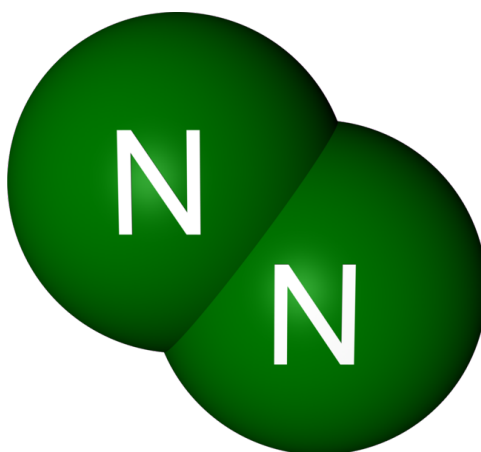


# Lämmastikuringe



Kalle Olli

Tartu Ülikool  
Ökoloogia ja maateaduste instituut  
Lai 40, 51005, Tartu, Eesti



Versioon — 1. detsember 2009. a.

# Sisukord

		4.3.3	Energiatööstus . . . . .	11
<b>1</b>	<b>Sissejuhatus</b>	<b>3</b>		
<b>2</b>	<b>Biogeokeemilised reaktsioonid</b>	<b>4</b>		
2.1	Esmased reaktsioonid: rN tekkimine . . . . .	4		
2.2	Lämmastikukeemia atmosfääris . . . . .	5		
2.2.1	Anorgaaniline redutseeritud lämmastik . . . . .	5		
2.2.2	Anorgaaniline oksüdeeritud lämmastik . . . . .	5		
2.2.3	Orgaaniline redutseeritud lämmastik . . . . .	6		
2.2.4	Orgaaniline oksüdeeritud lämmastik . . . . .	6		
2.3	Biosfäär . . . . .	6		
<b>3</b>	<b>Lämmastiku hulgad ja kulg</b>	<b>7</b>		
3.1	Maismaalt atmosfääri . . . . .	8		
3.2	Ookeanist atmosfääri . . . . .	8		
3.3	Atmosfäärist maapinnale . . . . .	8		
3.4	Maismaalt ookeani . . . . .	8		
<b>4</b>	<b>rN moodustumine</b>	<b>9</b>		
4.1	Looduslik protsess — välk . . . . .	9		
4.2	Looduslik protsess — bioloogiline lämmastiku fikseerimine . . . . .	9		
4.3	Antropogeenne lämmastiku fikseerimine	9		
4.3.1	Maaviljeluse tarvidus . . . . .	10		
4.3.2	Harber-Bosch tööstuslik protsess	11		
		4.3.3	Energiatööstus . . . . .	11
		4.4	Antropogeenne lämmastiku fikseerimine 1860 – 2000 . . . . .	12
<b>5</b>	<b>N globaalne bilanss</b>	<b>13</b>		
5.1	Maismaa . . . . .	13		
5.1.1	rN teke . . . . .	13		
5.2	Ookean . . . . .	14		
<b>6</b>	<b>Gloobalse lämmastikuringe muutus</b>	<b>14</b>		
6.1	Lämmastiku kaskaad . . . . .	15		
6.2	Atmosfäär . . . . .	16		
6.3	Maismaa ökosüsteemid . . . . .	16		
6.4	Vee ökosüsteemid . . . . .	16		
6.4.1	Põhjavesi . . . . .	16		
6.4.2	Pinna mageveekogud . . . . .	16		
6.4.3	Rannikumeri . . . . .	17		

## I Sissejuhatus

Kunagi väga ammu — ei olnud lämmastikku üldse olemas. Tänapäeval on. Vahepeelsel ajal tekkis Universium, tekkis lämmastik, tekkis Maa koos atmosfääri ja ookeanidega.

Universium on ~15 Ga vana<sup>1</sup>. Pärast Suurt Pauku kulus Universiumil jahtumiseks ~300 tuhat aastat enne kui said tekkima hakata aatomid. Vesinik ja heelium tekkisid esimestena. Need elemendid moodustavad ka tänapäeval suurema osa Universiumi massist. Lämmastik tekkis tähtedes tuumasünteesi käigus. Heeliumi massi suurenedes tähtedes suurenes rõhk ning tõusis temperatuur ning heelium hakkas ühinema moodustades raskemaid elemente, sealhulgas lämmastikku.

Kulus veel 10 Ga enne kui tekkis Maa. Eeldatavalt oli peamine lämmastiku vorm tekkinud Maal N<sub>2</sub>. Temperatuur oli -270°C ja N<sub>2</sub> oli seega ilmselt tahkes olekus<sup>2</sup>. Maa tihenemisel temperatuur tõusis, mis võimaldas paljudel ainetel sulada. Lämmastik muutus tahkest gaasiliseks ning eraldus N<sub>2</sub> gaasina. Süsiniku ja väevli peamised vormid olid arvatavalt CO ja H<sub>2</sub>S. N<sub>2</sub> on ka tänapäeval valdav vulkaaniline gaas, mille emissioon on suurusjärgu 2 Tg<sup>3</sup> N a<sup>-1</sup> [7].

Pärast emissiooni võivad gaasid kas jäädagi atmosfääri, või sadenevad need tagasi Maa pinnale ning meil on põhjust rääkida **biogeokeemilisest ringest**. Ringe kiirus sõltub aine reaktiivsusest. Reaktiivsusest on ühes äärmuses väärisgaasid neon ja argoon. Maa tekke käigus eritunud neonist ja argoonist on valdav osa endiselt atmosfääris ja praktiliselt midagi ei ole hüdrofääri või Maa koorde tagasi kantud. Teises äärmuses on süsinik ja väävel. Üle 99% Maa tekke käigus eritunud süsinikust ja väävlist ei ole enam mitte atmosfääris, vaid on tagasi kas hüdrofääris või Maa kooses. Lämmastik on kusagil vahepeal. Hinnanguliselt on Maa atmosfääris, hüdrofääris ja kooses ~6×10<sup>6</sup> Tg N. Sellest ~ $\frac{2}{3}$  on N<sub>2</sub> kujul atmosfääris; lõviosas ülejäänust on Maa kooses.

Atmosfäär on suur lämmastikureservuaar — 78% atmosfääri koostisest on N<sub>2</sub>. Kolm kovalentset sidet lämmastiku aatomite vahel muudavad N<sub>2</sub> väga stabiilseks — nende sidemete lõhkumiseks ja lämmastiku bioloogiliselt reaktiivseks muutmiseks on vaja väga suurt energiahulka. **Reaktiivne lämmastik** (rN) on biologi-

<sup>1</sup>Ga — gigaasta = 10<sup>9</sup> aastat

<sup>2</sup>N<sub>2</sub> keemise- ja sulamispunkt on vastavalt -196°C ja -210°C

<sup>3</sup>Tg — Teragramm = 10<sup>18</sup> grammi

liselt kasutatav lämmastiku vorm — siia alla kuuluvad lämmastiku anorgaanilised redutseerunud ühendid (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), anorgaanilised oksüdeerunud ühendid (NO<sub>x</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O ja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ning orgaanilised ühendid (uurea, amiinid, proteiinid, etc.).

Maa tekkis ~4.5 Ga tagasi; vesi kondenseerus ~4 Ga tagasi. ~3.5 Ga tagasi olid esimesed prokariootsed organismid võimelised elama hapnikuvabas keskkonnas ja eritama ammooniumi NH<sub>4</sub>. Umbes samal ajal ilmusid esimesed oksügeenselt fotosünteesilised organismid — **sinivetikad**, ning eritasid keskkonda vaba hapnikku. Vaba hapnik (O<sub>2</sub>) hakkas biosfääris akumuleeruma ~1.5 – 2.0 Ga tagasi — enne seda tarbiti hapnik keemilistes redoks reaktsioonides (peamiselt kulus see ookeanis raua oksüdeerimiseks). ~0.5 Ga tagasi saavutas O<sub>2</sub> tase atmosfääris ligilähedaselt tänapäevase taseme.

**Lämmastiku avastamine.** 1770 aastatel avastasid kolm teadlast sõltumatult lämmastiku olemasolu — need olid Carl Wilhelm Scheele (Rootsi), Daniel Rutherford (Shotimaa) ja Antonie Lavoisier (Prantsusmaa). Termin *nitrogène* tuli formaalselt kasutusele 1790 a. Siit edasi edenes arusaam lämmastikuringest Maal.

19 saj. teisest poolest oli selge, et lämmastik on levinud element nii taimsetes kui loomsetes kudedes, et see on taimekasvaks hädavajalik element, et toimub pidev ringlus orgaanilise ja anorgaanilise lämmastiku ühendite vahel, ja et lämmastikuühendid on mõjusaks väetiseks taimekasvatuses. rN allikad olid aga teadmata. Arvati, et rN tekib välgu tagajärjel atmosfääris ning sadeneb seejärel maapinnale. 1838 tuvastati, et liblikõielised on suutelised mingil viisil tootma rN ja taastama mulla viljakust. Alles 1888 avaldati tööd mulla mikrobioloogia kohta, milles näidati, et liblikõielistega sümbioosis elavad mikroobid on võimelised siduma atmosfäärset N<sub>2</sub>.

Järgmised olulised verstapostid olid nitrifikatsiooni bakteriaalse olemuse tuvastamine (1870ndad). Seejärel isoleeriti kaks bakterit — *Nitrosomonas* ja *Nitrobacter* — esimene oksüdeerib ammooniumi nitritiks, teine nitriti nitraadiks. 1885 a isoleeriti kaks bakterit, mis muudavad nitraadi N<sub>2</sub>'ks. Olulisemad bakteriperekonnad, mis muudavad rN tagasi N<sub>2</sub>'ks on *Pseudomonas*, *Bacillus* ja *Alcaligenes* [12].

19 saj. lõpuks oli inimene avastanud nii lämmastiku, kui olulisemad lämmastikuringe komponendid. Oli teada, et osad mikro-organismid muudavad N<sub>2</sub> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>'ks, teised muudavad NH<sub>4</sub><sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>'ks ja kolmandad NO<sub>3</sub><sup>-</sup> taas tagasi N<sub>2</sub>'ks.

