
ЗЕМЛЕДЕЛИЕ И РАСТЕНИЕВОДСТВО

УДК 631.95:551.5(470.311):517

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ПЕРИОД ВЕГЕТАЦИИ И ЗИМОЙ В УСЛОВИЯХ ПОДМОСКОВЬЯ

И.С. Шатилов, А.Г. Замараев, Г.В. Чаповская, Н.А. Полев, В.В. Юрашев

(Кафедра растениеводства академии, ВНИИ «Агрозонинформ» и
Московский институт электроники и математики)

Приведены экспериментальные данные о химическом составе атмосферных осадков в Подмосковье за период 1967—1991 гг. и динамические модели, позволяющие рассчитывать возможное выпадение веществ с осадками.

Изучение отдельных химических элементов, выпадающих с атмосферными осадками на поверхность земли, ведется уже более 200 лет [4]. Еще М.В. Ломоносов [10] в своих трудах по химии и физике отмечал, что «...когда дождь с высоты падает через атмосферу, то принимает на себя сернистые и соляные пары». Первые химические исследования осадков в России начаты в начале 20-го века. По данным [5], в 1909—1910 гг. в Самарской губернии выпадало с осадками в расчете на 1 га 16,3 кг только анионов хлора и серной кислоты, а под Петербургом — более 100 кг/га.

Загрязнение атмосферы про-

мышленными выбросами приобрело угрожающие размеры.

Г.В. Добровольский и Л.А. Гришина [4] подчеркивают: «Бездумное и бесконтрольное загрязнение почв, воздуха и природных вод токсическими соединениями ... в конечном итоге может привести к гибели отдельных видов растений, животных и даже человека, если не принять вовремя необходимые меры».

В.А. Ковда приводит данные о балансе атмосферного притока и выноса тяжелых металлов — цинка, свинца, меди, кадмия — из песчаных почв Дании, ФРГ, Польши, Швеции, США. Приток названных выше элементов с атмосфер-

ными осадками во много раз пре-
восходит вымывание их из легко-
водопроницаемых почв [7].

Широкое распространение полу-
чили «кислотные дожди».

В бывшем СССР проводились
многочисленные исследования хи-
мического состава атмосферных
осадков [2, 3, 6, 7, 8, 13, 14, 15
и др.].

Атмосферные осадки предста-
вляют собой слабые растворы со-
лей с концентрацией от 14 до
60 мг/л [2, 14, 15]. По данным [9],
фоновая концентрация солей в
осадках составляет 20—25 мг/л, в
том числе аниона серной кислоты
8—9, хлора — 1—1,5 и каль-
ция — до 5 мг/л. В загрязненных
районах общее количество выпа-
дающих солей может составлять
30—80 т/км², в отдельных рай-
онах Англии, например, этот по-
казатель достигает 480—969 т/
км². В Подмосковье суммарный
приход различных веществ с осад-
ками составляет 350 кг/га и более
в год [15], а в лесостепи Украины
общее количество солей, выпада-
ющих с осадками, — 605—695 кг/
га. Повышенное содержание ани-
онов приводит к тому, что атмос-
ферные осадки подкисляются в не-
которых случаях до pH 5—4 и
ниже [3, 6, 9, 13]. Отрицательное
воздействие повышенной кислото-
сти осадков проявляется в вы-
мывании из почвы питательных
веществ и снижении реакции поч-
венного раствора, что уменьша-
ет жизнедеятельность корневых
систем растений и микрофлоры
почвы. Постоянство этого процес-
са в последние годы с усиливением
отрицательных его сторон под
возрастающим воздействием ан-
тропогенного вмешательства

приводит к изменению круго-
ворота и баланса питательных
веществ, скорости разложения
органического вещества в поч-
ве, интенсивности выщелачива-
ния элементов, что в конечном
счете отражается на продуктив-
ности сельскохозяйственных
культур.

