль(экв)/га/год можно рассчитать по уравнениям:

$$Ca_w = 0,13(Ca)_{tot} ETS - 55,5$$

$$Mg_w = 0,23(Mg)_{tot} ETS - 24,1$$

$$K_w = 0,05(K)_{tot} ETS - 79,8,$$

где $(X)_{tot}$ – валовое содержание элемента X (в % сухого веса) во фракции < 2мм горизонта С (почвообразующей породы); ETS – годовая сумма ежедневных температур выше +5°C.

Эти формулы надо применять с осторожностью, так как в них не учтена глубина слоя выветривания, которая варьирует в разных почвахот 20 до 200 см. Приведенные уравнения выведены в основном для подзолов, для других типов почв их использовать нельзя.

Г) Расчет скоростей выветривания можно провести с помощью многослойной модели установившегося состояния PROFILE (Warfvinge, Sverdrup, 1995).

Входными данными для модели являются минералогический состав или полный элементный состав почв. Известные скорости растворения минералов модифицируются с учетом влияния концентрации протонов, основных катионов, алюминия, органических анионов, парциального давления CO_2 , температуры.

Д) Представление о скоростях выветривания можно получить, оценивая концентрации элементов в ручьях и малых реках. При таком подходе можно получить завышенные значения скоростей растворения минералов в том случае, если источником элементов в ручьях будет не только почва, но и почвообразующая порода.

4. Потребление катионов-оснований растениями (Bc_u)

Как уже было показано выше, величина Bc_u , представляет собой долгосрочное среднее значение потребления основных катионов растениями.

Потребление катионов растениями ограничивается при малой концентрации катиона в почвенном растворе, зависит от температуры и ряда других факторов.

В расчетах критической нагрузки следует соблюдать условие

$$Y_u \leq Y_{dep} + Y_w - Q[Y]_{min}$$

$$Y = Ca, Mg, K$$

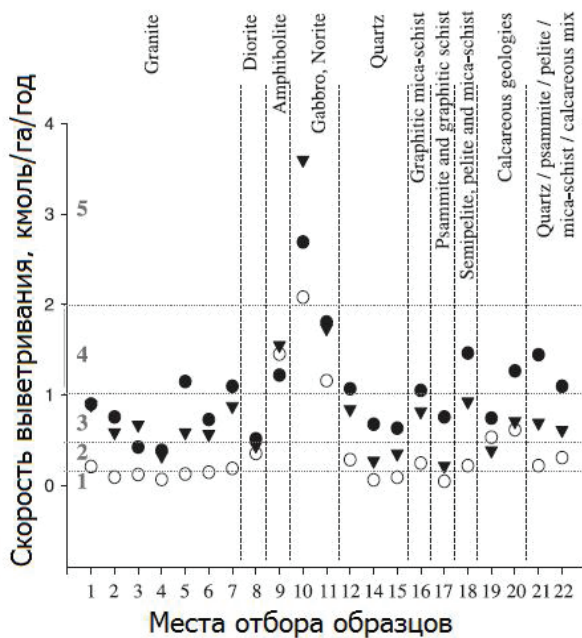
Предложено, считать, что минимальные концентрация катионов, при которых растения способны их потреблять равны (Warfvinge, Sverdrup, 1992):

$$[Ca]_{min} = 0,5 \text{ ммоль (экв)/м}^3$$

$$[Mg]_{min} = 0,5 \text{ ммоль (экв)/м}^3$$

$$[K]_{min} = 0 \text{ ммоль (экв)/м}^3$$

На рисунке 41 представлены результаты расчета скорости растворения минералов, полученные разными способами.



Способы расчета:

- на основании типов и текстуры почв
- полуэмпирический метод, предложенный в Скокlostере
- ▼ модель PROFILE

Рис. 41. Скорости растворения минералов, определенные разными способами (Stutter et al., 2003)

Из рисунка видно, что скорости растворения минералов, оцененные разными способами, несколько отличаются друг от друга. Наименьшие скорости растворения в большинстве случаев наблюдаются, когда расчет производится с помощью полуэмпирического метода, предложенного на Семинаре по критическим нагрузкам в Скоклостере.

4.5. Возможные пути модификации модели SMB

Как уже было показано выше, в модели SMB для описания связи между концентрацией Al и pH используется константа равновесия реакции растворения гиббсита. При этом, источником алюминия в почвенном растворе, особенно в горизонтах, содержащих много органического вещества, могут быть алюмоорганические комплексы.

Однако на концентрацию алюминия, особенно в верхнем слое почвы, может влиять комплексообразование алюминия с органическим веществом (Berggren, Mulder, 1995; van Heesetal., 2000 и др). Поэтому уравнение, выведенное выше из произведения растворимости гиббсита

$$[Al] = K_{gibb} \cdot [H]^3$$

в модели SMB можно записать в общей форме: обобщить, как

$$[Al] = K_{Alox} \cdot [H]^a$$

с константой равновесия K_{Alox} и показателем степени a .

Очевидно, что уравнение

$$[Al] = K_{gibb} \cdot [H]^3$$

является частным случаем последнего уравнения при заданных $a = 3$ и $K_{Alox} = K_{gibb}$.

Показатель степени a and K_{Alox} зависят от свойств почвы и рассчитаны по регрессионным уравнениям (таблица 27).

Таблица 27.

