

УДК 504.54; 504:002

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО ЧИННИКА НА СІРЧАНИЙ, АЗОТНІЙ КИСЛОТАХ ТА ЇХНІЙ СУМІШІ НА ҐРУНТИ

О. Ковальчук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Дорошенка, 41, м. Львів, 79000, Україна
E-mail: envir@mail.lviv.ua*

Досліджено вплив штучних кислотних дощів на ґрунти. Виявлено закономірності щодо зміни кількості мікро- і макроелементів у різних шарах ґрунтового профілю залежно від виду і концентрації кислотного чинника.

Ключові слова: кислотний чинник, ґрунти, вміст мікро- і макроелементів.

Протягом останніх кількох десятиріч простежується щораз більше послаблення життєздатності деревостанів, унаслідок чого з'являються нові хвороби дерев, причини яких досі однозначно не з'ясовані. Це спричинює зубожіння видового складу деревостанів, зменшення їхньої біологічної стійкості, зниження продуктивності й здатності виконання позапродуктивних функцій. Найімовірнішою гіпотезою, яка пояснює причини відмирання лісів, вважають явище кислотних дощів.

Близько 90% кислототворних складників, які містяться в атмосферному повітрі, мають антропогенне походження. Викиди в атмосферне повітря, перш ніж осядуть на поверхні ґрунту, зазнають впливу атмосферних чинників, унаслідок чого відбувається їхнє механічне, фізичне і хімічне перетворення. Темп і можливість цих перетворень залежать від шляху проходження, часу перебування у довкіллі та реакції сполук на дії довкілля. В результаті взаємодії, як звичайно, зазнають впливу як субстанції, що потрапляють у навколишнє середовище, так і саме середовище. Поживні речовини (біотрофи) – крім фосфору – можуть надходити в лісові екосистеми разом з забрудненням повітря. Кількісно переважають кислототворні субстанції, передусім SO₂ і NO_x.

У природних умовах окиснення атмосферних опадів залежить від наявності так званих кислототворних газів (SO₂, NO_x та ін.) і окиснювачів, які містяться в атмосфері (O₂, H₂O₂, гідроксидна група OH та ін.). Практично вміст кислот в атмосферних опадах визначений винятково сильними кислотами (H₂SO₄, HNO₃ та ін.). Описане явище веде до виникнення кислотних дощів. Звідси припущення, що, роблячи водні розчини на міцних кислотах (H₂SO₄, HNO₃) та їхніх сумішах з певним рН і впливаючи ними на ґрунт, отримаємо ефект, наблизений до дії кислотних опадів, які утворюються у атмосферному повітрі.

Штучні кислотні дощі, як і природні опади, впливають на ґрунт. У разі надміру кислоти в ґрунті відбувається заміщення катіонів (Ca, Mg, K, Na) аніонами (протони H⁺ і катіонові кислоти). Це зумовлює зменшення насиченості основами. Згідно з переліком

Хофмайстера, у цій реакції спочатку вивільнюються одновалентні катіони (K, Na), потім – двовалентні (Mg, Ca та ін.), а далі – тривалентні (наприклад, алюміній та ін.) [20]. Вивільнені під час дисоціації кислот протони призводять до закиснення, якщо не зазнають впливу буферних систем [17].

Кислотний дощ мобілізує як поживні речовини, так і токсичні, зумовлюючи їхнє вимивання з ґрунту. Вчені [14] виявили зниження рН верхніх шарів субстратів окремих літологічних ґрунтів (пісок, глинисті ґрунти) і збільшення обмінної кислотності (для піску) разом зі зростанням кислотності штучних дощів на суміші сірчаної й азотної кислот. Дослідження [11] засвідчили зміну рН на півтори одиниці у вертикальному розрізі ґрунтів до глибини від 0 до 35 см. Раніше аналогічні висновки зробив [18], який зазначив про збільшення закиснення ґрунтів уже через два роки після підливання їх кислотними дощами. Швидкість цього процесу пов'язана з хімічним складом атмосферних опадів.

Окремі хімічні властивості субстрату. Хімічний склад ґрунтів та вміст мікро- і макроелементів є результатом впливу низки факторів, з яких до найважливіших зараховуємо: мінеральний склад ґрунтів, потрапляння поживних речовин з атмосферного повітря і ґрунтових вод, інтенсивність природних та антропогенних процесів, що відбуваються в екосистемі. До цих факторів належать і кислотні дощі, які можуть значно пришвидшити процес або позитивно впливати на вимивання лугів, тим самим поглиблюючи процес деградації ґрунтів.