## 2 Biogeokeemilised reaktsioonid

Biogeokeemia on teadus mis uurib keemilisi, füüsikalisi, geoloogilisi ja bioloogilisi protsesse ja reaktsioone Maal mis on aja jooksul kujundanud biosfääri selliseks nagu ta on. Biogeokeemia termini vermis Vene teadlane Vladimir Vernadsky (Joon. 1) aastal 1926 oma raamatuga **Biosfäär**.



Joonis 1: Vladimir Vernadsky (1863 – 1945). Allikas: Wikipedia.org

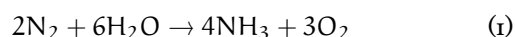
### 2.1 Esmased reaktsioonid: rN tekkimine

Maa tekkides oli valdav lämmastiku vorm  $N_2$  — see on kõige stabiilsem lämmastiku vorm ning sellest tekkisid hiljem kõik teised lämmastiku ühendid.  $N_2$  kolme kovalentse sideme lõhkumiseks kulub energiat<sup>4</sup> 226 kJ mol<sup>-1</sup>. Kaks esmast rN ühendit, mis  $N_2$ 'st tekivad on NO ja  $NH_3$ .

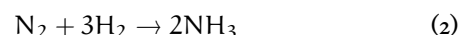
**Bioloogiline lämmastiku fikseerimine** on mikroobne protsess mida viivad läbi ainult prokarüoodid: mõningad bakterid (sh. sinivetikad) ja arhead. Keskeks on ensüüm **nitrogenaas**, mis anaeroobses keskkonnas muudab atmosfäärset lämmastikku ammoniaagiks (võrrand 1), mis aga dissotseerub kiiresti ammooniumiks. Protsessi läbiviivad mikroobid on kas vabalt-elavad, või siis sümbioosis kõrgemate taimedega, elades viimaste

<sup>4</sup>946 kJ mol<sup>-1</sup>

juuremügarates. Parim näide on liblikõielised.



Geoloogilises ajas on valdav osa rN tekkinud bioloogilise fikseerimise kaudu. Pöördepunktiks oli 20 saj. teine pool, mil **Haber-Bosch** protsess ületas globaalses lämmastikuringes bioloogilist fikseerimist (vt. ka ptk 4.3.2). Harber-Bosch protsess avastati ja võeti tööstuslikult kasutusele 20 saj. algul. Selles kasutatakse kõrget temperatuuri ja rõhku ning metallilisi katalüsaatoreid, et läbi viia järgmine reaktsioon:

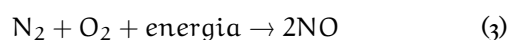


Harber-Bosch protsessi kasutati intensiivselt I Maailmasõja ajal lõhkeaine tootmiseks; 20 saj. keskpaigast on see olulisim lämmastikväetiste tootmise viis.  $N_2$  võetakse atmosfäärist ja  $H_2$  toodetakse enamasti maagaasist.

Kaks tähtsat protsessi, mille käigus  $N_2$  oksüdeerub ja tekib NO, on:

- looduslik välg ja
- antropogeenne fossiilsete kütuste põletamine.

Maa varajasemas arenguetapis oli **välg** olulisim viis rN tekkimiseks atmosfäärses lämmastikust. Välgu elektrilahendustes vabaneb piisav hulk energiat mis suudab lõhkuda  $N_2$  kolmiksidet ning vaba hapniku olemasolul toimub järgmine reaktsioon:



Välg on endiselt oluline NO allikas, eriti troopilistes kontinentaalsetes piirkondades kus palju äikest, kuid globaalses lämmastikufikseerimises on selle osatähtsus tänapäeval tagasihoidlik.

Fossiilsete kütuste põletamisel tekkiv kõrge temperatuur ja rõhk on samuti piisavad reaktsiooni 3 läbiviimiseks. Fossiilsete kütuste põlemisel võib NO tekkida ka fossiilses kütuses oleva orgaanilise N oksüdeerimisel. Tehniliselt ei ole siis tegemist rN moodustumisega, vaid miljonite aastate vältel akumulunud fossiilses rN **vabanemisega**.

Kokkuvõtvalt — rN tekke algallikas on  $N_2$ ; saadusteks on NO, mis tekib kas atmosfääris välgulahenduse käigus või põlemiskambri, või  $NH_3$  mis tekib mikroorganismides või väetisetehastes.

## 2.2 Lämmastikukeemia atmosfääris

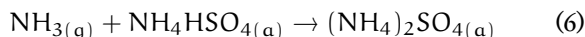
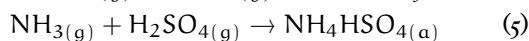
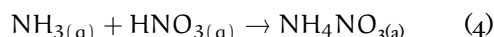
Lämmastikuringe atmosfääri osa on suhteliselt lihtne — bioloogiliste mehhanismide osa on tühine; reaktsioone, mis oma olemuselt on peamiselt rida oksüdatsioonid, mõjutavad keemilised ja füüsikalised protsessid. Oksüdeeritud anorgaaniliste lämmastikuühenditega ( $\text{NO}_y$ ) toimuvad reaktsioonid on olemuslikult erinevad redutseeritud anorgaaniliste ühenditega ( $\text{NH}_x$ ) toimuvatest.

Lämmastikuühendite keemia atmosfääris on jaotatav nelja, omavahel suhteliselt vähe seotud klastrisse:

1. reaktsioonid anorgaaniliste redutseeritud lämmastikuühenditega,
2. reaktsioonid anorgaaniliste oksüdeeritud lämmastikuühenditega,
3. reaktsioonid orgaaniliste redutseeritud lämmastikuühenditega,
4. reaktsioonid orgaaniliste oksüdeeritud lämmastikuühenditega.

### 2.2.1 Anorgaaniline redutseeritud lämmastik

Selles rühmas on kaks lämmastikuühendit — ammoniaak ( $\text{NH}_3$ ) ja ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ); mõlema oksüdatsioonivahetusaste on -III (Tabel 1). Esmane atmosfääri emiteeritav lämmastikuühend on  $\text{NH}_3$ . Amoniaak moodustub orgaanilise aine lagunemisel ja see eritub atmosfääri, kui osarõhk mullas või vees on suurem kui osarõhk atmosfääris. Atmosfääris reageerib  $\text{NH}_3$  (kui alus) gaasiliste<sub>g</sub> (e.g.  $\text{HNO}_3$ ) või aerosoolsete<sub>a</sub> (e.g.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hapetega:



Kõik anorgaanilised redutseeritud lämmastikuühendid sadenevad suhteliselt kergesti atmosfäärse depositsiooni käigus.  $\text{NH}_3$  sadeneb peamiselt **kuivdepositsioonina** (lähteallikale enamasti suhteliselt lähedal). Aerosoolne  $\text{NH}_4^+$  sadeneb **märgdepositsioonina**. Hügrooskoopse  $\text{NH}_4^+$  on oluliseks **pilvepiiskade kondenseerumise tuumaks**, mõjutades sellega Maa kliimat. Kui  $\text{NH}_x$  tõuseb ülespoole **planetaarset piirkihti**, võib see kanduda suurte vahemaade taha (üle 1000 km). Seega võivad emissioonid ühes piirkonnas mõjutada depositsiooni sootuks teises piirkonnas.

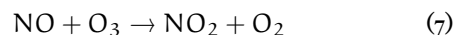
Tabel 1: Lämmastikuühendite oksüdatsioonivahetusaste.

Rühm	Valents	Ühendid
Anorg. oksüd. N	5	$\text{NO}_3^-$ ; $\text{HNO}_3$
	4	$\text{NO}_2$
	3	$\text{NO}_2^-$
	2	$\text{NO}$
Atomaarne N	0	$\text{N}_2$
Anorg. reduts. N	-3	$\text{NH}_3$ ; $\text{NH}_4^+$
Org. reduts. N	-3	$\text{R-NH}_2$

### 2.2.2 Anorgaaniline oksüdeeritud lämmastik

Siis rühma kuuluvad õige mitmed lämmastikuühendid (Tabel 1). **Enamik oksüdeeritud anorgaanilisi lämmastikuühendeid kuuluvad nn.  $\text{NO}_y$  rühma (olulisemad  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Sellest  $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$  nimetatakse veel  $\text{NO}_x$ .**

Kõik need lämmastikuühendid on küllalt reaktiivsed ning nende eluiga atmosfääris loetakse minutite kuni päevadega.  $\text{NO}$  on kõige olulisem emiteeritav lämmastikuühend ning sellel on põhimõtteliselt kaks allikat. Esiteks —  $\text{N}_2$  läbi välgulahenduse või põlemisprotsesside; teiseks — rN läbi põlemisprotsesside või mikroobse lagundamise. Atmosfääris oksüdeerub  $\text{NO}$  kiiresti  $\text{NO}_2$ 'ks, mis seejärel oksüdeerub  $\text{HNO}_3$ 'ks. Edasi võib see reageerida  $\text{NH}_3$ 'ga moodustades aerosooli<sub>a</sub>:

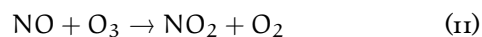


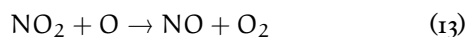
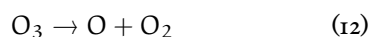
Üladtoodud reaktsioonid mõjutavad atmosfääri oksüdatsioonivahetust ja osooni kontsentratsiooni, ning on seetõttu olulised nii inimese, kui kogu ökosüsteemi tervise seisukohast.

On üks anorgaaniline lämmastikoksiid, mis ei kuulu  $\text{NO}_y$  koosseisu — see on  $\text{N}_2\text{O}$ .  $\text{N}_2\text{O}$  tekib niktrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni protsesside käigus. Selle viibeaeg atmosfääris on väga pikk, ~100 a. Seetõttu on levik ja kontsentratsioonid globaalselt ühtlustunud. Tegemist on küllalt stabiilse ühendiga, mis troposfääri keemilistes reaktsioonides ei osale. Kuid sattudes stratosfääri muudetakse UV kiirguse toimel  $\text{NO}$ 'ks:



Kord stratosfääris, hakkab  $\text{NO}$  hävitama osoonikihti. Seda reaktsioonide käigus, mis teda ennast taastodavad:





Netto tulemus on:



Seega on N<sub>2</sub>O kontsentratsiooni tõusul atmosfääris kaks keskkonna seisukohast olulist tagajärge: troposfääris põhjustab see kasvuhooneefekti<sup>5</sup>; stratosfääris soodustab osoonikihi hävimist.

