



А.В. Смагин

**ГАЗОВАЯ ФАЗА
ПОЧВ**

Издательство Московского университета

2005

УДК 631.4
ББК 40.3
С50

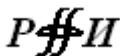
Смагин А.В. Газовая фаза почв. – М.:Изд-во МГУ, 2005. – 301 с.
ISBN 5-211-05077-0

Smagin A.V. The gaseous phase of soils. Moscow St. Univ.
Soil Sci. Dept. 2005

Рассматривается проблема количественной оценки состава, состояния и динамики газовой фазы почвы. Основное внимание уделено анализу физических механизмов взаимодействия газов и паров с другими составляющими почвенной физической системы, а также моделированию массопереноса и трансформации газообразных веществ в почве.

Рассчитано на студентов старших курсов по специальностям «Почвоведение», «Экология», «Геоэкология», аспирантов и специалистов, интересующихся экологическими функциями почвы как резервуара, источника и стока газообразных веществ атмосферы.

Издание осуществлено в авторской редакции при финансовой поддержке фонда содействия отечественной науке и Российского фонда фундаментальных исследований.



Рецензенты:
профессор Судницын И.И.,
профессор Поздняков А.И.

***К 250-летию Московского Государственного университета
им. М.В. Ломоносова***

ISBN 5-211-05077-0

© Смагин А.В., 2005

От автора.

Среди многочисленных проявлений природы есть те, которые почти недостижимы, неподвластны нашим чувствам и воображению. Они легки, неуловимы и непостоянны, находятся почти на грани материального бытия, но без них невозможно наше существование. Воздух – название одному из таких природных тел. «Нужный как воздух» – говорим мы о чем-то очень важном. И, действительно, можно обходиться некоторое время без пищи и воды, но не без воздуха. Процессы дыхания, газообмена являются жизненно необходимыми для любых организмов. Для почвы как биокосного тела, истока и исхода жизни, эти процессы также имеют первостепенное значение, а воздух является одним из трех основных компонентов ее физического состава. Гармония, оптимальное соотношение воздуха, воды и твердых частиц в почве – залог ее физического плодородия.

Почвенный воздух – самый легкий и самый динамичный физический компонент почвы. В отличие от твердых частиц и воды его нельзя увидеть, нельзя осязать напрямую и лишь с помощью достаточно тонких и чувствительных приборов, специальных методов исследования можно осуществить его индикацию, определить состав и свойства. Однако пройдет совсем немного времени, и повторный анализ покажет, что состав и многие свойства почвенного воздуха изменились. И если характерное время подобных изменений для твердых частиц оценивается годами, столетиями, то для почвенного воздуха это дни, часы, а иногда и мгновения. Поэтому разовой информации о состоянии воздуха в почве недостаточно, и возникает необходимость постоянного, точного контроля его динамики.

Эта задача становится чрезвычайно актуальной в настоящее время в связи с глобальными экологическими проблемами современности – парниковым эффектом, загрязнением окружающей среды, катастрофически быстрым изменением климата планеты. Одна из главных экологических функций почвенного покрова – регуляция газового режима на планете, поскольку в почвах осуществляются процессы аккумуляции и разложения органических веществ, замыкаются природные круговороты газов и паров, происходит иммобилизация активных и вредных для жизни летучих химических соединений, загрязняющих атмосферу. Насколько способна почва выполнять

эту функцию в условиях надвигающегося экологического кризиса? Что может сделать человек, чтобы предотвратить этот кризис, спасти жизнь на Земле? Ведь изменения воздуха как наименее инертного жизненно-важного компонента быстрее всего отразятся на состоянии биосферы и человека. На эти вопросы невозможно дать ответ без изучения почвенного воздуха и закономерностей его динамики.

Поэтому если раньше в почвоведении исследовались в основном явления, имеющие сельскохозяйственное значение, как, например, баланс между водой и воздухом, снабжение растений и почвенных организмов кислородом, то в настоящее время на приоритетные позиции выдвигаются не менее важные экологические аспекты проблемы почвенного воздуха. При этом выясняется, что недостаточно оценить поведение газовой фазы на уровне почвы как физической системы, и необходимо переходить на более высокий уровень – экосистемный, поскольку процессы образования и связывания газов и паров, их биологического круговорота, иммобилизации и транспорта не могут быть замкнуты только в почве.

Несмотря на актуальность проблемы почвенного воздуха, исследования в этой области почвоведения немногочисленны, сильно разрозненны и весьма далеки до своего апогея. До сих пор распространено мнение, что описать поведение газовой фазы в почве намного проще, чем жидкой, и в большинстве руководств по почвоведению разделы, посвященные почвенному воздуху, выглядят гораздо скромнее по сравнению с изложением гидрофизических, теплофизических или механических свойств. Часто большинство сведений по физическим механизмам газообмена, транспорта газов и паров в почвах ограничиваются повторением классических представлений 30^х годов прошлого столетия без каких либо попыток их ревизии. То же касается методов исследования состава газовой фазы почв и эмиссии газообразных веществ, несмотря на существенный прогресс в этой области, связанный с развитием газовой хроматографии и ИФК-спектроскопии. Практически отсутствуют сведения о количественных закономерностях взаимодействия газообразных компонентов с двумя другими фазами почвенной физической системы – жидкой и твердой. В результате наиболее распространенная «биологическая» интерпретация особенностей

выделения (поглощения) газов почвами без учета таких закономерностей бывает ошибочной. Соответствующие модели, в которых не учитываются физико-химические механизмы межфазных взаимодействий, оказываются не в состоянии адекватно отражать поведение газообразных компонентов почвы в различных термодинамических условиях.

В подавляющем большинстве исследований оценка вклада почвы в парниковый эффект, загрязнение или очищение атмосферы проводится в буквальном и переносном смысле «поверхностно». Ведь при этом изучаются лишь потоки газообразных компонентов на границе раздела «почва-атмосфера», то есть эмиссия (поглощение) газов и паров поверхностью почвы. Вместе с тем процессы, ответственные за поглощение (выделение) газов происходят во всем объеме почвы. Это сложный комплекс биофизических и биохимических взаимодействий и явлений, включающий продуцирование и поглощение газообразных веществ сообществами живых организмов и их отдельными органами, размещенными в почвах, межфазные взаимодействия, реакции, транспорт газов и паров, их аккумуляцию в нижних слоях и взаимодействие с грунтовыми водами. Именно этот комплекс процессов определяет экологическую газовую функцию почв, и судить о нем лишь по эмиссии с поверхности означает пытаться по вершине айсберга определить его размеры. В результате реальный вклад почв в регуляцию состава и состояния атмосферы бывает существенно недооценен, а реакция эмиссии газов на изменение термодинамических условий – непредсказуемой.

Комплексных исследований, включающих изучение эмиссии и динамики газов внутри почвы, механизмов их распределения (транспорта), взаимодействий с жидкой и твердой фазами, биогенного генерирования (поглощения) в меняющихся термодинамических условиях (влажности, температуры, рН...) в почвоведении крайне мало. Практически отсутствует информация об этих процессах в холодные (зимние) периоды. Недостаточно изучены закономерности кратковременной (суточной) и сезонной динамики газообразных веществ, а также пространственного варьирования характеристик газовой фазы почв. В целом, можно заключить, что исследование почвенного воздуха значительно отстает как в теоретическом, так и в экспериментальном плане от аналогичных изысканий по отношению к двум другим физическим

фазам – почвенной влаге с растворенными веществами и твердофазным минеральным и органическим компонентам почвы. Вместе с тем актуальность количественного описания газовой фазы почв и ее динамики в связи с обозначенными выше экологическими проблемами современности определяет акселерацию научных исследований в этой области почвоведения, и предлагаемая монография, по-видимому, лишь предваряет грядущее множество публикаций на данную тему.

Первая попытка обобщения современных сведений по изучению поведения газообразных компонентов почв была предпринята нами 5 лет назад в виде одноименного издания «Газовая фаза почв», М.МГУ, 1999, 200с. Работа была задумана как учебное пособие к соответствующему спецкурсу на ф-те почвоведения МГУ и вышла небольшим тиражем. Наряду с традиционной агрофизической характеристикой почвенного воздуха, в ней были систематизированы и изложены новые сведения о глобальной экологической функции почв, преимущественно из зарубежных источников, приведены теоретические модели и гипотезы, касающиеся физических механизмов транспорта, межфазных взаимодействий газообразных веществ, их биогенного продуцирования и поглощения, внутрипочвенной динамики и эмиссии с поверхности.

Настоящая работа представляет собою расширенное переиздание упомянутой выше книги, пополнившееся новыми экспериментальными данными о поведении газообразных веществ в почвах различных экосистем, включая гидроморфные объекты и городские ландшафты. В нем появились новые разделы, касающиеся современных полевых и лабораторных методов исследования газовой фазы, кинетических моделей биогенных источников и стоков газообразных веществ, механизмов их профильного распределения, пульсационных режимов функционирования и продуцирования газов в биокосных системах. Включены новые данные о влиянии термодинамических факторов (влажности, температуры) на биогенное продуцирование газов и оригинальные разработки по моделированию такого воздействия. Более подробно с привлечением нового эмпирического материала изложены вопросы транспорта и межфазных взаимодействий газов и паров в почвах как пористых трехфазных физических системах. При этом показана роль этих физических и физико-химических

процессов в динамике продуцирования и эмиссии газообразных веществ почвами. Приведены разнообразные способы оценки эмиссионных потоков газообразных веществ с поверхности почвы, включая оригинальные микрометеорологические методы. Дано теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможных различий в величинах гросс-продуцирования (поглощения) газов во всем объеме почвы и эмиссии (поглощения) на поверхности. Включены полевые экспериментальные данные по сезонной внутрипочвенной динамике газов и их эмиссионным потокам, в том числе в холодный (зимний) период. Помимо этого исправлены опечатки и ошибки, которых, к сожалению, не было лишено первое издание. Автор надеется, что изложенный материал хотя бы отчасти восполнит недостаток информации по данной проблеме в отечественной науке и привлечет внимание специалистов к нерешенным вопросам количественного описания газовой фазы почв, способствуя дальнейшему развитию почвоведения как фундаментальной отрасли современного естествознания.

Хочется выразить искреннюю благодарность всем моим помощникам и учителям, сотрудникам кафедры физики и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ, НИиПИ Экологии Города, родным и близким, без которых эта работа просто не состоялась бы. Отдельную благодарность приношу моему другу, единомышленнику и учителю – сотруднику ф-та почвоведения МГУ и ИНМИ РАН М.В. Глаголеву за неизменную помощь в полевых и лабораторных экспериментах, компьютерной обработке материалов и численном моделировании, а также за критическую проверку расчетов и результатов исследования.

Январь 2005, Москва.



А.В. Смагин

Глава I

Основные понятия, принципы количественного описания физических систем.

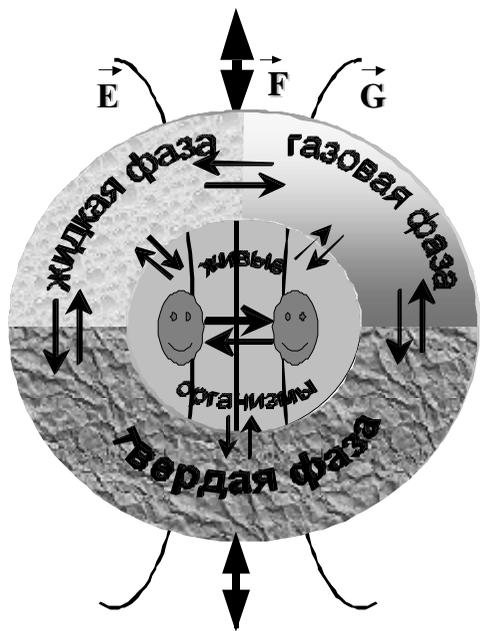
Газовая фаза – раздел физики почв, в котором рассматриваются состав, свойства и поведение газообразных компонентов почвенной физической системы во взаимодействии с другими ее компонентами и внешним окружением. Почва с позиций современной физики является открытой, поликомпонентной, полидисперсной, динамической биокосной системой, состоящей из трех фаз – твердой, жидкой и газообразной. Свойство системы быть открытой означает, что она находится в материально-энергетическом взаимодействии с внешним миром: другими системами, потоками веществ и энергии, физическими полями. Поликомпонентность и полидисперсность почвы характеризуют неоднородность ее физического состава, куда входят разнообразные минеральные, органические, органоминеральные элементарные почвенные частицы (ЭПЧ) и их ассоциаты (агрегаты), резко различающиеся по своим размерам, форме и свойствам. В отличие от большинства минералов и горных пород, почва является в той или иной мере рыхлой пористой средой, обладающей высокой дисперсностью и поверхностной энергией ЭПЧ. В связи с этим в физическом составе почвы помимо твердых частиц выделяются так называемые флюиды – водные растворы, газы и пары, занимающие поровое пространство и свободную поверхность твердых компонентов.

Взаимодействие всех трех фаз – твердой, жидкой и газообразной определяет в данный момент времени и в фиксированном пространстве ***физическое состояние почвы*** или совокупность ее физических свойств. Однако, даже самые инертные характеристики этих свойств, как-то гранулометрический состав или плотность твердой фазы, способны меняться, поскольку почва есть открытая динамическая система в потоках вещества и энергии. Следовательно, недостаточно оценить какое-либо одно состояние почвы, необходимо постичь законы ***динамики состояний***, чтобы научиться предсказывать поведение почвы как физической системы во времени. Это особенно важно учитывать

при анализе водной и воздушной фаз – самых динамичных компонентов физического состава почвы. В целом, задача изучения динамики физических свойств почвы наряду с исследованием их пространственной вариабельности, становится в настоящее время одной из наиболее актуальных в физике почв и смежных дисциплинах.

Однако и на этом этапе характеристику почвы как физической системы нельзя считать законченной. Следует помнить, что почва в отличие от грунта или материнской породы (минерального субстрата) есть **биокосное тело**, которое образуется и существует благодаря взаимодействию организмов и продуктов их жизнедеятельности с объектами неживой природы в виде твердой, жидкой и газовой фаз (рис.1). Поэтому физическое состояние почвы и процессы его изменения правильно рассматривать как результат такого взаимодействия, продукт биогенной организации. Подобный биогеофизический подход осуществим на уровне более сложной, чем почва целостной системы – биогеоценоза (экосистемы), способной с саморегулированию и самоорганизации благодаря целенаправленной активности живых организмов и комплексу обратных связей между организмами и почвой. Без учета всех этих сложных явлений невозможно достичь конечной цели нашей науки – научиться управлять физическими свойствами и плодородием по законам природной организации почв.

Физика – точная наука, в задачу которой входят выявление закономерностей функционирования природных объектов (систем) и их количественное описание. Несмотря на разнообразие и гетерогенность физических систем, все они подчиняются фундаментальным законам, лежащим в основе науки о природе. Универсальность этих законов позволяет осуществлять познание новых, иногда чрезвычайно сложных физических систем, какими, например, являются биологические или биокосные образования, руководствуясь заранее известной схемой. В данном разделе будут рассмотрены основные принципы количественного описания физических систем, достаточные для решения большинства традиционных задач физики почв, в частности ее газовой фазы. Начало такому описанию по сути уже было положено в предыдущем изложении выделением почвенной физической системы. Поскольку почва является не точечным трехмерным



- \rightleftarrows структурные взаимодействия
- \longleftrightarrow F – потоки веществ, энергии и информации.
- G, E – физические поля

Рис.1. Почва как динамическая биокосная система

динамическим образованием, для ее описания следует ввести переменные пространства (координаты) x, y, z и времени t . Физическое состояние системы при фиксированных значениях пространственных координат и времени однозначно определяют так называемые переменные состояния. В таблице 1 приведен список основных переменных состояния, необходимых и достаточных при количественном описании почвенной физической системы с использованием фундаментальных законов механики и термодинамики. Указанные величины являются переменными в зависимости от времени и пространства. Если какая-либо из величин сохраняет свое значение постоянным в течении длительного интервала времени, ее называют параметром

Табл. 1. Показатели состояния почвенной физической системы

Показатель	Обозначение	Экстенсивность	Интенсивность	Единицы
масса	m	+		кг
объем	V	+		м ³
поверхность	S	+		м ²
температура	T		+	К
давление	P		+	Па
термодинамический потенциал (энергия)	Ψ	+		Дж
энтропия	Э	+		Дж/К

состояния. Переменные или параметры состояния, зависящие от количества вещества именовются *экстенсивными*, а независящие – *интенсивными*. Очевидно, что при количественном описании объектов различной размерности необходимо оперировать интенсивными переменными, позволяющими проводить сравнительную оценку свойств объектов. Поэтому к универсальным интенсивным переменным (табл.1) добавляются *удельные (нормированные)* характеристики, являющиеся комбинацией двух и более экстенсивных величин. Простейшим примером такого показателя может служить влажность почвы – отношение двух экстенсивных величин: массы воды (m_l) и массы твердой фазы почвы (m_s): $W_{\%}=100m_l/m_s$. Аналогичным образом для сравнительных характеристик физических свойств почвы вводятся и другие нормированные интенсивные переменные состояния – плотность сложения и плотность твердой фазы почвы, порозность, удельная поверхность, удельная парциальная энергия Гиббса (термодинамический потенциал почвенной влаги) [Воронин, 86]. В дальнейшем они будут рассмотрены подробнее.

Таблица 1 содержит семь основных переменных состояния, и если бы почва была однородным физическим телом, их было бы достаточно для ее феноменологического описания. На самом деле в почве много компонентов, каждый из которых должен характеризоваться своим набором из указанных величин. Поскольку почва является трехфазной физической системой,

необходимо ввести соответствующие показатели состояния (m , V , S , A , T , P , Ψ , Θ) для каждой из фаз. Традиционно их обозначение осуществляется с помощью индексов s , l , g – начальных букв английских названий твердого, жидкого и газообразного состояний вещества. При сравнительном анализе используются удельные переменные состояния, нормированные как правило массой (m_s), объемом (V_s) твердой фазы или общим объемом почвы ($V_t = V_s + V_l + V_g$), как наиболее стабильными величинами. Например, выше была определена переменная влажности почвы ($W\% = 100m_l/m_s$). Аналогично получают параметры удельной поверхности ($S_n = S_s/m_s$), плотности твердой фазы ($\rho_s = m_s/V_s$), переменные плотности сложения сухой почвы ($\rho_b = m_s/V_t$), пористости аэрации ($\Pi_g = 100V_g/V_t$), общей пористости ($\Pi = 100((V_g + V_l)/V_t) = 100((V_t - V_s)/V_t) = 100(1 - V_s/V_t) = 100(1 - \rho_b/\rho_s)$).

При анализе физического состояния и поведения более дробных компонентов системы, возникает необходимость дальнейшего увеличения количества показателей состояния. Так появляются новые интенсивные величины – **плотности или концентрации** отдельных химических соединений и их смесей, являющиеся отношениями экстенсивных показателей – массы (объема) изучаемого компонента и массы (объема) вмещающей его фазы или почвы в целом. Например, содержание кислорода в почвенном воздухе оценивается переменной его концентрации – отношением массы газа в единичном объеме воздуха ($C_g = m_g/V_g$). Таким же путем вводятся переменные концентрации газа, растворенного в почвенной влаге ($C_l = m_l/V_l$) и сорбированного на поверхности твердой фазы ($C_s = m_s/V_s$). В последнем случае удобно использовать в качестве нормирующей величины не объем, а поверхность твердых частиц (S), на которой происходят процессы сорбции вещества. Для этого переменную концентрации необходимо разделить на параметры плотности твердой фазы (ρ_s) и удельной

$$\text{поверхности } (S_n): = \frac{C_s}{S_n} = \frac{m_g}{V_s} \cdot \frac{V_s}{m_s} \cdot \frac{m_s}{S} = \frac{m_g}{S}$$

Наконец, иногда требуется перейти от величин массовых концентраций (нормированных массой твердой фазы) к объемным (в единице объема твердой фазы или почвы в целом). С этой целью используют умножение на показатели плотности твердой фазы (ρ_s) или плотности почвы (ρ_b). Например, переход от массовой

влажности ($W_{\%}$) к объемной ($\theta_{\%}=100m_t/V_t$) осуществляется умножением на плотность почвы ($W \cdot \rho_b = 100 \frac{m_1}{m_s} \cdot \frac{m_s}{V_t} = 100 \frac{m_1}{V_t}$).

Заканчивая краткую характеристику удельных (нормированных) интенсивных переменных, рассмотрим еще один важный показатель – **запасы вещества**. Часто существует необходимость оценить суммарное количество вещества в слое почвы и его динамику (убыль или прибыль) без детального исследования закономерностей пространственного распределения и взаимодействия этого вещества с другими компонентами почвы. Такая задача возникает, например, при балансовых расчетах поступления газообразных веществ и растворов в почву, их выноса и биологического потребления с определенной территории (площади). Для расчета массы вещества, сосредоточенного на участке площадью (S) в слое почвы (h) со средней концентрацией (C_v) в объеме ($V=Sh$) применима следующая формула: $ZB=C_v \cdot h$, где ZB – искомая масса (запасы вещества). Если вместо объемной концентрации (C_v) используется массовая (C_m), формула приобретает вид: $ZB=C_m \rho_b h$.

Рассмотрим пример. Определить запасы углекислого газа в слое $h=10$ см со средней концентрацией в почвенном воздухе $C_g=1$ г/м³ при пористости аэрации $\Pi_g=0,4$ м³/м³ (40%). Поскольку известны концентрация газа в объеме почвенного воздуха и пористость аэрации – отношение объема газовой фазы к общему объему почвы, можно найти концентрацию CO_2 в общем объеме почвы.

$$\text{Она составит } C_t = C_g \Pi_g = \frac{m_g}{V_g} \cdot \frac{V_g}{V_t} = \frac{m_g}{V_t} = 1,0 \frac{\text{г}}{\text{м}^3} \cdot 0,4 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3} = 0,4 \frac{\text{г}}{\text{м}^3}.$$

Тогда запасы CO_2 в 10 см слое почвы будут равны $0,4$ г/м³ · $0,1$ м = $0,04$ г/м² = 40 мг/м².

На самом деле, при точных расчетах общего содержания (запаса) CO_2 следует учитывать не только концентрацию газа в воздушной фазе (C_g), но и адсорбированный (C_s) и растворенный (C_l) газ. Это потребует достаточно сложных экспериментов для прямой оценки всех указанных величин. Однако, возможен и другой путь, если воспользоваться известными зависимостями между переменными состояния и получить искомые величины не экспериментальным, а расчетным способом.

До сих пор речь шла об отдельных показателях, числовые значения которых определяют состояние физической системы. Однако, эти показатели – переменные и параметры состояния существуют не обособленно, а *связаны определенным образом*, согласно закономерностям внутренней организации данной системы и фундаментальным физическим положениям. Связи между показателями состояния могут быть представлены в виде математических уравнений, неравенств, функций и функционалов, корреляций, графиков и иными способами, позволяющими адекватно воспроизвести структуру излагаемого объекта. Наиболее общие (универсальные) связи, объединяющие все реальные физические объекты или их большие множества, составляют теоретическую базу науки о природе – ее фундаментальные законы и принципы. К ним относятся законы ньютоновской механики, принцип относительности Галилея, закон сохранения вещества и энергии, закон сохранения импульса, принцип повышения энтропии необратимых процессов и ряд других положений теоретической физики. Примером менее универсального закона является уравнение идеального газа, которое при некоторых допущениях применимо ко многим физическим системам, содержащим газообразные вещества, и объединяет таким образом класс объектов. Наконец, существуют индивидуальные (структурные) зависимости, характеризующие какой-либо единственный физический объект. Так, из курса физики почв известна основная гидрофизическая характеристика (ОГХ) – зависимость между термодинамическим потенциалом (удельной энергией Гиббса) жидкой фазы и ее содержанием в почве (влажностью). Такая характеристика служит своего рода физическим паспортом почвы, поскольку она отражает специфику внутренних связей, присущих только данному образцу. При количественном описании физической системы ее конкретные (индивидуальные) зависимости, получаемые экспериментальным путем, согласуются с общими положениями теоретической физики в виде математической модели, значимость которой определяется адекватностью отображения структуры реального объекта и его поведения. Тем самым новая информация о физическом объекте сопоставляется со всем тем объемом знаний, который был накоплен предшествующими поколениями ученых-

естествоиспытателей и зафиксирован в виде законов и постулатов физики.

Чаще всего формализация связей между показателями состояния физической системы осуществляется посредством математических функций. При этом часть переменных состояния, объединенных математическим уравнением, будет зависеть не только от пространственных координат и времени, но и друг от друга, то есть являться функциями от множества аргументов. Так, в уравнении состояния идеального газа ($PV = \mu kT$, μ – количество молей) такими функциями будут давление, объем и температура газа. Например, для одного моля газа ($\mu=1$) давление можно рассматривать как функцию от переменных температуры и объема $P=f(T,V)$, объем – как функцию от давления и температуры $V=f(P,T)$ и так далее. Фиксируя одну из переменных состояния, можно получить в явной аналитической форме функциональную зависимость двух оставшихся переменных друг от друга. С практической точки зрения, знание функциональных зависимостей между переменными состояния (*уравнений состояния*) избавляет исследователя от необходимости экспериментальным путем оценивать все показатели состояния физической системы, поскольку часть из них может быть определена простым расчетом.

Нередко, при количественном описании физических систем приходится сталкиваться не с абсолютными значениями переменных состояний, а с их изменениями (приращениями) в ходе процессов, определяющих динамику системы. В таких случаях для описания состояний системы используются дифференциальные уравнения, решением которых являются не числа, а функции – зависимости переменных состояния друг от друга и от пространственно-временных координат. Если изменения функции определяются только начальным и конечным состояниями и не зависят от того, каким путем система перешла в данное состояние, такую величину называют *функцией состояния*. В уравнении состояния идеального газа, такими функциями являются температура, объем и давление.

При термодинамическом (феноменологическом) описании физических систем этим и более сложным функциям состояния – термодинамическим потенциалам уделяется особое внимание, поскольку их знание позволяет оценить данное состояние системы и предсказать возможность протекания того или иного процесса,

переводящего ее в другое состояние, без исследования физических механизмов самих процессов. Независимость изменения функций состояния от пути перехода позволяет исследователю выбрать оптимальные условия эксперимента, фиксируя одни переменные состояния и варьируя другие, при определении физических свойств изучаемого объекта. При этом в качестве специальной функции (термодинамического потенциала), которая, согласно общему уравнению термодинамики, определяет физическую возможность существования того или иного состояния системы и наиболее вероятные направления его изменения, выбирается одна из нижеперечисленных характеристик:

а) *внутренняя энергия* ($U=f(\Delta, V, m)$), б) *энтальпия* ($H=f(\Delta, P, m)$), в) *свободная энергия Гельмгольца* ($F=f(T, V, m)$), г) *свободная энергия Гиббса* ($G=f(T, P, m)$).

Любая из этих функций по физическому смыслу и размерности является энергией, а их изменение ($d\psi$) – работой, которую надо затратить, чтобы перевести систему в данное физическое состояние. В таблице 1 эти функции объединены под общим названием «термодинамический потенциал» (ψ). Выбор конкретной характеристики осуществляется с учетом задачи исследования и условий эксперимента. Для почвенной физической системы в качестве термодинамического потенциала, как правило, используется свободная энергия Гиббса – функция от переменных состояния T, P, m [Спозито, 84].

Сколько же всего надо переменных и функций состояния, чтобы корректно описать физическую систему? Очевидно, что если известно n переменных состояния между которыми установлены функциональные связи в виде ℓ уравнений, число независимых переменных, которые надо оценить в процессе эксперимента и которые можно варьировать, не вызывая тем самым изменения других показателей, будет равно разности $n-\ell$. В общем случае справедливо правило фаз Гиббса, согласно которому число независимых переменных состояния, или так называемое число степеней свободы системы, определяется следующей формулой: $n=k+2-m$, где k , m – соответственно, количество компонентов и фаз в системе. Если компоненты претерпевают химические превращения (реакции), число s уменьшается на количество известных уравнений, описывающих эти реакции [Спозито, 84]. Поскольку почва является поликомпонентной физической

системой, причем некоторые из ее компонентов способны в природном диапазоне варьирования термодинамических условий образовывать все три фазы – жидкую, газообразную и твердую, количественное описание такой системы требует знания большого числа переменных и параметров состояния. Однако, благодаря универсальности физических законов организации природных систем, а также возможности группирования переменных, параметризации медленно меняющихся величин и другим способам элиминирования набора показателей состояния почвенной физической системы, задача ее количественного описания становится вполне решаемой.

Итак, мы выделили почвенную физическую систему, а также ряд физических показателей ее физического состояния, зависящих от времени и пространства и связанных друг с другом согласно фундаментальным законам природы и закономерностям внутренней (структурной) организации системы. Обратимся к анализу *динамики состояний* физических систем и принципам ее количественной оценки. В любой реальной физической системе и ее окружении протекают процессы изменения вещества и энергии, приводящие к последовательной смене ее состояний. Вместе с тем, согласно фундаментальным положениям термодинамики, каждая система, будучи предоставлена самой себе, стремится к реализации наиболее вероятного в данных термодинамических условиях, единственного состояния, характеризующегося минимумом внутренней энергии и максимумом энтропии, равенством всех интенсивных показателей состояния внутри системы (между ее компонентами) и отсутствием каких-либо взаимодействий с внешней средой. Такое состояние носит название *термодинамического (статического) равновесия*. Оно определяет направление динамики любой изолированной (закрытой) системы. Иными словами, если систему изолировать от внешней среды, все ее компоненты через определенное время, называемое временем релаксации, придут в состояние термодинамического равновесия. Прекратится теплообмен между отдельными частями системы – наступит термическое равновесие, характеризующееся равенством абсолютных температур компонентов. Осуществится механическое равновесие – все силы будут скомпенсированы и соответствующие им давления равны между собой. Для гетерогенных систем в состоянии

термодинамического равновесия устанавливается равновесие фаз – прекращаются переходы из одной фазы в другую и их удельные термодинамические потенциалы становятся равными. Аналогичным образом возникает химическое равновесие, характеризующееся отсутствием превращений вещества и равенством удельных термодинамических (химических) потенциалов [Спозито, 84]. Отметим, что отсутствие изменений на макроуровне в состоянии термодинамического равновесия не означает полного прекращения всех процессов обмена веществом и энергией между компонентами системы и с внешней средой. Движение атомов и молекул, а также другие микропроцессы сохраняются и лишь компенсируют в среднем друг друга.

В открытых системах, находящихся в потоках вещества и энергии возникает особый тип равновесия, называемый *стационарным состоянием (динамическим равновесием)*. Оно поддерживается непрерывным притоком вещества и энергии извне и их оттоком за пределы системы. Согласно теореме Пригожина, термодинамическим критерием стационарности является минимум производства энтропии (беспорядка) в системе, что возможно лишь благодаря внешнему постоянно действующему источнику энергии. Простейшим примером такого состояния является определенное положение уровня воды в открытом резервуаре, которое поддерживается двумя процессами: притоком и оттоком жидкости. В отсутствие этих процессов и при полной изоляции резервуара, вода в нем примет положение термодинамического (статического) равновесия. При этом давление воды будет скомпенсировано давлением со стороны стенок резервуара, термодинамические потенциалы пара над поверхностью воды и самой жидкости будут в закрытой системе равными, а следовательно, прекратится и процесс испарения.

Стационарное состояние (равновесие) может быть устойчивым, нейтральным и неустойчивым подобно положению шарика во впадине, на горизонтальной плоскости и на возвышенности. В случае устойчивости малые отклонения от положения равновесия со временем затухают, и система возвращается в стационарное состояние (релаксирует). Для неустойчивого состояния небольшие флуктуации развиваются во времени, уводя систему из положения равновесия. Простые (линейные) системы, в которых потоки и скорости трансформации интенсивных свойств прямо

пропорциональны самим свойствам (см. дальше), характеризуются одним единственным положением равновесия, поэтому потеря устойчивости для них тождественна разрушению. Для более сложных нелинейных систем характерно наличие нескольких стационарных состояний и потенциальных переходов между ними (бифуркаций), а также возможность стабилизации за пределами равновесия (самоорганизация) в виде сложных динамических режимов и структур (автоколебаний, хаоса, катастроф, диссипативных структур...). Такие системы являются предметом рассмотрения специальной науки – *синергетики*, опирающейся на нелинейные кинетические модели функционирования и организации сложных динамических систем. В почвоведении подобные количественные подходы только начинаются, и в основном господствует квазиравновесное описание или изучение систем в первом (линейном) приближении в окрестности равновесия. Это существенно упрощает количественное описание ценою отказа от возможности анализа сложных закономерностей функционирования динамических систем за пределами равновесия, в частности феномена самоорганизации.

В целом, во всех биологических и биокосных системах, являющихся открытыми термодинамическими образованиями и подчиняющихся законам неравновесной термодинамики, сценарий общего развития задается стационарным состоянием (динамическим равновесием) и более сложными кинетическими состояниями (аттракторами), рассмотрение которых выходит за пределы данной работы [Смагин,99]. Однако, отдельные состояния и процессы при характеристике взаимодействия компонентов и фаз почвенной физической системы, могут быть описаны с помощью категорий равновесной термодинамики, в частности – понятия статического (термодинамического) равновесия и его отдельных составляющих (термического, механического, фазового, гетерогенного, химического (компонентного) равновесий). В общем случае понятие равновесия (динамического или статического) позволяет выбрать из бесчисленного множества физических состояний, присущих данной системе, одно или несколько характерных состояний, определяющих наиболее вероятное направление и закономерный итог динамики системы, а также дающих возможность сравнивать и классифицировать

системы по постоянным, неизменным во времени характеристикам – параметрам равновесия.

Определив, таким образом, направление и наиболее вероятный результат развития физической системы в данных термодинамических условиях, перейдем к количественным характеристикам динамики состояний. Для этого необходимо оценить величину изменения (Δ) какого-либо показателя состояния системы (C) или совокупности показателей в пределах заданного отрезка времени (Δt) и пространственного интервала ($\Delta x, \Delta y, \Delta z$). Рассматривая небольшие пространственные и временные отрезки (существенно меньше характерного времени процесса и характерного масштаба системы), составим отношения $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ и $\frac{\Delta C}{\Delta x} + \frac{\Delta C}{\Delta y} + \frac{\Delta C}{\Delta z}$, отражающие интенсивности изменения

показателя состояния C во времени и пространстве. Переходя к предельным величинам при $\Delta t, \Delta x, \Delta y, \Delta z \rightarrow 0$, получим две интенсивные количественные характеристики пространственно-временной динамики –

скорость процесса:
$$U = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{и}$$

градиент физической величины (свойства):

$$\text{grad}C = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta C}{\Delta x} + \frac{\Delta C}{\Delta y} + \frac{\Delta C}{\Delta z} .$$

Поскольку в почвенной физической системе преимущественно развиты вертикальные градиенты вещества и энергии, отражающие пространственную неоднородность ее физических свойств в вертикальном направлении, в большинстве ординарных случаев можно ограничиться лишь одним компонентом градиентного оператора ($\text{grad}=d/dx$) и не рассматривать изменения в горизонтальных направлениях ($\Delta y, \Delta z$), избегая тем самым существенного усложнения количественной оценки системы.

Изменения в пространстве и во времени связаны друг с другом определенными физическими законами, подобно тому, как связаны сами показатели состояния – переменные и параметры физической системы. Любое изменение интенсивного показателя в пространстве рождает процесс *переноса вещества и энергии*. Этот процесс происходит до тех пор, пока не исчезнет породившая его

причина (движущая сила), характеризуемая градиентом данного интенсивного показателя (свойства). Так, при соприкосновении двух тел с разной температурой возникает градиент температур, порождающий перенос тепла от тела горячего к холодному. Аналогичным образом градиенты концентрации, давления, удельного термодинамического потенциала, элементарного заряда приводят к возникновению массопереноса и электрического тока. Интенсивной количественной характеристикой процессов переноса является **поток** (q), определяемый (интегрально) как количество вещества и (или) энергии (Q), прошедшее через поперечное сечение площадью (S) за единицу времени (t): $q=Q/(St)$. В линейной неравновесной термодинамике принято, что поток прямопропорционален породившему его градиенту интенсивной величины ($gradC$) с коэффициентом пропорциональности L , характеризующим проводимость среды по отношению к движущейся субстанции ($q=-LgradC$). Эта зависимость носит название **уравнения переноса**. Знак минус означает, что направление потока не совпадает с направлением градиента, и перенос субстанции (увеличение Q) осуществляется в сторону убывания интенсивной величины (по градиенту C). По аналогии с потоком скорость процесса (U) при квазиравновесном описании также принимается линейно связанной с интенсивным свойством, изменяющимся благодаря данному процессу: ($U=dC/dt= \pm kC$). Коэффициент пропорциональности k носит название кинетической константы – величины обратной характерному времени процесса ($k=1/\tau$)

Помимо основных процессов переноса, градиент того или иного интенсивного показателя может приводить к возникновению дополнительных (сопряженных) потоков. Так, в многокомпонентной системе градиент температуры вызовет не только поток тепла, но и перемещение вещества (эффект термодиффузии). Линейная термодинамика неравновесных процессов устанавливает связь между кинетическими коэффициентами L сопряженных процессов в виде соотношения взаимности Онзагера, согласно которому в отсутствие вращения системы величины L для основного и сопряженного процессов, порождаемых k -градиентом, будут равны: $L_{nk}=L_{mk}$. Если в системе существует множество (n) потоков, для количественной оценки ее динамики необходимо рассмотреть n уравнений переноса,

связывающих обобщенные потоки и их движущие силы – градиенты интенсивных величин : $q_n = \sum_k L_{nk} \text{grad} C_k$, где индекс k

отмечает количество обобщенных движущихся сил, порождающих n основных и сопряженных потоков.

Потоки (q_n) могут быть стационарными (установившимися), то есть не меняться во времени ($q=\text{const}, dq/dt=0$), и тогда решение уравнений переноса осуществляется простым интегрированием с учетом начальных и граничных условий. Однако, чаще всего приходится сталкиваться с изменениями потоков и использовать при этом не аналитические, а численные методы решения уравнений переноса с небольшими пространственными и временными шагами (лагами) Δt , Δx ... К проблеме нестационарности потоков добавляется еще одно препятствие при анализе динамики системы. Помимо потоков динамику открытой системы определяют внутренние (локальные) процессы ее изменения. Это положение хорошо иллюстрируется простой гидродинамической моделью – резервуаром с постоянным сечением (S) и высотой Δz , в котором происходит поступление и удаление жидкости в виде потоков на верхней и нижней границе, а также осуществляется выделение или поглощение жидкости благодаря гипотетической химической реакции внутри сосуда. Очевидно, общее изменение количества (массы) жидкости за время Δt в такой системе будет определяться разностью входящего и выходящего потоков, а также интенсивностью (U) поглощения (выделения) жидкости при локальном процессе:

$$\Delta m = S \Delta q \Delta t \pm U \Delta t S \Delta z.$$

Например, если поток втекающей жидкости равен $10 \text{ г/см}^2 \text{ час}$, а вытекающей – $5 \text{ г/см}^2 \text{ час}$ и известно, что происходит поглощение жидкости внутри сосуда со скоростью $0,3 \text{ г/см}^3 \text{ час}$, можно подсчитать на сколько изменится количество жидкости в резервуаре с площадью сечения $S=10 \text{ см}^2$ и высотой $\Delta z=10 \text{ см}$ за время $\Delta t=1 \text{ час}$: $\Delta m = 10 \text{ см} (10 \text{ г/см}^2 \text{ час} - 5 \text{ г/см}^2 \text{ час}) 1 \text{ час} - 0,3 \text{ г/см}^3 \text{ час} \cdot 1 \text{ час} \cdot 10 \text{ см}^2 \cdot 10 \text{ см} = 50 \text{ г} - 30 \text{ г} = 20 \text{ г}$. Если известно начальное условие – сосуд был пустой ($m_0=0$ при $t=0$), то за час в нем окажется 20 г воды.

Масса жидкости является экстенсивной величиной, поэтому для того, чтобы сравнить динамику двух сосудов с разными объемами

($S\Delta z$), необходимо перейти к интенсивным характеристикам – концентрациям жидкости в объеме: $C=m/(S\Delta z)$. Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{S\Delta z\Delta t} = \frac{\Delta q}{\Delta z} \pm U$$

или:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial z} \pm U \quad (1.1)$$

в предельном случае при $\Delta t \rightarrow 0$ и $\Delta z \rightarrow 0$.

Эта зависимость является универсальной, поскольку отражает закон сохранения вещества и энергии в системе, и носит название **уравнения неразрывности**. Комбинация уравнений неразрывности и уравнений переноса позволяет осуществить общую феноменологическую оценку динамики состояний физической системы в пространстве и времени с учетом начальных и конечных условий. Так, в случае диффузионной динамики какого-либо компонента газовой фазы с концентрацией C , уравнение переноса имеет вид $q = D \frac{dC}{dz}$, где $\frac{dC}{dz}$ – градиент концентрации, D – коэффициент диффузии. Подставляя это выражение в уравнение неразрывности, получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial z} \pm U = D \frac{d^2 C}{dz^2} \pm U$$

Решение данного уравнения, осуществляемое в зависимости от граничащих и начальных условий, а также вида функций U численными или аналитическими методами, дает значения переменной C как функции от пространственно-временных координат. Тем самым задачу количественной оценки динамики газа можно считать решенной.

В заключении раздела напомним основные принципы количественного описания физической системы :

1. Выделение физической системы, ее границ, пространственно-временных масштабов и соотношения с внешней средой;
2. Определение числа компонентов и фаз в системе; введение основных переменных и параметров физического состояния;

3. Установление связей между показателями состояния на основе известных законов и закономерностей физики и необходимых экспериментов; определение равновесных состояний, взаимодействия компонентов и фаз, релаксаций к равновесиям;

4. Изучение внешних и внутренних причин динамики состояний системы. Расчет скоростей процессов, градиентов, феноменологических коэффициентов переноса, обобщенных потоков.

5. Составление уравнений неразрывности и переноса, определение начальных и граничных условий.

6. Аналитическое исследование модели, определение характерных состояний, устойчивости и потенциальных динамических режимов.

7. Аналитическое или численное решение общей модели динамики физической системы. Верификация, проверка работоспособности модели, ее чувствительности к изменению параметров, поливариантные расчеты.

8. Прогноз, реконструкция динамики, расчет оптимальных режимов и параметров с целью управления системой.

Глава II

Качественный и количественный состав почвенного воздуха, экологическая газовая функция почв

§ 1 Макро- и микро-компоненты газовой фазы

Почвенный воздух представляет собой смесь газообразных компонентов, находящихся во взаимодействии друг с другом, а также с жидкой и твердой фазами почвы как физической системы. Газообразное (разреженное) состояние вещества характеризуется слабыми молекулярными силами притяжения частиц, которые движутся свободно, заполняя все предоставленное им пространство. В отличие от твердых тел и жидкостей, объем газообразных веществ существенно зависит от давления и температуры. Среди газообразных соединений принято выделять собственно *газы* – вещества, которые в природных (обычных) термодинамических условиях существуют только в однофазном состоянии и *пары*, способные одновременно находиться в газообразном и жидком, а иногда и твердом состояниях. Различия между газами и парами необходимо учитывать при анализе взаимодействия компонентов почвенного воздуха с жидкой и твердой фазами почвенной физической системы.

В почве присутствуют все перечисленные категории газообразных соединений – собственно газы (N_2 , O_2 , H_2 ,...), пары жидкостей (H_2O , NH_4 ,...) и твердых веществ (Hg , J ,...). В целом, состав почвенного воздуха чрезвычайно разнообразен и динамичен. Он определяется внутренними биофизическими и биохимическими процессами, присущими почве как биокосной системе, а также газообменом с окружающей средой. По отношению к последней, почва способна выступать в качестве *источника (генератора) и поглотителя (стока)* газообразных веществ, выполняя тем самым важнейшую экологическую газовую функцию на планете [Добровольский Никитин, 90, Дыхание почвы, 93, Заварзин, 98, 2000, Кудеяров, 2000, 2003, Смагин 99, 2000].

Историческое начало систематизированного изучения проблемы почвенного воздуха было положено в конце прошлого - начале настоящего столетия классическими работами Ж. Буссенго, А. Роммеля, Х. Люндегорда, И. Фодора, Е. Букингема, А. Митчерлиха, Э. Рассела, В. Кина, П.А. Костычева, П.С. Коссовича, П.Ф.

Баракова, А.Ф. Лебедева и многих других исследователей. Этими работами были выявлены основные компоненты газовой фазы почв, их связь с жизнедеятельностью растений и почвенных организмов, определены наиболее существенные механизмы газообмена с атмосферой. Развитие классических идей в 50-70-х годах связано с исследованиями региональных и глобальных закономерностей состава и поведения основных компонентов почвенного воздуха, их роли в биохимических циклах воды, углерода, азота, серы и других веществ. В рамках этих исследований детально изучались процессы дыхания почвы, распределения некоторых газов по профилю, совершенствовались методы отбора проб и анализа почвенного воздуха. Наибольшую известность получили работы Б.Н. Макарова, Н.П. Поясова, П.В. Вершинина, В.Б. Мацкевич, И.Б. Ревута, В.Н. Мины, А.А. Роде, А.Ф. Вадюниной, Х. Пенмена, М. Рассела, С.А. Тейлора, Де Фриза, Ф. Миллингтона.

В настоящее время к приоритетным направлениям в области физики газовой фазы почв следует отнести математическое моделирование пространственно-временной динамики компонентов почвенного воздуха, анализ сопряженных потоков воды, тепла и газообразных веществ в почве, исследование кинетики межфазных взаимодействий, мониторинг экологических функций почвы как генератора и поглотителя газов и паров, разработку методик и изучение газообразных веществ, находящихся в малых количествах (воздушных примесей) и ряд других проблем, успешно решаемых отечественными и зарубежными специалистами. Однако, несмотря на серьезные достижения в данной области физики почв, многие вопросы и проблемы остаются малоизученными и ждут своих исследователей. Это замечание, в частности, касается качественного и количественного состава газовой фазы почв, анализу которого посвящен данный раздел.

Состав почвенного воздуха может быть условно разделен на две группы компонентов – **основные вещества (макрокомпоненты) и примеси (мезо- и микрокомпоненты)**, содержание которых в естественных условиях не превышает порядок 10^{-2} % от общего объема воздуха или 100ppm (ppm – одна миллионная часть объема). Основными компонентами газовой фазы являются азот, кислород, аргон, углекислый газ и пары воды. Для

Табл. 2 Состав воздуха атмосферы [Смит, 85]

газ (пар)	N ₂	O ₂	H ₂ O	Ar	CO ₂	Ne	Kr	He	CH ₄
C _г , г/м ³	9·10 ²	3·10 ²	2·10 ¹	1·10 ¹	5·10 ⁻¹	1·10 ⁻²	3·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴	6-8 ·10 ⁻⁴
газ (пар)	N ₂ O	CO	Xe	H ₂	O ₃	NH ₄	NO ₂	NO	H ₂ S
C _г , г/м ³	9·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	2-6 ·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	0,3-3 ·10 ⁻⁶	0,3 ·10 ⁻⁶

Табл.3 Концентрация некоторых газообразных веществ в относительно чистом и загрязненном воздухе [Смит, 85].

Газ (пар)	Концентрация, (C _г , г/м ³)	
	Чистый воздух	Загрязненный воздух
CO ₂	5,8·10 ⁻¹	7,2·10 ⁻¹
CO	1,2·10 ⁻⁴	4,6-8,0·10 ⁻²
CH ₄	9,2·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻³
NO ₂	1,9·10 ⁻⁶	3,8·10 ⁻⁴
O ₃	3,9·10 ⁻⁵	9,8·10 ⁻⁴
SO ₂	5,0·10 ⁻⁷	5,3·10 ⁻⁴
NH ₄	7,0·10 ⁻⁶	4,4·10 ⁻⁵

переувлажненных почв, в которых развиваются процессы анаэробнозиса, состав воздуха может пополняться редуцирующими газами (H₂S, H₂, CO, CH₄ ...) в количествах, соизмеримых с содержанием основных компонентов. При нормальной аэрации средний состав газовой фазы почв в основном определяется соотношением интенсивностей газообмена с атмосферой и внутрипочвенных процессов поглощения кислорода и выделения CO₂, а также равновесием с жидкой и твердой фазами почвы.

Сухой атмосферный воздух содержит при обычных условиях 78,08% азота, 20,95% кислорода, 0,93% аргона и 0,035% углекислого газа и характеризуется относительным постоянством *макросостава*. Наименьшей стабильностью обладает доля атмосферного CO₂, неуклонно возрастающая из-за антропогенной активности – сжигания органического топлива, уничтожения лесов и болот, деградации земель, осушения акваторий и других видов нагрузки на природные экосистемы. Еще более динамичен

микросостав атмосферы, куда входят всевозможные неорганические и органические газообразные соединения – продукты естественного функционирования экосистем и загрязняющие вещества антропогенного происхождения. Таблицы 2 и 3 иллюстрируют приблизительные соотношения основных компонентов атмосферы и примесей в условиях нормального и загрязненного воздуха. Содержание веществ характеризуется показателем концентрации ($\text{г}/\text{м}^3$), что корректнее, чем использование традиционных объемных характеристик (% или ppm) поскольку газ является сжимаемой средой.

К наиболее исследованным микрокомпонентам природной газовой фазы из неорганических веществ относят окись углерода (CO), соединения серы (SO_2 и H_2S) и азота (N_2O , NO , NO_2 , NH_4), благородные газы, озон, водород, пары ртути, из органических – углеводороды, альдегиды и кетоны, фенолы и их соединения, пероксиацетилнитрат (полифенол), терпены, меркаптаны, карбоновые кислоты, фтор(хлор)углероды (фреоны), серосодержащие соединения (сернистый карбонил, сероуглерод, диметилсульфид, фтористая сера), N-нитрозосоединения и др. Большинство из них способно быть опасными загрязнителями окружающей среды. Диоксид углерода (CO_2), метан (CH_4), закись азота (N_2O) и фторкарбоны (синтетические фтор(цезий)углеродные соединения) ответственны за изменение климата планеты в результате «парникового эффекта» (рис.2). По разным оценкам [Bridges, Batjes, 96, Renault et al, 97, Возможности современных...2000] суммарный вклад газообразных веществ в парниковый эффект распределяется следующим образом: 55–63% CO_2 , 15–18% CH_4 , 4–6% N_2O , 0–6% H_2O , 9–24% синтетические хлорфторкарбоновые соединения. Физический механизм этого явления заключается в том что вышеперечисленные газообразные вещества создают в атмосфере своеобразный экран, селективно пропускающий коротковолновую солнечную радиацию, которая нагревает поверхность Земли, но препятствующий выходу в космос тепловой энергии планеты в виде длинноволнового (инфракрасного) излучения. К тому же многие газообразные вещества благодаря фотохимическим реакциям в верхних слоях атмосферы способствуют разрушению озонового экрана, защищающего планету от избыточного ультрафиолетового излучения. Накопление тепла в приземном слое за счет действия

вышеперечисленных факторов и сжигания ископаемого топлива усиливает испарение, и соответственно, парниковый эффект, поскольку избыточная облачность препятствует остыванию планеты в темное время суток. Кроме испарения, глобальное потепление и аридизация способствуют удалению сорбированных и растворенных парниковых газов из почвы и водных резервуаров планеты. Увеличение периода биологической активности и интенсивности деструкции почвенного органического вещества как следствие потепление климата планеты приводит к дополнительному выбросу CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2O в атмосферу.

Такое самоусиление парникового эффекта чревато катастрофическими последствиями для климата и жизни на Земле. В атмосфере наблюдается прогрессирующий рост концентраций парниковых газов, особенно в последние десятилетия (Табл.4), что вызвано в первую очередь антропогенными факторами, прямо или косвенно влияющими на баланс газообразных веществ воздушной среды и природные механизмы его регулирования. По самым неутешительным прогнозам, критический уровень концентрации CO_2 в атмосфере ($620 \text{ ppm} \pm 10\%$) может быть достигнут уже в середине текущего столетия (Рис.2). Это приведет к повышению глобальной средней температуры на $4\text{--}5^\circ\text{C}$, следствием чего станут два главных климатических события: а) частичное разрушение Западно-Атлантического ледникового покрова, сопровождаемое повышением уровня моря на $5\text{--}7$ м; б) исчезновение постоянного океанического ледникового покрова в Арктике и значительное смещение земных климатических поясов [Углекисл. газ в атмосфере, 87]. Избежать катастрофы человечество сможет только при условии жесткого нормирования антропогенной эмиссии газов и тепла в атмосферу с учетом природного баланса между основными источниками и стоками газообразных веществ на планете.

Важнейшим регулятором состояния атмосферы наряду с растительностью и мировым океаном служит почва. Обратимся к анализу основных компонентов газовой фазы почвы в контексте изложенных выше глобальных экологических проблем. **Макросостав** почвенного воздуха по сравнению с атмосферным отличается гораздо большей динамичностью, которая в первую

1. Относительный вклад газов в парниковый эффект:

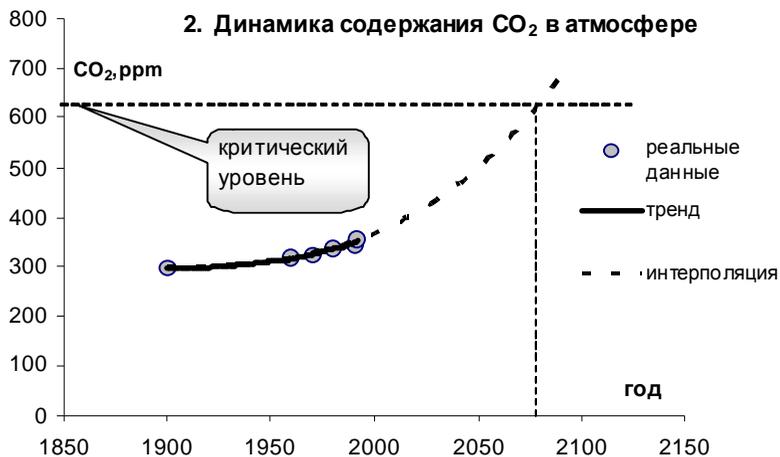
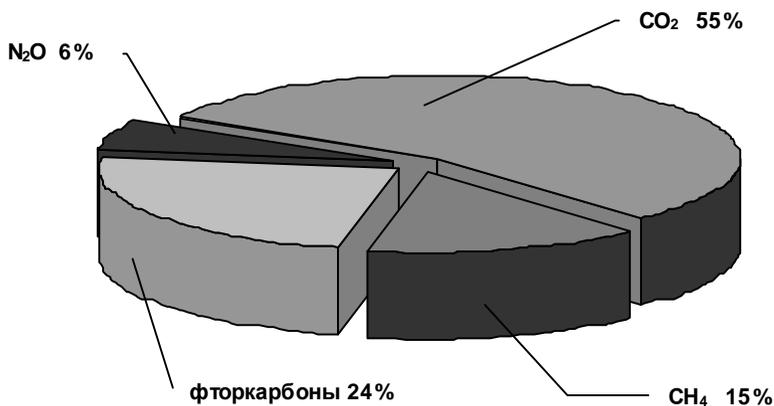


Рис.2 Вклад парниковых газов в глобальное потепление климата и тенденция вековой динамики состава атмосферы (по [Углекисл. газ в атмосфере,87, Bridges,Batjes,96,Смагин,99])

Табл.4 Рост концентрации парниковых газов в атмосфере
(по Bridges, Batjes, 96, Renault et al., 97)

Год	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppm)	N ₂ O (ppm)
1765	279,0	0,790	0,285
1900	295,7	0,974	0,292
1960	316,2	1,272	0,296
1970	324,8	1,421	0,298
1980	337,3	1,569	0,303
1990	343,9	1,717	0,310
1992	355,0	1,714	0,319

очередь касается соотношения между кислородом и углекислым газом. Варьирование содержания азота и аргона сравнительно невелико (77–82 % для суммы этих газов), в то время как количества O₂ и CO₂ могут меняться в очень широких пределах (20,9–0,05% O₂ и 0,03–20% CO₂). Некоторое увеличение доли азота в почвенном воздухе по сравнению с атмосферным в периоды биологической активности является следствием процессов азотфиксации и денитрификации. Примерные величины их интенсивностей в почвах варьируют от десятков (единиц) до сотен кг/га в год [Бабьева, Зенова, 89, Renault, Germon, 95]. Концентрация паров воды, как правило, достаточно стабильна и близка к насыщению, благодаря тому, что большинство почв находится при естественной влажности, превышающей значение максимальной гигроскопии, и сорбция паров при этом ничтожно мала. Почвы аридных территорий могут иссушаться настолько, что их влажность становится ниже максимальной гигроскопии. В таких случаях концентрация паров воды в поровом пространстве будет падать вплоть до величин, соответствующих в данный момент влажности атмосферного воздуха (0,7–0,5 и ниже).

Среднее содержание кислорода в аэрированных почвах изменяется от 20,9 до 19–15% (280–200 г/м³) с закономерным снижением количества газа по профилю. Минимальные количества (3–6% или 40–80 г/м³ O₂ и менее) наблюдаются в газовой фазе гидроморфных, в частности торфяных почв, в составе локализованных воздушных пузырей (зон локальной ненасыщенности). Углекислый газ, напротив, увеличивает свою концентрацию с глубиной, что диагностируется в виде

характерного «колоколообразного» вертикального распределения CO_2 . Варьирование содержания углекислого газа в автоморфных почвах обычно не выходит за рамки диапазона 0,03–3,0% (5–50 г/м³) от общего объема почвы. По данным [Bridjes, Batjes, 96] средняя концентрация CO_2 почвенного воздуха составляет около 0,25%, что 7–8 раз превышает аналогичный показатель для атмосферы. В качестве примера содержания газов в автоморфных и гидроморфных почвах с учетом их сезонной динамики приведем следующую иллюстрацию (Рис.3). На ней представлены среднестатистические за сезон газовые профили (илл. 1,2, 7–10), а также данные по сезонной динамике (илл. 3–6) макрогазов в почвах типичных экосистем – *лесных* на песчаных дерново-подзолистых почвах (1), Подмосковье, *сельскохозяйственных* на дерново-подзолистых суглинистых почвах (2–4), Подмосковье, *болотных* на низинном торфянике (5), Тверская обл., *болотных* на верховом торфянике (6–10), Томская обл.

Среди *микрокомпонентов* почвенного воздуха наиболее изучены два основных парниковых газа – метан и закись азота, а также токсичные для живых организмов газообразные примеси, являющиеся загрязнителями атмосферы (CO , SO_2 ...). Метан формируется преимущественно в гидроморфных почвах и биокосных системах (болота, рисовники, литораль...), а также на полигонах захоронения твердых бытовых отходов (мусорных свалках) в процессе анаэробной деструкции органических веществ. Его концентрация в почвенном воздухе меняется в широких пределах от нескольких десятков ppm в аэрированных почвах, до десятков процентов от объема газовой фазы болотных почв и полигонов ТБО [Смагин и др., 2003]. Парниковый эффект от этого газа в 20 раз сильнее чем у молекул CO_2 , и без него температура поверхности Земли была бы на 1,3°C холоднее. Содержание CH_4 в атмосфере растет наибольшими темпами (табл.4) и за последние 200 лет оно практически удвоилось, достигнув уровня 1,72 ppm или 4900 Тг ($\text{Tг}=10^{12}\text{г}$). Образование CH_4 в почвах может происходить по разнообразным сценариям, в зависимости от вида организмов, субстратов и термодинамических условий. Хемоавтотрофные бактерии, продуцируя метан, используют растворенный CO_2 и водород, а также продукты ацетатного брожения по следующей схеме с положительной обратной связью:

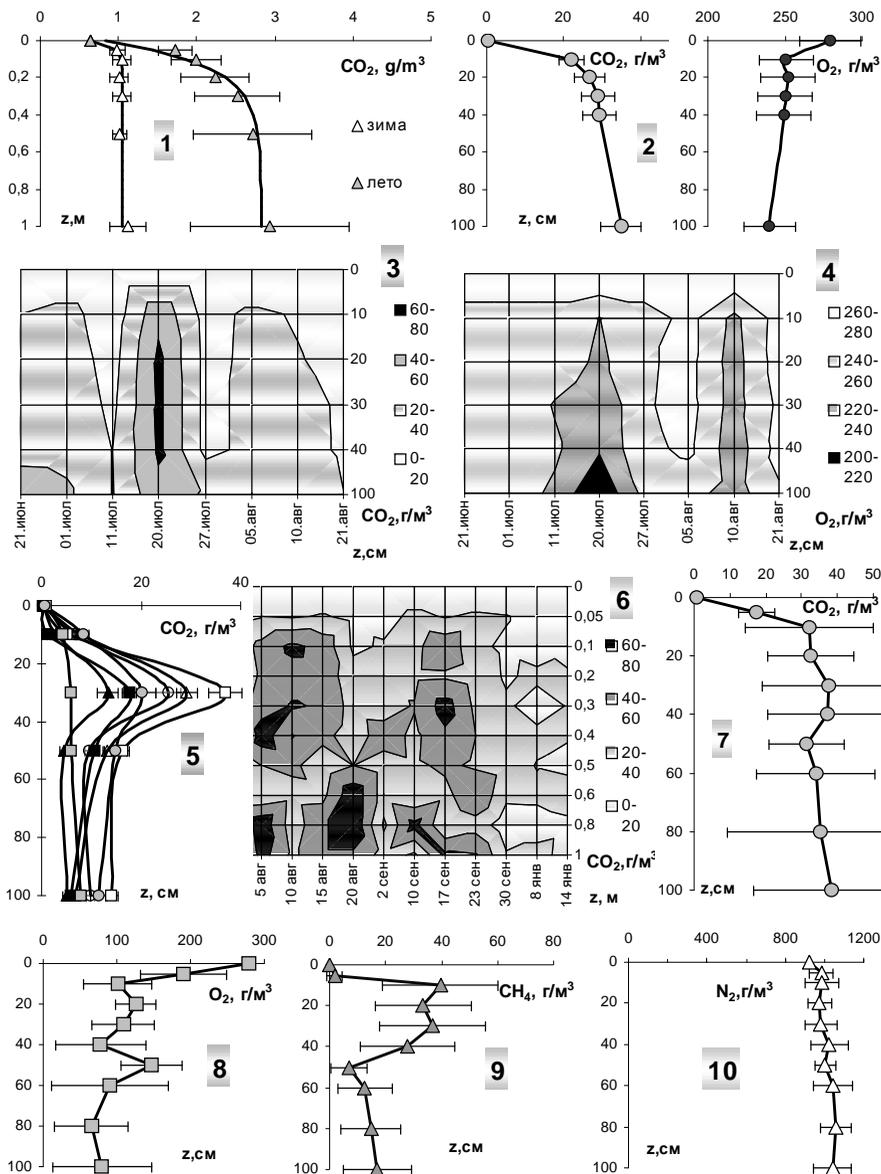
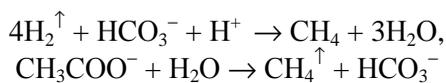


Рис.3 Профильные распределения и динамика газообразных веществ в почвах: 1–4 - автоморфные дерново-подзолистые песчаные и суглинистые почвы, 5–10 - гидроморфные торфяно-болотные почвы.



Некоторые организмы способны утилизировать карбоксильные и метильные группы органического вещества или использовать в качестве субстратов окись углерода, продуцируя метан, CO_2 и H_2O [Bridges, Batjes, 96].