Кислотність ґрунтів. Підливання субстрату штучними кислотними дощами спричинило закиснення ґрунтів, тоді як зрошування водою ємностей, прийнятих за точку відліку (ємності контрольні), зумовлювало зростання реакції рН (вода, застосована для дослідів, мала рН 7,8).

Від початку експерименту в піщаних ґрунтах рН водне становило 5,9, рН сольове – близько 5,0, у глинистих субстратах рН водне і сольове, відповідно, – від 5,5 до 7,5 і від 4,6 до 6,9, тоді як рН водне і сольове торфяного субстрату коливалися від 3,2 до 5,4 і від 2,4 до 4,7.

Підливання ґрунтів кислотними дощами з рН 2,5 протягом трьох років призвело до зміни рН водного у піщаних субстратах на 0,2–0,8 одиниці, сольового – від 0,4 до 1,4 одиниці залежно від того, на якій кислоті виконано штучні кислі розчини: сірчаний, азотний чи їхній суміші. Це стосується шару ґрунту до глибини 15 см.

З глибини 15 см кислотність ґрунту змінювалась на одиницю під впливом кислотного чинника на азотній кислоті. У шарах ґрунту нижче 20 см не виявлено змін реакції незалежно від рН водних розчинів.

Найбільша розбіжність значення рН виявлена в разі впливу штучних кислотних дощів на суміші сірчаної й азотної кислот. При рН 2,5 кислотного чинника у шарі ґрунту товщиною 15 см рН водне змінилося в межах від 0,5 до 1,5 одиниці, сольове – від 1,3 до 1,5 одиниці; при рН 3,0 кислотних водних розчинів кислотність ґрунту в шарі до 15 см змінювалась від 0,3 до 1,5 одиниці у воді та від 0,3 до 1,1 - у KCl; при рН 3,5 кислотних водних розчинів кислотність ґрунтів змінилася на 0,3 (рН водне) і 0,2 одиниці (рН сольове). Кислотні розчини з рН 4,0 і 4,5, а також вода з артезіанської свердловини (рН 7,8) не зумовлювали зниження рН ґрунтів, а, навпаки, стали причиною їхнього залуження. Кислотні дощі з рН 4,0 спричинювали зміну реакції верхніх шарів піщаного ґрунту (до 5 см) на 0,2 одиниці.

Вміст макро- і мікроелементів. У проведеному експерименті рівень окремих складників залежав від їхньої наявності в ґрунті і потрапляння з водою, яку

використовували для підливання. Цей вплив можна визнати незначним. Прийнято, що різниці у вмісті іонів окремих елементів, які наявні у різних ємностях, були результатом підливання штучними кислотними дощами з різним значенням рН.

Разом зі збільшенням глибини ґрунтового профілю незначно зростає вміст *натрію*. Ця тенденція особливо виразна на піщаних ґрунтах і торфах. Серед трьох видів штучних кислотних дощів ця залежність найвиразніша в разі дії суміші сірчаної й азотної кислот, порядок незначно змінився на більше зв'язаних ґрунтах. Різниці у вмісті натрію в ґрунті під дією розчинів сірчаної й азотної кислот незначні, тоді як у випадку дії суміші кислот H_2SO_4 і HNO_3 вони є значно більшими.

Вміст *калію* зменшується зі збільшенням глибини ґрунтового профілю в разі дії на нього водних розчинів незалежно від хімічного складу кислотного впливу. Тут є виразна залежність між зменшенням кислотності ґрунтів і різновидом кислотних дощів. Ґрунти, на які діяли кислотні розчини, мають набагато більший вміст калію, ніж ґрунти, на які впливали лужні розчини (контрольні поверхні). Це явище не простежується на глинистих субстратах.

Вміст *кальцію* формується по-різному залежно від різновиду субстрату і хімічного складу кислотного впливу. Здебільшого у верхніх шарах ґрунтового профілю зафіксовано більший вміст Са, що зменшувався до глибини 25 см і зростав у найнижчому горизонті. Найвиразніше це явище виявлено на торфових субстратах, тоді як найбільше відхилення від описаної тенденції є на глинах.