В результате в последние годы
в европейской части России поги-
бают посадки огурцов и других
сельскохозяйственных культур из-
за повышенной кислотности и
других особенностей дождей, что
также является причиной быстро-
го проявления вторичной кислото-
сти почвы. Значительное коли-
чество питательных веществ (бо-
льше 70 кг/га в год) выпадает с осад-
ками: азот в различных соедине-
ниях, калий, кальций, фосфор,
магний и др. По данным [9], с
осадками в течение года выпада-
ет в расчете на 1 га: азота — 5,5—
17,4 кг, фосфора — 0,1—1 и ка-
лия — 7,4—21,2 кг. Этого нельзя
не учитывать при расчете балан-
са питательных веществ и разра-
ботке системы удобрения под
культуры.

Целью данной работы явилась
разработка динамических мате-
матических моделей для описания
процессов количественного выпа-
дения различных анионов и кати-
онов с осадками и определение
закономерностей их изменения в
течение года.

Описание процессов проведено
на основе результатов балансо-
вых полевых опытов, заложенных
кафедрой растениеводства в учхо-
зе «Михайловское» Тимирязевс-
кой академии. Химический состав
осадков определяли общеприня-
тыми методами: натрий, кальций

и калий — на пламенном фотометре, формы нитратного, аммиачного азота и фосфора — колориметрически, гидрокарбонат — титрованием серной кислотой. Обобщение экспериментальных данных осуществлено методом, который используется при анализе временных рядов — гармоническим анализом. Объясняется это тем, что мы рассматриваем временные ряды, не привязанные к конкретному началу отсчета

$$S_{n(t)} = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n a_k \cos 2k\pi t + b_k \sin 2k\pi t, \quad (1)$$

где $a_0, a_1, b_1 \dots a_n, b_n$ — некоторые численные коэффициенты, которые определяют амплитуду и фазу соответствующих гармоник. Написанное выражение называется обычно тригонометрическим полиномом n -го порядка. Средняя квадратичная погрешность приближенного выражения функции посредством тригонометрического полинома n -го порядка будет

$$a_0 = \int_0^1 f_{(t)} dt, a_n = 2 \int_0^1 f_{(t)} \cos 2\pi n t dt, b_n = 2 \int_0^1 f_{(t)} \sin 2\pi n t dt \quad (2)$$

(Свободный член в тригонометрическом разложении мы обозначаем через a_0 , а не $\frac{a}{2}$).

Дело в том, что функции, которые нужно подвергнуть гармоническому анализу, обычно задаются таблицей своих значений или графиком. Таким образом, аналитического выражения функции в нашем распоряжении нет; иногда к самому гармониче-

времени. Природная цикличность обуславливает также необходимость использования вышеупомянутого метода.

Поэтому получаемые в результате инвариантного во времени рассматриваемого в статье эксперимента детерминированные функции могут быть представлены в виде уравнения типа (1).

Пусть функция $f_{(t)}$ задана на временном промежутке $(0, 1)$. Составим линейную функцию:

наименьшей, если коэффициенты полинома — суть коэффициенты Фурье функции.

Разложение функции в ряд Фурье, или гармонический анализ, оказывается нужным во многих чисто практических вопросах. Но в этих случаях очень редко приходится непосредственно пользоваться формулами:

скому анализу прибегают именно для того, чтобы таким путем получить хотя бы приближенное аналитическое выражение для функции. В этих условиях для вычисления коэффициентов Фурье нужно обратиться к приближенным методам. Разумеется, на практике приходится пользоваться лишь немногими первыми членами тригонометрического разложения. Коэффициенты ряда

Фурье в большинстве случаев интенсивно убывают, а с ними быстро падает и влияние далеких гармоник. Пусть промежуток от 0 до 1 разделен на k равных частей и пусть известные ординаты $Y_0, Y_n, Y_1, \dots, Y_{k-1}, Y_k = Y_0$ отвечают точкам деления

$$0; \frac{1}{k}; \frac{2}{k}; \dots; \frac{k-1}{k}; 1$$

Для приближенного вычисления интеграла $\int_a^b f(t) dt$ делим промежуток интегрирования на k равных частей и выбрасываем шаг интегрирования $\frac{b-a}{k}$, Y_0, Y_1, \dots, Y_k — ординаты точек деления. Тогда по формуле трапеций имеем:

$$\int_a^b f(t) dt = n \left(\frac{Y_0 + Y_k}{2} + Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_{k-1} \right) \quad (3)$$

В нашем случае (3) получаем:

$$a_0 = \frac{1}{k} \left[\frac{Y_0 + Y_k}{2} + Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_{k-1} \right] = \frac{1}{k} [Y_0 + Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_{k-1}], \quad (4)$$

так как ввиду периодичности нашей функции $Y_0 = Y_k$.