Среди газообразных продуктов азотного цикла с экологической точки зрения наибольшую опасность представляет **закись азота** (N_2O), потенциальный вклад которой в парниковый эффект в 250 раз выше, чем у молекул CO_2 , а средняя продолжительность существования в атмосфере составляет 150–170 лет. В результате при малом содержании, суммарное влияние этого газа на глобальное потепление оценивается в 4–6% (Рис.1). При этом не принимается во внимание негативное воздействие N_2O и других азотсодержащих газов (NO , NO_2) на состояние озонового экрана стратосферы. Текущая концентрация закиси азота в атмосфере составляет около 0,310–0,320 ppm, или в пересчете на запасы этого вещества – 1500 Тг N [Bridges, Batjes, 96]. Длительный мониторинг состояния атмосферы выявил значительные темпы увеличения содержания этого газа в 0,2–0,3% за год (Табл.4). Почвенный покров и в особенности сельскохозяйственные экосистемы с интенсивным использованием азотных удобрений признаются основным источником этого газа в атмосфере, в связи с чем в последнее время интерес к исследованию поведения этого газа в почвах неуклонно возрастает. Более подробная информация о микрокомпонентах почвенного воздуха будет рассмотрена в разделе об эмиссии (поглощении) газов почвенным покровом и глобальной экологической газовой функции почв в связи с проблемами загрязнения атмосферы и парникового эффекта.

В целом изучение газовой фазы почв в экологии и почвоведении производится по двум основным направлениям:

- экологическая (агрофизическая) оценка плодородия почвы как среды обитания живых организмов и в первую очередь растительных культур продуктивность которых во многом определяется водно-воздушным и газовым режимами почв.

- исследование экологической газовой функции почвы как источника, стока и резервуара газообразных веществ по отношению к атмосфере.

Рассмотрим эти две задачи по отдельности, резюмируя основные достижения отечественных и зарубежных разработок в данной области, а также акцентируя внимание на нерешенных вопросах.

§ 2 *Агроэкологическая оценка газовой фазы почв*

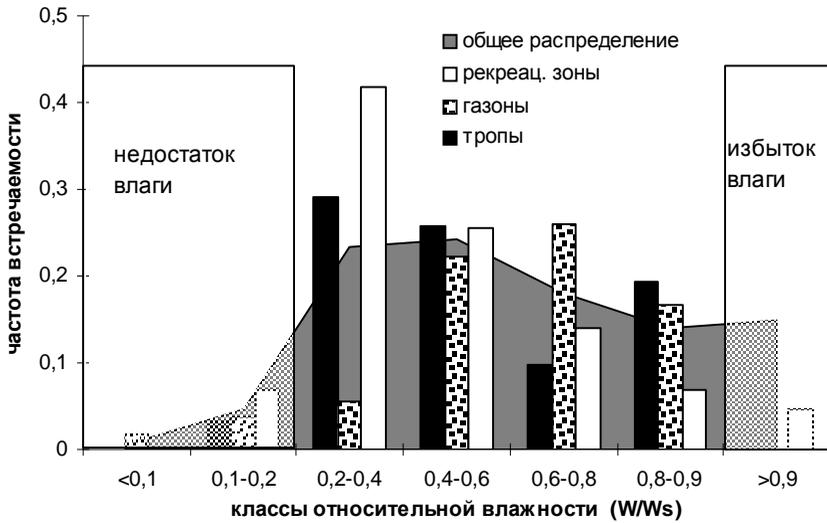
Состав и состояние почвенного воздуха во многом определяет физическое плодородие почв и продуктивность растительных культур. Воздух и влага в почве должны быть сбалансированы, поскольку плохая аэрация также как и низкое содержание влаги угнетают рост большинства наземных растений и аэробных микроорганизмов, ингибируя тем самым две основные экологические функции биокосных систем на Земле – фотосинтез и деструкцию органических веществ. Кислород в почвах расходуется в процессе корневого метаболизма, необходимого для обеспечения роста биомассы и поглощения растениями влаги и питательных элементов из почв. Еще большие количества кислорода расходуются, а углекислого газа выделяются при аэробной деструкции органических веществ. Обычно в природных хорошо аэрированных почвах микроорганизмы поглощают кислорода и выделяют CO_2 в 2 раза больше, чем корни растений. Однако, эта пропорция может меняться в течение сезона и зависеть от количеств доступного для деструкции органического вещества в почвах

Для экологической оценки влияния почвенного воздуха на рост и продуктивность растений и микроорганизмов обычно используются следующие показатели: *концентрации или запасы газообразных веществ в почве, порозность аэрации (P_a), степень насыщенности почвы влагой (W/W_s), относительная диффузивность газов (D/D_0), потенциал (давление) барботирования (входа воздуха в почву) (P_e)* и ряд других характеристик. Считается, что для большинства растительных культур симптомы кислородного голодания и газовой интоксикации корневых систем возникают при концентрациях O_2 ниже 17–15% и CO_2 более 3–4% от объема почвенного воздуха [Campbell, 85, Смагин и др., 99]. В гидроморфных почвах содержание O_2 в газовой фазе снижается до 3–6% и менее, однако определенная часть активного кислорода при этом может

находиться в растворенном состоянии. Так запас газообразного O_2 в 10 см слое торфяно-болотной почвы (Бакчарское болото, Зап. Сибирь) при общей порозности 90%, порозности аэрации 5% и объемном содержании O_2 – 6% составляет приблизительно 400 мг/м². При этом количество растворенного кислорода, находящегося в равновесии с атмосферным воздухом на поверхности почвы может достигать 1200 мг/м², что втрое выше, чем в газовой фазе.

В целом сведения об угнетающем воздействии недостатка кислорода и избытка CO_2 в почве на развитие растений чрезвычайно разнообразны. Помимо приведенных выше данных, существует информация о нормальном развитии растений и их корневых систем при предельно низких уровнях содержания кислорода в газовой фазе почв (2–3%) [Физические условия почвы и растение, 55]. По-видимому, в этом вопросе следует учитывать не только критическую концентрацию, но и скорости аэрации почвы и поглощения (выделения) газов организмами. Хотя количество газа в данном объеме почвы (концентрация) есть результат соотношения скоростей его поступления, потребления (выделения) и выноса, по нему нельзя судить точно об интенсивностях этих процессов, подобно тому, как нельзя судить по уровню воды в проточном бассейне о скоростях поступления и удаления из него жидкости. Он может быть одним и тем же и устанавливаться на низких отметках (аналог низкой концентрации) как при больших, так и при малых скоростях притока и оттока жидкости, когда они компенсируют друг друга. Точно так же, если интенсивность поступления кислорода в почву сбалансирована со скоростью его потребления корневыми системами и микроорганизмами, последние не будут находиться в угнетенном состоянии, несмотря на возможный низкий уровень содержания газа в почве, возникший при этом. Среди механизмов поступления кислорода в почву можно выделить *диффузию* и *конвективный перенос* из атмосферы в процессе воздухообмена в хорошо аэрируемых почвах, а также привнос в растворенном виде с осадкам и движение по воздухоносным тканям растений в обводненных почвах (см. главу 5). Считается, что при *относительной диффузивности* газов (D/D_0 , где D , D_0 – эффективные коэффициенты диффузии газа в почве и атмосфере) в почве ниже 10^{-6} м²/с (5–6% от аналогичной величины в атмосфере) резко ухудшается аэрация почвы,

1. мр-н Куркино, 2002г, n=158



2. пр-т Вернадского 2002г, n=130

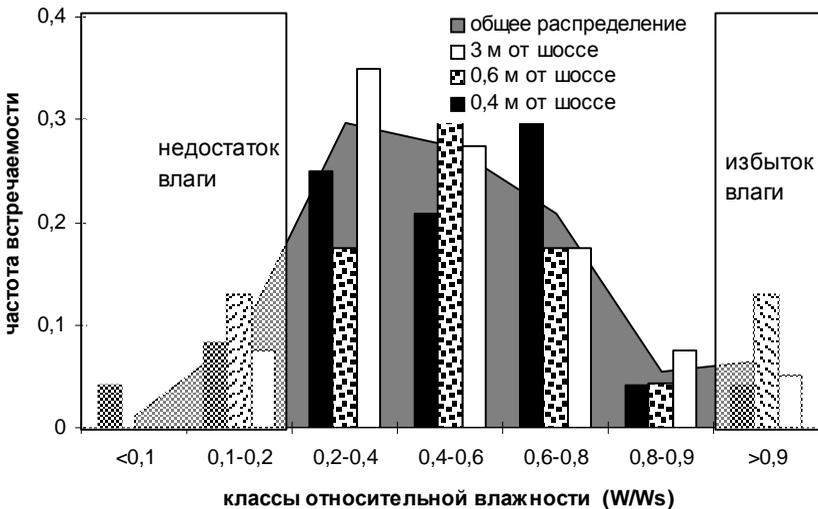


Рис.4 Оценка водно-воздушного режима почв различных функциональных зон г. Москвы (вероятностные распределения показателя относительной влажности)

симптомы кислородного голодания и угнетения роста культур, формируются анаэробные условия с соответствующей микрофлорой в почве. При величине $D/D_0 \leq 0,02$ в почве создаются неприемлемые условия для роста и развития большинства наземных культур [Letey, 85]. Диапазону D/D_0 от 0,02 до 0,06 обычно соответствуют величины порозности аэрации 6–10%. Принимая во внимание связь между порозностью аэрации P_a , влажностью (W), плотностью почвы (ρ_b), ее твердой (ρ_s) и жидкой (ρ_l) фаз:

$$P_a = 1 - \rho_b/\rho_s - W\rho_b/\rho_l, \quad (2.1)$$

несложно рассчитать, что для широкого диапазона уплотнения ($1 \leq \rho_b \leq 1,6$ г/см³) величины относительного влагосодержания W/W_s (W_s – полная влагоемкость) выше чем 0,85–0,9 будут критическими для растений из-за плохой аэрации почвы. Мониторинг за динамикой влажности городских почв с мая по октябрь 2002 г. показывает, что неблагоприятный водный режим (недостаток влаги или воздуха) встречается в 10–25% случаев измерений, особенно для участков с высокой плотностью (тропы, спортивные площадки, газоны вдоль автомагистралей и на бывших стройплощадках (рис.4). Очевидно, эти почвы нуждаются в управлении водно-воздушным режимом и улучшении аэрации посредством механической обработки (глубокого рыхления), дренажа, оптимизации и стабилизации структурного состояния.

Если водный режим почв контролируется тензиометрами, недостаток аэрации может быть достаточно просто оценен по величине *давления барботирования* (потенциала входа воздуха в почву). Эта характеристика соответствует дренированию наиболее крупных пор и каналов в структуре почвы как капиллярно-пористого тела и развитию сети воздухоносных макропор, снабжающих различные участки почвы кислородом из атмосферы. Давление барботирования определяется в первую очередь гранулометрическим составом и агрегатной структурой почвы. В соответствии с данными [Campbell, 85] оно варьирует от нескольких сантиметров водного столба для макропористых сред (пески, органогенные почвы) до 8 – 10 кПа в почвах тяжелого гранулометрического состава. Для экспериментальной оценки давления барботирования разработана простая и надежная методика, позволяющая определять эту величину на образцах почвы ненарушенного сложения посредством легкого разрежения

на крупнопористых фильтрах [Глобус, 87, Шеин и др.,94]. Альтернативный подход – определение P_e по кривым водоудерживания (ОГХ) при помощи графического анализа [Смагин и др., 99].

Аэрация почвы и газообмен с атмосферой тесно связаны с процессами эмиссии газов и так называемого дыхания почвы, анализу которых будет посвящен следующий раздел.

§ 3 Эмиссия газообразных веществ почвами и глобальная экологическая газовая функция почв.

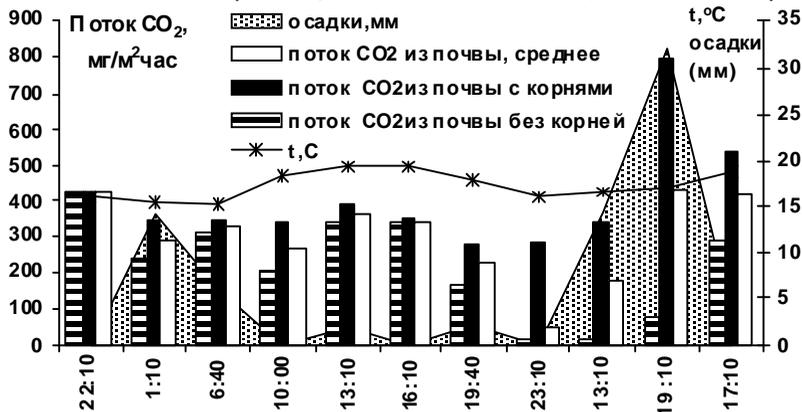
Процесс выделения CO_2 и потребления кислорода почвой носит название ***почвенного дыхания*** и является важным интегральным показателем биологической активности. Интенсивности потребления кислорода почвой составляют величины порядка $n(10-100)$ мг/м²час, а выделения углекислого газа – $n(10-1000)$ мг/м²час и способны сильно варьировать в зависимости от термодинамических условий, характера почвы и ее обитателей. Среди компонентов, принимающих участие в почвенном дыхании, как уже отмечалось, максимальное значение имеют микроорганизмы, тогда как на долю корней приходится около трети от общего потока CO_2 из почвы [Coleman, 73, Кобак, 88, Дыхание почвы, 93]. Однако эта среднестатистическая пропорция выполняется далеко не всегда. Например, по данным [Кузяков, 2000], полученным с помощью изотопных меток, доля корневого дыхания может быть существенно выше (40–60% и более). По нашему мнению значительное влияние здесь имеет состав ОВ почвы, в частности наличие или отсутствие лабильного легкоминерализующегося ОВ (субстрата), от которого в свою очередь зависит активность микроорганизмов и их вклад в дыхание относительно корневых систем. Практически невозможно отделить собственно дыхание корней от процессов продуцирования CO_2 микробами в ризосфере, использующих в качестве субстратов экссудаты и отмершие ткани корней.

Существуют сведения о фиксации CO_2 почвенными микроорганизмами, причем не только автотрофными, но и гетеротрофными [Хегай, Ананьева, 75, Ананьева, Никитин, 78, Хегай и др., 80], однако механизмы и масштабы этого процесса изучены слабо. В обзоре [Хегай и др.,80] по поглощению CO_2

почвами на основе экспериментов с метками показана возможность необратимой фиксации CO_2 порядка 1–10 мг/100 г почвы на фоне обратимой физико-химической сорбции в 10–1000 мг/100 г. При этом наряду с физическими (диффузия, акклюзия) и химическими (реакции) причинами необратимого поглощения анализируется биологическая фиксация различными бактериями (аэробными и анаэробными), актиномицетами, грибами. На серьезное значение сорбционных процессов в режиме эмиссии CO_2 почвами и зависимости этого показателя от температуры одним из первых обратил внимание И.А. Турлюн [1957]. Среди причин обратимой сорбции CO_2 в обзоре [Хегай и др., 80] выделяются молекулярная (Ван-дер-Ваальсова) сорбция и хемосорбция на твердой фазе, а также растворение CO_2 в почвенной влаге. В ряде отечественных работ [Шилова, Крейер, 57, Веретенников, 68] дана экспериментальная оценка содержания растворенной углекислоты в почвенных водах, достигающая 150–300 мг/л, и показано, что в условиях сезонного обводнения почвы значительная доля продуцируемого внутри почвы CO_2 поступает в раствор, а не в атмосферу и в дальнейшем участвует в процессах почвообразования, обуславливая актуальную кислотность, вступая в химические взаимодействия с минералами, образуя миграционные (гидрокарбонаты) и осадочные формы (карбонаты кальция, алюминия, железа). В исследованиях [Буяновский, 72, Рысков с соавт. (см. в [Дыхание почв, 93]), Банкина с соавт., 96] показана существенная роль твердой фазы в поглощении и выделении CO_2 в почвах, содержащих карбонаты, и необходимость учета процессов сорбции-десорбции газа в карбонатном профиле, поскольку до 30–50% продуцируемого почвой CO_2 может временно фиксироваться карбонатной системой во влажные периоды и впоследствии возвращаться в газовую фазу при иссушении. Однако, в целом как абиотические так и биогенные механизмы поглощения CO_2 остаются малоисследованными, несмотря на их потенциально высокую значимость в проблеме круговорота углерода и оценки вклада почвы в газообмен с атмосферой.

Суточная динамика почвенного дыхания (по выделению CO_2) зависит от типа экосистемы и биоклиматического пояса, определяющих в свою очередь биологическую активность и термодинамические условия протекания процесса (температуру,

1. Суточная динамика эмиссии CO_2 из д/подзолистой суглинистой пахотной почвы (УОПЭ Ц "Чашниково" Моск. обл., 2-6 июля 1998 г)



2. Динамика эмиссии CO_2 с поверхности д/подзолистых песчаных почвосновых экосистем (о.Лохин, Подмосковье, 1988-89 гг)

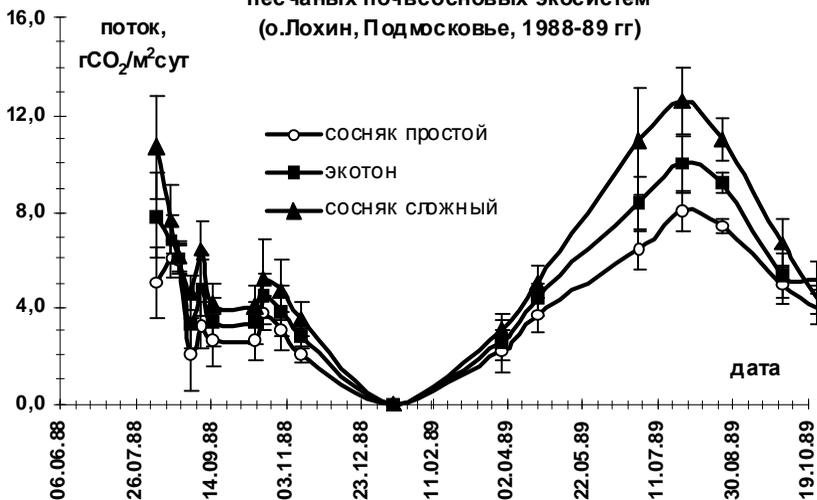


Рис.5 Суточная и сезонная динамика эмиссии CO_2 в дерново- подзолистых почвах

влажность почвы) [Федоров, Гильманов, 80, Дыхание почвы, 93]. Для сообществ умеренного климата характерны дневные и вечерние максимумы выделения CO_2 почвой при минимуме в утренние часы, объясняемые суточным ходом температур и биологической активности (эвапотранспирации, корневого дыхания, ритмики микробоценоза...). При этом биогенный фактор, например, наличие корневых систем, может иметь доминирующее значение (Рис.5). Увеличение влажности приводит к усилению пространственного варьирования дыхания, и по мере насыщения почвы – к падению интенсивности процесса до 10–100 $\text{мг/м}^2\text{час}$ в связи с сокращением воздухоносной пористости и ухудшением газообмена с атмосферой. Максимальные значения дыхания (1–2 $\text{г/м}^2\text{/час}$ и более) наблюдаются если во влажную и теплую почву попадают свежий органический субстрат, податливый к разложению (опад, корневые выделения, органические удобрения).

В течение сезона максимальное дыхание обычно отмечается в середине лета, а минимальное – в зимнее время, чему способствуют низкие температуры и плохая проницаемость промерзшей почвы для газообразных веществ. Однако, в связи с тенденцией потепления климата планеты возможна пролонгация периода активной микробиологической активности, и, соответственно, почвенного дыхания, о чем свидетельствуют спорадические данные об интенсивной деструкции органических веществ в почвах лесной зоны в зимнее время. В частности наши исследования процессов трансформации органического вещества в долинных сосновых БГЦ Подмосковья (85–89 г) показали, что в период с ноября по март интенсивности поступления опада, разложения, гумификации и выделения CO_2 почвой составили до 1/3 от таковых за год (Табл.5). Такие факты способствуют постановке новой экологической проблемы в почвоведении – исследованию потенциальной деградации почв при глобальном потеплении.

Для почв аридного климата экстремальные температуры в полуденные часы и летний период снижают биологическую активность, поэтому в дневном и сезонном циклах на это время приходятся минимумы дыхания. Увеличение интенсивности наблюдается после выпадения осадков и поступления опада эфемеров в весенне-осенние периоды, а в суточном цикле – в

Табл.5 Сравнительный анализ поступления опада и показателей трансформации органического вещества в дерново-подзолистых почвах сосновых БГЦ [Смагин и др., 92]

Тип БГЦ, период	Опад (т/га)	Разложение (%)	Гумификация (%)	Выделение CO ₂ слоем 0-20 см (т/га)
Сосняк простой овсяницево-зеленомошный				
ноябрь–март	1,2±0,3	12,7±2,2	1,2±0,1	
весь год	4,3±0,9	34,0±6,1	3,3±0,4	16,3±1,9
Сосняк сложный вейниково-зеленчуковый				
ноябрь–март	1,8±0,4	17,2±1,9	1,2±0,1	
весь год	6,0±1,4	40,8±1,9	5,3±1,3	23,5±3,4

утренние и вечерние часы после спада жары. Заметим, что при использовании абсорбционных методов определения дыхания с помощью растворов-поглотителей CO₂, необходимо учитывать «кажущиеся» изменения дыхания, связанные с зависимостью растворимости газа от температуры. Например, при охлаждении раствора на поверхности почвы с 25–30 до 5–10°С в суточном цикле, растворимость CO₂ увеличится в 1,5–2 раза, что приведет к адекватному завышению результатов определения почвенного дыхания.

Сезонная динамика CO₂ проявляется наиболее активно в верхней толще почвы, где сосредоточены основные биогенные источники и в максимальной степени проявляется изменчивость температуры и влажности. Это положение подтверждается прямыми наблюдениями за динамикой концентраций газа в почвенном профиле (Рис.3). Как и эмиссия, аккумуляция CO₂ достигает максимума в летнее время, а в течение холодного сезона происходит постепенная разгрузка запасов газа из почвы в атмосферу. При этом для гидроморфных почв фазы аккумуляции и разгрузки могут неоднократно сменять друг друга в течение сезона (см. главу 6). Свежий опад, органические удобрения, как уже говорилось, усиливают процессы разложения и выделения CO₂ вплоть до нескольких граммов с квадратного метра поверхности почвы в час. В связи с чем в сезонной динамике этого показателя могут наблюдаться кратковременные максимумы в осеннее время

до наступления холодов. В целом, как показывают исследования Кудярова с соавт. [95], различия, связанные с термодинамическими условиями и свойствами почв, нивелируются в течение вегетационного сезона, и средние значения эмиссии углекислого газа в атмосферу разными типами почв варьируют в небольших пределах:

Табл.6 Удельная эмиссия CO₂ основными типами почв за вегетационный период (гС/м²сут)

Тип почвы	Тундровые	Подзолистые и дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые
Эмиссия	2,10	1,84	2,44	2,24	1,54
Среднее	2,15				

Поскольку удельное дыхание мало меняется при переходе от одного типа почвы к другому, величина суммарной эмиссии за год будет в основном определяться продолжительностью вегетационного периода, а не особенностями почв. Этот вывод позволил вышеупомянутым исследователям дать ориентировочную оценку дыхания почв России с учетом периода биологической активности и площади, занимаемой данной группировкой почв. Обобщая полученные результаты с более ранними оценками [Взаимодействие почв. и атм. воздуха, 85], можно заключить, что наименьшая интенсивность среднегодовой эмиссии CO₂ свойственна почвам тундры (0,3–0,7тС/га год), а наибольшая – черноземам (6–8 тС/га), буроземам Дальнего Востока (6–8 тС/га и более), красным ферралитным почвам субтропиков и тропиков (5–9 тС/га). Подзолистые и дерново-подзолистые почвы выделяют в среднем 1,5–3 тС/га, серые и бурые лесные 2–6 тС/га, каштановые – 2–4 тС/га в год.

Общая эмиссия CO₂ почвенным покровом России оценивается в 4,3–4,5 РгС/год (1Рг=10¹⁵г=1млрд т), и близка к величине нетто-продуктивности отечественных наземных экосистем (4,4-4,5 РгС/год), что указывает на сбалансированность круговорота углерода, а с учетом вклада корневого дыхания в эмиссию из почв – на значительный сток углерода на территории России (Кудяров, 2000). По нашему мнению более низкие величины дыхания почвы по сравнению с нетто-продуктивностью свидетельствуют скорее не

о потенциальном значительном стоке, что маловероятно для большой территории, а о недостаточно точной оценке величины генерирования CO_2 в почвенной толще, особенно гидроморфных почв, распространенных в России. Далее в работе будет показано, что по эмиссии с поверхности почвы даже при круглогодичном мониторинге этого показателя, во многих случаях нельзя оценить gross-продуцирование CO_2 во всем объеме, а именно последняя величина должна сопоставляться с нетто-продукцией. Определенный отпечаток на качество такой оценки накладывает и сама методика определения эмиссии. Традиционно используемые в России камеро-статические методы с поглощением CO_2 раствором щелочи приводят к существенному (до 100% и более) занижению измеряемой величины и за рубежом данная группа методов признается малопригодной [Norman et al., 97].

Используя приведенные данные, при разбросе оценок глобальной эмиссии в 10–60 Рг/год [Post et al, 92], получаем, что доля почв России в выделении CO_2 может составлять от 8 до 45%. Более вероятна нижняя оценка (8%), поскольку статистический анализ глобального круговорота углерода (см. ниже) дает величину эмиссии почвенным покровом в 55 ± 14 Рг/год. Но и это не означает, что вклад нашей страны в парниковый эффект составляет минимум 8%, так как процессы деструкции, приводящие к выделению CO_2 в целом сбалансированы продукционными процессами, в результате которых адекватная часть углекислого газа связывается в виде биомассы организмов и почвенного органического вещества. По мнению Заварзина [Дыхание почвы, 93] гумидным областям Северной Евразии, и в частности, России принадлежит решающее значение в регуляции атмосферы посредством долговременного депонирования углерода в составе древесины, гумуса и торфа. Однако, по той же причине на нашей стране лежит ответственность за потенциальное усиление парникового эффекта при хищнической, бездумной эксплуатации природных ресурсов, свойственной переживаемому периоду, при которой усиливаются деструкционные процессы, высвобождающие в виде CO_2 веками накапливаемый углерод.

Для того чтобы разобраться в основных механизмах **углеродного цикла** в связи с проблемой парникового эффекта, обратимся к следующей иллюстрации (рис.6), на которой представлены результаты статистической обработки информации последних

десятилетий, касающейся глобальных аспектов круговорота углерода [Дювиньо, Танг, 68, Биосфера и ее ресурсы, 71, Львович, 74, Ковда, 75, 85, Взаимод. почв. и атм. воздуха, 85, Углекислый газ в атмосфере, 87, Кобак, 88, Орлов, Бирюкова, 93, 95, Вомперский и др., 94, Ефремова и др., 97, Post et al, 92, Houghton et al, 92, Bridges, Batjes, 96...]. На схеме приведены основные резервуары этого элемента (в Рг (млрд.т)), а также потоки между ними (в Рг/год). Условные обозначения в виде контура облака маркируют потоки $C_{орг}$ в газообразной форме (CO_2). Данные в круглых скобках относятся к малоисследованным процессам и резервуарам и получены либо по единственному литературному источнику, либо с помощью ориентировочных подсчетов.

Из рисунка видно, что наибольшее количество углерода связано в *литосфере* в виде минеральных горных пород и ископаемого топлива ($n \cdot 10^7$ млрд.т). Второе место занимает *мировой океан*, где в составе растворенных минеральных соединений и взвесей, а также детрита заключено 38000 Рг или млрд.т. углерода. *Органическое вещество почвы* занимает третью по значимости позицию (1480 РгС). Запасы углерода здесь в два-три раза больше чем в фитомассе растений при характерном времени депонирования, варьирующем от первых единиц и десятков лет для неспецифического ОВ почвы фракций лабильного гумуса до 5–30 тыс.лет для некоторых фракций стабильного гумуса северных широт. По данным Кобак [88], полученным по балансовой модели круговорота углерода, время пребывания $C_{орг}$ в почвенном резервуаре составляет от 200-300 до 1000-2700 лет для лабильного и от 600-900 до 4000-7700 лет для стабильного гумуса в ряду от тропического до полярного поясов планеты. При этом ежегодный сток углерода в стабильный гумусовый резервуар не превышает 1РгС. Расчетные данные находятся в хорошем соответствии с результатами радиоуглеродного датирования гумуса зональных типов почв. Однако, как уже отмечалось нами ранее [Смагин, 94], подобная консервация углерода имеет место лишь при условии устойчивого функционирования самоорганизующейся нелинейной системы «биоценоз-почва». Потеря устойчивости в такой системе [Рыжова, 92, Смагин, 94, 99, Смагин и др., 2001], может привести к катастрофически быстрой минерализации накапливаемого веками

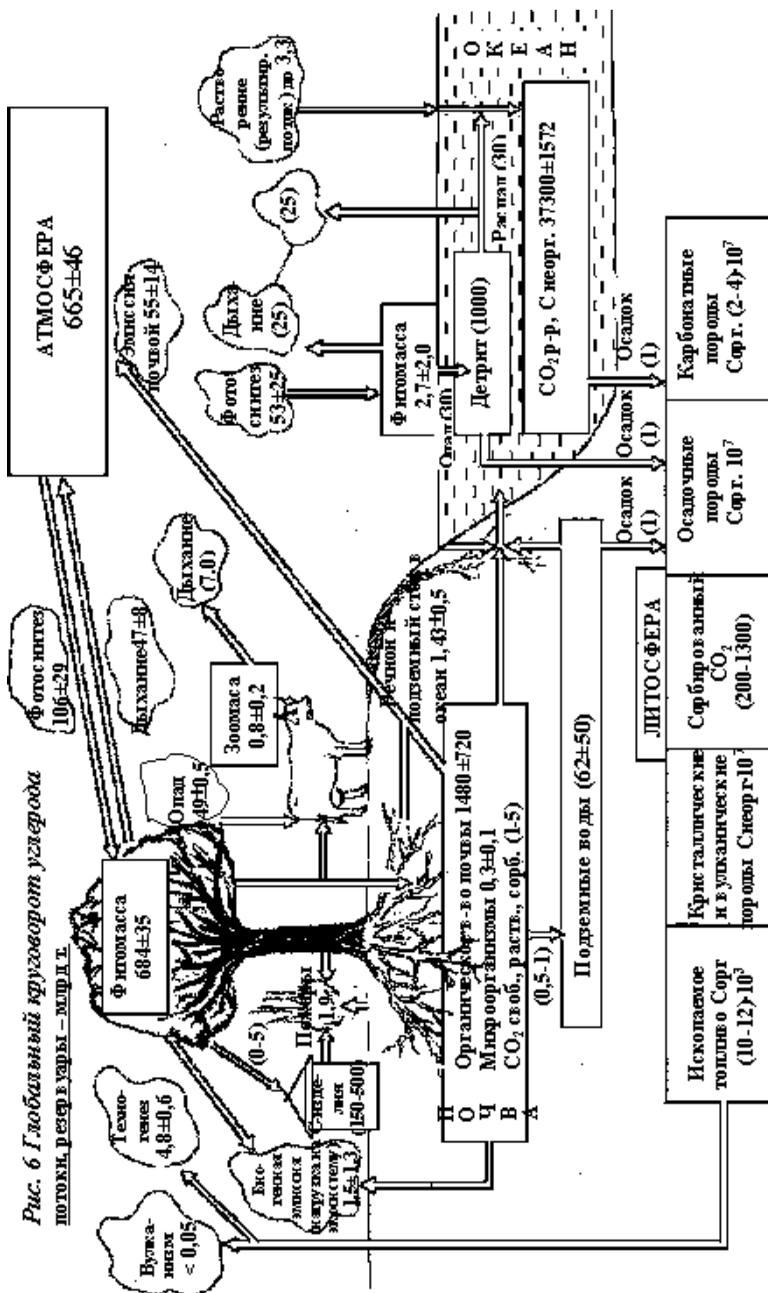


Рис. 6 Глобальный круговорот углерода
потоки, в млрд т

гумуса, что, кстати, подтверждается на практике многочисленными примерами по динамике органического вещества в пахотных почвах или мелиорируемых торфяниках.

Так в пахотных черноземах с абсолютным возрастом органического вещества (ОВ) в несколько тысяч лет антропогенная нагрузка за столетний период привела к потерям гумуса с 9–10 до 5,5–6,5% [Черноземы СССР, 74, Антропогенная эволюция..., 2000, Кирюшин и др., 93, Возможности современных..., 2000, Bridges, Batjes, 96]. При точном анализе с учетом пространственного варьирования выявлено достоверное уменьшение содержания гумуса на 0,3–0,6% за двадцать лет [Сорокина, Когут, 97]. Сходные данные о потерях гумуса (1–3% за 70–100 лет) для пахотных и освоенных лесных земель приводят зарубежные исследователи [Goulding et al, 96, Bridges, Batjes, 96]. Оценка интенсивности минерализации ОВ почв агроценозов и лесных экосистем Подмосковья по данным о продуцировании CO₂ [Демкина и др, 97] показывает, что характерное время деструкции 95% ОВ варьирует от 100 до 300 лет. Радиоуглеродная датировка гумуса верхней 10 см толщи зонального ряда почв от краснозема влажных субтропиков до арктической тундровой дает близкие к T₉₅ величины характерного времени образования ОВ (60–350 лет) [Чичагова, 96]. В опытах по минерализации торфа различных болотных экосистем от тропиков до северных широт величина T₉₅ составила 50–250 лет, а время полураспада 5<T₅₀<50 лет [Трибис, 90, Murasayama, 96]. Подавляющее большинство растительных остатков, поступающих в почву разлагается еще быстрее [Кобак, 88, Гришина и др., 90, Трофимов и др., 98, Driven by Nature, 97]. Величина подстилочно-опадного коэффициента, оценивающая в первом приближении время оборота углерода детрита варьирует от 0,2 до 25 лет, а показатель T₉₅ от 1,3 до 60 лет.

Для тропических лесов время оборота 75% ОВ почвы не превышает 30 лет при общем запасе 206 Pg (14–27% глобального резервуара) [Silver, 98]. В обзоре [Bridges, Batjes, 96] среднее время оборота углерода в почвах оценивается в 20–22 года. Таким образом представления о длительных (500–5000 лет) временах депонирования углерода в почвах [Кобак, 88, Орлов, Бирюкова, 98] скорее всего ошибочны, поскольку относятся не к гумусу в целом, а к отдельным его фракциям, как правило, удаленным от

зоны активной биогенной трансформации и круговорота ОВ. При нерациональном землепользовании, нарушающем устойчивое функционирование природных экосистем, происходит катастрофически быстрая минерализация всего ОВ почвы, включая и его стабильные фракции. Всего по мнению [Houghton, 95] почвенный покров планеты потерял за последние 130 лет 40 Pг органического углерода. Используя табл. 2, нетрудно подсчитать, что это составляет около 25% прироста содержания указанного элемента в атмосфере в форме CO₂ за указанный период. В целом ежегодный сток в гумусовый резервуар можно оценить в 1–2,5 PгС, а потери гумуса – в 0,9–5 PгС/год, что указывает в лучшем случае на сбалансированность, а в худшем на двукратное превышение деструкцией синтеза специфических ОВ почвы.

Углерод заболоченных и переувлажненных земель (торф, очес, детрит...) составляет 188± 66 Pг или 12–15% от общего резервуара педосферы, причем в России сосредоточено 115±2,3 Pг или 60% мировых запасов торфа [Bridges, Batjes 96, Ефремов и др., 97]. Ежегодно мировая торфяная залежь аккумулирует около 0,14 PгС, а в процессе природного и антропогенного разрушения торфяников высвобождается от 0,03 до 0,37 PгС. По другим данным [Вомперский, 94] суммарное связывание углерода переувлажненными землями при их площади в 2–5,7 млн. км² и средней удельной интенсивности аккумуляции в 22,4 г/м²год не превышает 45–128 млн. т С/год. Более детальная оценка для России с поправкой на торфоразработку и осушение болот дает величину 16 млн. т С/год [Вомперский, 94]. Ежегодный техногенный выброс CO₂ в атмосферу составляет 5–6 млрд. т С, а общий не скомпенсированный прирост CO₂ – около 2,5 млрд. т С/год. [Углекислый газ, 87, Bridges, Batjes, 96]. На этом фоне «антипарниковая» функция болот выглядит весьма скромно: в мировом масштабе они компенсируют лишь 0,8-2,6% углерода техногенных источников и 1,8–5% глобального прироста CO₂ в атмосфере. Для России эти показатели составляют, соответственно, 0,3% и 0,6%. Значение болотных экосистем заключается не в интенсивности стока углерода, а в его запасах, накапливаемых веками в составе торфяной залежи и способных практически мгновенно перейти в CO₂ при нерациональном использовании торфяников. Вот почему столь важно сохранить естественное функционирование этих и других природных

экосистем, являющихся значительными резервуарами потенциально мобильного органического углерода на планете.

Переходя к характеристике потоков углерода, отметим одно чрезвычайно важное обстоятельство, выявляющее роль «малых величин» в проблеме круговорота и депонирования углерода. Дело в том, что наиболее интенсивные природные процессы выделения и поглощения этого вещества в газообразной форме – фотосинтез и деструкция (биогенное окисление) органического вещества практически сбалансированы (рис.6). На этом фоне малые по сравнению с интенсивностями фотосинтеза и дыхания потоки (фоссилизация, сток в растворенном виде и осаждение...) приобретают особую значимость, так как только они *направленно* выводят углерод из подвижных форм в инертные соединения литосферы. Именно эти процессы малой интенсивности в масштабе миллионов лет геологического времени способствовали формированию гигантских резервуаров связанного углерода литосферы. Акцентируем на этом внимание, поскольку количественные аспекты указанных процессов и их отдельных звеньев (образование угольной кислоты, растворение и сорбция CO_2 в почвах, перенос в грунтовые воды, углекислотное выветривание, конденсация органического углерода...) остаются малоисследованными несмотря на большое значение в проблеме парникового эффекта. Механизмы таких явлений очевидно нельзя свести к чисто физическим (фазовым) равновесиям и химическим реакциям, так как важную роль здесь будут играть почвенные микроорганизмы, в частности хемотрофы.

С аналогичных позиций следует рассматривать и антропогенную разбалансировку природного круговорота углерода (рис.6). Техногенный выброс в 4,8 Pг по сравнению с брутто-фотосинтезом ($106+53=159\text{Pг}$) – малая величина. Однако брутто-фотосинтез компенсируется деструкцией органического вещества и дыханием организмов ($47+55+7+25+25 = 159\text{Pг}$). На этом фоне необратимые процессы малой интенсивности (сжигание топлива, биогенная эмиссия, вызванная сведением лесов, нерациональным землепользованием, опустыниванием, пожарами ($4,8+1,5+1,9=8,2\text{Pг}$)) могут приводить к существенному росту концентрации CO_2 в атмосфере и, соответственно, парниковому эффекту. Их компенсация карбонатно-кальциевым буфером океана (максимальный результирующий поток до 3,3 PгC/год) и

процессами фоссилизации (2–3 Рг/год) неполная. В результате некомпенсированный годовой выброс CO_2 составляет 1,9–2,9 Рг, что весьма близко к реальным величинам прироста концентрации CO_2 в атмосфере (1,2 ppm или 2,5 Рг/год). Противостоять этой опасной тенденции по-видимому еще можно, несмотря на эффекты «самоусиления» глобальных климатических изменений. Для этого должно резко сократить использование горючих полезных ископаемых, добиться чтобы посадки леса доминировали над рубками, а рекультивация земель и восстановление гумусового состояния компенсировала эрозионные потери и минерализацию органического вещества почвы при ее сельскохозяйственном освоении. Именно молодым, формирующимся экосистемам и почвам свойственно доминирование процессов аккумуляции углерода над минерализацией при построении органогенных биогеогеографических горизонтов. Если эти меры не будут приняты, человечество, по-видимому, ожидает экологическая катастрофа глобального масштаба.

Ситуация усугубляется растущим глобальным дефицитом **кислорода**, а также вкладом **малых примесей** в парниковый эффект и разрушение озонового экрана атмосферы. Оценка общей продукции кислорода основным источником – фотосинтезирующими организмами варьирует в пределах от 130 до 470 Рг/год при запасах в атмосфере в $1,2 \cdot 10^6$ Рг. Прямое антропогенное потребление O_2 , включая сгорание топлива, не превышает 10–16% от фотосинтетической продукции этого газа. Однако, на фоне замкнутости природного круговорота кислорода, расходующегося в процессах биогенного окисления (дыхания), такая «прибавка» совместно с антропогенной нагрузкой на естественные экосистемы приводит к ежегодному дисбалансу кислорода в ~30 Рг [Взаимод. почв. и атм. воздуха, 85].

Из представителей **микросостава** газовой фазы почв на первом месте по влиянию на глобальные климатические изменения находится **метан** (рис.2). Общее количество метана, поступающего ежегодно в атмосферу составляет 515–560 Тг [Briges, Batjes, 96, Yagi, 97]. При этом свыше 70% продукции представлено биогенными источниками. Среди них наиболее значимы переувлажненные ландшафты (болота, топи, заливные земли, литораль..), дающие в среднем 115 Тг CH_4 в год, рисовые плантации (60 Тг), а также ферментационный аппарат жвачных

животных и термитов (100 Тг/год) (Табл.7). Данные таблицы получены из иностранных обзоров [Углекислый газ в атмосфере, 87, Houghton, 92, Boeck, Van Cleemput, 96, Briges, Batjes, 96, Yagi, 97, Toop, Pattey, 97] и в графе «средняя интенсивность» приведена наиболее достоверная информация последних лет. Заболоченные земли в целом производят около четверти глобального количества метана, поступающего ежегодно в атмосферу, причем 53% мощности этого источника приходится на тропики, 10% на умеренный пояс и 37% на бореальный и арктический пояса планеты. Однако, благодаря осушению и освоению естественных переувлажненных ландшафтов, их площадь неуклонно сокращается. Рисовые плантации, основная доля которых сосредоточена в Азии (92%), напротив, постоянно расширяются и по прогнозам на 2025 г. объем рисоводческой продукции может увеличиться на 65%, что в свою очередь даст 42% прирост эмиссии метана этими угодьями [Boeck, Van Cleemput, 96] .

В целом, глобальная продукция метана переувлажненными почвами и рисоводческими плантациями оценивается, соответственно, в 115 и 60 Тг CH_4 , что составляет более 30% от общего поступления этого газа в атмосферу и в 1,5 раза превышает индустриальные отходы (105–115 Тг) [Hought et al, 92].

Среднее время существования метана в атмосфере сравнительно невелико и оценивается в 8–12 лет. Попадая в верхние слои, он может окисляться в процессе фотохимических реакций с OH -радикалами, озоном и окисью углерода. В результате фотохимического стока в атмосфере теряется до 90% от общего объема поступающего метана, но взамен производятся пары воды и диоксид углерода, что пролонгирует вклад в парниковый эффект этого газа. Биогенное окисление метана в почвах благодаря действию микроорганизмов-метанотрофов относительно невелико и составляет 6–10% от общего стока (450–470 Тг/год). По последним данным оценка поглощения метана почвенным покровом планеты варьирует от 20 до 56 Тг CH_4 /год (3,5–10% от общего содержания этого газа в атмосфере) [Bridges, Batjes, 96]. Однако, эти величины характеризуют нетто-сток в почвах без учета потенциального окисления газа в поверхностных слоях гидроморфных ландшафтов, в результате которого часть метана, производимая в них не успевает дойти до атмосферы.

Табл.7 Основные источники и стоки атмосферного метана (ТгСН₄/год)

Источники/стоки	Средняя интенсивность	Максимальный размах оценки
<i>а) Природные источники:</i>		
Переувлажненные земли	115±60	100–300
Термитники	20±10	10–75
Океан и пресные воды	20±10	2–50
<i>б) Антропогенные источники:</i>		
Угольная, нефтяная, газовая промышленность и транспорт	110±50	50–120
Рисоводство	60±40	20–280
Ферментация жвачными	80±20	65–200
Отходы животных и человека	50±10	20–55
Мусорные свалки	30±20	20–70
Сжигание биомассы, с/х отходов	45±15	25–100
<i>Стоки:</i>		
Окисление в атмосфере	470±50	375–835
Поглощение почвенным покровом	30±15	15–45
<i>Прирост в атмосфере:</i>	30±5	28–37

Почвенный покров выступает в роли биогенного источника и стока СН₄ одновременно, причем даже в одной и той же почве могут возникать различные условия, при которых метан будет выделяться или поглощаться. Это происходит за счет чередования аэриобозиса и анаэробности как во времени, так и в пространстве. Последнее касается не только автоморфных и гидроморфных ландшафтных позиций, но и отдельных слоев в вертикальной структуре почвы, где доминируют те или иные условия. Например, в болотах и рисовых чеках может формироваться глубинный анаэробный слой (Eh<–150мВ) с активным производством метана и поверхностный слой его окисления (Eh>–150мВ), где благодаря присутствию кислорода развиваются метанотрофные бактерии (рис.7). В результате значительная часть газа (от 30 до 80% по данным [Yagi, 97, Glagolev et al.,2000] окисляется, не доходя до

атмосферы, по мере продвижения через слой метанотрофов. Аналогичная ситуация возникает в окрестности месторождений и хранилищ природного газа, где вышележащая почвенно-грунтовая толща, благодаря наличию в ней метанотрофной микрофлоры выступает в роли эффективного CH_4 -фильтра. Поэтому основное количество метана в атмосфере представлено современным газом биогенного происхождения, а не выбросами из подземных резервуаров, что подтверждается радиоизотопным анализом. Относительно слабое действие «малого фильтра» в виде слоя метанотрофов в поверхностных горизонтах земель избыточного увлажнения объясняется его небольшой мощностью, неравномерным распределением источников метана, тяготеющим к ризосфере, а также локальным конвективным переносом газа посредством барботирования крупных пор (каналов) и движения как снаружи, так и внутри растений – гигрофитов (Рис.7).

Производство метана в почвах характеризуется большой пространственно-временной изменчивостью и варьирует в диапазоне от 0,02 до 200 мг/м²сут, хотя в условиях температурного оптимума (~30°C) и избытка органического субстрата могут возникать всплески эмиссии до 1000 мг/м²сут. Сезонная динамика эмиссии метана в экосистемах средних широт сходна с таковой для диоксида углерода (см. раньше) и характеризуется максимумом в летние месяцы и минимумом (вплоть до нулевых потоков) зимой. При достаточно стабильных условиях увлажнения наблюдается тесная положительная корреляция эмиссии с температурой.

В суточной динамике эмиссии из болотных экосистем некоторыми исследователями отмечается усиление потока метана в ночные часы [Глаголев и др., 2003]. Механизм этого явления остается не изученным, и среди гипотез фигурируют как чисто биологические – снижение активности метанотрофных микроорганизмов при охлаждении верхних слоев почвы и повышение газогенерации в глубинных слоях при прохождении суточной температурной волны и поступлении корневых эксудатов, так и физико-химические, связанные со спецификой реакции сорбционных процессов и конвективного транспорта газов на суточные колебания температурного и водно-воздушного режимов. Типичные величины удельной эмиссии CH_4 в почвах под рисовыми культурами варьируют от 1 до 50 мг/м²час, а в периодически увлажняемых почвах умеренной зоны 0,3–0,5

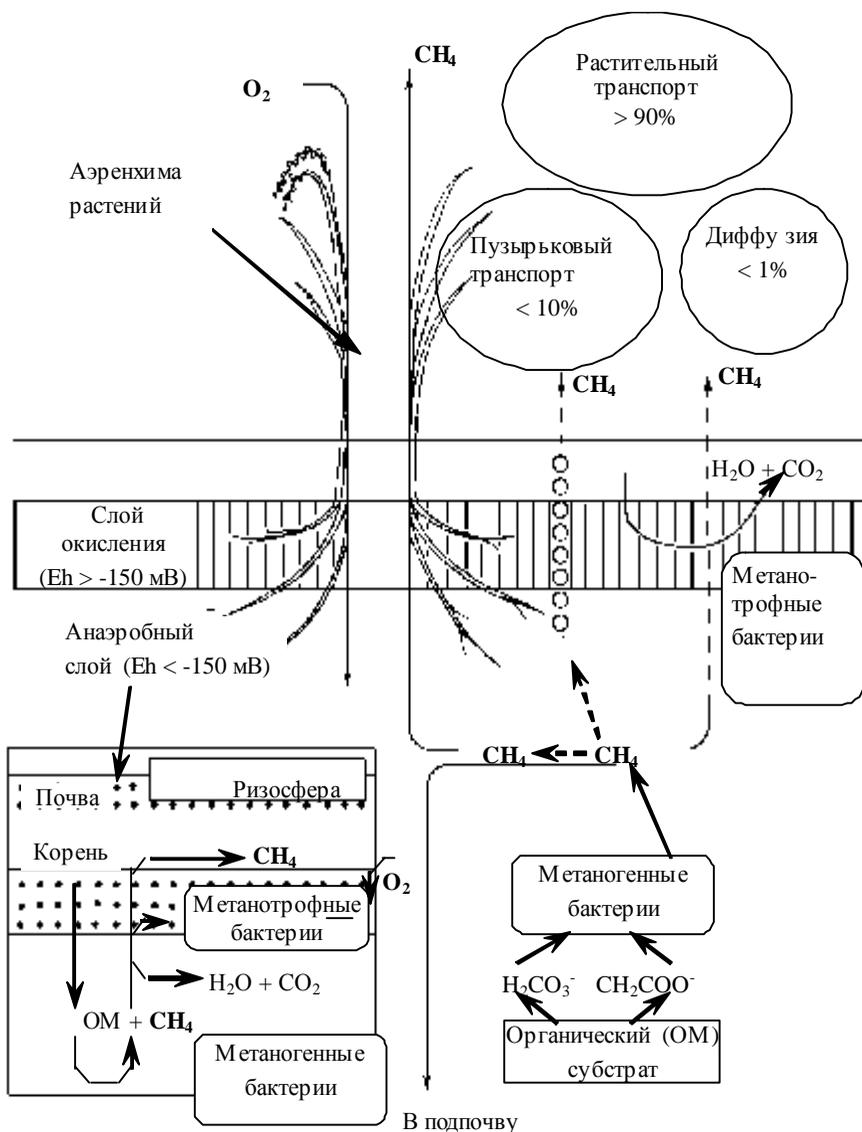


Рис. 7 Трансформация и потоки метана в затопляемых почвах по [Yagi, 97]

мг/м²час после схода снега и 0,8–26,7 мг/м²час после сильных дождей [Muruse, Kimura, 96; Wang, Bettan, 95]. Вынос метана

вглубь почвы в растворенном виде редко превышает 2–4% от величины эмиссии в атмосферу.

Среди механизмов поглощения ведущая роль отводится биологическому окислению метана по типу реакции первого порядка, что подтверждается опытами со стерилизацией почв. Интенсивность поглощения метана в аэробных условиях оценивается в 10–150 мкг/м²час [Keller, 90; King, 92, Kruse et al, 95]. При этом наибольший эффект достигается в автоморфных почвах под лесной растительностью, и в меньшей степени – на лугах, пастбищах и пахотных землях.

Газообразные соединения *азота* образуются и трансформируются в почве благодаря процессам азотфиксации, аммонификации, нитрификации и денитрификации, темпы которых оцениваются величинами порядка $n(0,1-10)$ мг/м²час, что в сотни раз ниже обычных интенсивностей почвенного дыхания (рис.8) [Бабьева, Зенова, 89].

Глобальная эмиссия *закиси азота* в обзоре [Houghton et al.,92] оценена в 5–16ТгN/год, из которых 2,8–7,7Тг выделяются почвами, преимущественно умеренного климата под травянистой растительностью. Близкие величины приводятся другими исследователями для природных наземных экосистем: 7,6Тг [Khali, Rasmussen, 92], 9,5Тг [Bouwman,94] и для биосферы в целом: 13,8Тг из всех источников, включая индустриально-бытовые отходы (1,1Тг), экскременты животных (1Тг), выделение океаном (3,6) и почвами (8,1) [цит. по Bridges, Batjes, 96]. Обобщая обзорные данные последних лет [Bouwman,94, Henault, Germon,95, Beauchamp,97, Bridges, Batjes, 96, Renault et al.,97, Moiser, 98], получаем осредненную оценку глобальных потоков N₂O (Табл.8), откуда следует, что вклад почвенного покрова в эмиссию этого газа составляет 50–60%, а вместе с удобрениями – 70–80%. При этом сельскохозяйственные земли ответственны за производство более 80% N₂O антропогенных источников [Beauchamp, 97]. Относительно малая величина поглощения N₂O почвами, по-видимому, как и в случае с метаном оценивает лишь взаимодействие атмосферного газа с поверхностью, без учета потенциальной трансформации педогенного N₂O внутри почвы по мере движения в атмосферу. Общая эмиссия N₂O почвенным покровом планеты составляет около 4–10% от глобального количества азота, вносимого в почву с удобрениями (77 Тг/год).

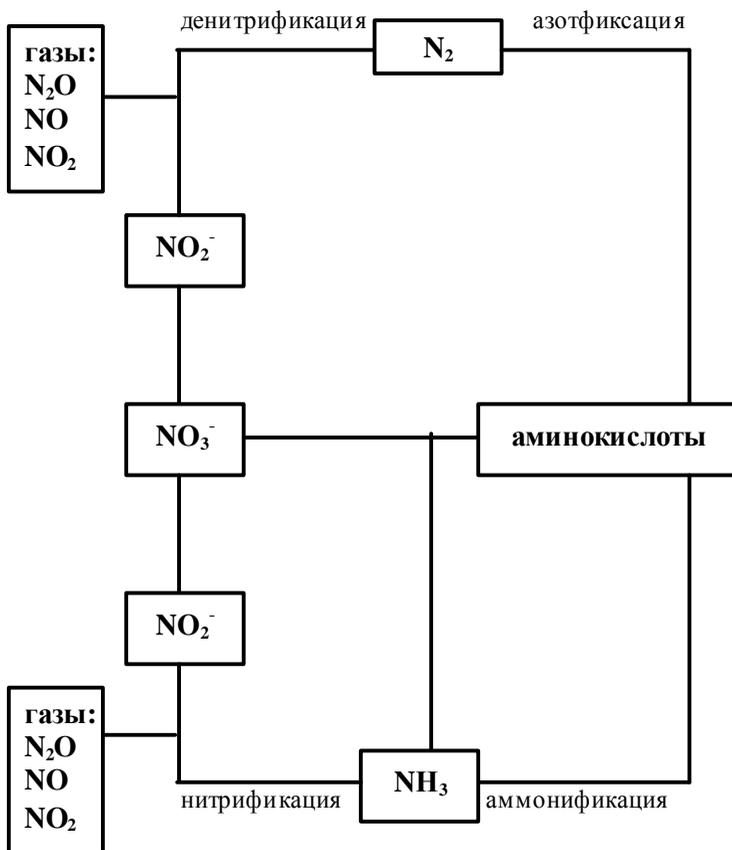


Рис. 8 Цикл азота

Это в принципе согласуется с многочисленными данными полевых измерений эмиссии газа на удобренных участках (1–7% от содержания азота удобрений).

В целом проблема определения роли почвы в круговороте N_2O и других газообразных соединений азота далека до завершения. Например, существуют глобальные оценки эмиссии этих веществ почвами практически на порядок превышающие приведенные выше величины [Смит,85, Bowden,86]. Для того, чтобы разобраться

Табл.8 Глобальный баланс N₂O

Источники:	Потоки N₂O (Тг/год)
Океан	1,4–2,6
Почвы природных экосистем	4,7–7,7
Почвы агроэкосистем, деградация земель	1,4–2,4
Азотные удобрения, экскременты	2,0–3,0
Сжигание биомассы, локальное окисление (свалки...)	0,3–1,3
Химическая промышленность	0,5–0,9
Транспорт	0,2–0,6
Стоки:	
Фотолиз в атмосфере	7,0–13,0
Поглощение почвами	0,5–1,0
Прирост в атмосфере:	3,0–4,5

в этой проблеме и объективно оценить вклад почвенного покрова в эмиссию N₂O необходимо детально исследовать процессы генерирования, поглощения и переноса N₂O *внутри почвенного тела*, а не ограничиваться изучением закономерностей эмиссии газа с поверхности. Это замечание справедливо и для всех остальных компонентов газовой фазы почв, включая, казалось бы, столь хорошо исследованные соединения как диоксид углерода и кислород.

Элементарный подсчет, основанный на балансе азота в почве, показывает, что в конечном итоге основная часть азотного удобрения минерализуется и служит значительным источником газообразных соединений азота в атмосфере [Beauchamp,97]. Действительно, из общего количества азота удобрения лишь 25% выносятся с поля в виде урожая, что также нельзя рассматривать как закрепление этого элемента, поскольку в дальнейшем сельхозпродукция будет минерализоваться по мере ее потребления, обработки и хранения. Оставшиеся 75% азота удобрения практически вся удаляется из почвы в процессе минерализации и выщелачивания, так как закрепление азота в составе органического вещества в зрелых (стационарных) почвах очень незначительно. При этом существенная часть азота в подвижной (преимущественно нитратной) форме мигрирует внутри почвы, попадает в грунтовые воды и открытые водоемы, где и

подвергается впоследствии денитрификации с выделением газообразных продуктов. Таким образом, при ежегодном использовании 77ТгN азотных удобрений в атмосферу теоретически может выделяться до 50-60Тг газообразных соединений азота, что близко к оценкам Смита [85] и [Bowden, 86]. В целом, существует мнение, что сельскохозяйственные земли ответственны за производство более 80% закиси азота, поступающей ежегодно в атмосферу [Beauchamp, 97].

Удельные величины эмиссии закиси азота почвами варьируют в широких пределах (0,003–3(10) мг/м²час) [Smith et al.,95, Lessard et al.,96, Nyborg et al, 97]. Особенно важно учитывать сезонную динамику выделения газа почвами, поскольку часто основное количество азота теряется в короткие периоды после интенсивных осадков, внесения свежих удобрений или после оттаивания почвы в весеннее время. По данным [Nyborg et al, 97] полученным в экспериментах с меченым азотом эмиссия N₂O насыщенными почвами после снеготаяния составила 9–30% от общих денитрификационных потерь за двухлетний период. При этом отдельные «всплески» эмиссии в конце марта, начале апреля достигали 3мг/м²час. Такие пики эмиссии N₂O при оптимизации почвенно-гидротермических условий являются кратковременными и в дальнейшем, по-видимому, компенсируются поглощением этого газа почвой [Bandibas et al, 94]. Последние исследователи в лабораторных экспериментах с почвами различного генезиса, гранулометрического состава, и влагосодержания показали, что интенсивности удельного выделения N₂O варьируют от 1 до 140 мкг/кгчас, а поглощения – от 1 до 85 мкг/кгчас, причем наибольшая эмиссия во всех случаях отмечалась при насыщении почвы. Сходные данные получены отечественными специалистами [Степанов и др.,96]. В полевых экспериментах со внесением органических удобрений [Paul, Zebarth, 97], денитрификационные потери в виде N₂O составили до 17% от общего выноса нитратов из почвы. Потери при выщелачивании в свою очередь варьировали от 60 до 190 кгN/га на контроле и от 100 до 240 кг на удобренных вариантах, что соответствовало 30–40% от исходной дозы азота в удобрении. Эти же авторы отмечают высокую (от 0,2 до 0,9 мг/м²час) эмиссию газа более глубокими слоями почвы (30–45 и 15–30 см) по сравнению с поверхностным 15см горизонтом откуда обычно отбираются образцы, а эмиссия составляет лишь 0,09

мг/м²час. Таким образом, современные исследования ориентированы на специфику процессов трансформации соединений азота внутри почвы, с учетом их сезонной импульсивности и мобильности основных реагентов, способных мигрировать в различных направлениях в виде растворов и газообразных веществ. Эти представления, по-видимому в ближайшем будущем заставят пересмотреть существующие глобальные оценки эмиссии и поглощения азотсодержащих газов почвенным покровом планеты.

Помимо закиси азота, в процессах денитрификации и нитрификации могут образовываться другие газы – N₂, NO, NO₂, а при гниении белков и аминокислот – аммиак (рис.8). Имитационные эксперименты с кинетической моделью денитрификационных процессов и генерирования газов [Cho et al, 97] показали, что пока в почве находится достаточно нитрат-анионов, восстановление N₂O до N₂ замедлено и закись азота является доминирующим газообразным продуктом. Однако расход нитратов в процессе денитрификации приводит к тому, что N₂O становится на первое место в качестве основного акцептора электронов в анаэробных условиях. В связи с этим возрастает доля редуцированных газов N₂, NO в общей продукции газообразных соединений азота почвой. В обзоре [Henault, Germon, 95] интенсивность выделения N₂ почвами при денитрификации варьирует от 0,03 до 1,1 мг/м²час. Аналогичные сведения приводятся в работе [Beauchamp et al, 96], где типичные величины эмиссии N₂ и N₂O оцениваются в 0,6–2,1 мкг/кгчас, что в пересчете на 30 см слой почвы с плотностью ρ_b=1,3 г/см³ дает диапазон от 0,2 до 0,8 мг/м²час.

Выделение **аммиака** может происходить в усиленных количествах в сельскохозяйственных почвах в почвах при использовании азотных удобрений и главным образом – мочевины. Последняя быстро гидролизуеться обычными гетеротрофными организмами, вырабатывающими фермент уреазу. В результате при использовании мочевины в дозах от 100 до 500 кг потери аммиака вследствие улетучивания могут составлять 18–75% азота удобрений [Смит,85]. Интенсивность образования NO в кислой среде при недостатке кислорода оценивается в 10–60 мкг/м²час при потенциальных пиках эмиссии до 300 мкг/м²час [Lang et al., 95].

Табл.9 Основные источники и стоки окиси углерода
(по Ножевниковой, Юрганову, 79)

Источники / стоки	Потоки (Тг/год) (размах оценки)
Источники	
<i>Абиогенные</i>	
Антропогенный	600 – 1000
Лесные пожары	60
Литосфера	100
Окисление метана	400 – 4000
<i>Биогенные</i>	
Океан	70 – 220
Континентальная растительность	20 – 200
Распад хлорофилла	300 – 700
Стоки	
<i>Абиогенные</i>	
Поток в стратосферу	9 – 110
Фотохимическое окисление	600 – 8000
<i>Биогенные</i>	
Континентальная растительность	300 – 3000
Почвенный покров	600 – 14000

Как и другие примеси этот газ активно поглощается почвами. По данным [Rudolph et al.,96] эмиссия NO линейно уменьшается по мере нарастания содержания газа в атмосфере и по прошествии критического уровня концентрации в 0,1 – 0,4 ppm выделение NO сменяется поглощением. Аналогичные результаты можно получить и для других газообразных соединений (CO, H₂...) для которых почва является как источником, так и стоком [Взаимод. почв. и атм. воздуха,85]. В целом, максимальное количество азота, поступающего из почв в атмосферу в виде оксидов и аммиака не превышает $n \cdot 100$ Тг/год [Смит, 85].