Не виявлено виразної тенденції у розподілі вмісту *магнію* залежно від глибини ґрунтового горизонту, а також кислотного впливу внаслідок підливання.

У межах досліджуваного ґрунтового профілю зафіксовано незначне збільшення вмісту *заліза* у верхніх шарах, однак цей результат не є однозначним. Більші різниці виявлено під час підливання субстрату сумішшю сірчаної й азотної кислот. У випадку дії на ґрунти штучних кислотних дощів на основі H_2SO_4 і HNO_3 вміст Fe в ґрунтах на 20% менший, ніж у разі дії кислотного чинника на основі суміші кислот.

Вміст *фосфору* в ґрунті суттєво не залежить від кислотності водних розчинів і різновиду кислотних чинників. Зареєстровано виразний зв'язок між його вмістом та глибиною ґрунтового профілю. Найменша кількість фосфору є у верхньому шарі ґрунтів (крім тих, які перебували під впливом суміші кислот), а найбільші – у найнижчому горизонті, тобто на глибині близько 35 см. Розміщення P_2O_5 в різних шарах ґрунту наближене до розміщення кальцію.

У результаті аналізів виявлено незначну різницю вмісту *загального азоту* в ґрунтах залежно від складу кислотних дощів. Найбільший вміст $\text{N}_{\text{заг}}$ мають ґрунти з найнижчим рН, які перебувають під впливом найкислішого чинника на основі як сірчаної, так і азотної кислот. Подібну тенденцію виявляють ґрунти, підлиті водними розчинами суміші кислот H_2SO_4 і HNO_3 , у цьому разі абсолютні показники є дещо вищими.

Вміст *вуглецю* більший у ґрунтах, підлитих водними розчинами з нижчою реакцією рН. Ця закономірність простежується в разі дії кислотних дощів на основі сірчаної, азотної кислот та їхньої суміші, у випадку кислотних дощів на основі сірчаної кислоти різниці були найвиразнішими.

Кількість *марганцю* в окремих шарах ґрунтового профілю залежить від виду субстрату. На піщаних ґрунтах незалежно від складу кислотного чинника більший вміст цього елемента зафіксовано в разі підливання їх розчинами з рН 2,5. Ємності, підлиті розчинами з рН 3,0 і 3,5, мали найбільший вміст Mn, який зменшувався зі зростанням рН штучних кислотних дощів. Найнижчий вміст цього складника мали ґрунти в

контрольних ємностях, які підливали кислотними дощами з рН 7,8. У межах ґрунтового профілю отримані результати не дають змоги виявити точні закономірності. На торфових і глинистих ґрунтах не простежено жодних виразних тенденцій. Найменший вміст Mn виявлено в ґрунтах, підлитих штучними кислотними дощами з рН 2,5 і 3,0, найбільший – у межах рН 3,5 до 4,5 з наступним зменшенням при рН 7,8, тобто в разі підливання ємностей чистою водою.

Найбільший вміст *цинку* зареєстровано в ґрунтах, підлитих кислими водними розчинами з найнижчим рН незалежно від різновиду субстрату і типу кислотного чинника. Під час аналізу розміщення цього елемента в межах ґрунтового профілю найбільший вміст виявлено у глибших шарах (від 25 до 35 см).

Отримані результати не дають підстав зробити висновки щодо впливу кислотного чинника на розміщення *міді* в межах ґрунтового профілю і зміну її кількості. Аналіз засвідчив тільки підвищену кількість елемента в досліджуваних ґрунтах порівняно з контрольними.

У більшості аналізованих випадків вміст *свинцю* нижчий у ґрунтах, підлитих кислотними дощами в межах рН від 3,0 до 4,0. У третині випадків простежено збільшення вмісту цього елемента в ґрунтах при рН 2,5 кислих розчинів щодо контрольних ємностей. Виразна тенденція, яка полягає у збільшенні вмісту свинцю в ґрунті, зафіксована в разі дії водних розчинів на основі сірчаної й азотної кислот. Аналізом виявлено зменшення вмісту свинцю з поглибленням ґрунтового профілю.