Значения $K_{\text{Аlox}}$ и показателя степени a , рассчитанные в уравнениях регрессии между величинами $p\text{Al}$ и $p\text{H}$, n – объем выборки (Marring manual., 2004)

Почвы	Глубина, см	$\lg K_{\text{Аlox}}^*$	a	n
Все	Гумусный горизонт	-1,03	1,17	275
Песчаные почвы	0 - 10	3,54	2,26	274
	10 - 30	5,59	2,68	277
	30 - 100	7,88	3,13	271
Почвы на лессах	0 - 10	-0,38	1,04	45
	10 - 30	3,14	1,83	46
	30 - 100	4,97	2,21	40
Глинистые почвы	Все глубины	4,68	2,15	152
Торф	Все глубины	1,41	1,85	163

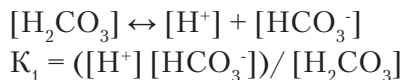
*) Значения $K_{\text{Аlox}}$ выведены из величин $[\text{Al}]$ и $[\text{H}]$, выражены в моль/л, единица измерения $K_{\text{Аlox}}$ зависит от a и определяется как $(\text{моль/л})^{1-a}$

Для многих почв, величина $p\text{H}$ которых превышает значение 5, концентрацией гидрокарбонат-иона пренебрегать нельзя. Например, при $p\text{CO}_2 = 0,0055$ атм, что приблизительно в 15 раз выше парциального давления CO_2 в воздухе, и $Q = 0,3$ м/год, величина выщелачивания бикарбоната из почвы составляет около 100 г-экв/га/год при $p\text{H} = 5,5$. Такие количества бикарбонат-иона обязательно должны учитываться в расчетах.

Величину $\text{HCO}_{3\text{le}}$ вычисляют по формуле:

$$\text{HCO}_{3\text{le}} = Q [\text{HCO}_3^-]$$

Расчет концентрации гидрокарбонат-иона можно сделать, исходя из реакции растворения углекислого газа в воде и реакции диссоциации угольной кислоты следующим образом:



$$[\text{HCO}_3^-] = K_1[\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{p-p}} = K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 K_{\text{H}} / [\text{H}^+], \text{ где}$$

K_{H} - константа Генри

K_1 - константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени

P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 , атм

Обе константы слабо зависят от температуры, и значение их произведения при 8 °С составляет $K_1 \cdot K_{\text{H}} = 10^{-1.7} = 0,02$ (моль (экв))²/м⁶/атм

Для систем, открытых атмосфере, величина $p\text{CO}_2$ составляет примерно 370 частей на миллион или $3,7 \cdot 10^{-4}$ атм. В почвах величина $p\text{CO}_2$ значительно больше и варьирует от 10^{-2} до 10^{-1} атм.

Продуцирование CO_2 при дыхании биоты в значительной степени зависит от температуры. На основании данных температурного режима почвы и среднего значения $p\text{CO}_2$ в почвенном воздухе за сезон выведено соотношение между парциальным давлением углекислого газа и температуры почвы (Gunn, Trudgill, 1982, цит. по: Mapping manual, 2004):

$$\lg p\text{CO}_2 = -2,38 + 0,031 T, \text{ где } T - \text{температура почвы, } ^\circ\text{C}.$$

Если данных для составления зависимости $p\text{CO}_2$ от температуры почвы нет или недостаточно, предложено пользоваться величинами, приведенными в таблице 28.

Таблица 28.

Кратность превышения $p\text{CO}_2$ в почве по сравнению с $p\text{CO}_2$ атмосферного воздуха (Bouten et al., 1987, цит. по: Mapping manual, 2004):

Генетический горизонт почвы	Кратность превышения $p\text{CO}_2$ в почве по сравнению с $p\text{CO}_2$, атмосферного воздуха
Органогенный	5-10
Е	5-15
В	15-20
С	15-30

На рисунке 42 показано, как изменяется величина $ANC_{le, crit}$, если ее рассчитывают без учета и с учетом гидрокарбонат-иона.

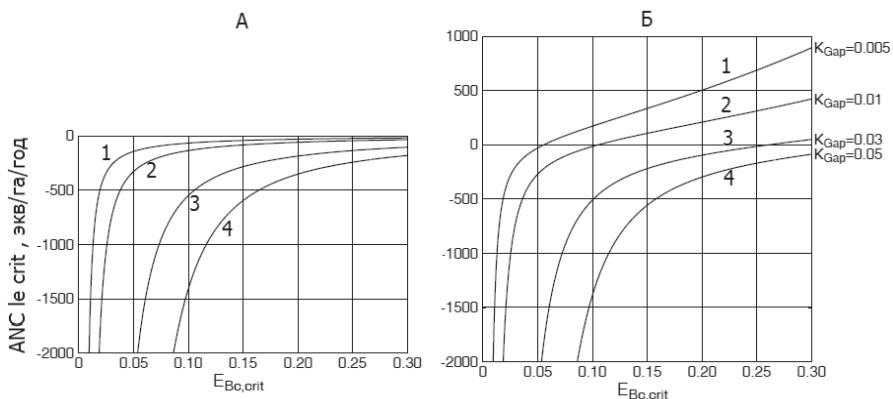


Рис. 42. Зависимость $ANC_{le, crit}$ и $EB_{c, crit}$, полученная без учета (А) и с учетом (Б) бикарбонат-иона. Пояснения в тексте (Mapping manual, 2004).

На рисунке 42 критическое значение ANC рассчитано для $Q = 1$ м/год, $EB_{c, crit}$ для $[Bc] = 0,02$ моль(экв)/м³, $K_{gibb} = 108$. Значение K_{Gap} равны 0,005 (кривая 1), 0,01 (кривая 2), 0,03 (кривая 3) и 0,05 (кривая 4). Для того чтобы рассчитать величину $ANC_{le, crit}$ для произвольного Q необходимо значение, определенное по ординате, умножить на заданную величину Q , м/год.

При большом содержании органического вещества и при определенных значениях рН, Al- и Fe-комплексы с анионами органических кислот в почвах неустойчивы, а органические кислоты находятся в диссоциированном виде. Органические кислоты принимают активное участие в растворении минералов, способствуют выносу оснований из почвы (Ochs, 1996; Dijkstra et al., 2001; Lindroos et al., 2003 и др.) По этим причинам далеко не всегда при расчетах критического значения ANC_{le} можно пренебречь анионами органических кислот. Проблема заключается в том, что в почвенном растворе присутствуют гуминовые кислоты и несколько десятков видов низкомолекулярных органических кислот в различных концентрациях (Strobel, 2001; Strobel et al., 2001). Для такой смеси трудно составить адекватную модель.