Далее вычисляем:

$$a_m = \frac{2}{k} [Y_0 + Y_1 \cos \frac{2m}{k} \pi + Y_2 \cos \frac{4m}{k} \pi + \dots + Y_{k-1} \cos \frac{2m(k-1)}{k} \pi], \quad (5)$$

$$b_m = \frac{2}{k} [Y_1 \sin \frac{2m}{k} \pi + Y_2 \sin \frac{4m}{k} \pi + \dots + Y_{k-1} \sin \frac{2m(k-1)}{k} \pi]. \quad (6)$$

Положим $k = 12$ (12 мес. в году) и будем исходить из 12 ординат $Y_0, Y_1, Y_2, \dots, Y_{11}$, отвечающих 12 равноотстоящим значениям

аргумента: $0, \frac{1}{12}, \frac{2}{12}, \frac{3}{12}, \dots, \frac{10}{12}, \frac{11}{12}$.

Легко проверить, что

$$12a_0 = Y_0 + Y_1 + Y_2 + \dots + Y_{10} + Y_{11};$$

$$6a_1 = (Y_2 + Y_0 - Y_4 - Y_8) \sin 30^\circ + (Y_1 + Y_{11} - Y_5 - Y_7) \sin 60^\circ + (Y_0 - Y_6);$$

$$\begin{aligned}
 6a_2 &= (Y_1 + Y_5 + Y_7 + Y_{11} - Y_2 - Y_4 - Y_8 - Y_{10})\sin 30^\circ + \\
 &+ (Y_0 + Y_6 - Y_3 - Y_9); \\
 6a_3 &= -Y_0 + Y_4 + Y_8 - Y_2 - Y_6 - Y_{10}; \\
 6b_1 &= (Y_1 + Y_5 - Y_7 - Y_{11})\sin 30^\circ + (Y_2 + Y_4 - Y_8 - Y_{10})\sin 60^\circ + \\
 &+ (Y_3 - Y_9); \\
 6b_2 &= (Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8 - Y_4 - Y_5 - Y_{10} - Y_{11})\sin 60^\circ; \\
 6b_3 &= Y_1 + Y_5 + Y_9 - Y_3 - Y_7 - Y_{11}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Тригонометрический полином (1) для случая $n=3$ будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 S_{3(1)} &= a_0 + a_1 \cos 2\pi t + a_2 \cos 4\pi t + a_3 \cos 6\pi t + b_1 \sin 2\pi t + \\
 &+ b_2 \sin 4\pi t + b_3 \sin 6\pi t.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Коэффициенты $a_0; a_1; a_2; a_3; b_1;$
 $b_2; b_3$ вычисляются по формулам
(7), $Y_0, Y_1, Y_2, \dots, Y_{k-1}, Y_k = Y_0$ со-
ответствуют точкам деления

$$t_0 = 0; t_1 = \frac{1}{k}; t_2 = \frac{2}{k}; \dots;$$

$$t_{(i)} = \frac{i}{k}; \dots; t_{k-1} = \frac{k-1}{k}; t_{(k)} = 1.$$

Таблица 1

Химический состав атмосферных осадков (кг/га) в среднем за 1967—1991 гг.