У випадку дії на ґрунти кислотних розчинів на основі сірчаної кислоти та суміші сірчаної й азотної кислот зареєстровано збільшення рівня *кадмію* зі зростанням кислотності розчинів. Це стосується мінеральних і торфових ґрунтів. Унаслідок впливу кислотного чинника на основі азотної кислоти отримано зворотну тенденцію, тобто ґрунти мали менший вміст кадмію в разі підливання їх водними розчинами з нижчим рН.

Закономірності між вмістом *нікелю* в ґрунтах і впливом кислотного чинника, особливо на мінеральних субстратах, не виявлено. Невиразна тенденція (яка порушувалась у багатьох випадках) простежена лише на органічних ґрунтах, у яких зі зростанням закислення зменшується вміст нікелю. В межах ґрунтового профілю більша кількість цього елемента є у верхніх шарах ґрунтів.

Вміст *хрому* в окремих горизонтах є різним, не виявлено жодної закономірності. У багатьох випадках кількість хрому є найменша у ґрунтах, підлитих кислотними дощами з рН 2,5. Найбільший вміст хрому в ґрунтах зафіксовано в межах рН 3,0–4,5 кислих водних розчинів. У вертикальному розрізі ґрунтів найбільші його значення зареєстровано в нижній частині ґрунтового профілю.

Вміст органічних речовин. Обмін органічних речовин значно залежить від типу ґрунтових субстратів і атмосферних умов. На піщаних і глинистих ґрунтах найбільший вміст органічних речовин є в ємностях, підлитих кислотними дощами з рН 2,5 і 3,0, найменший – при рН 3,5–4,5. Та ж тенденція, тільки з вищими абсолютними показниками, виявлена на торфових ґрунтах.

Наведені дані свідчать про затримку процесу розкладу органічних речовин на поверхнях, підлитих кислотними дощами з рН 2,5 і 3,5. Це явище виразно видно на піщаних ґрунтах, тоді як на глинах і торфах процес розкладу виразно не виявлено.

Дослідження кислотності на чотирьох рівнях глибини дали змогу виявити зміну рН у межах 0,5–1,0 на піщаних ґрунтах, які підливали кислими дощами з рН від 2,5 до 3,0, тоді як кислотні дощі з рН понад 3,5 не у всіх випадках зумовлювали зміну кислотності

грунтів. Раніше подібні результати отримано в праці [4]. Показники рН ґрунтів та кількості макро- і мікроелементів засвідчують, що впродовж трьох років експерименту виразне закислення ґрунтів і зміни кількості макро- і мікроелементів відбувалися лише у верхніх шарах (від 0 до 10 см) піщаних ґрунтів і торфу та у шарі від 0 до 5 см на глинистих ґрунтах.

В дослідженнях [16], виконаних у природних умовах, зафіксовано, що ґрунти у верхніх шарах ґрунтового профілю виявили нейтральну реакцію незалежно від відстані до промислових підприємств. У багатьох випадках мінімальні зміни рН водного і сольового можуть свідчити про насичення сорбційного комплексу іонами лужних металів.

На підставі результатів лізиметричних досліджень [12] визначено збільшення вилугування кислотними дощами металевих катіонів. Ступінь вилугування значно зростає зі зменшенням рН кислотних дощів, особливо це стосується кальцію. Щодо вимивання інших складників, то результати експерименту не дали однозначних відповідей. З даних цієї праці випливає, що більша частина сірки, яку додавали у вигляді H_2SO_4 , залишилася у лізиметрах, водночас вимивання кальцію зросло на 25%. У воді значно збільшився вміст розчинених сполук.

Ґрунти, багаті на глинисті субстанції й органічні колоїди, повинні бути стійкішими до залуження і закислення, ніж піщані. Це підтверджено нашими дослідженнями. Закислення глинистих ґрунтів у вертикальному розрізі сягало набагато глибше, а різниці у вмісті макро- і мікроелементів були помітно вужчі.

Дощі зі слабкою реакцією спричинювали менші вилугувуючі ефекти у дуже кислих ґрунтах порівняно зі слабкислими чи нейтральними. Зміни кількості Ca, Mg, K за різних значень рН можуть свідчити, що відносні значення в разі вимивання тим більші, чим меншим є насичення цих ґрунтів і обмінна ємність катіонів. Це явище простежується в природних умовах (у лісах), однак час тривання експерименту був замалий, щоб могли відбутися такі значні зміни.