Самая простая модель допускает, что при диссоциации растворенного органического вещества образуются только одновалентные органические анионы:

$$RCOO^- = \frac{mDOC K_1}{K_1 + [H]}$$

где DOC (dissolved organic carbon) – концентрация растворенного органического углерода (моль(С)/м³),

m – концентрация функциональных групп ('плотность заряда', моль/моль(С)),

K_1 – константа диссоциации кислоты

Концентрацию функциональных групп можно определить методом потенциометрического титрования. Если такой возможности нет, то в руководстве по расчету критических нагрузок предложено использовать величины 0,014 и 0,044 моль/моль (С) для органогенных горизонтов и для горизонтов В, соответственно (Mapping manual., 2004).

Поскольку функциональные группы специфических органических кислот почвы имеют разные константы диссоциации, то пользоваться только одним значением K_1 строго говоря не корректно. Если в расчет вводят единственное значение K_1 , то модель не всегда удовлетворительно описывает диссоциацию органических кислот. Поэтому в расчетах критических нагрузок можно воспользоваться эмпирическими уравнениями, связывающими величины pK_1 и pH , например (Oliver et al., 1983, цит. по Mapping manual, 2004):

$$pK_1 = -\lg K_1 = a + bpH - c(pH)^2,$$

где $a = 0,96$, $b = 0,90$ и $c = 0,039$ при $m = 0,120$ моль/моль(С); K_1 , моль/л.

В зависимости от количества растворенного органического вещества, вклад органических анионов в $ANCl_{crit}$, даже при довольно низком значении pH, может быть значительным.

На рисунке 43 показаны зависимости величин m и pH. Зависимости, рассчитанные при помощи однопротонной модели и по

эмпирическому уравнению Оливера с соавторами, сильно различаются при значениях $pH < 5$.

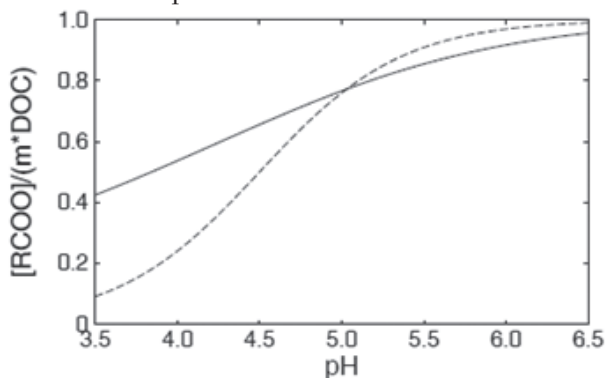


Рис. 43. Зависимость концентрации заряда на функциональных группах почвенного органического вещества от pH . Сплошная линия – результат расчета по эмпирическому уравнению Оливера с соавторами. Пунктирная линия – результат расчета по однопротонной модели (Manual mapping, 2004).

Для диссоциации органических кислот были предложены и другие модели двух- и трехпротонные аналоговые модели. Для расчета критических нагрузок может применяться любая модель, если диссоциация кислоты зависит только от pH . Поэтому, используя величину $[H]_{crit}$ (или $[Al]_{crit}$) можно вывести значение $ANCl_{crit}$.

4.6. Результаты расчетов критических нагрузок соединений серы и азота

Результаты расчета величин критических нагрузок по выше изложенному алгоритму для городских экосистем Восточной Европы изложены в работе Башкина с соавторами (Башкин и др., 2003). Показано, что критические нагрузки соединений серы, рассчитанные в отношении эффектов подкисления, варьируют в диапазоне значений от < 200 до 2000 моль(экв)/га/год. Более половины (55 %) городских экосистем восточно-европейских государств характеризуется значениями $CL_{max}(S) < 1000$ моль(экв)/га/год и являются чувствительными к выпадению серы.

На территории РФ величины $CL_{max}(S) < 200$ моль(экв)/га/год определены для арктических и субарктических зон. В лесной таежной зоне величина $CL_{max}(S)$ варьирует в диапазоне значений от 200 до 1000 моль(экв)/га/год.

Для лесных экосистем Восточной Европы, сформировавшихся в условиях дефицита азота, величины $CL_{min}(N)$ составляют менее 200 моль(экв)/га/год и эта величина характерна для 60 % восточно-европейских экосистем. В лесной таежной зоне величины $CL_{min}(N)$ могут достигать значения 500 моль(экв)/га/год. Максимально допустимое выпадение азота (выпадения в случае полного отсутствия соединений серы) $CL_{max}(N)$ в городских наземных экосистемах Восточной Европы может превышать показатель 1000 моль(экв)/га/год (Башкин и др., 2003).

Критические нагрузки соединений азота в отношении эффектов эвтрофикации ($CL_{nut}(N)$) для большинства городских экосистем Восточной Европы составляют менее 500 моль(экв)/га/год.

Анализ распределения критических нагрузок серы и азота на экосистемы Восточной территории РФ показал, что величины $CL_{max}(S) = 201 - 500, 501 - 1000$ и $1001 - 2000$ моль(экв)/га/год характерны для экосистем, занимающих 26,8, 35,9 и 31,7 % площади территории соответственно. Для 74 % территории восточной части РФ $CL_{min}(N)$ составляет < 200 моль(экв)/га/год. Величины $CL_{nut}(N)$, равные 201-500 и < 200 моль(экв)/га/год определены для 46,3 и 39,6 % площади европейской территории России соответственно (Башкин, 2007).

Величины критических нагрузок в отношении эффектов подкисления, рассчитанные с помощью модели PROFILE для подзолов в сосняках Литовского национального парка получились близкими к нагрузкам, рассчитанным с помощью модели SMB и составили 0,78 – 0,91 кмоль(экв)/га/год для $CL(A)$ (Копчик и др., 1999).

И.В. Припутиной с соавторами были рассчитаны критические нагрузки соединений азота в отношении эффектов эвтрофикации и подкисления для лесных экосистем Подмосковья. По данным авторов критические нагрузки в отношении эффектов эвтрофикации и подкисления для различных групп лесов варьируют в диапазонах 377 – 515 и 343 – 1139 г моль(экв)/га/год соответственно (Припутина и др., 2012).

