

Classificacao e Caracterizacao de Aguas, Principais Ioes Inorganicos (3)

Alice Newton

Universidade do Algarve

Mestrado: Qualidade em Analises Quimicas

FCT-Gambelas



Programa deste modulo

1: Classificacao de aguas

Tipologia de aguas

2: Ioes Principais

Sistemas de classificacao quimica de
aguas

Representacao grafica de aguas

3: **Caracterizacao de aguas**

Avaliacao da qualidade das aguas



3: Caracterizacáo de águas

Avaliacao da qualidade de água

- Hidroquímica
- Água de chuva
- Água de rios
- Água do mar
- Água mineral

Hidroquímica

- TDS
- Conductividade
- Alcalinidade,
- Dureza,
- pH
- Oxigenio dissolvido



Efeito da Hidroquímica na Composição das Águas

- Molécula de água é polar com constante dielétrica
- Excelente solvente para compostos iônicos
- Grande variedade de constituintes químicos inorgânicos dissolvidos
- Interações com materiais geológicos
- Interações com a atmosfera
- Influência humana



Residuo Seco

(TDS total Dissolved Solids)

- Conteudo total em solidos dissolvidos
- Metodologia: Gravimetria
- Metodo:
 - Filtracao
 - Pesagem de volume conhecido
 - Secagem a 180 C ate peso constante
 - Pesagem
 - Unidades:

m/v	(mg/L)	(g/m ³)	
m/m	(mg/kg)		partes por milhao
	(g/kg)		partes por mil



TDS (mg/L=g/m³), exemplos

<u>Categoria</u>	<u>TDS mg/L</u>
Agua de consumo	< 2000
Agua doce	0-1000
Agua salobra	1000-10000
Agua do mar (padrao)	35000
Agua da costa (PT)	36000
Agua salgada	10000-100000
Salmoura	>100000



Conductividade

- Agua e solucao electrolitica
- Conductividade e proporcional a concentracao de ioes
(temperatura constante)
- Metodo muito sensivel importante no controlo da qualidade de aguas de laboratorio
- Unidades $\mu\text{Siemens/cm}^3$
 $\mu\text{S/cm}^3$



Alcalinidade

- Soma das concentrações dos íons HCO_3^- e CO_3^{2-}
- $A = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$
- Normalmente $\text{HCO}_3^- \gg \text{CO}_3^{2-}$
quando ($\text{pH} < 8$)



Dureza

- Soma dos catioes metalicos multivalentes
- Normalmente soma de $(\text{Ca}^{2+})+(\text{Mg}^{2+})$
- Unidades mg/L ou meq/L CaCO_3



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

- Ionizaco da água e a base teórica da escala de pH
- gua "pura" = 7
- gua de chuva = 5,5
- Chuva cida = 4,8
- Mar = 7,8-8,2



Oxigenio Dissolvido

- Muito importante em aguas naturais
- Essencial para boa qualidade ecologica
- Solubilidade e afectada pela temperatura e salinidade da agua



Hidroquímica e Metodologia

Análise

TDS

Conductividade

Dureza

Oxigênio Dissolvido

pH

Alcalinidade

Metodologia

Gravimetria

Condutimetria

Volumetria de complexação

Volumetria redox (Winkler)

Potenciometria (electrodo de vidro)

Volumetria e potenciometria



Metodologia (ioes principais)

Iao Metodologia (exemplos)

Na⁺ Fotometria de chama

Ca²⁺ Volumetria de complexacao

Mg²⁺ Polarografia

Cl⁻ Volumetria de precipitacao

HCO₃⁻ Volumetria acido-base + potenciometria

SO₄²⁻ Cromatografia ionica



Água de chuva

- Evaporação de água do mar e suspensão de gotículas e maior fonte de Água de precipitação
- Perto da costa, a composição relativa da precipitação é idêntica à água marinha (muito diluída) ver Figura 1
- Alterada por poeiras, gases naturais e industriais, modificando a composição



Agua de chuva

- ver Figura 1
- Grafico em cima (a) e composicao dos iões principais na agua da chuva
- mg/L
- TDS ~ 7.1 mg/L
- Na e Cl sao dominantes



Água de rios

- ver Figura 1
- Gráfico no meio (a) e composição dos íons principais na água dos rios
- mg/L mas escala é 15 X superior
- TDS ~ 118.2 mg/L
- Ca e HCO₃ são dominantes
- SiO₂ importante
- Na e Cl relativamente baixo
- Ver Figura 2 quando corrigido para sais cíclicos
- TDS baixa para 105,1mg/L e Cl = zero



Composicao das rochas

ver figura 3

- Composicao "media" das rochas
- Grande diferenca em comparacao a composicao de agua dos rios e de agua do mar
- Diferencas na solubilidade dos ioes



Água do mar... uma solução complexa

- Gases
 - conservativos
 - não conservativos
- Solutos ($<0,45\mu\text{m}$)
 - matéria inorgânica (D.I.M.)
 - matéria orgânica (D.O.M.)
- Matéria particulada ($>0,45\mu\text{m}$)
 - matéria inorgânica (P.I.M.)
 - matéria orgânica (P.O.M.)
- Coloides



Água do mar

- Ver figura 4
- Abundância dos elementos na água do mar
- Na e Cl são os iões dominantes
- Concentração muito elevada, média 35 000mg/L, Portugal 36 000mg/L



Água do mar

- Ver figura 1(c)
- Proporção relativa dos íons em (a) e (c) e semelhante
- Escala é muito diferente
($\times 15 \times 400 = 6000$)



Água do mar

- Ver tabela 5
- Abundancia dos elementos nas rochas
- Cátions
 - nas rochas $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$
 - no mar $\text{Na} \gg \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$
- Ânions
 - nas rochas $\text{S} > \text{Cl} > \text{B} > \text{Br}$
 - no mar $\text{Cl} \gg \text{S} > \text{Br} > \text{B}$



Catiões

total peso no mar $\sim 12,6\%⁰$

Elemento	% peso rocha	% ° peso mar
Si	28,2	
Al	8,2	
Fe	5,6	
Ca	4,2	Ca ²⁺ 0,4
Na	2,4	Na ⁺ 10,5
K	2,4	K ⁺ 0,4
Mg	2,0	Mg ²⁺ 1,3
Ti	0,6	
Mn	0,1	
P	0,1	



Aniões

total no mar 21,9%^o

- **Anião**

- Cl⁻

- SO₄²⁻

- HCO₃⁻

- Br⁻

- **%^o no mar**

- 18,9

- 2,6

- 0,1

- 0,06



Origem dos sais

O.U. Seawater...