У багатьох дослідженнях зафіксовано збільшення кількості азоту в ґрунтах території з сильним промисловим навантаженням [11, 13, 15]. Отримані нами кількості макро- і мікроелементів важко порівнювати з літературними даними [10, 7], оскільки більшість цих даних походить з господарських лісів, які ростуть на різних ґрунтах (бідні та дуже бідні умови місцезростання). Дані, отримані у нашому експерименті, є вищими. Стосовно фосфору в ґрунтовому профілі зафіксовано тенденцію до зменшення його кількості. Це підтверджено результатами досліджень [2, 6, 8]. Спадну тенденцію у ґрунтовому профілі має кількість кальцію і цинку, зростаючу – магнію, марганцю, заліза і калію, що збігається з результатами досліджень [21, 22].

Дослідженнями [16] виявлено значний вміст загальної міді у верхньому шарі ґрунтів навколо промислових підприємств (мідь у межах 210–2000 ‰, свинець – 100–2000 ‰). Ці результати значно перевищують дані, отримані в наших дослідженнях, однак вони стосуються безпосереднього сусідства мідноплавильного комбінату.

Значення кислотних опадів для важких металів полягає, крім іншого, в тому, що вони стають більш мобільними і доступними для інших організмів, особливо для рослин. Кислотні дощі спричинюють також їхнє посилене вилугування.

Багато праць присвячено рухомості марганцю зі збільшенням кислотності дощів. Запаси окису марганцю, як звичайно, незначні, тому в разі дії на них кислот може дійти до вимивання з верхніх шарів ґрунтового профілю протягом порівняно короткого про-

міжку часу (від кількох до кількох десятків років). Для значень рН водних розчинів до 4,2 відбувається заміна марганцю іоном алюмінію, і, можливо, заліза з сорпційного комплексу [5, 9]. Цим можна пояснити у багатьох випадках меншу кількість марганцю в досліджуваних ґрунтах.

До розкладу рівня макро- і мікроелементів в ґрунтах з огляду на короткий термін експерименту (три роки) треба ставитися дуже обережно. Ґрунти мають значні буферні властивості, і доки вони діють, не можна сподіватися на значні переміщення катіонів у межах ґрунтового профілю. Опосередковано про це свідчить концентрація іонів H^+ , яка на піщаних і торфових ґрунтах збільшується на 80%, а на глинах – тільки на 30% порівняно з незакисленими ґрунтами. У цьому процесі поряд з концентрацією кислотного чинника першочерговим є час.

Дослідження вмісту азоту і гумусу не дали однозначних результатів. Переважно збільшення кислотності водних розчинів зумовлює одночасне зростання рівня азоту і вуглецю у верхньому шарі ґрунту. Зафіксовано також протилежні випадки. В літературі також є протилежні результати, проте однозначна думка про зменшення кількості окремих груп мікроорганізмів зі збільшенням кислотності. Автор праці [1] виявив невелику кількість NO_3^- в інфільтраті з піщано-глинистих ґрунтів. Учений наголосив, що поряд з мінералізацією вимивання є дуже незначним у ґрунтовому профілі. Ці процеси досить обмежені у кислих ґрунтах. За наявності алюмінію і важких металів вимивання обмежене ще більше [19]. У праці [3] звернуто увагу на те, що мінералізація азоту і доступність NH_4-N у ґрунтах з великим вмістом азоту є низькими.

Багато експериментальних досліджень доводять теоретичні припущення, що кислотні опади спричиняють зміни хімізму ґрунтів, ґрунтових процесів і хімічного складу рослин. Такі зміни призводять до зниження кислотності ґрунтів і зростання вилугування. Однак з проведених до цього часу досліджень важко зробити кінцеві висновки, оскільки є мало довготривалих експериментів. Тому важко стверджувати інтенсивність явищ, що відбуваються, а також остаточні їхні напрями. Крім того, не вистачає достатньо перевірених методів досліджень.

Під час планування цього дослідження ми сподівалися отримати відповідь на питання, як кислотні дощі впливають на продуктивність деяких елементів екосистеми.