### 2.2.3 Orgaaniline redutseeritud lämmastik

Orgaaniline N atmosfääris — see on tahke aine, bakterid, lahustunud ained nagu amiinid [11]. Atmosfääri statuvad need näiteks põlemisprotsesside käigus või turbulentsiga. Bakterite kontsentratsioonid atmosfääris on suurusjärgus ~10 rakku m<sup>-3</sup> ookeani kohal ja kuni >1000 rakku m<sup>-3</sup> linnaõhus [11].

Bakterid ja muu partikliline orgaaniline lämmastik (mullaosakesed, tolm) on atmosfääris üsna vähe reaktiivne. Lahustunud orgaanilised lämmastikuühendid (uurea, vabad aminohapped, metüleeritud amiinid) on üsna reaktiivsed, reageerides kiiresti OH'ga ning seega ei levi emissioonipiirkonnast kuigi kaugele [11].

### 2.2.4 Orgaaniline oksüdeeritud lämmastik

Orgaanilised oksüdeeritud lämmastikuühendid on atmosfääris tavaliselt süsivesinike ja NO<sub>2</sub> vaheliste reaktsioonide lõppproduktid [11]. Reageerides valguse, OH, või osooniga moodustavad süsivesikud orgaanilisi radikaale (RO, RO<sub>2</sub>). Need võivad reageerida NO<sub>2</sub>'ga ning tekivad orgaanilised lämmastikuühendid RONO<sub>2</sub>.

## 2.3 Biosfäär

Biosfääri alla kuuluvad nii maismaa kui vee (sealhulgas ookeani) ökosüsteemid. Lämmastik on elusorganismide olulisemaid makroelemente, moodustades ca 10% mikroobide kuivkaalust. Biosfääris on lämmastikuringe kandvaks jõuks mikroobsed protsessid. Enamik mikroobseid protsesse muudab N oksüdatsiooniastet, mistõttu muutub ka ainete energiasaldus. Seega on enamik lämmastikuga seotud mikroobseid protsesse kas

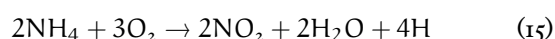
<sup>5</sup> olulisimad kasvuhoonegaasid on CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ja N<sub>2</sub>O

energiat nõudvad (e.g. lämmastiku fikseerimine), või energiat tootvad (e.g. nitrifikatsioon). Alljärgnevalt lühidalt olulisematest mikroobsetest biosünteesi ja bioenergeetilistest protsessidest:

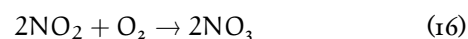
**Lämmastiku fikseerimine** on protsess, mille käigus N<sub>2</sub> muudetakse mistahes vormi, kus lämmastiku oksüdatsiooniaste on nullist erinev. Geoloogilises ajas on olulisim olnud N<sub>2</sub> redutseerimine NH<sub>3</sub>'ks või NH<sub>4</sub><sup>+</sup>'ks. Tänapäeval domineerivad globaalses lämmastikufikseerimises kindlalt inimese läbiviidavad protsessid (lämmastikväetiste tootmine).

**Ammooniumi omastamine** on NH<sub>3</sub> või NH<sub>4</sub><sup>+</sup> omastamine organismide poolt ja seejärel selle sidumine biomassi. Näiteks paljud vetikad, kuid mitte kõik vetikad, on suutelised omastama redutseeritud lämmastikuühendeid. Kui see on võimalik, siis on redutseeritud lämmastiku omastamine energeetiliselt kasulikum kui näiteks nitraadi omastamine, kuna viimane tuleb rakusiseselt (energiat kulutades) redutseerida ikka esmalt ammooniumiks.

**Nitrifikatsioon** on aeroobne protsess kus mikroorganismid oksüdeerivad ammooniumi nitraadiks ja lõikavad vahelt energeetiliselt kasumit. Nitrifikatsioon on kombinatsioon kahest bakteriaalsest protsessist: üks rühm baktereid (e.g. *Nitrosomonas*) oksüdeerib ammooniumi nitritiks:



Seejärel oksüdeerib teine rühm baktereid (e.g. *Nitrobacter*) nitriti nitraadiks:

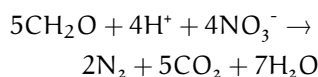


**Nitraadi reduktsioon assimilatsiooni käigus** — organismid (e.g. vetikad) omastavad keskkonnast nitraati ja talletavad selles oleva lämmastiku oma biomassis. Selle käigus nitraat esmalt redutseeritakse ammooniumiks ning edasi seotakse see juba biomassiga (e.g. aminohapeteks). See on peamine viis kuidas taimed ja vetikad lämmastikku omastavad.

**Ammonifikatsioon** on peamine mikroobne protsess mis muudab redutseeritud orgaanilist lämmastikku (R-NH<sub>2</sub>) redutseeritud anorgaaniliseks lämmastikuks

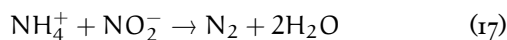
(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). See on oluline mikroobne heterotroofne orgaanilise aine lagundamise protsess, kus organismid kasutavad orgaanilist ainet energia saamiseks ja muundavad selle käigus orgaanilise lämmastiku ammooniumiks.

**Denitrifikatsioon** on protsess kus NO<sub>3</sub> redutseeritakse ja tekib mistahes gaasilise lämmastiku vorm, peamiselt N<sub>2</sub>.



See on anaeroobne protsess, mille toimimiseks on vajalik nitraat (mida saab redutseerida) ja orgaanilist ainet (mida oksüdeeritakse). Mikroobid kasutavad nitraati osküdeerijana et saada energiat orgaanilise aine lõhustamisest (s.o. oksüdeerimisest). Denitrifikatsioon toimub intensiivselt näiteks liigniisketes muldades ning on peamine biogeokeemiline protsess mis muudab rN tagais N<sub>2</sub>'ks.

**Anammox** on lühend anaeroobsest ammooniumi oksüdatsioonist. Oksüdandiks on nitrit ja saaduseks N<sub>2</sub>. See on denitrifikatsiooni kõrval teine oluline biokeemiline protsess kus tekib N<sub>2</sub>.



Protsessi biokeemiline mehhanism ei ole siiani selge. Hinnanguliselt moodustub ca 50% N<sub>2</sub> ookeanis anammox protsessi kaudu. Anammox osakaal N<sub>2</sub> sünteesist meres sõltub sügavusest. Mandrilava setetes ja madalates eutroofsetes lahtedes on anammoxi osakaal kusagil 2%; 400 m sügavusel 24% ja 700 m sügavusel juba 67%. See ei tähenda, et anammox oleks sügavamal intensiivsem. Anammox absoluutne intensiivsus on mandrilava setetes 2 – 3 korda suurem kui sügavates piirkondades. Kuid denitrifikatsiooni erinevus madalamates ja sügavamates piirkondades on suurusjärgudes, mis väljendab vajalike elektrondonorite (ehk siis labiilse orgaanilise aine) kättesaadavust. Anammox võib tarbida suurema osa settes tekkivast ammooniumist, kui vaid piisav hulk nitritit ja nitraati on saadaval; denitrifikatsioon sõltub aga reaktiivsest orgaanilisest aineist.

Anammox lähteaineteks on ammoonium ja nitrit. Nitraat ei sobi, kuna nitraadi redutseerimiseks ei piisa ammooniumi reduktsioonilisest jõust. Nitriti allikaks on ilmselt nitraadi katalüütiline reduktsioon (denitrifikatsiooni esimesel etapil), mis seostub orgaanilise süsiniku oksüdatsiooniga (vt. denitrifikatsioon).

Anammox on küllalt oluline protsess reovee puhastites, kust on isoleeritud ka protsessi katalüüsivad bakterid. Ainsad teadaolevad baterid kuuluvad rühma Planctomycetales ning vaid üksikud liigid on tänapäevaks isoleeritud (perekondadest *Brocardia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*).

### 3 Lämmastiku hulgad ja kulg

Maa pinnakihi suurimad lämmastikuhulgad on tardkivimites kust see prosumise tagajärjel vabaneb ning muutub biosfääris looduslikult kättesaadavaks (Tabel 2). Tardkivimites on N ammooniumi kujul kaaliumi rikastes mineraalides. Hulgalt järgmine on setetes ja settekivimites sisalduv, mis on samuti ammooniumi kujul sekundaarsetes ränimineraalides. Suuruselt võrreldav on N<sub>2</sub> hulk atmosfääris, moodustades 78.1% atmosfääri mahust ja 75.3% (kuiv)kaalust. Bioloogiliselt kasutatavat anorgaanilist lämmastikku (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) on väga vähe võrreldes atmosfääris oleva lämmastiku hulgaga (0.006%), ning ka võrreldes surnud orgaanilises aines sisalduvaga (ca 25%). Elusorganismides olev N on üks väiksemaid lämmastiku varusid, vaid 1% võrreldes surnud orgaanikaga.

Varude suurus on pöördvõrdelises sõltuvuses bioloogilise tähtsusega. Suurimad varud sette- ja tardkivimites on bioloogilisest ringest väljas. Bioloogilised protsessid nagu denitrifikatsioon, bioloogiline lämmastiku fikseerimine ja anammox on sillaks atmosfääri N<sub>2</sub> ja bioloogilise ringe vahel.

Hinnanguliselt on Maa biosfääris ca 5×10<sup>21</sup> g N, millest 80% on atmosfääris (Tabel 3). Suurem osa ülejäänust on settekivimites. Suhteliselt tühine osa lämmastikust (<1%) on ookeanis ja elus ning eluta orgaanilises aines.