- principalmente rochas
- composição das rochas não é igual aos iões dissolvidos
- diferente solubilidade dos iões
- mecanismos de transporte chuva



rocha...rios...estuários...mar



Água do mar

- Ver figura 6
- 6 Elementos principais
Cl Na Mg S Ca K
- Escala X 300
- 6 Elementos menores
Br C Sr B Si F
- Escala X 100
- Elementos traço
N Li Rb P I Ba Fe Zn Mo Al



Fluxo ribeirinho

C o n s t i t u i n t e	F l u x o r i b . x 1 0 ⁸ t p . a .	m a s s a n o m a r x 1 0 ¹⁴ t
N a ⁺	2 , 0 5	1 4 4
K ⁺	0 , 7 5	5
C a ⁺⁺	4 , 8 8	6
M g ⁺⁺	1 , 3 3	1 9
C l ⁻	2 , 5 4	2 6 1
H C O ₃ ⁻	1 8 , 9 5	1 , 9
S O ₄ ⁻⁻	3 , 6 4	3 7
S i O ₂	4 , 2 6	0 , 0 8
F e	0 , 2 2	0 , 0 0 0 0 1 4



Água do mar

- Ver figura 7
- Iões principais em água do mar
- Ânions
Cl >>SO₄ HCO₃ Br H₂BO₃ F
- Cátions
Na >>Mg Ca K SR



Água do mar

- Ver figura 8
- Formação de pares iónicos em água do mar
- Redução considerável dos iões “livres”



Água do mar

- Ver figura 9
- Estabilidade das razões iônicas na água do mar
- Cl e I são mais abundantes, razões calculadas em relação ao cloro
- Clorinidade utilizado durante muitos anos para a determinação da salinidade



Água do mar

- Ver figura 10
- (a) Composição gasosa da atmosfera
- Pressão parcial, escala logarítmica
- $N \gg O \gg Ar \gg CO_2$
- (b) gases dissolvidos na água do mar
- $CO_2 \gg N \gg O \gg Ar$
- Importante moderador de alterações climáticas (efeito estufa)



Água do mar

- Ver figura 11
- Saturação de oxigênio em águas superficiais
- Supersaturação
- Fotossíntese > respiração



Observações importantes

- Há relativamente pouca variação na composição da água do mar (p.ex. em comparação à variabilidade de composição nas rochas)
- As proporções dos principais iões dissolvidos variam pouco



Salinidade

Definições e Metodos

- 'Teor de Sais'
- Gravimetria
 - Evaporação da água
 - pesar residuo seco, sais
- Problemas:
 - água de hidratação
 - substâncias volateis
 - sais que não são termoestáveis
 - decomposição e vaporização de materia orgânica
 - perda de CO₂ e carbonatos
 - portanto pouco rigoroso
 - custo energético e tempo



Salinidade e Clorinidade

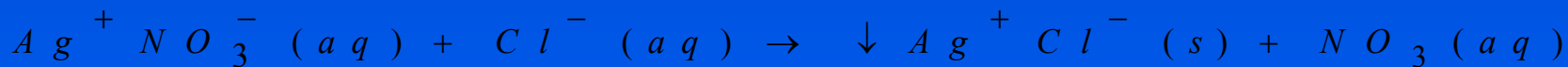
- Determinar concentração de um componente (Cl^- , um dos iões principais)
- utilizar razão constante da composição para achar a salinidade
- JPOTS*: $S\text{‰} = 1,80655 \text{Cl‰}$
- $S_{35} = 19,374 \text{Cl}$

*Joint Panel of Oceanographic Tables and Standards



Clorinidade método

- volumetria (titulação) de precipitação
- indicador é cromato de potássio, $K_2 CrO_4$
cromato de potássio é o próximo íão a precipitar



- **CUSTO**
- **desvios na razão dos iões**
- estuários : mistura com água doce
- lagunas: evaporação resulta no aumento de salinidade e a precipitação de sais menos solúveis, p.ex CaCO_3 e CaSO_4
- águas superficiais: trocas com atmosfera e processos fotoquímicos



Clorinidade

Problemas 2

- àguas sujeitas a vulcanismo:
p.ex. fontes hidrotermais
- águas costeiras: água doce e evaporação
- zonas anoxicas: águas intersticiais e estagnadas
 - redução bacteriana
 - precipitação de sulfetos de ferro FeS_2 e outros sulfetos



Clorinidade

Problemas 3

- misturas com águas quentes e salinas , p.ex. fissuras hidrotermicas no Mar Vermelho
- Precipitação e solução do Ca CO_3
p. ex. Bahamas, e grandes profundidades
- formação de gelo: p.ex. iões de sulfato estão incorporados antes do que iões de cloreto



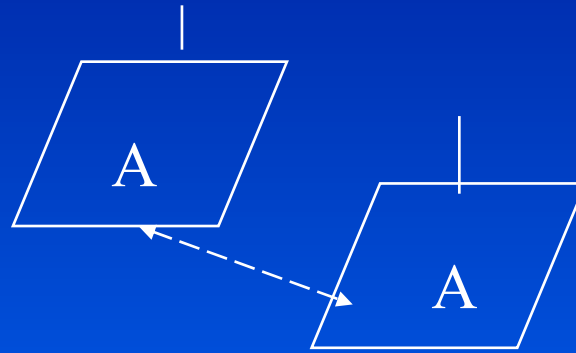
Salinidade e Conductividade

- Os sais iónicos têm cargas eléctricas
- A água do mar é um electrolito
- Electrolitos conduzem electricidade
- A conductividade do electrolito é controlada pela concentração de sais (salinidade)