З цією метою виконано дослідження, протягом якого ґрунти піддано впливу штучних кислотних дощів. Одночасно ми намагалися визначити модифікаційну роль ґрунту в обмеженні негативного впливу закиснення середовища. Адже ґрунт є тим чинником, який збирає всі складові частини викидів, що ініціюють напрями змін, які відбуваються у ґрунтових процесах. Одночасно ґрунт є резервуаром поживних речовин для рослин.

Водні розчини кислот готували у пластмасових ємностях об'ємом 30 дм^3 , додаючи до них визначену кількість сірчаної чи азотної кислот або їхні суміші в об'ємному співвідношенні 3:1. Рівень рН отриманого розчину перевіряли потенціометрично щоразу перед застосуванням. Так отримано три різні розчини (виконані на основі сірчаної і азотної кислот та їхньої суміші) зі значенням рН 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 і 7,8 (останнє – значення у чистій воді, якою підливали саджанці й ґрунти).

Експеримент тривав три роки. З метою уникнення впливу атмосферних опадів зі змінним рН ємності розмістили під накриттям полімерної плівки висотою 2,5 м з відкритими бічними, передньою і задньою стінками. Поливали ємності щороку протягом десяти місяців з перервою на два зимові місяці (січень і лютий), коли нестачу вологи компенсували шляхом прикриття ємностей тонким шаром снігу.

Вплив кислотних дощів оцінено шляхом вивчення змін хімічних і біологічних властивостей ґрунтів.

Ґрунти підливали водними розчинами, отриманими від змішування з водою сірчаної та азотної кислот, а також їхньої суміші.

Ґрунтові дослідження виконано на підставі загальноприйнятих у ґрунтознавстві аналітичних методик. Досліди є середніми з двох повторень. Середню пробу отримано вимішуванням проб з шести ємностей.

Отже, незалежно від виду кислотних дощів протягом трьох років дослідження рН верхніх шарів ґрунтів знизилася на 0,2–0,8. Вид кислотного впливу не мав суттєвого значення для зростання закислення ґрунтів. Виразне закислення ґрунтів простежено на глибині до 20 см протягом трьох років дослідження. Нижче цього рівня не зафіксовано видимих змін реакції ґрунтів. Вміст азоту в ґрунтах збільшився зі зростанням кислотності штучних кислотних дощів, вміст вуглецю збільшився зі зниженням рН. Вміст натрію і кальцію зростав з глибиною і особливо в разі застосування для підливання суміші сірчаної й азотної кислот. Не зареєстровано виразного впливу щораз більшого закислення ґрунтів на вміст кальцію і магнію. Найбільший вміст мікроелементів (крім міді, нікелю і хрому) виявлено у випадку підливання ґрунтів кислотними дощами з рН 2,5–3,0. Вплив кислотних дощів на розміщення міді, нікелю і хрому в межах ґрунтового профілю не простежено.