ГЛАВА 5. КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Цель определения критических нагрузок на водные экосистемы — установить максимальную величину выпадения кислотообразующих веществ, ниже которой не происходит значительных вредных воздействий на аквабиоту.

Практически все модели созданы для пресноводных экосистем.

Эмпирические критические нагрузки выпадений азота (кг(N)/га/год) для естественных групп водных экосистем, классифицируемых согласно EUNIS представлены в таблице 9.

5.1. Модель, описывающая химический состав воды в условиях стационарного состояния

Критическая нагрузка для озера или реки может быть выведена из данных о химическом составе воды при помощи модели SSWC (Steady-State Water Chemistry Model). В расчет берутся средневзвешенные данные химического состава воды, усредненные за год. В модели SSWC величина кислотнейтрализующей способности (ANC) используется в качестве переменной, связывающей химический состав воды с чувствительными индикаторными организмами в пресных водоемах.

В модели SSWC критическая нагрузка в отношении эффектов подкисления $CL(A)$, рассчитывается по формуле (Mapping manual, 2004):

$$CL(A) = BC_{dep}^* + BC_w - BC_u - ANC_{limit}, \text{ где}$$

BC_{dep}^* ($BC = Ca + Mg + K + Na$) — поступление катионов- оснований неантропогенного происхождения с поправкой на морскую соль (Cl выбран в качестве индикатора);

BC_w — среднее количество оснований, поступающих с водосборных территорий в результате выветривания минералов;

BC_u ($BC = Ca + Mg + K$) — чистый долгосрочный средний вынос основных катионов биомассой;

ANC_{limit} – наименьший значение ANC, не приводящее к негативному воздействию на биоту.

Все параметры в данной модели выражены как ежегодные потоки, моль(экв)/м²/год

На рисунке 45 изображены основные потоки катионов-оснований, которые используются в описываемой модели.

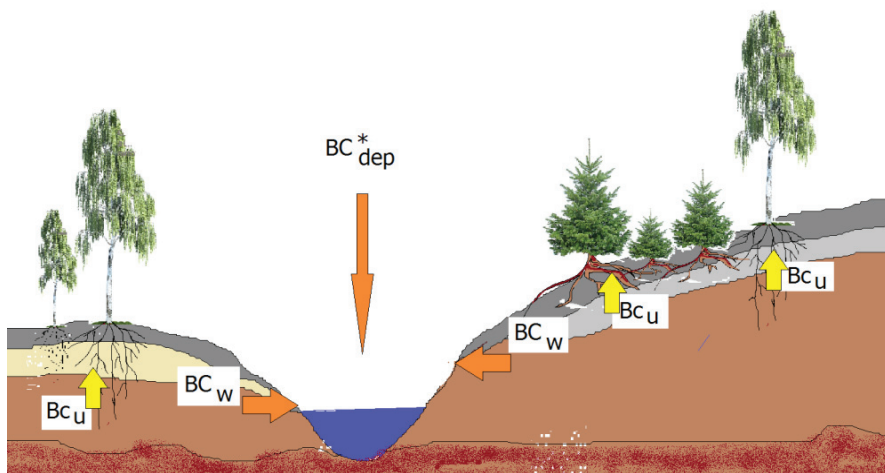


Рисунок 45. Потоки катионов-оснований, используемые в расчетах по модели SSWC

Поскольку среднюю величину BC_w , в потоке, достигающем водоема, определить или рассчитать трудно, было выведено уравнение, в котором критическая нагрузка рассчитывается только исходя из химического состава воды в водоеме.

Если считать, что поток основных катионов из водоема во время, предшествовавшее подкислению составлял BC^*_0 :

$$BC^*_0 = BC^*_{dep} + BC_w - BC_u, \text{ то}$$

$$CL(A) = BC^*_0 - ANC_{limit} = Q ([BC^*]_0 - [ANC]_{limit}), \text{ где}$$

Q – сток водосбора, (м/год), концентрация $[X] = X/Q$.

В этом уравнении все потоки выражены в моль(экв)/м²/год, а [X] выражены в моль(экв)/м³.

Сток Q – это количество воды, покидающей водосбор у выхода из водоема, в м/год (рис. 46).

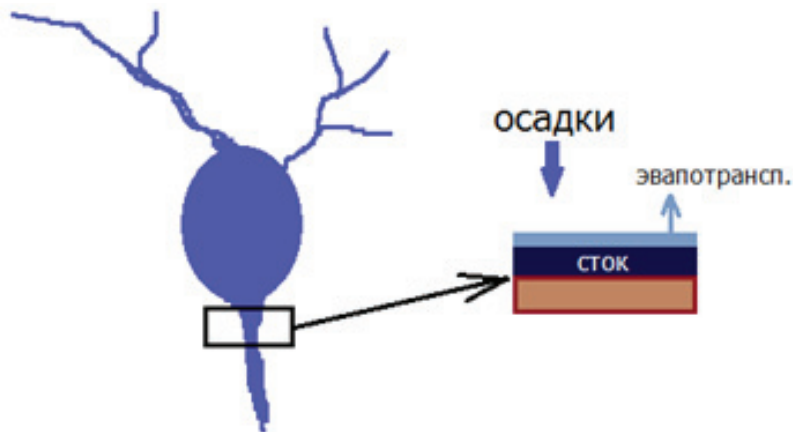


Рис. 46. Схематическое изображение места определения стока

Величину стока можно определить экспериментально или рассчитать как разницу между количеством осадков и величиной эвапотранспирации, усредненной по площади водосбора. Для этого расчета используют долгосрочное среднее годовое климатическое значение.

Оценить расход катионов-оснований при подкислении ландшафта ($BC^* t$) можно по формуле :

$$BC^*_t = BC^*_{dep} + BC_w - BC_u + BC_{exc}$$

где BC_{exc} - высвобождение катионов-оснований в результате обменных реакций.