Потенциальное поглощение *оксида углерода* почвами может варьировать от 2–20 до 100 мг/м²час, а глобальная оценка усвоения этого газа педосферой составляет минимум 450 Тг/год, при величине общего поступления из природных и антропогенных источников порядка 600 Тг/год. В связи с этим почвенный покров

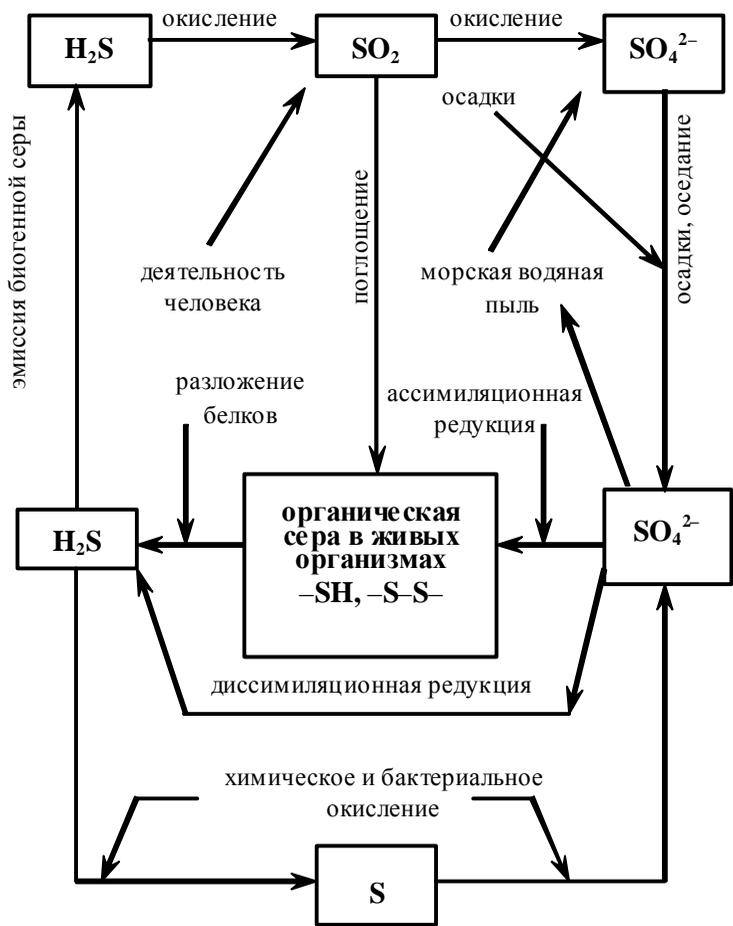
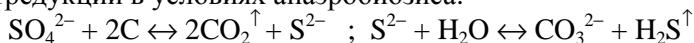


Рис.9. Цикл серы

признается одним из наиболее эффективных регуляторов содержания этого газа в атмосфере [Ingersoll et al., 74, Seiler, 74]. В результате оценки этих процессов варьируют от сотен до тысяч Тг/год [Смит,85, Взаимод. почв. и атм. воздуха,85...], (Табл.9). За поглощение CO в почве ответственна специфическая группа хемотрофных микроорганизмов, называемых карбоксидобактериями [Взаимод. почв. и атм. воздуха, 85]. Они способны использовать энергию окисления этого соединения в своем жизненном цикле.

Помимо этого существуют и другие группы организмов, например, некоторые метанотрофы, способные окислять угарный газ в побочных реакциях.

Круговорот *серы* в традиционной трактовке представлен двумя основными газообразными соединениями – биогенным *сероводородом* (H_2S) и *диоксидом серы* (SO_2) антропогенного происхождения (рис.9). Усвоение двуокиси серы почвами характеризуется интенсивностями 20–60 мг/м² час, при глобальной оценке в 50–55 Тг/год [Смит, 85]. Заметим, что и в этом случае почвенному покрову может принадлежать значительная роль в очищении атмосферы, так как потенциальное поглощение SO_2 составляет до 80% от глобального антропогенного выброса (60–65 Тг/год). Величины поглощения для H_2S близки к таковым в случае двуокиси серы во влажных почвах и в 4–6 раз превышают их, если почва находится в воздушно-сухом состоянии. Концентрации сероводорода в глубоких слоях водоемов и затопленных почвогрунтов могут достигать 10–3000 г/м³ [Ainsworth et al., 95]. Однако, при наличии кислорода этот газ быстро окисляется, в результате чего в поверхностных горизонтах максимальное содержание H_2S редко превышает 0,3 г/м³. В почве сероводород может возникать при гниении белковых соединений и сульфатредукции в условиях анаэробного разложения:



Поступление H_2S в газообразном виде в окружающую среду лимитируется окислением и обменными реакциями с катионами металлов в почве, благодаря которым образуются труднорастворимые сульфиды, аккумуляция которых происходит на сероводородных геохимических барьерах [Взаимод. почв. и атм. воздуха, 85]. Свободный и растворенный сероводород может наносить значительный ущерб металлическим конструкциям (трубопроводам, сваям,...), находящимся в почвах, а также вызывать токсикоз растений. В воздухе сероводород и двуокись серы быстро окисляются до сульфатов и удаляются вместе с парами воды в виде аэрозолей и кислотных осадков, что наряду с абсорбцией и связыванием почвенным покровом служит надежным механизмом очищения атмосферы. Однако, негативные экологические последствия кислотных дождей ставят перед человечеством еще одну глобальную проблему, связанную с загрязнением атмосферы.

Что касается других соединений серы, то существует гипотеза о важной роли **органических серных газов** (диметилсульфид (CH_3SCH_3), карбоксилсульфид (COS), сероуглерод (CS_2), фтористая сера (SF_6)) в природном круговороте этого элемента [Смит, 85]. Опытные данные показывают, что почвы способны поглощать эти газы (исключая SF_6), однако в количествах, меньших, чем SO_2 и H_2S . По имеющимся данным [Charman et al.,95] поглощение варьирует в пределах 0,1–0,5 мкг/м²час, а эмиссия – 0,2–0,8 мкг. В то же время, поступление органических соединений серы из почвы в атмосферу может достигать значительных величин (3–7 мг/м²час). В частности, ежегодное количество серы, выносимой из почвы в виде диметилсульфида составляет (1,5–5,0)Т г серы или 10% от общего биогенного поступления (50–110 Тг/год) [Смит, 85].

Оценка глобальной продукции **водорода** почвенными микроорганизмами колеблется от 16 до 120 Тг/год [Бабьева, Зенова, 89]. Основные процессы, ответственные за производство этого газа в почве - маслянокислое, ацетонобутиловое, бутандиоловое брожение, а поглощение водорода осуществляют метаногенные бактерии в процессе метанового брожения [Взаимод. почв. и атм. воздуха,85]. Есть сведения о биогенном поглощении H_2 почвами с интенсивностью порядка нг/м²час [Trevos,85]. В аэробных условиях водород быстро окисляется кислородом, в связи с чем концентрации этого газа в верхних слоях почвы и в атмосфере незначительны. По мнению некоторых специалистов свободный водород в стратосфере может способствовать разрушению озонового экрана, наряду с оксидами азота и хлором, выделяющимся при фотолизе фреонов [Взаимод. почв. и атм. воздуха,85].

В последние годы участились публикации, касающиеся поведения в почве и модельных пористых средах **летучих органических соединений (ЛОВ)**, представляющих собой ненасыщенные пары жидкофазных почвенных поллютантов (нефти, топливно-смазочных материалов, пестицидов, фунгицидов, инсектицидов, прочих фумигантов...) и продуктов их деградации, а также природных органических соединений (углеводородов, органических кислот, спиртов...), образующихся в почве в результате процессов метаболизма. По данным [Минько, Каспаров, 87] предельные углеводороды (метан, этан, пропан) способны производиться в почве в соотношениях, близких к таковым для

природного горючего газа. Оригинальные исследования с использованием высокоэффективной газовой хроматографии на капиллярных колонках [Fukui, Doskey, 96] позволили идентифицировать в составе воздуха над поверхностью луговой почвы более 50 органических соединений (бутан, пропан, пентан, гексан, гептан, октан... их хлор- и метил- производные, циклогексан, метанол, этанол, высшие спирты, ацетон, изопрен, бензол), а также оценить величины их эмиссии и поглощения почвой в модельных опытах и полевых условиях. Последние варьировали в широких пределах от 5 (монотерпены) до 100 (метанол) $\text{мкг/м}^2\text{час}$, уменьшаясь в 2-3 раза при затенении поверхности почвы. Имеются работы по анализу эмиссии метилбромиды, который, как и многие другие летучие органические соединения может принимать участие в фотохимических реакциях в атмосфере и способствовать разрушению озонового экрана [Yates et al.,96]. При внесении 200 кг/га этого фумиганта потери в газообразной форме могут достигать 60% исходного количества при начальной удельной эмиссии до 6 $\text{мг/м}^2\text{час}$. Совместными работами российских и немецких ученых исследованы закономерности эмиссии действующих веществ широкого ряда пестицидов [Дейков и др, 97]. Выявлено, что в течение первых трех суток после обработки почвы пестицидами величина эмиссии составила 7–50 $\text{мкг/м}^2\text{час}$. В целом потери действующих веществ с поверхности почвы может достигать 40% от внесенного количества. Разработан ряд математических моделей, позволяющих достоверно прогнозировать поведение летучих загрязняющих веществ в почве и их поступление в окружающую среду [Бурков и др.,96, McCoу, Rolston, 92, Amai et al, 96, Petersen et al.,96].

В обзоре по поглотительной способности почв относительно газообразных веществ [Bohn, 72] показано, что летучие органические соединения поглощаются тем быстрее и в больших количествах, чем выше их молекулярная масса и больше число замещенных азотных, фосфорных, кислородных, серных и других функциональных групп. Имобилизация низкомолекулярных газов с малым числом замещений зависит от наличия соответствующей популяции микроорганизмов. К сожалению, чрезвычайно мало данных о дифференцированных механизмах поглощения почвой того или иного газа. Имеющиеся сведения позволяют

предположить, что биологическое поглощение в большинстве случаев преобладает над физическими (сорбция, конденсация, растворение) и физико-химическими (хемосорбция, реакции в объеме) механизмами иммобилизации газообразных соединений почвой как биокосной системой. Этот вывод следует из экспериментов со стерилизацией почвы, приводящей к резкому сокращению усвоения газа образцом. Выделение газообразных веществ аналогичным образом должно тесно зависеть от жизнедеятельности организмов, поэтому вполне оправдано использование показателей эмиссии различных газов в качестве интегральных и селективных характеристик биологической активности почв. Теоретически почва может содержать все возможные органические и неорганические газы, пары жидкостей и твердых веществ, существующие в стабильных формах в естественных термодинамических условиях. Многие из этих соединений, находясь в ничтожно малых количествах, являются природными регуляторами взаимоотношений между организмами, выполняют сигнальные функции в экосистеме. Другая часть веществ относится к опасным загрязнителям почвенного и атмосферного воздуха. Исследование микрокомпонентов газовой фазы почв и экосистем интенсивно эволюционирует в настоящее время в связи с развитием науки о химическом взаимодействии организмов (аллелопатии) и мониторинга загрязнения окружающей среды. В целом, вслед за коллективом авторов монографии [Роль микроорганизмов...,79] во главе акад. Г.А. Заварзиным, можно заключить, что по отношению к подавляющему большинству газообразных веществ почва является как **источником так и стоком**, выполняя наряду с другими природными компонентами важнейшую экологическую **газовую функцию** (рис.10). При этом главная роль в регулировании процессов выделения и поглощения газов, безусловно, принадлежит организмам, хотя следует помнить и о чисто физических явлениях, определяющих фазовые взаимодействия и перенос компонентов почвенного воздуха, а также о возможных химических реакциях, приводящих к их трансформации. Выход большинства газообразных веществ в окружающую среду есть следствие дисбаланса между интенсивностями их генерирования и поглощения в открытой биокосной системе. Это положение открывает новые возможности при количественном описании поведения газообразных

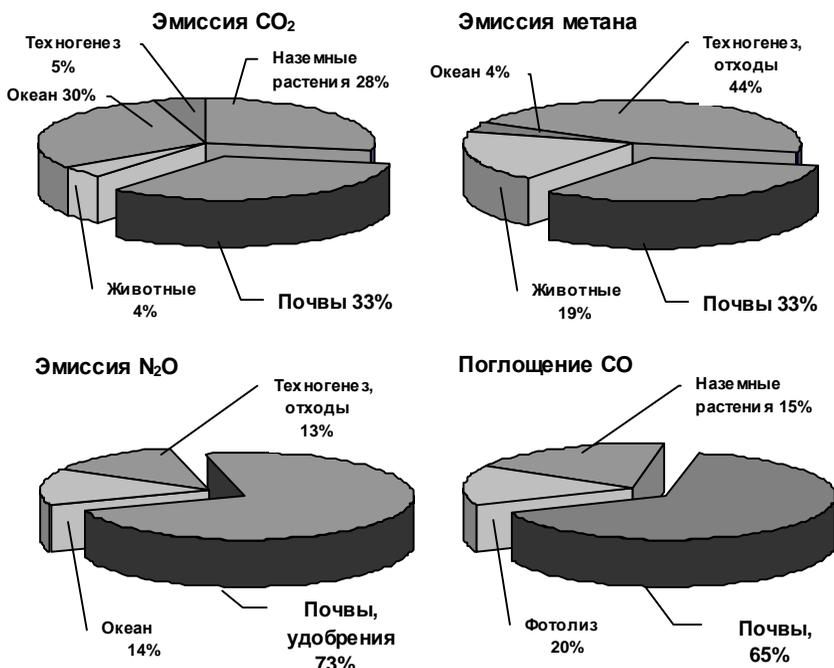


Рис. 10 Относительный вклад почв в глобальную эмиссию (поглощение) газов.

компонентов на базе кинетических моделей. Для многих газов (соединения азота, метан, сероводород...) баланс между поглощением и выделением в почве определяется уровнем аэрированности (увлажненности), что открывает широкие возможности в управлении этими процессами, посредством изменения водного режима. Можно заключить, что даже в случае казалось бы хорошо исследованных газообразных компонентов, как то кислород или CO₂, существует множество неразрешенных проблем, возникающих из-за традиционно одностороннего подхода к анализу только газовой фазы, без учета ее взаимодействия с остальными составляющими биокосной физической системы. Поэтому предстоит еще немало исследований, чтобы на количественном уровне оценить функцию почвы как глобального регулятора состава и состояния атмосферы.

Глава III

Физическое состояние газовой фазы почвы

§1 уровень однофазной системы (почвенный воздух)

Для количественного описания физического состояния почвенного воздуха, необходимо ввести ряд показателей состояния, зависящих от пространственно- временных координат, и определить основные закономерности, связывающие эти характеристики друг с другом. Напомним, что при макроскопическом анализе поведения системы, к таким показателям относятся экстенсивные величины – масса (m), объем (V), энергия взаимодействия или термодинамический потенциал (Ψ), энтропия (Ξ) соответствующих фаз и компонентов, поверхность раздела фаз (A), а также интенсивные характеристики – абсолютная температура (T) и давление (P) (табл.1). Для начала ограничимся рассмотрением *состояния собственно газовой фазы без учета ее взаимодействия с другими составляющими почвы как трехфазной физической системы*. Дополним набор основных переменных (m, V, Ψ, Ξ, P, T) двумя расчетными интенсивными показателями:

концентрация компонента в газовой фазе:

$$C = m_i / V_g, \quad (3.1)$$

где m_i – масса данного компонента, V_g – общий объем газовой фазы;

объемное содержание:

$$X = V_i / V_g, \quad (3.2)$$

где V_i – объем данного компонента.

Первый показатель обычно выражается в единицах $[г/м^3]$, второй – в процентах или ppm ($1\% = 10^4$ ppm). Эти величины дают возможность провести сравнительный анализ объектов разной размерности, содержащих газообразные вещества. Так, в предыдущем разделе, они были использованы при оценке количественного состава почвенного и атмосферного воздуха.

Поскольку большинство компонентов газовой фазы почвы в естественных термодинамических условиях ведут себя как идеальный газ, в качестве основного уравнения, связывающего

переменные состояния, допустимо использовать уравнения состояния идеального газа (Клайперона-Менделеева):

$$PV = \frac{m}{M} RT = nRT, \quad (3.3)$$

где n , M – число молей и молярная масса газа, R – универсальная газовая постоянная ($R=8,31441$ Дж/моль·К). Разделив обе части уравнения (3.3) на общий объем газовой фазы (V_g), получим формулу, связывающую концентрацию компонента в газовой фазе

(C) с его объемным содержанием: $\frac{PV}{V_g} = \frac{mRT}{V_g M}$ или $\frac{PX\%}{100} = \frac{CRT}{M}$,

откуда

$$C = \frac{PX\% M}{100RT}, \quad (3.4^a)$$

$$X\% = \frac{100CRT}{PM}, \quad (3.4^b)$$

$X\%$ – объемное содержание, выраженное в процентах.

Очевидно, что при одном и том же количестве газа (массе газа в единичном объеме воздуха) величина объемного содержания может меняться в зависимости от давления и температуры, поэтому правильнее выражать результаты количественного анализа газовой фазы не в объемных процентах или ppm, а с помощью показателя концентрации. Корректная информация об объемном содержании газообразных веществ должна сопровождаться данными о температуре и давлении. Это следует помнить при организации исследований компонентов газовой фазы. В большинстве случаев результаты инструментальных анализов содержания газообразных веществ выражаются в объемных единицах, и при переходе к массовым концентрациям требуются данные синхронных определений T и P в месте отбора образцов газовой фазы.

Почвенный воздух является смесью газов и паров и подчиняется закону Дальтона, который гласит, что общее давление (P) газовой смеси представляет собой сумму парциальных давлений ее компонентов:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i, \quad (3.5)$$

i – число газообразных компонентов. Например, давление

влажного воздуха складывается из парциальных давлений газов, входящих в его состав и давления водяного пара.

Для веществ, подчиняющихся уравнению состояния идеального газа, справедлива еще одна формулировка закона Дальтона: парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению его мольной доли на суммарное давление:

$$P_i = \frac{n_i}{N} P, \quad (3.6^a)$$

где n_i – число молей данного компонента, N – общее число молей газообразных веществ в смеси. Из уравнения (3) видно, что количество молей прямо пропорционально объему газа, поэтому мольную долю можно заменить на объемное содержание:

$$P_i = \frac{X\%}{100} P \quad (3.6^b)$$

Например, если известно, что процентное содержание углекислого газа в почве составляет 1% при атмосферном давлении 101,3 кПа, его парциальное давление будет равно 1,013 кПа. Концентрацию газа при этих условиях и температуре 20°C (293K), можно определить по формуле (3.4^a). Она составит 18,3 г/м³.

Понятие идеального газа является абстрактным, и в действительности могут возникать отличия между свойствами газа, предсказанными на основе допущения о его идеальности, и реальными эмпирическими данными. Эти отличия учитываются с помощью специальных характеристик – аналогов показателей состояния в реальных условиях. Так, для давления газа таким аналогом будет летучесть (фугитивность), для концентрации – активность вещества в реальной среде, где принимаются во внимание взаимодействия между частицами. «Реальные» и «идеальные» характеристики пропорциональны друг другу и, зная коэффициент пропорциональности (подгоночный параметр), можно всегда рассчитать необходимый показатель по его идеальному аналогу. На практике также используют специальные уравнения состояния реальных газообразных веществ. Это могут быть теоретические уравнения (например, Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга) или эмпирические формулы, справедливые только для индивидуального химического вещества в достаточно узком диапазоне варьирования термодинамических параметров. Применение «реальных» характеристик сильно усложняет

количественное описание физической системы и для газовой фазы, находящейся в обычных условиях, редко бывает оправданным, поскольку вещество атмосферы в разреженном состоянии удовлетворяет требованиям теории идеального газа.

Уравнения состояния устанавливают связь между четырьмя основными показателями *однофазной газовой системы*. Теоретически, варьируя переменные P, T, V, m , можно получить бесчисленное множество разных состояний, однако далеко не все они будут реализованы на самом деле. Задача селекции и упорядочения наиболее вероятных состояний, к которым данная система стремится в результате взаимодействия ее компонентов и материально энергетического контакта с внешним миром, решается в соответствии с фундаментальными положениями термодинамики. При этом используются две оставшиеся функции состояния – энтропия (\mathcal{E}) и термодинамический потенциал (энергия), связь между которыми задается в дифференциальном виде общим уравнением термодинамики:

$$Td\mathcal{E} = dU + PdV + d\Psi \quad (3.7)$$

Выбирая соответствующий термодинамический потенциал (U, H, F, G) и решая дифференциальное уравнение (3.7) при помощи подстановки в него известного уравнения состояния, можно получить в явном (аналитическом) виде зависимость между термодинамическими функциями Ψ , \mathcal{E} и остальными функциями состояния физической системы. Например, для почвы удобно использовать в качестве термодинамического потенциала энергию Гиббса, – функцию, зависящую от давления, температуры и массы компонентов [Спозито, 84, Воронин, 86]. Тогда уравнение (3.7) примет вид:

$$dG = d\psi = -\mathcal{E}dT + VdP + \bar{\Psi}dm + \sigma dS, \quad (3.8)$$

где $\bar{\Psi} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial m} \right)_{P, T, m} = \left(\frac{\partial G}{\partial m} \right)_{P, T}$ – удельный термодинамический

потенциал, являющийся в отличие от Ψ интенсивной характеристикой. $\sigma = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial S} \right)_{P, T, m} = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P, T, m}$ –

поверхностное натяжение – частная производная потенциала по площади поверхности раздела фаз.

Для однофазной системы в изотермических условиях при отсутствии массопереноса и химических превращений ($dS=dT=dm=0$) имеем:

$$d\Psi = VdP \quad (3.9^a)$$

или, переходя от экстенсивного показателя Ψ к интенсивному $\bar{\Psi}$:

$$d\bar{\Psi} = \bar{V}dP \quad (3.9^b)$$

Выражая удельный объем (\bar{V}) из уравнения состояния идеального газа и подставляя это значение в 3.9^b, получаем:

$$d\bar{\Psi} = \frac{RT}{MP} dP, \text{ откуда } \int_{\bar{\Psi}_0}^{\bar{\Psi}} d\bar{\Psi} = \frac{RT}{M} \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}, \text{ или:}$$

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_0 + \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.10^a)$$

где $\bar{\Psi}$ – удельный термодинамический (химический) потенциал в стандартном состоянии (при $T=T_0$ и $P=P_0$). Для газов принимается $T_0=293\text{K}$, $P_0=101,3 \text{ кПа}$ [Спозито, 84]. При этом часто стандартный потенциал считают равным нулю ($\bar{\Psi} = 0$) и формула 3.10^a упрощается:

$$\Psi = \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.10^b)$$

(здесь и далее знак удельной величины (–) над Ψ опускается)

Согласно фундаментальным положениям термодинамики, физическая система, будучи предоставлена самой себе, займет наиболее вероятное состояние (термодинамическое равновесие), при котором она будет иметь относительный максимум энтропии (\bar{S}) и минимум энергии (Ψ). Любые локальные флуктуации интенсивных показателей в таком состоянии будут со временем затухать (релаксировать). В результате однофазная газовая система должна характеризоваться однородным (изотропным) распределением ее компонентов. Однако в реальных условиях на изолированную по тепло- и массообмену (закрытую) систему может действовать внешнее потенциальное поле, например, земное тяготение. Рассмотрим влияние гравитации на распределение компонентов однофазной газовой системы. Для этого воспользуемся термодинамическим методом оценки взаимодействия объектов, согласно которому удельные свободные энергии Гиббса (химические потенциалы) физических тел и полей,

находящихся в состоянии равновесия, равны друг другу [Воронин, 84].

Потенциал поля гравитации имеет значение $\Psi = \Psi_0 + gh$, где g – ускорение силы тяжести, h – высота (вертикальная координата). Объединяя это выражение с уравнением (3.10) получаем:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right) \quad (3.11)$$

Аналогичное уравнение можно вывести в рамках молекулярно-кинетической теории газов, где оно носит название барометрической формулы [Матвеев, 81]. Поскольку давление и концентрация газа прямо пропорциональны (уравнение(3.3)), выражение (3.11) можно переписать следующим образом:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right), \quad (3.12)$$

где C_0 – начальная (исходная) концентрация на высоте $h=0$, C – конечная (равновесная) концентрация на высоте h .

В соответствии с уравнением (3.12), концентрация газов с большими молекулярными массами должна убывать с высотой быстрее, чем содержание легких веществ. Следовательно, более тяжелые газы концентрируются внизу, а легкие – наверху, то есть, исходно однородная газовая смесь расслаивается в поле земного тяготения. На самом деле это явление будет заметно лишь при очень больших (10^3 – 10^4 м) высотах, а в масштабе почвенной толщи ($h=0,1$ – $1,0$ м) оно не проявляется, и смесь газов с различными молекулярными массами остается однородной в силу доминирования кинетической энергии теплового движения молекул (RT) над потенциальной (Mgh). Например, для CO_2 ($M=0,044$ кг/моль) при $T=293K$, глубина, на которой концентрация увеличится вдвое составит $h = \ln 2 \cdot 293 \cdot 8,31 / (0,044 \cdot 9,8) = 3,9 \cdot 10^3$ м. В почве, возрастание содержания CO_2 с глубиной в сотни раз при $h=0,1$ – $1,0$ м есть следствие другого (не равновесного) механизма «гравитационного стекания», который будет рассмотрен несколько позже.

§2 Взаимодействие газов и паров с жидкой фазой.

Следующим этапом количественного описания газообразных компонентов почвенной физической системы является учет

взаимодействия между газовой и жидкой фазами (*уровень двухфазной системы*). Почвенный воздух содержит пары жидкостей – газообразные вещества, способные в определенных термодинамических условиях достигать равновесия с жидкой фазой того же химического состава. При таком состоянии скорость испарения становится равной скорости конденсации и пар над жидкостью характеризуется постоянством интенсивных показателей. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным. Если при данной температуре продолжать увеличивать концентрацию или давление насыщенного пара, произойдет его конденсация, то есть часть вещества перейдет из газообразного состояния в жидкое, а концентрация, давление и, соответственно, потенциал пара над жидкостью, сохранят исходные равновесные значения ($C_0, P_0, \Psi = \text{const}$). Параметры состояния насыщения удобно использовать в качестве нормирующих величин при определении содержания паров в газовой фазе и их термодинамической характеристики. Так возникают показатели относительной влажности (RH) и химического потенциала пара (Ψ), (C – абсолютная влажность):

$$RH\% = \frac{P}{P_0} 100\% = \frac{C}{C_0} 100\% \quad (3.13)$$

$$\Psi = \frac{RT}{M} \ln \frac{P}{P_0} = \frac{RT}{M} \ln \frac{RH\%}{100} \quad (3.14)$$

(Ψ_0 считают равным нулю).

Формулы 3.13, 3.14 показывают, насколько отличаются давления, концентрации и химический потенциал (энергия) пара в данном состоянии от таковых в состоянии насыщения, принятого за стандарт. Величина P_0 определяется экспериментально при фиксированной температуре для данной жидкости (табл. 10).

Таблица 10. Давление насыщенных паров воды в зависимости от температуры

P_0 , [кПа]	0,61	1,23	2,34	4,24	7,37	12,3	19,9	31,2	47,4	101,3
T , [K]	273	283	293	303	313	323	333	343	353	373
t °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100

Для анализа относительной влажности воздуха чаще всего используются психрометры, позволяющие оценить RH по разности показаний сухого (t_c) и смоченного водой (t_m) термометров, помещенных в достаточно интенсивный ток исследуемого воздуха. Величина RH находится по специальным психрометрическим таблицам или по формуле [Лыков, 50]:

$$RH = (P_M - A(t_c - t_m))/P_C, \quad A = 10^{-5}(65 + 6,75/U)P_B, \quad (3.15)$$

где U (м/с) – скорость движения воздуха, P_M , P_C , – давления паров воды, соответствующие температурам t_M , t_C , а P_B – барометрическое давление (мм. рт. ст.). Например, пусть при скорости ветра 0,5 м/с, барометрическом давлении $P_B = 745$ мм. рт. ст. Показания сухого и мокрого термометров составили $t_c = 30^\circ\text{C}$, $t_m = 20^\circ\text{C}$. Из таблицы 10 имеем $P_C = 4,24$ кПа = 4,24кПа·760мм/101,3кПа = 31,81мм. рт. ст., $P_M = 17,56$ мм. рт. ст. Найдем $A = 10^{-5}(65 + 6,75/0,5)745 = 0,585$. Тогда $RH = (17,56 - 0,585(30 - 20))/31,81 = 0,37$ (37%). При небольшом диапазоне варьирования температур, обычных для почвенного воздуха, можно использовать упрощенную формулу [Лыков, 50]:

$$RH = (P_M - 0,504P_B(t_c - t_m)/760)/P_C \quad (3.16)$$

Среди новых средств исследования относительной влажности воздуха и ее динамики отметим программируемые термодатчики «Термохрон» (фирмы «Dallas Semiconduction» и «Maxim», США), позволяющие проводить скрытый мониторинг температуры, а по последним разработкам – и собственно относительной влажности воздуха в объектах окружающей среды с частотой измерений до 1 раза в секунду и объемом запоминаемых данных до 2000 – 4000 отдельных результатов измерений. Описание работы датчиков и примеры их использования для контроля температуры, температуропроводности и полного потенциала почвенной влаги будут даны в главе 7.

Если известен потенциал почвенной влаги (Ψ) или его зависимость от влажности, относительная влажность паров воды в почве легко определяется из уравнения (3.14): $RH(\%) = 100 \exp(M\Psi/RT)$. Например, пусть дана зависимость потенциала от содержания влаги в супесчаной дерново-подзолистой почве в виде степенной эмпирической модели Campbell^a [85]: $\Psi = -15,7(W/W_s)^{-6,1}$, где W_s – влажность насыщения (полная влагоемкость) = 30%. Найти какова будет равновесная влажность

почвенного воздуха при влажности почвы 6% и $T = 293 \text{ K}$: $\Psi = -15,7(6/30)^{-6,1} = -288 \text{ кДж/кг}$, $RH(\%) = 100\exp(-0,018 \cdot 288 \cdot 10^3 / 8,31 \cdot 293) = 11,3\%$. Для более точной косвенной оценки следует использовать непосредственно экспериментальные изотермы сорбции паров воды почвой ($W(P/P_0)$), полученные газохроматографическим методом или криоскопией на базе программируемых термодатчиков (см. главу 7).

Часто жидкость содержит растворенные вещества, которые понижают, согласно закону Рауля, давление насыщенных паров, пропорционально мольной доле растворителя:

$$P_0' = P_0 N, \quad (3.17^a)$$

где P_0 и P_0' – давления насыщенных паров над чистой жидкостью и над раствором; N – мольная доля жидкости, отнесенная к общему числу молей раствора.

Если известна концентрация вещества в растворе (C), можно представить закон Рауля в следующем виде:

$$P_0' = P_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{CM_1}{M_1}} \right), \quad (3.17^b)$$

где M – молярная масса растворенного вещества, M_1, ρ_1 – молярная масса и плотность жидкости.

Например, 10% раствор глюкозы ($100 \text{ г/л} = 0,1 \text{ г/см}^3$) с молярной массой 180 г/моль приведет при комнатной температуре к уменьшению давления от $2,340$ до $2,317 \text{ кПа}$ ($2,340(1 - 1/(0,1 \text{ г/см}^3 \cdot 18 \text{ г/моль}^1 / 180 \text{ г/моль}^1 \cdot 1 \text{ г/см}^3))$). Используя формулу (3.14), можно показать, что это будет эквивалентно понижению свободной энергии воды на 1336 Дж/кг ($(8,31 \text{ Дж/моль}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K} / 0,018 \text{ кг/моль}^{-1}) \ln(2,317/2,340)$) или развитию осмотического давления в $1,3 \text{ атм}$! Очевидно, что чем больше концентрация растворенных веществ, и чем меньше их молярная масса, тем существеннее эффект понижения P_0 . Уменьшение давления насыщенных паров вызывает адекватную конденсацию – переход части пара в жидкое состояние, для установления равновесия, соответствующего новому (пониженному) значению P_0' . В природе хорошо известно явление рособразования или термической конденсации (по А.Ф.Лебеву) паров воды, причиной которого служит понижение

P_0' при охлаждении воздуха (табл. 10). Однако и в изотермических условиях возможна конденсация влаги за счет присутствия в ней растворенных веществ. Масштабы этого явления становятся соизмеримыми с влиянием температуры при больших (>10%) концентрациях веществ, в чем нетрудно убедиться, анализируя формулу (3.17). В связи с этим можно ожидать ощутимые значения «химической конденсации» для засоленных почв и галофитной растительности в условиях повышенной влажности воздуха, (например, вблизи крупных акваторий). Правда, в таких случаях следует искать эмпирические зависимости между концентрацией и P_0 , поскольку закон Рауля справедлив для неэлектролитов.

Равновесие в *двухфазной системе* «жидкость-газообразное вещество» наступает и для разных по химическому составу соединений. В таком случае говорят о растворении газов в жидкостях. Используя термодинамический метод, оценим равновесие двухфазной системы, исходя из равенства удельных энергий Гиббса (химических потенциалов) в жидком и газообразном состояниях. Потенциал растворенного компонента выражается через его активность (act) согласно следующей формуле:

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{RT}{M} \ln(\text{act}) \quad (3.18)$$

Учитывая, что для газов и паров $\text{act} = C_t \gamma$, где C – концентрация, γ – коэффициент активности, и приравнявая правые части уравнений (3.18), (3.10), получаем выражение, носящее название закона Генри:

$$C_t = K_T P_g, \quad (3.19)$$

где K_T – постоянная величина (константа Генри).

Нетрудно заметить, что в случае равновесия пара над раствором данной жидкости уравнение (3.19) трансформируется в закон Рауля (3.17). Если газообразное вещество подчиняется уравнению состояния идеального газа, то можно получить иной вид формулы (3.19). Для этого выразим давление газа через его концентрацию, используя (3.3), и подставим полученное значение в (3.19):

$$C_t = (K_T RT/M) C_g \quad \text{или} \quad C_t = a C_g, \quad (3.20)$$

где a – постоянная при данной температуре величина.

Табл. 11. Растворимость газообразных веществ в воде в условиях фазового равновесия:

а) T=273 К

газ	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	Cl	CH ₄
а	0,0235	0,0490	0,0215	1,710	4,610	0,0550

б) T=293 К

газ	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	Cl	CH ₄	CO	NO	SO ₂	HF
а	0,015	0,031	0,018	0,88	2,36	0,03	0,02	0,05	39,4	446,0

в) Влияние температуры [Вадюнина, Корчагина, 86]

°С	Воздух	N ₂	H ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	H ₂ S	CH ₄
5	0,0255	0,0209	0,0204	0,0429	1,424	–	3,977	0,0481
10	0,0227	0,0186	0,0196	0,0380	1,194	910	3,329	0,0418
15	0,0205	0,0169	0,0188	0,0342	1,019	802	2,945	0,0369
20	0,0187	0,0155	0,0182	0,0310	0,878	711	2,582	0,0331
25	0,0173	0,0143	0,0175	0,0283	0,759	635	2,282	0,0301
30	0,0161	0,0134	0,0170	0,0261	0,665	–	2,037	0,0276
35	0,0150	0,1256	0,0167	0,0244	0,592	–	1,831	0,0255
40	0,0142	0,0118	0,0164	0,0231	0,530	–	1,660	0,0237

г) Влияние кислотности среды [McCoy, Rolston,92]

газ	pH	а
CO ₂	3	0,86
CO ₂	8	39,4
SO ₂	3	400
SO ₂	8	2,9·10 ⁸

д) Летучие органические вещества t=20–25°С

[McCoy, Rolston,92, Benzing et al.,96]

Бензол	4,55
Толуол	3,57–4,88
Ксилол	3,57
Этилбензол	3,12–4,0
Пропилбензол	2,87–3,10
Трихлорэтан	2,33–3,57
Тетрахлорэтан	1,87–2,69
Хлорэтан	1,63
Бромэтан	0,123
Нафталин	57,8–64,9

Для определения константы a преобразуем уравнение состояния идеального газа (3.3), разделив его правую и левую части на объем жидкой фазы (V_ℓ): $P_g V_g / V_\ell = m_g RT / M V_\ell$, откуда $V_g / V_\ell = C_\ell RT / M P_g$. Подставив в это выражение величину C_ℓ из формулы (3.19), окончательно получаем:

$$V_g / V_\ell = K_\Gamma RT / M = a \quad (3.21)$$

Уравнение (3.21) показывает, что в изотермических условиях в единичном объеме жидкости растворяется строго определенное количество газа. Величина a называется растворимостью (табл. 11).

Анализируя таблицу 11 и данные о концентрациях веществ в газовой фазе (глава 2), можно сделать вывод, что количественный газовый состав влаги, находящейся в равновесии с почвенным и атмосферным воздухом будет существенно разным. Поскольку в почвенном воздухе содержится в десятки и сотни раз больше CO_2 , чем в атмосфере, а растворимость этого газа в 30–70 раз превышает таковую для N_2 и O_2 , в почвенной влаге будет аккумулироваться CO_2 в количествах несоизмеримо больших, по сравнению с обычной «атмосферной» влагой.

Еще одно важное замечание касается равновесных концентраций CO_2 в газовой и жидкой фазах почвы. Так как растворимость диоксида углерода в естественном диапазоне варьирования температур почвы близка к единице (табл. 11), концентрации газа в обеих фазах должны быть соизмеримыми, а в пределе – почти одинаковыми. Это необходимо учитывать при расчетах запасов и баланса CO_2 в почве, его переноса по профилю и выноса за пределы почвенной толщи в растворенном виде. Резонно допустить, что определенная часть CO_2 способна удаляться из почвы не за счет процессов дыхания с верхней границы, а в совершенно другое время и в ином месте, когда почвенная влага, обогащенная углекислым газом, попадает в условия равновесия с атмосферным воздухом или нагревается. Последний фактор, по-видимому, может иметь существенное значение в суточной и сезонной динамике почвенного дыхания, для которых характерно усиление выделения CO_2 в теплое время и снижение – в холодное. Отметим, что более детальное количественное описание двухфазной системы «жидкость-газ» требует учета карбонатно-кальциевого равновесия в почвенных растворах и так называемого эффекта «высаливания» –

уменьшения растворимости газов в зависимости от концентрации веществ в жидкой фазе почвы [Понизовский и др. 86, Минкин и др. 95, Углекислый газ в атмосфере, 87].

Действительно, закон распределения (Генри) справедлив для идеальных условий, при которых газ растворяется в чистой воде и не вступает в ней в химические взаимодействия. Для диоксида углерода этот процесс приводит к образованию угольной кислоты (гидрата CO_2) по схеме:



Эта реакция протекает быстро и обратима для почвенного раствора. Условие равновесия, достигаемого по некоторым данным за десятки минут, отражаются в виде приведенного выше закона распределения (3.19):

$$K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / P_{\text{CO}_2},$$

где K_0 – константа Генри, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ – равновесная концентрация угольной кислоты, P_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа над раствором.

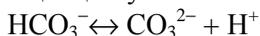
Если бы эта реакция была единственным процессом с участием углекислого газа, общее количество неорганического углерода в земной коре составляло бы ничтожную долю от имеющихся в действительности запасов. Являясь слабой кислотой, растворенный углекислый газ реагирует с основаниями, образуя продукты выветривания, которые накапливаясь тысячелетиями привели к депонированию в земной коре колоссальных количеств углерода (Рис.6). Основная доля неорганического углерода в природных растворах представлена бикарбонат-анионом, который образуется в результате диссоциации угольной кислоты:



Равновесное состояние, достигаемое в этой реакции, описывается условием:

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

Третья стадия превращения CO_2 в воде соответствует следующей ступени диссоциации угольной кислоты:



с константой равновесия:

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

Карбонат-анион (CO_3^{2-}) является конечным продуктом реакции растворенного углекислого газа с основаниями. Теоретически концентрация этого иона может возрастать пока не достигается

предел растворимости соответствующих солей металлов, среди которых на первом месте стоит карбонат кальция. Однако, по многочисленным данным, касающимся карбонатно-кальциевого равновесия в почвенных растворах и природных водах, это соединение может не выпадать в осадок и длительно существовать в состоянии пересыщенности.

Вероятнее всего процесс осаждения карбонатов, равно как и производства углекислого газа контролируется в природе живыми организмами, что необходимо учитывать в расчетах глобального углеродного цикла и иммобилизации CO_2 .

Чисто химическая составляющая этих процессов в первом приближении описывается с помощью известных констант равновесия $K_{0,1,2}$, табулированных в зависимости от термодинамических условий и солёности раствора, концентрации ионов водорода, определяемых показателем pH и парциальным давлением углекислого газа. Примеры температурной зависимости констант равновесия приведены в следующей таблице:

Табл.12 Константы диссоциации угольной кислоты

Температура (°C)	$K_1 \cdot 10^{-6}$	$K_2 \cdot 10^{-10}$
0	0,23	0,26
2	0,25	0,28
4	0,27	0,29
6	0,29	0,31
8	0,30	0,32
10	0,32	0,34
12	0,34	0,35
14	0,36	0,37
16	0,38	0,38
18	0,40	0,39
20	0,42	0,40
22	0,44	0,42
24	0,46	0,43
26	0,48	0,44
28	0,50	0,44
30	0,51	0,45

Эффективная растворимость CO_2 , оценивающая фазовые равновесия с учетом отмеченных выше реакций, будет иметь вид:

$$a_{\text{эф}} = a \left(1 + \frac{K_1}{10^{-\text{pH}}} + \frac{K_1 K_2}{10^{-2 \text{pH}}} \right) \quad (3.22)$$

Используя данные таблицы 12, нетрудно показать, что существенное увеличение эффективной растворимости по сравнению с табличной величиной (a) произойдет в нейтральной и щелочной областях, когда в растворе начнут доминировать гидрокарбонат- и карбонат- анионы. Так, например, при pH 5 и температуре 20°C отношение $a_{\text{эф}}/a = 1 + (0,42 \cdot 10^{-6}/10^{-5}) + (0,42 \cdot 10^{-6} \cdot 0,40 \cdot 10^{-10})/10^{-10} = 1,042$, то есть отличий практически нет. При pH 7 $a_{\text{эф}}/a = 5,2$, а при pH 8 эффективная растворимость будет превышать табличную в 43 раза! При наличии в почвенном растворе катионов металлов (Ca, Mg, Fe, Mn...), осаждающих карбонаты и (или) гидрокарбонат – анионы, равновесие будет сдвигаться еще сильнее, что, соответственно, приведет к увеличению $a_{\text{эф}}$.

Используя информацию о фазовых равновесиях, можно ввести соответствующие коррективы в расчеты запасов газообразных веществ в почве. Так в примере из главы 1 было получено, что при концентрации CO_2 в газовой фазе $C=1 \text{ г/м}^3$ и пористости аэрации 40% в 10 см слое почвы содержится $40 \text{ мг/м}^2 \text{ CO}_2$. На самом деле запасы будут больше, если учесть, что часть газа перейдет в жидкую фазу. Пусть реакция раствора нейтральна (pH 7), а температура равна 20°C . Считаем, что объемная влажность равна пористости аэрации (доли фаз равны). Тогда концентрация CO_2 в жидкой фазе в условиях равновесия составляет (см. 3.20 и 3.22) $C_f = a_{\text{эф}} C_g = a_{\text{эф}} = a \cdot (1 + K_1 / \text{pH} + K_1 K_2 / 2 \text{pH}) C_g = 0,878 \cdot 5,2 \cdot 1 = 4,6 \text{ г/м}^3$, а запасы в 10 см слое = $4,6 \text{ г/м}^3 \cdot 0,4 \cdot 0,1 \text{ м} = 184 \text{ мг/м}^2$. Всего почва будет содержать $184 + 40 = 224 \text{ мг/м}^2 \text{ CO}_2$, что в 5,6 раза выше, чем первоначальная оценка, без учета растворения газа.

Другим не менее важным выводом, следующим из анализа растворимости CO_2 является гипотеза о потенциальном связывании (иммобилизации) части диоксида углерода, формирующегося внутри почвы [Дыхание почвы, 93, Смагин, 98, Смагин и др., 99]. Эту возможность необходимо учитывать при анализе глобальной экологической функции почвы как резервуара, источника и стока парниковых газов. Исследованиями Санкт-Петербургских ученых

получены первые результаты по поглощению и связыванию углекислого газа нейтральными и слабощелочными растворами почв средних широт Северного полушария в процессе микробиологической минерализации углерода [Банкина и др.,96].

Открытым остается вопрос о влиянии газообразных веществ на энергетическое состояние почвенной влаги [Березин и др, 92, Судницын, Зайцева 95]. Теоретически (см.3.10 и 3.17) большие (200-300 г/м³) количества углекислого газа, накапливающиеся в почвенном воздухе в условиях плохой аэрации или удаленности от верхней границы профиля, способны при растворении увеличивать осмотическое давление почвенной влаги на 10–30 кПа относительно такового в атмосферных осадках, что адекватно понижению свободной энергии воды. С учетом постоянного и существенного перепада концентраций CO₂ с глубиной, в почве может возникать градиент осмотического давления, влияющий на вертикальное перемещение влаги. При этом, в отличие от осмотического давления, растворов солей и органических веществ, давление газа будет намного мобильнее и исчезнет как только почвенная влага попадет в условия равновесия с атмосферным воздухом.

В некоторых случаях недостаточно знать закономерности фазового **равновесия** «газ-жидкость» и требуется оценить **кинетику** взаимодействия этих компонентов почвы как физической системы. Действительно, поскольку почва является открытой динамической системой, равновесие между подвижными фазами может не достигаться, если интенсивности их изменений превышают скорости релаксации к равновесию. Наши исследования показывают, что в этих ситуациях можно использовать следующую простую кинетическую модель, оценивающую баланс между скоростями растворения и дегазации:

$$dC_t/dt = U_{\text{раств}} - U_{\text{дегаз}} = \alpha C_g - kC_t, \quad (3.23)$$

где $\alpha, \beta - \text{const}$ В случае равновесия ($dC_t/dt = 0$), из (3.23) имеем закон (3.20): $C_t = aC_g$, а (растворимость) $= \alpha/k$. Решая дифференциальное уравнение 3.23 при начальном условии $C(t=0)=C_0$, легко определить функцию $C_t(t)$, описывающую релаксационную динамику концентрации газа в жидкой фазе к равновесию:

$$C_t(t) = C_p + (C_0 - C_p)\exp(-kt), \quad (3.24)$$

где $C_p = aC_g$, k – кинетическая константа растворения.

По уравнению 3.24 легко определить концентрацию газа в жидкой фазе в любой момент времени (t), зная исходное содержание (C_0), концентрацию в газовой фазе (C_g) и константу k . Например, пусть требуется оценить сколько CO_2 растворится в дождевой воде ($\text{pH} = 6,5$, $C_0 = 0,54 \text{ г/м}^3$), проходящей через почву в течении двух часов, если в составе почвенного воздуха содержится $C_g = 20 \text{ г/м}^3 \text{ CO}_2$ при $t^\circ = 15^\circ\text{C}$, а кинетическая константа $k = 0,2 \text{ час}^{-1}$. По формулам (3.20), (3.22), используя табличные данные, найдем равновесную концентрацию $C_p = a_{\text{эф}} C_g = 44,2 \text{ г/м}^3$. Тогда $C_l(t) = 44,2 + (0,54 - 44,2)\text{exp}(-0,2 \cdot 2) = 14,9 \text{ г/м}^3$. Можно также оценить характерное время достижения равновесия с точностью до 0,01: $C_l/C_p = 0,99$, откуда $T_{0,01} \approx \ln 100/k = 23 \text{ часа}$. То есть полное равновесие наступит в системе лишь через сутки. За это время наверняка прекратится дождь, а вода в почве уйдет из зоны содержания CO_2 , или изменятся термодинамические условия... В таких случаях использование равновесных законов без учета кинетики может привести к существенным ошибкам в расчетах.

Для определения параметра k , экспериментальные данные по кинетике растворения газа $C_l(t)$ удобно располагать в логарифмических координатах: $y = \ln((C_0 - C_p)/(C_l(t) - C_p)) = \ln f$, $x = t$. Наклон получаемой при этом прямой будет численно равен k . На рис. 11 представлены результаты анализа кинетики поглощения и выделения CO_2 чистой водой, солевыми растворами и вытяжками из почв, подтверждающие адекватность модели (3.23–3.24) и возможность ее использования при количественном описании этих процессов. Эксперимент проводился в закрытых флаконах с газохроматографическим контролем динамики растворения – дегазации по уровню $C_g(t)$, а также определением C_l в конце опыта с помощью титрования раствора щелочью при изоляции от атмосферы.

Коэффициенты при x в уравнениях линейной регрессии численно равны константе k (час^{-1}). Как видно из графиков, величина в большинстве случаев варьирует от 0,15 до 0,3 час^{-1} , что соответствует характерному времени установления равновесия «жидкость–газ» $T_{0,95}$ в 10–20 часов. Поскольку зависимость (3.22) является нелинейной экспоненциальной функцией от времени, процесс растворения (дегазации) будет идти особенно интенсивно на первых стадиях. При этом половина вещества перейдет из одной фазы в другую в течение 2–5 часов, как следует из расчета

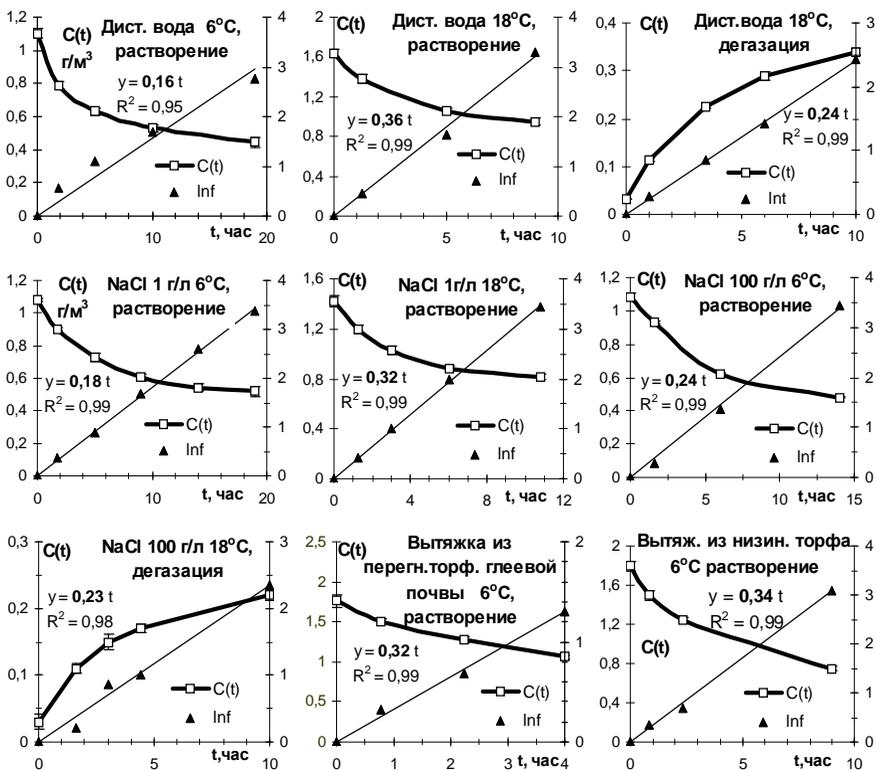


Рис. 11 Кинетика растворения и дегазации CO_2 (влияние состава раствора и температуры)

показателя $T_{0,95} = \ln 20/k$. С понижением температуры растворимость газов увеличивается (табл.11), однако интенсивность этого процесса, оцениваемая кинетической константой k , закономерно снижается, поскольку снижается энергия теплового движения молекул. Сходные закономерности присущи реакции на состав жидкой фазы. В чистой дистиллированной воде растворимость газов выше, по сравнению с растворами солей и почвенными вытяжками, однако скорость растворения в ней как правило меньше.

В пористой среде массообмен между газовой и жидкой фазами будет происходить, по-видимому, несколько иначе, чем в чистых растворах, с учетом геометрии поверхности раздела фаз. Из

общей теории энергомассопереноса известны следующие соотношения, которые можно использовать при ориентировочной оценке величины k для газообмена между почвенным воздухом и пленками жидкости в пористых средах различного строения [по McCoy, Rolston, 92]:

$$(2kR^2)/3D = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \quad (3.25)$$

– для сферических частиц радиусом R ,

$$kR^2 = 1,86(ReSc2R/z)^{1/3}, \quad (3.26)$$

– для цилиндрических каналов радиусом R и длиной z .

Здесь $Re = 2Rq/\mu$ – число Рейнолдса, $Sc = \mu/D$ – число Шмидта, μ – кинематическая вязкость, D – эффективный коэффициент диффузии (дисперсии), q – скорость конвективного массопереноса газа. Информация о величинах D , q будет дана подробно в дальнейшем (глава 5). Отметим, что все обозначенные проблемы количественного описания массобмена между газовой и жидкой фазами почв далеки до завершения в настоящее время и требуют разработки специальных методов отбора, сохранения и определения газообразных веществ в почвенном растворе синхронно с анализом почвенного воздуха. Наибольший интерес представляет исследование поведения углекислого газа в связи с функционированием и организацией почвы как биофизической системы и компонента биогеоценоза.

§3 Взаимодействие газов и паров с твердой фазой.

В последней части раздела остановимся на оценке физического состояния газообразных компонентов в *трехфазной системе*, дополнив перечисленные выше сведения и взаимодействия газов и паров с жидкостями, данными об их взаимоотношении с твердой фазой почвы. Последнее проявляется в способности газообразных веществ к сорбции и конденсации на поверхности твердых частиц, а также к конденсации в капиллярах почвы как пористого тела. Процессам конденсации подвержены только пары, то есть вещества, находящиеся при температурах ниже критической и достигающие состояния равновесия с жидкой фазой в естественных термодинамических условиях. Явление адсорбции или поглощения вещества поверхностью твердых частиц распространяется на все компоненты газовой фазы почвы – собственно газы и пары, если они находятся при низких

концентрациях (парциальных давлениях), недостаточных для возникновения конденсации под действием поверхностных и капиллярных сил. С позиций термодинамики адсорбция определяется как самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов веществ в объеме системы и межфазном (поверхностном слое), происходящий вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса системы в целом [Фролов, 89]. Согласно этому определению, любое межфазное взаимодействие можно исследовать, руководствуясь общей теорией адсорбции. Однако, в случае равновесия «жидкость-газ» такой подход применим лишь на начальных стадиях поглощения, поскольку в дальнейшем газообразное вещество распространяется по всему объему жидкости, а не концентрируется в пограничном слое. Для твердых компонентов, обладающих повышенной дисперсностью и, соответственно, энергией поверхностного слоя, напротив, характерно поглощение вещества из соседней, менее конденсированной фазы не объемом (абсорбция), а поверхностью (адсорбция). При этом следует различать физическую (молекулярную) адсорбцию, осуществляемую только силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, и хемосорбцию, которая возникает в результате химической реакции между взаимодействующими компонентами. Энергия связи при хемосорбции в 10–100 раз превышает таковую в случае физической адсорбции и достигает величин 40–400 кДж/моль.

Наряду с адсорбцией и капиллярной конденсацией в пористых средах непрерывно протекают обратные процессы – десорбция и испарение газообразных веществ. В изолированных системах по прошествии некоторого времени между прямыми и обратными процессами устанавливается равновесие, характеризующееся, как отмечалось выше, равенством химических потенциалов фаз и минимумом общей энергии Гиббса системы. Это условие помогает найти количественное выражение, связывающее параметры фаз в состоянии равновесия. В случае адсорбции такими параметрами являются парциальное давление или концентрация поглощенного вещества (адсорбата) в газообразном состоянии (C_g или P_g) и его концентрация в адсорбционном слое поглотителя (C_s). В последнем случае количество вещества может нормироваться не только объемом твердой фазы поглотителя (адсорбента), но и массой или

поверхностью его частиц. Зависимость между величинами C_s и C_g (P_g) при постоянной температуре носит название изотермы сорбции газа (пара).

В реальных (открытых) системах часто бывает недостаточно знать только равновесные параметры, поскольку изменение состояния газовой фазы может происходить быстрее, чем достижение равновесия. В таких случаях приходится учитывать кинетику межфазных взаимодействий. Обычно здесь используются экспоненциальные (релаксационные) кинетические модели, в дифференциальном виде сводящиеся к уравнению реакции первого порядка. Иногда возникают и более сложные модели, например, при анализе скорости поглощения паров воды почвами [Grismer, 87]. Несмотря на важное значение, проблема кинетики межфазных взаимодействий в физике газовой фазы почв остается недостаточно исследованной, что, по-видимому, связано с отсутствием методической базы для постановки соответствующих экспериментов.

Согласно классическим представлениям, адсорбция газов поверхностью твердых частиц проявляется лишь при влажности почвы ниже максимальной гигроскопии (МГ). Это связано с тем, что пары воды, будучи наиболее активным адсорбатом, вытесняют все остальные газы с поверхности ЭПЧ. Однако в наших экспериментах (см ниже) этот вывод не подтвердился. При одинаковом количестве влаги в образцах почвы поглощение газов тем больше, чем выше дисперсность. Таким образом, поверхность влияет на этот процесс и во влажных почвах. Во-первых, как уже отмечалось, в пористых средах формируется сложная по форме граница раздела воздушной и жидкой фаз, влияющая на растворение газов; во-вторых – сама поверхность твердой фазы сохраняет способность к сорбции, будучи покрыта водной пленкой. Поэтому, в наиболее сложных моделях массообмена газообразных веществ внутри почвы учитывается несколько взаимосвязанных процессов – растворение в пленке жидкости, диффузия через нее и последующая сорбция на твердой фазе (см. главу 5).

По способности к адсорбции сухой почвой обычные газы и пары могут быть ранжированы следующим образом: $H_2O \geq NH_3 > CO_2 > O_2 > N_2 > H_2S > CH_4$ [Ремезов, 52]. Общее представление о равновесных количествах газообразных веществ, поглощаемых почвами в сухом состоянии при нормальных условиях ($T=273K$,

$P=101,3$ кПа) дают классические данные Добенека (цит. по [Ремезов, 52]), согласно которым максимальная адсорбционная способность принадлежит ОВ и гидроокиси железа, а минимальная – частицам кварца:

Таблица 13. Поглощение газов и паров различными компонентами твердой фазы почвы (в % от массы твердой фазы).

Вещество	CO ₂	NH ₃	H ₂ O
кварц	0,02	0,11	0,16
каолин	0,3	0,7	2,6
перегной	2,5	18,7	16,1
Fe(OH) ₃	7,1	4,1	15,7

В пересчете на объем твердой фазы получаемые величины адсорбции составят для минералов несколько килограммов, а для ОВ и гидрооксида железа – десятки килограммов на м³. Например, поглощение CO₂ кварцем, каолином и перегноем будет равняться, соответственно, 0,64, 8,8 и 67 кг/м³.

Рассмотрим количественные аспекты поглощения газов и паров пористыми телами, руководствуясь общей теорией адсорбции и капиллярной конденсации. Для начала ограничимся анализом взаимодействия газообразных веществ с поверхностью ЭПЧ. В первом (линейном) приближении процесс адсорбции по аналогии с поглощением жидкой фазой может быть описан уравнением Генри:

$$C_s = K_G' P_g = K_G C_g, \quad (3.27)$$

где $K_G = K_G' RT/M$, P_g , C_g – парциальное давление и концентрация вещества в газовой фазе, C_s – концентрация в адсорбированном состоянии, K_G , K_G' , – константы Генри.

Оценим в первом линейном приближении коэффициент распределения CO₂ между твердой и газовой фазой, пользуясь моделью Генри (3.27) и данными табл.13. Содержание CO₂ в насыщенной им атмосфере находим по формуле (3.4): $C_g = 101,3 \cdot 10^3 \cdot 100 \cdot 44 / (8,31 \cdot 273 \cdot 100) = 1965 \text{ г/м}^3 = 1,97 \text{ кг/м}^3$. Тогда K_G для адсорбции CO₂ компонентами твердой фазы почв – кварцем, каолином и перегноем составят, соответственно, 0,3, 4,5, 34. То есть, как и при растворении газа, его равновесная концентрация на твердой фазе может в несколько раз превышать таковую в газовой. Особенно сильно CO₂ поглощается органическим веществом почвы. Используя данные [Хегай и др, 75, 80] по сорбции CO₂ гумусовыми горизонтами дерново-подзолистых и черноземных

почв, можно получить величины констант равновесия $K_T = 10\text{--}40$ и более. Наиболее высокие значения присущи органогенным горизонтам (торф, подстилка..), способным благодаря высокой поверхностной энергии адсорбировать несколько процентов CO_2 и до 15–30% H_2O по отношению к массе абсолютно сухого вещества.

Формула (3.27) выводится тем же способом, что и (3.19) из условия равенства химических потенциалов фаз в состоянии равновесия. Однако, если поглощение газов жидкостями удовлетворительно описывается линейным законом в достаточно широком диапазоне концентраций (парциальных давлений), то в случае адсорбции на поверхности твердой фазы область действия уравнения Генри сужается. Причинами тому служат взаимодействие молекул газообразного вещества друг с другом (когезия) и с твердыми частицами (адгезия), неоднородность поверхности (анизотропия) и, главное, – снижение ее адсорбционного потенциала по мере насыщения [Фролов, 89]. Так, с ростом концентрации (парциального давления) вещества в газовой фазе, свободная поверхность адсорбента постепенно заполняется и в пределе теряет способность поглощать молекулы газа. В результате кривая зависимости C_s от C_g (изотерма адсорбции) выходит на некоторый постоянный уровень, задаваемый параметром насыщения (C_s^0), тогда как по закону Генри никаких ограничений на количество адсорбируемого вещества не предполагается (рис.12).

Факт насыщения поверхности адсорбента и соответствующая форма кривых изотерм сорбции газов учитываются в теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Согласно положениям этой теории, адсорбция локализуется на отдельных, энергетически эквивалентных центрах, равномерно размещенных по поверхности адсорбента и заканчивается с образованием слоя сорбирующегося вещества размером в одну молекулу (монослоя), что соответствует насыщению поверхности до концентрации C_s^0 или так называемой емкости монослоя (рис.12).

При получении уравнения мономолекулярной адсорбции уже недостаточно общих положений равновесной термодинамики и приходится использовать информацию о кинетике сорбционного процесса. Поскольку количество вещества, поглощаемого в данный момент времени поверхностью адсорбента ($C_s(t)$) определяется

разностью интенсивностей противоположных процессов – адсорбции и десорбции газа, справедлива следующая модель:

$$dC_s/dt = U_{\text{адс}} - U_{\text{десорб}} = \alpha C_g(C_s^0 - C_s) - \beta C_s, \quad (3.28)$$

где $\alpha, \beta - \text{const}$.

При этом принимается, что скорость адсорбции прямо пропорциональна концентрации (парциальному давлению) адсорбата (C_g) и доле свободной поверхности адсорбента ($C_s^0 - C_s$), а скорость десорбции – доле поверхности, заполненной молекулами газа (C_s). Таким образом, в отличие от модели растворения (3.23), здесь присутствует фактор ($C_s^0 - C_s$), отражающий замедление процесса поглощения газа по мере насыщения поверхности. Для удобства можно переписать уравнение (3.28), используя нормирование по параметру емкости монослоя (C_s^0) и, вводя, соответственно, безразмерный показатель $\theta = C_s/C_s^0$:

$$d\theta/dt = \alpha C_g(1 - \theta) - \beta\theta \quad (3.29)$$

В состоянии равновесия ($dC_s/dt = d\theta/dt = 0$) скорости противоположных процессов адсорбции и десорбции становятся численно равными и уравнения (3.28), (3.29) принимают вид:

$$C_s = C_s^0 K_L C_g / (1 + K_L C_g) = C_s^0 K_L' P_g / (1 + K_L C_g), \quad (3.30^a)$$

$$\theta = K_L C_g / (1 + K_L C_g), \quad (3.30^b)$$

где $K_L = \alpha/\beta$, $K_L' = K_L RT/M$ – равновесные константы адсорбции Ленгмюра.