1. *Alexander M.* Effects of Lang range transported air forest // Ecological effects of acid deposition. National Swedish Environmental Protection Board Report PM. – 1980. – N 1636. – P. 191-197.
2. *Bosch C., Pfannkuch E., Baum U., Renfluess K.* Über die Erkrankung der Fichte (*Picea abies* Karst.) in den Hochlagen des Bayerischen Waldes. Forstw. – Cbl. 102, 1983. – P. 167-181.
3. *Evans L.J.* Chemistry of metal retention by soils // Environ. Sci. Technol. – 1989. – N 23. – P. 1046-1056.
4. *Gruszka A.* Wpływ symulowanych kwaśnych deszczów na sadzonki wybranych gatunków drzew leśnych // Praca doktorska. – Kraków. – 1991.
5. *Hildebrandt E.E.* Zustand in Entwicklung chemischer Eigenschaften von Mineralböden aus Standorten mit erkrankten Waldbeständen. KfK-PEF 20. – 1987. – 40 S.
6. *Kandler O.* Epidemiologische Bewertung der Waldschadensehrebmerkmale in der Bundesrepublik Deutschland 1983-1987. Allg. Forst- und Jagd – Ztg. – 1988. – 159 p.
7. *Kloke A., Schenke H.D.* Quecksilber und Cadmium in Böden und Pflanzen // Kolloquium der Europäischen Gemeinschaften über "Probleme im Zusammenhang mit der Kontaminationen des Menschen und seiner Umwelt durch Quecksilber und Cadmium". 1973. – P. 48-62.
8. *Malmer N.* Acid precipitation // Chemical changes in soil. Ambio. – 1976. – N 5. – P. 231-233.
9. *Matzner E.* Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Sölding // Habilitationsschrift Forstwissenschaftlicher Fachbereich Göttingen. – 1987.
10. *Öehme F.W.* Toxicity of heavy metals in the environment. Part 1 // Marcel Dekker Inc. Balyzea. – New York, 1978. – P. 25-68.
11. *Oßwald W.F.* Vergleichende Untersuchungen der Fichtenerkrankungen in den bayerischen Mittelgebirgen. // Allgemeine Forst Zeitschrift. – 1987. – 27/28/29. – P. 693-723.
12. *Overrein L.N.* Acid precipitation – effects forest and fish. Final report on the SNSF project 1972-1980. SNSF Project. – Norway, 1980.
13. *Prinz B.G., Krause G.H.M., Stratmann H.* Waldschaden in der Bundesrepublik Deutschland, Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein Westfalen. – Bericht, 28. – 1982.
14. *Prusinkiewicz Z., Kwiatkowska A., Pokojaska U.* Wstępne wyniki badań nad warunkami rozwoju sadzonek sosny, dębu i brzozy na trzech różnych glebach poddanych działaniu symulowanych kwaśnych deszczów // Wpływ przemysłowego zanieczyszczenia powietrza i innych polutantów na las. SGGW-AR. – Warszawa, 1987. – P. 153-170.
15. *Rehfuess K.E., Bosch C., Pfannkuch E.* Nutrient imbalances in coniferous stands in Southern Germany // Paper pres. at the International Workshop on Growth Disturbances of forest trees. IUFRO/FFRJ-Jyväskylä/Finland. – 1982. – P. 10-13.

16. *Roshyk E.* Zawartość ołowiu i miedzi w glebach i roślinach na terenie dzielnicy Grabiszyn we Wrocławiu // Ocena degradacji naturalnego środowiska ziem Południowo-Zachodnich Polski. – Wrocław, 1979. – P. 309-316.
17. *Smith R.A.* Air and rain // The beginning of chemical climatology. Longmans, Green – London, 1872.
18. *Tamm C.* Comparative and Experimental Approaches to the Study of Acid Deposition Effects on Soils as Substrate for Forest Growth. – *Ambio*, 1989. – XVII. 3. – P. 184-191.
19. *Tyler G.* Reaching of metals from the A- horizon of a spruce forest // *Water Air Soil Pollut.* – 1981. – N 15. – P. 353-369.
20. *Ulrich B.* Lässt sich Schädigung beweisen // Sonderheft der LOLF. Recklinghausen. – Mitteilungen, 1982. – P. 9-11.
21. *Zech W., Popp E.* Magnesiummangel // Einer der Gründe für das Fichten- und Tannensterben in NO-Bayern. *Forstw. Cbl.* – 1983. – N 102. – P. 50-55.
22. *Zöttl Z.-W. Mies E.* Die Fichtenerkrankung in Höhenlangen des Südschwarzwaldes // *Allgemeine Forst- und Jagd-Zeitschrift.* – 1983. – N 154. – P. 111-114.

THE INFLUENCE OF ACID FACTORS ON THE BASIS OF SULPHUR, NITRIC ACIDS AND THEIR MIXTURE ON SOILS

O. Kovalchuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Doroshenko Str., 41, UA – 79 000 Lviv, Ukraine*

The influence of handmade acid rains on soil was investigated. It was found out about regularity of micro- and macroelements changes in different soil layers depending on kind and concentration of acid factor. The carried out experiments showed a tendency to changes occurring in soil under the influence of simulated acid rains produced on the basis of sulphuric, nitric acids or of their mixtures in 3:1 ratio. Soils treated with them during three years showed a decrease in acidity in top layers from pH 0,2 to 1,0, regardless of the acid deposition. At the same time an increase in N, K, Ca, Mg, Mn and Zn content in soil was recorded. The acid deposition produced from the mixture of sulphur and nitrogen oxides influences phytotoxically within the limits of pH 2,5-3,0. Above these values an unfavourable influence of sulphur compounds on plants is neutralized by nitrogen compounds.

Key words: acid deposition, soils, content of micro- and makroelements.