Принимаем, что при подкислении величины BC_w и BC_u не изменяются, тогда

$$BC^*_0 - BC^*_t = - BC_{exc}$$

$BC_{exc} = BC^*_t - BC^*_0$, где индексы 0 и t означают «до» и «после» подкисления соответственно.

Величину BC_{exc} можно связать с долгосрочными изменениям в поступлениях соединений серы неморского происхождения и соединений азота через коэффициент F:

$$BC_{exc} = F (\Delta SO_{4^*} + \Delta NO_3) \text{ где}$$

$$\Delta SO_{4^*} = SO_{4^*t} - SO_{4^*0},$$

$$\Delta NO_3 = NO_{3t} - NO_{30}$$

Тогда:

$$BC_0^* = BC_t^* - F(SO_{4^*t} - SO_{4^*0} + NO_{3t} - NO_{30})$$

Концентрация нитрата до подкисления, NO_{30} , обычно принимается равной нулю.

Коэффициент F определяется как отношение изменения концентраций катионов-оснований неморского происхождения к изменению концентраций анионов сильных кислот:

$$F = ([BC^*]_t - [BC^*]_0) / ([SO_{4^*}]_t - [SO_{4^*}]_0 + [NO_3]_t - [NO_3]_0)$$

По эмпирическим оценкам, основанным на анализе многолетних данных, полученных в Норвегии, Швеции, США и Канады, коэффициент F варьирует в диапазоне от 0,2 до 0,4 (Henriksen, 1984; цит. по: Mapping manual, 2004).

В описываемой модели принимается, что концентрация сульфата в озерах до подкисления ($[SO_{4^*}]_0$) определяется количеством сульфатов, поступивших с выпадениями и при растворении минералов. Эту величину можно вычислить по формуле:

$$[SO_{4^*}] = a + b[BC^*]_t$$

Параметры формулы для оценки концентрации сульфата неантропогенного происхождения, выведенной на основании корреляционных зависимостей приведены в таблице 29.

Таблица 29.

Параметры модели для оценки концентрации сульфата неантропогенного происхождения (n -объем выборки, r -коэффициент корреляции). Составлено по *Mapping manual*, 2004.

a , моль/ (экв)м ³	b	n	r	Вид водоема, страна, источник данных
15	0,16	143	0,38	Озера, Норвегия, Brakkke et al., 1989
8	0,17	289	0,78	Озера, Норвегия, Henriksen, Posch, 2001
14	0,10	61	0,29	Озера, Финляндия, Posch et al., 1993
19	0,08	251	0,66	Озера, северная Норвегия, Финляндия, Швеция, Posch et al., 1997
9,5	0,08	60	0,66	Озера, Ирландия, Aheme et al., 2002

Другие авторы предложили рассчитывать атмосферный вклад S , исходя из величины, соответствующей фоновому поступлению серы, оценка которого получена при помощи моделей атмосферного переноса (Larssen, Høgåsen, 2003, цит. по *Mapping manual*, 2004):

$$[SO_4^*]_0 = S_{dep,0}/Q + b[BC^*]_t$$

Для южной Норвегии $S_{dep,0}$ составляет примерно 50 мг(S)/м²/год, согласно расчету по модели переноса на большие расстояния ЕМЕР, т.е. около 3 ммоль(экв)/м²/год.

При варьировании Q между 0,5 и 1 м/год, величина атмосферного вклада в $[SO_4^*]_0$ варьирует в диапазоне значений от 3 до 6 ммоль(экв)/м³.

Для различных природно-климатических зон европейской части России были получены следующие закономерности (Моисеенко, Гашкина, 2011; цит. по: Моисеенко и др., 2011):

$[SO_4^*]_0 = 15,3 + 0,02 [BC^*]_t$, $r = 71$, $p = 0,001$ (зоны тундры и северной тайга (Кольский полуостров));

$$[SO_4^*]_0 - 15,4 + 0,11[BC^*]_p, r = 64, p = 0,001 \text{ (зона средней тайги);}$$
$$[SO_4^*]_0 - 15,4 + 0,05 [BC^*]_p, r = 68, p = 0,001 \text{ (зона лесов).}$$

Модель SSWC разрабатывалась и особенно хорошо применима для олиготрофных вод, то есть вод с низкими концентрациями Са, в водоемах расположенных на гранитных и гнейсовых коренных породах, составляющих большую часть Фенноскандии, Шотландии, Канады и Ирландии. В таких районах поверхностные воды обычно более чувствительны к кислым осадкам, чем почвы.

Модель предполагает, что значительная доля сульфатов в стоке имеет атмосферное происхождение, а геологический вклад в общее поступление сульфатов невелик.

Для тех районов, где геологические условия способствуют увеличению щелочности воды, модель SSWC надо модифицировать, поскольку в водах могут присутствовать значительные количества сульфата из геологических источников (например, из гипса).

Предельные значения ANC устанавливаются на основании изменений в сообществах рыб и беспозвоночных в реках и озерах при подкислении.

Было установлено, что для разных видов рыб предел ANC оказался различным. Наиболее чувствительными оказались атлантический лосось (семга) и коричневая форель (кумжа). По данным разных авторов, полученным в разных странах критические значения величины ANC в водоемах варьируют от 20 ммоль(экв)/м³ до 40 ммоль(экв)/м³ (Mapping manual, 2004).

Исследования, проведенные на севере Кольского полуострова, показали, что при снижении ANC до 50 ммоль(экв)/л исчезновению рыбы предшествуют кардинальные изменения в структурно-функциональной организации сообщества водной фауны (Моисеенко и др., 1999).

Было показано, что в диапазоне значений ANC от 0 до 50 ммоль(экв)/м³, вероятность негативных изменений у популяций рыб снижается с 50% до 0% (рисунок 47).