Atmosfääris on valdav lämmastikuvorm N<sub>2</sub>. Teisi lämmastikuvorme (N<sub>2</sub>O, NO<sub>y</sub>, NH<sub>x</sub>, orgaaniline N) on amosfääris väga vähe. Ookeanivees ja mullas on valdav lämmastikuvorm orgaaniline, samuti nitraat ja ammoonium.

Lämmastik liigub biosfääris peamiselt atmosfääre ja hüdroloogilise transpordi kaudu.

Tabel 2: Lämmastiku hulgad Maa pinnakihis. Tähelepanu erinevustele kümneastmetes.

Rühm	Asukoht	Kogus (g N)
N <sub>2</sub> gaas	Atmosfäär	3,8×10 <sup>21</sup>
Elus biomass	Vesi ja maismaa	1,3×10 <sup>16</sup>
Surnud orgaanika	Vesi ja maismaa	9,0×10 <sup>17</sup>
Anorgaaniline NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Vesi ja maismaa	2,4×10 <sup>17</sup>
Anorgaaniline (seotud NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Setted, settekivimid	4,0×10 <sup>21</sup>
Anorgaaniline (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mineraalides)	Tardkivimid	1,4×10 <sup>22</sup>

### 3.1 Maismaalt atmosfääri

Lämmastiku kulg maismaalt atmosfääri toimub (i) madalatel või (ii) kõrgetel temperatuuril toimuvate protsessidega. Kõrgel temperatuuridel toimub näiteks biomassi põle(ta)mine, samuti fossiilsete kütuste põletamine. Madala temperatuuriga on gaaside volatiliseerumine mullast ja veest atmosfääri. Gaasid tekivad reeglina mikroobsete protsesside tagajärjel, nagu näiteks nitrifikatsioon, denitrifikatsioon, ammonifikatsioon.

### 3.2 Ookeanist atmosfääri

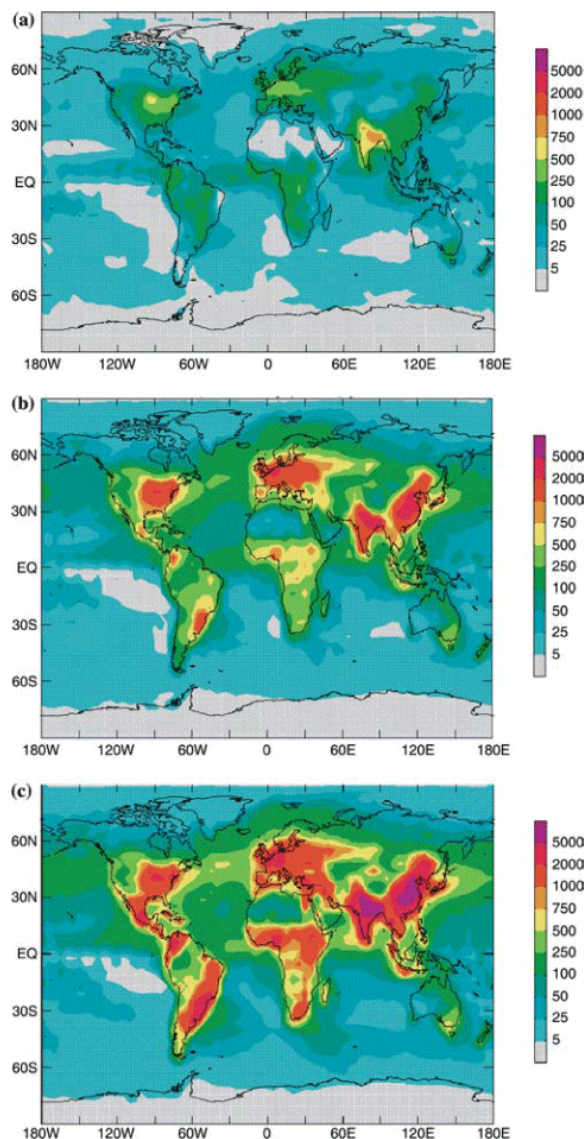
Gaasivahetus ookeani ja atmosfääri vahel sõltub gaasi osarõhkude erinevusest atmosfääri ja vee faasi vahel. Kui vastava gaasi osarõhk vees on kõrgem, võib NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub>O volatiliseeruda ookeanist atmosfääri. Lämmastik võib sattuda ka atmosfääri aerosoolide moodustudes, mis tekivad lainete murdudes, veemullide purunedes.

### 3.3 Atmosfäärist maapinnale

Lämmastik sadeneb maismaa ja ookeani pinnale (Joon. 2) märg- ja kuivdepositsioonina. Märgdepositsioon toimub vihma, lume ja rahena. Kuivdepositsioon hõlmab gaase ja aerosoole. Peamised kuivdeponeeruvad lämmastiku liigid on gaasiline HNO<sub>3</sub> ja NH<sub>3</sub>. Aerosoolidena deponeeruvad nitraat ja ammonium, kuid tühistes kogustes võrreldes N gaasilise depositsiooniga.

### 3.4 Maismaalt ookeani

Peamised transporditeed on jõed ja põhjavesi. Enamik jõgedega kulgevast lämmastikust on kas nitraat või partikuliline orgaaniline N. Mineraalne N mis jõgedes kul-



Joonis 2: Anorgaanilise lämmastiku atmosfäärne depositsioon (mg N m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) Maa pinnale aastatel 1860 (a), 1990 alguses (b) ja projektsioon aastaks 2050 (c). Allikas: [5]

geb võib olla kas lahustunud (nitraat) või partikliline (osakestele adsorbeerunud  $\text{NH}_4$ ).

## 4 rN moodustumine

$\text{N}_2$  muundatakse reaktiivseks lämmastikuks peamiselt nelja protsessi kaudu — välk, bioloogiline lämmastiku fikseerimine, põlemisprotsesid ja Haber-Bosch protsess (vt. ka ptk 2.1). Alljärgnevalt detailsem ülevaade neist ja globaalne trend mis leidnud aset vahemikus 1860 kuni 2000.

### 4.1 Looduslik protsess — välk

Välguga tekkivas elektrilahenduses on temperatuur nii kõrge, et sellest piisab lämmastiku molekuli kolme kovalentse sideme murdmiseks. Tulemusena reageerib lämmastik õhuhapnikuga ja tekib NO. Globaalselt on see protsess olulisim maismaa troopilistes osades, kus vätku rohkem. Järgnevalt NO oksüdeerub, tekib  $\text{NO}_2$ , seejärel  $\text{HNO}_3$ , mis juba suhteliselt kiiresti (päevadega) kuiv- ja märgdeponeerub maa- või veepinnale. Globaalsed hinnangud välgu tekitatud rN koguste kohta varieeruvad vahemikus 3 – 10  $\text{Tg N a}^{-1}$ ; kuldne kesktee oleks 5.4  $\text{Tg N a}^{-1}$  [9]. Võrreldes bioloogilise lämmastiku fikseerimisega on globaalne kogus tühine, kuid piirkondades, kus puuduvad teised rN allikad võib see ökosüsteemi seisukohalt väga tähtis olla.

On veel teinegi oluline aspekt — välgulahendused tekitavad  $\text{NO}_x$  kõrgel troposfääris, erinevalt Maa pinnalt emiteeritava  $\text{NO}_x$  allikatega. Tulemuseks on pikem viibeag atmosfääris ja suurem võimalus osa võtta troposfääris toimuvast osoon moodustumisest.

Tabel 3: Maa biosfääri lämmastikuvarud ( $\text{Tg N}$  ehk  $10^{18}$  t N) (allikas: [10])

Rühm	Varu	% koguhulgast
Atmosfäär, $\text{N}_2$	3,950,000,000	79.5
Settekivimid	999,600,000	20.1
<i>Ookean.</i>		
$\text{N}_2$	20,000,000	0.4
$\text{NO}_3$	570,000	0.0
Mulla orgaanika	190,000	0.0
Maismaa elustik	10,000	0.0
Mere elustik	500	0.0

### 4.2 Looduslik protsess — bioloogiline lämmastiku fikseerimine

Enne inimese vahelesegamist oli bioloogiline lämmastiku fikseerimine (BLF) globaalselt oluliseim rN allikas. Globaalsed hinnangud bioloogilisele lämmastikufikseerimisele on varieeruvad ja ebatäpsed. Ühelt poolt on põhjused metodoloogilised — seda protsessi on rakke mõõta, lisaks suur varieeruvus nii ajas kui ruumis. Teiselt — piirkonnad, kus bioloogiline lämmastiku fikseerimine on väga intensiivne (troopiline Aasia, Aafrika, Lõuna - Ameerika) on andmetega praktiliselt katmata. Suhteliselt vähestele mõõtmistele tuginedes arvatakse, et troopiliste vihmametsade osa on kuni 24% maismaa globaalset bioloogilise lämmastiku fikseerimisest [1]. Globaalne hinnang kõigub vahemikus 30 – 300  $\text{Tg N a}^{-1}$ . Kõrgemad hinnangud on tõenäoliselt ülepakutud, kuna eksperimendid BLF mõõtmiseks kiputakse tegema ikka aladel, kus see protsess eeldatavalt intensiivne on — see aga kipub kallutama globaalset hinnangut suuremaks tegelikust.

Arvestades globaalseks bioloogiliseks lämmastiku fikseerimiseks maismaal (enne olulist inimõju) 128  $\text{Tg N a}^{-1}$  [1], teeb see 15% aastastest kogu lämmastikuvajadusest kõigi maismaa biotüüpide lõikes. Inimõju seisneb siin eelkõige maastiku ja looduslike koosluste muutmises, seoses põllumajanduse levikuga ja maa kultiveerimisega. Hinnanguliselt on maismaal 1.15  $\times 10^4$  Mha loodusliku vegetatsiooniga kaetud pinda [10]. Aastatel 1860 ja 1995 oli globaalne haritava maa pindala vastavalt umbes 760 ja 2,400 Mha [6]. Seda arvestades väheneks 128  $\text{Tg N a}^{-1}$  inimõju eelset bioloogilist lämmastiku fikseerimist 120  $\text{Tg N a}^{-1}$  aastal 1890 ja 107  $\text{Tg N a}^{-1}$  praeguseks perioodiks.