Condutividade específica da solução, L_{sp}

- $l = 1\text{cm}$



$$L_{sp} = \frac{l}{A R} = \frac{K}{R}$$

- A: area do electrodo de platina = 1cm^2
- R: resistência
- K: constante da célula = l/A



Condutividade definições e unidades

- R: Resistência: (Ω)
l: comprimento (m, cm)
A: área (m^2 , cm^2)
 ρ : Resistividade ($\Omega \text{ m}$)
- Condutância: C (Ω^{-1})
Conductividade: $\kappa = 1/\rho$
(S= Siemens = $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)

$$R \propto \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{A}$$

$$C = \frac{1}{R} = \frac{lA}{\rho l} = \kappa \frac{A}{l}$$



Conductividade, método de determinação de salinidade

- K_{15} = Condutividade da amostra

Cond. solução de KCl

Solução padrão de KCl: $[KCl] = 32.4356 \text{ g} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1}$

- **Salinidade:** $S_{35} = 35\text{‰}$:

condições 15°C , 1 atm.

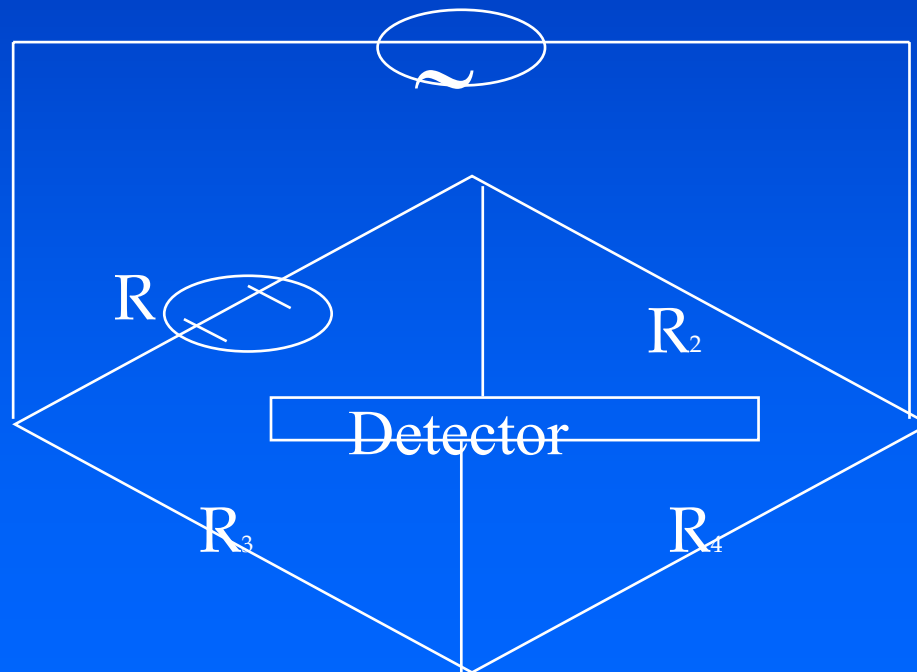
$$R_{15} = \frac{\text{cond. padrão}^*}{\text{Cond. Sol. de KCl}} = \frac{1}{1} = 1$$

- * Água de "Copenhague" I.O.C.



Sonda de T e S, Ponte de Wheatstone

- 1º ler temperatura
- $RR_4 = R_2 R_3$ $R = \frac{R_2 R_3}{R_4}$



Metodos e Rigor

Erro



Conductividade $\pm 0,001$

Clorinidade $\pm 0,002$

Densidade $\pm 0,004$

Gravimetria $\pm 0,01$

Análise de componentes $\pm 0,01$

Velocidade do som $\pm 0,03$

Índice de refração $\pm 0,05$

Rigor



Intrusão marinha

- Zonas costeiras
- Extração de águas doces
- Sobre-exploração dos aquíferos
- Rebaixamento no potencial hidráulico
- Aumento significativo da mineralização
- Especialmente Na e Cl
- Cálculo da fracção de água marinha na mistura e baseada na concentração de Cl, ião conservativo

Exemplo



Aguas de laboratorio

- Muito importante
- Base para todas as analises, especialmente de aguas
- Graus de "pureza" diferentes para diferentes analises
- Deve ser verificado regularmente
- Algumas analises requerem agua recentemente purificada
- Metodo mais utilizado "in line" e conductividade com aparelho de precisao



Aguas de consumo (rede)

- Ver tabela 12
- Quais são os ânions principais
- Quais são os cátions principais
- Quais são outros íons importantes
- Compare os valores ao VMA
- Avalia a qualidade da água
- Avalia a qualidade das análises



Aguas de consumo (rede)

- Ver tabela 13
- Quais são os ânions principais
- Quais são os cátions principais
- Quais são outros íons importantes
- Compare os valores ao VMA
- Avalia a qualidade da água
- Avalia a qualidade das análises



Aguas de consumo (rede)

- Ver tabela 14
- Quais são os anões principais
- Quais são os cationes principais
- Quais são outros íons importantes
- Compare os valores ao VMA
- Avalia a qualidade da água
- Avalia a qualidade das análises
- Compare aos resultados ao ano anterior em Faro
- Compare os resultados ao Concelho de Cascais



Aguas minerais

- Ver figura 15
- Comenta a distribuicao das Estancias Termiais em Portugal



Aguas minerais

- Ver figura 16
- Comenta a distribuicao das aguas engarrafadas apresentadas em Portugal
- Qual o efeito da mineralogia?