Месяц	pH	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻
Январь	6,3	0,26	0,29	0,36	0,19	1,78	1,00	1,20	13,66	1,53
Февраль	6,3	0,17	0,27	0,26	0,19	1,91	1,03	2,05	11,3	1,37
Март	6,3	0,27	0,48	0,41	0,38	1,97	1,36	1,49	15,68	2,06
Апрель	6,6	0,24	0,75	0,59	0,37	2,52	1,84	3,28	16,67	2,95
Май	6,9	0,48	1,00	0,55	0,59	2,38	1,99	3,22	13,55	6,16
Июнь	6,6	0,54	0,77	0,89	0,64	2,99	3,35	3,91	12,55	9,18
Июль	6,6	0,81	0,87	1,07	0,89	3,00	3,29	3,90	13,22	10,48
Август	6,5	0,35	1,01	0,80	0,53	4,32	2,47	3,66	9,30	8,05
Сентябрь	6,8	0,90	0,73	0,79	0,41	3,03	1,91	4,89	8,58	8,28
Октябрь	6,8	0,25	0,66	0,66	0,51	1,71	2,16	4,29	10,18	5,28
Ноябрь	6,5	0,19	0,54	0,39	0,60	1,48	1,68	2,95	9,45	4,21
Декабрь	6,3	0,22	0,56	0,38	0,38	2,14	1,53	2,81	14,35	3,43
Сумма за год	6,5	4,68	7,96	7,15	5,68	29,23	23,83	37,65	148,43	62,98

Таблица 2

**Теоретические показатели значений химического состава (кг/га)
атмосферных осадков по месяцам**

Месяц	pH	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻
Январь	6,3278	0,2612	0,34	0,30	0,17	2,02	0,97	1,73	12,84	1,89
Февраль	6,3095	0,2447	0,23	0,34	0,21	1,74	1,12	1,59	12,82	1,47
Март	6,3673	0,1817	0,47	0,41	0,36	2,01	1,39	1,94	14,95	1,69
Апрель	6,6356	0,2759	0,82	0,50	0,41	2,51	1,63	2,81	16,11	3,19
Май	6,8644	0,4806	0,90	0,66	0,51	2,53	2,28	3,61	14,48	6,20
Июнь	6,751	0,5962	0,83	0,87	0,74	2,63	3,16	3,77	12,57	9,15
Июль	6,5222	0,6188	0,88	0,98	0,80	3,45	3,30	3,70	11,95	10,08
Август	6,5905	0,6503	0,94	0,91	0,58	3,99	2,54	4,07	10,69	8,96
Сентябрь	6,8327	0,6133	0,81	0,75	0,40	3,12	1,93	4,56	8,52	7,27
Октябрь	6,8144	0,4041	0,61	0,60	0,51	1,76	1,97	4,31	8,59	5,82
Ноябрь	6,5356	0,1844	0,57	0,48	0,60	1,48	1,93	3,29	11,50	4,36
Декабрь	6,349	0,1688	0,53	0,36	0,40	1,98	1,39	2,28	13,46	2,89
m, %	0,7985	26,623	7,296	10,731	7,895	7,009	6,435	11,313	7,970	7,468