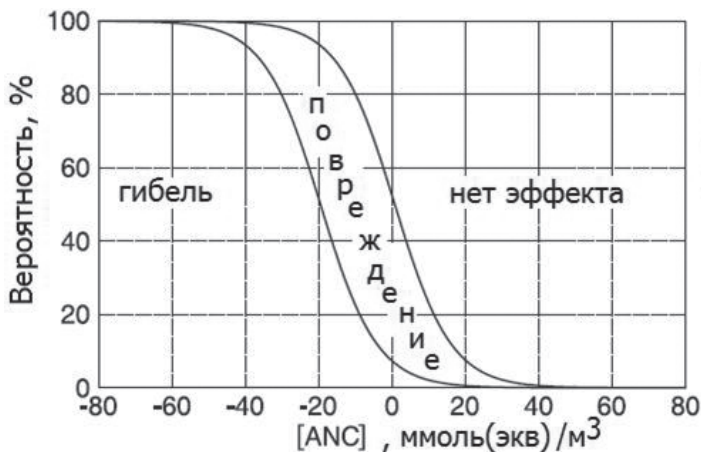


Рисунок 47. Зависимость вероятности негативных изменений и гибели популяций рыб, по данным исследований озер Норвегии (Lein et al., 1996; цит. по: Mapping manual, 2004)

Так как озера обладают различной чувствительностью к подкислению, то при одном и том же заданном значении ANC вероятность повреждения или гибели рыб будет различной. Менее чувствительные озера, т.е. озера, характеризующиеся более высокими критическими нагрузками, обладают более высоким пределом ANC.

Величины ANC_{limit} и критической нагрузки (CL) можно связать уравнением:

$$[ANC]_{limit} = kCL$$

$$CL(A) = BC^*_0 - ANC_{limit} = Q ([BC^*]_0 - [ANC]_{limit})$$

Объединяя эти два уравнения, получаем:

$$CL = Q ([BC^*]_0 - kCL)$$

$$CL = Q [BC^*]_0 / (1 + kQ)$$

Тогда

$$[ANC]_{limit} = k Q [BC^*]_0 / (1 + kQ)$$

Коэффициент k выводится, исходя из значений критической нагрузки и заданного предела ANC. Допустим, что $CL = 0$, тогда $[ANC]_{limit} = 0$. Допустим, что для критической нагрузки в 200 ммоль(экв)/

м²/год предел ANC не должен превосходить 50 ммоль(экв)/м³ (допущения, использованные в Швеции), то $k = 50/200 = 0,25$ год/м.

Для значений CL **свыше 200** ммоль(экв)/м²/год устанавливаются постоянное значение $[ANC]_{\text{limit}}$, равное **50** ммоль(экв)/м³.

Приведенные выше значения коэффициента k были выведены для североευропейских стран. Для других регионов значения k могут оказаться другими.

Для получения более точных предельных значений ANC предложено скорректировать величину ANC в зависимости от содержания в воде органических кислот (Lydersen et al., 2004, цит. по Mapping manual, 2004):

$$[ANC]_{\text{oaa}} = [ANC] - 1/3 m \text{ TOC}, \text{ где}$$

$m \cdot \text{TOC}$ – общее содержание органического углерода в воде, ммоль(экв)/м³,

m – плотность заряда,

индекс _{oaa} означает «organic acid adjusted».

5.2. Эмпирическая диатомовая модель

Эмпирическая диатомовая модель является альтернативным подходом к модели SSWC. Модель разработана на основе анализа палеолимнологических данных (Battarbee et al., 1995; цит. по: Mapping manual, 2004).

Диатомовые водоросли, диатомеи – это группа одноклеточных и колониальных водорослей, клетки которых имеют своеобразный «панцирь», состоящий из диоксида Si. Диатомеи являются одним из самых чувствительных индикаторов подкисления в пресноводных экосистемах. Диатомовые скопления в кернах из подкисленных озер обычно показывают, что до подкисления диатомовая флора, а значит и химический состав воды, мало изменялись со временем. При подкислении происходит сдвиг в сторону преобладания более кислотолюбивой диатомовой флоры. Поэтому можно утверждать, что в момент времени, когда происходит смена видового состава диатомовых водорослей в сторону увеличения кислотолюбивых организмов, критическая нагрузка для объекта была превышена.

Палеолимнологические данные соотносят с концентрацией Са в воде. Концентрация Са в воде характеризует чувствительность объекта к подкислению.

По величине отношения $[Ca]:S_{dep}$ предложено разделять объекты на подкисленные и неподкисленные.

При $[Ca]:S_{dep} < 94:1$ объект можно считать подкисленным.

Если до подкисления водоема $[Ca]_0 = 40$ мг-экв/м³, то критическая нагрузка по S составит:

$$CL(S) = 40/94 = 0,43 \text{ кмоль(экв)/га/год}$$

С помощью диатомовой модели можно рассчитать критическую кислотную нагрузку, обусловленную и соединениями серы, и соединениями азота.

При $[Ca]:(S_{dep} + N_{dep}) < 89:1$ объект считают подкисленным, поэтому основное уравнение критической нагрузки при одновременном подкислении нитратами и сульфатами таково:

$$CL(A) = [Ca]_0/89$$

CL(A) измеряется в **кмоль(экв)/га/год**

$[Ca^*]_0$ – в **ммоль(экв)/м³**

Концентрация кальция до подкисления рассчитывается по формуле:

$$[Ca^*]_0 = [Ca^*]_t - F_{Ca} ([SO_4^*]_t - [SO_4^*]_0 + [NO_3]_t - [NO_3]_0), \text{ где}$$

$[S_{Ca}]$ – концентрация Са, при которой $F_{Ca} = 1$.

$$F_{Ca} = \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{[[Ca^*]_*]_t}{[[S]_{(Ca)}} \right)$$

Величина $[S_{Ca}]$ может варьировать между величинами 200 и 400 ммоль(экв)/м³, в зависимости от местоположения объекта. В Великобритании при картирования критических нагрузок использовали значение $[S_{Ca}] = 400$ ммоль(экв)/м³, а F_{Ca} был принят равным 1 в водах с $[Ca^*]_t > [S_{Ca}]$.

Концентрация нитрата до подкисления, $[NO_3]_0$, принимается равной нулю.