Aguas minerais

- Ver tabela 17
- Classifica as aguas minerais apresentadas em relacao a sua mineralizacao



Aguas minerais

- Ver tabela 18
- Que tipo de designacao pode ser aplicada as aguas minerais apresentadas



Aguas minerais

- Ver tabela 19
- Comenta os resultados das análises apresentadas em relação a gama de concentrações apresentadas na tabela



Agua mineral

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺		HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		TDS mg/L	pH
Caramulo Cabril		2,03	6,8		13,1		9,2	SiO2 11,6	39,7	5,68
Monchique	1,0	<0,1	107	K ⁺ 2,0	112	53	37	F ⁻ 1,2		
Fraga	0,7	0,2	4,0	K ⁺ 0,3	10,2	0,6	2,6	NO3 ⁻ 0,4 SiO2 14,6	33	5,9
Abetos	29	4	10		110				146	
Vitalis	1		4				3	NO3 ⁻ 0,4 SiO2 15	35	6,1



Um pouco sobre a eutrofização

Nitratos

- Directiva dos nitratos
- Poluição principalmente de origem agrícola
- Adubos por exemplo nitrato de amónia
- Um dos nutrientes responsável para eutroficação de águas naturais
- Não é muito tóxico
- Produto de redução, nitrito, é bastante mais tóxico



Amónia

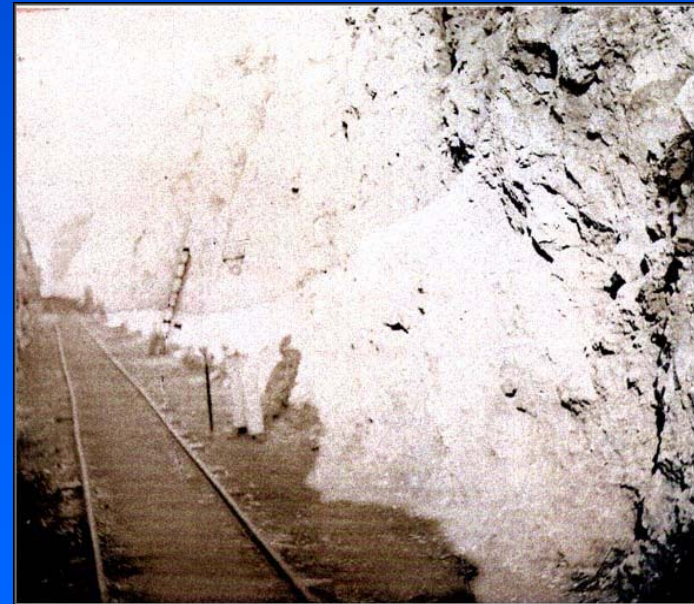
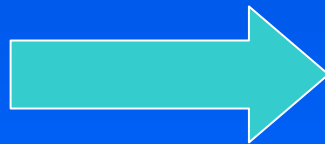
- Outro principal nutriente azotado
- Mais tóxico do que nitrato
- Produto de oxidação, nitrito, bastante tóxico



History of Fertilizer

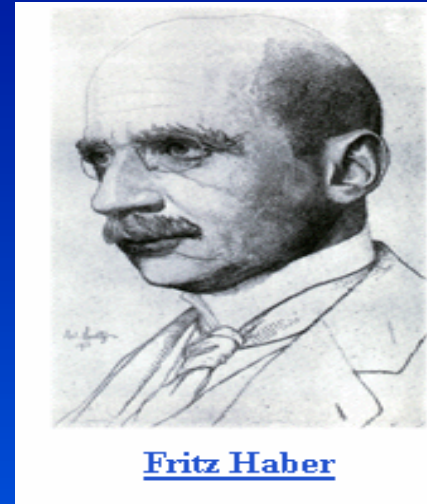
Historical fertilizer shortage

- 18th Century England “mined” battlefields and catacombs
- 19th Century USA used bones from buffalo killing fields
- guano deposits mined
eg Navassa guano trench



Haber-Bosch Process

- **Fritz Haber**
(Nobel prize winner)
described chemical
process to produce NH_3
from N_2 & CH_4
- **Carl Bosch**
(Nobel prize winner)
perfected commercial
manufacture



Industrial N fixation

- N_2 from atmosphere mixed with CH_4 and heated under pressure with a metallic catalizer produces CO_2 and NH_3 (82%N)
- Mean plant production is 1.5 million kg ammonia