Таблица 3

**Динамические модели, позволяющие определить химический состав
атмосферных осадков по месяцам в Подмосковье**

Показатель	Динамическая модель
pH	$Y_{\text{pH}} = 6,54 - 0,197 \cos 2\pi t - 0,15 \cos 4\pi t + 0,1 \cos 6\pi t - 0,039 \sin 2\pi t - 0,058 \sin 4\pi t + 0,05 \sin 6\pi t$
N-NO ₃ ⁻	$Y_{\text{NO}_3^-} = 0,39 - 0,24 \cos 2\pi t + 0,05 \cos 4\pi t + 0,062 \cos 6\pi t - 0,039 \sin 2\pi t + 0,038 \sin 4\pi t + 0,025 \sin 6\pi t$
N-NH ₄ ⁺	$Y_{\text{NH}_4^+} = 0,66 - 0,29 \cos 2\pi t - 0,053 \cos 4\pi t + 0,0217 \cos 6\pi t + 0,001 \sin 2\pi t - 0,055 \sin 4\pi t - 0,103 \sin 6\pi t$
Na ⁺	$Y_{\text{Na}^+} = 0,596 - 0,315 \cos 2\pi t + 0,046 \cos 4\pi t - 0,029 \cos 6\pi t - 0,046 \sin 2\pi t + 0,007 \sin 4\pi t - 0,007 \sin 6\pi t$
K ⁺	$Y_{\text{K}^+} = 0,473 - 0,205 \cos 2\pi t + 0,013 \cos 4\pi t - 0,113 \cos 6\pi t - 0,036 \sin 2\pi t - 0,101 \sin 4\pi t - 0,113 \sin 6\pi t$
Mg ⁺⁺	$Y_{\text{Mg}^{++}} = 2,436 - 0,837 \cos 2\pi t + 0,3 \cos 4\pi t + 0,123 \cos 6\pi t - 0,018 \sin 2\pi t + 0,323 \sin 4\pi t - 0,395 \sin 6\pi t$
Ca ⁺⁺	$Y_{\text{Ca}^{++}} = 1,97 - 0,924 \cos 2\pi t + 0,168 \cos 4\pi t - 0,238 \cos 6\pi t - 0,06 \sin 2\pi t - 0,257 \sin 4\pi t + 0,117 \sin 6\pi t$
Cl ⁻	$Y_{\text{Cl}^-} = 3,138 - 1,147 \cos 2\pi t + 0,422 \cos 4\pi t + 0,162 \cos 6\pi t - 0,663 \sin 2\pi t - 0,116 \sin 4\pi t - 0,083 \sin 6\pi t$
SO ₄ ⁻⁻	$Y_{\text{SO}_4^{--}} = 12,37 - 0,872 \cos 2\pi t + 0,025 \cos 4\pi t - 0,427 \cos 6\pi t + 2,715 \sin 2\pi t - 0,674 \sin 4\pi t - 1,048 \sin 6\pi t$
HCO ₃ ⁻	$Y_{\text{HCO}_3^-} = 5,25 - 3,97 \cos 2\pi t + 0,74 \cos 4\pi t - 0,13 \cos 6\pi t - 1,08 \sin 2\pi t - 0,465 \sin 4\pi t - 0,233 \sin 6\pi t$

С использованием функции (8) проведен анализ фактических данных, представленных в табл. 1.

Результаты анализа (табл. 2, 3; рис. 1—4) свидетельствуют о том, что данная функция с достаточностью большой точностью описывает представленные динамические ряды, ошибка колеблется (кроме нитратного азота) от 6,4 до 11,3%.

Большая ошибка описания фактических данных при анализе нитратного азота связана со значительными колебаниями его выпадения в период июль—октябрь, она определяется наличием источников азота, находящихся в непосредственной близости от точки регистрации данных и из-за ветров в этот период.

Общей закономерностью явля-

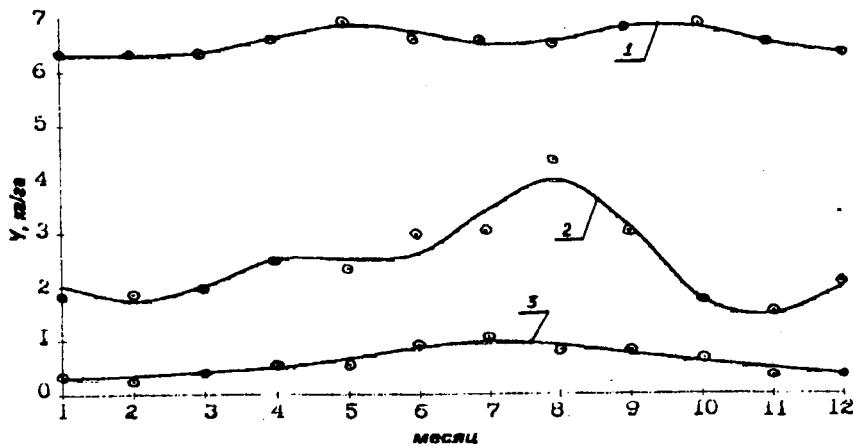


Рис. 1. Динамика изменения pH (1), содержания Mg⁺⁺ (2) и Na⁺ (3) в осадках в течение года по месяцам.