Решая дифференциальное уравнение (3.28) или (3.29), можно получить выражение для кинетики мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$C_s(t) = C_p + (C_0 - C_p)\exp(-kt), \quad (3.31^a)$$

$$\theta_s(t) = \theta_p + (\theta_0 - \theta_p)\exp(-kt), \quad (3.31^b)$$

где C_0, θ_0 – начальное значение показателей адсорбции при $t=0$, C_p, θ_p – равновесные значения, задаваемые уравнениями (3.30). Если $C_0, \theta_0 = 0$, уравнение (3.31) упрощается:

$$\theta_{(t)} = \theta_p(1 - \exp(-kt)) \quad (3.32^a)$$

$$C_{s(t)} = C_s(1 - \exp(-kt)), \quad (3.32^b)$$

где, $k = \beta(K_L C_g + 1)$ – константа скорости адсорбции Ленгмюра.

Уравнения (3.31), (3.32) показывают, что при любых начальных условиях (C_0, θ_0), концентрации адсорбирующихся веществ будут экспоненциально релаксировать к своим равновесным значениям с характерным временем этого процесса обратно пропорциональным

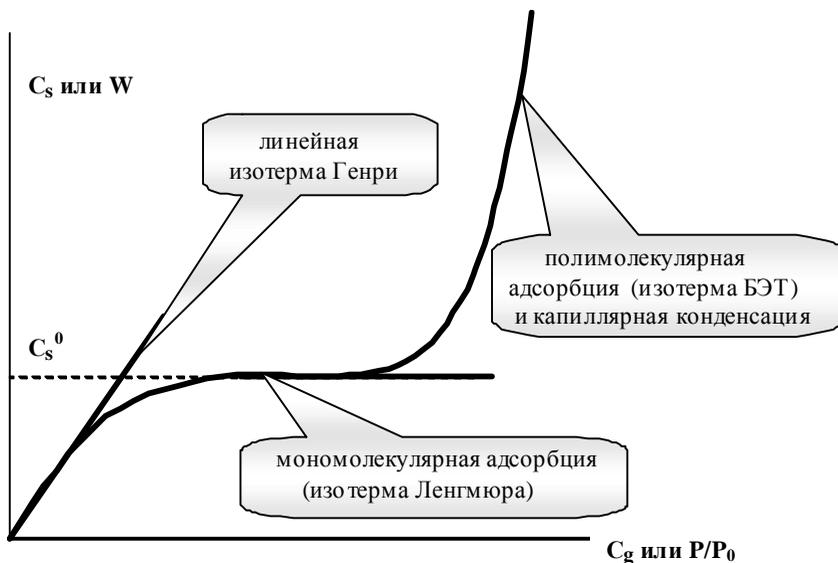


Рис. 12. Типы изотерм сорбции газообразных веществ в почвах

константе k . Оценку параметра k , как и в случае растворения (3.24), удобно производить, располагая экспериментальные данные по кинетике сорбции газа в координатах $y = \ln((C_0 - C_p)/(C_s(t) - C_p)) = \ln f$, и $x=t$, которые получаются при трансформации уравнения (3.31) в линейное посредством логарифмирования. В этом случае угловой коэффициент наклона прямой $y(x)$ будет численно равен k .

Для иллюстрации приведенных выше физических закономерностей обратимся к результатам экспериментального исследования кинетики сорбции CO_2 различными почвами (рис. 13). Получаемые при этом кинетические константы k , в сухих почвах достаточно велики и варьируют от 1 до 10 (1/час), возрастая по мере повышения дисперсности и количества органического вещества. При увлажнении почв этот показатель снижается на порядок и становится близким к таковому для процессов растворения – дегазации (см. предыдущий параграф). Используя выражения (3.25), (3.26) из общей теории энергопереноса, нетрудно показать, что при известной для жидкой фазы величине

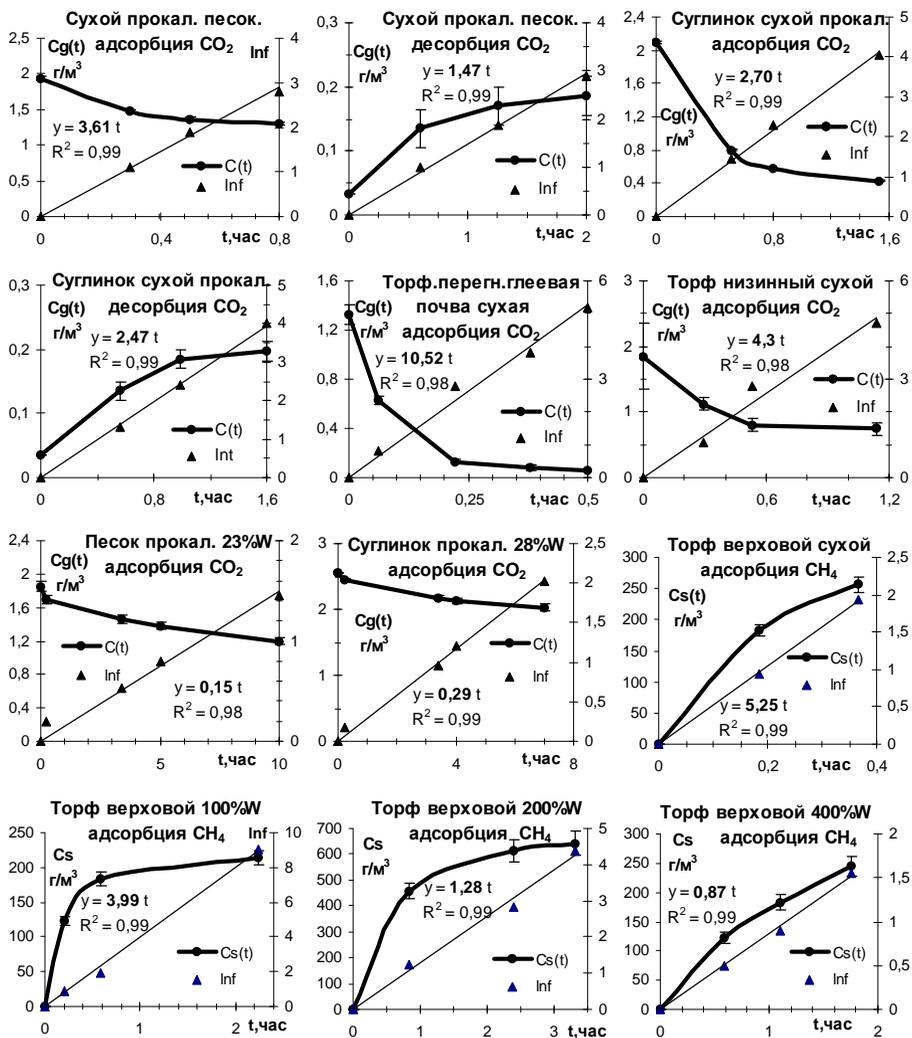


Рис. 13 Кинетика сорбции CO₂ и CH₄ почвами (t* = 6–18°C; влияние дисперсности и влажности материала)

коэффициента молекулярной диффузии газов порядка 10^{-9} м²/с, наблюдаемый экспериментально диапазон значений $k = 0,15 - 0,70$ час⁻¹ соответствует узкому диапазону эффективных радиусов частиц R в 0,5–1мм при отсутствии или невысокой интенсивности конвективного массопереноса ($0 \leq q \leq 10^{-4}$ м/с).

Из молекулярно-кинетической теории следует, что

$$k_{\text{л}} = \alpha p + \beta = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}} \exp\left(-\frac{E_{\text{адс}}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{\text{дес}}}{RT}\right),$$

где $E_{\text{адс}}$ и $E_{\text{дес}}$ – энергии активации процессов адсорбции и десорбции, соответственно [Фролов, 89]. Согласно этой зависимости, при постоянном давлении адсорбата величина $k_{\text{л}}$ будет уменьшаться с ростом температуры (T) и молекулярной массы (M) вещества, если энергия активации близка к нулю (неактивированная адсорбция). Последнее характерно для физической (молекулярной) адсорбции. В случае хемосорбции величина $E_{\text{адс}}$ может достигать 40 –150 кДж/моль и для преодоления столь существенного энергетического барьера необходим подвод энергии извне, например, посредством нагревания. Поэтому, показатель $k_{\text{л}}$ здесь будет неоднозначно зависеть от температуры. В обеих ситуациях (активированной и неактивированной адсорбции) рост парциального давления вещества в газовой фазе однозначно приводит к увеличению $k_{\text{л}}$ и, соответственно, к уменьшению характерного времени наступления адсорбционного равновесия. В целом как показывают приведенные выше кинетические эксперименты (рис.11,13), характерные времена локальных взаимодействий газов с жидкой и твердой фазами почв редко превышают сутки, поэтому при анализе длительных процессов динамики газов, межфазные взаимодействия можно учитывать на базе равновесных моделей (3.20, 3.30).

Для определения параметров *равновесной* мономолекулярной адсорбции ($K_{\text{л}}$ и $C_{\text{с}}^0$) уравнение (3.23) также преобразуют в линейное, меняя местами числитель и знаменатель:

$$\frac{1}{C_{\text{с}}} = \frac{1}{C_{\text{с}}^0} + \frac{1}{C_{\text{с}}^0 K_{\text{л}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{г}}} \quad (3.33)$$

откуда в координатах $y=1/C_{\text{с}}$; $x=1/C_{\text{г}}$ или $1/P_{\text{г}}$ получается прямая с угловым коэффициентом $1/(C_{\text{с}}^0 K_{\text{л}})$ и свободным членом $1/C_{\text{с}}^0$, по которым находят искомые параметры (рис.14). На рисунке приведена изотерма сорбции CO_2 образцом верхового торфа (ст.

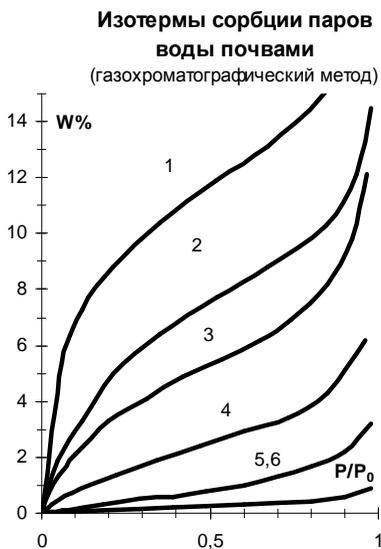
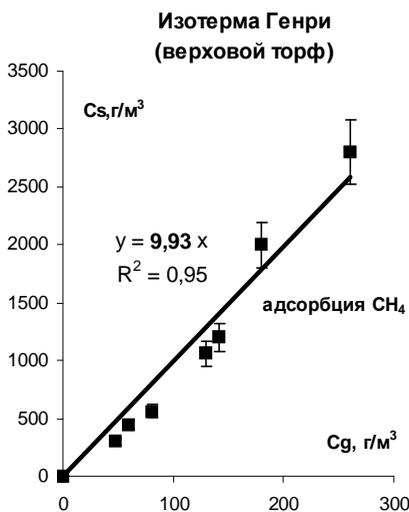
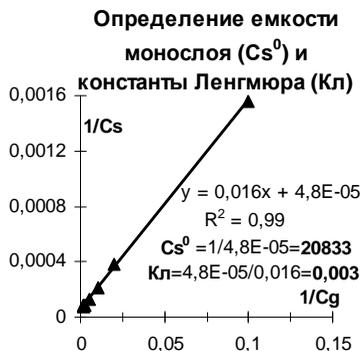
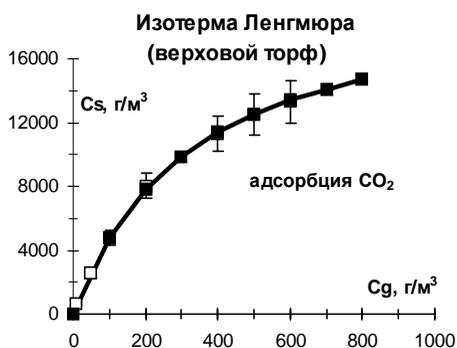


Рис. 14 *Равновесные изотермы сорбции газов и паров в почвах:*

1 – глинистая вертисоль (Тунис), 2 – глинистый чернозем (Россия), 3 – суглинистый чернозем (Украина), 4 – суглинистая дерново-подзолистая почва (Россия), 5 – супесчаная дерново-подзолистая почва (Россия), 6 – барханный песок (Туркменистан).

Плотниково, Зап. Сибирь) и ее аппроксимация уравнениями (3.31), (3.33). Эксперимент проводился при достаточно высоких концентрациях CO_2 в атмосфере (до 35%), однако окончательный выход на плато C_s^0 при этом так и не был достигнут. В области обычных для болотных почв концентраций CO_2 до 5–10% (100–150г/м³) изотерма фактически линейна с соответствующей константой Генри $K_T = K_{T1} \cdot C_s^0 = 63$. Аналогичные результаты получены при исследовании равновесной адсорбции метана. При этом константа Генри оказалась существенно ниже ($K_T = 9,9$), чем в случае адсорбции CO_2 , что связано со спецификой неполярных молекул метана, имеющих меньшее сродство к поверхности адсорбента. Вывод о сохранении линейности изотерм сорбции С-газов в широком диапазоне концентраций весьма важен, поскольку при моделировании процессов сорбции допустимо вместо (3.28) использовать более простое выражение (3.23).

Рассмотренные выше модели и уравнения классической теории Ленгмюра справедливы для идеальных адсорбентов с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Реальные поверхности твердых тел могут не обладать этим свойством и для их описания приходится учитывать распределения адсорбционных центров по энергиям (теплотам) адсорбции [Фролов, 89]. Так, для линейного распределения справедливо уравнение Темкина:

$$\theta = (1/m) \ln K_0 P, \quad (3.34)$$

m – константа линейного распределения, K_0 – константа, отвечающая максимальной энергии сорбции.

Большую известность получило уравнение Фрейндлиха, которое, описывает адсорбцию при экспоненциальном распределении энергетических неоднородностей поверхности:

$$C_s(P)^n = K(C_g)^n, \quad (3.35)$$

где K , n – параметры адсорбции. Для их оценки уравнение (3.35) трансформируют в линейное с помощью логарифмирования: $\ln C_s = \ln K + n \ln P$, что позволяет графически определить оба параметра K и n по линейной аппроксимации экспериментальных данных в координатах $y = \ln C_s$; $x = \ln P$. Уравнение Фрейндлиха часто используют при анализе равновесной сорбции пестицидов и летучих продуктов их деградации в почвах.

До сих пор нами рассматривались количественные закономерности адсорбции, приводящей к образованию

мономолекулярного слоя адсорбата на поверхности твердых частиц. Это условие в достаточной мере удовлетворяется при хемосорбции и физической адсорбции газообразных веществ, находящихся при небольших парциальных давлениях (концентрациях) и температурах выше критических. Адсорбция паров может сопровождаться возникновением второго, третьего и последующих слоев адсорбата на поверхности твердой фазы, поскольку в этом случае мономолекулярный слой не компенсирует полностью избыток поверхностной энергии адсорбента. С термодинамической точки зрения такое явление (полимолекулярная адсорбция) трактуется как результат вынужденной конденсации пара под действием поверхностных сил, понижающих давление насыщенного пара, подобно влиянию температуры (табл. 10) или присутствию растворенного вещества (закон Рауля (3.17)). Теоретически, конденсацию на поверхности ЭПЧ следует отличать от капиллярной конденсации паров, речь о которой пойдет несколько позже. Однако на практике это сделать, по видимому, невозможно и оба процесса должны рассматриваться совместно.

Конденсационная трактовка полимолекулярной адсорбции объясняет S-образную форму экспериментальных изотерм полимолекулярной адсорбции паров – факт, противоречащий классической теории Ленгмюра (рис.12,14). Благодаря поверхностным силам, конденсация пара начинается при давлениях в газовой фазе (P) меньших, чем давление насыщенных паров над чистой жидкостью (P_0). В результате, количество сорбирующегося вещества (C_s) неограниченно возрастает по мере увеличения его давления ($P/P_0 \rightarrow 1$) и изотерма сорбции вместо выхода на плато (C_s^0) круто устремляется вверх.

Количественные аспекты полимолекулярной адсорбции исследованы в обобщенной теории Ленгмюра или теории БЭТ, названной так в соответствии с начальными буквами имен ее авторов – Брунаура, Эммета, Теллера. Уравнение адсорбции БЭТ выводится из предпосылок классической теории Ленгмюра с дополнительным условием образования на поверхности адсорбента комплексных адсорбционных центров с последовательно увеличивающимся числом закрепленных молекул адсорбата. В окончательном виде оно может быть записано следующим образом:

$$C_s = \frac{C_s^0 K P / P_0}{(1 - P / P_0) [1 + (K - 1) P / P_0]}, \quad (3.36)$$

где C_s^0 – показатель емкости монослоя, K – константа БЭТ.

При уменьшении давления вещества в газовой фазе ($P/P_0 \ll 1$) выражение (3.36) переходит в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (3.30), а при приближении P к нулю – в линейный закон Генри (3.20). Для удобства обработки результатов экспериментов по адсорбции паров уравнение БЭТ часто представляют в линейном виде:

$$\frac{P/P_0}{C_s(1-P/P_0)} = \frac{1}{C_s^0 K} + \frac{K-1}{C_s^0 K} P/P_0, \quad (3.37^a)$$

откуда, располагая экспериментальные данные в координатах $y = (P/P_0) / \{C_s(1-P/P_0)\}$; $x = P/P_0$, можно получить искомые параметры C_s^0 и K . В физике почв [Воронин, 86] уравнение БЭТ используется для анализа сорбции паров воды почвами и расчета показателя удельной поверхности ЭПЧ:

$$\frac{P/P_0}{W(1-P/P_0)} = \frac{1}{W_m K} + \frac{K-1}{W_m K} \frac{P}{P_0}, \quad (3.37^b)$$

где W – влажность почвы (количество адсорбированных паров воды, нормированное массой твердой фазы), P/P_0 – относительное давление паров воды, W_m – влажность монослоя. Зная площадь одной молекулы адсорбата (воды) и количество молекул в монослое, задаваемое влажностью W_m , легко определить удельную поверхность адсорбента:

$$S_n = W_m N_A S_0 / M = 36,16 W_m$$

(N_A число Авогадро, M – молярная масса, S_0 – площадь молекулы воды)

Отметим, что для оценки удельной поверхности предпочтительнее использовать инертные вещества (азот, аргон, криптон), которые проявляют слабое межмолекулярное взаимодействие на поверхности адсорбента, что находится в соответствии с исходными положениями теории БЭТ. Эксперименты в таких случаях ведутся при низких температурах, чтобы обеспечить полимолекулярную адсорбцию с конденсацией на поверхности твердой фазы. В целом, уравнение изотермы БЭТ наиболее достоверно аппроксимирует адсорбцию газообразных веществ в диапазоне относительных давлений $0,05 < P/P_0 < 0,3$. В области более высоких значений P/P_0 используются другие

приближения, например, теория Фаррера, успешно применяемая для анализа равновесной сорбции паров воды почвой [Воронин, 86]. В полном диапазоне $0 < P/P_0 < 0,98$ для аппроксимации данных применяются различные эмпирические модели, например, в виде полинома [Харитонов, Витязев, 99]:

$$W = a(P/P_0)^6 + b(P/P_0)^3 + c(P/P_0) + d, \quad (3.38)$$

где a, b, c, d – коэффициенты регрессии, специфичные для данной почвы.

Практические эксперименты по поглощению газообразных веществ поверхностью твердых частиц позволяют количественно оценить стандартные энергетические параметры процесса адсорбции – энергию Гиббса, энтальпию и энтропию, связь между которыми задается в виде известного термодинамического соотношения: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Поскольку самопроизвольно протекающим процессам (в том числе и адсорбции) при постоянных значениях давления и температуры, отвечает условие минимума энергии Гиббса ($\Delta G^0 < 0$), а энтропия сорбирующихся газообразных веществ уменьшается вследствие ограничения свободы движения их молекул ($\Delta S^0 < 0$), из уравнения (38) следует, что энтальпия (энергия образования слоя адсорбата) также должна уменьшаться ($\Delta H^0 < 0$). Следовательно, адсорбция газов и паров, как правило, экзотермический процесс, что подтверждается экспериментально. Исключением могут быть явления активированной адсорбции, если на преодоление энергетического барьера ($E_{\text{акт}}$) требуется подвод тепла. Стандартная энергия Гиббса мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции рассчитывается по уравнению изотермы Вант-Гоффа [Фролов, 89]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_i, \quad (3.39)$$

где K_i – соответствующая константа равновесной адсорбции (Генри, Ленгмюра, БЭТ).

Исследованиями А.Д. Воронина [Воронин, 84, 86] показано, что для полимолекулярной сорбции паров воды стандартная энергия Гиббса или эквивалентная ей дифференциальная теплота характеризуется относительным постоянством в ряду основных типов почв и оценивается величинами 7–10 кДж/моль.

Процессы поглощения парообразных веществ поверхностью ЭПЧ неразрывно связаны с объемной *капиллярной конденсацией* в поровом пространстве почвы. В этом случае причиной

конденсации служит понижение давления пара под искривленной (вогнутой) поверхностью жидкости в капилляре, образующейся при условии смачиваемости последнего. Оценим количественно данное явление, используя известное уравнение Лапласа, связывающее изменение внутреннего давления (ΔP) соседствующих фаз, разделенных поверхностью с кривизной (dS/dV):

$$\Delta P = \sigma dS/dV, \quad (3.40)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости.

Для сферической поверхности (мениска) радиусом r_0 , величина $dS/dV = 2/r_0$. Выражая r_0 через радиус капилляра r и угол смачивания ($\cos\alpha$), как $r_0 = r \cdot \cos\alpha$, получаем окончательную форму уравнения Лапласа:

$$\Delta P = \pm 2\sigma/r_0 = \pm 2\sigma \cos\alpha/r, \quad (3.41)$$

В состоянии равновесия в потенциальном поле земного тяготения лапласово давление уравнивается гидростатическим давлением столба жидкости высотой h , численно равным произведению $(\rho_l - \rho_g)gh$. Для жидкостей и в том числе воды, плотность газовой фазы (ρ_g) несоизмеримо меньше по сравнению с жидкой (ρ_l), то есть $(\rho_l - \rho_g) \approx \rho_l$. С учетом этого допущения, из условия равновесия лапласова и гидростатического давления, находим формулу Жюрена, оценивающую высоту поднятия жидкости в капилляре:

$$h = 2\sigma \cdot \cos\alpha / (r \cdot \rho_l \cdot g) \quad (3.42)$$

Ранее была найдена зависимость (3.11), определяющее давление насыщенного пара на высоте h . Подставляя величину h из уравнения (3.41) в (3.11), находим выражение для расчета давления паров жидкости над искривленной поверхностью в капилляре, радиуса r :

$$P = P_0 \exp\left(\pm \frac{2M\sigma \cos\alpha}{RT\rho_l r}\right) \quad (3.43)$$

Логарифмируя уравнение (3.43), предварительно разделив обе его части на давление насыщенных паров над гладкой (не искривленной) поверхностью чистой жидкости (P_0), получим уравнение Кельвина:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \pm \frac{2\sigma M \cos\alpha}{RT\rho_l r} \quad (3.44)$$

Для хорошо смачивающихся поверхностей пористых тел величина $\cos\alpha$ принимается равной 1, что облегчает расчет давления пара над искривленной поверхностью по уравнениям (3.42–3.44). Это допущение довольно часто используется при изучении конденсации паров воды в минеральных почвах. Подстановка в уравнение (3.44) известных для воды параметров $\sigma=72\cdot 10^{-3}$ н/м, $\rho_l= 10^{-3}$ кг/м³, $M=0,018$ кг/моль при $T=293$ К, позволяет оценить влияние размера пор (r) на понижение относительного давления паров воды в почве. Так, ощутимое изменение величины P/P_0 наступает при радиусах пор от 10^{-7} м и меньше. По классификации Н.М. Дубинина (табл.14) это соответствует в основном переходным (мезо-) и микропорам.

Табл. 14. Классификация пор по размерам.

	Радиус пор, м	Удельная поверхность сорбента, м ² /г
микропоры	$<1,5\cdot 10^{-9}$	500–1000
мезопоры	$1,5–100\cdot 10^{-9}$	10–500
макропоры	$>100\cdot 10^{-9}$	0,2–2

В почве присутствуют все типы пор, однако, в зависимости от ее гранулометрического состава (дисперсности частиц) одни категории могут существенно преобладать над другими. Так, в песчаных почвах ($1–2 < S_n \leq 10–13$ м²/г) доминируют макропоры, поэтому ожидать сколь либо заметной в количественном отношении капиллярной конденсации здесь не имеет смысла. Действительно, максимальный объем влаги, поглощаемой посредством собственно адсорбции, поверхностной и капиллярной конденсации в таких почвах не превышает 2–5 % от общего объема пор ($MГ \leq 0,6–1,3\%$). В почвах тяжелого гранулометрического состава, напротив, существенную долю общей пористости составляют мезо- и микропоры, что приводит к развитию в них явлений капиллярной и поверхностной конденсации. По нашим данным некоторые отечественные тяжелосуглинистые черноземы, а также глинистые почвы Туниса с удельной поверхностью не менее 250–300 м²/г могут обладать максимальной гигроскопией до

20 %, что соответствует доле потенциально конденсируемой влаги в 40 % от общего объема пор и более. Таким образом, если в незасоленных песках возможно пополнение влагозапаса из воздуха, насыщенного парами воды, только благодаря термической конденсации (табл. 10), то в тяжелых и экстратяжелых почвах конденсационные процессы могут идти в изотермических условиях, благодаря действию поверхностных и капиллярных сил (молекулярная конденсация по А.Ф. Лебедеву). Правда, для подавляющего большинства растений такой влагозапас будет недоступен из-за больших энергий водоудерживания, присущих тонким капиллярам и высокодисперсным ЭПЧ.

Количественно оценить энергию связи «адсорбат-пористый сорбент» можно с помощью полученного ранее уравнения (3.10). Так, для паров воды при относительном давлении $P/P_0=0,98$, соответствующем максимальной гигроскопической влажности, величина удельного термодинамического (капиллярно-сорбционного) потенциала (Ψ) в естественном диапазоне температур составит 2,5–3,0 кДж/кг, что на порядок выше значений корневого потенциала обычных растений. Уравнение (3.10) позволяет рассчитать зависимость потенциала почвенной влаги от ее содержания по экспериментальным изотермам сорбции паров воды. В этой области интересно исследовать насколько те или иные почвы подчиняются потенциальной теории Поляни, согласно которой действующие в адсорбционном пространстве дисперсионные силы считаются аддитивными и независимыми от температуры. Для сорбентов, удовлетворяющих этой теории зависимость термодинамического потенциала (Ψ) от объемного содержания сконденсированного адсорбата ($V=C_s\rho_t$), называемая потенциальной характеристической кривой Поляни, инвариантна по отношению к температуре. Другим замечательным свойством кривых Поляни служит пропорциональность термодинамических потенциалов данного сорбента для разных адсорбатов при их фиксированном объемном содержании (V) ($\Psi=\Psi_0\beta$, где β – так называемый коэффициент аффинности). Это позволяет получить зависимость $\Psi(V)$ для неизвестного адсорбата по стандартной кривой $\Psi_0(V)$ простым умножением на коэффициент аффинности (β). Предыдущее свойство (температурная инвариантность) дает возможность определить $\Psi(V)$ по изотермам сорбции при разных температурах или,

наоборот, по характеристической кривой и известной изотерме с одной температурой перейти к другой.

Разработка теории Поляни в коллективных исследованиях под руководством М.М. Дубинина, позволила оценить процессы конденсации в микропорах, где применение классических моделей адсорбции и конденсации (3.30,3.36,3.44) проблематично из-за эффекта наложения полей поверхностных сил противоположных стенок пор, что значительно повышает энергию адсорбции и искажает профиль мениска конденсата [Фролов, 89]. В этом случае целесообразно использование общего уравнения теории объемного заполнения микропор:

$$\ln V = \ln V_0 - (RT/EM)^n (\ln(P_0/P))^n \quad (3.45)$$

Расположение экспериментальных данных в координатах $y = \ln V$; $x = [\ln(P_0/P)]^n$ дает возможность найти константы этого уравнения – предельный объем адсорбционного пространства (V_0) и характеристическую энергию адсорбции (E). Для двух разных адсорбатов, один из которых принят за стандарт с энергией адсорбции E_0 , отношение энергий равно коэффициенту аффинности ($E/E_0 = \beta$). Показатель степени n выражается целыми числами от 1 до 6 и зависит от структуры пористого сорбента. Так, для активных углей $n=2$. Выражение (3.45) при этом носит название уравнения Дубинина-Радушкевича. По данным исследователей [Kraehenbuehl et al, 87] эта форма уравнения (3.45) хорошо описывает процессы поглощения паров воды глинистыми минералами почвы. При $n=1$ (крупнопористые адсорбенты) модель (3.45) переходит в известное уравнение Фрейндлиха (3.35).

Процессы объемного заполнения микропор и поглощения газообразных веществ поверхностью твердых частиц как правило являются обратимыми [Грег, Синг, 84]. Поэтому адсорбционные и десорбционные ветви изотермических характеристик микропористых и твердых (непористых) тел совпадают друг с другом, а их формализация осуществляется с помощью однозначных функций типа (3.27, 3.30, 3.34, 3.35, 3.45). Для капиллярно-пористых тел, содержащих мезо– макропоры, напротив, характерно явление *гистерезиса*, при котором десорбционная ветвь изотермы располагается выше адсорбционной (рис. 15). Поскольку капиллярная конденсация приводит к поглощению дополнительных количеств адсорбата, изотермы сорбции капиллярно-пористых сред имеют большую крутизну по

сравнению с аналогичными кривыми полимолекулярной адсорбции на поверхности твердых частиц.

Одной из наиболее веских причин гистерезиса служит различие в кривизне мениска (поверхности раздела «жидкость-газ») при адсорбции и десорбции, зависящее от конфигурации пор. Так, в цилиндрических открытых порах радиуса (r) конденсация начинается при критическом давлении (P/P_0), определяемом, согласно уравнению Кельвина, кривизной поверхности цилиндра $dS/dV=1/r$. Десорбция (испарение) начнется при давлении, соответствующем сферическому мениску жидкости в заполненном капилляре с кривизной $dS/dV=2/r$. В результате, критическое давление прямого процесса (конденсации) будет превышать аналогичную величину для обратного (десорбции) в число раз, определяемое следующим соотношением:

$$n=P_{\text{адс}}/P_{\text{дес}}=\exp\{(M \cdot \sigma \cdot \cos\alpha)/(RT \cdot \rho_l \cdot r)\} \quad (3.46)$$

Например, для воды в идеально смачивающихся почвах при радиусе пор 2 нм (граница микропор и мезопор по международной классификации ИЮПАК) величина $n=1,3$. Следовательно, при одном и том же количестве равновесной сорбированной влаги, давление P/P_0 конденсации и десорбции (испарения) отличаются в 1,3 раза, что приводит к капиллярно-сорбционному гистерезису (рис.15). В случае конических пор, образованных на стыке сферических твердых частиц относительно большого радиуса, кривизна менисков конденсирующейся и испаряющейся жидкости одинакова, поэтому гистерезис здесь отсутствует. К подобным пористым средам, по-видимому, можно отнести грубодисперсные песчаные почвы с минимальным содержанием органических и органоминеральных коллоидов. Существуют сведения, что сорбционный гистерезис в таких образованиях не выражен [Чашина, 90].

Уравнение Кельвина (3.44) позволяет определить так называемую структурную характеристику пористого тела – распределение объемов пор (V) по их радиусам (r). Для этого используют десорбционную ветвь изотермы, так как она соответствует сферическим менискам, радиусы которых принимают за эффективные радиусы пор, при условии полного смачивания. Каждой величине объема пор (объема адсорбата (V)) на изотерме десорбции соответствует равновесное значение P/P_0 .

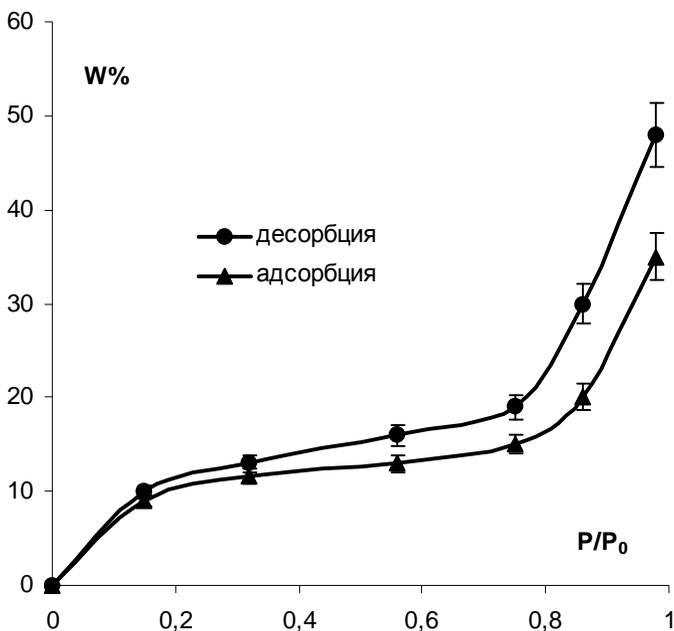


Рис.15. Гистерезис изотерм сорбции паров воды в капиллярно-пористых средах (монтмориллинит, адсорбционно-статический метод).

Подставляя его в уравнение (3.40), легко найти эффективный радиус (r). Иногда используют поправку величины (r) на толщину адсорбционного слоя (r_a) на поверхности частиц, определяемую чистой адсорбцией (без капиллярной конденсации). Эту величину находят из эксперимента с адсорбцией на непористом сорбенте той же природы и рассчитывают по формуле $r_a = V/S_n$, где S_n S_n удельная поверхность сорбента. Тогда искомое значение радиуса пор равно $r_n = r + r_a$.

На рис. 16 представлены изотермы сорбции паров воды песчаными почвами и соответствующие дифференциальные кривые распределения пор по их размерам, рассчитанные данным способом. Графики иллюстрируют выявленную в наших исследованиях [Смагин, 93] тесную связь между структурной

организацией лесных почв легкого гранулометрического состава и аккумуляцией в них органического вещества. Удаление последнего прокаливанием при 500°C приводит к выходу структурных характеристик на исходный уровень материнской породы.

Другой метод определения функции $V(r)$ основан на термодинамическом уравнении А.В.Киселева, связывающем изменение удельной поверхности адсорбата (dS_t) по мере заполнения (опорожнения) пор (dV) с изменением капиллярно-сорбционного потенциала ($\Delta\Psi$):

$$\Delta\Psi dV = \sigma dS_t \quad (3.47)$$

Из уравнения (3.47) численным (графическим) интегрированием зависимости $\Psi(V)$ находят эффективную удельную поверхность (S_i), а по ней – эффективный радиус поры $r = V_i/S_i$. Эта методика используется в физике почв для расчета распределения объемов пор по их радиусам из ОГХ [Шейн и др., 88]. При определении структурных характеристик следует учитывать, что поверхностное натяжение адсорбатов (σ) в тонких порах перестанет быть постоянной величиной и зависит от их радиусов (r). В первом приближении эта зависимость может быть оценена уравнением $\sigma/\sigma_0 = 1 + 2\mu/r$, где σ_0 – исходное поверхностное натяжение свободной жидкости, μ – толщина поверхностного (адсорбционного) слоя. Нетрудно показать, что при $\mu = 0,2-0,4$ нМ заметное увеличение поверхностного натяжения начинается уже в переходных порах, а для микропор оно достигает 30-50% и более [Грег, Синг, 84].

Определение функции $V(r)$ в макропорах с помощью уравнения Кельвина также проблематично из-за практических ограничений его применимости. При $P/P_0 \rightarrow 1$ изотерма сорбции круто устремляется вверх и ее не удастся точно измерить ни одним из существующих методов, поскольку ничтожное изменение величины P/P_0 приводит, согласно уравнению (3.10), к перепаду термодинамического потенциала в сотни и тысячи Дж/кг. К этому добавляются трудности из-за сильного влияния температурных колебаний на потенциал (давление) адсорбата. Для их нейтрализации требуется термостатирование образцов с точностью не менее $0,01^\circ \text{C}$. В целом, гистерезисные явления и ограниченные возможности применения уравнения Кельвина существенно осложняют термодинамическое описание состояния паробразных

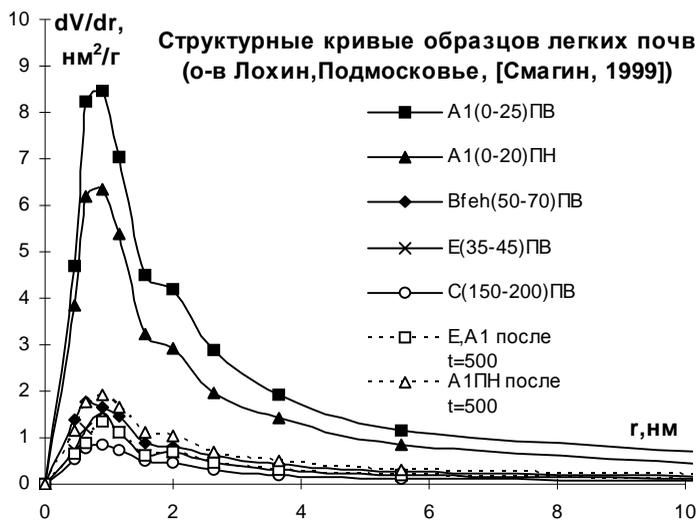
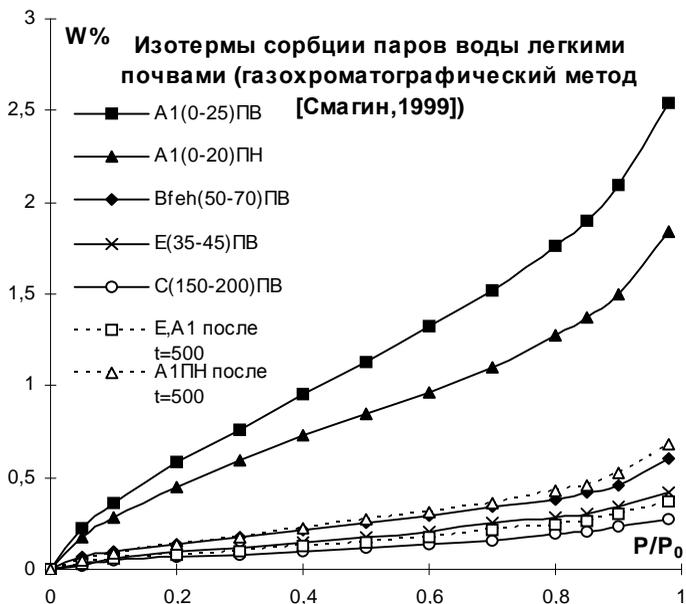


Рис.16 Изотермы сорбции паров воды и структурные кривые образцов лесных дерново-подзолистых почв (Подмосковье) (ПВ,ПН – парцеллы вершинных и низинных элементов БГЦ, А1,В,Е,С – генетические горизонты почв)

веществ в капиллярно-пористых средах.

Резюмируя раздел, посвященный сорбционным процессам в почве, как трехфазной капиллярно-пористой физической системе, выделим наиболее важные проблемы исследования в этой области. К ним относятся анализ сорбции газов сухими почвами и поглощения паров воды как наиболее активного природного адсорбата. В обоих случаях целесообразно изучение не только равновесных состояний, но и кинетики сорбционных процессов. Равновесная адсорбция газов почвами удовлетворительно описывается уравнениями (3.27, 3.30, 3.34, 3.35), выбор которых зависит от вида адсорбата, его парциального давления (концентрации) в газовой фазе, свойств поверхности ЭПЧ и требований к точности описания. Поглощение паров воды и других жидкостей в почве при малых давлениях (P/P_0) может быть оценено уравнением полимолекулярной адсорбции (3.36), а в более общем виде – уравнениями теории объемного заполнения пор (3.45) и другими моделями, использующими закон Кельвина (3.44). Можно ожидать, что для грубодисперсных (легких) почв интервал применения уравнения БЭТ (3.36) будет шире, чем $P/P_0 \leq 0,3$ в связи со слабым проявлением капиллярной конденсации в макропорах. Отсутствие фундаментальной теоретической модели капиллярной конденсации, гистерезисные явления существенно осложняют количественное описание состояния паров в почве в большом диапазоне изменения относительных давлений (P/P_0), и здесь преимущественно используются экспериментальные изотермы сорбции (рис. 16) или аппроксимирующие их эмпирические формулы (3.38).

Кинетические модели мономолекулярной сорбции газов сводятся к дифференциальному уравнению реакции первого порядка (3.28, 3.29), имеющего экспоненциальное решение (3.31, 3.32). В случае паров соответствующие модели будут скорее всего нелинейными. Например, для описания кинетики сорбции паров воды можно использовать следующее дифференциальное уравнение [Grismer, 87]:

$$dW/dt = k \cdot W(W_p - W)/W_p, \quad (3.48)$$

где W – объемная влажность почвы (степень заполнения пор водой), W_p – равновесная влажность, k – параметр скорости сорбции.

Решением этого уравнения служит функция:

$$W(t) = \frac{W_p}{1 + \left(\frac{W_p - W_0}{W_0} \right) \exp(-kt)} \quad (3.49)$$

где W_0 – константа, определяемая начальной влажностью почвы

Оценку параметров уравнения (3.49) удобно производить, располагая экспериментальные данные в координатах $y = \ln\{W_p/W(t) - 1\}$; $x = t$, что трансформирует данную зависимость в линейную.

Показано, что уравнения (3.48–3.49) удовлетворительно описывают экспериментальные данные по кинетике поглощения паров воды различными почвами и могут быть использованы при моделировании динамики почвенной влаги. С позиций современной теории динамических систем сопряжение кинетических уравнений типа (3.48) с диффузионным законом распределения вещества может приводить к новому классу моделей, имеющих решение в виде нелинейных волн [Свирижев, 87, Смагин, 99] .

Глава IV

Биогенные источники и стоки газообразных веществ в почвах.

§1 Экспериментальная оценка и моделирование кинетики биогенного продуцирования (поглощения) газов в почвах при разных термодинамических условиях.

Основной вклад в производство и поглощение газов в почвах как динамических биокосных системах, безусловно, принадлежит живым организмам. Однако, без учета абиотических процессов и в первую очередь – межфазных взаимодействий газообразных веществ в почвах, оценка биогенного выделения и поглощения может быть существенно искажена, что следует учитывать в методологии исследований газовой фазы почв [Смагин, 99, 2000]. Приведем конкретный пример, используя результаты оценки биологической активности по выделению (поглощению) газообразных веществ в инкубируемых закрытых сосудах (см. главу 7). При этом сравним результаты традиционно используемой в почвоведении методики (U_1) и предложенной нами модификации с термодесорбцией, позволяющей учесть влияние межфазных взаимодействий газов (U_2) (табл.15). Поскольку часть продуцированного в процессе инкубации газа будет растворяться в почвенной влаге и сорбироваться твердой фазой, прирост содержания газа (ΔC_2) и, соответственно, интенсивность его выделения (U_2) будут больше, если эксперимент проводится в лабораторных условиях с высушенными образцами (табл.15). Для полевых опытов со свежими нативными почвами величины продукции CO_2 могут, напротив, оказаться завышенными, поскольку в воздушное пространство флакона переходит часть газа, адсорбированного твердой фазой и растворенного в почвенной влаге. Отношение соответствующих интенсивностей, оценивающих в первом линейном приближении суммарную константу Генри для поглощения газа твердой и жидкой фазами почв, колеблется в пределах от 1,3 в нижних минеральных горизонтах до 6–7 в органогенных горизонтах исследуемых почв. В среднем, традиционная методика искажает результаты в 1,5–2 раза для минеральных и в 4–5 раз для органогенных гидроморфных почв из-за недоучета межфазных взаимодействий

Табл. 15 Оценка интенсивности выделения CO_2 и поглощения O_2 почвами с учетом межфазных взаимодействий (УОПЭЦ «Чашниково»)

Слой почвы (см)	$U_1, \text{мг/кг}\cdot\text{час}$	$U_2, \text{мг/кг}\cdot\text{час}$	$a_{\text{эф}} + K_{\Gamma}$
Дерново-подзолистая почва под лесом, лабораторный опыт			
0-10	$1,30 \pm 0,28$	$2,21 \pm 0,43$	1,7
10-20	$0,57 \pm 0,17$	$0,86 \pm 0,25$	1,5
20-30	$0,31 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,08$	1,6
30-40	$0,27 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,05$	1,3
40-50	$0,23 \pm 0,09$	$0,31 \pm 0,11$	1,3
Дерново-подзолистая пахотная почва, полевой опыт			
0-10	$3,12 \pm 0,59$	$2,35 \pm 0,55$	1,3
10-20	$1,33 \pm 0,41$	$0,61 \pm 0,21$	2,2
20-40	$1,27 \pm 0,22$	$0,52 \pm 0,16$	2,4
40-60	$0,41 \pm 0,07$	$0,20 \pm 0,03$	2,1
60-100	$0,20 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,04$	1,3
Болотная низинная торфяно-глеевая почва, полевой опыт			
0-10	$32,33 \pm 8,93$	$8,3 \pm 2,39$	3,9
10-20	$30,04 \pm 9,12$	$3,95 \pm 1,20$	7,6
20-40	$24,21 \pm 6,57$	$3,79 \pm 1,25$	6,4
40-60	$14,13 \pm 4,28$	$3,57 \pm 1,02$	4,0
60-100	$9,51 \pm 2,87$	$1,32 \pm 0,41$	7,2
Перегноино-торфяная низинная освоенная почва, лабораторный опыт			
Слой почвы (см)	$U_1 \text{ CO}_2, \text{мг/кг}\cdot\text{час}$	$U_2 \text{ CO}_2, \text{мг/кг}\cdot\text{час}$	$U \text{ O}_2, \text{мг/кг}\cdot\text{час}$
с поверхности	$4,8 \pm 0,37$	$10,6 \pm 0,49$	$9,87 \pm 0,83$
0-5	$1,06 \pm 0,15$	$4,86 \pm 1,15$	$3,79 \pm 0,64$
5-10	$2,26 \pm 0,15$	$7,0 \pm 0,25$	$5,87 \pm 0,23$
10-20	$1,31 \pm 0,06$	$3,68 \pm 0,35$	$3,09 \pm 0,25$
20-30	$1,46 \pm 0,37$	$4,13 \pm 0,68$	$2,60 \pm 0,17$
40-50	$0,56 \pm 0,38$	$2,46 \pm 0,73$	$1,58 \pm 0,66$
60-70	$0,17 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,35$	$0,59 \pm 0,35$

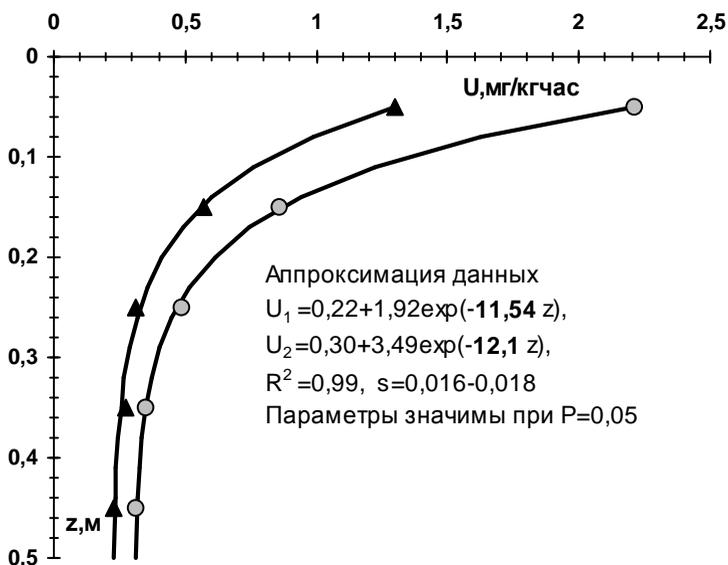


Рис. 17 Профильное распределение биогенных источников CO_2 в дерново-подзолистой лесной почве

диоксида углерода в почве в процессе инкубации. В нижней части таблицы приведены данные по поглощению почвой кислорода при тех же термодинамических условиях, откуда видно, что модифицированный метод дает результаты эмиссии CO_2 близкие к величинам поглощения кислорода, как это и должно быть при аэробных процессах деструкции органического вещества. (ОВ) с глубиной величины U закономерно уменьшаются, что отражает снижение численности и биологической активности почвенных организмов по мере удаления от основного источника органических субстратов, локализованного в приповерхностных горизонтах.

Вертикальное распределение биогенных источников (стоков) в однородной почве ($U(z)$) в большинстве случаев носит характер монотонного убывания с глубиной и хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$U_{(z)} = A \exp(-bz) + \text{const}, \quad (4.1)$$

где A – максимальное значение функции в поверхностном слое, $const$ – остаточный уровень в материнской породе (часто $const=0$). Оценку крутизны распределения (b) можно осуществить по непосредственным данным о профилном распределении $U(z)$ (табл.15) или косвенно по распределению почвенного органического вещества (субстратов), корней и микробной массы. На рис. 17 приведены примеры профилных распределений биогенных источников CO_2 в дерново-подзолистой почве под лесом (УОПЭЦ «Чашниково», данные табл. 15) и их аппроксимации моделью (4.1). Типичные величины параметра b для почв лесной зоны с резким падением биологической активности с глубиной, как правило, не меньше $10m^{-1}$, однако в глубокогумусированных черноземных почвах или осушенных торфяниках могут встречаться более пологие распределения с $b < 1-2 m^{-1}$. Для слоистых или текстурно-дифференцированных почв зависимость $U_{(z)}$ сложнее и часто имеет вид функций с экстремумами на разных глубинах. В таких случаях удобно использовать кусочно-непрерывные линейные аппроксимации по отдельным слоям.

Биогенное генерирование (поглощение) газов в значительной мере контролируется *термодинамическими факторами* – влажностью и температурой почвы (рис. 18). На рисунке представлены данные по оценке эмиссии CO_2 при инкубации почвы в закрытых флаконах модифицированным методом с термодесорбцией иммобилизованного твердой и жидкой фазами почвы газа (см. главу 7). Различное содержание влаги задавалось последовательным центрифугированием исходно насыщенных образцов, что позволяло синхронно определять термодинамический потенциал почвенной влаги, согласно методике [Смагин и др.,98, 99]. Как видно из рисунка функция биогенного источника газа (U) имеет максимум (U_{max}) при оптимальных для биологической активности параметрах температуры и влажности (обычно $T_m \approx 25-30^\circ C$, $W_m \approx 0,6-0,8 W/W_s$, где W_s – полная влагоемкость). Для описания полученных зависимостей в диапазоне варьирования температур от 0 до $30^\circ C$ и относительной влажности (W/W_s , где W_s – влажность насыщения или полная влагоемкость почвы) предлагается использовать следующие формулы [Смагин и др.,2001]:

$$U(T) = f_{(T)} U_{max}; \quad f_{(T)} = Q_{10}^{0,1(T-T_m)}, \quad (4.2)$$

где U_{\max} – максимальная интенсивность деструкции при оптимуме, T_m – температура оптимума (30°C), Q_{10} – температурный коэффициент, который в среднем может быть взят равным 2.

$$U(W) = f_{(W)}U_{\max} ; f_{(W)} = \left(\frac{W}{W_m}\right)^a \left(\frac{1-W}{1-W_m}\right)^b \quad (4.3)$$

где $W_m = a/(a+b)$ – влажность экстремума (U_{\max}) на кривой зависимости $U(W)$, a, b – эмпирические константы.

Ввиду того, что экспоненциальная функция Q_{10} хорошо известна в биологии и часто используется, остановимся подробнее на оригинальной формуле (4.3), описывающей экстремальный вид зависимости скорости деструкции OB и эмиссии газообразного углерода от влажности. При разработке этой формулы было учтено, что как при недостатке, так и при избытке влаги скорость деструкции должна снижаться и в пределе при нулевой влажности и в состоянии полного насыщения обращаться в ноль. По сути (4.3) является двухпараметрическим уравнением, способным описать сложную нелинейную зависимость $f_{(W)}$. Для удобства используются безразмерные переменные (U/U_{\max} и W/W_s) изменяющие свои значения в диапазоне от 0 до 1. Точнее всего проводить оценку эмпирических параметров a и b по экспериментальным данным с помощью пакета прикладных программ нелинейных регрессий в среде «SigmaPlot» методом наименьших квадратов. Примеры подобной оценки даны на рис 19 (верхняя часть). Однако можно настроить формулу по экспериментальным данным фактически вручную. Для этого необходимо снять с графика влажность экстремума (W_m) и подобрать один лишь параметр a , от которого зависит левая граница графика. Чем выше значение a , тем шире диапазон начальных влажностей, при которых продуцирование газа фактически отсутствует ($f_{(W)} \rightarrow 0$). Найдя a и W_m , легко рассчитать константу b как $b = a \cdot W_m(1-W_m)$. Моделирование суммарного вклада температуры и влажности в процесс биодеструкции органического вещества и выделения газообразного углерода (рис.19) можно осуществить с помощью комбинации функций (4.2–4.3). В простейшем случае достаточно использовать произведение факторов влажности $f_{(W)}$, температуры $f_{(T)}$ и максимального значения биодеструкции (U_{\max}) в условиях гидротермического оптимума ($T = T_m, W = W_m$), то есть:

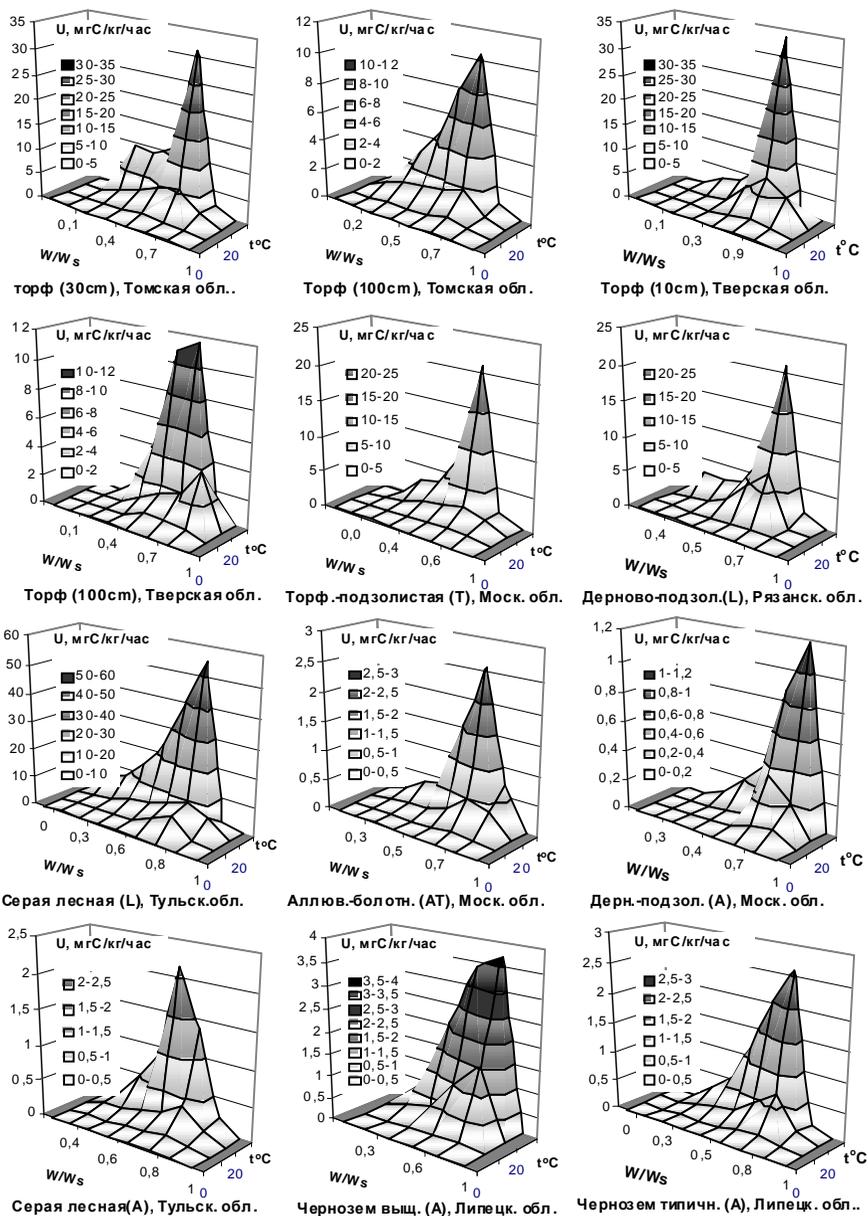


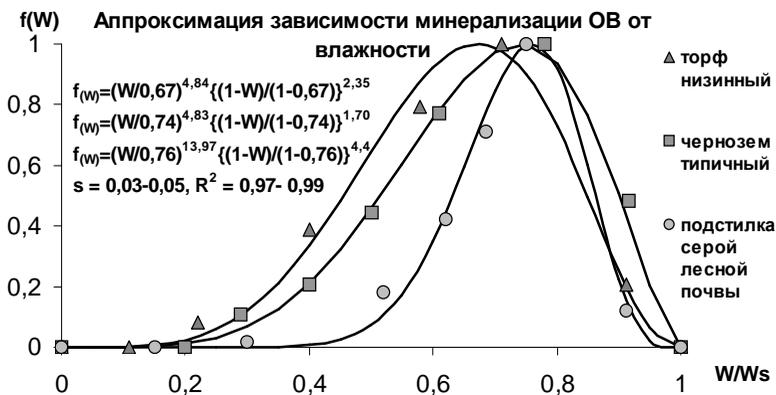
Рис.18. Влияние влажности и температуры на продуцирование CO_2 почвами (А,Т,Л...- генетические горизонты)

$$U = f_{(w)} m_{(T)} U_{\max}. \quad (4.5)$$

Пример подобного расчета для болотной торфяной низинной почвы (Тверская обл., Западновинский ст. ин-та Лесоведения РАН) приведен в нижней части рис. 19.

Анализ полученных количественных закономерностей биодеструкции (рис.18) показывает, что в условиях оптимума из органогенных материалов (подстилок, торфа) может удаляться до 20–30 и более мгС/кг·час. При обычном содержании органического углерода в 30–40% от общей массы детрита это эквивалентно деструкции 0,16–0,18% органического вещества в сутки. Если оптимальные термодинамические условия поддерживаются в течение года (365 сут), кинетическая константа минерализации составит $k = \ln((100 - M\%)/100) \cdot 365 = 0,29 - 0,31 \text{ год}^{-1}$ [Смагин и др., 2001]. То есть при максимально возможных потенциальных темпах деструкции, детрит разложится практически полностью за время $T_{0,95} \approx 3/k = 5$ лет. Реально условия оптимума не могут существовать в почве столь долгое время, и в расчетах надо использовать период биологической активности (ПБА). Например, при ПБА = 100 сут и максимально возможных темпах деструкции детрита 0,16–0,18%/сут, получаем $k = 0,16 - 0,18 \text{ год}^{-1}$. То есть полное разложение ОВ осуществиться за период $T_{0,95} = 16 - 19$ лет. Если провести оценку по нижнему квантилю интенсивности деструкции детрита, полученным в ходе эксперимента (3–5 мгС/кг·час), получаем при том же ПБА $k = 0,025 - 0,030 \text{ год}^{-1}$ и $T_{0,95} = 100 - 120$ лет. Половина запаса детрита при таких темпах разложится за $T_{0,5} = 23 - 30$ лет.

Для минеральных почв имеем скорости минерализации и эмиссии газообразного углерода в условиях термодинамического оптимума 1 – 2,5 (до 4) мгС/кг·час, а нижнюю оценку – 0,2–0,5 мгС/кг·час (рис.18), что при содержании $C_{\text{орг}}$ в исследуемых почвах 3–6% дает потенциальную минерализацию гумуса зональных типов почв 0,08–0,1%/сут и минимальные значения этой величины 0,015–0,02%/сут. Для ПБА = 100 сут имеем потенциальную константу минерализации $k = 0,08 - 0,1 \text{ год}^{-1}$, при минимальной оценке 0,015–0,02 год^{-1} . Это означает, что при отсутствии источника органических веществ, гумус исследованных почв может исчезнуть в оптимальных для разложения



Моделирование зависимости удельной минерализации торфа от влажности и температуры

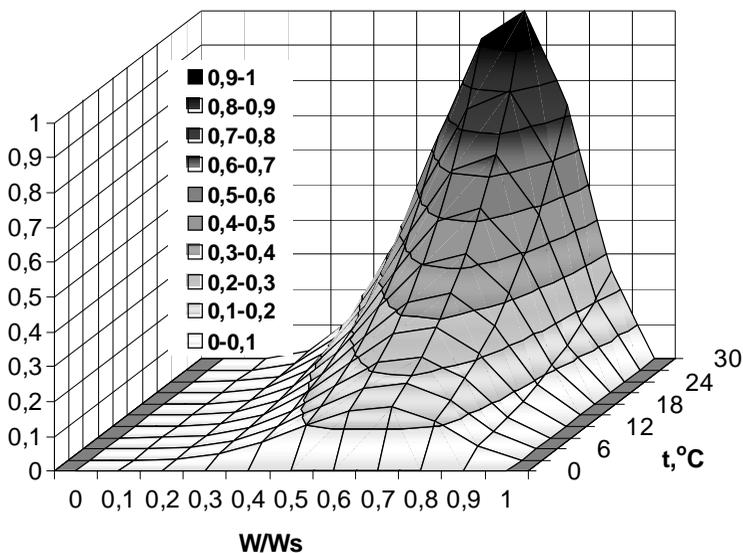


Рис.19 Моделирование функциональных зависимостей биогенного источника CO₂ от термодинамических условий

термодинамических условиях за 30–40 лет, а при сработке минимальными темпами – за 150–200 лет.

Конечно, в реальности деструкция органического вещества может сдерживаться диффузией кислорода, веществами-ингибиторами роста микробных популяций, снижением их численности с глубиной и другими факторами, благодаря которым на значительном удалении от поверхности можно обнаружить отдельные фракции органического вещества с возрастом в несколько тысяч лет. Однако в целом, характерные времена трансформации органического углерода верхних слоев почвы, по-видимому, близки к приведенным выше оценкам по лабораторным экспериментам. На практике это подтверждается данными о значительных потерях углерода в пахотных почвах и осушенных торфяниках и результатами специальных долгосрочных опытов с бессменным паром [Черноземы СССР, 74, Кирюшин и др., 93, Антропогенная эволюция..., 2000, Возможности современных..., 2000, Bridges, Batjes, 96], (см также главу 2).

В целом анализ экспериментальных данных потенциальной биодеструкции органического вещества почв показывает, что в условиях биологического оптимума в атмосферу может выделяться 20–30 мгС/кг·час и более газообразного углерода детрита и 2–3 мгС/кг·час из гумусовых горизонтов, что в пересчете на CO₂ составляет, соответственно, 70–110 и 4–11 мгCO₂/кг·час. Изменение термодинамических условий приводит к достаточно резкому спаду интенсивности генерирования CO₂ и средний уровень эмиссии обычно не превышает 10–20 мгCO₂/кг·час для торфов и подстилки и 1–2 мгCO₂/кг·час для минеральных гумусовых горизонтов почв.