### 4.3 Antropogeenne lämmastiku fikseerimine

Inimõju eelsel ajal olid põhiliselt kaks protsessi, BLF ja välk, mis tekitasid piisavalt energiat  $\text{N}_2$  kolmiksideme murdmiseks. Esimene kasutas metaboolset energiat mis tootis rN sihilikult; teises rakendus elektrilahenduse energia ja see protsess oli kaunis juhuslik.

Inimkond leiutas täiesti uue protsessi (Harber-Bosch), ning soodustas BLF'i, et sihikindlalt suurendada rN tekkimist ja seda põllumajandusliku tootmise jätkusuutlikkuse tagamiseks. Inimkond tekitab rN ka juhuslikult — põletades fossiilseid kütuseid.

### 4.3.1 Maaviljeluse tarvidus

Inimene, nagu kõik teised loomad, vajab lämmastikku, muu hulgas aminohapete kujul. Loomad ei suuda aminohapeteid ise sünteesida. Kütid ja korilased rahuldasi oma aminohapete vajaduse tarvides looduslikke taimi (mis sünteesivad ise oma aminohapped) ja loomi (mis saavad oma aminohapped taimedest või teistest loomadest). Põllupidamise arenguga tekkis probleem — kuidas saagiga eemaldatud N mulda tagastada. Vastasel juhul muld vaesub lämmastikust ja saagikus langeb.

rN tagastamise lugu mulda jaguneb neljaks:

1. Orgaanika taaskasutamine (orgaanilised taimejäänused, kompost, sõnnik).
2. Bioloogilise lämmastiku fikseerimise soodustamine (e.g. liblikõieliste viljelemine).
3. rN toomine mujalt (e.g. guaano).
4. rN süntees (e.g. Haber-Bosch).

Esimesed kaks on ajaliselt kattuvad — orgaanika taaskasutus on ilmselt sama vana kui põllupidamine ning liblikõielised olid tõenäoliselt esmaste põllukultuuride kandidaadid. Aheoloogilised tõendid viitavad liblikõieliste kasutamisele 6500, võimalik, et juba 12,000 a tagasi. Sojaube on Hiinas kasvatatud >3000 a. Riisi kultiveerimine, mis algas Aasias ca 7000 a tagasi, tekitas samuti soodsa anaeroobse pinnase bioloogiliseks lämmastiku fikseerimiseks.



Joonis 3: Guaano väetise pakend kaasajal. 50lb — 22.7 kg. Allikas: www.alibaba.com



Joonis 4: Guaano kaevandamine Tsiilis. Allikas: Wikipedia.org

19 saj. alguseks hakkas orgaanilise N taaskasutus ja bioloogiline lämmastiku fikseerimine oma lage saavutama ja sellest ei piisanud enam inimkonna suurenenud toiduvajaduse rahuldamiseks. Vajati lisa lämmastikuallikaid. Sobivaks lämmastikuallikaks oli **guaano** (Joon. 3). Guaano rN sisaldus on ca 30 korda kõrgem kui sõnnikul ja guaanot imporditi Lõuna-Ameerika kuiva kliimaga troopilistelt ja subtroopilistelt saartelt [12] (Joon. 4). Aastatel 1830 – 1890 oli guaano ainus lisa rN allikas põldudel. 1890 aastateks oli guaano tööstus oma lae saavutanud ning vajadus uute rN allikate järele suur. Otsiti tööstuslikke rN sünteesi võimalusi.

Enne Haber-Bosch protsessi leiutamist oli kasutusel kaks tööstuslikku meetodit lämmastikväetiste tootmiseks. Esiteks — põletades kivisütt ilma õhu juurdevooluta koksiahjudes, muutub osa orgaanilisest lämmastikust  $\text{NH}_3$ 'ks. Globaalselt muutus  $\text{NH}_3$  tootmine oluliseks 19 ja 20 saj. vahetusel; aastaks 1935 ületas  $\text{NH}_3$  toodang guaano ja Tsiili salpeetri ( $\text{NaNO}_3$ ) toodangu (Tabel 4).

Teine tööstuslik protsess on tsüanamiidi ( $\text{CaCN}_2$ ) süntees — esimene rN tootmise tööstuslik protsess mille lähteaineks oli  $\text{N}_2$ . Selles reaktsioonis reageerib kaltsium karbiid lämmastikuga ( $\text{N}_2$ ) ja tekib  $\text{CaCN}_2$ , mis reageerib edasi kuumutatud veeauruga moodustades  $\text{CaCO}_3$  ja  $\text{NH}_3$ . Saadakse küll tööstuslikult sünteesitud rN, kuid protsess on väga energiakulukas ja kallis.

Tabel 4: Lämmastikväetiste tootmine ( $Tg\ N\ a^{-1}$ ) põllumajanduses 1850 – 2000 (allikas [12])

Aasta	NaNO <sub>3</sub>	guaano	koksi ahi	CaCN <sub>2</sub>	Haber-Bosch	Kokku
1850	0.01					0.01
1860	0.01	0.07				0.08
1870	0.03	0.07				0.10
1880	0.05	0.03				0.08
1890	0.13	0.02				0.15
1900	0.22	0.02	0.12			0.36
1905	0.25	0.01	0.13			0.39
1910	0.36	0.01	0.23	0.01		0.61
1913	0.41	0.01	0.27	0.03		0.72
1920	0.41	0.01	0.29	0.07	0.15	0.93
1929	0.51	0.01	0.43	0.26	0.93	2.13
1935	0.18	0.01	0.37	0.23	1.30	2.09
1940	0.20	0.01	0.45	0.29	2.15	3.10
1950	0.27		0.50	0.31	3.70	4.78
1960	0.20		0.95	0.30	9.54	10.99
1970	0.12		0.95	0.30	30.23	31.60
1980	0.09		0.97	0.25	59.29	60.60
1990	0.12		0.55	0.11	76.32	77.10
2000	0.12		0.37	0.08	85.13	85.70

1920ndate lõpuks taandusid põllumajanduse traditsioonilised lämmastikallikad (kompost, sõnnik) NaNO<sub>3</sub>, koksi ahju NH<sub>3</sub> ja tsüanamiidi sünteesi ees.

#### 4.3.2 Harber-Bosch tööstuslik protsess

Oli veel üks tööstuslik rN sünteesi protsess — N<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub> reaktsioonil tekib NH<sub>3</sub>. Oli ammu teada, et NH<sub>3</sub> ei saa sünteesida tavalise rõhu ja temperatuuri juures. Esimesed sünteesi katsetused kõrge temperatuuriga algasid juba 1788 [12]. Edu saavutamiseks kulus rohkem kui sajand! Fritz Haber alustas oma eksperimentidega 1904 ja 1909 oli tal laboritasemel toimiv meetod NH<sub>3</sub> sünteesiks õhulämmastikust ja vesinikust kasutades kõrget rõhku, temperatuuri ja katalüsaatorit. Selle eest sai ta 1920 a Nobeli preemia. Protsessi skaleerimiseks tööstusliku tootmiseni kulus veel neli aastat. Carl Bosch ponnistuste viljana ehitati 1913 esimene NH<sub>3</sub> sünteesi tehas Saksamaal. Selle eest sai Bosch Nobeli preemia 1932 a. Esimestel aastatel läks kogu NH<sub>3</sub> toodang lõhkeaine tööstusele, toetamaks Saksamaad I Maailmasõjas. Alates 1930ndatest sai Harber-Bosch protsess peamiseks põllumajanduse varustajaks lämmastikväetistega.

Tänapäeval toodetakse Haber-Bosch protsessiga umbes 100 milj. tonni lämmastikväetisi aastas. Ena-

masti ammooniumi, ammoonium nitraati ja ureat. Selleks kulub 0.75% maailma energiatoodantust (3.35% maagaasi toodangust, millest saadakse vesinik). Haber-Bosch protsessi võidukäik sulges Tsiili salpeetrikaevandused (mis ei olnud enam majanduslikult tasuvad), põhjustades seal majanduskriisi.

Kokkuvõtteks — alates põllumajanduse tekkest kuni ca 1850 oli ainsaks lämmastikallikaks taimsete jäänuste taaskasutus, sõnnikumajandus, looduslik bioloogiline lämmastiku fikseerimine ja põllumajanduslike võetega stimuleeritud bioloogiline lämmastiku fikseerimine. 1850 – 1890 kasutati lämmastikväetistena guaano ja NaNO<sub>3</sub> varusid. 1890 – 1930 andsid koksiahjud ja CaCN<sub>2</sub> süntees kokku ca 40% lämmastikväetistest. Alates 1930 domineeris lämmastikväetiste tootmises Harber-Bosch tööstuslik protsess.

#### 4.3.3 Energiatööstus

Inimene põletab fossiilseid kütuseid energia tootmiseks — erinevad hetitgaasid, sealhulgas NO, on selle protsessi paratamatu kaasnejad. NO tekitab põlemiskoldes N<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub> reageerides. Peale selle võib bioloogiliselt kättesaadavaks muutuda kütuses olev orgaaniline N, mis on taimede poolt fikseeritud miljoneid aastaid tagasi. Näiteks kivisöe N sisaldus on suurusjärgus 1%.

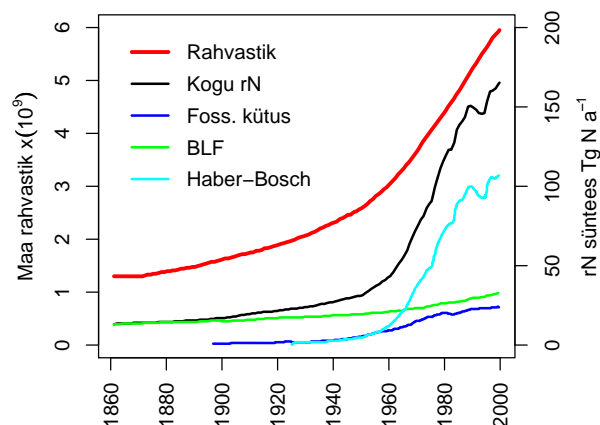
Tänapäeval tuuakse maapõuest lagedale ca 50 Tg fossiilset N a<sup>-1</sup>, peamiselt kivisöe ja toornaftana. Kivisöe põletades ilma reostuskoormust vähendavate meetmeteta muutub umbes pool fossiilsest lämmastikust NO<sub>x</sub> emissioonide kaudu taas reaktiivseks.