Обозначения: кружок с точкой — фактические данные, линия — теоретические.

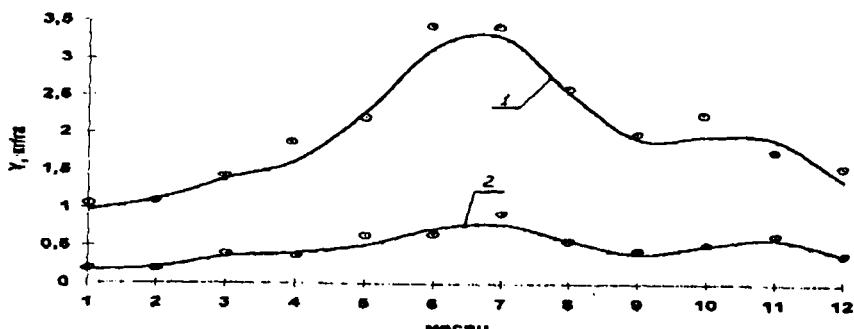


Рис. 2. Динамика изменения содержания Ca⁺⁺ (1) и K⁺ (2) в осадках в течение года по месяцам.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

ется то, что количество веществ, выпадающих с осадками, значительно увеличивается в летние месяцы и уменьшается зимой. У аниона SO_4^{2-} наблюдается несколько иная закономерность по сравнению с другими веществами, поведение которых изучается в эксперименте. Максимальное его количество выпадает в апре-

ле и значительно снижается (в 2 раза) к сентябрю—октябрю, второй пик наблюдается в декабре. Если принять во внимание годовой уровень массы отдельно взятого аниона или катиона, выпадающего с осадками, то их можно разместить в следующий ряд в порядке возрастания: NO_3^- ; K^+ ; Na^+ ; NH_4^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ;

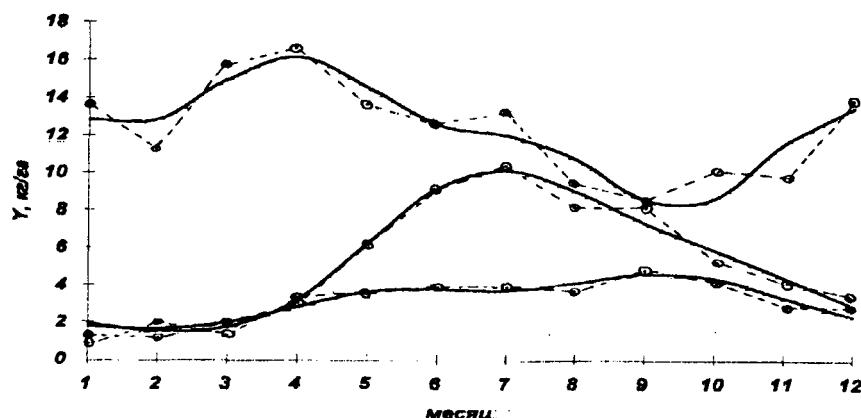


Рис. 3. Динамика изменения содержания SO_4^{2-} (1), HCO_3^- (2) и Cl^- (3) осадках в течение года по месяцам.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

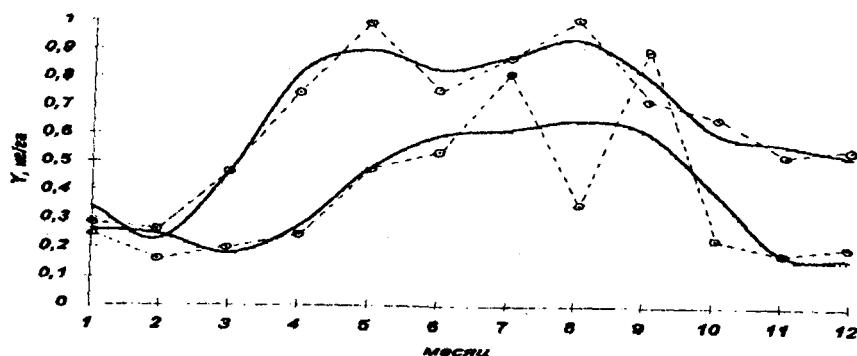


Рис. 4. Динамика изменения содержания NH_4^+ (1) и NO_3^- (2) в осадках в течение года по месяцам.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Cl^- ; HCO_3^- ; SO_4^{2-} , при этом их среднее количество за последние 24 года изменяется от 4,7 до 148,4 кг в год.