Рассмотренные выше закономерности были учтены при разработке шкалы потенциального почвенного дыхания в условиях биологического оптимума для сравнительной оценки экологического состояния городских почв и грунтов [Смагин и др., 2003, Экологические функции..., 2004] (табл.16). Рекомендуется использовать оценку не по эмиссии CO₂, а по поглощению кислорода, поскольку последний практически не растворим в жидкой фазе и хуже сорбируется почвенными частицами. Если отсутствует возможность определения O₂, можно использовать модифицированный метод оценки дыхания почвы в закрытых флаконах по выделению CO₂ с предварительной термодесорбцией

Табл. 16. Оценка потенциальной биологической активности городских почв.

Показатель, единицы измерения, метод определения:	Градации:	Комментарии (влияние на плодородие почв, окружающую среду, растительность и здоровье человека):
<p>Дыхание почвы в стандартизированных условиях (оптимум биологической активности), мгО₂/кг/час (метод инкубирования в закрытых флаконах)</p>	<p>0–2 – очень низкая биологическая активность</p>	<p>Отсутствие или очень низкое содержание органического вещества почвы и (или) угнетение биологической активности загрязняющими веществами и электролитами (солями). Почва непригодна для выращивания растений.</p>
	<p>2–4 – низкая биологическая активность</p>	<p>Недостаточный уровень плодородия и (или) значительные загрязнение и засоление почвы. Растительность будет испытывать угнетение.</p>
	<p>4–8 – нормальная биологическая активность</p>	<p>Нормальное функционирование почвы, обеспечивающее продуктивность растений. Отсутствие или не существенный уровень загрязнения и засоления.</p>
	<p>>8 –высокая биологическая активность</p>	<p>Наличие в почве свежего органического субстрата, высокая концентрация ферментов. Растения в хорошем состоянии, однако, почва генерирует избыточное количество газов, приводя к локальному ухудшению городской атмосферы.</p>

(см. главу 7). Во всех случаях анализируются воздушно-сухие образцы, которые перед началом опыта увлажняются до $\approx 0,7W_s$ и в дальнейшем инкубируются при температуре термостата 30°C . Такая «стандартизация» условий позволяет нивелировать исходные различия нативных образцов и их микрофлоры и направлена на выявление качества самих образцов почвы как субстрата для биодеструкции и потенциального источника газообразного углерода. Низкие величины потенциального дыхания (менее $1-2\text{мгO}_2/\text{кг/час}$) свидетельствуют о чрезвычайно плохом экологическом состоянии почв, как правило, по причине их загрязнения или отсутствия необходимого органического субстрата для микрофлоры.

На рис.20 приведены результаты сравнительного анализа этого показателя для различных территорий нового микрорайона г.Москвы «Куркино», который по замыслу городских властей проектировался как экологически оптимальный. Однако видно, что значительная часть исследуемых территорий обладает низкой и очень низкой биологической активностью и более 40% всех измерений попадает на эти два класса. Это происходит по причине сильного нарушения почвенного покрова в процессе застройки и эксплуатации территории. На поверхность поступает бесплодный моренный грунт, сильно уплотненный строительной техникой и лишенный необходимых для проявления биологической активности субстратов. Сходная ситуация возникает на тропях рекреационной зоны и транзитных участков жилой зоны, где фактор переуплотнения и, возможно, загрязнения также резко снижает биологическую активность. В целом же рекреационные зоны в виде участков сохранных природных ландшафтов функционируют нормально и показатель почвенного дыхания в них в 85 случаях измерений попадает в класс $4-8\text{мгO}_2/\text{кг/час}$. Искусственные газоны характеризуются широким разбросом показателя биологической активности, что по-видимому отражает варьирование качества использующихся для их создания «растительных грунтов». Не секрет, что часто под видом плодородной почвы на рекультивируемую территорию завозят отработанный тепличный грунт или загрязненные субстраты со станций аэрации. Для таких субстратов показатель дыхания получается низким, и по сути данный критерий позволяет объективно оценить качество почвенных материалов и заменить

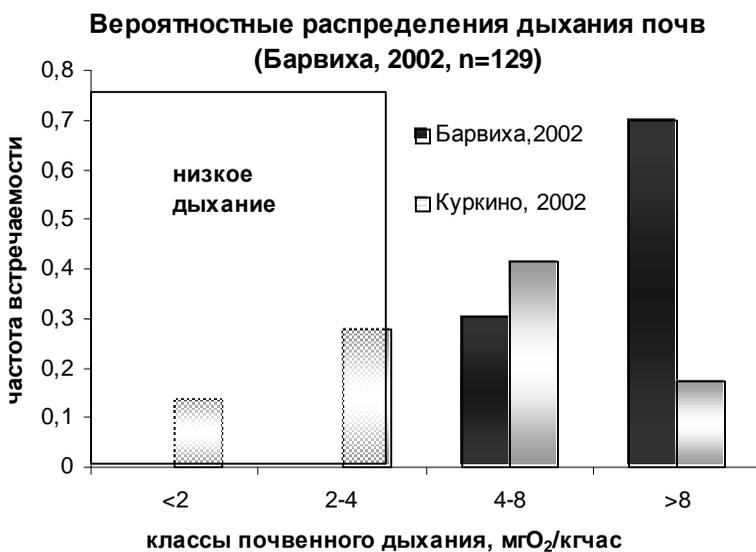
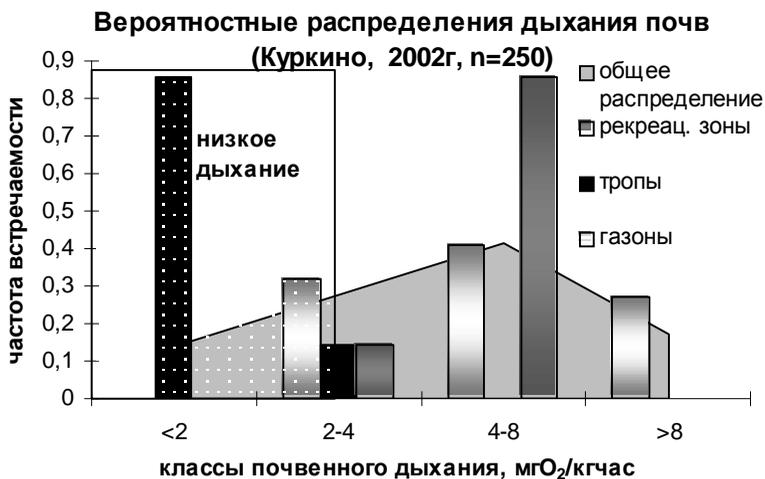


Рис. 20 Сравнительная характеристика почвенного дыхания городских и пригородных почв различных функциональных зон (Москва, Подмосковье, 2002).

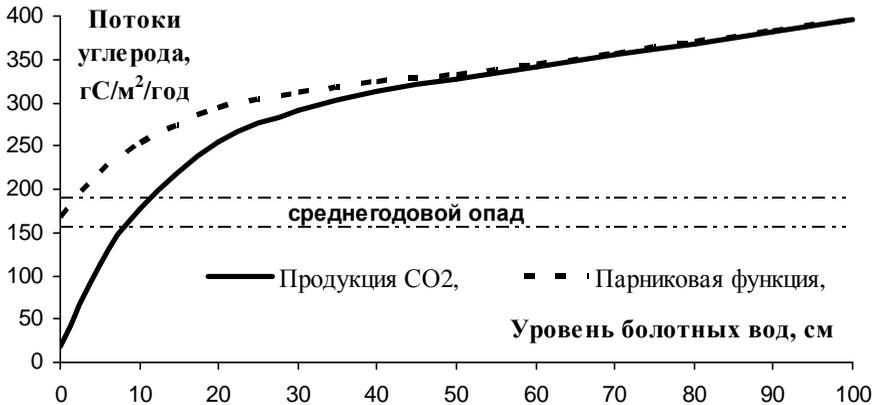
дорогостоящий химический анализ при их первоначальном выборе. Плодородные, биологически активные растительные смеси характеризуются нормальными и высокими значениями дыхания. В целом почвенный покров территории мр-на Куркино согласно проведенному биологическому тестированию, функционирует существенно хуже по сравнению с близкой по генезису подмосковной территорией элитного поселка «Барвиха», что является следствием сильного нарушения при застройке и земельных работах, а возможно и частичного загрязнения как со стороны городской атмосферы, так и по причине интродукции некачественных почвенных материалов.

§2 Моделирование кинетики биодеструкции и продуцирования углеродсодержащих газов в почвах (линейные модели).

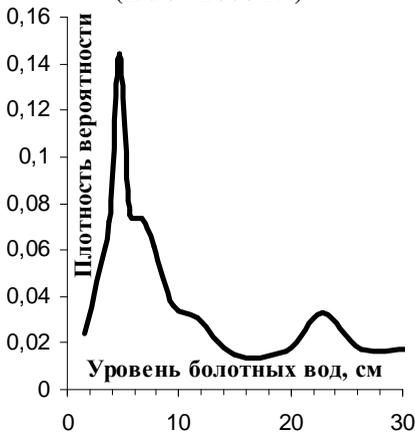
Возвращаясь к количественной оценке биогенных источников и стоков газообразных веществ в почвах отметим, что предложенные функциональные зависимости (4.2) – (4.5) позволяют осуществлять моделирование интенсивности выделения CO_2 почвами в зависимости от температуры и влажности и оценивать реакцию динамических биокосных систем на изменение климатических параметров окружающей среды. В качестве примера приведем результаты определения отклика гросс-продукции CO_2 верховым торфяником (Бакчарское болото, Западная Сибирь, ст. «Плотниково») на изменение уровня болотных вод, следуя нашей работе [Смагин, Глаголев, 2001].

Как уже отмечалось в главе 2, болотные экосистемы выполняют экологически важную газовую функцию по отношению к атмосфере, являясь с одной стороны мощным резервуаром органического углерода, а с другой – источником углеродсодержащих парниковых газов – CH_4 и CO_2 . При этом потоки парниковых газов, наряду со способностью болот аккумулировать углерод, находятся в тесной зависимости от уровня болотных вод (УБВ). При понижении УБВ происходит быстрая минерализация органического углерода и выброс в атмосферу значительных количеств CO_2 , хотя эмиссия метана при этом резко падает за счет формирования метанотрофного фильтра в аэрированной толще торфяника. Затопленные экосистемы, напротив, консервируют углерод и эмиссия CO_2 в них ниже чем поступление углерода в виде опада, однако они выделяют много

**1. Зависимость продукции углеродсодержащих газов от
УБВ (Бакчарское болото, Томская обл.)**



**2. Варьирование УБВ
Бакчарского болота
(1996 - 2000 гг.)**



**3. Варьирование продукции
 CO_2**

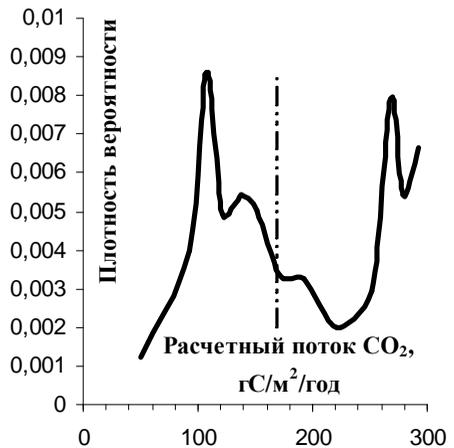


Рис.21. Стратегия оптимизации газовой функции болотных экосистем [Смагин, Глаголев, 2001].

метана, парниковый эффект от которого в 20 раз сильнее, чем от CO_2 . Принципиально, исследуя зависимости выделения газов от УБВ, можно выявить оптимальное его положение, при котором соблюдается условие углеродного баланса экосистемы, и вместе с тем минимизирована эмиссия метана. Такие расчеты были проведены для объекта «Бакчарское болото», являющегося типичным представителем западносибирских олиготрофных болот, газовая функция которых, по-видимому, не имеет мировых аналогов по масштабности и интенсивности проявления [Смагин, Глаголев, 2001]. На образцах торфа, отобранных до глубин 2 м исследовалась основная гидрофизическая характеристика (ОГХ) (метод равновесного центрифугирования [Смагин и др., 99]) и функция потенциального производства CO_2 (UCO_2) в зависимости от влажности модифицированным методом, учитывающим межфазные взаимодействия CO_2 во влажной пористой среде (рис.18-19). Далее по ОГХ оценивался равновесный профиль влажности в зависимости от положения УБВ и численным интегрированием UCO_2 по слоям почвы, выше УБВ – суммарное производство CO_2 торфяной залежью (рис.21-1). Из полевых экспериментов была получена зависимость эмиссии CH_4 от УБВ [Шнырев, 2001] и составлена «парниковая функция» $F = \text{UCO}_2 + 20\text{UCN}_4$, (U-продуцирование), отражающая различный индивидуальный вклад газов в парниковый эффект. Сопоставление суммарного производства CO_2 и парниковой функции в зависимости от УБВ, а также поступления углерода растительных остатков в виде опада, позволило заключить, что оптимальная величина УБВ близка к 10 см. (рис.21).

Однако, в дальнейшем было учтено естественное варьирование УБВ и на основе этой информации рассчитана вероятность продуцирования CO_2 той или иной интенсивности (рис.21). При этом оказалось, что линия с вероятностью 0,5, разбивающая распределение на два эквивероятных квантиля (пунктир на нижнем правом графике рис.21), фактически соответствует значению потока C-CO_2 равному среднегодовому поступлению опада. Это означает, что в рассматриваемой экосистеме Бакчарского болота достигнут углеродный баланс и снижение УБВ приведет к минерализации торфяника. Экосистема в 80^x годах подвергалась осушению, и в настоящее время сложился оптимальный режим ее функционирования, нарушение которого чревато потерями

углерода и влаги из резервуара торфяника и, соответственно, усилением парникового эффекта на данной территории. То есть, если по каким-либо причинам УГВ опустится ниже указанной отметки, а продуктивность (опад) экосистемы существенно не возрастет, резонно ожидать потерь углерода в виде CO_2 и сработку торфяной залежи.

По функции ($U(\text{УБВ})$) легко оценить интегральную константу деструкции запаса ОВ мощностью H , при известных плотностях торфа [Смагин и др., 2001]:

$$k = \frac{U}{H \int_0^{40} \rho_b dh} \quad (4.6)$$

($[U]=\text{т/га/год}$, $[\rho_b]=\text{г/см}^3$, $[h]=\text{см}$, $[k]=1/\text{год}$, 40 – процентное содержание углерода в торфе). Зная k , по простейшей линейной модели биодеструкции органического вещества почвы (субстрата S) [Смагин и др., 2001]:

$dS/dt = L - kS$ с аналитическим решением:

$$S_{(t)} = S_p + (S_0 - S_p) \exp(-kt), \quad S_p = L/k, \quad (4.7)$$

можно рассчитать за какое время торфяная залежь мощностью H минерализуется до заданного уровня от стационарных запасов: $T = \ln\{(S_0 - L/k) / (\alpha L/k)\} / k$, где α – разница (в долях) между расчетным и стационарным уровнем ОВ в почве. Стационарный уровень (S_p), согласно (4.7) находится как L/k , где L – функция поступления органического вещества (растительного опада) в почву. Например, при $\text{УГВ}=50\text{см}$ (Рис.21) величина $k=0,022 \text{ год}^{-1}$, а величина среднегодового опада L для исследуемого болота не превышает 2 тС/га-год . Тогда разложение исходного количества ОВ (150 тС/га) до стационарных запасов с точностью 10% ($\alpha=0,1$) осуществится за 85 лет. При отсутствии поступления ОВ ($L=0$) период полураспада торфяной залежи будет немногим более 30 лет ($T = \ln 2/k$).

Располагая той или иной кинетической моделью динамики ОВ , легко оценить синхронно с деструкцией биогенное выделение (депонирование) газообразного углерода исследуемой почвой. Очевидно, эта величина находится как разница между исходным запасом углерода и его новым содержанием по прошествии времени t . Так для предыдущего примера имеем при исходном запасе ОВ в верхней 50см толще в 150 тС/га при осушении болота

до расчетной величины УБВ=50см, через 25 лет запас ОВ снизится до значения $S=2/0,022+(150-2/0,022)\exp(-0,022\cdot 25)=125$ тС/га (см. модель (4.7)). Это эквивалентно выделению в атмосферу $(150-125)=25$ т/га газообразного углерода со средней удельной интенсивностью $25/25=1$ тС/га·год. В пересчете на CO₂ ежегодная эмиссия составит $1\cdot 44/12=3,67$ тCO₂/га·год или 367 гCO₂/м²·год.

Расчеты упрощаются, если по какой-либо причине отсутствует компенсирующий биодеструкцию поток органического вещества (растительного опада, удобрений) в почву ($L=0$) и модель (4.7) трансформируется в хорошо известное уравнение распада: $S(t) = S_0\exp(-kt)$. Например, широко применяющаяся при озеленении городских территорий торфяная смесь характеризуется константой биодеструкции порядка $k=0,3-0,4$ год⁻¹. Обычно формирующийся «рабочий слой» такого растительного грунта не превышает 5–10см с запасом органического углерода порядка $S_0=5$ кг/м². Нетрудно подсчитать, что уже через год такой слой потеряет минимум $(S_0-S(t))=(5-5\cdot\exp(-0,3\cdot 1))=1,295$ кг/м², что соответствует эмиссии в городскую атмосферу $1,295\cdot 44/12 =4,75$ кгCO₂/м²/год. Полученная величина с единицы площади в десятки раз превышает удельный вклад в эмиссию CO₂ со стороны всего столичного автотранспорта ($\approx 0,1$ кг/м²), который можно оценить разделив суммарный выброс CO₂ ($\approx 10^5$ тонн в год) на общую площадь города ($\approx 10^5$ га). То-есть, если большая часть открытых площадей в городе будет засыпана подобным «растительным грунтом» из осушенных болот Подмоскovie, что вполне реалистично, с учетом доминирующей технологии озеленения, полученный «почвенный покров» будет воздействовать на загрязнение городской атмосферы и локальный парниковый эффект существенно сильнее, чем техногенный источник!

Итак, в простейшем случае, если известно уравнение общей деструкции (минерализации) субстрата с содержанием углерода (С), можно легко рассчитать количество CO₂, выделяемое при этом, по пропорции, $dCO_2/dt=-44(dS/dt)/12$, где $44/12$ – соотношение молекулярных масс CO₂ и С. Аналогичный способ использовался в работе [Воекx, Van Cleemput, 96] при анализе выделения метана в мусорных свалках. Исходя из стехиометрических соотношений 1 кг глюкозы при анаэробном брожении дает в нормальных условиях $0,373$ м³ CH₄: $C_6H_{12}O_6 = 3CH_4+3CO_2$. Близкая величина ($0,35$ м³) следует из опытов с количественным окислением органических

остатков бихроматом калия ($K_2Cr_2O_7$). Тогда общая продукция метана может быть оценена по уравнению (4.7) (при $L=0$): $U_{CH_4}=0,35 S_0(1-\exp(-kt))$, где S_0 – исходный запас потенциально разлагаемого ОБ в свалке, k – кинетическая константа биодеструкции. Если учесть, что часть газа (α) будет окисляться по мере движения в атмосферу, эмиссия метана составит $Q=(1-\alpha)0,35 S_0(1-\exp(-kt))$. По данным [Boeck, Van Cleemput, 96] величина k варьирует от 0,1 до 0,5 год⁻¹, при глобальных запасах мусора в свалках $653 \cdot 10^9$ кг, из которых 18% способны к биодеструкции. Средняя продолжительность жизни захоронений мусора оценена в 25 лет. Тогда, при 10% доле потенциально окисляемого метана глобальный выброс в атмосферу к концу 25-летнего периода составит: $S_{25}=0,9 \cdot 0,35 \cdot 0,18 \cdot 653 \cdot 10^9 (1-\exp(-25 \cdot 0,3)) \approx 37$ Тг CH_4 .

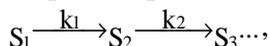
В приведенных примерах показатель k задавался в виде константы на весь период деструкции. При необходимости можно учесть полученные ранее зависимости интенсивности разложения от термодинамических условий ($t^\circ, W \dots$), а также других факторов, влияющих на динамику этого процесса (зольность, рН, содержание азота, лигнина...). Обычно с этой целью используют соответствующие регрессии k ($W, t^\circ, pH \dots$), полученные из серий экспериментов с различными уровнями действующих факторов [Чертов, 85, Трофимов и др., 98, Driven by Nature, 97, Kätterer et al, 98, Chertov, Komarov, 97]. В некоторых случаях субстрат (S) подразделяется на ряд фракций ($S_1, S_2, S_3 \dots S_n$), каждая из которых характеризуется собственным показателем разложения (k_n):

$$\frac{dS}{dt} = -(k_1 S_1 + k_2 S_2 + \dots + k_n S_n), \quad (4.8)$$

Иванниковой и Гармаш [1994] вслед за Чертовым [1985] и [Freitag, Luttlisch, 88] был предложен графический способ определения параметров k_n и, соответственно, числа фракций S_n по кривым разложения ОБ. С этой же целью можно использовать уже упоминавшуюся компьютерную программу «SigmaPlot», для решения обратной задачи определения параметров уравнения $S_t = A \exp(-k_1 t) + B \exp(-k_2 t) + C \exp(-k_3 t) \dots$, являющегося решением модели (4.8), по экспериментальным данным S_t . Указанный способ применялся в работе Трофимова с соавторами [1998], исследовавших кинетику разложения ОБ органогенных горизонтов ряда лесных почв в лабораторных условиях при разной температуре. Выделенные таким образом две фракции –

«лабильная» (предположительно, растворимое ОВ, белки и гемицеллюлозы) и «стабильная» (целлюлоза, лигнин) существенно различались по кинетическим параметрам деструкции. Если характерное время оборота лабильного ОВ при температурах 10–20⁰С не превышало 1–2 месяца, то для стабильного ОВ эта величина исчислялась годами, а иногда и десятками лет. Понижение температуры замедляло интенсивность разложения в 1,5–3 раза на каждые 10⁰С в диапазоне от 4 до 23⁰С. Причем, как и в наших экспериментах (рис.18), анализ данных подтверждает принципиальную возможность использования температурного коэффициента Q₁₀=2 при прогнозе изменения скорости биодеструкции ОВ от температуры [Перт, 78].

Часто в линейных моделях разложения ОВ и эмиссии газообразных продуктов рассматривается каскад процессов



при котором каждая последующая фракция есть результат разложения предыдущей, например, опад>подстилка>гумус... [Чертов, 85, Смагин, 94, Бугровский,98, Driven by Nature ..97].

В более сложных моделях трансформации ОВ учитывается анизотропия вертикального распределения ОВ и его биогенных источников (см. например, [Смагин, 2001]). Моделирование снижения запасов ОВ при вовлечении почв в сельскохозяйственное использование позволяет синхронно оценить эмиссию газообразного углерода в атмосферу (рис.22). Для этого необходимо проинтегрировать профильное содержание ОВ в начальный момент и по прошествии требующегося времени, а далее по разности полученных величин оценить суммарную деструкцию и выделение углерода в атмосферу. Так из рис.22 имеем в исходном состоянии запас углерода в черноземе обыкновенном 27,7 кг/м², через 100 лет – 25,1 кг/м² и через 200лет – 22,7кг/м². Это означает, что ежегодно почва теряет в среднем 24–25 гС/м² или 0,24–0,25 тС/га·год. Близкую величину среднегодовых потерь гумуса (0,3-0,5 т/га·год (0,17–0,29тС/га·год)) приводят для пахотных черноземных почв Кирюшин и Лебедева (см в [Кирюшин и др..93]). В пересчете на СО₂ ежегодная эмиссия газообразного углерода при деструкции гумуса составляет 89–92 гСО₂/м²·год, что фактически вчетверо ниже аналогичной оценки из

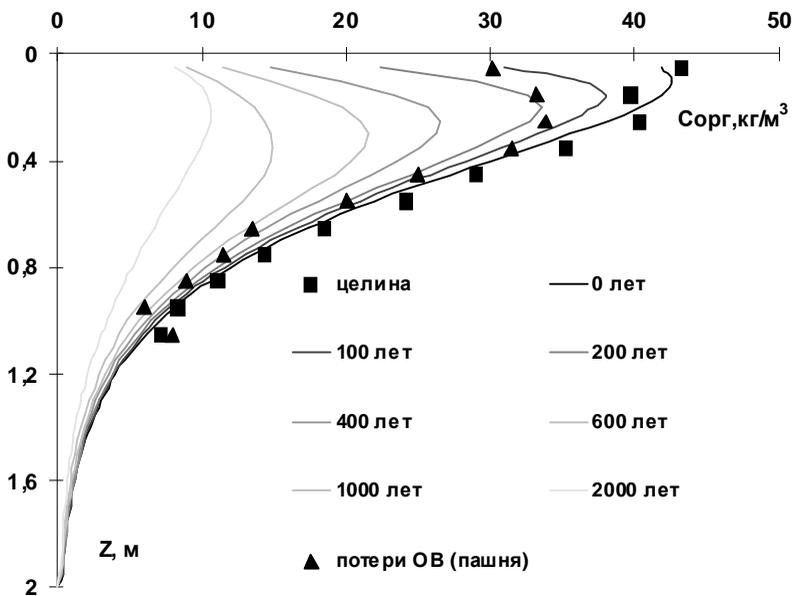


Рис. 22 Моделирование деградации органо профиля чернозема обыкновенного [Смагин, 2001, Смагин и др., 2001]

предыдущего примера для осушенного торфяника ($367 \text{ г CO}_2 / \text{ м}^2 \cdot \text{ год}$).

В заключительном примере раздела рассмотрим еще одну линейную модель, где наряду с переменными запасов ОВ присутствует показатель биомассы микроорганизмов [Van der Linden, 87, Cao et al, 95] (цит. по [Glagolev et al, 98]).

$$dX_1/dt = -k_1X_1 + \alpha(L + k_4X_4) \quad (4.9)$$

$$dX_2/dt = -k_{23}X_2 - k_{24}X_2 + (1 - \alpha)(F + k_4X_4)$$

$$dX_3/dt = Y_{23}k_{23}X_2 - k_3X_3$$

$$dX_4/dt = Y_1k_1X_1 + Y_{24}k_{24}X_2 + Y_3k_3X_3 - k_4X_4$$

$$d[\text{CO}_2]/dt = (1 - Y_1)k_1X_1 + (1 - Y_{24})k_{24}X_2 + (1 - Y_3)k_3X_3$$

Модель описывает динамику ОВ и эмиссию углеродсодержащих парниковых газов при деструкции органического углерода *трех фракций ОВ* – легко и трудно разлагающихся компонентов детрита (X_1 , X_2) и устойчивого гумуса (X_3). Интенсивности трансформации ОВ линейно связаны с их запасами и биомассой микроорганизмов (X_4) посредством

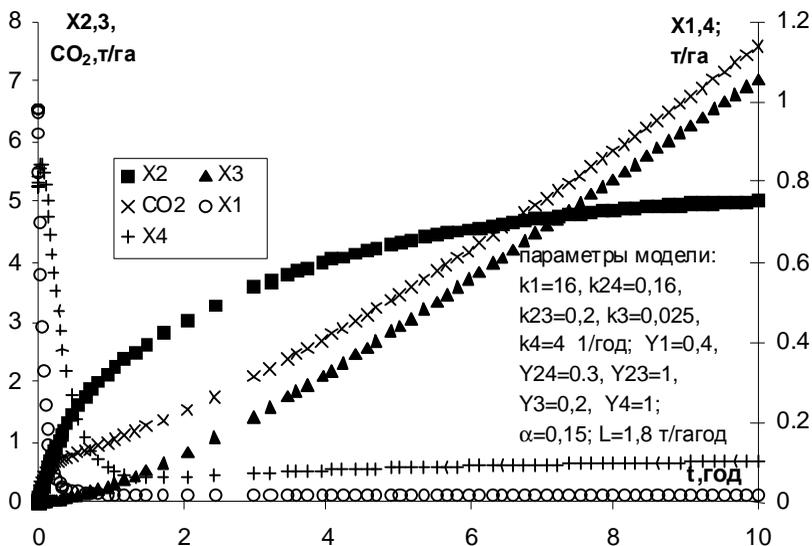


Рис.23 Моделирование деструкции ОБ торфяной залежи и эмиссии CO_2 под действием микроорганизмов по [Glagolev et al. 98].

кинетических констант k_i и экономических коэффициентов Y_i . (см. уравнения (4.9)). Если в предыдущих линейных моделях связи между переменными состояния были только прямыми, то в структуре данной системы существуют обратные связи, однако в силу их линейности ожидать качественно новых режимов динамики системы не приходится (Рис.23). Запасы микробной массы и детрита достаточно быстро выходят на стационарный уровень, монотонно возрастая или убывая, в зависимости от исходного состояния. Для стабилизации накопления устойчивых специфических ОБ требуется большее время, поэтому на графике, где временной масштаб ограничен 10 годами, выход на равновесие этой фракции проследить не удастся. Кривая эмиссии CO_2 также возрастает, поскольку является кумулятивной и отражает суммарное поступление газа при деструкции всех фракций ОБ. Постепенно она приближается к асимптоте с угловым коэффициентом $\gamma=0,78$, численно равным величине среднегодовой эмиссии CO_2 . Таким образом ежегодное выделение CO_2 в

стационарном состоянии составляет 0,78 тС/га или при периоде биологической активности 150 сут – около 80 мгСО₂/м²час, что характерно для моделируемой болотной экосистемы олиготрофного типа (объект «Бакчарское болото», Западная Сибирь).

Приведенные примеры касались *линейных моделей* деструкции ОВ и генерации углеродсодержащих газов, общим свойством которых, является устойчивость стационарных состояний и монотонность траекторий, динамики системы во времени (см. главу 1). Такие модели не способны описывать автоколебательные режимы или резкие внезапные изменения (катастрофы), присущие динамике реальных биокосных объектов. Для анализа подобных эффектов используются более сложные модели, в которых скорости трансформации связаны с фазовыми переменными нелинейными функциями. Их рассмотрению посвящен следующий параграф.

§3 Нелинейные модели биогенной трансформации веществ и продуцирования газов в биокосных системах.

В качестве переменных состояния нелинейных систем задаются не только концентрации субстратов (С) но и биомассы организмов (Х), от которых зависят скорости трансформации ОВ. Наибольшую известность получили модели, основанные на следующих нелинейных функциях: логистическое уравнение роста (модель Ферхюльста-Перла), уравнение Моно для кинетики роста на субстрате или Михаэлиса-Ментен для кинетики трансформации субстрата при ферментативных реакциях, трофическая функция Вольтерра (рис.24). Такие разработки касаются прежде всего описания точных лабораторных экспериментов по трансформации ОВ, сопряженных с газовым анализом [Перт, 78, Современные ...87, Горбенко, Паников, 89, Campbell, 85]. Часто в подобных экспериментах в почву добавляют небольшое количество углевода (глюкозы), которое вызывает «затравочный эффект» – стимуляцию разложения собственно почвенных органических веществ. Получаемая при этом респираторная кривая, имеет, как правило, S-образную форму, что указывает на нелинейность процесса.

Рассмотрим подробнее класс нелинейных моделей, описывающих *колебательные (периодические режимы* в

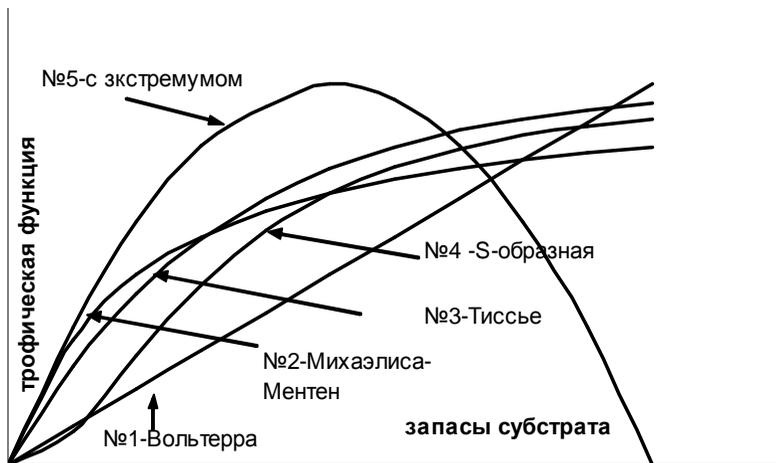


Рис. 24 Виды трофических функций в биокосных системах.

динамических системах. Подобные режимы могут возникать в почвах, как динамических биокосных системах при сложных взаимодействиях организмов-деструкторов с ОБ, которое они разрушают. В почвенной микробиологии хорошо известен феномен колебаний численности (биомассы) микроорганизмов во времени и пространстве, носящих достаточно регулярный характер и не зависящих напрямую от гидротермических условий роста [Вопросы численности..., 72, Звягинцев, Голиббет, 81, Горбенко, Паников 89, Семенов, 2001]. Режимы такого рода выявляются как прямыми наблюдениями за численностью микроорганизмов, так и косвенным путем – по изучению динамики выделения CO_2 при разложении ОБ почвы [Инишева, Дементьева, 2000].

Попытки объяснить этот феномен периодичной динамикой внешних факторов, контролирующих рост микроорганизмов, не имели успеха, поскольку даже в неизменных условиях окружающей среды система «биоценоз-почва» оказалась способной давать колебания. Правда, в одной из наиболее обстоятельных количественных работ на эту тему, был предложен комбинированный механизм периодичности, согласно которому, взаимодействие микробиоценоза с простейшими по типу «жертва-

хищник» приводит к затухающим колебаниям, которые поддерживаются извне периодическим поступлением субстрата в виде корневых ассимилянтов [Горбенко, Паников, 89]. По-видимому, это одно из возможных, но далеко не единственное объяснение данного феномена, и здесь, безусловно, потребуются дополнительные научные изыскания.

В нашей работе предложен ряд теоретических моделей, основанных на реально существующих нелинейных связях между организмами-деструкторами и субстратом (ОВ почвы), которые объясняют возможность появления, как затухающих колебаний в окрестности равновесного (стационарного) состояния, так и автоколебаний (предельного цикла), являющихся результатом самоорганизации системы «биоценоз-почва» за пределами равновесия [Смагин, 99, Смагин и др., 2001]. Рассмотрим некоторые из них, используя результаты стандартного качественного анализа поведения динамических систем (см. например, [Смагин и др., 2001]). В общем виде простейшая модель трансформации ОВ почвы в зависимости от динамики биомассы организмов-деструкторов выглядит как:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= L - bC\mu(x) \\ \frac{dC}{dt} &= aC\mu(x) - \gamma C \end{aligned} \quad (4.8)$$

где X , C – запасы субстрата (ОВ) и биомассы его потребителя (деструктора) в почве, L – параметр поступления ОВ (субстрата), γ – коэффициент отмирания организмов, $\mu(x)$ – трофическая функция (удельная скорость роста организмов), a/b – экономический коэффициент, $a/\gamma = \sigma$ – коэффициент выживаемости.

В модели заложена функциональная зависимость роста организмов от наличия органического субстрата, характерная для гетеротрофов. При постоянном потреблении субстрата ($a\mu = \text{const} > \gamma$) рост организмов неограничен в соответствии с законом Мальтуса. При анализе потенциальных режимов функционирования системы (4.8) были выбраны упоминаемые выше основные типы трофических функций, известные в зоологии и микробиологии: 1) прямолинейная (Вольтерра), 2) гиперболическая (Михаэлиса-Ментен, 3) экспоненциальная (Тиссье), 4) S-образная (см рис.24 и табл.17).

Табл.17. Полифункциональный анализ модели (4.8)
(влияние трофических связей на динамику системы 4.8):

Функции ($\mu_{(x)}$) (№1-4)	Стационары: $\bar{C}=aL/b\gamma$; $\bar{X} = :$	Точка бифуркации монотонных (>) и колебательных (<) режимов
1. kX (Вольтерра)	$1/\sigma$	$\sigma = 4 \gamma / L$
2. $X/(\alpha+X)$ (Михаэлиса- Ментен)	$\alpha /(\sigma - 1)$	$(\sigma - 1)^2 = 4a \alpha / L$
3. $1 - \exp(-nX)$ (Тиссье)	$n^{-1} \ln(\sigma /(\sigma - 1))$	$(\sigma - 1) = 4 \gamma / Lb$
4. $X^2/(\alpha+X)^2$ (S-образная)	$\alpha / \sqrt{\sigma - 1}$	$(\sqrt{\sigma} - 1)^2 / \sqrt{\sigma} = 2\gamma\alpha / L$

Стандартный анализ устойчивости показывает, что система (4.8) наряду с монотонными обладает периодическими «переходными» режимами по типу затухающих колебаний [Смагин, 99, Смагин и др., 2001]. Условие смены режимов (точка бифуркации) и значения стационарных запасов ОВ (X) для различных вариантов трофических функций (№1-4) приведены в табл.17. Стационарные запасы биомассы организмов-деструкторов не зависят от вида трофической функции и определяются соотношением интенсивности поступления органического субстрата (L), эффективности его потребления (a/b) и скорости отмирания организмов (γ): $\bar{C} = aL/b\gamma$. Все положительные стационарные состояния \bar{X}, \bar{C} устойчивы, поэтому динамика системы (4.8) определяется стремлением достичь этих состояний. Однако, траектории развития системы во времени различаются в зависимости от соотношения ее кинетических параметров (табл.17). Это могут быть гладкие (монотонные) режимы (стационарное состояние «устойчивый узел») или периодические (затухающие колебания), описывающие движение к стационарному состоянию «устойчивый фокус». Таким образом, даже в отсутствии изменений температуры и влажности,

взаимодействий с простейшими или периодичности поступления ОВ, рост почвенных микроорганизмов на органическом субстрате может сопровождаться затухающими эндогенными колебаниями их биомассы и, соответственно, эмиссии CO₂. При этом, все четыре вида трофических функций (табл.17), описывающих реальную зависимость удельной скорости роста от потребления субстрата, приводят к одинаковым результатам.

Однако природные колебания численности микроорганизмов достаточно устойчивы во времени, то есть не всегда являются затухающими [Вопросы численности, 72]. Этот факт ставит задачу совершенствования модели (4.8), чтобы она могла описывать не только затухающие колебания, но и стабильные во времени автоколебательные режимы по типу предельного цикла. В наших работах [Смагин, 99, Смагин и др., 2001] были предложены варианты такой модели, один из которых мы рассмотрим ниже.

Анализ нелинейных взаимосвязей в биокосных динамических системах показывает, что функции с насыщением (типа Михаэлиса-Ментен) как и вольтерровского типа (рис.24), по-видимому, ограничены в применении определенным диапазоном концентраций ОВ. Превышение этого диапазона приводит к хорошо известному в биофизике эффекту ингибирования субстратом (продуктом) [Рубин и др., 84]. Мы говорим о субстрат-продуктном угнетении, поскольку наряду со специфическим ОВ почвы и удерживаемыми гумусом питательными веществами в состав органического субстрата почвы входит мортмасса (детрит), причем не только растительная, но и микробная. Последнее дает основание рассматривать субстрат в качестве продукта органического синтеза в биокосных системах. Механизм субстрат-продуктного угнетения для ОВ почвы до конца не исследован, хотя можно предположить, что аккумуляция больших количеств углерода в виде полифенольных или других аллелопатически активных соединений [Райс, 78] ингибирует рост как высших растений, так и микроорганизмов. Не исключено действие специфических регуляторов роста или токсинов, выделяющихся в окружающую среду в процессе жизнедеятельности организмов или после их гибели. В целом при определенном содержании ОВ почвы проявляется его позитивное воздействие на рост организмов вплоть до некоторого оптимума. По прошествии этого оптимума начинает доминировать субстрат-продуктное угнетение, снижающее

интенсивность роста вплоть до нуля при критических значениях запасов ОВ (отдельных соединений). Как показывает анализ устойчивости, подобное ингибирование субстратом (метаболитами) может вызывать дестабилизацию функционирования нелинейной системы в окрестности стационарного состояния (равновесия) и служить предпосылкой самоорганизации за его пределами в виде колебательных динамических режимов [Смагин, 99]. По-видимому, принцип оптимума или экстремальная зависимость скорости роста организмов от потребляемых веществ (воды, органических и минеральных субстратов), других экологических факторов (Т, Р_w, ОВП, рН, ЕС...) в открытой биокосной системе может приводить к таким эффектам.

Таким образом, теоретически механизм субстрат-продуктного угнетения роста организмов, может приводить к автоколебаниям системы «биоценоз-почва» и динамике. Соответствующая модель, включающая этот механизм, может быть представлена в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= L + mC - bCX\left(1 - \frac{CX}{K}\right) - kX & (4.9) \\ \frac{dC}{dt} &= aC(X - z)\left(1 - \frac{CX}{K}\right) \end{aligned}$$

Используемая в модели логистическая трофическая функция $\mu=C(X-z)(1-CX/K)$, описывает экстремальную зависимость удельной скорости роста от субстрата (ОВ) и массы организмов: нулевой рост при отсутствии источников $C=0$, $X \leq z$ (z – минимальный запас субстрата при котором начинается рост), наличие оптимума роста и, в дальнейшем, его угнетение при больших концентрациях субстрата, а также микробной мортмассы ($CX \rightarrow K$, K – потенциальная «емкость среды») (Рис.24). Микробная масса включена в качестве источника ОВ (mC), поскольку отмершие клетки данной группы микроорганизмов наряду с почвенной органикой могут служить субстратом для роста других функциональных групп. Помимо прямого разложения субстрата растущими организмами, эффективность которого оценивается экономическим коэффициентом a/b , в модели допускается спонтанная деструкция ОВ ($-kX$), происходящая под действием экзоферментов, а также абиогенных факторов. Стационарные состояния системы (4.9) выглядят как:

$$\bar{C} = 2Kk / (\sqrt{L^2 + 4mKk} + L) ; \bar{X} = (\sqrt{L^2 + 4mKk} + L) / 2k \quad (4.10)$$

Анализ (4.10) показывает, что в системе может возникать неустойчивость при:

$$(b\bar{C} - k) < a(\bar{X} - z), \quad (4.11)$$

а также колебательные режимы при:

$$(b\bar{C} - k + a(\bar{X} - z))^2 < 4(m + b\bar{X})a\bar{C}(\bar{X} - z) / \bar{X} \quad (4.12)$$

Неустойчивости способствуют рост стационарных запасов микробной массы, доли инертного ОВ (z), снижение запасов ОВ и экономического коэффициента (эффективности утилизации ОВ при микробном синтезе). Поэтому в реальных биокосных системах микробная масса не превышает нескольких процентов от запаса субстрата (ОВ) и вспышки роста популяций микроорганизмов при попадании свежего материала быстро гасятся. Однако даже при потере устойчивости в подобных биокосных системах не происходит необратимого разрушения, а возникает феномен самоорганизации за пределами стационарного состояния (равновесия). Критерий (4.12) указывает на наличие колебательных режимов в исследуемой системе в окрестности стационарного состояния «устойчивый фокус». Потеря этим состоянием устойчивости по сценарию развития динамической неустойчивости, согласно теореме Хопфа о бифуркации [Марри, 83], может привести к появлению в нелинейной системе автоколебаний, как следствия ее самоорганизации за пределами равновесия. Автоколебательный режим (4.9) подтверждается численными экспериментами с моделью в среде «Matlab» (Рис.25). Например, выбирая в качестве бифуркационного параметр спонтанной биодеструкции (k), получаем при последовательном росте k смену всех возможных режимов поведения исследуемой биокосной системы – монотонный выход на равновесие (стационар «устойчивый узел»), затухающие колебания вблизи стационара «устойчивый фокус», расходящиеся колебания при потере устойчивости и их стабилизация за пределами равновесия в виде предельного цикла (Рис.25). При малых значениях показателя спонтанной деструкции (k) в почве постепенно накапливается значительное количество ОВ, а микробная масса выходит на низкий стационарный уровень после первоначальной вспышки (Рис. 25). Такой режим, очевидно, типичен для почв. Однако, при невысоких запасах субстрата

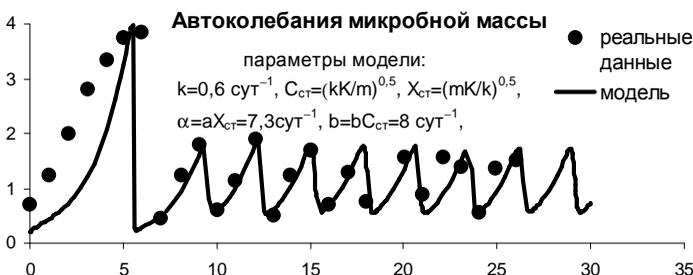
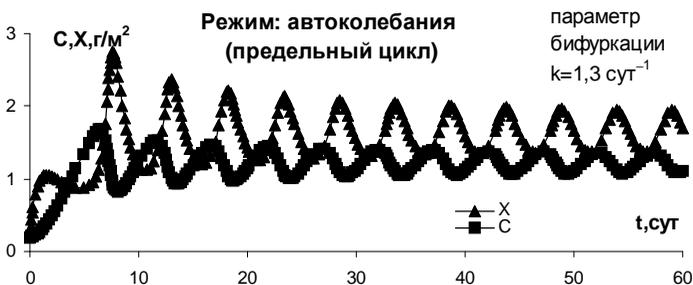
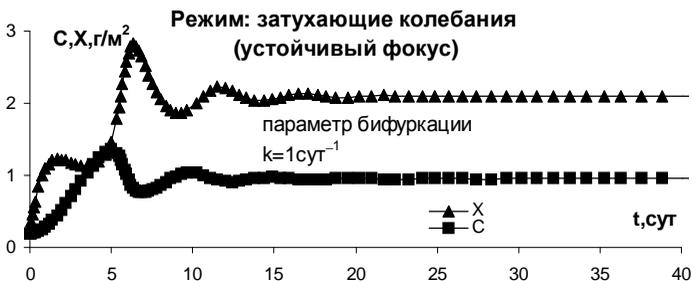
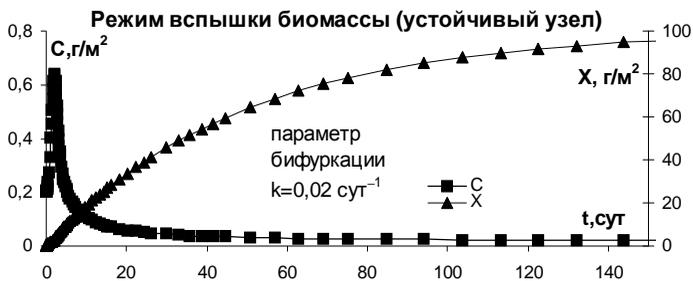


Рис. 25. Численное моделирование колебательных режимов (модель 4.9, среда «Matlab-6»). (Основные параметры: $L=2 \text{ г/м}^2/\text{сут}$, $a=0,8$ & $b=2 \text{ м}^2/\text{г/сут}$, $K=2 \text{ г}^2/\text{м}^4$, $m=0,2 \text{ сут}^{-1}$, $z=0,1 \text{ г/м}^2$)

и интенсивной кинетике его трансформации возможны качественно новые – периодические режимы, включая эндогенные автоколебания. Заметим, что инициация смен режимов может происходить за счет внешних воздействий, например, повышения температуры, и соответственно скоростей биологических процессов или изменения интенсивности потока субстрата (L). Этот механизм объясняет синхронность автоколебаний в разных точках пространства почвы, отмечаемую рядом авторов. В целом, модель (4.9) позволяет описывать весь спектр потенциальных режимов функционирования системы «биоценоз-почва» и вместе с тем достаточно хорошо соответствует конкретным экспериментальным данным по эндогенным колебаниям массы почвенных организмов-деструкторов (Рис.25). Очевидно, что синхронные колебания запаса субстрата ($X(t)$) тождественны колебаниям в эмиссии С-газов при подобном характере биодеструкции.

Известны также нелинейные модели локальных процессов трансформации *минеральных веществ*, в которых вклад биологического фактора учитывается концентрацией какого либо фермента в цепи химических реакций. Например, в работе [Cho et al, 96] рассматривается кинетика поглощения кислорода в процессе денитрификации. Помимо концентраций O_2 , NO_3^- , NO_2^- , N_2O , N_2 , как основных химических реагентов, здесь фигурирует содержание специфических ферментов и фермент-субстратных комплексов с этими соединениями, отражающее биохимический характер процесса денитрификации в условиях конкуренции за окислитель. Нелинейная связь между скоростями химических реакций и концентрациями ферментов задается в виде уравнений Михаэлиса-Ментен. Машинные эксперименты с этой довольно сложной моделью позволили выявить характерные особенности стадий денитрификации и показать, при каких условиях преимущественным продуктом реакций будет газообразный азот, а при каких – закись азота, что имеет значение в связи с проблемой регуляции эмиссии N_2O , как парникового газа.

§4 Количественное описание функций биогенных источников-стоков газообразных веществ от их содержания в почвах.

В предыдущих разделах были рассмотрены модели и механизмы биогенной трансформации веществ в почвах как

динамических биокосных системах, сопровождающиеся генерированием (поглощением) газов. При этом показатели кинетики трансформации зависели как от термодинамических факторов (температуры, влажности), так и от содержания самих веществ (субстратов) и концентрации (биомассы) потребляющих их организмов. Упрощенный подход при моделировании биогенных источников и стоков газов в почвах учитывает зависимости скоростей этих процессов только от концентраций самих газообразных веществ. Многие биогенные процессы генерации-поглощения газообразных веществ в первом (линейном) приближении подчиняются кинетике первого порядка, что существенно упрощает их количественное описание (табл.18). Например, интенсивность поглощения метана почвой при фиксированных термодинамических условиях прямо пропорциональна концентрации этого газа в окружающей атмосфере [Kruse et al, 96]:

$$U = dC/dt = -kC \quad (4.13)$$

Типичные величины константы k , определяющей удельную скорость этого процесса варьируют от 0,02 до 1–2 сут⁻¹. Наибольшая интенсивность ($k=0,8–2,0$ сут⁻¹) свойственна гумусовым горизонтам лесных, а наименьшая (0,02–0,2 сут⁻¹) – деградированным горизонтам пахотных почв [Goulding et al, 96]. Соответствующие оценки для потоков поглощаемого метана составляют для лесных почв 0,2–2,4 мгСН₄/м²сут, луговых – 0,2–0,8 мг/м²сут и для пахотных – 0,03–0,2 (до 1,3) мг/м²сут [Mansinelli, 95]. Близкие величины (0,012–0,044 мг/м²час или 0,3–1 мг/м²сут) приводит для естественных и пахотных серых лесных почв Семенов с соавт. [2003]. При этом показано, что смена условий увлажнения и внесение азотных удобрений могут подавлять окисление метана и даже вызывать его генерирование и эмиссию в атмосферу.

Аналогичная (4.13) модель разработана отечественными специалистами для поглощения кислорода [Моделирование...81]. Теоретическое обоснование экспериментальных фактов подчинения скорости поглощения газов кинетике первого порядка может быть следующим. Для многих биологических процессов, как уже неоднократно отмечалось, справедливо нелинейное уравнение Михаэлиса-Ментен, описывающее скорость роста на субстрате (С):

Таблица 17. Линейные модели биогенных процессов поглощения (выделения) газов почвами

Модель	Решение	Источник
1. Поглощение метана		
$dC/dt = -kC$	$C(t) = C_0 \exp(-kt)$	Kruse et al., 1996
2. Поглощение (выделение) NO		
$dC/dt = k(C_k - C)$	$C(t) = C_k - (C_k - C_0) \exp(-kt)$	Rudolph et al., 1996
3. Выделение H ₂		
$dC/dt = k(C_\infty - C)$	$C(t) = C_\infty [1 - \exp(-k(t - \tau))]$ (C ₀ =0)	Каспаров и др., 1986

Примечание: C – концентрации газов, k – кинетическая константа процесса; C_∞ – максимальное количество газа, выделяющееся при разложении субстрата (C_∞=44S₀/12, S₀ – начальная концентрация углерода субстрата); C_k – концентрация NO, при которой его поглощение полностью компенсируется выделением; τ – период задержки «заправочного эффекта».

$dV/dt = \mu C / (\alpha + C)$, (α – константа Михаэлиса). Концентрация субстрата, очевидно связана с растущей биомассой консумента V(t) балансовым соотношением: $C = C_0 - \epsilon V(t)$, где ε – экономический коэффициент, показывающий какая доля потребленного субстрата трансформируется в биомассу. Дифференцируя это выражение по времени, получаем, что скорость поглощения субстрата $U = dC/dt = -\epsilon dV/dt$. Тогда в условиях лимита газообразного субстрата (кислорода, метана..) (C ≪ α), скорость его потребления становится линейно связанной с концентрацией: $U = -\epsilon \mu C = -kC$, где $k = \epsilon \mu = \text{const}$ – кинетическая константа реакции первого порядка.

Особый интерес представляют кинетические модели биогенных процессов с равновесной (компенсационной) точкой – концентрацией газа, при которой скорости его выделения и поглощения становятся равными (Табл.17). Для многих газообразных веществ почва может быть как источником, так и стоком, причем при избытке газа в окружающей атмосфере активизируются механизмы его поглощения, а при недостатке – выделения. Баланс между интенсивностями этих противоположных процессов ($U = dC/dt = 0$) наступает при определенной концентрации

(C_k), соответствующей так называемой компенсационной точке. Если концентрация в окружающей среде превышает C_k , происходит поглощение газа $U=k(C_k-C)<0$; в противном случае ($C_k>C$) – его выделение из почвы ($U>0$). Модель такого рода была разработана для количественной оценки поглощения-выделения NO [Rudolf et al, 96], хотя, по-видимому, сходные модели могут быть использованы при анализе поведения CH_4 , N_2O , H_2 , CO и других микрокомпонентов газовой фазы почв. В частности, в отечественном почвоведении близкая по сути модель была предложена для формализации поведения H_2 , однако авторы ограничились исследованием только эмиссии, а не поглощения этого газа (Табл.17). С формальной точки зрения все эти модели являются аналогами линейных кинетических моделей межфазных взаимодействий (3.23-3.24), (3.28, 3.31) и имеют такие же аналитические решения (Табл.17).

Здесь стоит отметить, что, несмотря на данное выше теоретическое объяснение соответствия биогенного поглощения газов кинетике первого порядка, совпадение этого процесса с характером абиогенного поглощения газов почвами может указывать и на то, что в исследованиях попросту не учитывались физико-химические процессы сорбции и растворения газообразных веществ. Так приведенные выше максимальные значения кинетических констант биогенного поглощения метана $k=0,2-2 \text{ сут}^{-1} = 0,008-0,08 \text{ час}^{-1}$) на порядок ниже аналогичных величин для процессов сорбции и растворения ($k=0,2-4 \text{ час}^{-1}$), исследовавшихся на примере CO_2 и CH_4 (рис.11,13). В связи с этим, заканчивая данный раздел, еще раз вернемся к его первоначальному тезису: корректная оценка биогенных процессов поглощения и выделения газообразных веществ не может осуществляться без учета абиотических процессов и в первую очередь – межфазных взаимодействий газов в почвах, как трехфазных биогеофизических системах.

Глава V

Транспорт газообразных веществ в почвах.

§1 Конвективные механизмы и виды массопереноса газообразных веществ.

В предшествующих разделах рассматривались преимущественно локальные процессы генерации и поглощения газообразных веществ в почвах, без учета закономерностей их распределения. Однако, процессы транспорта (массопереноса) оказывают не меньшее влияние на формирование газовой функции почвы как сложной распределенной биогеофизической системы по сравнению с внутрпочвенными процессами поглощения и выделения газов. И, как уже отмечалось в обзорной части работы, механизмы массопереноса газообразных веществ остаются до сих пор недостаточно исследованными. Фактически, можно констатировать, что за 70 летний период с момента выхода в свет основополагающей работы Б.А. Кина [Кин, 33], представления о физических механизмах, контролирующих транспорт газообразных веществ в почвах и газообмен с атмосферой, почти не изменились. В подавляющем большинстве случаев в современных научных работах и учебных пособиях по физике почв по данному вопросу чаще всего просто тиражируются вышеупомянутые представления 30х годов прошлого века без каких либо дополнений и попыток их ревизии. Суть этих представлений сводится к постулату о ведущей роли изотермической диффузии в распределении газообразных веществ в почве. При этом альтернативные механизмы, в первую очередь конвекция газов, на количественном уровне практически не изучены и лишь для гидроморфных почв изредка предпринимаются попытки количественного исследования естественной конвекции в виде так называемого «пузырькового транспорта» [Yagi, 97]. Нет ясности и в вопросах о влиянии температурных градиентов на движение газообразных веществ в почвах. В основном это влияние исследовано лишь по отношению к транспорту водяных паров, причем, при интерпретации экспериментальных данных оказывается, что обычные модели термодиффузии не в состоянии адекватно описать неизотермический массоперенос и реально наблюдаемая

интенсивность транспорта существенно превышает расчетные величины [Campbell,85]. Разработанная Филиппом и де-Фризом теория комбинированного парожидкостного переноса, учитывающая конденсацию пара и термо-капиллярно-менисковое перетекание конденсата в направлении понижения температуры, позволяет лишь частично объяснить реально наблюдаемое значительное усиление диффузионного массопереноса при наложении температурных градиентов [Глобус,87]. Аналогичное усиление отмечается для движения внутри почвы и эмиссии с ее поверхности газов [Richter,72], однако сколь либо физически обоснованных объяснений этому феномену, не дается.

В данном разделе предпринята попытка обобщения известной в почвоведении и смежных дисциплинах информации о возможных физических механизмах транспорта газообразных веществ в почвах (пористых средах), а также приведены результаты собственных экспериментальных исследований по закономерностям и механизмам распределения компонентов почвенного воздуха. Вернемся к рис.3, на котором представлены данные о профильном распределении углеродсодержащих газов в гидроморфных и автоморфных биокосных системах. Как видно газовые профили имеют отчетливую сезонную динамику и максимальное количество газов аккумулируется в почве в летнее время, а к зиме происходит разгрузка этих запасов. Значит, если исследования эмиссии проводятся только в вегетационный период, оценка газовой функции может быть существенно занижена, поскольку часть газа аккумулируется в почве, перераспределяется там и фиксируется не только в газовой фазе, но и благодаря рассмотренным выше межфазным взаимодействиям – в растворенном и адсорбированном состояниях. Причем подобная динамика распределения газов охватывает всю почвенную толщу, включая нижние горизонты на 1-2 м глубинах. Накопленный и фиксированный в почвенной толще газ не учитывается при оценке его продуцирования по эмиссии с поверхности (почвенному дыханию) в летний период, что приводит к серьезным ошибкам в определении углеродного баланса на данной территории [Смагин, 99, 2000, Шевченко, Смагин,2000].

Еще одна особенность распределения газов, продуцируемых почвой, заключается в закономерном увеличении их концентрации с глубиной. Причем в автоморфных почвах это увеличение как правило затухает с глубиной и газовый профиль постепенно

выходит на плато с максимальной концентрацией. В гидроморфных объектах часто возникает экстремум содержания газа в верхней или средней части профиля с последующим снижением концентрации на значительном удалении от поверхности. Объяснить подобную форму газового профиля, основываясь только на диффузии и генерации газа можно лишь предположив, что это не стационарная, а переходная структура, как например, считают авторы одной из первых отечественных работ по моделированию динамики почвенных газов [Современные.. 87]. Ниже будет показано, что на самом деле наблюдаемые формы вертикального распределения CO_2 с экстремумом в средней части профиля могут быть стационарными и возникать как следствие сочетания основных процессов, формирующих распределение газов – биогенной генерации в верхних горизонтах, поглощения (стока) с кинетикой первого порядка, диффузии и естественной конвекции в поле силы тяжести. А пока рассмотрим по отдельности основные физические механизмы и виды транспорта газообразных веществ в почвах.

Напомним, что причиной возникновения потоков служит изменение любого интенсивного свойства в системе или отклонение значений интенсивных показателей состояния от величин, соответствующих равновесию системы (см. главу 1). Явления переноса (потоки вещества и энергии) в физической системе обусловлены ее стремлением достичь наиболее выгодного с позиций термодинамики, равновесного состояния в данных условиях окружающей среды. При определении последних, помимо термодинамических параметров, следует учитывать наличие потенциальных физических полей, влияющих на процессы переноса. Это касается в первую очередь поля земного притяжения, воздействующего на движение жидкой и газовой фазы почвы как сплошных сред.

Перенос компонентов почвенного воздуха может осуществляться в газовой и жидкой фазах, причем, в обоих случаях вещество способно перемещаться относительно почвы как внутри мобильной фазы так и вместе с ней. Движение вещества вместе с потоком вмещающей его среды (фазы) называется **конвективным**, а внутри фазы – **диффузионным** (молекулярным). Рассмотрим подробнее эти два класса явлений переноса.

Конвекция газообразных веществ в почве может возникать в результате движения газовой и жидкой фаз как сплошных (вязких) сред под действием внешнего перепада давления (**вынужденная конвекция**) и (или) в поле силы тяжести (**естественная конвекция**). Поскольку в подавляющем большинстве случаев течение жидкости и газа через почву бывает ламинарным, для **вынужденной конвекции** справедливы следующие уравнения массопереноса:

$$q_l = -C_l K_w \frac{dP_l}{dz} \quad (\text{для жидкой фазы}) \quad (5.1)$$

где q_l – конвективный поток растворенного с концентрацией C_l газа, K_w – функция влагопроводности, P_l – эквивалентное давление почвенной влаги. Если P_l представлено не только капиллярно-сорбционным давлением, но и гравитационным, уравнение (5.1) описывает суммарный поток газа в жидкой фазе под действием вынужденной и естественной конвекции.

$$q_g = -\frac{KC_g}{\eta} \frac{dP_g}{dz}, \quad (\text{для газовой фазы}) \quad (5.2)$$

где q_g – конвективный поток газа (пара) с концентрацией C_g в почвенном воздухе, K – воздухопроницаемость почвы [м^2], η – динамическая вязкость воздуха [$\text{Па} \cdot \text{с}$], P_g – общее газовое (пневматическое) давление.

Эффективность переноса газа в жидкой фазе (5.1) будет определяться с одной стороны скоростью потока почвенной влаги, а с другой растворимостью и кинетикой растворения газа. Наибольшее значение среди макрогазов почвенного воздуха конвекция в жидкости будет иметь для CO_2 , растворимость которого в несколько десятков раз превышает таковую для N_2 и O_2 (табл.11). Направление потоков может быть самым разнообразным – нисходящие при просачивании влаги в почву, восходящие при эвапотранспирации и латеральные при движении грунтовых вод и внутрипочвенном стоке. Их вклад в массоперенос и газообмен с атмосферой (эмиссию) может быть весьма значительным, особенно для гидроморфных биокосных систем. Например, при суточной эвапотранспирации 6–10 мм $(6-10) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$) и концентрации растворенного CO_2 20–40 г/м³ поток q_l составит от 120 до 400 мг $\text{CO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ или ориентировочно 6–20% от среднесуточной

эмиссии этого газа с поверхности торфяной почвы (объект «Бакчарское болото», Зап. Сибирь).

Конвективный перенос в газовой фазе (5.2) зависит от множества причин, порождающих градиент общего пневматического давления в почве. Среди них – движение фронта влаги при осадках и колебания уровня грунтовых вод, действующие на почвенный воздух в качестве своеобразных поршней, замедление релаксации в почве колебаний барометрического давления, порывы ветра над поверхностью почвы, способствующие выдуванию воздуха при разрежении (эффект воздухоструйного насоса) или, наоборот, вдуванию, если микрорельеф поверхности почвы создает условия завихрения ветра с вертикальными составляющими скоростей. На микроуровне градиент газового давления может, по-видимому, формироваться в порах почвы при биохимических и химических процессах выделения (поглощения) газов.