#### 4.4 Antropogeenne lämmastiku fikseerimine 1860 – 2000



Joonis 5: Fritz Haber (1868 – 1934). Saksa keemik. Nobeli keemia preemia 1918 sünteetilise ammooniumi sünteesi eest. Ammoonimi kasutati lämmastikväetistes ja lõhkeaines. Haber on (kuri)kuulus ka kui 'keemiasõja isa', kuna ta uuris kloori gaasi mida kasutati I Maailmasõjas keemiarelvana. Pärast Ypres lahingut (22 aprill, 1915), kus kloori edukalt lahinguväljal kasutati, sooritas tema abikaasa enesetapu. Oma juudi päritolu tõttu emigreerus Saksamaalt 1933. Natsi Saksamaal tapeti paljud tema sugulased Zyklon B gaasiga, mille ta ise oli välja arendanud kui pestitsiidi. Allikas: Wikipedia.org

Antropogeenne rN süntees oli aastatel 1860 – 1950 üsna tagasihoidlik, kuid kiiresnes pärast seda hüppeliselt (Joon. 6). Põllumajanduslike võtetega saavutatud rN süntees püsis 19. – 20. saj. vahetuseni 15 Tg N a<sup>-1</sup> ning suurenes aastaks 2000 ca 33 Tg N a<sup>-1</sup>. rN teke fossiilsete kütuste põletamisel suurenes ca 0,3 Tg N a<sup>-1</sup> aastal 1860 kuni ca 25 Tg N a<sup>-1</sup> aastal 2000. rN süntees Haber-Bosch protsessiga suurenes nullist enne 1910 kuni >100 Tg N a<sup>-1</sup> aastal 2000, millest ca 85% läks lämmastikväetiste tootmiseks. Seega, vahemikus 1860 – 2000 suurenes antropogeenne rN süntees ca 15 kuni ca 165 Tg N a<sup>-1</sup>, kusjuures väetisetööstus tekitab ca 5 korda rohkem rN kui põletamisprotsessid.



Joonis 6: Maa elanikkonna kasv ja erinevad rN tekke viisid aastatel 1860 – 2000. Haber Bosch protsessi allakäik 1990 a paiku on seotud Nõukogude põllumajandustööstuse langusega; hilisem tõus seotub peamiselt toodangu suurenemisega Hiinas. Allikas: [3].

## 5 N globaalne bilanss

### 5.1 Maismaa

Üks esimesi katseid globaalne lämmastikuringe kokku panna oli Delwiche [2], kes märkis kahte olulist aspekti: **(i) tööstuslik süntees (Haber-Bosch) on suhteliselt täpselt mõõdetav, kõik teised globaalse lämmastikuringe protsessid võivad olla kuni 10 kordse veaga; (ii) antropogeenne rN akumulereb biosfääris, kuna denitrifikatsioon ei suuda sammu pidada inimkonna järjest intensiivistuva rN sünteesiga.**

Tabel 5 annab ülevaate antropogeensetest muutustest globaalses lämmastikuringes. Antropogeenne rN oli 1890 a tühine. 1890 oli Maa rahvastic ca 25% praegusest, ühiskond oli peamiselt agraarne ning energia ja teraviljatoodang olid vastavalt ca 2% ja 10% praegusest. Enamik energitoodangust (75%) tuli biokütustest, ülejäänud peamiselt kivisöest. Nafta ja loodusliku gaasi kasutamine oli 1890 tühine.

#### 5.1.1 rN teke

1890 oli fosiilsete kütuste põletamisel tekkiv  $\text{NO}_x$  kogus ca  $0.6 \text{ Tg N a}^{-1}$  (Tabel 5). Põldude viljakus säilitati taimejäänuste komposteerimisega ja sõnnikumajandusega — ehk siis — samad asjad mis põllult tulid läksid ka tagasi. Tööstuslike protsesside puududes piirdus antropogeenne rN (suurusjärgus ca  $15 \text{ Tg N a}^{-1}$ ) teke liblikõieliste ja riisi kultiveerimisega (riisi ülejütatud põllud tekitavad anaeroobse mullakeskkonna, mis on soodus lämmastiku fikseerimiseks). Lisaks kaevandati guaanot (ca  $0.02 \text{ Tg N a}^{-1}$ ) ja salpeetrit (ca  $0.13 \text{ Tg N a}^{-1}$ ). Seega oli 1890 a antropogeenne rN toodang ca  $15 \text{ Tg N a}^{-1}$ , mis kõik tuli toiduainete tootmisest. Võrdluseks — looduslik rN teke oli ca  $220 \text{ Tg N a}^{-1}$ , millest maismaa osa oli ca  $100 \text{ Tg N a}^{-1}$  ja ookeani osa ca  $120 \text{ Tg N a}^{-1}$  (hinnangud vahemikus  $87 - 156 \text{ Tg N a}^{-1}$ ). Lisaks ca  $5 \text{ Tg N a}^{-1}$  mis jäi välgu arvele. Seega oli antropogeenne rN teke 6% globaalsest ja 13% kui arvestada ainult maismaad.

Sajand hiljem oli Maa rahvastik kasvanud ca 3,5 korda (1.6 miljardilt 5,3 miljardini). Globaalne toiduainete ja energia toodang oli suurenenud vastavalt 7 korda ja 90 korda! Nagu ka sajand tagasi on suurim antropogeenne rN teke seotud põllumajandusega. Põllumajanduslik lämmastiku fikseerimine on ca  $33 \text{ Tg N a}^{-1}$ , Haber-

Tabel 5: Globaalne rN teke ja vood 1890 – 1990 ( $\text{Tg N a}^{-1}$ ). (Allikas: [4])

	1890	1990
Looduslik rN süntees		
BLF maismaal	100	89
BLF ookeanis	120	120
Välg	5	5
Antropogeenne rN süntees		
Haber-Bosch	0	85
BLF, põllumajanduslik	15	33
Kütuste põletamine	0.6	21
rN teke kokku		
Maismaal	121	233
Globaalne	241	353
Emissioon atmosfääri		
$\text{NO}_x$ , kütuste põletamine	0.6	21
$\text{NO}_x$ , muu	6.2	13.
$\text{NH}_3$ , maismaal	8.7	43.0
$\text{NH}_3$ , ookeanis	8	8
Kogu emissioon	24	85
Atmosfäärne depositsioon		
$\text{NO}_y$ , maismaa	8	33
$\text{NO}_y$ , ookeanis	5	13
$\text{NH}_x$ , maismaa	8	43
$\text{NH}_x$ , ookeanis	12	14
Kogu depositsioon	33	103
Jõgedega ookeani	5	20

Bosch protsess (mis 1890 ei eksisteerinudki veel) lisab veel ca 85 Tg N a<sup>-1</sup>, millest ca 78 Tg N a<sup>-1</sup> läheb mineraalväetiste tööstuse arvele ja ülejäänud muude tööstuslike protsesside arvele (lõhkeained, raketikütus, nitroparaamidid, sünteetilised kiudained, etc.).

Sajandiga liikus inimkonna energiamajandus bioloogilistelt kütustelt pea täielikult fossiilsetele kütustele.

## 5.2 Ookean

Peamine uue lämmastiku allikas on BLF. Vähemal määral tuleb lämmastikku ookeani atmosfäärse depositsiooniga ning jõgedest. Ookeanis on kaks peamist lämmastiku ringest eemaldamise protsessi — need on (i) denitrifikatsioon ja (ii) mattumine meresetesse. Denitrifikatsioon on kaugelt olulisem.

Enamik ookeani piirkondades piirab rN kättesaadavus primaarproduksiooni. Järelikult rN sattumisel vette (eufootilise kihti) omastatakse see väga kiiresti fütoplanktoni poolt. Fütoplanktonist toitub omakorda zooplankton, remineraliseerides fütoplanktoni poolt omastatud lämmastiku. Nii ringleb rN ookeani eufootilises kihis zooplanktoni remineralisatsiooni ja fütoplanktoni omastamise vahel. Mingi osa (ja hea küsimus — kui suur osa) eufootilises kihis ringlevast lämmastikust kandub eufootilisest kihist allapoole. Seda kandumist soodustab näiteks vee segunemine, aga olulisem veel on partiklilise orgaanilise aine settimine. Eufootilisest kihist allpool lämmastiku omastamise vetikate poolt enam ei toimu (kuna ei jätku valgust). Jääb vaid remineraliseerumine mida viivad läbi heterotroofsed organismid — zooplankton ja bakterid. rN remineraliseeritakse nitraadiks. Taas mingi osa (järgmine hea küsimus — kui suur osa) eufootilisest kihist väljakandunud orgaanilisest lämmastikust vajub sette pinnale, kus jätkub bentiline remineralisatsioon. Kuid ka see ei ole täiuslik ning jällegi, **mingi** osa orgaanilisest lämmastikust mattub settesse geoloogilisteks perioodideks.

Kui eeldame, et pikas perspektiivis püsib ookeani pinnakihi lämmastikusisaldus stabiilsena, siis peab uue lämmastiku juurdevoog võrduma väljakandumise kadudega. Juurdevoo tagab BLF, atmosfäärne depositsioon, vee segunemisega (apvellinguga) pinnakihti tagasi toodav nitraat (see ei kompenseeri settesse mattunud lämmastikku) ja rannikualadel ka jõgedest sissevoolav lämmastik.

Ookeanide kogu BLF on väga raskesti mõõdetav ja BLF

ulatuse hinnangud on viimastel kümnenditel tublist varieerunud. 1970 – 80 hinnati BLF ulatuseks 1 – 130 Tg N a<sup>-1</sup> [2]. 1980 ja 90 algul olid globaalsed hinnangud 10 – 15 Tg N a<sup>-1</sup> piires. Uuemad hinnangud on suuremad 100 – 200 Tg N a<sup>-1</sup> [8], viimased globaalsed hinnangud 87 – 156 Tg N a<sup>-1</sup> [5].