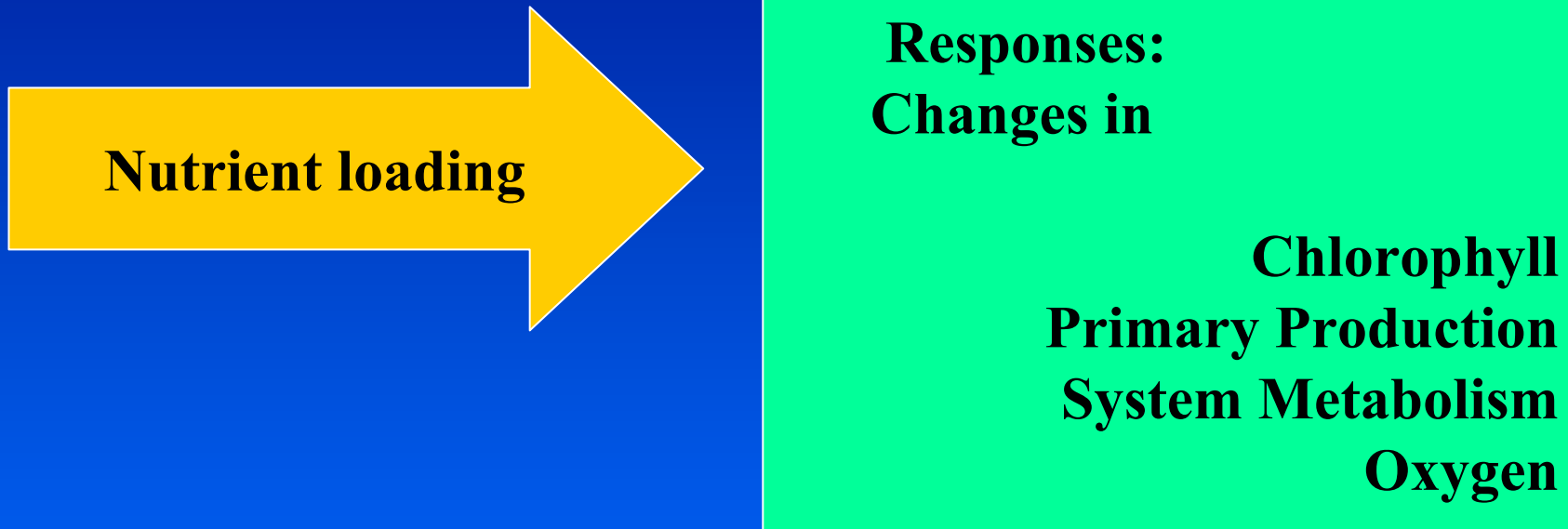
per day

History of Eutrophication

- Eutrophication first noticed in lakes where P is the main problem
- Also noticed in rivers
- Estuaries: *eg* Chesapeake bay
- Bays and coastal waters affected: *eg* Gulf of Mexico
- 70 % of world population lives in coastal plains



Early Eutrophication Model



Early conceptual models focused on direct responses of coastal waters, such as stimulation of phytoplankton blooms.



Nutrient loading

Filter

Direct Responses
Chlorophyll
Primary Production
Macroalgal biomass
Sedimentation of O C
System Metabolism
Phyto. community
Si:N N:P
Oxygen
HAB

Indirect Responses
Benthic biomass
Pelagic biomass
Vascular plants
Habitat diversity
Water transparency
O C in sediments
Sediment biogeochemistry
Bottom-water oxygen
Seasonal cycles
Mortality
Biodiversity

Contemporary conceptual model



Contemporary conceptual model

- Growing awareness of the complexity of the problem
- Attributes of specific bodies of water create enormous variations in their responses
- Cascade of direct and indirect effects
- Appropriate management actions to reduce nutrient inputs can reverse some of the degradation caused by enrichment.



European Environment Agency

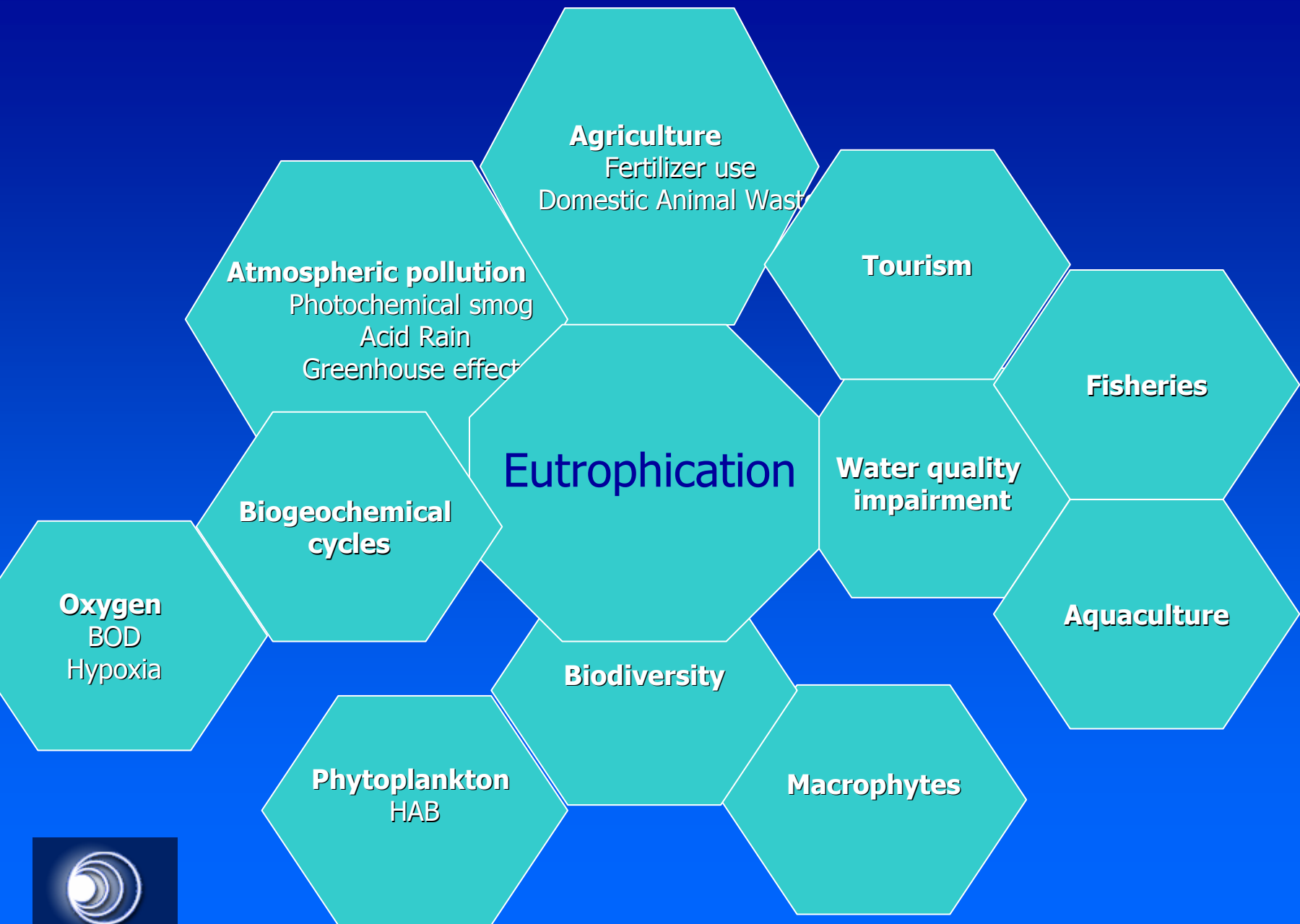
Eutrophication means enhanced primary production due to excess supply of nutrients from human activities, independent of the natural productivity level for the area in question.