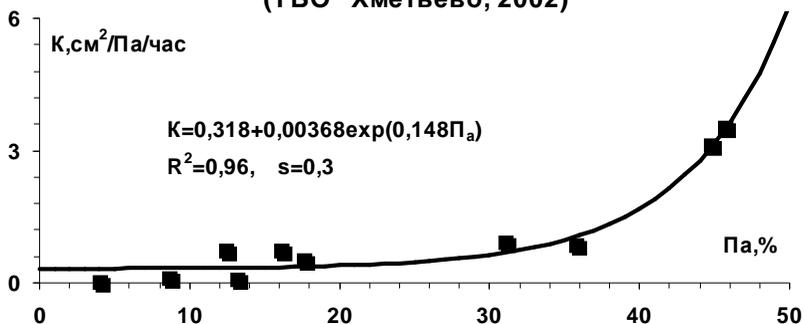
Количественная оценка массопереноса по уравнению (5.2) затруднена по методическим причинам. Если коэффициент воздухопроницаемости и концентрация газа достаточно просто определяются в почве, то измерение перепада пневматического давления представляет нелегкую задачу, практически не решенную в настоящее время. Чувствительность датчиков газового давления должна быть очень высокой, поскольку даже небольшие перепады давления могут вызывать конвективный аэродинамический перенос – движение газовой фазы как сплошной среды. Величина K является функцией пористости аэрации и имеет порядок $10^{-10} - 10^{-3} \text{ м}^2$ [Laugen,97]. Максимальные значения $10^{-3} - 10^{-6} \text{ м}^2$ свойственны грубым пескам, торфам, подстилке и хорошо аэрированным структурным пахотным горизонтам почв при невысоких значениях влажности. При минимальной величине $K = 10^{-10} \text{ м}^2$, вязкости воздуха $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и единичном градиенте давления объемный поток газовой фазы будет равен 10^{-5} м/с , что вполне соизмеримо с интенсивностью диффузии (молекулярного переноса по градиенту концентрации), традиционно считающейся главным фактором газообмена и распределения компонентов почвенного воздуха. Используя в качестве dP_g значения давления барботирования (входа воздуха в насыщенную влагой почву), которые, являясь функцией дисперсности почв, варьируют (по модулю) от 0,6 до 9 кПа [Campbell,85], получим для верхней 10 см толщи почвы оценку

конвективного потока (5.2) на 3–4 порядка превышающую диффузионный перенос. Приоритет диффузии определяется не интенсивностями потоков, а относительным постоянством градиентов концентраций, порождающих эти потоки. В случае аэродинамического переноса почвенного воздуха (5.2) градиенты пневматического давления вызываются кратковременными, иногда мгновенно действующими факторами, поэтому, несмотря на большие величины потоков (q_g), общее количество вещества, переносимое таким способом за длительные промежутки времени, будет меньше, чем при постоянно идущей диффузии. Хотя нельзя исключить возможность наличия перманентного давления биогенного источника газов в поровом пространстве почвы или ее отдельных элементов. В этом случае тезис о приоритете диффузии над конвекцией может быть поставлен под сомнение.

Связь K с пористостью аэрации (P_a), согласно теории Козени-Кармана обычно описывается степенным законом $K = m P_a^n$, $n=0,5-2$ для макропористых сред (торф, пески, подстилка...) и 2–10 для почв среднего и тяжелого гранулометрического состава [Lauren,97]. В сильно уплотненных тяжелых почвах при нарушении равномерности распределения пор, могут возникать несколько иные зависимости. В качестве примера приведем функцию воздухопроводности, полученную при изучении свойств почвенного экрана на полигоне ТБО «Хметьево» (Рис.26). Полученный коэффициент включает в себя вязкость воздуха, поэтому его размерность $см^2/Па \cdot час$. Как видно в большей части диапазона варьирования пористости аэрации (влажности) проницаемость экрана почти не меняется, оставаясь низкой, и лишь начиная с величин $P_a=30-40\%$, воздухопроводность резко возрастает. Такая зависимость хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией вида $K = a + b \cdot \exp(c \cdot P_a)$, где a, b, c – эмпирические константы.

От проницаемости экрана зависит интенсивность выброса газов в атмосферу на полигоне. Активная газогенерация в толще органических бытовых отходов приводит к появлению избыточного пневматического давления и формированию биогенного градиента давления порядка 60–65 Па/м. При достаточном увлажнении экрана и, соответственно, сокращения воздухоносной пористости, конвективные потоки

**Зависимость воздухопроницаемости
почвенного экрана от пористости азрации
(ТБО "Хметьево, 2002)**



Профильные распределения газов (июнь, 2002)

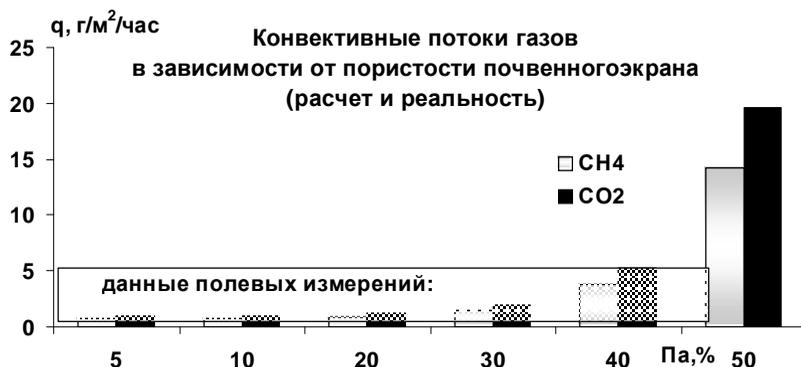
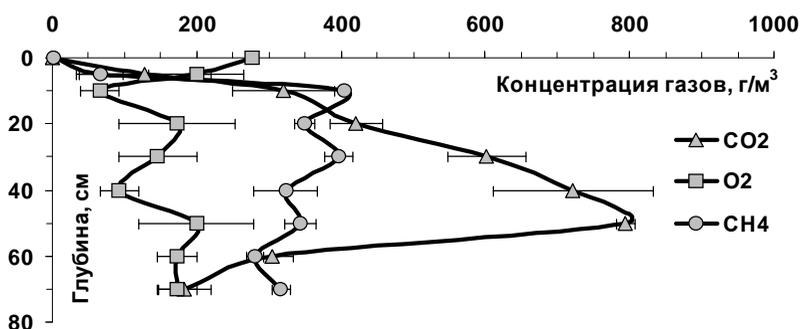


Рис.26. Вынужденная конвекция парниковых газов на полигоне ТБО «Хметьево» [Смагин, 2003].

углеродсодержащих газов сдерживаются низкой проницаемостью и не превышают 2–5 г/м²·час. Рассчитанные по уравнению (5.2) потоки, с учетом содержания CO₂ и CH₄ в газовой фазе ТБО (порядка 200–600 г/м³) при этом вполне соответствуют реально измеренным с помощью закрытых камер величинам эмиссии (рис.26). Однако и такая интенсивность эмиссии фактически на порядок превышает обычное почвенное дыхание. Если же экран пересушен (Па>40–50%) конвекция газа резко возрастает, достигая 20 г/м²·час и более. При искусственном перфорировании экрана, находящийся под давлением и содержащий до 60% метана, внутрипочвенный воздух, выходит в атмосферу мощным (0,8–3 кгС/м²/ч) конвективным потоком. Столь высокая интенсивность производства и выделения метана на полигоне ТБО в «Хметьево» служит предпосылкой организации работ по добыче газа и его утилизации по опыту зарубежных стран на мини-ТЭЦ или на аналогичных предприятиях [Смагин, и др.,2003].

Сплошное перемещение среды может происходить не только при перепаде внешнего давления (3.31), но и в результате так называемой *естественной конвекции* в поле земного тяготения. Причиной естественной конвекции является дифференциация среды по плотности, возникающая в случае нагрева или охлаждения ее отдельных участков (слоев), а также при локальном изменении концентраций компонентов фазы. Для газообразной среды влияние температуры (Т) и концентраций компонентов (С_п) на общую плотность (ρ) можно оценить по уравнению состояния (3.3) и закону Дальтона (3.6) . Расчетная формула имеет вид:

$$\rho = (C_1 + C_2 + \dots C_n) = \frac{P}{100RT} (X_1M_1 + X_2M_2 + \dots X_n M_n) \quad (5.3)$$

где P – общее газовое (пневматическое) давление, X_п, M_п – объемное содержание компонента (%) и его молярная масса.

Если плотность части среды по той или иной причине оказывается меньше средней плотности (ρ_г), возникает подъемная сила, способствующая перемещению данного объема среды вертикально вверх. При обратном соотношении плотностей результирующая между архимедовой силой и силой тяжести будет отрицательна и направлена вертикально вниз. Поэтому при стационарном нагреве более теплые и, следовательно, легкие слои приобретают тенденцию двигаться вверх, а более холодные, имеющие плотность ниже, чем средняя плотность среды – вниз.

Примерами подобного рода переноса являются восходящие токи нагретого воздуха от поверхности почвы или воды, вертикальное движение дыма (пара) в безветренную погоду, стекание охлажденного пара (тумана) в пониженные элементы рельефа. Используя данные А.В.Лыкова [1950] и элементы теории подобия, можно записать следующее уравнение конвективного потока испаряющегося со свободной поверхности флюида:

$$q = -Nu \cdot D \frac{dC}{dz} \quad (5.4)$$

где Nu – безразмерный параметр (критерий подобия), носящий название критерия Нуссельта. Очевидно, уравнение (5.4) отличается от известного закона диффузии (Фика) (см далее уравнение (5.9)) на сомножитель Nu , показывающий во сколько раз конвективные токи усиливают обычный молекулярный перенос по градиенту концентрации.

В случае *свободной (естественной) конвекции*, Nu есть функция критериев Прандтля: $Pr = \nu/D$ и Грасгофа:

$$Gr = \frac{g\delta^3}{\nu^2} \left(\frac{M_B T_{\Pi}}{M_{\Pi} T_B} - 1 \right),$$

где g – ускорение свободного падения, ν –

кинематическая вязкость воздуха [m^2/c], D – коэффициент диффузии (дисперсии), M_B, M_{Π} – молекулярные массы воздуха и смеси паров вещества и воздуха у поверхности испарения, T_{Π}, T_B – температуры поверхности испарения и окружающего воздуха, δ – характерный размер (длина) поверхности испарения. Знак критерия Грасгофа указывает на направление конвективных токов: положительный – токи вверх, отрицательный – вниз. Для широкого диапазона $10^4 < GrPr < 10^9$, $Nu = 0,65(GrPr)^{0,25}$ [Лыков,50]. Так для воздуха и паров воды при характерном размере испаряющей поверхности $1m$, температурах $T_{\Pi} = 303, T_B = 293$ К, вязкости $\nu = 1,6 \cdot 10^{-5} m^2/c$, $M_B \approx M_{\Pi}$, $D = 2,44 \cdot 10^{-5} m^2/c$, имеем $Gr = 1,3 \cdot 10^9$, $Pr = 0,66$, откуда $Nu = 111$. Таким образом конвективные токи практически на два порядка усиливают обычную молекулярную диффузию пара при сравнительно небольшом ($10^{\circ}C$) перепаде температур. Для объектов малого характерного размера ($\delta \ll 1m$) величина Nu близка к единице, в связи с чем можно предположить, что в элементах порового пространства почвы (порах, трещинах, каналах...) конвективные токи не выражены и массоперенос, согласно (5.4), определяется эффективной диффузией

(дисперсией). Однако, это положение справедливо для разобщенных элементов порового пространства. Если их объединяет сплошная пленка жидкости (испаряющая поверхность), естественная конвекция может достигать значительных размеров. Это следует учитывать при моделировании процессов испарения почвенной влаги и загрязняющих летучих органических веществ, для которых верхнее граничное условие может быть записано в виде (5.4).

В случае *вынужденной конвекции* Nu есть функция критериев Прандтля (Pr) и Рейнолдса ($Re = \nu\delta/v$, где ν - скорость потока воздуха, омывающего поверхность испарения). При ряде допущений уравнение (5.4) трансформируется в следующую формулу для расчета потока испаряющейся посредством вынужденной конвекции жидкости:

$$q = -A \cdot D \frac{dC}{dz}, \text{ где } A = Nu \cdot Pr^{1/3} = f(Re) \quad (5.5)$$

Аппроксимируя данные А.В. Лыкова [1950] по испарению различных жидкостей, находим $A = -2 \cdot 10^{-8} Re^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} Re + 15,859$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99$. Нетрудно убедиться, что уже при небольшой скорости ветра 1 м/с и длине испаряющей поверхности 1м, величина А будет равна 413, то есть вынужденная конвекция усилит диффузию в этих условиях более чем в 400 раз!

Отдельный интерес представляет *естественная конвекция* обособленных частиц – *аэрозолей* (взвешенных в воздухе тонких частиц или капель жидкости), а также *газовых пузырьков* в жидкой среде. Последний вид транспорта, как уже отмечалось в главе 2, имеет значение для затопленных земель (болот, рисовых плантаций ...), где его вклад в общий поток газообразных веществ оценивается в 10-30% [Yagi,97, Glagolev et al, 99]. В этих случаях действие сил тяжести и Архимеда рассматривается по отношению к обособленным элементам среды (частицам, каплям) определенного размера, способным также к диффузионному (броуновскому) движению. Поэтому помимо сплошного течения среды, внутри нее будет происходить вертикальное распределение частиц аэрозоля согласно закономерностям диффузионно-седиментационного равновесия [Фролов, 89]. Например, для твердых и жидких частиц сферической формы радиуса r с плотностью ρ_0 , взвешенных в среде с плотностью ρ_g , из условия

равновесия сил тяжести ($4/3\pi r_0^3 \rho_0 g$), Архимеда ($4/3\pi R^3 \rho_g g$) и вязкого трения (сопротивления движению) $F=6\pi\eta r v$, (v – скорость движения частиц, η – динамическая вязкость) находим выражение для конвективного установившегося потока:

$$q = v \cdot C = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho_g)gC}{9\eta}, \quad (5.6)$$

где C – концентрация частиц в объеме среды, g – ускорение свободного падения.

В состоянии равновесия этот поток компенсируется диффузионным ($q=DdC/dz$, D – коэффициент диффузии частиц). Из равенства правых частей выражения для потоков после разделения переменных и интегрирования, получаем:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{2r^2(\rho_0 - \rho_g)gz}{9\eta D}\right) \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) описывает седиментационно-диффузионное равновесие сферических частиц в вязкой среде с плотностью (ρ_g). Очевидно, с уменьшением размера частиц (r) роль диффузионного фактора возрастает и в пределе (для молекул) диффузионное (молекулярно-кинетическое) движение полностью нейтрализует на малых расстояниях (z) действие подъемной (седиментационной) силы, стремящейся нарушить однородность среды и расслоить ее на легкие и тяжелые компоненты. Напомним, что в главе 3 тот же вывод был получен для молекулярной газовой среды на основании барометрической формулы (3.12), являющейся полным аналогом уравнения (5.7). Таким образом, газообразная среда (фаза), состоящая из молекул разного размера (массы) в пределах почвенной толщи ($z \leq 2-4$ м) должна находиться в равновесном состоянии с однородным распределением вещества $C(z)=C_0=const$. Неоднородность по плотности и, соответственно, конвективное движение такой среды в гравитационном поле может существовать *только при наличии постоянного источника энергии (вещества), поддерживающего стационарное состояние газовой фазы* в открытой почвенной физической системе. Подобными источниками являются почвенные биохимические процессы, благодаря которым концентрационный состав газовой фазы почвы

отличается от атмосферного, и солнечная радиация, приводящая к нагреву верхних слоев почвенного воздуха.

Используя уравнение (5.7), по-видимому, можно оценить при каких размерах элементов порового пространства почвы следует ожидать существенное усиление диффузионного массопереноса за счет естественной конвекции. При этом полагаем, что элементарные объемы движущейся газовой фазы имеют характерный размер равный эффективному радиусу пор (r). Дифференцируя (5.7) по вертикальной координате z , и определяя стационарный поток на поверхности почвы как $q = -DdC/dz$ при $z=0$, получаем $q = C_0 2r^2(\rho_0 - \rho_g)g/9\eta$. Теперь для соответствующей оценки необходимо задать лишь изменение плотности ($\rho_0 - \rho_g$), в зависимости от различий температуры или состава газообразных компонентов, которое легко определить по формуле (5.3). Например, для «гравитационного стекания» газовой смеси, содержащей 3% CO_2 в почвенном воздухе (0,25% CO_2) при температуре $20^\circ C$, имеем $(\rho_0 - \rho_g) \approx 0,016 \text{ кг/м}^3$. При $r=0,01 \text{ мм}$ интенсивность потока с поверхности вглубь почвы не превышает $10^{-6} \text{ г/м}^2\text{с}$, что соизмеримо с диффузией. Зато в порах большего размера ($r = 0,1 \text{ мм}$) величина q возрастет, соответственно в 100 раз, то есть на два порядка превысит диффузию. В этом случае произойдет перенос части CO_2 вглубь почвы против градиента концентрации, который в поверхностных слоях почвы всегда направлен вверх. Гравитационное стекание в крупнопористых средах подтверждается простыми опытами с почвенными колоннами (Рис. 27). В горизонтальном положении колонны импульс CO_2 , введенный в ее среднюю часть, распределяется равномерно по обе стороны. При вертикальном расположении колонны часть газа накапливается внизу благодаря естественной конвекции в поле силы тяжести. По нашему мнению, этим механизмом можно объяснить наблюдаемую в работе [Бланкфельд, Богданович, 66] нисходящую миграцию радиоактивного газообразного углерода в дерново-подзолистой супесчаной почве в опытах с меченым CO_2 .

Отметим одну важную особенность, присущую движению сплошной среды в результате естественной конвекции. При неустойчивом состоянии, когда температура убывает, а плотность среды возрастает с высотой, в направлении, противоположном силе

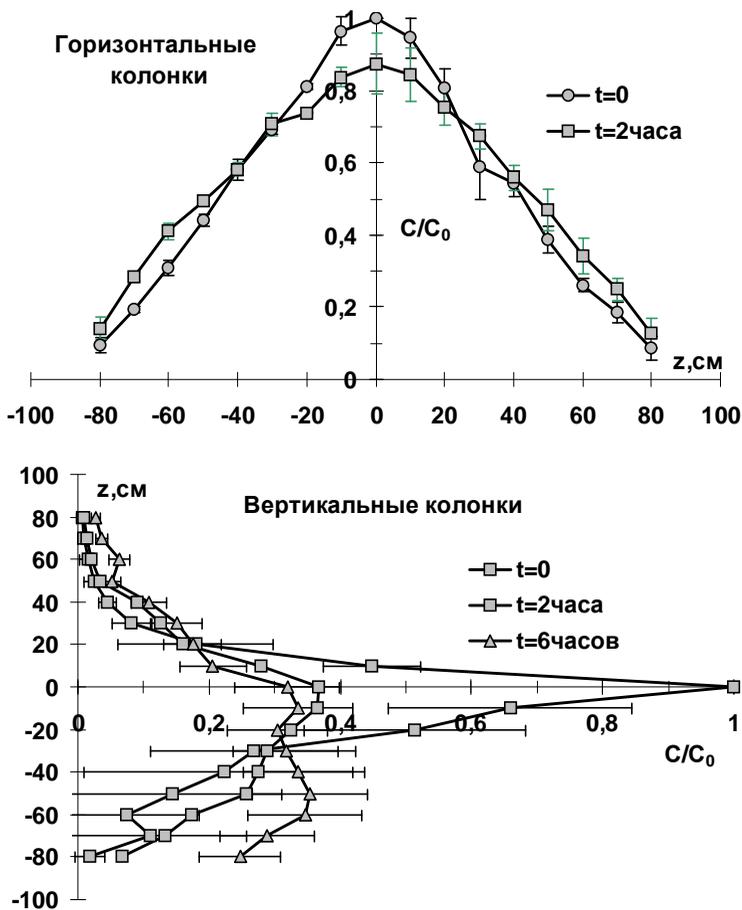


Рис. 27. Естественная конвекция CO_2 в экспериментах с колоннами из сухого грубозернистого (1-2мм) кварцевого песка [Смагин, 99]

тяжести, возможно возникновение циркуляционных конвективных токов. Количественное описание явлений гидро(аэро)динамической **циркуляции** достаточно сложно и выходит за рамки данной работы. В почвоведении эти механизмы массопереноса

практически не исследованы, хотя они могут, по-видимому, иметь существенное значение в воздухообмене. Заметим, что в отличие от достаточно случайного и непостоянного движения по градиенту пневматического давления (5.2), естественная конвекция протекает непрерывно, пока существует причина (источник) дифференциации среды по плотности. Тем самым этот процесс становится соизмеримым по длительности с диффузией, а по интенсивности может превышать ее на порядки.

В пористых телах явление *циркуляции* газообразных веществ может возникать также по причине так называемого *теплового скольжения* [Лыков,50]. Это макроскопическое (конвективное) движение возникает при нагреве газа от твердых поверхностей, обладающих градиентами температур. Причем перенос газа осуществляется в направлении противоположном потоку тепла – от холодных мест к горячим. В результате такого движения формируется градиент пневматического давления и конвективный массоперенос в обратном направлении, то есть создаются условия циркуляции воздуха. Для капилляра радиусом r перепады давлений ΔP и температур ΔT , определяющие циркуляционные токи, находятся в следующей зависимости [Лыков,50]: $\Delta P = 12\eta D \Delta T / (Tr^2)$, где T – средняя температура, D – коэффициент молекулярной диффузии газа (смеси газов). Очевидно, что с уменьшением радиуса капилляра перепад давлений и, соответственно, циркуляционный массоперенос будут увеличиваться. Так для среднего радиуса $r = 10^{-7}$ м (граница макро и мезопор по Дубинину, табл.14) градиент температур 1К/м вызовет пневматический градиент порядка 0,7кПа/м. Соответствующий конвективный поток при минимальной воздухопроницаемости 10^{-10} м² будет, согласно (5.2), равен $4 \cdot 10^{-3}$ м/с, то есть на два порядка интенсивнее молекулярной диффузии. По мнению академика Лыкова, такой механизм массопереноса должен иметь исключительно важное значение для воздухообмена в почвах и грунтах, однако он до сих пор остается практически не изученным.

Прежде чем перейти к анализу диффузионного (молекулярного) механизма движения газообразных компонентов почвенной физической системы, остановимся вкратце на еще одном потенциальном механизме воздухообмена, связанном с расширением или сжатием газовой фазы под воздействием суточных и сезонных колебаний барометрического (атмосферного)

давления и температуры. Поскольку газовая фаза является сжимаемой средой, при нагреве и уменьшении внешнего давления часть объема почвенного воздуха должна выходить за пределы профиля в атмосферу, благодаря расширению, а при охлаждении и увеличении давления – наоборот втягиваться в почву. При регулярных колебаниях температуры и давления будет происходить воздухообмен с атмосферой. Этот механизм А.Г. Дояренко называл «дыханием» почвы, придавая ему большую значимость в аэрации почв [Вадюнина, Корчагина, 86]. Однако, простые расчеты по уравнению состояния идеального газа (3.3) показывают, что обычные амплитуды колебаний барометрического давления в несколько мм.рт.ст. и температуры в 15–20°C вызывает расширение (сжатие) газовой фазы не более, чем на 2–7% от исходного объема. Даже если допустить, что изменению подвергается одновременно весь объем почвенного воздуха от уровня грунтовых вод до поверхности, полученная величина будет мала по сравнению с неоднократным воздухообменом, происходящим в верхних горизонтах за счет диффузии [Кин, 33, Ревут, 76]. Например, типичные величины выделения воздуха за сутки в полевых условиях из литрового цилиндра с почвой для определения воздухообмена (прибор Трофимова [Вадюнина, Корчагина, 86]) порядка 5мл (максимальные значения, видимо, не превышают 10мл, поскольку объем измерительных газовых пробирок в приборе – 10мл). При площади основания цилиндра 50см², получаем, что поток воздуха из почвы составляет 1л/м²сут. Даже для высокого уровня содержания СО₂ в почвенном воздухе в 2%, при температуре 293К и нормальном атмосферном давлении, согласно (3.3), масса удаляемого таким образом СО₂ из почвы будет равной $101,3 \cdot 10^3 \cdot 0,02 \cdot 44 / (8,31 \cdot 293) = 36,6 \text{ мг/м}^2 \text{ сут} = 1,5 \text{ мг/м}^2 \text{ час}$, что составит лишь 0,3–0,4% от типичных величин почвенного дыхания 400–600 мг/м²час. В целом, большинство исследователей ведущим механизмом аэрации и распределения газообразных веществ в почве считают диффузию, хотя, повторяем, углубленное изучение конвективных механизмов, включая циркуляционные процессы, возможно, заставит в будущем пересмотреть это положение.

§2 Молекулярные механизмы массопереноса газообразных веществ.

В линейной термодинамике неравновесных процессов молекулярное движение – *диффузия* определяется как перенос вещества по градиенту его концентрации. Общее выражение, определяющее молярные потоки смеси газообразных веществ (з-н Стефана-Максвелла) имеет вид [Renault et al., 97]:

$$\sum_{j=1, j \neq i}^k \frac{n_i q_j - n_j q_i}{D_{ij}} = - \frac{P}{RT} \frac{dn_i}{dz}, \quad (5.8)$$

где n_{ij} – мольные доли соответствующего газообразного компонента, D_{ij} – бинарный коэффициент диффузии компонента i в j , k – общее число компонентов газовой смеси под барометрическим давлением P . Согласно [Amali, 96], это уравнение более точно описывает мультикомпонентный транспорт газообразных веществ в пористых средах по сравнению с обычным законом Фика. Поправка Стефана на молярные потоки при диффузии пара в капиллярах принимает вид:

$$q = - \frac{DMP_B}{RT\Delta z} \ln \frac{P_B - P_B}{P_B - P_{II}} \approx - \frac{DM\Delta P_{II}}{RT\Delta z(P_B - P_{II})} = - \frac{DMP_B RT}{RT(P_B - P_{II})M \Delta z} \frac{\Delta C}{\Delta z} = - \frac{DP_B}{P_B - P_{II}} \frac{dC}{dz} \quad (5.9)$$

где P_B, P_B, P_{II} – общее барометрическое давление и парциальные давления сухого воздуха и пара, D, M – коэффициент диффузии и молекулярная масса пара, Δz – расстояние от испаряющей поверхности жидкости до края капилляра (границы с атмосферой). Очевидно, при малых давлениях пара $P_{II} \ll P_B$, выражение (5.9) становится аналогичным известному закону Фика для изотермической молекулярной диффузии.

Последний получается из уравнения (5.8) при допущении об отсутствии взаимного влияния (сопряжения) потоков различных по химическому составу газов и выглядит как:

$$q = -D \frac{dC}{dz} \quad (5.10)$$

В неизотермических условиях с диффузионным (молекулярным) движением сопряжен процесс массопереноса по градиенту температуры (dT/dz). В этом случае говорят о явлении *термодиффузии*, количественная оценка которого базируется на общем уравнении, включающем собственно диффузионную составляющую (5.9) и выражение для термоградиентного потока:

$$q = -D \frac{dC}{dz} - \frac{kD}{T} \frac{dT}{dz} \quad (5.11)$$

где k – константа прямо пропорциональная плотности (концентрации) вещества. Так для термодиффузии водяного пара величина $k = LCM/(RT)$, где L – скрытая теплота парообразования, $C = C_0 P/P_0$, C_0 – концентрация насыщенного пара, P/P_0 – относительная влажность воздуха [Глобус,87, Campbell,85]. Тогда при типичных значениях $L=2,45 \cdot 10^6$ Дж/кг, $T=293$ К, $M = 0,018$ кг/моль, $C_0 = 0,023$ кг/м³, получаем для обычного диапазона $P/P_0 = 0,7-1$, что $k = 0,3-0,4$ кг/м³. При перепаде температур в поверхностном слое $dT=10$ К, относительной влажности воздуха почвы $P/P_0 \approx 1$ и разности этой величины в почве и атмосфере $d(P/P_0) = 0,2-0,3$, отношение диффузионного потока к потоку по градиенту температуры $q_D/q_T = dCT/(kdT)$ составит $\approx 0,3-0,5$. То есть поток по градиенту температуры может в 1,5–3 раза превышать изотермический диффузионный перенос. Тогда суммарный поток по уравнению (5.11) будет равен (2,5–4) q_D , то есть превышать, при условии совпадения направлений чистую диффузию в 3–4 раза. Причем, поскольку пары воды легче воздуха, а при термодиффузии тяжелые газы перемещаются по градиенту, а легкие – против градиента температур, нагрев поверхности в дневные часы должен способствовать усилению переноса пара в атмосферу из почвы [Лыков,50].

Однако, как показывают численные расчеты по уравнению (5.11) при типичной величине эффективного коэффициента диффузии в почве $D = 0,01$ м²/час, концентрации насыщенного пара $C_0 = 0,02$ кг/м³ и приводимого выше диапазона перепада относительной влажности воздуха в почве и атмосфере ($d(P/P_0) = 0,3-0,5$) в поверхностной толще $dz=0,1$ м, суммарный термодиффузионный поток пара не превысит 2–3 г/м²час (40–70 г/м²сут) или 0,04–0,07 мм/сут, что значительно ниже наблюдаемых потоков при испарении влаги (1–10 мм/сут). Как уже упоминалось выше, даже учет комбинированного парожидкостного неизотермического переноса не позволяет объяснить реально наблюдаемые интенсивности потоков испаряющейся влаги и только конвективные токи, и вероятно эффект теплового скольжения, усиливающие на два порядка молекулярный транспорт, могут быть причиной столь интенсивного массопереноса парообразной влаги в атмосферу.

В отличие от паров, для газов эффект термодиффузии в почвах количественно не исследован, хотя априори его вклад в массоперенос может быть существенным, поскольку эмиссионные потоки газов как правило не превышают $1\text{г}/\text{м}^2\text{час}$, а такая интенсивность вполне соответствует молекулярному движению. Попробуем дать теоретическую оценку интенсивности термодиффузии газов в почвах. Из обычного уравнения диффузии (5.10) легко получить выражение для теплового потока, умножением на отношение dT/dz . В этом случае $q_T = -D(dC/dT)(dT/dz)$. Используя уравнение состояния идеального газа ($C=PM/RT$), получаем что $dC/dT=PM/RT^2=C/T$. Таким образом, $q_T = -D(C/T)(dT/dz)$. Сравнивая это выражение с (5.10), находим $k=C$. То есть термодиффузионная константа в первом приближении равна средней концентрации (плотности) газа. По аналогии с переносом пара, рассмотрим отношение диффузионного и термического потоков $q_D/q_T = dCT/(kdT) = dCT/(CdT)$. Очевидно, если концентрация газа в почве существенно превышает его атмосферное содержание ($dC \approx C$) при обычных перепадах температур $dT \leq 10\text{К}$, диффузионный молекулярный поток будет, как минимум, в 27-30 раз превышать термический ($q_D/q_T = 27-30$), то есть эффектом термодиффузии можно пренебречь. Хотя при пологих формах распределения газов ($dC/dz \rightarrow 0$) и снижении темпов концентрационной диффузии, есть вероятность повышения вклада термического переноса. *Например, для O_2 , N_2 может быть превышение как у H_2O в 2–4 раза!*

При наличии смеси газов с разными молекулярными массами возникает явление **относительной термодиффузии** при котором более тяжелые газы перемещаются по направлению потока тепла, а более легкие – против градиента температур. В классических работах [Лыков,50, Грю, Иббс, 56] приводятся теоретические выражения для термодиффузионных констант бинарных смесей газов. В частности, для невзаимодействующих газов с молекулярными массами M_{12} , и объемными (мольными) долями X_{12} имеется следующее выражение: $k_T = \frac{105(M_2 - M_1)}{118(M_2 + M_1)} X_1 X_2$.

Уравнение массопереноса (3.38) при этом трансформируется в следующее выражение, описывающее поток частиц газов (N): $q = -ND(dX/dz + (k_T/T)dT/dz)$, где X – мольная (объемная) доля

данного компонента смеси, k_T – безразмерная константа, так называемое термодиффузионное отношение. Сравнительная оценка потоков $q_D/q_T = dXT/(k_T dT)$ для смеси газов при типичных величинах $0,02 \leq k_T \leq 0,05$ также указывает на небольшой вклад термического массопереноса (не более 1–2% от концентрационной диффузии). Вероятно, термический массоперенос наряду с естественной конвекцией может способствовать перемещению небольшой части CO_2 или тяжелых меток вглубь почвы против градиента концентрации, что наблюдается экспериментально [Бланкфельд, Богданович, 66]. Но в целом, эффектом термодиффузии для многих газов в почве, в отличие от паров, можно пренебречь как несущественным. К тому же – периодичность направления термоградиентов и смена нисходящих потоков на восходящие в идеальном суточном цикле приводят ко взаимной компенсации массопереноса по градиенту температур [Смагин,99]. Наблюдаемая на практике тесная зависимость эмиссии газов от термических градиентов [Richter,72], по нашему мнению связана не с термодиффузией, а с индуцированием конвективных токов, влиянием температуры на биологическую активность, эвапотранспирацию и фазовые равновесия (сорбцию-десорбцию, растворение-дегазацию) в почвах [Смагин,99].

Учитывая распространенное мнение об *изотермической диффузии* как основном механизме газообмена в почвах, подробнее рассмотрим молекулярный перенос по градиенту концентрации, количественная оценка которого дается по уравнению (5.10). Последнее справедливо как для однофазной воздушной среды, например, атмосферы, так и для трехфазной пористой системы, каковой является почва. Свободная диффузия в атмосфере характеризуется коэффициентом (D_0), который в неизменных термодинамических условиях зависит только от природы данного газообразного компонента. В таблице 18 представлены величины коэффициентов диффузии некоторых газов и паров в атмосферном воздухе при стандартных условиях ($P=101,3$ кПа; $T=273$ К).

Влияние температуры воздуха (T) и атмосферного (барометрического) давления (P) на величину D_0 можно учесть с помощью следующей формулы [Campbell, 1985].

Таблица 18. Стандартные коэффициенты диффузии паробразных веществ в воздухе [Campbell, 1985]

Вещество	O ₂	CO ₂	H ₂ O	NO	этан	этилен
D ₀ ^{ст}	1,77·10 ⁻⁵	1,39·10 ⁻⁵	2,12·10 ⁻⁵	1,43·10 ⁻⁵	1,28·10 ⁻⁵	1,37·10 ⁻⁵

$$D_0 = D_0^{\text{ст}} \left(\frac{T}{273} \right)^n \left(\frac{101,3}{P} \right), \quad (5.12)$$

где [T]=К, [P]=кПа, n=2 для H₂O и O₂, n=1,75 для CO₂.

В почве, в отличие от атмосферы, диффузионный массоперенос ограничен пределами порового пространства. В общем случае при сопряжении молекулярных (диффузионных) механизмов массопереноса с конвективными здесь возникает явление *гидродинамической дисперсии* или рассеивания потока движущегося в пористой среде вещества. Соответствующий феноменологический коэффициент массопереноса (дисперсия) (D) является функцией коэффициента диффузии (D₀) и скорости конвективного потока (q). Например, для сферических частиц радиуса r эта зависимость имеет вид: D=0,7D₀+1,75qr [Рогинский и др, 72, McCoу, Rolston, 92]. В подавляющем большинстве работ по газовой фазе почв явление гидродинамической дисперсии не принимается во внимание, поскольку конвекция (q) считается несущественным механизмом массопереноса. Однако, как уже говорилось выше, это положение нуждается в пересмотре, а явление гидродинамической дисперсии в обстоятельном изучении. Пока же сведения о нем чрезвычайно скудны, в связи с чем в дальнейшем изложении мы будем рассматривать лишь эффективный диффузионный массоперенос, считая его независимым от интенсивности конвекции.

В зависимости от размеров пор, их конфигурации и степени заполненности влагой можно выделить ряд самостоятельных диффузионных механизмов, каждый из которых будет характеризоваться своим коэффициентом (D) [Фролов, 89]. Например, в макропорах протекает *нормальная (свободная) диффузия* с коэффициентом D=D₀Π_a/δ, где Π_a – пористость аэрации, δ – извилистость пор. Поскольку отношение Π_a/δ меньше единицы, то интенсивность диффузии в макропористых средах меньше, чем в воздухе (D₀) при одинаковых градиентах

концентрации и линейно зависит от пористости аэрации. Для хорошо агрегированных и грубодисперсных почв известно соотношение Пенмана:

$$D = D_0 \cdot 0,66 P_a, \quad (5.13)$$

справедливое при небольших влажностях почвы [Воронин, 86; Campbell, 85]. Если поры почвы заполнены влагой, диффузия газов будет происходить в жидкой фазе, причем, соответствующие коэффициенты (D_l) на 4 порядка меньше, чем в воздухе. Например, для CO_2 и O_2 при нормальных условиях $D_l = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [Campbell, 85].

Массоперенос в мезопорах, радиус которых соизмерим с длиной свободного пробега молекул, существенно отличается от движения в атмосфере и макропористых телах. Если при нормальной (свободной) диффузии возникает сопряженное с ней ламинарное вязкое течение газообразной среды, то в мезопорах условие сплошности среды нарушается и режим течения становится **кнудсеновским** (разреженный газ). В кнудсеновском потоке молекулы газов ведут себя как самостоятельные частицы и чем больше их молекулярная масса, тем меньше скорость движения [Фролов, 89]. Поэтому в средах с доминированием мезопор может происходить расслаивание газовой фазы на легкие и тяжелые компоненты, не связанные с законами диффузионно-седиментационного равновесия и естественной конвекции. Коэффициент кнудсеновской диффузии, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией газов зависит от диаметра капилляра (поры) $D_k = 1/3ud$ (u – средняя скорость движения молекул в данном направлении). При нормальной (свободной) диффузии в атмосфере величина D_0 определяется длиной свободного пробега молекул данного газа (λ): $D_0 = 1/3u\lambda$.

В микропорах может возникать явление **активированной диффузии**, поскольку движущимся молекулам необходима дополнительная энергия для преодоления энергетического барьера со стороны поверхностей, ограничивающих поровое пространство. Связь энергии активации (ΔG) с коэффициентом диффузии выражается уравнением: $D = D_0 \exp(-\Delta G/RT)$.

Процессы сорбции газообразных веществ поверхностью почвенных частиц могут приводить к возникновению **поверхностной диффузии** – перемещению в адсорбционном слое. В первом приближении показатель диффузии здесь будет зависеть

от удельной поверхности частиц (S) и константы адсорбции (Генри) газообразного компонента ($D=D_s K_r S/\delta$, D_s – стандартный коэффициент поверхностной диффузии). Вклад этого механизма массопереноса, равно как и диффузии в жидкой фазе, по-видимому, незначителен для почв с нормальной пористостью аэрации, так как величины D_s и D_l на несколько порядков меньше D_0 . Однако при обводненности почв и сокращении пористости аэрации поверхностная диффузия может оказывать определенное влияние на массоперенос, особенно в высокодисперсных средах. По нашим данным диффузия метана и CO_2 в насыщенных образцах торфов протекает в несколько раз быстрее чем в чистой воде, что может быть следствием как присутствия аэропаренхимы в растительных остатках, так и поверхностной диффузии [Смагин, 99].

Движение в кнудсеновском режиме и активированная диффузия, напротив, вряд ли будут иметь существенное значение для почв, поскольку обычно микро и мезопоры заполнены влагой и недоступны для газообразных веществ [Richter, 72]. По этой причине спорадические отечественные работы, претендующие на открытие «новых» механизмов массопереноса газов в разреженном состоянии [Турлюн, 57, Гольдман и др., 87] остаются на наш взгляд спекулятивными.

В линейной неравновесной термодинамике пористых сред все вышеперечисленные виды диффузии объединяются в одно феноменологическое уравнение (5.10), поскольку в любом механизме движущей силой массопереноса служит градиент концентрации вещества в газовой фазе (dC/dz). При этом вводится интегральная характеристика (D) – **эффективный коэффициент диффузии** газов и паров, учитывающая специфику их переноса в пористой среде (почве). Данный показатель является функцией пористости аэрации почвы, причем зависимость в общем случае носит нелинейный характер (Рис. 28). Уравнение Пенмана (5.13), согласно которому D и P_a прямо пропорциональны, применимо лишь для хорошо аэрированных макропористых материалов. Наибольшее распространение получили степенные зависимости вида ($D=D_0 m (P_a)^n$, n, m – const) [Воронин, 86; Campbell, 85, Смагин, 96, 99]. Пример подобной функции для дерново-подзолистой почвы УОПЭЦ «Чашниково» приводится на рис.28.

Однако, возможны и иные виды аппроксимаций $D(P_a)$. На рис. 28 показаны примеры таких зависимостей, полученных при

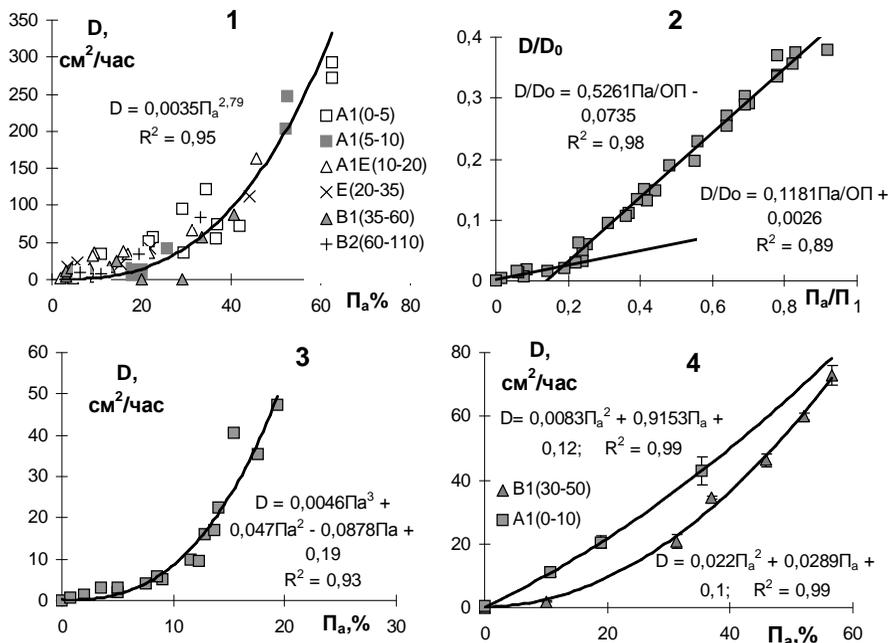


Рис. 28 Зависимости эффективных коэффициентов диффузии газов в почвах от пористости аэрации

исследовании диффузионного массопереноса в торфяных почвах, включая состояние полной обводненности $\Pi_a = 0$ [Смагин, 99, Смагин и др., 2000]. Как видно, в некоторых случаях хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данные дает аппроксимация полиномом 2–3 степени, а иногда приходится использовать комбинацию двух прямолинейных зависимостей. Заметим, что экспериментальная оценка величины D в условиях повышенного влагосодержания почвы сопряжено с определенными методическими трудностями. Единичные литературные данные об эффективных коэффициентах диффузии в торфах [Икконен, Толстогузов, 96, Osozava, 98] представлены в диапазоне относительно высоких величин воздухоносной пористости, не типичных для естественных (неосушенных) болот. Нам удалось экспериментально оценить показатель D во всем диапазоне его варьирования, включая состояние предельного влагонасыщения

почвы. С этой целью использовалась модификация известного метода определения D в лабораторных диффузиметрах на монолитах (см. главу 7), заключающаяся в том, что насыщенные под вакуумом до полной влагоемкости образцы изолировались тонкой пленкой, препятствующей испарению и стеканию жидкой влаги в процессе эксперимента. Для получения ряда состояний почвы с последовательно увеличивающейся пористостью аэрации (Π_a) использовался метод центрифугирования [Смагин и др., 98], позволяющий также оценить термодинамический потенциал почвенной влаги. При этом величины D при нулевой пористости аэрации (0,12–1,3 см²/час) были стабильно выше коэффициентов диффузии газов в воде, что как уже упоминалось выше, может быть следствием поверхностной диффузии в органогенных пористых средах. Механизм этого явления нуждается в дальнейшем исследовании. Возможно, определенную роль играет феномен поверхностной диффузии, присущей органогенным пористым средам. По другой гипотезе облегченная диффузия происходит благодаря наличию текстурной воздухоносной пористости (аэропаренхимы) в неразрушенных тканях растительных остатков. Искусственное завышение экспериментальных данных, связанное с герметичностью диффузиметров, исключается, так как в предварительных экспериментах с чистой водой (без почвы) были получены близкие к табличным значения D (0,044 – 0,089 см²/час).

В современной зарубежной литературе для аппроксимации зависимости эффективного коэффициента диффузии от пористости аэрации предлагается формула:

$$D/D_0 = \text{ОП}^{4/3} (\Pi_a / \text{ОП})^{1,5+3/b}, \quad (5.14)$$

эффективность которой опробована на большом статистическом материале [Moldrup et al, 96]. Показатель b заимствован из эмпирической модели ОГХ [Campbell, 1985] ($\Psi = \Psi_e (W/W_s)^{-b}$, где Ψ_e – потенциал барботирования, W_s – объемная влажность почвы в состоянии насыщения. Такой подход позволяет оценить величину эффективного коэффициента диффузии газов и паров в связи с термодинамическим состоянием воды в почве [Смагин и др., 99]. К тому же, показатель (b) может быть рассчитан по обычным данным о гранулометрическом составе и плотности почвы, что позволяет использовать формулу при моделировании диффузионных процессов в масштабе ландшафта.

При отсутствии экспериментальных данных, $D(\Pi_a)$, получение которых сопряжено с определенными трудностями (см. главу 7), ориентировочная оценка может производиться по уравнению Пенмена (5.13) (максимальные величины), или Миллингтона-Куирка (минимальные значения): $D = D_0 \Pi_g^{10/3} / \text{ОП}^2$.

Для этого помимо табличных величин D_0^{CT} (Табл.18), необходимо знать температуру почвы, барометрическое давление, влажность, плотность почвы и ее твердой фазы. Например, пусть требуется оценить интенсивность поступления O_2 из атмосферы (21%) в почву, если на глубине 10 см его содержание составило 19% при $t^0 = 15^\circ\text{C}$, $W = 20\%$, $\rho_b = 1,3 \text{ г/см}^3$, $\rho_s = 2,63 \text{ г/см}^3$. Общая пористость, согласно (2.1), равна $\text{ОП} = 1 - 1,3/2,63 = 0,506$, а пористость аэрации $\Pi_g = 0,506 - 1,3 \cdot 20/100 = 0,246$. Считая барометрическое давление равным стандартному, определяем поправку стандартного коэффициента диффузии в атмосфере на температуру по формуле (5.12) $D_0 = 1,77 \cdot 10^{-5} (288/273)^2 = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Эффективный коэффициент диффузии определим по формуле Миллингтона – Куирка (см. выше): $D = 1,97 \cdot 10^{-5} (0,246)^{10/3} / 0,506^2 = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Концентрацию O_2 в атмосфере и почве по данным о его объемном содержании определяем по формуле (3.4^a): $C_{\text{ат}} = 101,3 \cdot 10^3 \cdot 32 / (288 \cdot 8,31 \cdot 100) = 284,4 \text{ г/м}^3$, $C_{\text{п}} = 257,3 \text{ г/м}^3$. Тогда поток по уравнению (5.10) будет равен: $q = -7,2 \cdot 10^{-7} ((257,3 - 284,4) / 0,1) \cdot 3600 = 0,7 \text{ г/м}^2\text{час}$.

§3 Транспорт паров, проблема конденсации почвенной влаги, локальные (преимущественные) потоки газообразных веществ в почвах.

Феноменологическое уравнение (5.10) описывает диффузионный массоперенос любых газообразных компонентов почвенной физической системы. Для паров воды оно иногда трансформируется в выражение, содержащее градиент потенциала ($d\Psi/dz$) или влажности (dW/dz), что позволяет упростить оценку совместного переноса влаги в жидком и газообразном состоянии. Поскольку концентрация паров воды (C_w) при данной температуре и внешнем давлении есть произведение относительной влажности воздуха (RH) на концентрацию насыщенных паров (C_0), уравнение (5.10) будет иметь вид :

$$q_w = -D_w \frac{dC_w}{dz} = -D_w C_0 \frac{d(RH)}{dz}, \quad (5.15)$$

D_w – эффективный коэффициент диффузии паров воды в почве.

Умножая правую часть (5.15) на отношение $(d\Psi/d\Psi)$ (Ψ – потенциал почвенной влаги) или (dW/dW) (W – влажность) получаем:

$$q_w = -K_v \frac{d\Psi}{dz}, \quad (5.16^a)$$

где $K_v = D_w C_0 d(RH)/d\Psi$ или

$$q_w = -K_w \frac{dW}{dz} \quad (5.16^b)$$

где $K_w = D_w C_0 d(RH)/dW$.

Уравнения (5.16^{a,b}) объединяются с аналогичными законами движения жидкой влаги [Воронин, 1986]. Функцию паропроводности (K_v) легко оценить, используя известную термодинамическую зависимость (3.14): $\Psi = \frac{RT}{M} \ln(RH)$, откуда

$$\frac{d(RH)}{d\Psi} = \exp\left(\frac{\Psi M}{RT}\right)' = \frac{M(RH)}{RT}. \quad \text{Следовательно, для данной}$$

относительной влажности почвенного воздуха и температуры $K_v = D_w C_0 M(RH)/RT$. Легко убедиться, что зависимость $K_v(\Psi)$ или $K_v(W)$ является немонотонной. По мере увлажнения почвы она будет возрастать до определенного предела за счет увеличения (RH) , а в дальнейшем – уменьшаться по причине заполнения пор жидкой влагой и снижения величины (D_w) . Аналогичной особенностью обладает и функция паровой диффузивности (K_w) (рис.29). Расчет этой величины осуществляют по наклону *изотерм сорбции* паров воды $(d(RH)/dW)$ (рис 14–16). Определенную роль в массопереносе газообразных веществ в почве, и в частности – паров воды, могут играть температурные градиенты, вызывающие совместно с градиентами концентрации явление термодиффузии (см. (5.11)). Оценка коэффициента термодиффузии (D_k/T) паров воды по известным константам (L , C_0 , R) и уравнению Пенмана для зависимости D от порозности аэрации, проведенная А.Ф. Чудновским (1976), показала, что эта величина имеет порядок 10^{-7} г/см/К/сек. При единичном градиенте температур, допуская, что он будет постоянным в почве в течение суток, поток влаги

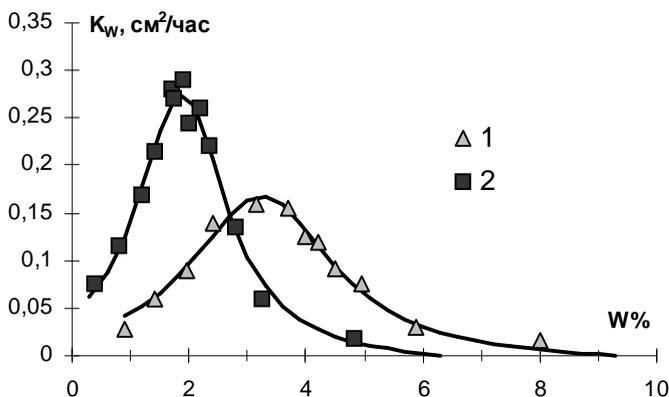


Рис.29. Зависимость диффузивности пара от влажности почв (по [Глобус, 1987]): 1 - тяжелосуглинистая дерново-подзолистая почва; 2 - мощный чернозем, сплошные линии – аппроксимация данных распределением Лоренца, среда «SigmaPlot»)

из атмосферы в охлажденную почву составит не более 0,2 мм/сут. Наблюдаемые на самом деле величины конденсации влаги в почве по некоторым данным могут более, чем на порядок превышать это значение [Роде, 78, Тр. II съезда РОП, 96].

Отметим, что вопрос о роли термической конденсации в водном режиме почв остается открытым, несмотря на солидную предысторию и обилие работ в этой области. В классическом обобщении А.А. Роде [78] показано, что конденсация влаги в почве в большинстве случаев не может считаться существенной приходной статьей водного баланса из-за низкой интенсивности ($\leq 0,2$ мм/сут), а также отсутствия четких отличий между паром, действительно поступающим из внешних источников (атмосферы, грунтовых вод...) и перегоняющегося внутри почвенной толщи. Последний процесс нельзя назвать приходной статьей водного баланса, хотя очевидно, что циркуляция влаги внутри почвы, возникающая, например, из-за противоположной направленности потоков парообразной и жидкой влаги [Глобус, 87] будет способствовать ее консервации.

Оставляя в стороне вопрос соотношения внутренней термической перегонки и поступления пара из внешних

источников, изложим некоторые соображения об *интенсивности терموконденсационных* процессов в почве. Количество сконденсированной в пористом теле влаги, по всей видимости, зависит не только от влажности воздуха и его температуры (достижения точки росы), но и от скорости поступления пара в данное тело. Расчеты А.Ф.Чудновского, упоминаемые выше, фактически показывают, что «классические» (термо)диффузионные механизмы, имеющие интенсивность $\leq 10^{-4}$ м/с, неспособны обеспечить конденсацию более чем 0,1–0,2 мм/сут. Реальные (экспериментальные) скорости термодиффузионного переноса, как правило, выше, чем предсказанные по «классическому» уравнению (5.11), что оценивается так называемым коэффициентом усиления [Глобус, 87]. Одна из причин усиления интенсивности неизотермического потока парообразной влаги состоит в том, что часть порового пространства, занятая пленочной (стыковой) влагой, становится проницаемой для диффундирующего пара, благодаря его конденсации и термо-капиллярно-менисковому перетеканию конденсата в направлении понижения температуры. Этот механизм совместно с неоднородностью градиентов температур в почве как трехфазной системе лежит в основе теории комбинированного парожидкостного переноса, выдвинутой в работах Филипа и де-Фриза [Глобус, 87]. Вероятно, он будет иметь значение и при движении других паров, например, летучих органических веществ, загрязняющих почву.

Другой причиной усиления термодиффузии может служить макроскопическое движение почвенного воздуха по причине естественной и вынужденной конвекции, а также теплового скольжения (см. раньше). Есть основания предполагать, что именно конвективным процессам (переносу по градиенту пневматического давления (5.2) и естественной конвекции в поле силы тяжести) принадлежит основное значение в транспорте парообразной влаги, способной к термической конденсации. Интенсивности конвективного массопереноса могут существенно превышать молекулярное (диффузионное) движение и обеспечивать на порядок большую термоконденсацию влаги. Физический механизм такой «динамической» термоконденсации состоит в достаточно интенсивном прохождении воздуха, обогащенного парами воды, через охлажденную (пористую) среду

с развитой поверхностью, где создаются условия понижения давления насыщенного пара до величины, соответствующей относительной влажности движущегося воздуха. Чем больше относительная влажность и до определенного предела – скорость движения воздуха, температурный градиент и проницаемость среды, тем значительно количество влаги, конденсируемой таким способом. Поэтому существенный эффект от конденсации следует ожидать в грубодисперсных материалах с хорошей воздухопроницаемостью и определенным «запасом холода», находящихся в зоне интенсивных ветров вблизи крупных акваторий – природных резервуаров влажного воздуха [Роде, 78]. Изложенные выше представления объясняют работу искусственных конденсаторов атмосферной влаги, издревле применяемых в приморских районах, образование ключей под курганами, холмами и каменными осыпями, «противоестественное» увеличение запасов влаги под травостоем, относительно участков, незанятых растительностью [Роде, 78, Тр. II съезда РОП, 96]. В последнем случае влага, поглощенная травяным ярусом из ветрового воздушного потока, может, по-видимому, поступать в почву не только по поверхности растения, но и через его проводящую систему в виде корневой пасоки, что подтверждается экспериментами с растениями, помещенными в насыщенную паром атмосферу [Роде, 78; Шеин, 74]. Наглядным обыденным примером динамической термоконденсации служит функционирование бытовых кондиционеров воздуха, сопровождающееся образованием значительных количеств влаги, способной к стеканию по каплям, а иногда и непрерывной струйкой с рабочей поверхности приборов.

Таблица 19. Влияние кинетики и механизмов паропереноса на конденсацию влаги в почве.

Механизмы	$\Delta W\%$	ΔZB (мм)
диффузия	0,06	0,05
термодиффузия	0,51	0,43
изотермическая конвекция	0,19	0,16
неизотермическая конвекция	7,34	6,17

Значение кинетики и механизмов движения паров в проблеме конденсации почвенной влаги выявляется с помощью простого эксперимента. Стеклообразные трубки (колонки) со среднезернистым кварцевым песком (гигроскопическая влажность $W_T=0,25\%$) соединили с газовыми промывалками, содержащими насыщенный раствор K_2SO_4 , который поддерживал в атмосфере резервуаров относительное давление паров воды $P/P_0=0,98$. Одна из трубок непрерывно охлаждалась с помощью водяного холодильника, так что разница между температурами окружающей среды (атмосферы) и образца почвы составляла $\Delta T=13$ К. По истечении суток трубки взвесили и определили прибавку во влажности и $\Delta W\%$ (табл.19). Этот вариант опыта имитировал диффузионный и термодиффузионный механизмы поступления паров воды в почву. Далее промывалки и исследуемые образцы поместили в ток воздуха ($q=10^{-2}$ м/с) и повторили эксперимент (табл.19). Очевидно, наибольшее количество сконденсированной влаги соответствовало режиму динамической термоконденсации из конвективного потока. В отдельных экспериментах, варьируя скорость потока влажного воздуха, термоградиент и исходную влажность образца в этом режиме удавалось достигнуть интенсивности конденсации 1–3 мм/ч и более. При отсутствии термоградиента почва увлажнилась лишь до величины МГ, составляющей для данного грубодисперсного материала 0,44% . (Термо)диффузионный механизм массопереноса не способен за время эксперимента (1сут) обеспечить значительную конденсацию, поскольку его интенсивность существенно ниже таковой для конвективного движения паров.

Завершая раздел, посвященный механизмам массопереноса газов и паров в почве, обратим внимание на проблему ***преимущественного (локального) транспорта***. В ряде случаев возникает задача расчета стационарных потоков (массы газа (m), переносимой за время (t) при непостоянном сечении или фронте движения (S)). Так, при анализе поглощения, (выделения) веществ корнями и колониями микроорганизмов удобно использовать, соответственно, цилиндрическую и сферическую системы координат, если движение происходит в радиальном направлении. Зависимость фронта движения (S) от радиальной координаты (r) для цилиндра $S=2\pi rh$ (h – высота цилиндра или длина отрезка корня), для сферы $S=4\pi r^2$. Подставляя эти функции в выражение плотности потока ($q=m/st$) и интегрируя по dr , получаем искомую

массу вещества (m). Например, для сферической и цилиндрической диффузии:

$$\int_{R_0}^R \frac{m}{4\pi r^2 t} dr = -D \int_{C_0}^C dC, \text{ откуда } m(t) = \frac{4\pi D(C_0 - C)RR_0 t}{(R - R_0)} \quad (5.22^a)$$

$$\int_{R_0}^R \frac{m}{2\pi r h t} dr = -D \int_{C_0}^C dC, \text{ откуда } m(t) = \frac{2\pi D(C_0 - C)h t}{\ln(R / R_0)} \quad (5.22^b)$$

где C_0 , C – концентрации газа в точках с радиусами R_0 , R ; D – эффективный коэффициент диффузии. Аналогичные выражения использованы при разработке теоретических основ полевого метода определения эффективных коэффициентов диффузии газов в почвах [Смагин, Смирнов, 96], (см главу 7).

Если доминирующим механизмом движения является диффузия, в однородной пористой среде газообразные вещества должны распределяться равномерно. Однако, при обводненности почвы, и следовательно, снижении скорости диффузии на несколько порядков, движение газов часто становится несплошным, конвективным и реализуется по путям преимущественного массопереноса – внутри, а возможно, и по поверхности корневых систем и стеблей растений, в виде пузырьков, барботирующих наиболее широкие каналы в структуре пористого тела. Как уже упоминалось в главе 2, преимущественный перенос метана по растениям составляет до 80–90% от общей эмиссии этого газа из затопленных рисовых плантаций и болотных экосистем [Yagi, 97, Glagolev et al., 2001]. При этом отмечается тесная корреляция эмиссии газа с продуктивностью, а соответственно, транспирацией растений. Аналогичным путем в обратном направлении через растения в почву поступает кислород. Локальный конвективный транспорт, по-видимому, является доминирующим механизмом массопереноса газов в обводненных пористых средах (болотах, рисовниках...), и объектах с активной газогенерацией (полигоны ТБО). В автоморфных почвах также не исключено формирование зон преимущественного переноса газов из-за неравномерного увлажнения, уплотнения, наличия воздухоносных каналов. Учет конвективных механизмов массопереноса приводит к существенным изменениям в оценке газообмена с атмосферой и вклада почв в парниковый эффект [Смагин, 98, 99, 2000] (см. главу б).

§4 Транспорт газообразных веществ на верхней и нижней границах почвы.

Охарактеризовав физические механизмы массопереноса газообразных веществ, вкратце остановимся на проблеме количественной оценки граничных условий, определяющих состояние газовой фазы на поверхности почвы и нижней границы профиля. Простейшие и наиболее распространенные при моделировании *граничные условия первого рода*, задаются в *виде концентраций* (постоянных или переменных во времени) газообразных веществ:

$$C \text{ при } \left. \begin{array}{l} z = 0 \\ z = L \text{ или } \infty \end{array} \right\} = C(t), \quad (5.17)$$

где L – глубина нижней границы профиля (например, УГВ), $C(t)$ – функция концентрации газа (пара) на данной границе, в общем случае зависящая от времени, но чаще всего принимаемая постоянной величиной (например C_0 – содержание в атмосфере или грунтовых водах) или нулем. Если определена концентрация на границе и на какой либо глубине в почве синхронно эффективным с коэффициентом диффузии, можно оценить интенсивность диффузионного потока газообразного вещества из почвы (в почву), используя уравнение (5.10). Более правильно расчет диффузионных пограничных потоков проводить не по единичной разнице концентраций (ΔC), а по газовому профилю в целом ($C(z)$), поскольку зависимость концентрации газов с глубиной, как правило, является нелинейной (рис.3).

Часто вертикальные распределения газов в неосушенных торфяных почвах и полигонах ТБО (рис.3, 26) характеризуется наличием экстремума на определенной глубине, что, по-видимому, является спецификой гидроморфных объектов в целом [Взаимод. почвен. и атм. возд.,85]. Такие распределения порождают *двусторонние градиенты концентраций* и, соответственно, не только восходящие, но и нисходящие (геотропические) диффузионные потоки газообразных веществ. В качестве примера, оценим их интенсивность, используя феноменологическое уравнение диффузионного массопереноса (5.10). Результаты эксперимента в виде зависимостей $D(\Pi_a)$ и их аппроксимация различными эмпирическими моделями анализировались ранее

(рис. 28). Напомним, что даже при предельном насыщении торфяных почв ($P_a \rightarrow 0$) эффективные коэффициенты диффузии газов оказались в 3–10 раз выше, чем в чистой воде.