Концентрация сульфата до подкисления с поправкой на морскую соль, $[SO_4^*]_0$, оценивается по уравнению:

$$[SO_4^*]_0 = a + b[BC^*]_t$$

Список литературы

1. Башкин В. Н. Экологические риски. Расчет, управление, страхование. М.: Высшая школа. 2007. С. 360.
2. Башкин В.Н., Курбатова А.С., Савин Д.С. Охрана природы. Городские экосистемы. Расчет величин критических нагрузок поллютантов на городские экосистемы. Москва-Смоленск. 2003. С. 56.
3. Башкин В.Н., Припутина И.В. Управление экологическими рисками при эмиссии поллютантов. М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2010. С. 186.
4. Глазовская М.А. Качественные и количественные оценки сенсорности и устойчивости природных систем к техногенным кислотным воздействиям // Почвоведение. 1994. № 1. С. 134 – 139.
5. Копчик Г.Н., Моисеев Б.Н., Копчик С.В., Макаров М.И., Соколова Т.А., Моргун Л.В. Критические нагрузки серы и азота для почв европейской территории СНГ // Кислотные осадки и лесные почвы. Апатиты. 1999. С. 262 – 282.
6. Моисеенко Т.И., Шаров Ф.Н., Вандыш О.И, Лукин Ф.Ф., Яковлев В.А. Изменения биоразнообразия поверхностных вод Севера в условиях закисления, евтрофирования, и токсичного загрязнения // Водные ресурсы. 1999. № 4. С. 492 – 501.
7. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Гашкина Н.А. Кремлева Т.А., Пологрудова О.А. Метод расчета критических нагрузок выпадения кислот на водосборы // Вестник Тюменского государственного университета. 2002. № 5. С. 20 – 29.
8. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая школа. 2005. С.558.
9. Припутина И.В., Аверкиева И.Ю., Танканг А.В. Применение метода Монте-Карло в оценках допустимых воздействий атмосферных поллютантов на лесные экосистемы // Математическая биология и биоинформатика. 2012. Т. 7. № 1. С. 322 – 333.
10. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула. Грифи К. 2012. С. 124.
11. Air pollution Impacts on crops and forests. A global assessment // Air Pollution Reviews. Ed.: L. Emberson, M. Ashmore, F. Murray. 2003. V. 4. P. 388

12. Alewell C. Predicting reversibility of acidification the European sulfur story // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2001. V. 130. P. 1227 – 1276.
13. Berggren D., Mulder J. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59, № 20. P. 4167 – 4180.
14. Bergholm J., Berggren D., Alavi G. Soil acidification induced by ammonium sulphate addition in Norway spruce forest in Southwest Sweden // *Water, Air and Soil Pollution*. 2003. V.148. P. 87 – 109.
15. Bobbink R., Braun S., Nordin A., Schutz K., Strengbom J., Weijters M., Tomassen H. Empirical N critical loads for natural and semi natural ecosystems: 2010 update and review. Background document B-WARE Research Centre, Nijmegen, The Netherlands Institute for Applied Plant Biology, Schönenbuch, Switzerland Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala & Umeå, Sweden. . 2010. P. 207
16. Bobbink R., Hicks K., Galloway J., Spranger T., Alkemade R., Ashmore M., Bustamante M., Cinderby S., Davidson E., Dentener F., Emmett B., Erisman J.-W., Fenn M., Gilliam F., Nordin A., Pardo L., De Vries W. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis // *Ecological Applications*. 2010. 20(1). P. 30–59.
17. Brady N.C., Ray R.W. The nature and properties of soils. Thirteenth edition. Prentice Hall. Upper Saddle River, New Dersey. 2002. P.960.
18. Braun A., Macaskill G. Shoot diseases of pine // *Forestry Commission. Information note*. April 2005. P. 1- 6. www.forestry.gov.uk.
19. Braun S, Thomas V.F.D., Quiring R, Flückiger W. Does nitrogen deposition increase forest production? The role of phosphorus. *Environmental Pollution*. 2010. V. 158. P.2043 – 2052.
20. Britto D.T., Kronzucker H.J. NH₄⁺ toxicity in higher plants: a critical review// *J. Plant Physiol*. 2002. V. 159. P. 567–584
21. Chin M., Jacob D. J., Gardner G.M. Foreman-Fowler M.S., Spiro P. A. A global three-dimensional model of tropospheric sulfate // *Journal of geophysical research*. 1996. V. 101. № D13. P. 18667 – 18690.
22. De Schrijver A. Acidification and eutrophication of forests on sandy soil: effects of forest type and deposition load. 2007. Ph.D. thesis, Ghent University, Belgium, 189p

23. DeLaune R.D., Reddy K.R. Redox potential. In Encyclopedia of Soils in the Environment. 2005. Elsevier. P. 366 – 371 E

24. Derome J., Lindroos A, Lindgren M. Soil acidity parameters and defoliation degree in six Norway spruce stands in Finland // Water, Air and Soil Pollution. Focus 1. 2001. P. 169 0 186

25. Dijkstra F.A., Geibe C., Holmstrom S., Lundstrom U.S., van Breemen N. The effect of organic acids on base cation leaching from the forest floor under six North American tree species // European journal of soil science. 2001. V. 52. P. 205 – 214.

26. Dise N.B., Rothwell J.J., Gauci V., van der Salm C., de Vries W. Predicting dissolved inorganic nitrogen leaching in European forests using two independent databases // Science of the total environment. 2009. № 407. P. 1798 – 1808.

27. Driscoll C.T., Driscoll K.M., Mitchell M.J., Raynal D.J. Effects of acidic deposition on forest and aquatic ecosystems in New York State // Environmental Pollution. 2003. V. 123. P. 327 – 336.

28. Effect of nitrogen deposition on forest ecosystems. Ed. U. Bertills, T. Nasholm. Swedish Environmental Protection Agency Printed by Berlings Skogs, Trelleborg, 2000. P. 160.