Nutrients & Eutrophication, EEA

- The main nutrients causing eutrophication are N in the form of nitrate, nitrite or ammonium and P in the form of orthophosphate.
- In addition, supply of bioavailable organic P and N cause eutrophication
- Silicate is essential for diatom growth, but it is *assumed* that silicate input is not significantly influenced by human activity.
- Enhanced primary productivity may exhaust silicate and change the phytoplankton community from diatoms to flagellates.





Causes of Eutrophication

- Perturbation of N & P cycles
 - Synthetic Fertilizers
 - Burning of Fossil Fuels
 - Leguminous monoculture
 - Animal Wastes
 - Sewage: Sewage treatment reduces BOD and some P inputs but no significant reduction of N
 - Loss of wetland and riparian vegetation
- 1996 Total annual anthropogenic N inputs
~140Tg (Teragrams = 1 million metric tonnes)



Important nutrients

esa.sdsc.edu/issues.htm

- Ratios N:P and N: Si are especially important
- P most important in freshwater lakes
- N is usually limiting nutrient in coastal waters and estuaries.
- P limitation in coastal waters and estuaries:
 - Apalachicola (Gulf of Florida)
 - some Dutch estuaries
 - Tropical systems with carbonate sands



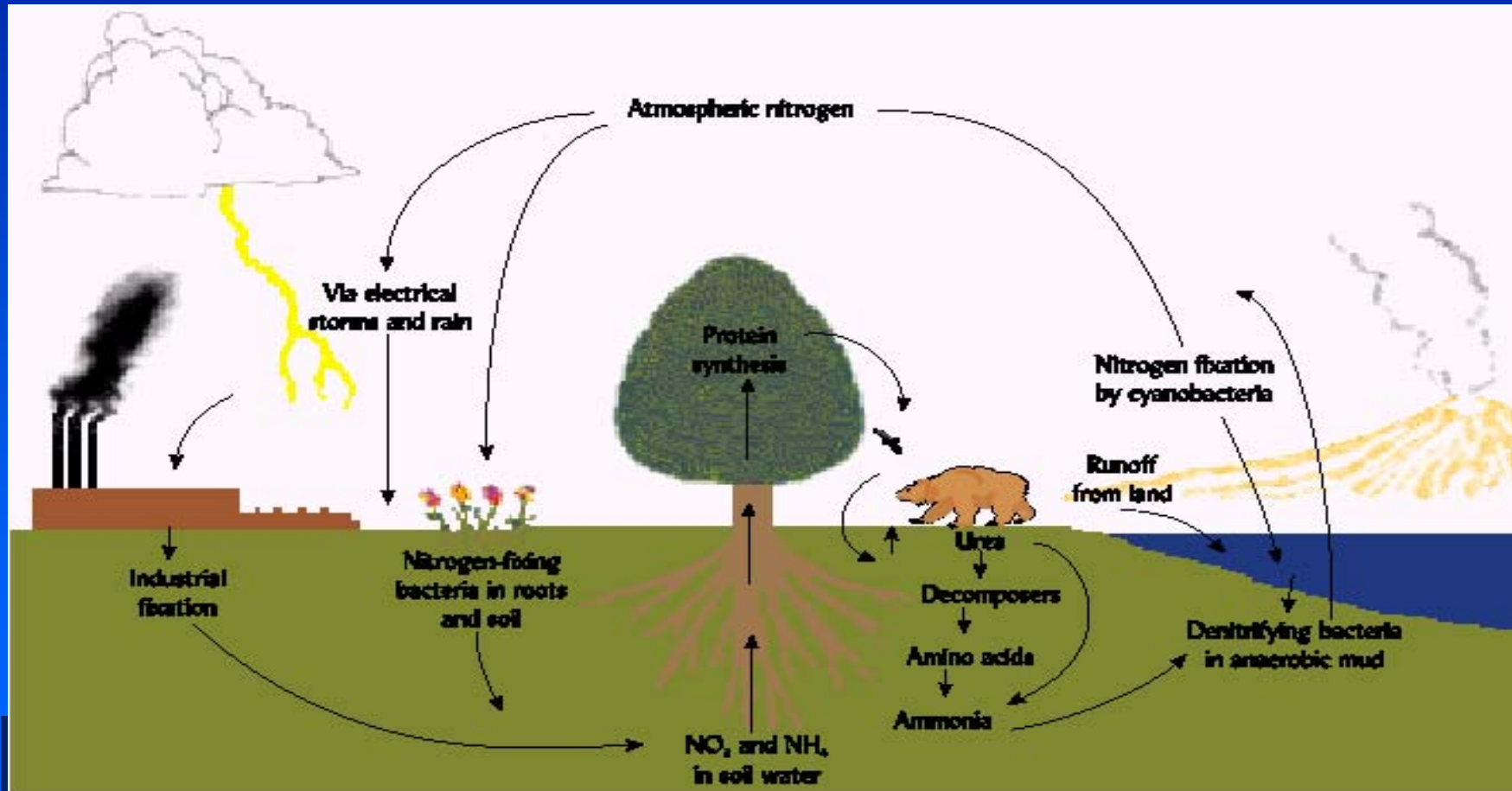
Redfield ratio N:P 16:1

- N limited when $<16:1$
- P limited when $>16:1$
- N:P in sewage, manure and fertilizers is different from Redfield ratio
- Upstream eutrophication in rivers traps Si in sediments before it reaches estuaries
- Dams: trap Si
- Si availability controls diatom growth
- Decrease in Si relative to N & P linked to HAB



Simplified N Cycle

<http://www.geog.ouc.bc.ca/physgeog/contents/9s.html>



Biology of N

- Gaseous N_2 not useful to most **photosynthesizers**
- N fixation
 - eg *Trichodesmium* can produce NH_4 from N_2
 - Microbes and BG algae may form NO_2 and NO_3
- NH_4 , NO_2 and NO_3 can be used as nutrients by **photosynthesizers**
- Proteins in Organic matter are excreted or decompose as NH_4



Quantifying the N cycle

- **N cycle:**
 - Natural Sources of N
 - Anthropogenic sources

Natural Sources

- **Lightening fixation** 5-10Tg pa
- **Natural N fixation** (non crop)
90-140 Tg p.a.
- **Marine fixation** 30-300 Tg pa???