По информации об эффективных коэффициентах диффузии и профильном распределении газов легко определить восходящий (q_{\uparrow}) и нисходящий (q_{\downarrow}) вертикальные потоки CO_2 и CH_4 в болотах, а также их доля от эмиссии (Σ). С этой целью в уравнение (3.10) необходимо подставить данные о вертикальном распределении концентраций газов, аппроксимированные в виде функции $C(z)$ с помощью таблиц «Excel». После взятия первой производной dC/dz в соответствующих точках профиля $z=0$ (поверхность почвы) и $z=L$, (L – нижняя граница почвы) и умножения полученного результата на эффективный коэффициент диффузии $D(P_a)$, определяются соответствующие потоки (q_{\uparrow} и q_{\downarrow}). Например, для объекта «Бакчарское болото», (Зап. Сибирь) верхняя часть распределения метана $C(z)$ вплоть до точки перегиба удовлетворительно описывалась зависимостью $C(z) = 0,004 \exp(14,85z)$, ($R^2=0,88$, $[C]=г/м^3$, $[z]=м$), а нижняя – $C(z) = 71,067 \exp(-3,85z)$. Соответствующие потоки при коэффициентах D равных 3 и 12 $см^2/час$ составили $q_{\uparrow} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 14,85 \cdot 0,004 \exp(0) = 0,02$ $мг/м^2 \cdot час$ и $q_{\downarrow} = 12 \cdot 10^{-4} \cdot 71,067 \cdot 3,85 \cdot \exp(-3,85 \cdot 2) = 0,15$ $мг/м^2 \cdot час$ ($L=2м$). Поскольку в нижней части профиля присутствовала воздухоносная пористость, а верхние горизонты были близки к насыщению (ситуация нередкая для болот [Вомперский, 68]), эффективный коэффициент диффузии на глубине оказался выше, что и обусловило наряду с резким перепадом концентраций более высокий геотропический поток (q_{\downarrow}).

В целом, из сравнения величин q_{\uparrow} и q_{\downarrow} (табл.20) видно, что нисходящие диффузионные потоки в обводненных торфяниках зачастую выше восходящих и могут составлять значительную (до 10–20%) долю от общей эмиссии газов с поверхности почвы. Анализ восходящих потоков в неосушенных болотах выявляет относительно малый вклад диффузионного механизма массопереноса в общей эмиссии газов с поверхности. Этот факт косвенным образом подтверждает выдвинутое ранее положение о доминирующей роли преимущественного транспорта по растениям и конвекции (барботирования) газовой фазы по крупным каналам в обводненных пористых средах, что ставит перед исследователями ряд проблем количественного описания подобных явлений. Для

Табл. 20. Вертикальные диффузионные потоки (q_{\uparrow}), и эмиссия (Σ) углеродсодержащих газов болотными почвами.

Объект, дата.	q_{\uparrow} , мг/м ² час	q_{\downarrow} , мг/м ² час	Σ , мг/м ² час
Осушенные торфяно-глеевые почвы, УОПЭЦ «Чашниково» (УГВ = 60–70см).			
06. 1997 (залежь), CO ₂	181,0	8,3	178±60
07. 1998 (залежь), CO ₂	486,6	11,5	480±144
06. 1997 (лес), CO ₂	236,2	14,4	192±60
07. 1998 (лес), CO ₂	425,7	3,6	407±373
06. 1997 (луг), CO ₂	85,8	28,8	123±39
Низинный торфяник неосушенный под черноольшаником крупнотрано-папоротниковым, Тверская обл.(УГВ=10–17см)			
07.1997, CO ₂	5,5	2,0	39,6±3
08.1997, CO ₂	11,6	1,0	47,0±11
09.1997, CO ₂	7,6	5,3	59,4±9
10.1997, CO ₂	4,8	1,5	29,6±5
Низинный торфяник осушенный под черноольшаником болотно-травяным, Тверская обл.(УГВ=40–80см)			
07.1997, CO ₂	286,0	нет	274±23
08.1997, CO ₂	250,4	нет	276±42
09.1997, CO ₂	207,8	нет	227±14
10.1997, CO ₂	112,8	нет	100±5
Верховой торфяник под травяно-сфагновой растительностью, «Бакчарское болото», Томская обл. (УГВ=0–10см)			
07.1998, (хвощ), CO ₂	2,4	32,0	60±30
07.1998, (пушица), CO ₂	2,5	11,0	40±25
07.1998, (пушица), CH ₄	0,06	0,38	9-13
07.1998, (хвощ), CH ₄	0,9	0,30	9-13

осушенных торфяников расчетные восходящие диффузионные потоки близки к экспериментальным оценкам эмиссии, полученным камеро-статическим методом (табл.20). Следовательно, выделение газов в этих объектах происходит в основном диффузионным путем, как и в автоморфных почвах. Наличие геотропического массопереноса, способствует стоку и консервации части газов, производимых в почве, и снижает вместе

с физико-химическими и биологическими причинами иммобилизации газов величину их эмиссии в атмосферу [Смагин, 98].

Возвращаясь к проблеме определения граничных условий, отметим, что изложенный выше подход для расчета потоков на границах может приводить к значительной недооценке газообмена, из-за пренебрежения конвективной составляющей и других механизмов, вносящих наряду с диффузией вклад в массоперенос. Альтернативный подход – экспериментальное определение потоков на границах при постановке так называемых *граничных условий 2 рода*:

$$-D \frac{dC}{dz} \pm qC = \pm Q, \quad (5.18)$$

где диффузионный и конвективный потоки (левая часть выражения) приравниваются к экспериментально определяемой величине массопереноса (Q) на той или иной границе.

В качестве примера рассмотрим оценку потоков на границе почвы с атмосферой в виде эмиссии газообразных веществ и интенсивности их испарения. Характерные особенности эмиссии газообразных веществ почвами, включая почвенное дыхание, были рассмотрены в главе 2. Техника определения этого показателя на базе современного приборного обеспечения приводится в следующей главе, а в данном разделе мы обратимся к теоретическому обоснованию различных методик оценки эмиссии газообразных веществ, поскольку традиционно именно этот показатель оценивает вклад почвы в регуляцию состава и состояния атмосферы, то есть ее экологическую газовую функцию. Наиболее распространенный метод для оценки эмиссии газов и паров почвой носит название метода камер. Закрытая или реже проточная камера объемом (V) и площадью поперечного сечения (S) устанавливается на определенный срок (Δt) на поверхность почвы, после чего в ней определяется изменение концентрации газа (ΔC). Расчет эмиссии в простейшем случае производится по формуле:

$$Q = \frac{CV}{S\Delta t} \quad (5.19)$$

или, если камера правильной формы:

$$Q = \frac{Ch}{t}, \quad (5.20)$$

где h – высота камеры.

В случае проточной камеры:

$$Q = f(\Delta C)S, \quad (5.21)$$

где f – объемная скорость потока воздуха.

Если интервалы времени Δt достаточно велики и соизмеримы с характерным временем диффузии в уравнение (5.20) вводится поправка на диффузионный поток, выносящий часть газа из камеры [Современные методы, 87, Hatchinson, Moseir, 81]:

$$Q = \frac{\bar{D}(C_1 - C_0)}{1 - \exp(-\bar{D}t/h)}, \quad \bar{D} = \frac{h}{\Delta t} \ln \left(\frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_1} \right) \quad (5.22)$$

C_0, C_1, C_2 – концентрации в камере через одинаковые промежутки времени Δt . Или в упрощенном варианте:

$$Q = \frac{h(C_1 - C_0)^2}{t_1(2C_1 - C_2 - C_0)} \ln \left[\frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_0} \right] \text{ для } t_2 = 2t_1 \quad (5.23)$$

Например, пусть в изоляторе высотой $h=0,1$ м за 10 мин накопилось 0,1% CO_2 ($1,9 \text{ г/м}^3$), а за последующие 10 мин – 0,16% (3 г/м^3). Тогда по уравнению (5.20) определяем поток

$$Q = \frac{0,1}{10} (1,9 - 0,63) = 12,7 \text{ мг/м}^2/\text{мин} = 762 \text{ мг/м}^2/\text{час} \quad (0,63 \text{ г/м}^3 -$$

исходный уровень CO_2 , соответствующий атмосферному содержанию (0,035%)). Аналогично, для других 10 мин $q=660$, а для 20 мин интервала $q=711 \text{ мг/м}^2/\text{час}$. Средняя величина эмиссии составит $(762+660+711) / 3 = 711 \text{ мг/м}^2/\text{час}$. Если ввести поправку (5.22) получим:

$\bar{D} = (0,1/10) \ln((1,9 - 0,63)/(3,0 - 1,9)) = 0,00144 \text{ м/мин}$; $Q = 0,00144 (1,9 - 0,63)/(1 - \exp(0,00144 \cdot 10/0,1)) = 13,64 \text{ мг/м}^2/\text{мин} = 818 \text{ мг/м}^2/\text{час}$. Таким образом, без учета диффузии результаты могут оказаться заниженными.

Из других способов оценки эмиссии газов известность получили расчетные методы, основанные на использовании феноменологического уравнения ламинарного и турбулентного диффузионного массопереноса:

$$Q = -D_T \frac{dC}{dz}, \quad (5.24)$$

где D_T – эффективный коэффициент диффузии газа в почве (ламинарный режим) или коэффициент турбулентной диффузии в атмосфере. Выше приведены примеры определения потоков парниковых газов – CO_2 и CH_4 по данным об их профиле распределения и эффективных коэффициентах диффузии в почве. Определение турбулентного газообмена будет рассмотрено далее, но предварительно охарактеризуем ламинарные потоки в неизотермическом режиме.

При анализе внутрисуточной динамики эмиссии газообразных веществ можно учесть влияние температурных градиентов ($\Delta T/\Delta z$) на эту величину. Известно, что в соответствии с моделью Фурье температурная волна в однородной почве описывается уравнением:

$$T(z, t) = T_{cp} + A_0 \exp\left(-\frac{z}{\alpha}\right) \sin\left(\omega t - \frac{z}{\alpha}\right) \quad \alpha = \sqrt{\frac{2\lambda}{C_{vs} \omega}} \quad (5.25)$$

где T_{cp} , A_0 – средняя температура на поверхности почвы и ее амплитуда, C_{vs} – объемная теплоемкость почвы, λ – коэффициент теплопроводности в почве, $\omega=2\pi/24$ – круговая частота [Воронин, 86]. После взятия производной dT/dz в точке $z=0$ можно записать выражение для полного термодиффузионного потока газа на поверхности почвы:

$$Q = D \frac{dC}{dz} \Big|_{z=0} + \frac{Dk}{T} \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0} = Q_D - \frac{DkA_0}{T\alpha} (\sin \omega t + \cos \omega t) =$$

$$Q_D - \frac{DkA_0 \sqrt{2}}{T\alpha} \left(\sin \omega t + \frac{\pi}{4} \right), \quad (5.26)$$

где Q_D – диффузионный поток, определенный ранее, k – термодиффузионная константа (5.11). Таким образом, общий поток Q на поверхности почвы отличается от изотермической диффузии Q_D на периодический фактор, имеющий в зависимости от времени суток либо положительное, либо отрицательное значение. Теоретически, суммарная за сутки эмиссия по причине периодичности теплового потока будет равна диффузионному потоку. Однако, на практике термические градиенты могут существенно менять эмиссию газов [Richter, 72], что, по-видимому, связано с индуцированием конвективных токов, влиянием температуры на биологическую активность, эвапотранспирацию, а также фазовые равновесия (сорбцию, растворение...)

Если известен профиль концентрации газов над поверхностью почвы ($C(z)$), а также коэффициент турбулентного газообмена D_T , можно определить эмиссию газа так называемым микрометеорологическим градиентным методом: $Q=D_T dC/dz$. Поскольку коэффициент турбулентного газообмена используется в современных моделях при определении проводимости тепла и газообразных веществ на верхней границе почвы, рассмотрим подробнее способы его расчета.

Один из способов основан на использовании данным о радиационном (R) и тепловом балансах деятельной поверхности. Уравнение баланса имеет вид:

$$R=LE+N+F, \quad (5.27)$$

где LE – расход тепла на эвапотранспирацию E , L – скрытая теплота парообразования; N – турбулентный тепловой поток в приземном слое атмосферы, F – тепловой поток в почву), что потребует дополнительных экспериментов. Суть метода сводится к определению величины N из уравнения (5.27) и последующему расчету коэффициента турбулентной диффузии из известного выражения для турбулентного теплового потока:

$$N=-D_T C_V \Delta T / \Delta z, \quad (5.28)$$

Ниже предлагается один из возможных вариантов расчета, основанный на комбинации известных в метеорологии и физике почв зависимостей [Смагин,99]. Экспериментально определяется радиационный баланс (R) и так называемое отношение Боуэна ($\beta=N/LE$). Последнее легко найти, если на расстоянии от поверхности (Δz) измерены разности температур (ΔT) и относительных влажностей воздуха ($\Delta(RH)$). С этой целью удобно использовать программируемые электронные датчики «Термохрон», последней версии, которые способны с высокой точностью определять как температуру, так и относительную влажность окружающей среды (см. главу 7). Поскольку $LE=L \cdot D_T \cdot C_0 \cdot dRH/dz$, а $N=D_T \cdot C_V \cdot dT/dz$, имеем:

$$\beta=N/LE=C_V \cdot \Delta T / (\Delta(RH)L \cdot C_0), \quad (5.29)$$

где C_0 – концентрация насыщенного пара при температуре T . Тогда из (5.27) и (5.29) находим:

$$N=(R-F)/(1+1/\beta) \quad (5.30)$$

или при $F=0$:
$$N=R\beta/(1+\beta) \quad (5.31)$$

Для оценки величины F воспользуемся, как и ранее, уравнением Фурье (5.25), считая почву однородной средой по отношению к

переносу тепла. Очевидно, что F , как поток на границе будет равен:

$$F = \lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0}, \text{ или с учетом (5.26):}$$

$$F = -A_0 \sqrt{\lambda C_{vs} \omega} \cdot \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (5.32)$$

Отметим, что при неизменных величинах A_0 , суммарный поток F за сутки будет равен нулю в силу периодичности функции $F(t)$. Поэтому при определении среднесуточных потоков H допустимо использовать упрощенное уравнение (5.31). Экспериментальный подход для оценки F – измерение динамики температур (ΔT) в верхнем слое почвы мощностью (Δz) за данный период (Δt) и расчет теплотрат на нагрев почвы или выделения тепла при ее остывании как $F = \Delta T \cdot C_{vs} \Delta z / \Delta t$. Если почва не однородна по теплоемкости ($C_{vs}(z) \neq \text{const}$), необходимо суммировать теплотраты (потери тепла) по всей исследуемой толще из различных слоев (Δz).

Приведем конкретные расчеты. Текущий радиационный баланс дерново-подзолистой среднесуглинистой пахотной почвы (УОПЭЦ «Чашниково») в полдень составил 410 Вт/м^2 . Относительная влажность воздуха на расстоянии 100 см от поверхности почвы при температуре воздуха 28°C (RH)=65%. Температура и (RH) поверхности почвы равны $18,3^\circ\text{C}$ и 99%. Определены коэффициент теплопроводности $\lambda=1,3 \text{ Дж/м}\cdot\text{с}\cdot\text{К}$, объемная теплоемкость почвы $C_{vs}=1,1\cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3\cdot\text{К}$ и среднесуточная амплитуда температур на ее поверхности $A_0=10\text{К}$. Табличные величины: $C_v=1200 \text{ Дж/м}^3\cdot\text{К}$, $C_0=20\cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, $L=2,45\cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$. Определить: тепловой поток (H) и коэффициент турбулентного газообмена с атмосферой (D_T). Находим отношение Боуэна: $\beta=1200(28-18,3)/(20\cdot 10^{-3}\cdot 2,45\cdot 10^6)\cdot (0,99-0,65)=0,7$ и величину теплового потока в почву:

$$F = -10\sqrt{1,3 \cdot 1,1 \cdot 10^6 (2\pi / 24 / 3600) \cdot \sin(2\pi \cdot 12 / 24 + \pi / 4)} = 72 \text{ Дж/м}^2/\text{с}$$

По уравнению (5.30) определяем $H=(410-72)/(1+1/0,7)=139 \text{ Дж/м}^2/\text{с}$. Тогда оценка D_T из уравнения теплового потока (5.28) дает величину: $D_T=H/C_v/(\Delta T/\Delta z)=139/1200/(9,7/1)=1,2\cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$.

Разнообразные методики расчета по данным радиационного и теплового балансов деятельной поверхности предложены в работах

крупного отечественного климатолога М.И.Будыко. Например, одна из наиболее часто употребляемых формул выглядит как:

$$D_T = z(R-F)\ln(z_2/z_1)/\{C_v(\Delta T)+C_0L(\Delta RH)\} \quad (5.32)$$

где $z_{1,2}$ – расстояния от деятельной поверхности, на которых определяются относительная влажность и температура воздуха (RH), T. В отличие от предыдущего подхода, формула (5.32) учитывает зависимость коэффициента турбулентной диффузии от высоты (z) и неоднородность приземного слоя атмосферы. В результате геометрические параметры (отметки высот z, $z_{1,2}$) имеют определяющее значение при расчете показателя D_T . Так, принимая значение $z_1=0,1\text{м}$, $z_2=1\text{м}$, и производя расчет для середины «рабочего» слоя $z = (z_2-z_1)/2=0,45\text{м}$ с данными из предыдущего примера, получаем из формулы (5.32) сходную оценку $D_T=1,2\cdot 10^{-2}\text{ м}^2/\text{с}$. Однако, если принять $z_2=0,05\text{м}$ величина D_T получится уже в 1,4 раза выше ($1,7\cdot 10^{-2}\text{ м}^2/\text{с}$), а при $z_2=0,01\text{м}$ расхождение будет еще больше ($D_T = 2,7\cdot 10^{-2}\text{ м}^2/\text{с}$). То есть неопределенная в первом примере характеристика z_2 при измерении относительной влажности и температуры «на поверхности» почвы является на самом деле весьма значимым параметром при расчете показателя D_T как распределенной (зависящей от пространственных координат) величины.

При всей простоте балансовых расчетов, эти способы требуют достаточно много экспериментальной информации, включающей наряду с обычными метеоданными (R, T, (RH)), блок почвенных характеристик для определения теплового потока F(см. выше). Альтернативу балансовым методам составляют расчеты D_T по данным о скорости ветра (U) на определенной высоте от поверхности почвы (z) с использованием теории Монина-Обухова для пограничного слоя атмосферы. Наиболее простое редуцированное выражение для расчета имеет вид*:

$$D_T \approx \chi^2 \cdot z \cdot U / \ln(z_1/z_0), \quad (5.33)$$

где χ – константа фон-Кармана (ее значение находится в диапазоне 0,36-0,43 и обычно в расчетах используется значение $\chi = 0,38$), z_1 – высота от поверхности на которой измеряется скорость ветра, z_0 – параметр шероховатости подстилающей поверхности (табл.21). Например, при скорости ветра $U = 1,7\text{м/с}$, измеренной на

* ф-лы (5.32), (5.33) и табл. 21 – личное сообщение М.В. Глаголева

Табл. 21 Значение параметра шероховатости для различных типов подстилающей поверхности

Тип поверхности:	$z_0, \text{М}$
водная гладь, лед	$10^{-4} - 10^{-6}$
снег, песок	$10^{-3} - 10^{-4}$
скошенная трава	$6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$
обнаженная почва, низкая (до 20см) трава	0,01–0,03
травы высотой 0,25–1м	0,04–0,10
высокие посевы, кустарники, парковая зона	0,25–0,5
лесные массивы, низкая застройка	0,5–5
центр города с высокими и низкими зданиями	1,0–6,0

высоте $z_1 = 1 \text{ м}$ при минимальном для почвы с травостоем параметре $z_0 = 0,01 \text{ м}$, оценка величины D_T по формуле (5.33) для отметки $z = 0,45 \text{ м}$ из предыдущего примера дает значение $D_T = 0,38^2 \cdot 1,7 / \ln(1/0,01) = 0,024 \text{ м}^2/\text{с}$. Более сложный подход требует дополнительной экспериментальной информации о температуре воздуха и компьютерных расчетов. Приведем соответствующие примеры, следуя работе [Campbell, 85] с нашей модификацией некоторых формул [Смагин, 99].

Согласно [Campbell, 85], D_T определяется скоростью ветра и уровнем турбулентности над поверхностью почвы (растительным покровом). Последний зависит от шероховатости поверхности, расстояния до нее и распределения температур в граничном слое, влияющих на стабильность атмосферы. Если воздух у поверхности теплее, чем в более высоких слоях, атмосфера становится неустойчивой и перемешивание при данной скорости ветра будет больше, чем в нейтральной (стабильной) атмосфере. Интегральный безразмерный параметр стабилизации (отношение термической и механической турбулентности) имеет вид:

$$\xi = -\chi \cdot z \cdot g \cdot H / (C_v T \cdot U^{*3}), \quad (5.34)$$

где g – ускорение силы тяжести, z – высота над поверхностью, на которой измеряется абсолютная температура (T) и фрикционная скорость ветра U^* , C_v – объемная теплоемкость воздуха ($1200 \text{ Дж}/\text{м}^3\text{К}$ при 20°C), H – поток тепла в граничном слое, При известном ξ и средней скорости ветра над поверхностью почвы (U), величина D_T определяется как:

$$D_T = z \cdot \chi \cdot U^* / (\ln[(z-d+z_h)/z_h] + \varphi_h), \quad (5.35)$$

$$U^* = \chi \cdot U / (\ln[(z-d+z_m)/z_m] + \varphi_m) \quad (5.36)$$

Смещение от нулевой поверхности (d), параметры шероховатости z_h и z_m зависят от плотности и формы поверхностей шероховатых элементов. Для обычных растительных культур справедливы следующие корреляции [Campbell, 85]: $d=0,77 \cdot h$, $z_m=0,13 \cdot h$, $z_h=0,2 \cdot z_m$, h – высота культуры. Парциальные факторы стабилизации атмосферы φ_h , φ_m , являются функциями ξ : для стабильных условий ($t_{\text{почвы}} < t_{\text{воздуха}}$, $H < 0$, $\xi > 0$):

$$\varphi_m = \varphi_h = 9,7 \cdot \xi, \quad (5.37)$$

для нестабильной атмосферы ($t_{\text{почвы}} < t_{\text{воздуха}}$, $H > 0$, $\xi < 0$):

$$\varphi_h = -2 \cdot \ln[0,5(1 + \sqrt{1 - 16\xi})], \quad \varphi_m = 0,6 \cdot \varphi_h \quad (5.38)$$

Так как величина теплового потока H определяется разностью температур ($\Delta T/\Delta z$) и D_T (см. уравнение (5.28), для оценки D_T по системе нелинейных уравнений (5.34–5.38) удобно использовать метод итераций. При известных величинах $\Delta T/\Delta z$, T и U , можно задать исходный параметр ξ , от которого зависят при том или ином состоянии атмосферы факторы стабилизации (5.37) или (5.38), подставить их в формулы для расчета D_T и U^* (5.35) и (5.36), и дополнительно рассчитать величину U^* по данным о D_T , $\Delta T/\Delta z$, T и параметре ξ , используя комбинацию формул (5.28) и (5.34):

$$U^* = \{\chi \cdot z \cdot g \cdot D_T \Delta T / (\Delta z \cdot \xi \cdot T)\}^{1/3} \quad (5.39)$$

После этого остается, применив стандартный для таблиц «Excel» итерационный метод «подбора параметра», минимизировать разницу функций U^* , полученных по формулам (5.36) и (5.39). Для этого в позиции «установить в ячейке» дать ссылку на ячейку в которой записана разность функций U^* , рассчитываемых по формулам 5.36 и (5.39), соответственно, в позиции «значение» записать «0» или близкое к нулю значение точности минимизации, а в строке «изменяя значения ячейки» дать ссылку на ячейку, содержащую исходный параметр ξ , от подбора которого зависит искомое решение системы (5.34–5.38).

Например, используя, как и ранее величины $z = \Delta z = 1$, $T_1 = 18,3^\circ\text{C}$, $T_2 = 28^\circ\text{C}$ ($T = 28 + 273 = 301\text{K}$, $\Delta T = 28 - 18,3 = 9,7\text{K}$), скорость ветра $U = 1,7\text{м/с}$, высоту растительной культуры $h = 0,5\text{м}$ получаем подбираемый параметр $\xi = 0,285$, что дает соответствующие значения $U^* = 0,175\text{м/с}$ и оценку $D_T = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$. Величина теплового потока (H) при этом будет равной $-148 \text{ Дж/м}^2/\text{с}$, что близко к таковому в исходном примере с расчетом по тепловому и

радиационному балансу. Знак $-$ символизирует турбулентное диффузное движение тепла из атмосферы к поверхности почвы, то есть устойчивую стратификацию, поскольку $t_{\text{почвы}} < t_{\text{воздуха}}$. Для неустойчивого варианта ($t_{\text{почвы}} > t_{\text{воздуха}}$) расчетная схема несколько изменяется и в нее вместо одинаковых значений парциальных факторов стабилизации $\varphi_m = \varphi_h = 9,7 \cdot \xi$ вводятся различные величины, согласно зависимостям (5.38). Так в заключительном примере поверхность почвы будет теплее воздуха: $T_1 = 14,3^\circ\text{C}$, $T_2 = 10^\circ\text{C}$. Тогда при скорости ветра $U = 0,5 \text{ м/с}$ и высоте растительной культуры $h = 0,5 \text{ м}$, подбираемый параметр ξ будет равен $-0,539$, соответствующие значения $U^* = 0,128 \text{ м/с}$, что даст оценку $D_T = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$ при положительном тепловом потоке $H = 103 \text{ Дж/м}^2/\text{с}$. Заметим, что во всех примерах получаемые величины D_T существенно (фактически на 2–3 порядка) превышают обычные коэффициенты молекулярной диффузии газов и паров в атмосфере (табл.18). Это означает, что турбулентный газообмен почвы с атмосферой протекает значительно более интенсивно, чем предполагается по простым диффузионным моделям.

Возвращаясь к исходной задаче оценке эмиссионных потоков газообразных веществ на поверхности почвы, напомним, что расчет потоков легко осуществить, если известен коэффициент турбулентного газообмена и градиент концентрации газа в атмосфере: $Q = D_T dC/dz$. Так из предшествующего примера со стабильной стратификацией имеем $D_T = 0,013 \text{ м}^2/\text{с}$. Синхронно анализом D_T , с помощью проточного ИФК-газоанализатора был измерен градиент концентрации CO_2 в поверхностном слое атмосферы, составивший $6,3 \text{ ppm/m}$. Таким образом, микрометеорологический градиентный метод дает оценку эмиссии CO_2 в $Q = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 6,3 \cdot 18 \cdot 10^{-4} = 0,146 \text{ мг/м}^2/\text{с} = 525 \text{ мг/м}^2/\text{час}$, ($17,8 \cdot 10^{-4}$) –пересчет ppm в г/м^3 по уравнению (3.4) при $T = 301 \text{ К}$. Аналогичная величина, полученная методом закрытых камер $q = 413 \pm 62 \text{ мг/м}^2/\text{час}$ оказалась несколько ниже, что вероятно, связано с экранирующим эффектом камеры относительно действия ветра и факторов турбулентности.

Как видно из приведенных выше расчетов, микрометеорологические градиентные методы оценки эмиссии газов довольно трудоемки и требуют достаточно много экспериментальной информации. Альтернативу составляет простой и элегантный метод, основанный на синхронном анализе (эдди-

ковариограммах) флуктуаций скорости ветра (U') и концентраций газа (C') на небольшом (1–2 м) расстоянии от поверхности почвы [Sitaula et al, 95]. Величина эмиссии определяется как $Q=U'C'$, где штрих означает отклонения соответствующих величин от их средних значений. Однако, для этого метода необходимо дорогостоящее оборудование — высокочастотный анемометр и чувствительный газоанализатор проточного типа, что ограничивает в настоящее время его использование.

Существует множество эмпирических моделей эмиссии газов, пригодных для индивидуальных объектов исследования. Так в работе [Arnet et al, 98] рассмотрено следующее уравнение эмиссии CO_2 лесными почвами на вырубках (Новая Зеландия) в зависимости от их объемной влажности (W) и температуры (T): $Q=Q_{max}[W-W_{min}/(W_{max}-W_{min})]\exp(k(T-T_{max}))$. Предполагается, что по достижении максимальных значений влажности и температуры поток CO_2 будет наибольшим (Q_{max}). По мере уменьшения T и W , Q снижается вплоть до нуля при критической влажности $W=W_{min}$. Сравнение расчетных (модельных) потоков CO_2 с экспериментальными показало устойчивую во времени сходимость данных, что подтверждает возможность использования модели при анализе эмиссии CO_2 в зависимости от метеоусловий.

Сходные эмпирические модели предложены для оценки эмиссии метана переувлажненными почвами. В качестве переменных, контролирующих этот процесс используются показатели температуры почвы, уровня болотных (грунтовых) вод, первичной продуктивности растений и т.д. Общий недостаток таких моделей заключается в их «узости» – невозможности экстраполяции на другие объекты и условия, при которых регрессионные параметры моделей будут меняться.

Все рассмотренные выше методы определения и формализации эмиссии газообразных веществ пригодны и в случае анализа *испарения* (эмиссии водяного пара и летучих органических веществ, загрязняющих почву). Однако здесь существуют свои оригинальные подходы, на которых хотелось бы остановиться отдельно. Чаще всего в таких исследованиях используется связь между интенсивностью испарения (E) из почвы и испаряемостью (E_0) – потенциальной величиной испарения со свободной поверхности жидкости, контролируемой метеоусловиями:

$$E=\alpha E_0 \quad \alpha \leq 1, \quad [\text{Лыков,50}]$$

$$E = E_0(RH_s - RH_a) / (1 - RH_a) \text{ [Campbell, 85]}, \quad (5.40)$$

RH_s , RH_a – относительные влажности почвенного и атмосферного воздуха.

Следует заметить, что простая пропорциональная зависимость между E и E_0 имеет место лишь на начальной стадии испарения, когда в поверхностном слое почвы находится достаточно много жидкости. В дальнейшем процесс испарения приводит к иссушению верхней части почвы и становится зависимым в большей степени не от метеофакторов, а от интенсивности подтока жидкости из нижележащих слоев к поверхности испарения. Соответственно, количественное описание этих стадий усложняется и требует использования моделей совместного переноса жидкости и пара в пористой среде (уравнения). Однако, в первом приближении можно ограничиться зависимостями (5.40), определив величину испаряемости E_0 . С этой целью допустимо использовать эмпирические модели, например, формулу Иванова:

$$E_{0(мм)} = 0,0018(25 + t_a)^2(100 - RH_a), \quad (5.41)$$

где t_a , RH – температура и относительная влажность воздуха, или подходы, основанные на тепловом и радиационном балансе испаряющей поверхности:

$$LE = R - H, \quad (5.42)$$

откуда с учетом (3.33):

$$E = R/L(\beta + 1) \quad (5.43)$$

Так из данных примера по балансовому расчету турбулентной диффузии ($R = 410 \text{ Дж/м}^2\text{с}$, $\beta = 0,7$) получаем $E = 410/2,45 \cdot 10^6(0,7 + 1) = 98,4 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^2\text{с} = 0,35 \text{ кг/м}^2\text{час} = 0,35 \text{ мм/час}$.

Можно использовать уравнения естественной и вынужденной конвекции (5.4 и 5.5), справедливые не только для испарения воды, но и для других жидкостей. (подход А.В.Лыкова [50]). В этом случае в модель вводится эффективный параметр δ – характерный размер поверхности испарения (резервуара с водой, пятна загрязняющей почву жидкости...) Ряд авторов предлагает рассчитывать E по уравнению турбулентной диффузии с предварительной оценкой коэффициента D_T по известным метеоданным и факторам стабильности атмосферы (см. раньше) [Бурков и др., 96, Campbell, 85].

Не менее важно определить *транспирационный поток* пара (T), который как правило, в несколько раз превышает физическое испарение с поверхности почвы. Существует ряд достаточно

сложных моделей транспирации, в которых помимо метеофакторов учитываются геометрические, физиологические показатели растений (термодинамический потенциал влаги в отдельных органах растения, проводимость устьиц, индекс листовой поверхности, распределение корней), а также массоперенос влаги в почве. В простейшем варианте при известной величине испарения (Е) можно воспользоваться зависимостями [Campbell,85]:

$$\frac{T}{E+T} = 1 - \exp(-0,82S_L); \frac{E}{E+T} = \exp(-0,82S_L), \quad (5.44)$$

где S_L – индекс листовой поверхности культуры (растительного покрова).

Исследования связи удельной транспирации (T/T_0) с потенциалом (Ψ) почвенной влаги [Судницин,95] показывают, что в достаточно большом диапазоне Ψ величина транспирации остается постоянной и близка к своему максимальному значению (T_0). Последнее ориентировочно принимается равным испаряемости со свободной поверхности ($T_0=E_0$) при сомкнутом растительном покрове или $T=E_0СП$ (СП – степень проективного покрытия) при спорадической растительности. Исушение почвы приводит к снижению потенциала Ψ до критического значения $\Psi_{кр}$, после которого отмечается заметное падение T/T_0 вплоть до нулевых значений (гибель растения). Спад T/T_0 в зависимости от Ψ хорошо описывается линейной регрессией, параметры которой, а также величины $\Psi_{кр}$ установлены для большинства известных растительных культур и почв [Судницин,95]. Таким образом, указанный эколого-гидрофизический подход позволяет производить оценку транспирации почвенной влаги растениями в увязке с водным режимом почв.

Процессы эмиссии, испарения, эвапотранспирации определяют потоки на *верхней границе* почвы, обеспечивающие газообмен с атмосферой. В качестве *нижнего* граничного условия чаще всего ставится условие непроницаемости (нулевого потока): $dC/dz=0$, $z=L$, или вообще рассматривается полубесконечная почвенная колонка с предельными условиями типа $C=const$ (или 0); $dC/dz=0$ при $z \rightarrow \infty$. Условия нулевого потока на уровне грунтовых вод (нижняя граница) оправданы чрезвычайно малой газопроницаемостью обводненных горизонтов или отсутствием перепада концентраций газа в нижних слоях почвы. Однако, в отдельных ситуациях следует учитывать потенциальное

взаимодействие газообразных веществ с грунтовой влагой (растворение, биохимические реакции...), а также конвективное латеральное движение самой влаги, растворенных в ней газов или веществ, способных трансформироваться в газообразные. В наиболее сложной форме граничные условия при этом будут

$$\text{выглядеть как: } -D \frac{dC}{dz} \pm qC = u \left(\frac{C_0}{a_{\text{эф}}} - C \right), \quad (5.45)$$

где $z=L$ ($z \rightarrow \infty$), u – скорость течения грунтовых вод, C_0 – концентрация растворенного в них газа, $a_{\text{эф}}$ – эффективная растворимость газа, D, q – эффективные показатели диффузии и скорости конвективного движения газа по профилю почвы.

При неподвижных грунтовых водах правая часть уравнения (5.45) может быть заменена на компоненту кинетики газообмена посредством растворения-дегазации: $k\delta(C_0/a_{\text{эф}} - C)$, k – кинетическая константа растворения, δ – мощность слоя активного газообмена. Аналогичные сложные условия (5.45) иногда задаются и на верхней границе, если известна граничная проводимость (коэффициент турбулентного газообмена с атмосферой D_T) [Бурков и др, 96]. В этом случае правая часть уравнения (5.45) принимает вид $D_T \cdot \delta^{-1} (C_0 - C_p)$, где C_0 – концентрация газообразного вещества в атмосфере, C_p – равновесная концентрация на поверхности почвы с учетом фазовых взаимодействий (растворения, сорбции), δ – характерный линейный размер объекта исследования (однородного по горизонтам участка почвы, поверхности испарения, пятна ЛОВ...).

Таким образом, мы проанализировали по отдельности основные составляющие динамики газообразных веществ, (а именно, – диффузионные и конвективные потоки (q), ответственные за транспорт (распределение) в почве, биогенные и абиогенные функции локальных трансформаций (U) и условия на верхней и нижней границах, описывающие газообмен почвы с окружающей средой). На завершающей стадии исследования требуется объединить эти показатели в виде кинетической модели (уравнение неразрывности (1.1)), что позволяет в полной мере охарактеризовать особенности пространственно-временной динамики компонента газовой фазы, осуществить ее прогноз, изучить реакцию на внешнее воздействие, а также выявить оптимальные пути управления этим процессом.

Глава VI

Моделирование и экспериментальные исследования пространственно-временной динамики газовой фазы почв.

§1 Общие положения.

В данном разделе рассматриваются общие свойства моделей типа (1.1) и способы их решения. Подстановка уравнений диффузионного (молекулярного) и конвективного переноса в уравнение неразрывности (1.1), совместно с определенными начальными и граничными (краевыми) условиями, а также функциями «источник-сток» (U), позволяет получить одномерную математическую модель динамики в общем нестационарном виде:

$$\Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial C}{\partial z} \right] + \frac{\partial(qC)}{\partial z} \pm U, \quad (6.1)$$

где Γ – параметр эффективного пространства (пористость) или так называемый ретардационный фактор, учитывающий межфазные взаимодействия веществ в пористых трехфазных физических системах. Если конвективный поток (q) постоянен (стационарен), и эффективный коэффициент диффузии постоянен и не зависит от пространственной координаты ($D(z)=\text{const}$):

$$\Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + q \frac{\partial C}{\partial z} \pm U, \quad (6.2)$$

Модель (6.2) известна под названием «уравнение конвективной диффузии» и используется в почвоведении при анализе движения растворенных веществ с током почвенной влаги. Если конвективный поток $q=0$, форма (6.2) превращается в неоднородное уравнение теплопроводности (диффузии):

$$\Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm U \quad (6.3)$$

Наконец, при $U=0$, приходим к однородному дифференциальному уравнению диффузии – второму закону Фика:

$$\Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (6.4)$$

Отметим, что, если функция «источник-сток» описывается кинетическим уравнением первого порядка ($U=kC$, $k=\text{const}$),

уравнение (6.3) может быть сведено к (6.4) с помощью подстановки $C=c \cdot \exp(\pm kt)$, где c – новая переменная, используемая вместо C .

Уравнения (6.1–6.4) являются базовыми моделями математической физики и их анализу посвящена обширная литература. Приведем наиболее важные результаты подобных исследований. Модели и соответствующие начальные и граничные условия можно представлять в безразмерном виде с помощью параметров масштабирования [Вабищевич,1993]. Например, в качестве масштаба обезразмеривания переменной (z) можно взять мощность почвенной толщи (h). Тогда $z=hx$, где x – безразмерная пространственная переменная. Аналогично, $t=t_0 \cdot \tau$, где τ – безразмерная переменная времени, а t_0 – его характерный масштаб, который мы определим несколько позже. Для концентрации (C) масштабным параметром может служить, например, содержание газа в атмосфере (C_0) или в нижней части профиля, задаваемая равновесием с грунтовыми водами. В случае паров при постоянных термодинамических условиях целесообразно использовать концентрацию в насыщенном состоянии (C_0). Итак, $C=C_0 \cdot c$, где $c(x,\tau)$ – безразмерная переменная концентрации, зависящая от масштабированных пространственно-временных координат x , τ . Подставляя безразмерные показатели в модели (6.2–6.4) и выбирая характерный масштаб времени $t_0=\Gamma \cdot h^2/D$ получаем соответственно:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + m \frac{\partial c}{\partial x} \pm u, \quad (6.5)$$

$$\text{где } m = \frac{qh}{D}; \quad u = \pm \frac{Uh^2}{DC_0},$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + u, \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6.7)$$

причем $0 < x < 1$; $\tau > 0$. В качестве начальных условий можно выбрать $C(z,0)=0$ или $C(z,0)=C_0$, или в безразмерном виде:

$$c(x,0)=0, \quad c(x,0)=1 \quad (6.8)$$

Типичными краевыми условиями первого рода (Дирихле) для газовой фазы почв, как уже упоминалось в предыдущей главе,

являются условия постоянства концентраций ($C_{z=0}=C_0$; $C_{z=h}=C_p$) или в соответствующих масштабированных величинах:

$$c=1 \text{ при } x=0; c=C_p/C_0 \text{ при } x=1 \quad (6.9)$$

Более сложные граничные условия второго рода (Неймана) задаются в виде потоков Q_1 и Q_2 на верхней и нижней границах почвы. После обезразмеривания, соответственно имеем:

$$\frac{dc}{dx} = \pm \frac{Q_1 h}{DC_0} = \pm q_1, x = 0 \quad (6.10)$$

$$\frac{dc}{dx} = \pm \frac{Q_2 h}{DC_0} = \pm q_2, x = 1$$

Если потоки Q_1 и Q_2 нестационарны, но известна их зависимость от концентрации газа (пара), например, в случае турбулентного газообмена с атмосферой: $Q_1 = \alpha(C_0 - C)$, $\alpha = D_t \delta^{-1}$ – интенсивность турбулентного газообмена, или взаимодействия с грунтовыми водами $q_2 = \beta(C_p - C)$, $\beta = q$ или $k\delta$ – интенсивность потока грунтовых вод или растворения газа, уравнения (6.10) будут иметь вид:

$$\frac{dc}{dx} = b(c - 1), x = 0, \text{ где } b = \frac{\alpha h}{D} \quad (6.11)$$

$$\frac{dc}{dx} = n \left(\frac{C_p}{C_0} - c \right), x = 1, \text{ где } n = \frac{\beta h}{D}$$

Процедура обезразмеривания не только сокращает количество показателей моделируемой системы, но и приводит к удобным для вычисления масштабированным переменным состояниям. При этом в качестве безразмерных параметров используются так называемые **критерии подобия** ($m, u, q_{1,2}, b, n, \dots$), позволяющие получить унифицированное точное решение соответствующих начально-краевых задач (6.5–6.11) или, если это затруднительно – произвести упрощение задач посредством выделения малых (больших) параметров с целью построения приближенных решений [Вабищевич, 93]. Благодаря обезразмериванию, модели и соответствующие результаты их исследования становятся универсальными. С помощью обратной процедуры всегда можно перейти к конкретному решению задач на базе исходных уравнений (6.2–6.4). В целом, теория подобия и скейлинг (масштабирование) продуктивно используются при решении задач массопереноса в физике почв [Глобус, 87].

Табл.22 Примеры решений стационарных моделей массопереноса [Смагин,99]

Модель, граничные условия	Аналитическое решение
<p>1.</p> $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + m \frac{\partial c}{\partial x} + nc = 0,$ <p>$c=1$ при $x=0$ $c=0$ при $x=1$</p>	$c(x) = \frac{\exp(s_2 + s_1 x) - \exp(s_1 + s_2 x)}{\exp s_2 - \exp s_1},$ $s_{1,2} = \left(-m \pm \sqrt{m^2 - 4n} \right) / 2$
<p>2.</p> $D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} - kC = 0$ <p>$C=C_0$ при $z=0$ $dC/dz=0$ при $z=L$</p>	$C(z) = C_0 \left(\frac{s_2 \exp(s_2 L + s_1 z) - s_1 \exp(s_1 L + s_2 z)}{s_2 \exp s_2 L - s_1 \exp s_1 L} \right)$ $s_{1,2} = \left(q \pm \sqrt{q^2 + 4kD} \right) / 2D$
<p>3.</p> $D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = -U \exp(-bz),$ <p>те же</p>	$C(z) = C_0 + \frac{U}{Db^2} -$ $- \frac{U}{Db^2} (\exp(-bz) + bz \exp(-bL))$
<p>4.</p> $D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} - kC =$ $= -U \exp(-bz)$ <p>$C=C_0$ при $z=0$ $dC/dz=0$ при $z=L$</p>	$C(z) =$ $\left(\frac{[(C_0 + A)s_2 \exp(s_2 L) + bA \exp(-bL)] \exp(s_1 z)}{s_2 \exp s_2 L - s_1 \exp s_1 L} \right) -$ $\left(\frac{[(C_0 + A)s_1 \exp(s_1 L) + bA \exp(-bL)] \exp(s_2 z)}{s_2 \exp s_2 L - s_1 \exp s_1 L} \right) -$ $- A \exp(-bz), \quad s_{1,2} = \left(q \pm \sqrt{q^2 + 4kD} \right) / 2D$ $A = \frac{U}{b^2 D + bq - k}$

Очевидно, даже несложная комбинация моделей (6.5–6.7) и условий (6.8–6.11) может приводить к самым разнообразным решениям. Рассмотрим наиболее типичные ситуации. Пусть левая часть уравнений (6.5–6.7) равна нулю ($\partial c/d\tau=0$). В этом случае модель описывает **стационарный режим** функционирования

физической системы, или так называемые *установившиеся процессы*. Функция концентрации (c) будет зависеть только от пространственной координаты (x), причем эта зависимость представляет собой стационарное распределение (профиль концентраций) $c(x)$. При формулировке стационарных задач отпадает необходимость в начальных условиях, и указываются только граничные.

В таблице 22 приводятся некоторые аналитические решения стационарных моделей (6.2–6.7). В простейшем (линейном) случае ($U=kC$ или для безразмерного варианта – $u=nC$, $k,n=const$) общая модель (6.2) представляет собой однородное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами. Оно имеет следующее общее решение [Корн Г., Корн Т., 1984]:

$$C(z)=C_1\exp(s_1z)+C_2\exp(s_2z), \quad (6.12)$$

$$s_{1,2} = \left(-q \pm \sqrt{q^2 - 4kD} \right) / 2D, \quad (q^2 - 4k) \neq 0, \quad \text{или:}$$

$$C(z)=(C_1+C_2z)\exp(-qz/2), \quad (q^2-4k)=0$$

При $(q^2-4m)<0$ корни $s_{1,2}$ будут комплексными, поэтому решение (6.12) удобнее записать в виде:

$$C(z)=\exp(-qz/2)(C_1\cos(\omega z)+C_2\sin(\omega z)), \quad (6.13)$$

$$\omega = \left(\sqrt{4kD - q^2} \right) / 2D$$

Постоянные интегрирования ($C_{1,2}$) определяются из граничных условий подстановкой в них функции $C(z)$. В качестве контрольной задачи рекомендуется получить решения табл.22 из общего уравнения (6.12), используя приведенные в таблице граничные условия.

Иногда в функции «источник-сток» присутствуют экспоненциальные члены вида $U\exp(bx)$ (табл.22, примеры(3,4), отражающие монотонное уменьшение ($b<0$) или увеличение ($b>0$) интенсивности (U) потребления (выделения) газа с глубиной (z). Вариант ($b<0$), например, достаточно хорошо описывает распределение по профилю концентраций органических веществ (субстратов), микробной биомассы или плотности корней, с которыми связано биогенное поглощение и выделение газообразных компонентов почвенной физической системы (см. рис.17). В таких случаях стационарная модель (6.2) является неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка с постоянными коэффициентами, решение которого строится в виде

суммы общего решения (6.12) и частного ($C=U\exp(bz)/(b^2+qb+k)$). Можно получить стационарное решение (6.2) и для более сложных функций ($U=z^{n-1}\exp(bx)$, $U=z^{n-1}\exp(az)\cos(bx)$, $n = 1,2,\dots$, $a, b - \text{const}$) [Бугров, Никольский, 1981].

Если коэффициенты переноса (D, q) не являются постоянными, а зависят от вертикальной координаты, для получения аналитических решений стационарных моделей используют метод интегрирования рядами. При этом многие решения выражаются в виде специальных табулированных функций, например, функций Бесселя [Корн Г, Корн Т, 84]. Однако, чаще применяют численное интегрирование дифференциальных уравнений массопереноса, что позволяет избежать трудоемких и громоздких операций по поиску аналитических решений, которые во многих реальных ситуациях невозможно получить вообще.

Стационарное распределение задает в пространстве своеобразный ориентир, к которому в большинстве случаев стремятся функции концентрации $C(z,t)$ по прошествии некоторого промежутка времени (периода реакции), если сохраняются условия стационарности. Переход от начального распределения $C(z,0)$ к стационарному, а также другие динамические режимы, возникающие при изменении внешних условий, параметров переноса и скоростей поглощения (выделения) газов и паров, описываются уравнениями в частных производных (6.1–6.7), которые наряду с пространственной координатой содержат переменную времени (t). Таким образом, помимо **стационарных** ($\partial C/\partial t=0$), выделяются **переходные процессы распространения** возмущений (неоднородностей) в моделируемой физической среде. Получить аналитические решения нестационарных моделей существенно сложнее. Для этого часто используют операционное исчисление, например, преобразование Лапласа, позволяющее перейти от уравнений в частных производных к обычным дифференциальным уравнениям, и ряд других приемов [Корн Г., Корн Т., 84]. Аналитическое решение начально-краевых задач (6.1–6.11) удобно представлять в виде специальных функций. Примером может являться функция Грина ($G(z, \xi, t)$) [Свешников и др., 93]. В простейшем случае для диффузионной модели (6.4) функция Грина или фундаментальное решение одномерного уравнения диффузии представляет собой концентрацию в точке z в момент времени t ,

если в начальный момент $t=0$ в точке $z=\xi$ выделилось единичное количество вещества и находится как:

$$G(z, \xi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt / \Gamma}} \exp\left(-\frac{(z - \xi)^2}{4Dt}\right) \quad (6.14)$$

Анализируя (6.14), нетрудно убедиться, что график функции $G(z, t)$ при фиксированном ξ есть распределение Гаусса, симметричное относительно оси $z=\xi$, где происходит локальная вспышка концентрации вещества. Для сравнения на рисунке 27 (см. главу V) приведены экспериментальные данные по динамике распределения CO_2 в двухметровой вертикальной колонке с грубозернистым флювиогляциальным песком, в центре которой ($z=0$) первоначально был создан импульс концентрации газа. Очевидно, реальное распределение CO_2 отличается от Гауссового (диффузионного) и характеризуется ассиметрией с некоторым превышением концентраций в нижней части колонки над верхней ($z>0$). Причиной тому, как уже отмечалось, служит естественная конвекция в поле силы тяжести. В случае ($z<0$) диффузионный поток по градиенту концентрации направлен вниз и совпадает с конвективным, а при ($z>0$) является противоположным, поэтому в верхнюю часть колонки поступает меньшее количество газа. Эти явления должны учитываться конвективно-диффузионной моделью (6.2) с соответствующей функцией Грина, содержащей параметр переноса (q).

Еще одна особенность функции Грина (6.14) идеальной диффузионной модели состоит в том, что концентрация в точке бесконечной прямой сколь угодно далеко расположенной от мгновенного источника ($z=\xi$) в начальные моменты времени уже отлична от нуля. Это явление противоречит реальному распространению газа с конечной скоростью и носит название парадокса бесконечности [Свешников и др., 93]. Указанный парадокс есть следствие линейного приближения феноменологической теории массопереноса, используемого при выводе диффузионной модели (6.4). Нетрудно показать, что комбинация диффузии с постоянными или линейными (kC) функциями «источник-сток» не позволят избежать феномена бесконечности скорости переноса, тогда как при более сложных нелинейных функциях (U) можно получить автомодельные решения типа концентрационных волн распространяющихся в

Табл.23 Примеры решений стационарных моделей массопереноса [Смагин,99]

Модель, начальные и граничные условия:	Аналитическое или приближенное решение:
$1. \Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2},$ $t=0, C=C_0, b < z < a$ $C=0, z < b, z > a$	$C(z, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z - b}{2\sqrt{Dt/\Gamma}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - a}{2\sqrt{Dt/\Gamma}} \right) \right]$
$2. \Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2},$ $t=0, C=\varphi(z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ C_0 & z > 0 \end{cases}$	$C(z, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt/\Gamma}} \right) \right]$
$3. \text{Та же,}$ $t=0, C=0, z > 0$ $C=C_0, z=0$	$C(z, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt/\Gamma}} \right) \right]$
$4. \text{ безразмерный вариант}$ $\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ $t=0, c=c_0(1-x^2), \quad -1 < x < 1,$ $t \geq 0, C=0, x = \pm 1$	$c(x, t) \approx c_0(1-x^2)\exp(-5Dt/2)$
$5. \Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC,$ $t=0, 0 \leq z < b, C=C_0,$ $b \leq z < a, C=0,$ $t \geq 0, z \rightarrow \infty, C=0$	$C(z, t) = C_0 \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z - b}{2\sqrt{Dt/\Gamma}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - a}{2\sqrt{Dt/\Gamma}} \right) \right] \cdot \exp(-kt/\Gamma)$

физической среде с конечной скоростью $u \approx 2 \sqrt{F'(0)D}$, где $F'(0)=dU/dC$, $C=0$ [Свирижев, 87, Смагин, 99]. В этом случае вещество движется фронтом с резкой границей, за пределами которой концентрация равна нулю, а внутри – соответствует емкости среды, определяемой локальной кинетикой трансформации вещества.

Общее решение традиционной диффузионной модели (6.4) для случая бесконечной прямой ($-\infty < z < +\infty$), на которой «действует» бесчисленное множество непрерывно распределенных источников ($G(\xi)$) находится посредством интегрирования (6.14) с учетом начальных условий в виде распределения $C(z,0)=\varphi(z)$:

$$C(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(z, \xi, t) \varphi(\xi) d\xi \quad (6.15)$$

Такая форма решения (6.14) носит название интеграла Пуассона. Для пространства конечных размеров ($0 < z < L$) интеграл (6.15) становится определенным, а функция Грина (G) строится с учетом граничных условий. Для более сложных неоднородных моделей (6.2, 6.3) решение находится методом суперпозиции в виде суммы общего решения однородного уравнения (6.4) и какого-либо частного решения (6.2) [Свешников и др., 93].(табл.23). Часто в задачах (6.1–6.4) используются приближенные решения, построенные специальными методами, или полученные благодаря аппроксимации сложных функций (типа 6.15) элементарными. В настоящей работе при получении численных решений моделей пространственно-временной динамики газообразных веществ используется компьютерная среда «Matlab-6», включающая программы для решения систем параболических дифференциальных уравнений в частных производных с одной пространственной координатой (x) и широким набором пограничных условий. Среда обладает мощными вычислительными возможностями, доступна и проста в применении, имеет средства обмена информацией с таблицами «Excel» и рекомендуется широкому кругу пользователей, занимающихся проблемами энерго- массопереноса в распределенных пористых средах. Общий вид решаемой системы в среде «Matlab-6» выглядит следующим образом [Говорухин, Цибулин, 2001]:

$$c \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} (x^m f) + s, \text{ где } u(x,t) \text{ – искомое решение в виде}$$

вектор-функции, c – диагональная матрица (для одного интегрируемого уравнения в частных производных $c=1$), s – функция источников-стоков, m – параметр, определяющий систему пространственных координат: 0 отвечает декартовым координатам, 1 – цилиндрическим, 2 – сферическим, f – вектор-функция,

определяющая потоки в исследуемой системе. Начальные условия определяются в виде вектора $u(x,t_0)=u_0(x)$, описывающего форму распределения исследуемой субстанции в нулевой момент времени. Краевые условия задаются в обобщенном виде на левой (верхней) (l) и правой (нижней) (r) границах пространственного отрезка как сумма концентраций ($p(x,t,u)$) и потоков ($q(x,t,u)f(x,t,u,\partial u/\partial x)$) субстанции приравниваемых к нулю: $p(x,t,u) + q(x,t,u)f(x,t,u,\partial u/\partial x) = 0$. Для численного решения задается пространственно-временная сетка в виде соответствующих массивов с набором узлов по мере возрастания значений координат x и t . Ниже приведен пример рабочего листа программы для конкретной задачи численного решения уравнения: $\partial u/\partial t = D\partial^2 u/\partial x^2 - kC$, $D=4\cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $k = 1,9\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, (модель 5 из табл.23), описывающего динамику профильного распределения газа при нулевой начальной концентрации ($u(x,t_0)=u_0(x)=0$) и краевых условиях эмиссионного потока (Q) на верхней границе ($\partial u/\partial x=Q/D=-0,011 \text{ г/м}^4$). После знака % мелким шрифтом приводятся комментарии для данных позиций программы:

```
function pde_demo % рабочее название программы
m = 0; % выбраны декартовы координаты
x = linspace(0,2,20); % пространственная сетка с 20 узлами на отрезке 0-2 метра
t = linspace(0,2000,10); % временная сетка с шагом 10 секунд на отрезке 0-2000 секунд.
sol = pdepe(m,@pdex1pde,@pdex1ic,@pdex1bc,x,t); % обращение к
встроенной программе «pdepe» для численного решения дифференциальных уравнений в
среде «Matlab-6»
u = sol(:,:,1); % искомое решение в виде функции x,t.
figure % графическое изображение решения
plot(x,u(end,:))
title('Динамика газового профиля ') % название графика
xlabel('Глубина x') % название оси абсцисс
ylabel('u(x,t)') % название оси абсцисс
function [c,f,s] = pdex1pde(x,t,u,DuDx) % функция потоков
c = 1; % система состоит из одного уравнения
f = 0.00004*DuDx; % задан диффузионный поток со значением коэффициента
диффузии 0,00004 м²/с
s=-0.0019*u; % функция источник-сток, описывающая поглощение газа с кинетической
константой k =0,0019 1/с.
function u0 = pdex1ic(x) % функция начальных условий
u0 = x-x; % начальная нулевая концентрация по всему профилю
```

`function [pl,ql,pr,qr] = pdex1bc(xl,ul,xr,ur,t) % функция граничных условий`
`pl = 0.011; % значение градиента эмиссионного потока на левой границе (поверхности`
`почвы) = -0,011 г/м4.`

`ql = 1; % индекс ql надо положить равным 1 , чтобы выполнилось условие равенства`
`потока на поверхности величине pl , взятой с обратным знаком`

`pr = ur; % на нижней границе индекс pr положен равным постоянной концентрации и она`
`будет нулевой (ur=0). Если концентрация не нулевая, а равна const , надо написать: pr=ur-`
`constant`

`qr = 0; % индекс index qr положен равным 0, чтобы не было потоков на нижней границе.`

Для активизации подобной программы достаточно лишь обратиться к ней в среде «Matlab-б», написав в рабочем листе против курсора ее имя «pde_demo», и нажав клавишу ввода «Enter» на компьютере. Решение в виде графиков динамики распределения газа появится незамедлительно на экране. В более сложных задачах с системой из нескольких уравнений или нелинейными функциями переноса и локальных трансформаций (источника-стока) время интегрирования может увеличиться до нескольких минут. Получив необходимые теоретические сведения, обратимся к конкретным примерам моделирования пространственно-временной динамики газообразных веществ в почве, которым будет посвящен следующий раздел главы.

§2 Кинетические модели динамики макро и микрокомпонентов газовой фазы почв.

В предыдущих главах были рассмотрены закономерности поглощения и выделения газов в элементарных объемах почвы, а также механизмы их транспорта (массопереноса), посредством которого осуществляется газообмен между отдельными объемами почвы. Попытаемся объединить эти процессы, используя закон сохранения веществ и энергии в виде базовой кинетической модели биокосных систем и их компонентов, рассмотренной в первой главе и предыдущем параграфе (1.1, 6.2). Начнем с формулировки модели общего вида для динамики газообразного компонента почвы, который может находиться в газовой, жидкой, и твердой фазах, перемещаться посредством диффузии и конвекции, переходить из одной фазы в другую за счет физико-химических процессов межфазного обмена, а также генерироваться или поглощаться внутри почвы благодаря действию биогенных источников-стоков. Соответствующая модель будет иметь вид:

(6.16)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} + D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + q_g \frac{\partial C_g}{\partial z} + q_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + U \exp(-bz) - k_g C_g - k_1 C_1,$$

где C , $C_{g,\ell,s}$ – общее содержание компонента в почве и его концентрации в газовой, жидкой, твердой фазах, $D_{g,\ell,s}$ – эффективные коэффициенты молекулярной диффузии в различных фазах, $v_{g,1}$ – скорости конвективного массопереноса компонента в составе газовой и жидкой фаз, $U \exp(-bz)$ – биогенный источник выделения газа, мощность которого экспоненциально затухает с глубиной, $-k_g C_g$, $-k_1 C_1$ – биогенное или абиотическое поглощение газа из жидкой и твердой фазы с кинетикой реакции первого порядка. Поскольку измерение концентрации компонента проводится преимущественно в газовой фазе, перепишем (6.16) с учетом линейных межфазных равновесий (3.20, 3.27): $C_\ell = a_{эф} C_g$, $C_s = K_r C_g$ и массового баланса компонента в почве: $C = \Pi_a C_g + \rho_b W C_\ell / \rho_\ell + \rho_b C_s / \rho_s$, где Π_a , W , ρ_ℓ , ρ_b , ρ_s – пористость аэрации, влажность, плотности воды, почвы и ее твердой фазы. В результате получим:

$$\Gamma \frac{\partial C_g}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} + q \frac{\partial C_g}{\partial z} + U \exp(-bz) - k C_g,$$

где $\Gamma = \Pi_a + \rho_b W a_{эф} / \rho_\ell + \rho_b K_r / \rho_s$ – ретардационный фактор, учитывающий вклад межфазных взаимодействий, $D = (D_g + D_\ell a_{эф} + D_s K_r)$ – суммарный феноменологический показатель переноса, отражающий вклад эффективной диффузии в порах аэрации, в почвенной влаге и по поверхности ЭПЧ с учетом растворимости и сорбируемости газа), $q = (q_g + q_\ell a_{эф})$ – аналогичный интегральный показатель конвективного переноса газа в составе почвенного воздуха и влаги как вязких сплошных сред, $k = (k_g + k_\ell a_{эф})$ – суммарная кинетическая константа поглощения газа. Как видно, модель по структуре представляет собою уравнение конвективной диффузии с комбинированной функцией источника-стока. В стационарном виде ($\partial C / \partial t = 0$) модель при обычных граничных условиях имеет аналитические решения, по которым можно провести анализ наиболее вероятных форм профильного распределения газообразных веществ в почвах, а также сравнить gross-продукцию (поглощение) газов всем объемом почвы с потоками на поверхности (дыханием, эмиссией). Приведем

конкретные примеры, адаптируя модель (6.17) под специфику того или иного газообразного вещества.