Стаття надійшла до редколегії 12.02.2004

Прийнята до друку 18.03.2004

1. *Alexander M.* Effects of Long range transported air forest // Ecological effects of acid deposition. National Swedish Environmental Protection Board Report PM. – 1980. – № 1636. – P. 191-197.
2. *Bosch C., Pfannkuch E., Baum U., Renfluess K.* Über die Erkrankung der Fichte (*Picea abies* Karst.) in den Hochlangen des Bayerischen Waldes. Forstw. – Cbl. 102, 1983. – P. 167-181.
3. *Evans L.J.* Chemistry of metal retention by soils // Environ. Sci. Technol. – 1989. – № 23. – P. 1046-1056.
4. *Gruszka A.* Wpływ symulowanych kwaśnych deszczów na sadzonki wybranych gatunków drzew leśnych // Praca doktorska. – Kraków. – 1991.
5. *Hildebrandt E.E.* Zustand in Entwicklung chemischer Eigenschaften von Mineralböden aus Standorten mit erkrankten Waldbeständen. KfK-PEF 20.40S. – 1987.
6. *Kandler O.* Epidemiologische Bewertung der Waldschadensehrebungen in der Bundesrepublik Deutschland 1983-1987. Allg. Forst- und Jagd – Ztg. – 1988. – 159p.
7. *Kloke A., Schenke H.D.* Quecksilber und Cadmium in Böden und Pflanzen // Kolloquium der Europäischen Gemeinschaften über “Probleme im Zusammenhang mit der Kontaminationen des Menschen und seiner Umwelt doch Quecksilber und Cadmium”. 1973. – P. 48-62.
8. *Malmer N.* Acid precipitation // Chemical changes in soil. Ambio. – 1976. – № 5. – P. 231-233.
9. *Matzner E.* Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Solding // Habilitationsschrift Forstwissenschaftlicher Fachbereich Göttingen. – 1987.
10. *Öehme F.W.* Toxicity of heavy metals in the environment. Part 1. // Marcel Dekker Inc. Balyzea. – New York, 1978. – P. 25-68.
11. *Ofwald W.F.* Vergleichende Untersuchungen der Fichtenerkrankungen in den bayerischen Mittelgebirgen. // Allgemeine Forst Zeitschrift. – 1987. – 27/28/29. – P. 693-723.
12. *Overrein L.N.* Acid precipitation – effects forest and fish. Final report on the SNSF project 1972-1980. SNSF Project. – Norway, 1980.
13. *Prinz B.G., Krause G.H.M., Stratmann H.* Waldschaden in der Bundesrepublik Deutschland, Landesanstalt für Immissionschutz Nordrhein Westfalen. – Bericht, 28. – 1982.
14. *Prusinkiewicz Z., Kwiatkowska A., Pokojka U.* Wstępne wyniki badań nad warunkami rozwoju sadzonek sosny, dębu i brzozy na trzech różnych glebach poddanych działaniu symulowanych kwaśnych deszczów // Wpływ przemysłowego zanieczyszczenia powietrza i innych polutantów na las. SGGW-AR. – Warszawa, 1987. – P. 153-170.

15. *Rehfuess K.E., Bosch C., Pfannkuch E.* Nutrient imbalances in coniferous stands in Southern Germany // Paper pres. at the International Workshop on Growth Disturbances of forest trees. IUFRO/FRJ-Jyväskylä/Finland. – 1982. – P. 10-13.
16. *Roszyk E.* Zawartość ołowiu i miedzi w glebach i roślinach na terenie dzielnicy Grabiszyn we Wrocławiu // Ocena degradacji naturalnego środowiska ziem Południowo-Zachodnich Polski. – Wrocław, 1979. – P. 309-316.
17. *Smith R.A.* Air and rain // The beginning of chemical climatology. Longmans, Green – London, 1872.
18. *Tamm C.* Comparative and Experimental Approaches to the Study of Acid Deposition Effects on Soils as Substrate for Forest Growth. – Ambio, 1989. – XVII. 3. – P. 184-191.
19. *Tyler G.* Reaching of metals from the A- horizon of a spruce forest // Water Air Soil Pollut. – 1981. – № 15. – P. 353-369.
20. *Ulrich B.* Lässt sich Schädigung beweisen // Sonderheft der LÖLF. Recklinghausen. – Mitteilungen, 1982. – P. 9-11.