Jõgedes kulgevaid lämmastiku hulki hinnatakse empiiriliste mudelite abil, mis võtavad arvesse jõgede valgaldel toimuvaid protsesse — looduslik BLF, lämmastikväetiste kasutus, maaviljelusega soodustatud BLF (libliköielised, etc), NO<sub>y</sub>) atmosfäärne depositsioon fossiilsete kütuste põletamisest. Globaalne jõgedega liikuva N hulga hinnangud 1990 a kohta on ca 59 Tg N a<sup>-1</sup> [5], millest ca 11 Tg N a<sup>-1</sup> jääb maismaale ja ca 48 Tg N a<sup>-1</sup> suubub rannikumerre.

NO<sub>y</sub> ja NH<sub>x</sub> atmosfäärne depositsioon ookeani on suurusjärgus 27 Tg N a<sup>-1</sup>. Orgaanilise lämmastiku atmosfäärne depositsioon on suur küsimärk, potentsiaalselt võib see oluline olla (globaalsed hinnangud kõiguvad piirides 10 – 50 Tg N a/sup-1).

Uue rN juurdevoogu ookeani tasakaalustub denitrifikatsioon, vähemal määral ka lämmastiku mattumine settesse.

Rannikumeredes (kuni 200 m sügavuseni) on olulisimad rN juurdevood jõgede juurdevool, atmosfäärne depositsioon ja BNF. Olulisim on jõed, kuid mõnedes rannikumerre piirkondades võib atmosfäärne depositsioon anda kuni 40% kogu lämmastiku juurdevoost.

Enamik maismaalt rannikumerre tulevast lämmastikust denitrifitseeritakse ja avaookeani see praktiliselt ei jõua (Joon. 8). Denitrifikatsioon on rannikumeres intensiivsem kuna üldine troofsustase on kõrgem ning tekib denitrifikatsiooniks sobilikke mikroaerofiilseid keskkondi. Seega on avaookean lämmastiku osas kontinentidest sisuliselt isoleeritud — jõgedega kulgev lämmastik sinna ei jõua. Jõuab vaid mandritelt lähtuv atmosfäärne depositsioon (ca 27 Tg N a<sup>-1</sup>). Nii ongi avaookeani olulisim uue N allikas BLF.

## 6 Globaalse lämmastikuringe muutus

Olulisim globaalne muutus lämmastikuringes on kaheldamatult rN sünteesi suurenemine inimtegevuse taga-

järjel. Kuna rN globaalne süntees ületab rN kadusid, ehk siis globaalset denitrifikatsiooni, siis on **netto tulemuseks praegusel epohhil rN akumulatsioon Maa biosfääris**. See on osake antropogeensest globaalsest muutusest. Peamiselt on rN inimseotud sünteesi taga lämmastikväetiste tööstus, maaviljelusega intensiivistatud BLF ning inimese kontrollitavad põlemisprotsessid. Olulisim positiivne tagajärg on suutlikkus kasvavat inimkonda ära toita. Smil [12] hinnangul võlgneb 40% Maa praegusest elanikkonnast oma eksistentsi Haber-Bosch protsessile.

Paha ei teeks heita pilku ka rN akumulatsiooni negatiivsetele tagajärgedele:

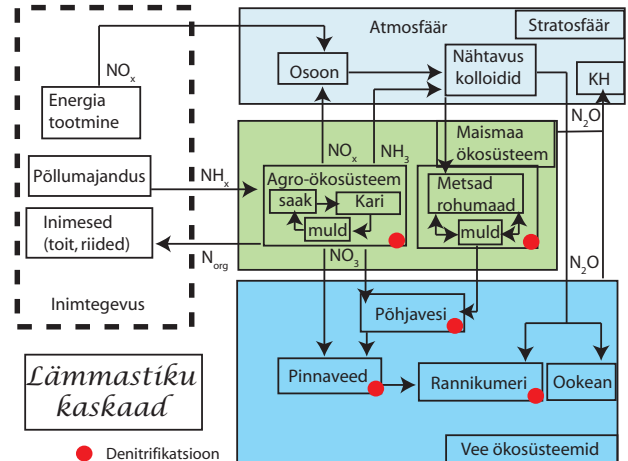
- rN akumulatsioon suurendab troposfääri<sup>6</sup> osooni ja aerosoolide hulka. See võib inimestel soodustada respiratoorsete haiguste, vähi ja südamehaiguste sagenemist.
- rN atmosfäärne depositsioon esmalt suurendab, teatud künnise ületades aga vähendab metsade ja rohumaade produktiivsust. Tõenäoliselt väheneb ka looduslike koosluste liigirikkus.
- rN (ja väävel) põhjustavad paljude jõgede ja järvede vee hapestumist ning liigirikkuse langust.
- Rannikumeres põhjustab rN eutrofeerumist koos kõigi selle tagajärgedega (e.g. hüpoksia), liigirikkuse vähenemist ja elupaikade hävimist.
- rN soodustab globaalset kliimamuutust, põhjustab stratosfääri osoonikihi vähenemist, mis omakorda mõjutab inimkonna terviseriske ja keskkonna seisundit.

Kõik ülaltoodu on omavahel tihedalt seotud — sama rN molekul, mis halvendab linnaõhu kvaliteeti võib paari tunni möödudes põhjustada veekogu eutrofeerumist. Selle seotuse võtab kokku **lämmastiku kaskaad** biosfääris.

## 6.1 Lämmastiku kaskaad

Lämmastiku kaskaad on rN muutumine ühest keemilisest elemendist teiseks ja rN kulgemine läbi biosfääri eri osade, tuues kaasa keskkonna muutuse (Joonis 7).

<sup>6</sup>Maa atmosfääri madalam osa (ülempiir 10 – 16 km), milles on 75 – 80% atmosfääri massist ja pea kogu atmosfääri veeaur ning aerosoolid. Toposfääri järgneb stratosfäär; neid eraldab tropopaus.



Joonis 7: N aatomi hüpoteetiline teekond lämmastiku kaskaadis pärast  $N_2$  muundamist reaktiivseks. KH — kasvuhuone efekt. Allikas: [3].

Kui rN tekib põlemisprotsessil, vabaneb rN algselt  $NO_x$  kujul atmosfääri. Esmalt suurendab see troposfääri osooni kontsentratsiooni, seejärel vähendab atmosfääri läbipaistvust ning suurendab atmosfäärse aerosooli hulka. Seejärel suurendab sademete happelisust. Kui lämmastiku aatom sadeneb maismaa ökosüsteemi, võib see esmalt suurendada mulla happelisust, vähendada biodiversiteeti ja kas suurendada või vähendada ökosüsteemi produktiivsust. Kui N aatom sadeneb vee ökosüsteemi, siis esmalt suurendab see vee happelisust (mägijõed ja järved). Kandudes rannikumerre hoogustab see eutrofeerumist. Kui N muutub  $N_2O$ 'ks ja lendub taas atmosfääri, soodustab see esmalt kasvuhuone efekti ning seejärel vähendab stratosfääri osooni kontsentratsiooni.

Põllumajanduse ja toiduainete tööstuse tarbeks vabastatakse rN Haber-Bosch protsessis, kus  $N_2$  muudetakse  $NH_3$ 'ks, millest toodetakse lämmastikväetist. Globaalses skaalas umbes pool väetises olevast lämmastikust talletub põllumajanduslikus saagis ning see läheb inimese (või ka kariloomade) toiduks. Teine pool kandub atmosfääri kui  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  või  $N_2$ , või satub peamiselt nitraadina vee ökosüsteemi, või akumuleerub mulla lämmastikuvaruna. Kord liikvele pääsenuna muutub rN kaskaadi oskas — kusjuures enam pole oluline, kus millise protsessi käigus ja millise keemilise ühendina rN vabaneb. rN ühendid muutuvad kiiresti ühest teiseks ning kõige olulisem etapp on seega rN moodustumine, edasist on juba raskem mõjutada.

Lisada tuleb veel rN sisemine ringe igal kaskaadi astmel. Samuti erinev rN viibeag ühes või teises kaskaadi

astmes. rN akumulatsioon ühes või teises osas tekitab kaskaadis ajalisi nihet. Denitrifikatsioon ( $N_2$  tekkimine) vähendab kaskaadi (Table 6).

## 6.2 Atmosfäär

Atmosfääri rN allikad on:  $NO_x$ ,  $NH_3$  ja  $N_2O$  emissioonid maismaa ja vee ökosüsteemidest;  $NO_x$  emissioon biomassi ja fossiilsete kütuste põletamisel.  $NO_x$  ja  $NH_3$  ning nende raktsiooniproduktid võivad regionaalses skaalas akumulieruda troposfääri. rN viibeag atmosfääris on küllalt lühike, denitrifikatsioon puudub. Seega pea kogu rN mis atmosfääri paisatakse deponeerub tundide kuni päevadega tagasi Maa pinnale.

Atmosfääri sisemine N kaskaad —  $NO$  suurendab esmalt osooni kontsentratsiooni, seejärel aerosoolide moodustumise potentsiaali. V.a.  $N_2O$ , on rN pike-maajalisem varu atmosfääris tühine. rN muundumine  $N_2$ 'ks on pea olematu. Potentsiaal edasi kanduda maismaa või vee ökosüsteemi on väga suur.

## 6.3 Maismaa ökosüsteemid

Maismaa ökosüsteemide võtmesõnaks on agro-ökosüsteemid, eriti loomakasvatuse intensiivettevõtted. Umbes 75% inimkonna tekitatud reaktiivsest lämmastikust kulub põllumajanduse käigushoidmiseks. 70% sellest moodustab sünteetiliste lämmastikväetiste tootmine, ca. 30% on BLF osa.