Anthropogenic sources of N

- **Industrial fixation** inc Fertilizer 80Tg of N pa
(NH₃ & N₂O)
2020 projection 134 Tg pa
- **Agricultural Legume Fixation**
32-53 Tg pa
- **Fossil fuels** 20 Tg pa (NO & NH₃)
2020 projection 46Tg pa
- **Forests Burning** 40 Tg pa
(NO, N₂O & NH₃)
- **Loss of wetlands** (denitrifying)
10 Tg pa
- **Land clearing** for crops 20 Tg pa
- **Domestic Animal Waste**
32 Tg pa (NH₃)



NO_x and NH_x in the Atmosphere

Origins

- Domestic combustion
- Industrial processes
- Traffic
- Agricultural sources
 - Animal housing
 - Spreading of manure



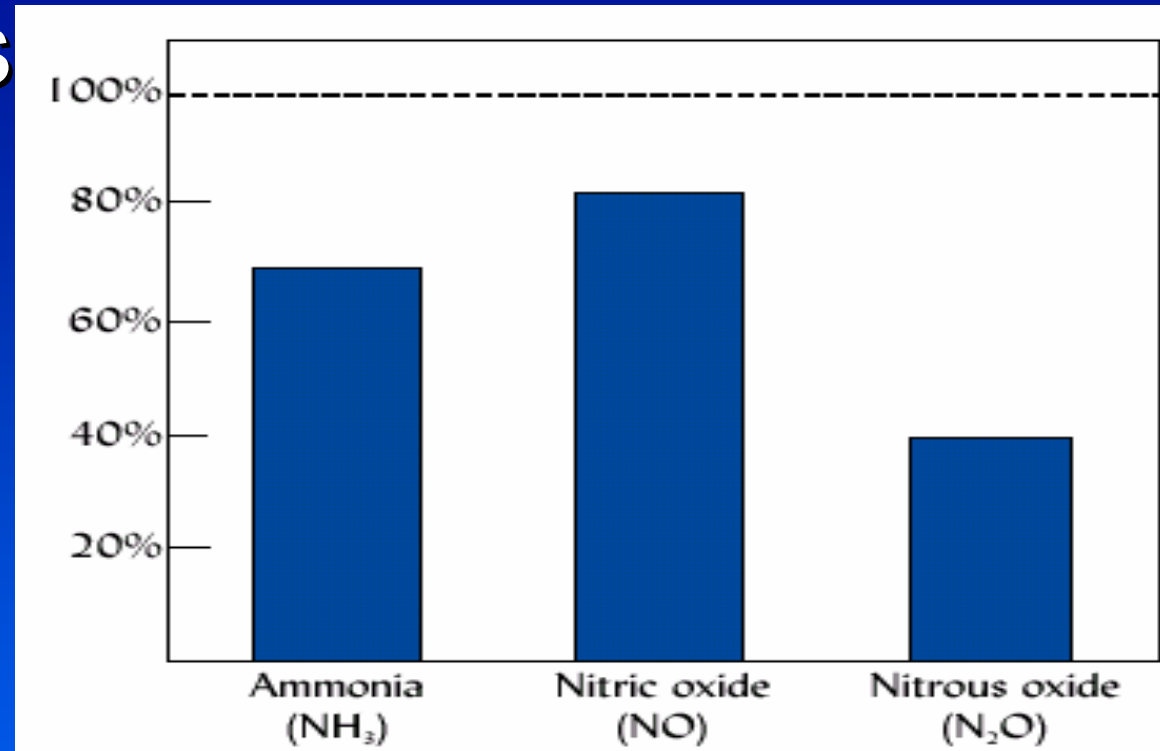
A_{tmospheric} D_{eposition of} N _{in the} N_{orth} A_{tlandic} O_{cean}

- AD-N to the NAO basin arises from pollution sources in North America and Western Europe
- Sources have increased drastically (5-10-fold) since the Industrial Revolution and continue to increase in both geographic and depositional magnitude.
- AD-N flux ($11.2 \text{ Tg N yr}^{-1}$) accounts for 46-57% of the total "new" or anthropogenic nitrogen flux to the NAO.



Human-Caused Global Nitrogen Emissions

Ammonia data are from Schlesinger and Hartley (1992) Nitric oxide from Delmas et al. , Nitrous oxide from Prather et al. (1995).



Human activities are responsible for a large proportion of the global emissions of nitrogen-containing trace gases, including 40% of the nitrous oxide, 80% or more of nitric oxide, and 70% of ammonia releases.

Increasing atmospheric concentrations of the greenhouse gas nitrous oxide, of the nitrogen precursors of smog, and of biologically available nitrogen that falls from the atmosphere to fertilize ecosystems.