29. Fluckiger W., Braun S. Critical limits for nutrient concentrations and ratios for forest trees – a comment. Additional Documents – Working Group representation http://www.iap.ch/publikationen/proceedings_cln_2003_p273-280.pdf

30. Frey S.D., Knorr M., Parrent J.L., Simpson R.T. Chronic nitrogen enrichment affects the structure and function of the soil microbial community in temperate hardwood and pine forests / Forest Ecology and Management. 2004. V. 196. P. 159–171.

31. Gundersen P., Sevel L., Christiansen J. R., Vesterdal L., Hansen K., Bastrup-Birk A. Do indicators of nitrogen retention and leaching differ between coniferous and broadleaved forests in Denmark? // Forest Ecology and Management. 2009. V. 258. P. 1137–1146.

32. <http://eunis.eea.eu.int/index.jsp>

33. Integrated Science Assessment for Oxides of Nitrogen and Sulfur – Ecological Criteria. National Center for Environmental Assessment-RTP Division Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC. December 2008.

34. Kennedy F. How extensive are the impacts of nitrogen pollution in forest ecosystems in Great Britain? // Forest Research Annual Report and Accounts 2001-2002. Stationery Office, Edinburgh, p. 66-75.

35. Knorr M., Frey S.D., Curtis P.S. Nitrogen additions and litter decomposition: a meta-analysis // Ecology. 2005. Vol. 86, No. 12. P. 3252–3257.

36. Lawrence G.B., Sutherland J.W., Boylen C. W., Nierzwicki-Bauer, Momen B., Baldigo B.P., Simonin H.A. Acid rain effects on aluminum mobilization clarified by inclusion of strong organic acids // Environ. Science and Technol. 2007. V. 41. P. 93 – 98.

37. Lewis W.M., Morris D.P. Toxicity of nitrite to fish: a review // Transaction of the American Fisheries Society. 1986. V. 115. P. 183–195.

38. Lindroos A., Brügger T., Derome J., Derome K. The weathering of mineral soil by natural soil solution // Water, air, and soil pollution. 2003. V. 149. P. 269 – 279.

39. Lukac M., Godbold D.L. Soil Ecology in Northern Forests: A Belowground View of a Changing World. Cambridge University Press. 2011.

40. Maitat O., Boudot J. Merlet D., Rouiller J. Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges Mountains, N.E. France // Water, Air, and Soil Pollution. 2000. V. 117. P. 217 – 243.

41. Mapping manual, 2004. www.icpmapping.org

42. Moss. D., Davies C. E. Cross-references between the EUNIS habitat classification and the nomenclature of CORINE Land Cover. 2002. NERC/Centre for Ecology & Hydrology, 49pp.

43. Multy-agency critical loads workshop. Sulfur & Nitrogen deposition effects on freshwater and terrestrial ecosystems. May 23-25, 2006. Ecologic: Analysis & Communications for ICF International. US Environmental Protection Agency. November, 2006. P.59.

44. Nilsson J., Grennfelt P. Critical loads for sulphur and nitrogen. In: Nilsson J; Grennfelt P (Eds.), Report from UNECE/Nordic Council workshop held in Skokloster, Sweden; March 19-24, 1988. (Miljörapport: 1988: 15; pp 225-268). Copenhagen, Denmark: Published by 1988 Nordic Council of Ministers.

45. Ochs M. Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution // *Chemical Geology*. 1996. V. 133. P. 119 – 124.
46. Pahlsson A.B. Influence of nitrogen fertilization on minerals, carbohydrates, amino acids and phenolic compounds in beech (*Fagus sylvatica* L.) leaves // *Tree physiology*. 1992. V. 10. P. 93 – 100.
47. Pratt K.A., Mielke L.H., Shepson P.B., Bryan A.M., Steiner A.L., Ortega J., Daly R., Helmig D., Vogel C.S., Griffith S., Dusanter S., Stevens P.S., Alaghmand M. Contribution of individual reactive biogenic volatile organic compounds to organic nitrates above a mixed forest // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 10125 – 10143.
48. Protocol on Further Reduction of Sulphur Emissions; Status of Ratification .1994 www.unece.org/env/Irtap/Ssnlf_h1.html.
49. Raddum, Skjelkvale, 2001; Water, Air, and Soil Pollution, 2001. #130. P. 825-830
50. Reuss J.O., Walthall, Roswall E.C., Hopper R.W.E. Aluminum solubility, calcium-aluminum exchange, and pH in acid forest soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990/ V. 51. P. 374 – 380.
51. Smith V.H., Tilman G.D., Nekola J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems// *Environmental Pollution*. 1999. V. 100. P. 179 – 196.
52. Strobel B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review // *Geoderma*. 2001. V. 99., P. 169 – 198.
53. Strobel B.W., Hansen H., Borggaard O., Andersen M., Raulund-Rasmussen K. Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solution in relation to tree species and soil type // *Biogeochemistry*. 2001. V.56. P. 1 – 26.
54. Stutter M., Langan S., Cresser M. Weathering and atmospheric deposition signatures of base cations in upland soils of NE Scotland: their application to critical load assessment // *Geoderma*. 2003. V. 116. P. 301 – 324.
55. Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S., Starr M., Giessler R. Factors influencing aluminum concentrations in soil solution from podzols // *Geoderma*. 2000. V. 94. P. 289 – 310.
56. Warfvinge P., Sverdrup H. Critical loads of acid Deposition to Swedish forest soils. Methods, data and results. KFS AB, Lund, Sweden, 1995. P. 104.

Толпешта И.И.

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ
К РАСЧЕТУ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК
НА ЭКОСИСТЕМЫ СОЕДИНЕНИЙ
АЗОТА И СЕРЫ**

учебно-методическое пособие

Для заметок

Для заметок

Подписано в печать XX.06.2014 г.
Формат 60×84/16 . Печ. л. 8.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Тираж 150 экз. Заказ № 93.

ЗАО «Гриф и К»
300062, г. Тула, ул. Октябрьская, 81-а.
Тел.: +7 (4872) 47-08-71, тел./факс: +7 (4872) 49-76-96
grif-tula@mail.ru, www.grif-tula.ru