Суммарный среднегодовой приход элементов питания (без учета фосфора), относящихся к основным, вносимым с минеральными удобрениями и известью, составляет 71,4 кг на гектар, что, естественно, должно учитываться при разработке систем удобрения под отдельные культуры и балансовым обороте элементов питания в севообороте.

Ежегодное поступление в почву в среднем на 1 га 23 кг кальция, выпадающего с осадками, обеспечивает потребность культур, выращиваемых без удобрений в 7-польном севообороте с двумя полями многолетних трав, в этом элементе в течение длительного времени (более 25 лет) и стабилизирует кислотность почвы. Дождь и снегопад способствуют очищению атмосферы от значительного количества примесей, часто вредных для здоровья человека.

Выводы

1. Применение динамических математических моделей при описании процессов поступления веществ с осадками позволяет выявить закономерности протекания этих процессов, что может быть использовано при разработке и обосновании систем удобрения под культуры.

2. Использование метода гармонического анализа дает возможность разработать динамические модели, позволяющие определять изменение химического состава

атмосферных осадков с достаточностью высокой точностью. Они могут быть применены для прогнозирования уровня содержания исследуемых веществ по месяцам в последующие годы.

3. Дожди и снегопады очищают атмосферу от разнообразных примесей, поступающих в нее в результате деятельности человека, и этим обеспечивают кругооборот веществ, улучшают экологические условия в окружающей среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биогеохимические циклы в биосфере. М., 1976. — 2. Давтян Г.С., Варданян Т.Т., Мхоян Л.П. Изменение содержания питательных веществ в атмосферных осадках в зависимости от их количества в различных природных зонах Армянской ССР. — В кн.: Агрономические исследования оросительных вод и атмосферных осадков. Ереван, 1977, с. 58—61. — 3. Данные по химическому составу атмосферных осадков и общему содержанию озона в атмосфере в различных пунктах СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1961. — 4. Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Охрана почв. М., 1986. — 5. Дроздова В.М., Петречук О.П., Селезнева Е.С., Свистов П.Ф. Химический состав атмосферных осадков на европейской территории СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1964. — 6. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошанко А.Г., Филиппова Л.М. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. — 7. Ковда В.А. Проблемы защиты почвенного покрова и биосфера планеты. Пущино, 1989. — 8. Колесников И.В.

Как сохранить планету. — Природа и человек. 1996, N 5. — 9. Кривоносова Г.М., Янова Г.Н., Вервейко Е.И. Состав атмосферных осадков и поступление с ними химических соединений в почвы Западной лесостепи УССР. — Агрохимия, 1990, N 5, с.130—134. — 10. Ломоносов М.В. Избр. тр. по химии и физике. М.: Изд-во АН СССР. 1961. — 11. Минеев В.Г. Агрохимия и биосфера. М., 1984. — 12. Минеев В.Г. Экологические проблемы агрохимии. М.: Изд-во МГУ. 1988. — 13. Скопинцев Б.А., Бакулина А.Г., Мельникова Н.И. Валовой органический углерод в атмосферных водах. — В ст.: Химический состав атмосферных осадков и поверхностных вод. Методы химического анализа природных вод. Л.: Гидрометеоиздат, 1971, с. 3—10. — 14. Черняева Л.Е., Черняев А.М., Могилевских А.К. Химический состав атмосферных осадков (Урал и Приуралье). Л.: Гидрометеоиздат, 1978. — 15. Шатилов И.С., Замараев А.Г., Чаповская Г.В., Хаметова Ш.Б. Химический состав атмосферных осадков. — Вест. с.-х. науки, 1990, N 5, с. 40—42.

Статья поступила 24 июля
1996 г.