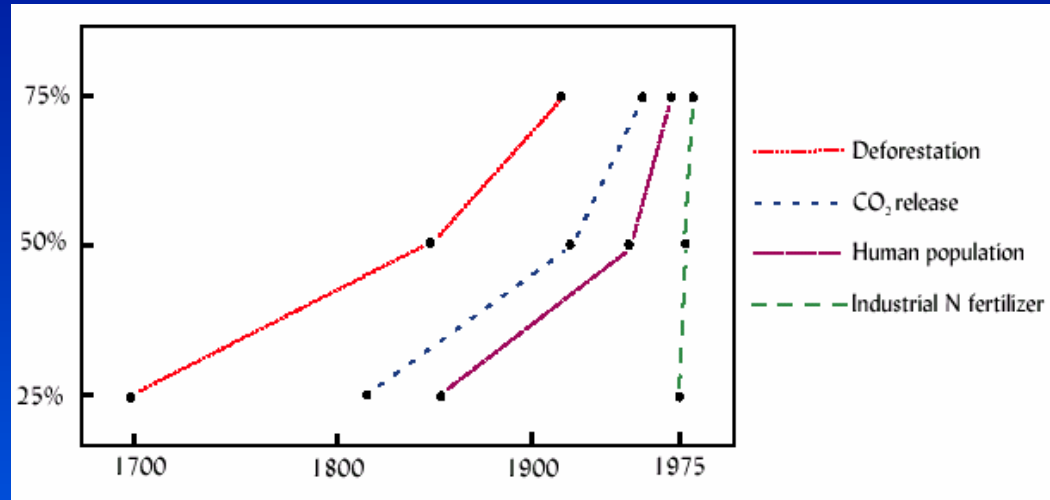
Loss of Wetlands

- Important denitrifying zones
- USA
 - Midwest 16 million hectares have been drained
 - *eg* Iowa had 1 million hectares, now has 16 000 hectares
- Netherlands
 - most altered landscape
 - wetlands drained, network of canals pipe nutrients into coastal waters



Changes in N cycle

Revised Kates et al. (1990).



The chart shows the year when changes in human population growth, carbon dioxide release, deforestation, and fertilizer production had reached 25%, 50%, and 75% of the extent seen in the late 1980s.



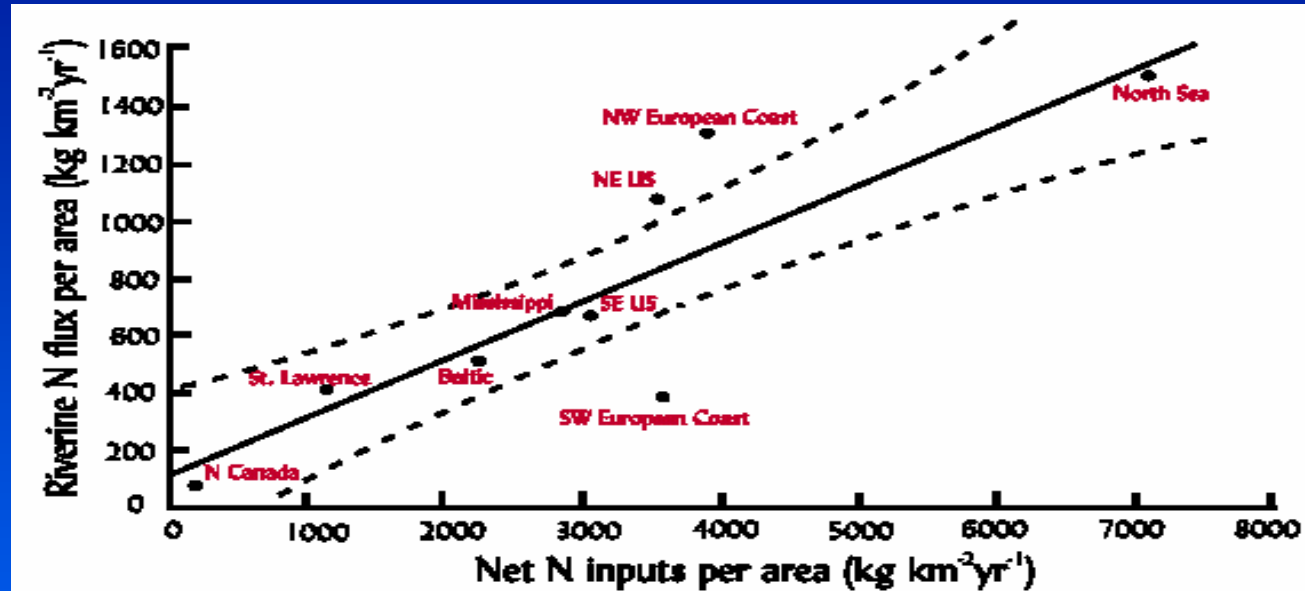
Human alteration to N cycle

- N has doubled in 50 years
(C has only increased 10%)
- 80 Tg of N pa applied as fertilizer
- 174 kg/ha/pa Xs
- Impacts include:
 - Increase N_2O , (nitrous oxide, a greenhouse gas), due to burning of fossil fuels
 - Increased NO (nitric oxide, photochemical smog formation)
 - Acidification of soils and freshwater
 - Erosion & leaching of N to estuaries and coast



N input into Aquatic Systems

Modified from
Howarth et al. (1996)



Movements of N into most of the temperate-zone rivers that empty into the North Atlantic Ocean have increased by 2 to 20-fold since pre-industrial times.

N increases in these rivers are highly correlated with increasing human-generated nitrogen inputs into the watersheds, particularly fertilizer use and rising atmospheric deposition of



Point Sources

- **Point sources:**
 - Wastewater drains
 - Domestic Sewage
 - Sewage treatment plants
 - Livestock production
 - Storm sewers
 - Can monitor & regulate or treat



Non-Point Sources

- **Nonpoint** sources
 - Agricultural runoff
 - Manure spreading
 - Atmospheric Deposition over water
 - Urban runoff & septic leachate
 - Seasonal effects eg rainfall, meltwater
 - Major source (~ 90 %) of N & P to surface waters
 - Diffuse, difficult to monitor or manage



Animal waste

- USA 5 tonnes animal wastes per resident pa
- Netherlands: (2000)
 - Human pop.= 15 700 000
 - Cattle = 4 200 000
 - Pigs = 14 000 000
 - Chickens 108 000 000
 - 6 tonnes animal wastes per resident pa
 - Government Levy Bureau monitor
 - Farm inputs (feeds,etc)
 - Output (meat & dairy)
 - Manure and what happens to it
- Denmark (2000)
 - Human pop. 5 300 000
 - Pigs 22 000 000



Fertilizer use

<http://www.efma.org>

- Industrial N fertilizer process invented during WW1
- Not widely used 'til 1950's
- Steady increase 'til late 1980s
- Slight decline to 1994 (collapse of Soviet collective farms)
- Rapid increase since 1995 (China & India)
- 1996: annual fertilizer use

 ~83 Tg

26/01/2004