Enamik agro-ökosüsteemi paisatud reaktiivsest lämmastikust kulgeb piki kaskaadi; vaid suht väike osa denitrifitseerub. Peamine meede keskkonna säästmiseks on lämmastikukasutuse efektiivsuse tõstmine. See ei ole lihtne ega ühene, kuid on võimalik.

rN viibeag metsa ökosüsteemis on aastad kuni sajad aastad (sõltuvalt metsa vanusest, tüübist ja rN juurdevoost). rN mõju metsale on esmajoones taimestiku ja mulla mikroobide produktsiooni tõus. Kui rN juurdevoog ületab metsa ökosüsteemi vajaduse, liigub rN varmalt edasi atmosfääri ( $NO$ ,  $N_2O$ ) või pinnavette (peamiselt  $NO_3$ ). Võrreldes rN juurdevooga on denitrifikatsioon metsa ökosüsteemis väga madal.

Looduslikud rohumaad saavad suure osa oma rN voost atmosfäärist ja BLF arvelt. Kui atmosfäärne depositioon on intensiivne, domineerib see BLF üle. Sarnaselt

metsaga on parasvöötme looduslik rohumaad arvestatav rN akumulatsiooni reservuaariks.

Karjatavad rohumaad on rN osas palju suuremate kadude allikaks. Väetamine ja karjatamine suurendab labiilse rN osa mis võib süsteemist kergesti edasi kulgeda, peamiselt atmosfääri ( $NH_3$  ja  $N_2O$ ). rN viibeag haritud rohumaadel on reeglina lühem kui looduslikel rohumaadel.

## 6.4 Vee ökosüsteemid

### 6.4.1 Põhjavesi

Antropogeense rN leke põhjavette toimub peamiselt läbi agro-ökosüsteemi. Olulisemaks ühendiks on nitraat. Lämmastik kaob põhjaveest denitrifitseerudes ning rN liigub põhjaveest ka pinnavette (e.g. allikad).

Kõrgenenud nitraat põhjavees on terviserisk, kui seda vett joogiks kasutada. Inimese organismis muudetakse nitraat nitritiks. See põhjustab metahemoglobineemiat — takistab hemoglobiini  $O_2$  siduda. Lapsed ja neeruhaiged on eriti riskialtid. Teised terviseriskid on respiratoorsed nakkused ja vähk. Nitraat võib organismis muududa N-nitroso ühendeiks, mis on kantserogeenid.

Põhjavesi võib olla oluliseks rN reservuaariks — põhjavee maht on suur ja sinna võib koguneda arvestatav hulk rN ühendeid, enne kui need probleeme hakkavad tekitama. Sarnaselt metsa ökosüsteemiga on siin pikk ajanihe sissevoogude ja probleemide ilmumise vahel.

### 6.4.2 Pinna mageveekogud

Siia kuuluvad jõed, ojad, järved, veehoidlad, märgalad (sood, etc). Pinnaveekogud saavad suurema osa rN voost valgalalt ja/või atmosfäärist, aga ka BNF kaudu (e.g. sinivetikad järvedes). rN akumulatsiooni potentsiaal pinnaveekogudes on väga väike. rN viibeag on lühike, nagu ka vee viibeag. rN viibeag on pikem setetes, kuid ka siin on see enamasti lühem kui näiteks maismaa ökosüsteemides või ookeanis.

Paljud järved ja jõgede ülemjooksud on inimese poolt tugevalt mõjutatud ning liigselt rN'ga reostunud. See kiirendab eutrofeerumist, nii lokaalselt kui allavoolu jäävates veekogudes. Pinnaveekogud on sutheliselt kii-

Tabel 6: Lämmastiku kaskaadi eri osade tunnused [5]

Süsteem	Akumulatsiooni potentsiaal	Ülekande potentsiaal	N <sub>2</sub> toodangu potentsiaal	Side teiste kaskaadi osadega	Tagajärjed tulemused
Atmosfäär	Madal	Väga tugev	Puudub	Kõik v.a. põhjavesi	Inimese ja ökosüsteemi tervis, kliimamuutus
Agro-ökosüsteem	Madal või keskmine	Väga tugev	Madal kuni keskmine	Kõik	Inimese ja ökosüsteemi tervis, kliimamuutus
Metsad	Kõrge	Keskmine kuni kõrge	Madal	Kõik	Biodiversiteet, produktiivsus, suuremus, põhjavesi
Rohumaad	Kõrge	Keskmine kuni kõrge	Madal	Kõik	Biodiversiteet, produktiivsus, suuremus, põhjavesi
Põhjavesi	Keskmine	Keskmine	Keskmine	Pinnavesi, atmosfäär	Inimese ja ökosüsteemi tervis, kliimamuutus
Märgalad, jõed, järved	Madal	Väga kõrge	Keskmine kuni kõrge	Atmosfäär, rannikualad	Biodiversiteet, kalad, ökosüsteemi struktuur
Rannikualad	Madal kuni keskmine	Madal	Kõrge	Atmosfäär	Biodiversiteet, kalad, ökosüsteemi struktuur, vetikaõitsengud

reteks rN transporditeedeks. Akumulatsiooni potentsiaal on madal, kuid kui reostus ühes kohas tekib, levib see kiiresti allavoolu teistesse süsteemidesse.

Läänemeres, Aadria meres, etc.

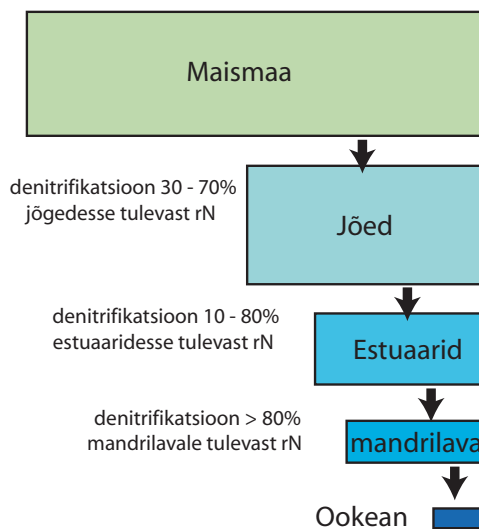
Teisteks rN juurdeveo tagajärjedeks on rannikumere makrovetikate koosluste häving, meriheina (*Zostera*, *Posidonia*) koosluste häving, korallriffide häving.

### 6.4.3 Rannikumeri

Rannikumere välised rN allikad on jõgede sissevool, põhjavesi ja atmosfäärne depositsioon. rN väline koormus rannikumerele on inimestegevuse tagajärjel suurenenud kordades. rN akumulatsiooni potentsiaal rannikumeres on väike ning viibeag lühike (võrreldes maismaa ökosüsteemidega). Kuigi viibeag on lühike, on rN mõju rannikumere ökosüsteemile tõhus — meres on primaarproduktioon reegline N limiteeritud.

Rannikumeri ja mandrilava on oluliseks denitrifikatsiooni piirkonnaks. Suurem osa välisest rN koormusest denitrifitseerub ja avaookeani ei kandu sellest suurt midagi (Joonis 8).

Markantseim rN juurdeveo tagajärg on hüpoksia (hapniku puudus; O<sub>2</sub> kontsentratsioon 2 – 3 mg L<sup>-1</sup>) ja anoksia (täielik O<sub>2</sub> puudumine). Rannikumere põhjakihtides tekivad 'surnud piirkonnad'. Anaeroobsed põhjaveed on nii Mehhiko Lahes, Chesapeake Lahes, Florida Lahes,



Joonis 8: Reaktiivse lämmastiku transport maismaa ökosüsteemist ookeani. Igal astmel denitrifitseerub suur osa reaktiivsest lämmastikust. Allikas: [3].

## Viited

- [1] C.C. Cleveland, A.R. Townsend, D.S. Schimel, H. Fisher, R.W. Howarth, L.O. Hedin, S.S. Perakis, E.F. Latty, J.C. von Fisher, A. Elseroad, and M.F. Wasson. Global patterns of terrestrial biological nitrogen ( $n_2$ ) fixation in natural ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 13:623–645, 1999.
- [2] C.C. Delwiche. The nitrogen cycle. *Scientific American*, 223:137–146, 1970.
- [3] J. N. Galloway, J.D. Aber, J.W. Erisman, S.P. Seitzinger, R.W. Howarth, E.B. Cowling, and B.J. Cosby. The nitrogen cascade. *Bioscience*, 53:1–16, 2003.
- [4] J. N. Galloway and E.B. Cowling. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. 2002, 31:64–71, *Ambio*.
- [5] J. N. Galloway, F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend, and C. J. Vorosmarty. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2):153–226, 2004.
- [6] J.T. Houghton and J.L. Hackler. Carbon flux to the atmosphere from land-use change. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, 2002.
- [7] D.A. Jaffee. The global nitrogen cycle. In S.S. Butcher, R.J. Orians, G.H. adn Charlson, and G.V. Wolfe, editors, *Global Biogeochemical Cycles*, pages 263–284. Academic Press, London, 1992.
- [8] D. Karl, A. Michaels, B. Bergman, D. Capone, E. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. Paerl, D.Sigman, and L.Stal. Dinitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochemistry*, 57(1):47–+, 2002.
- [9] J. Lelivald and F. Dentener. What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research*, 105:3531–3551, 2000.
- [10] F.T Mackenzie. *Our Changing Planet: An Introduction to Earth System Science and GLocal Environmental Change*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2nd edition, 1998.
- [11] J.C. Neff, Holland. E.A., F.J. Dentener, W.H. McDowell, and Russell K.M. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: a missing piece of the nitrogen cycel? *Biogeochemistry*, 57:99–136, 2002.
- [12] V.Smil. *Enriching the Earth*. MIT Press, Cambridge, 2001.

## Indeks

ammonifikatsioon, 7

anammox, 7

anoksia, 17

biogeokeemiline ringe, 3

bioloogiline lämmastiku fikseerimine, 4

denitrifikatsioon, 7

guaano, 10

hüpoksia, 17

Harber-Bosch protsess, 4

kuivdepositsioon, 5, 8

lämmastiku fikseerimine, 6

lämmastiku kaskaad, 15

märgdepositsioon, 5, 8

nitifikatsioon, 6

NO<sub>x</sub>, 5

NO<sub>y</sub>, 5

reaktiivne lämmastik, 3

väik, 9