Так для *диоксида углерода* редуцированный вариант модели (6.17), в котором учитывается лишь диффузионный массоперенос и наличие экспоненциально затухающего с глубиной источника газа внутри почвы имеет вид:

$$\Gamma \frac{\partial C_g}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} + U \exp(-bz) \quad (6.18)$$

Используя метод разделения переменных, несложно получить аналитическое решение стационарного варианта модели ($\partial C/\partial t = 0$) при типичных для почвенных газов граничных условиях постоянства концентрации в атмосфере, ($C=C_0$ при $z=0$) и нулевой диффузии на глубине ($dC/dz = 0$ при $z \rightarrow \infty$):

$$C(z) = C_0 + \frac{U}{Db^2} (1 - \exp(-bz)) \quad (6.19)$$

Это решение будет определять форму стационарного газового профиля, к которому во времени будут стремиться любые исходные распределения газа. Как видно из рис.30 особенностью стационарной формы является постепенное нарастание CO_2 с глубиной до максимального уровня, который в дальнейшем остается фактически неизменным. Подобное «колоколообразное» распределение, действительно, довольно часто встречается в почвах, преимущественно автоморфных, с глубоким залеганием УГВ. В качестве примера приведем результаты полевых наблюдений за распределением CO_2 в дерново-подзолистых автоморфных почвах Подмосковья (рис. 30). Исследованные газовые профили хорошо аппроксимируются уравнением (6.19) с высокими коэффициентами корреляции (0,95–0,99) и небольшой ошибкой аппроксимации (0,04–0,25), существенно меньшей естественного варьирования измеряемой величины C (рис.30). По параметрам стационарной аппроксимации легко рассчитать отношение U/D , и соответственно, зная величину эффективного коэффициента диффузии D , оценить общее продуцирование CO_2 почвенной толщей $U_\infty=U/b$. Например, для дерново- подзолистой суглинистой пахотной почвы УОПЭЦ «Чашниково» величина $U/(Db^2) = 5,55г/м^3$ при $b=8,3м^{-1}$, или $U/D = 382г/м^5$. Тогда при типичной величине

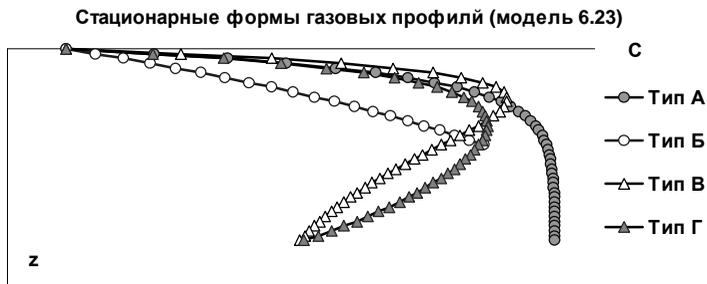
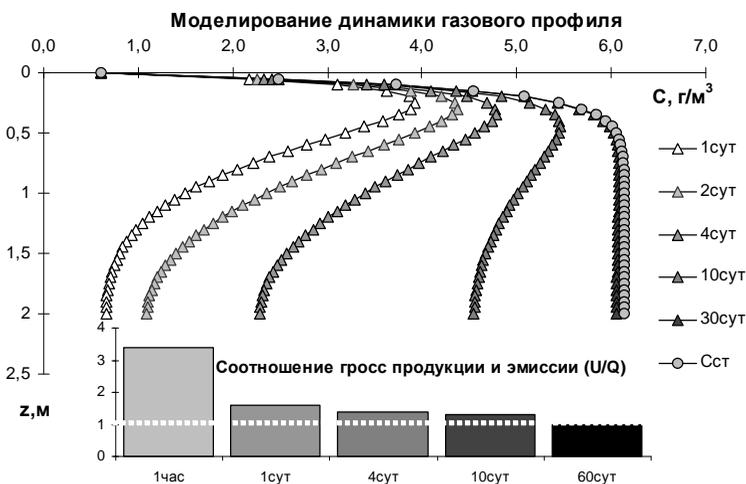


Рис.30. Моделирование профильного распределения макрокомпонентов газовой фазы почв

$D=100\text{см}^2/\text{час}=0,01\text{м}^2/\text{час}$ (рис.28) имеем $A=382\cdot 0,01=3,82\text{г}/\text{м}^3\text{час}$ или $2,9\text{мг}/\text{кг}\cdot\text{час}$ при плотности почвы $1,3\text{ г}/\text{см}^3$, что вполне соизмеримо с лабораторными оценками этой величины методом инкубирования с термодесорбцией ($0,5\text{--}1\text{мгС}/\text{кг}\cdot\text{час}=2\text{--}4\text{мгСО}_2/\text{кг}\cdot\text{час}$ / $\text{кг}\cdot\text{час}$) (см. табл.15, рис. 18). Величина гросс продукции CO_2 в профиле почвы $U_\infty=U/b=460\text{мг}/\text{м}^2\text{час}$, что в свою очередь вполне соответствует обычно наблюдаемому эмиссионному потоку в исследуемой почве.

В средней части иллюстрации (рис.30) приведены результаты численного моделирования (среда «Matlab») динамики газового профиля (полная модель 6.18). Как видно стационарное состояние в полнопрофильных почвах ($z=2\text{м}$) при типичных величинах эффективного коэффициента диффузии и внутрпочвенного биогенного источника CO_2 достигается не менее чем за 20–30 дней. По мере достижения стационарного состояния могут возникать газовые профили более сложной формы с экстремумом в верхней части почвы (рис.30). Физический смысл такой структуры очевиден – максимум биогенной активности приходится на верхний слой и диффузия еще не успевает перенести выделяющийся газ в нижележащие слои по градиенту концентрации. Напомним, что профиль с экстремумом – достаточно часто встречающаяся форма распределения углеродсодержащих газов особенно для гидроморфных почв с низкой диффузивностью (Рис.3). Однако, по нашим наблюдениям такое распределение может сохраняться в течение всего вегетационного сезона и воспроизводиться на следующий год, что указывает на стационарный характер подобной структуры. Простейшая модель (6.18–6.19) не способна давать стационарные структуры с экстремумом. Можно ли получить их на основе более сложной исходной модели (6.17) и какие физические процессы будут ответственны за формирование таких структур?

Общее аналитическое решение стационарного варианта модели (6.17) для CO_2 имеет вид [Смагин,99]:

$$C_{(z)} = C_1\exp(s_1z) + C_2\exp(s_2z) - A\exp(-bz), \quad (6.20)$$

где $s_{1,2} = \frac{q \pm \sqrt{q^2 + 4bD}}{2D}$, $A = \frac{U}{(Db^2 + qb - k)}$, $C_{1,2}$ – постоянные

интегрирования, определяемые по граничным условиям.

Так для наиболее простого варианта граничных условий постоянства концентрации в атмосфере, ($C=C_0$ при $z=0$) и нулевой диффузии на фиксированной глубине L ($dC/dz = 0$ при $z=L$) решение выглядит как [Смагин,99](табл.22): (6.21)

$$C_{(z)} = \frac{\{(C_0 + A)s_2 \exp(s_2L) + bA \exp(-bL)\} \exp(s_1z) -}{s_2 \exp(s_2L) - s_1 \exp(s_1L)} - \frac{\{(C_0 + A)s_1 \exp(s_1L) + bA \exp(-bL)\} \exp(s_2z) -}{s_2 \exp(s_2L) - s_1 \exp(s_1L)} - A \exp(-bz)$$

Уравнение (6.21) помимо уже полученной выше типичной формы распределения газа с выходом на плато, способно описывать и стационарные формы с экстремумом (рис.31). Поскольку такая форма занимает меньший объем по сравнению с «колоколообразным» распределением и для нее требуется меньше газа, стационарное состояние с экстремумом достигается здесь гораздо быстрее. Как показывают численные расчеты в среде «Matlab» по модели (6.17), (рис.31), стационарное состояние для формы с экстремумом может сформироваться в течение суток при аналогичных параметрах газогенерации и массопереноса [Смагин, 99]. Это подтверждает возможность применения более простых стационарных моделей для анализа динамики газовой фазы почв. Заметим, что вывод о стационарности газового профиля получен также в экспериментальной работе, исследовавшей поглощение изотопов углерода CO_2 внутри почвы и на ее поверхности [Amundson et al., 98].

Стационарная форма с экстремумом возникает при $k>0$, то есть если в системе наряду с генерированием и массопереносом газа имеется его поглощение, пропорционально концентрации. Для диоксида углерода подобное поглощение, по-видимому, может возникать при абиогенных межфазных взаимодействиях (модели 3.23, 3.28) на фазе активной газогенерации, однако, впоследствии это поглощение может смениться выделением из жидкой и твердой фаз в силу обратимости процессов растворения и адсорбции. В принципе учитывая очень большую поглотительную способность

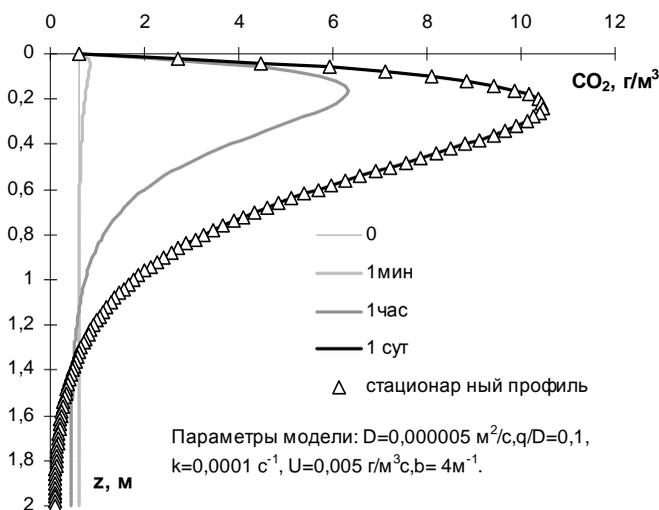


Рис. 31 Численное моделирование динамики газового профиля CO_2 (модели 6.17, 6.21)

органогенных гидроморфных почв по отношению к CO_2 и фактически неограниченное, согласно закону Генри, растворение этого газа, можно предположить, что при непрерывной газогенерации и поступлении CO_2 из вышележащих слоев будет происходить непрерывное его поглощение и сформируется стационарный профиль с экстремумом. К тому же есть сведения о необратимой сорбции и гетеротрофной ассимиляции CO_2 [Хегай, Ананьева, 75, Ананьева, Никитин 78, Хегай и др., 80] которые также подтверждают возможность физического объяснения подобной формы распределения газа в почвах сочетанием газогенерации, диффузии и поглощения (связывания) CO_2 .

Возможно и другое объяснение, если рассматривать более сложные граничные условия. Так, для варианта взаимодействия газа на нижней границе с грунтовыми водами, перемещающимися со скоростью u , получаем граничное условие в виде комбинации потоков [Смагин, 99]:

$$-D \frac{dC}{dz} + qC = u \left(\frac{C_k}{a_{\text{эф}}} - C \right), \quad (6.22)$$

где C_k и $a_{эф}$ – концентрация газа в грунтовых водах и эффективная растворимость. Совмещая (6.22) с обычным условием на верхней границе ($z=0, C=C_0$) находим константы интегрирования для решения (6.20):

$$C_2 = C_0 + A - C_1 \quad (6.23)$$

$$C_1 = \frac{(C_0 + A) \exp(s_2 L)(Ds_2 - q - u) + A \exp(-bL)(Db + q + u) + u C_k / a_{эф}}{\exp(a_2 L)(Ds_2 - q - u) - \exp(s_1 L)(Ds_1 - q - u)}$$

Этот вариант аналитического решения был исследован в численных экспериментах с типичными параметрами массопереноса и генерации (поглощения) газов в почвах (рис.30, нижняя часть). Оказалось, что форма с экстремумом может быть получена и при отсутствии внутрпочвенного поглощения газа ($k=0$). Физический смысл заключается в поддержании на верхней и нижней границе небольших концентраций газа, благодаря достаточно интенсивному газообмену с атмосферой и грунтовыми водам в сочетании с генерированием, диффузией и естественной конвекцией газа. Причем в случае восходящей конвекции формы получают с экстремумом в верхней части профиля, а после экстремума распределение становится вогнутым по отношению к оси глубин z . При нисходящей конвекции (гравитационном стекании) форма с экстремумом остается выпуклой.

Резюмируя результаты аналитического исследования, можно выделить несколько характерных типов стационарных газовых профилей и физических причин их поддержания в почвах (рис.30): *Тип А* – «колоколообразная» форма с нарастанием содержания газа с глубиной, свойственна преимущественно автоморфным почвам как результат сочетания процессов газогенерации и диффузии (диффузии+конвекции) при условии нулевого градиента концентрации на нижней границе. *Тип В* – форма в виде фактически прямой линии, уходящей вглубь почвы. Встречается в осушенных органогенных почвах и является следствием сочетания диффузии (диффузии+конвекции) с высокой интенсивностью источника газа распределенного с небольшой крутизной ($b < 1$). То есть на протяжении всей осушенной толщи идет бурная газогенерация. *Тип В* – форма с экстремумом в верхней части и «прижатым» к оси z , вогнутым распределением в глубине почвы. Встречается чаще всего в гидроморфных почвах и объясняется ограничением профиля снизу грунтовыми водами (L),

поддерживающими низкую концентрацию газа в глубине, в сочетании с восходящей естественной конвекцией. Альтернативное объяснение – интенсивное поглощение газа в профиле с кинетикой первого порядка ($k > 0$). Тип Γ – форма с выпуклым экстремумом, распространяющимся на значительную часть почвенной толщи. Свойственна гидроморфным почвам и объясняется сочетанием вышеупомянутого ограничения газового профиля невысоким УГВ с нисходящей конвекцией (диффузией) газа. Таким образом, достаточно простая кинетическая модель (6.17) в стационарном виде позволяет воспроизвести наиболее распространенные в природе формы профильного распределения углеродсодержащих макрогазов (рис.3,26, 30) и дать им физическую интерпретацию.

Сходные результаты получаются и для профильного распределения другого макрокомпонента газовой фазы почв – **кислорода**. При этом в моделях (6.17, 6.18) биогенный источник заменяется на поглощение газа ($-U_{\text{exp}}(-bz)$ или $(-kC)$). Типичные формы газовых профилей характеризуются убыванием концентрации O_2 с глубиной или реже – наличием экстремума в виде минимума содержания в средней части почвы (рис.3,26). Характер форм объясняется тем, что источником O_2 и областью его максимального содержания является атмосфера, откуда он постепенного проникает в почву, преимущественно диффузно, и расходуется там по мере продвижения вглубь профиля. Вогнутый минимум в средней части почв может существовать стационарно лишь при условии источника повышенной концентрации O_2 в глубине, каковым являются азрированные грунтовые воды. С агрофизической точки зрения интересным представляется моделирование азрации почвы в зависимости от порозности азрации (плотности, влажности) и размера агрегатных отделностей. Подобные модели достаточно давно разработаны в отечественном и зарубежном почвоведении [Моделирование, 81, Campbell,85]. В качестве примера приведем вариант двумерной стационарной модели диффузионного газообмена агрегированной почвы, следуя работе [Моделирование, 81].

В модели рассматривается биогенное потребление O_2 и выделение CO_2 , предположительно связанные друг с другом через дыхательный коэффициент γ : $U_{O_2} = \gamma \cdot U_{CO_2}$. При этом величина U_{O_2} пропорциональна скорости роста организмов, потребляющих

кислород в почве, согласно кинетике Михаэлиса-Ментен. В главе IV показано, что при малых концентрациях субстрата (существенно меньше константы Михаэлиса) его потребление становится пропорциональным содержанию (4.13), то есть в условиях лимита кислорода скорость его потребления будет линейно зависеть от концентрации: $U_{O_2} = -kC_1$. При этом принимаются во внимание два процесса, ответственные за газообмен в агрегированной почве – диффузия кислорода в почвенном профиле по межагрегатным порам (D_g) и внутри влажного почвенного агрегата (D_l) размером R . В связи с чем возникает необходимость постановки задачи двумерного массопереноса по вертикальной (z) и радиальной (r) координатам. Поскольку скорость потребления кислорода лимитирована его концентрацией, а та в свою очередь – диффузией из атмосферы, уравнения модели будут выглядеть как: (6.24)

$$D_l \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) = -U_{O_2} = kC_1, \quad C_1|_{r=0} = 0, \quad C_1|_{r=R} = C_1^0$$

для агрегата и: (6.25)

$$D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} = -(1 - \Pi_m)U, \quad C_1^0 = aC_g, \quad C_g|_{z=0} = C_g^0, \quad \left. \frac{dC_g}{dz} \right|_{z=L} = 0$$

для профиля почвы.

Здесь C_l и C_g – концентрации O_2 внутри агрегата и в почвенном воздухе, Π_m – межагрегатная пористость, L – мощность почвенной толщи, a – растворимость кислорода, C_g^0 – атмосферная концентрация, C_l^0 – концентрация O_2 на поверхности агрегата, определяемая равновесием с его содержанием в межагрегатных порах. Поскольку агрегат насыщен влагой, кислород в нем содержится в растворенном виде (C_l).

Решение (6.24) для агрегатного уровня при заданных граничных условиях имеет вид:

$$C(r) = \frac{C_1^0 R \text{Sh}(r\sqrt{k/D_l})}{r \text{Sh}(R\sqrt{k/D_l})}, \quad (6.26)$$

откуда можно определить среднюю по агрегату скорость поглощения O_2 :

$$U = -3kC_1^0 \left(\frac{C_{th}(R\sqrt{k/D_l})}{R\sqrt{k/D_l}} - \frac{1}{(R\sqrt{k/D_l})^2} \right), \quad (6.27)$$

где Sh , Cth – специальные функции – гиперболический синус и котангенс: $Sh(x)=(\exp(x)-\exp(-x))/2$, $Ch(x)=(\exp(x) +\exp(-x))/2$, $Cth(x)= Ch(x)/ Sh(x)$ [Корн Т, Корн Г, 87]. Подставляя выражение для U в (6.25) и интегрируя, получаем общее решение задачи:

$$C_g = C_g^0 \{Cth(z/H) - Sh(z/H)th(L/H)\}, H = \sqrt{D_g C_1^0 / ((1 - \Pi_m) |U|)}. \quad (6.28)$$

Если определены дыхательный коэффициент (γ), эффективный коэффициент диффузии (D_{CO_2}) и концентрация CO_2 в атмосфере ($C_{атм}$), на базе (6.28) несложно найти стационарное распределение этого газа:

$$C_{CO_2} = C_{атм} \left(1 + \frac{C_g^0 D_g \gamma}{C_{атм} D_{CO_2}} \left(1 - \frac{C_g}{C_g^0} \right) \right) \quad (6.29)$$

На рисунке 32 приведены графики стационарных газовых профилей кислорода и CO_2 , иллюстрирующие зависимость этих характеристик от размеров агрегата (R). В целом представленная модель дает возможность описать газовый режим агрегированной почвы посредством относительно несложных зависимостей (6.26–6.29) в которые входят показатели дисперсности почвы (R), активности микробоценоза (k , γ) и диффузионного массопереноса газов (D_g , D_t , D_{CO_2}). Последние связаны с пористостью аэрации и, соответственно, влажностью почвы (2.1, 5.12, 5.13), что позволяет осуществить совместную оценку водного и воздушного режимов почвы при наличии модели влагопереноса. На базе кинетических уравнений Михаэлиса-Ментен можно более детально учесть влияние микробоценоза и содержания органических субстратов на динамику макрокомпонентов газовой фазы, как это сделано, например, в цитированной ранее работе [Cho et al., 98]. Однако, в таких случаях требуется усложнение модели и численный расчет, что не всегда оправдано получаемыми при этом результатами. В целях обычной агрофизической характеристики газового режима почвы вполне допустимо использовать приведенные выше простые модели в стационарной форме (6.19–6.29), связывая их по необходимости с блоком информации о динамике почвенной влаги.

Продолжая характеристику возможных кинетических моделей динамики газообразных веществ в почве, рассмотрим некоторые варианты пригодные для оценки *микрокомпонентов* газовой фазы.

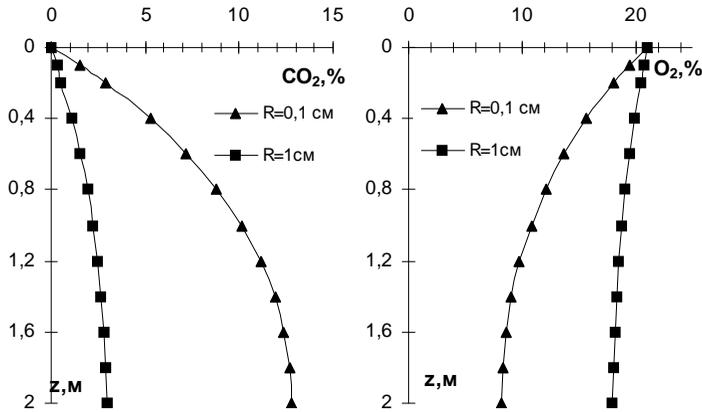


Рис. 32 Влияние размеров почвенных агрегатов на распределение CO_2 и O_2 (модель 6.24–6.29)

Комбинация биогенного поглощения газов пропорционально их концентрации ($-kC$), и диффузионного механизма массопереноса газов приводит исходную базовую модель (6.17) к следующему виду:

$$\Gamma \frac{\partial C_g}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} - kC_g \quad (6.30)$$

Если растворимость этих газов мала, для влажных почв можно считать $\Gamma = \Pi_a$, а D – эффективным коэффициентом диффузии в газовой фазе. Модель (6.30) имеет достаточно простое аналитическое решение. В почвоведении известны также схемы численного решения такого уравнения, позволяющие рассчитывать вертикальные распределения веществ при непостоянных параметрах D и k [Смагин и др., 92, Moldrup et al., 96]. Стационарный профиль концентраций для модели (6.30) при граничных условиях постоянства концентрации в атмосфере и нулевого потока на глубине (L) легко найти из более полной формы (6.21), приравнявая к нулю лишние коэффициенты (q, A, U):

$$C_{(z)} = C_0 \frac{\text{Ch}(\sqrt{k/D}(L-z))}{\text{Ch}(\sqrt{k/D}L)} = C_0 \left(\text{Ch}\sqrt{\frac{k}{D}}z - \text{th}\sqrt{\frac{k}{D}}L \text{Sh}\sqrt{\frac{k}{D}}z \right), \quad (6.31)$$

где Sh , Ch , – упоминаемые ранее специальные функции гиперболический синус и косинус, $th = Sh/Ch$.

Конкретизируем модель для случая поглощения *метана* из атмосферы автоморфными почвами. Учитывая, что при типичных для почв значениях $0,01 < k < 2 \text{ час}^{-1}$ и $10 < D < 200 \text{ см}^2/\text{час}$, $10 < L < 100 \text{ см}$, величина $th\sqrt{k/D}L$ будет близка к 1, получаем приближенное решение в виде [Смагин, 99]:

$$C_{(z)} \approx C_0 \left(Ch\sqrt{\frac{k}{D}}z - Sh\sqrt{\frac{k}{D}}z \right) = C_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{k}{D}}z\right) \quad (6.32)$$

То есть концентрация поглощаемого метана теоретически будет постепенно снижаться от C_0 до бесконечно малых величин на значительном удалении от поверхности. Поскольку интенсивность поглощения CH_4 пропорциональна концентрации, умножая (6.32) на k можно получить выражение для вертикального распределения функции стока $kC_0 \exp(-\sqrt{k/D}z)$, подтверждающее положение об экспоненциальном затухании биогенных источников- стоков с глубиной (глава IV). Дифференцируя (6.31) или (6.32) и умножая на коэффициент эффективной диффузии, определяем при $z=0$ поток, отвечающий за интенсивность поглощения газа поверхностью почвы:

$$Q = C_0 \sqrt{kD} th\sqrt{\frac{k}{D}}L \approx C_0 \sqrt{kD} \quad (6.33)$$

Например, пусть требуется оценить потенциальную интенсивность поглощения метана серой лесной почвой из атмосферы, где его концентрация (C_0) составляет 2 ppm (1,33 г/м³) при размахе варьирования диффузивности $D=100-200 \text{ см}^2/\text{час}$ и кинетических константе $k=0,008-0,08 \text{ час}^{-1}$ (см. главу IV). Подставляя указанные величины в (6.33) получаем $0,012 \leq q \leq 0,053 \text{ мг}/\text{м}^2\text{час}$. Приводимый Семеновым с соавторами [2003] диапазон реально измеренных скоростей поглощения в теплый период года составляет $0,016-0,059 \text{ мг}/\text{м}^2\text{час}$, что весьма близко к нашей теоретической оценке.

Практически все газообразные примеси (CH_4 , NO , N_2O , H_2 , $CO\dots$) способны поглощаться и выделяться одной и той же почвой в зависимости от термодинамических условий (t° , $W\dots$), а также от уровня их концентрации в почве. Причем, как уже упоминалось в главе IV, можно определить некоторый критический уровень (C_k),

выше которого будет наблюдаться поглощение газа, а ниже – его выделение из почвы. Для описания этого явления используются кинетические модели с компенсационной точкой (C_k), входящей в функцию источника-стока (U (табл.17)). Рассмотрим их подробнее на примере динамики NO в экспериментах с почвенными колонками, поверхность которых помещена в ток воздуха с постоянной (C_0) концентрацией газа [Rudolf et al,96]. Через определенное время в колонке устанавливается стационарное состояние, при котором интенсивность поглощения -выделения NO ($U=k(C_k-C)$) уравновешивается диффузией:

$$-D \frac{d^2C}{dz^2} = U = k(C_k - C) \quad (6.34)$$

Очевидно, если концентрация газа (C) превышает компенсационную точку ($C > C_k$), осуществляется его поглощение почвой и, наоборот, при ($C < C_k$) будет происходить выделение. Граничные условия, соответствующие эксперименту, выглядят как $C=C_0$ при $z=0$ и $dC/dz=0$ при $z \rightarrow \infty$. Аналитическое решение (6.34) при заданных граничных условиях имеет вид [Rudolf et al,96, Смагин, 99]:

$$C(z) = (C_0 - C_k) \exp\left(-\sqrt{\frac{k}{D}}z\right) + C_k \quad (6.35)$$

Из формулы $U = k(C_k - C)$ находим выражение для стационарного распределения источников-стоков газа в почве:

$$U(z) = k(C_0 - C_k) \exp\left(-\sqrt{\frac{k}{D}}z\right) \quad (6.36)$$

Как и в случае с метаном, распределение носит характер экспоненциального затухания биогенных процессов с глубиной. Дифференцируя $C(z)$ и умножая на D , получаем при $z=0$ выражение для эмиссии (поглощения) газа поверхностью почвы:

$$Q = (C_k - C_0) \sqrt{kD} \quad (6.37)$$

($C_k > C_0$ – выделение, $C_k < C_0$ – поглощение).

Используя экспериментальные данные [Rudolf et al, 96] по измерению поглощения-выделения NO образцом гумусового горизонта бурой лесной почвы в зависимости от концентрации газа на поверхности, оценим графическим способом величины C_k и k (рис.33-А). Адекватность описания функции источника-стока уравнением с компенсационной точкой подтверждается высоким

коэффициентом регрессии соответствующей зависимости ($r^2=0,96$). Численное значение компенсационной точки (C_k) находится по пересечению прямой ($U = k(C_k - C)$) с осью абсцисс (C) и составляет $0,48 \text{ мг/м}^3$ или 385 ppb ($0,4 \text{ ppm}$). На следующих рисунках приведены экспериментальные данные стационарных профильных распределений NO в почвенной колонке в зависимости от C_0 , а также их аппроксимация экспоненциальной регрессией (рис 33-Б,В). По значениям параметров корреляции и известной константе k легко найти величины эффективных коэффициентов диффузии (D), а также рассчитать, используя (6.56) профильное распределение источников-стоков газа ($U(z)$) (рис. 33-Г). Из последнего видно, что поглощение (выделение) газа осуществляется верхней 15-20 см толщей почвы, а в нижележащих горизонтах величина U приближается к нулю. По-видимому, аналогичная ситуация возникает и в природных условиях, что следует учитывать при изучении газовой функции почв по отношению к атмосфере. Результаты расчета потоков на верхней границе по данным о профильном распределении газа (уравнение (6.37)) полностью соответствовали измеренным величинам (рис. 33-Д), что подтверждает адекватность количественного описания исследуемых явлений. Как уже отмечалось выше, подобные кинетические модели могут использоваться при анализе других микрогазов, по отношению к которым почва выступает в качестве источника и стока.

Итак, в почвах происходит множество процессов, ответственных за генерирование, поглощение, аккумуляцию, транспорт и распределение газообразных веществ. Все вместе они определяют газовую функцию почвы по отношению к атмосфере. Но традиционно эта функция оценивается лишь по эмиссии (поглощению) газов на поверхности почвы. Возникает вопрос – насколько объективна подобная оценка без учета внутрпочвенных процессов? Для ответа на него рассмотрим для начала теоретические соотношения между потоками на поверхности почвы (Q) и величиной гросс-продукции (поглощения) (U_∞), рассчитываемой как интеграл от функции распределения источников(стоков) по глубине (z): $U_\infty = \int U_z dz$.

Для простых стационарных моделей (6.19, 6.32, 6.35), сочетающих диффузию и биогенное поглощение (выделение) газа, теоретически это соотношение будет равным единице, то есть в

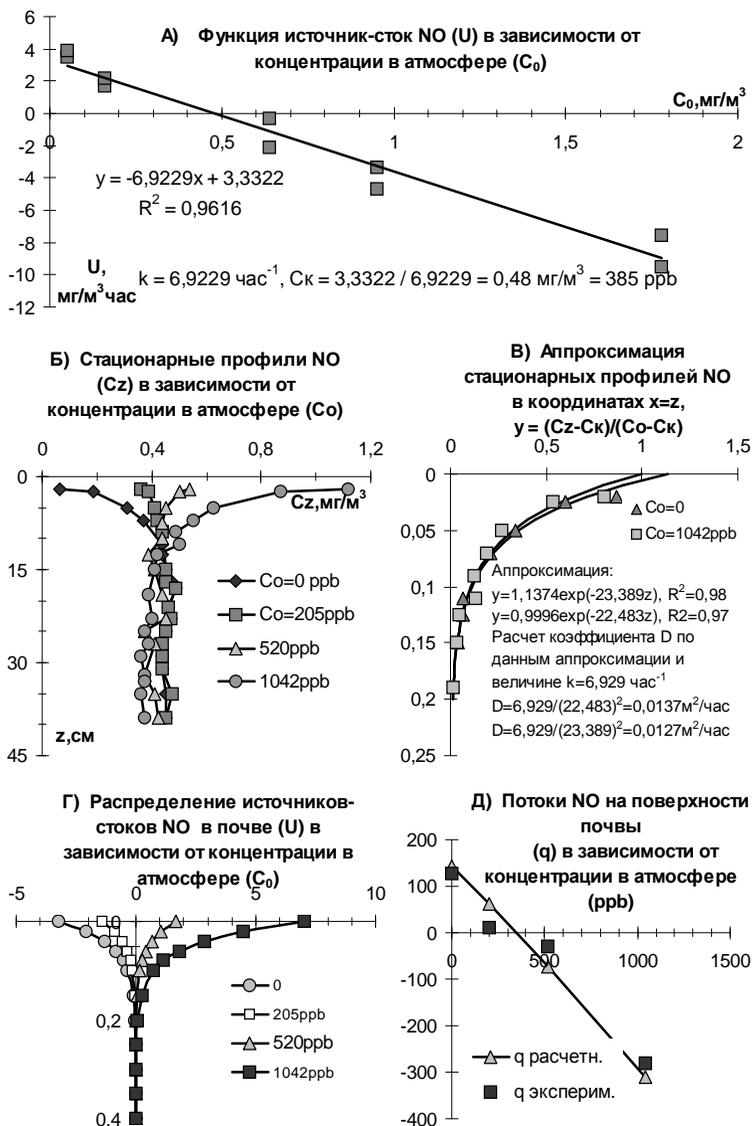


Рис.33 Исследование и моделирование динамики NO (эксперименты с почвенными колонками [Rudolf et al, 96])

стационарном состоянии весь генерируемый почвой газ будет выходить в атмосферу с поверхности, или в случае поглощения – суммарный расход газа внутри почвы будет равен потоку из атмосферы. В этом нетрудно убедиться, если получить аналитические выражения для Q и U_{∞} , пользуясь стационарным распределением газов. Так для распределения (6.19), эмиссионный поток $Q = -D \frac{dC}{dz} = D \cdot (U_b / D b^2) = U / b$, а гросс-продукция $U_{\infty} = \int_0^{\infty} U \exp(-bz) = -\frac{U}{b} (\exp(\infty) - \exp(0)) = U / b$. То есть

эмиссионный поток тождественен гросс-продукции.

Аналогично для моделей (6.32) и (6.35) получаем $Q = U_{\infty} = C_0 \sqrt{kD}$ и $(C_k - C_0) \sqrt{kD}$, соответственно. Следовательно, для автоморфных почв с аккумулятивным газовым профилем (типы «А» и «Б») теоретически исследование эмиссии (поглощения) с поверхности позволяет адекватно оценить газовую функцию при условии длительного мониторинга этой характеристики. В противном случае при кратковременных (разовых) измерениях есть шанс существенного занижения оценки на фазе формирования газового профиля и завышения на фазе его разрушения под действием диффузии после прекращения внутрипочвенного генерирования в холодное время года. Подтверждением этому положению являются расчетные данные о динамике соотношения гросс продукции и эмиссии при последовательном росте газового профиля (рис.30, средняя часть). Как видно на первых стадиях формирования профиля продукция может в 2–3 раза превышать эмиссию и лишь по мере приближения к стационарному состоянию отношение U_{∞}/Q стремиться к единице.

Для более детальных моделей, в которых учитывается поглощение газа наряду с производством, конвективный нисходящий транспорт и газообмен с двигающимися латерально грунтовыми водами, соотношение U_{∞}/Q больше единицы даже в стационарном состоянии, поскольку не весь производимый газ выделяется поверхностью почвы в атмосферу. Например, анализ модели (6.17) при условии нулевого градиента концентрации на большом удалении от поверхности ($dC/dz=0, z \rightarrow \infty$) дает следующие формулы для стационарного распределения, эмиссии и гросс-производства газа в стационарном состоянии:

$$C=(C_0+A)\exp(az)-A\exp(-bz), \quad (6.38)$$

$$Q=-D(C_0+A)a-ADb, \quad (6.39)$$

$$U_\infty=A/b-k(C_0+A)/a-Ak/b, \quad (6.40)$$

где $A=U/(Db^2+qb-k)$, $a=(q-\sqrt{q^2+4kD})/2D$. При типичных величинах $D\sim 10^{-6}$ м²/с, $k\sim 10^{-5}$ с⁻¹, $0,1\leq q/D\leq 10$, $A\sim 10^{-3}$ г/м³с, $4\leq b\leq 8$ м⁻¹, поливариантный расчет по этим формулам показывает, что отношение U_∞/Q варьирует от 1,3 до 3 и более. То естьgross-продукция даже в стационарном состоянии теоретически может превышать эмиссию в 1,3-3 раза. Подобная ситуация на наш взгляд возможна преимущественно для гидроморфных биокосных систем, где на фоне ограниченного газообмена с атмосферой возникают условия для внутрпочвенной трансформации газов, их нисходящего и латерального транспорта [Смагин, 98,99,2000]. В следующей части главы будут приведены практические примеры того, как в действительности формируется газовая функция различных биокосных систем, включая гидроморфные, и какие эксперименты требуются для ее количественной оценки.

§3 Экспериментальные исследования и моделирование газовой функции почв как динамических биокосных систем.

Стационарные экспериментальные исследования по количественной оценке газовой функции почв как динамических биокосных систем проводились на объектах ф-та почвоведения МГУ, ин-та Лесоведения РАН и ин-та Микробиологии РАН, расположенных в Европейской части Р.Ф. и Западно-Сибирской низменности: I – УОПЭЦ МГУ «Чашниково» (Московская обл., Солнечногорский р-н), II – о. Лохин (Опалиховский лесопарк, Московская обл., Красногорский р-н), III – ст «Плотниково» (Бакчарский р-н Томской обл.), IV – Западновинский ст.(Тверская обл, Западновинский р-н). В программу полевых исследований входило определение эмиссии углеродсодержащих газов с поверхности почвы методом закрытых камер, а также синхронный анализ динамики концентраций газов в почвенной толще на разных глубинах с использованием стационарных пробоотборников. Исследование проводилось с учетом внутренней синузильно-парцеллярной структуры, присущей данному типу биокосных

систем и обуславливающей естественное пространственное варьирование измеряемых показателей. Параллельно с анализом газовой фазы осуществлялось изучение традиционных физических свойств – температуры, влажности, плотности почвы. В лабораторных условиях на образцах ненарушенного сложения определялись зависимости эффективных коэффициентов диффузии газов от порозности аэрации, а также межфазные взаимодействия по оригинальным методикам (см. главу 7). На объекте I эффективные коэффициенты диффузии в некоторых случаях были определены непосредственно в поле с помощью соответствующей методической разработки (см. главу 7). Полученная экспериментальная информация после статистической обработки использовалась для расчета послыонной динамики запасов газообразных веществ в почвенной толще и их gross продуцирования (U). С этой целью была применена базовая кинетическая модель поведения газообразных веществ в почве, описывающая послыоно материальный баланс между интенсивностями генерирования (стока) ($\pm U$), массопереноса (q) и динамики концентраций газов (dC/dt) [Смагин, 98,99]:

$$\Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial z} \pm U, \quad (6.41)$$

где Γ – доля эффективного пространства, проницаемого для газообразных веществ, учитывающая фазовые равновесия в системе : $\Gamma = \Pi_a + a_{\text{эф}} \rho_b W + K_r \rho_b / \rho_s$, $a_{\text{эф}}$ – эффективная растворимость как функция от рН (3.22), W – влажность, ρ_b , ρ_s – плотности почвы и ее твердой фазы, K_r – константа Генри сорбционного равновесия.

В качестве определенного механизма вертикального распределения газообразных веществ была выбрана эффективная диффузия ($q = -D(\Pi_a)dC/dz$). При этом возможный конвективный латеральный сток в растворенном виде учитывался косвенно интегральной функцией U . Например, если убыль газа за определенный период (dC/dt) в каком либо слое почвы была значительной и диффузионный механизм не мог ее обеспечить, расчетная величина $U(z)$ становилась отрицательной, что указывало на потенциальный сток газа за счет не определенных в модели в явном виде процессов. В качестве верхнего граничного условия модели выступали эмиссионные потоки, а условие на

нижней границе задавалось в виде постоянства концентрации за расчетный период.

В простейшем случае конечно-разностный аналог (6.41) имеет вид:

$$\Gamma \frac{\Delta z}{\Delta t} (C_z^{t+\Delta t} - C_z^t) = \frac{D_z^{z+\Delta z}}{\Delta z} \left[\left(\frac{C_{z+\Delta z}^t + C_{z+\Delta z}^{t+\Delta t}}{2} \right) - \left(\frac{C_z^t + C_z^{t+\Delta t}}{2} \right) \right] - \frac{D_z^{z-\Delta z}}{\Delta z} \left[\left(\frac{C_z^t + C_z^{t+\Delta t}}{2} \right) - \left(\frac{C_{z-\Delta z}^t + C_{z-\Delta z}^{t+\Delta t}}{2} \right) \right] + U_z \quad (6.42)$$

де Δt , Δz – временные и пространственные интервалы. Индексы t , z при переменной концентрации газа (C) указывают на положение данной величины в пространственно-временном ряду. Например: C_z^t – концентрация в слое z в момент времени t , $C_{z+\Delta z}^{t+\Delta t}$ – концентрация в нижележащем слое в последующий момент времени, $C_{z-\Delta z}^t$ – концентрация в вышележащем слое в момент t . $U_z = U \Delta z$ – интегральная интенсивность продукции газа для слоя мощностью Δz , $D_z^{z+\Delta z}$, $D_z^{z-\Delta z}$ – минимальные для слоев (z , $z + \Delta z$) и (z , $z - \Delta z$) эффективные коэффициенты диффузии газа, зависящие от порозности аэрации.

Из формулы 6.42 легко получить выражение для расчета интенсивности продукции углеродсодержащих газов соответствующим слоем. Так для верхнего (0-5см) слоя уравнение будет иметь вид:

$$U_5 = \frac{5\Gamma}{\Delta t} (C_5^{t+\Delta t} - C_5^t) + \frac{D_5}{5} \left[\left(\frac{C_5^t + C_5^{t+\Delta t}}{2} \right) - \left(\frac{C_{10}^t + C_{10}^{t+\Delta t}}{2} \right) \right] - \frac{D_5^{10}}{10} \left[\left(\frac{C_{10}^t + C_{10}^{t+\Delta t}}{2} \right) - \left(\frac{C_5^t + C_5^{t+\Delta t}}{2} \right) \right] \quad (6.43)$$

Предложенная схема (уравнения 6.42, 6.43) автоматически учитывает направление диффузионных потоков, формирующихся по среднему градиенту концентраций в соседствующих слоях почвы. Для большого числа слоев удобно представлять данные в виде диагональных матриц с последующим использованием Томасового алгоритма элиминирования, как это было предложено

в работе [Campbell, 85]. Отметим, что, по-видимому, впервые расчет gross продуцирования газов всей почвенной толщей таким способом был предпринят в исследовании [de Jong, Schappert, 72]. Наша модификация состояла во введении в модель эффективного параметра Γ , учитывающего межфазные взаимодействия [Смагин, 98,99].

По экспериментальным данным о динамике профильного распределения газа, влажности (пористости аэрации), и эффективных коэффициентах диффузии был осуществлен послойный расчет значений U , которые после суммирования представлялись в виде интегральной функции производства CO_2 всей почвенной толщей. В некоторых случаях расчет показателя U осуществлялся по распределению газообразных веществ, принятому стационарным ($\partial C/\partial t = 0$), поскольку за короткое время исследования не удавалось выявить направленных изменений концентраций газов, а их варьирование было отнесено к результатам погрешности измерений, или в действительности, в течение длительного сезона газовый профиль оставался стационарным.

Рассмотрим результаты исследования на различных объектах. На рис.34 приведены данные полевых измерений динамики содержания CO_2 на глубинах 5, 10, 20, 30, 50, 100см и эмиссии с поверхности дерново-подзолистых песчаных почв долинных сосновых БГЦ (объект II). Как видно из иллюстрации существуют явные периодические изменения исследуемых показателей в течение года с максимумом эмиссии и концентрации газа в летние месяцы и минимумом – зимою. Концентрация CO_2 закономерно увеличивается с глубиной почвы и наибольшие величины (0,15–0,30%) наблюдаются на отметках 50–100см. Почвы *автоморфны*, и хорошо аэрируются благодаря легкому гранулометрическому составу, поэтому на протяжении всего года содержание CO_2 в газовой фазе не превышает десятых процента. Отчетливо видна разница в содержании и эмиссии газа в зависимости от типа БГЦ – более продуктивные сложные сосняки с мягким смешанным опадом и (модер)мулловым типом гумуса выделяют и концентрируют в 1,3-2 раза больше CO_2 чем простые, что хорошо согласуется с выявленными ранее различиями в интенсивностях поступления и деструкции OB в этих биокосных системах [Смагин и др., 92, 2001]. Экотонные участки по рассматриваемым

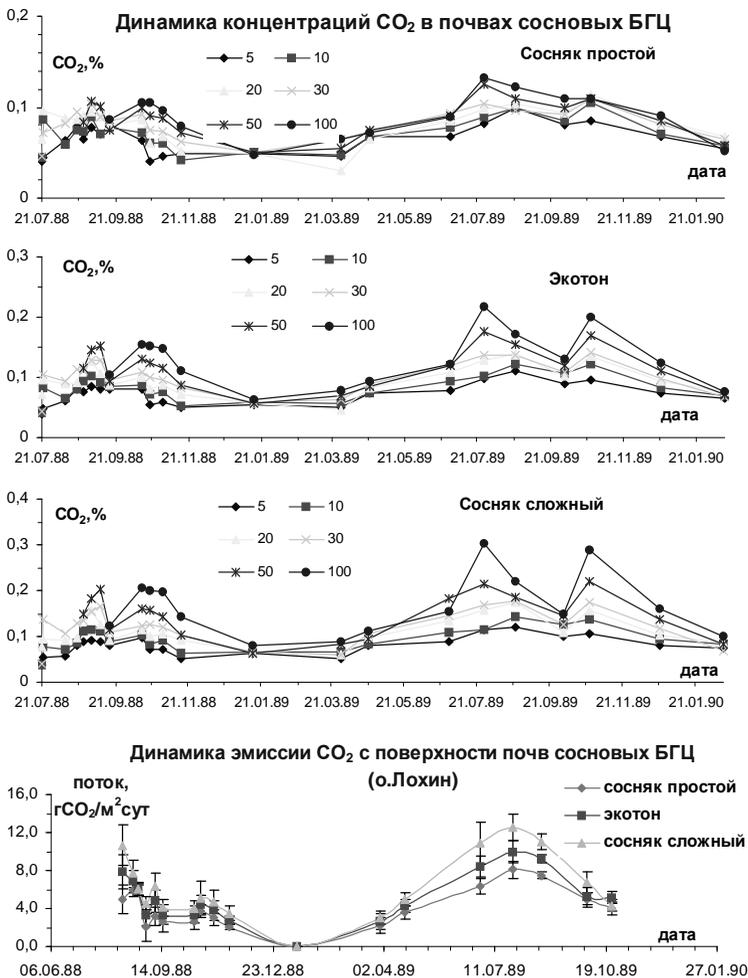


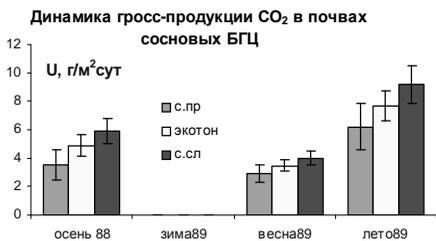
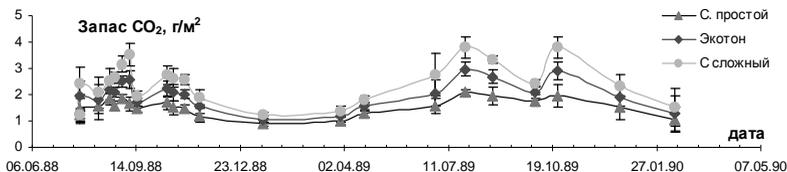
Рис. 34 Стационарные исследования эмиссии и содержания CO₂ в автоморфных песчаных почвах долинных сосновых БГЦ Подмосковья

характеристикам закономерно занимают промежуточное положение. Результаты интегрирования запасов CO₂ в почвенной толще и расчета gross-продуцирования газа по предложенной выше схеме (рис.35) позволяют сделать вывод, что для

исследуемых автоморфных почв по-видимому характерно стационарное состояние, при котором практически весь генерируемый газ выделяется в атмосферу. Это следует из сопоставления величин эмиссии газа с поверхности и gross-продукции в объеме почвы, которые фактически тождественны друг другу. Например, средняя эмиссия за осень 1988г составила в сосняке простом $3,6 \pm 0,9$, на экотоне – $4,6 \pm 1,0$, в сосняке сложном – $5,7 \pm 1,2$ г/м²сут, а gross-продукция в почвах этих сообществ – 3,5, 4,9, 5,9 г/м²сут, соответственно. Лишь в зимнее время общие потери из профиля, оцененные по динамике запасов газа, существенно превышали эмиссионный расход, что по нашему мнению обуславливается гравитационным стоком CO₂ в составе жидкой и, возможно, газовой фаз (рис.35). Заметим, что стационарный профиль газа в зимнее время фактически на протяжении всей почвенной толщи представляет собою монотонную прямую линию (рис.30). То есть перепады концентраций, и следовательно, их градиенты в зимнее время практически равны нулю, поэтому диффузионный перенос, обеспечивающий эмиссию и газообмен с атмосферой, почти полностью подавлен. Этому же способствуют низкие коэффициенты эффективной диффузии в обводненной и промерзшей верхней части почвы в осенне-зимнее время, образование газонепроницаемой ледяной корки на поверхности почвы. Вместе с тем естественная конвекция газа в поле силы тяжести (гравитационное стекание), напротив, может возрастать в холодное время года, поскольку с понижением температуры увеличивается растворимость CO₂ в жидкой фазе.

Не имея возможности непосредственно измерить сток растворенной углекислоты в исследуемых почвах, мы вернулись к этой задаче в 2002-2003 гг на базе лизиметров Почвенного стационара МГУ, где были поставлены аналогичные эксперименты с оценкой динамики концентраций CO₂ почвенного воздуха и эмиссии плюс – определение растворенного газа в составе лизиметрических вод [Суранов, Смагин, 2003]. В результате исследований было выявлено последовательное снижение запаса CO₂ в 1,5 м толще лизиметра с $8,6$ г/м² (сентябрь 2002) до $0,52$ г/м² (февраль 2003), которое в среднем за исследуемый период на 50% объясняется стоком CO₂ в растворенном виде при концентрациях газа от 12 до 130 мг/л. Причем в период наиболее интенсивного

Сезонная динамика запаса CO₂ в почвенном воздухе сосновых БГЦ (о. Лохин)



Доля гравитационного стока CO₂ из почв в зимний период в % от эмиссии



Динамика аккумуляции и разгрузки газов в торфянике Бакчарского болота

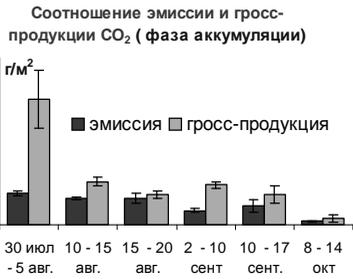
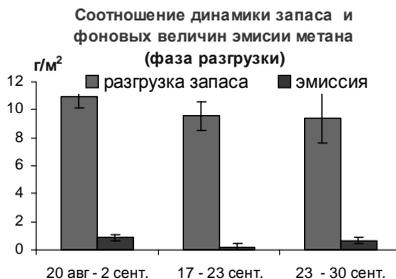
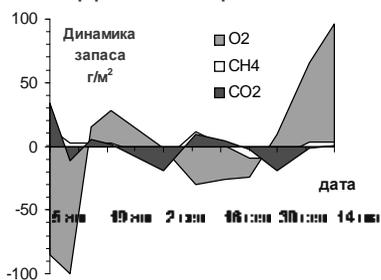
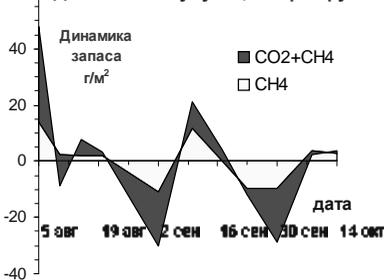


Рис.35 Исследование газовой функции автоморфных и гидроморфных биокосных систем [Смагин, 99, 2003]

лизиметрического стока (октябрь, ноябрь) с лизиметрическими водами удалялось от 500 ± 25 до 1000 ± 600 мг/м² за месяц, что покрывало 88–100% наблюдаемого снижения запаса газа. Таким образом прямые наблюдения подтверждают предположение о существенной роли стока растворенного CO₂ в динамике газового профиля почв в холодное время года. Напомним, что сходные выводы для обводненных почв о поступлении значительной доли продуцируемых газов не в атмосферу, а в почвенный раствор с последующими химическими трансформациями и массопереносом получены еще в 60^х годах прошлого столетия [Шилова, Крейер, 57, Веретенников, 68].

Возвращаясь к почвам сосновых БГЦ (объект II), можно заключить, что в целом вклад аккумуляции газа в профиле почвы в летнее время и его разгрузки, в том числе – конвективной, за холодный период в общий баланс газообразного углерода для исследуемых почв небольшой, что является спецификой хорошо аэрируемых автоморфных почв. Так при средней величине гросс-продукции и эмиссии в летний период $6\text{--}9$ г/м²сут, аккумуляция (прирост запаса газа в профиле) составила $0,8\text{--}2$ г/м² за 3 месяца (90сут) (рис.35). То есть на фоне интегральной продукции и выделения в атмосферу порядка $600\text{--}800$ г/м² за 90 сут, подобная «задержка» газа в профиле почвы составила всего $0,13\text{--}0,25\%$ и ею, безусловно, можно пренебречь. Аналогичным образом суммарный сток (разгрузка запасов) газа за холодный период (октябрь–январь) составил $0,8\text{--}1,5$ г/м² за 90 сут при средней эмиссии $2,2\text{--}3,3$ г/м²сут ($200\text{--}300$ г/м² за 90 дней). То есть и в этом случае вклад динамики внутрпочвенных запасов составляет всего $0,4\text{--}0,5\%$. Поэтому для автоморфных хорошо аэрируемых песчаных почв, в общем то достаточно исследовать просто эмиссию газа с поверхности методом камер в течение вегетационного сезона и тем самым давать объективную оценку почвенной составляющей углеродного баланса и газовой функции почвы в целом. Аналогичный вывод о стационарности газогенерации и эмиссии в хорошо аэрируемых почвах, как уже отмечалось ранее, получен в работе [Amundsen et al., 97] на основании сопоставления изотопного состава внутри почвенного и выделяющегося при эмиссии в атмосферу CO₂.

Распространим ли этот вывод на другие биокосные системы? Для ответа на этот вопрос обратимся к результатам исследования газовой функции суглинистых дерново-подзолистых почв и

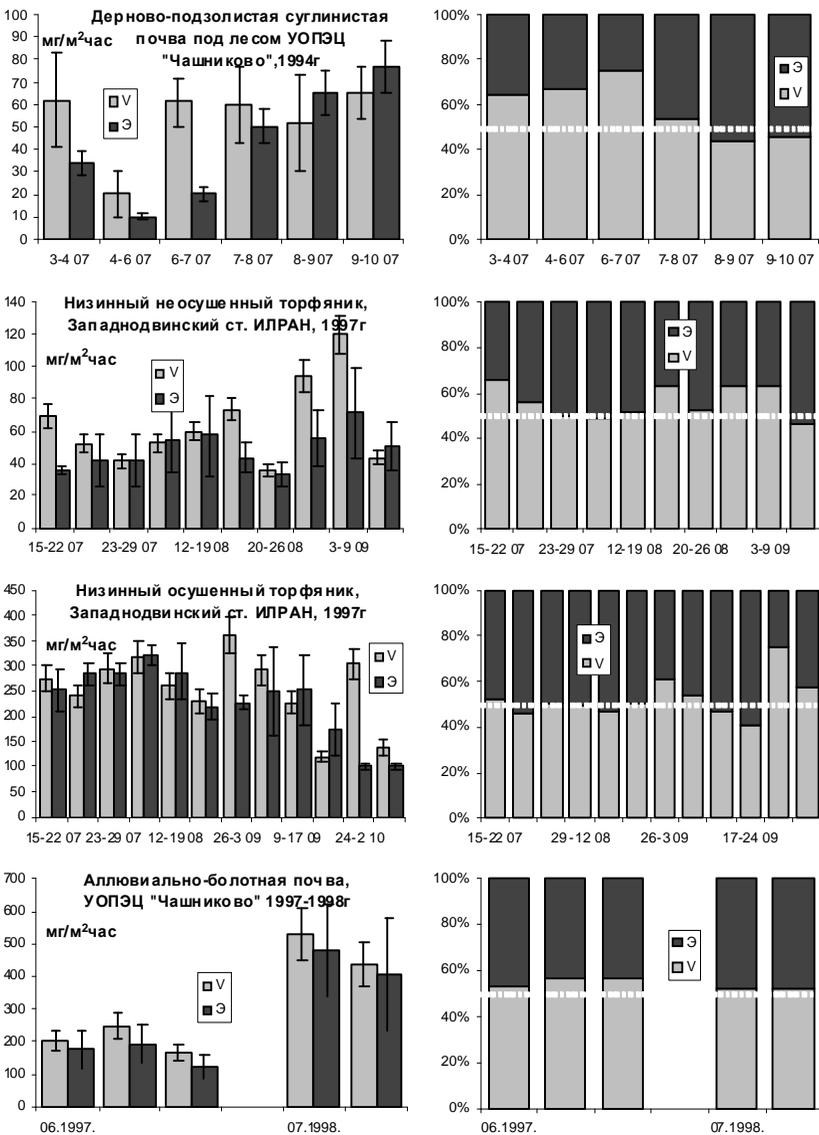


Рис. 36. Соотношение эмиссии с поверхности (Э) иgross-продукции (V) CO₂ в объеме почвы в полевых условиях [Смагин, 98,99, Смагин и др.,2000]

гидроморфных торфяно-глеевых, торфяных болотных почв преимущественно грунтового типа увлажнения (объекты №№ I, IV). На рис. 36 приведены результаты расчетов gross продуцирования CO_2 (U) и сравнения полученных величин с эмиссионными потоками (Θ). Исходный материал в виде газовых профилей и зависимостей эффективных коэффициентов диффузии от порозности аэрации представлен выборочно на рис.3,28. Более детальная экспериментальная информация содержится в наших работах [Смагин,98, 99, Смагин др., 2000].

Для дерново-подзолистой суглинистой почвы под лесом УОПЭЦ «Чашниково» высокая влажность (июнь,1994), особенно в начале декады, вызванная обильными дождевыми осадками, привела к резкому сокращению пористости аэрации, а следовательно, – к снижению интенсивностей диффузионного переноса газа, эмиссии и скоростей его продукции в почве. В этот период интенсивность продуцирования CO_2 почвенной толщей в 1,5 – 3,0 раз превышала его выделение с поверхности (рис.45). В дальнейшем иссушение почвы способствовало усилению диффузионного газообмена с атмосферой, вследствие чего интенсивности эмиссии и суммарной продукции CO_2 становились близкими.

Эксперимент, проведенный на пахотной почве с текстурной неоднородностью профиля, показал, что этот вывод справедлив и для условий несколько меньшей влажности, и следовательно, большей пористости аэрации. Эффективный коэффициент диффузии был определен полевыми методами (см. главу 7), синхронно с анализом динамики концентраций CO_2 . Для более тяжелого верхнего слоя (0-40см) метод « радиальной диффузии » в пятикратной повторности дал величину $10,7 \text{ см}^2/\text{час}$, с диапазоном варьирования от $10,2$ до $12,0 \text{ см}^2/\text{час}$ при средней влажности 21,9%, плотности сложения $1,5 \text{ г}/\text{см}^2$ и пористости аэрации 10,1%. (табл.24). Нижележащая песчаная толща характеризовалась более высокой величиной $D=17,0 \text{ см}^2/\text{час}$ вследствие меньшей влажности (10,3%) и, соответственно, большей пористости аэрации (17,2%).

Расчетные данные, представленные в таблице 24, свидетельствуют, что и в этом случае производство CO_2 почвой $U_{(0-100\text{см})}$ как минимум в 1,5 – 2,0 раза превышает эмиссию газа с поверхности. В заключительном примере для данного объекта рассмотрим ту же почву в условиях наибольшего за весь период

Табл.24. Распределение концентраций, gross-продуцирование и эмиссия CO₂ в пахотной дерново-подзолистой почве УОПЭЦ «Чашниково».

Слои почвы, см	Концентрации CO ₂ , г/м ³			
	12 ⁰⁰	19 ⁰⁰	10 ⁴⁵	19 ⁰⁰
0-5	0,55	2,73	5,27	8,54
5-10	3,11	3,65	5,29	4,19
10-20	3,47	4,93	5,29	8,58
20-40	3,29	5,86	7,12	7,67
40-60	2,74	6,77	8,05	8,60
60-80	1,83	1,28	6,22	7,60
80-100	6,41	6,77	4,39	6,77
U ₁ , мг/м ² час		81,0	72,0	88,4
U ₂ , мг/м ² час		173,0	87,1	112,1
U ₃ , мг/м ² час		350,0	110,4	202,0
U _{ср.} , мг/м ² час		200±140	90±20	130±60
Э _{ср.} , мг/м ² час		44,7	58,5	63,2
Э _{макс.} , мг/м ² час		98,2	78,2	103,7

Примечание: U_{1,2,3} – оценка gross продукции CO₂ в слое 0-100см по модели (6.41) при $\Gamma = \Pi_a$, $\Gamma = \Pi_a + a_{эф}\theta$ и $\Gamma = \Pi_a + a_{эф}\theta + K_{\Gamma}\rho_b/\rho_s$, соответственно.

наблюдений иссушения. Влажность верхней (суглинистой) толщи составила 16,3%, а нижней (песчаной) – 6,0% с соответствующими пористостями аэрации 21,6 и 26,1%. Полученные полевым методом коэффициенты D были равны при этом 48,1 см²/час и 52,3 см²/час, превышая практически на порядок аналогичные величины для случая увлажненной почвы. Концентрации CO₂ почвы оставались практически неизменными в течение 4-х дней наблюдений и в среднем составили на глубинах 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 см, соответственно, 2,75, 4,16, 4,94, 5,86, 6,27, 6,41, 6,52 г/м². В связи с этим расчет продукции CO₂ слоями почвы осуществлялся по среднему за весь период распределению, принятому стационарным. В результате вычислений величина суммарной продукции CO₂ оказалась практически равной эмиссии газа (156 и 159 мг/м²час).

Табл.25 Динамика суммарной интенсивности производства CO₂ низинными торфяниками (объект IV)

Дата	Э, мг/м ² час	У, мг/м ² час	Э/У	Осадки, мм/сут
Неосушенный черноольшаник крупнотравно-папоротниковый				
15-22.07	35,5±2,6	69,6	0,51	0,15
22-23.07	41,7±16,0	52,1	0,80	0,15
23-29.07	41,7±16,0	41,6	1,00	3,87
29.07-12.08	54,3±19,1	52,3	1,04	0,89
12-19.08	57,05±25,0	59,9	0,95	1,96
19-20.08	43,9±9,8	73,6	0,60	1,96
20-26.08	32,9±7,3	35,7	0,92	нет
26.08-3.09	55,7±17,5	93,8	0,59	нет
3-9.09	71,7±27,6	119,5	0,60	нет
9-17.09	50,8±15,1	44,1	1,15	3,88
Итого:	84	108	0,78	
Осушенный черноольшаник болотно-травяной				
15-22.07	253±42	275	0,92	0,15
22-23.07	284±21	240	1,18	0,15
23-29.07	284±21	296	0,96	3,87
29.07-12.08	321±21	318	1,01	0,89
12-19.08	288±56	260	1,11	1,96
19-26.08	220±26	230	0,96	нет
26.08-3.09	228±13	361	0,63	нет
3-9.09	250±86	292	0,86	нет
9-17.09	254±141	227	1,12	3,88
17-24.09	174±51	120	1,45	2,90

В целом результаты исследования показали, что величины общего производства и эмиссии CO₂ суглинистыми дерново-подзолистыми почвами часто не совпадают друг с другом. При средних и больших влажностях почвы интенсивность генерирования CO₂ может в 1,3 – 3,0 раза превышать эмиссионный поток. В случае достаточной аэрируемости профиля (D > 50 – 60 см²/час) сравниваемые величины становятся близкими, и по интенсивности почвенного дыхания можно судить о суммарной продукции CO₂ почвой. В отдельных ситуациях эмиссия может

доминировать над генерированием газа, например, при прогревании и иссушении почвы после осадков, когда обратимо сорбированный и растворенный CO_2 переходит в газовую фазу и выделяется в атмосферу. Сюда же относится поведение в осенне-зимний период, когда из-за низких температур снижаются интенсивности микробиологических процессов и корневого дыхания, а в почве еще остается запас CO_2 , продуцированного ранее.

Аналогичный подход использовался при определении газовой функции *гидроморфных биокосных систем* [Смагин и др, 2000]. Полученные данные (рис.36, табл 25) также подтверждают вывод о несовпадении величин эмиссии и общей продукции газов в почвах с повышенным влагосодержанием, что следует иметь в виду при организации работ по оценке роли почв в парниковом эффекте. Сравнение с величинами эмиссии показывает, что в большинстве случаев производство газов всей почвенной толщей превышает интенсивность их выделения с поверхности, хотя в определенные периоды соотношение Э/У становится больше 1. Последнее может быть результатом временного снижения интенсивности биогенного источника газов внутри почвы или увеличения проницаемости поверхностных горизонтов, например, при иссушении. Дренажный черноольшаник болотно-травяной характеризуется меньшими различиями между эмиссией и gross-продукцией CO_2 по сравнению с неосушенным объектом, поскольку дренаж увеличивает воздухоносную порозность и интенсивность выхода в атмосферу генерируемого газа. Однако в период увлажнения отношение Э/У становится значительно ниже 1 и gross-продукция может в 1,5–3 раза превышать эмиссию. В целом наблюдаемый на объекте IV дисбаланс между продукцией и эмиссией CO_2 , наряду с резким уменьшением его содержания в осенние месяцы, по-видимому, вызван обильными осадками. Приведем ориентировочные расчеты.

Интегральная стоковая функция, определенная по данным о динамике концентрации CO_2 , эмиссии и диффузионных потоках (модель 6.41) для объекта IV-1(неосушенный черноольшаник крупнотравно-папоротниковый) за 5-дневный срок (2.10-7.10.97), составила 206 мг/м²час при средней интенсивности осадков 7,26 мм/сут. Таким образом не эмиссионные потери за 5 дней из метровой толщи почвы получились равными 24 г CO_2 при общем

поступлении 36,3 мм осадков. Поскольку прямых определений потоков влаги на объекте не проводилось, воспользуемся результатами многолетних гидрологических исследований на данной территории [Вомперский, Сирина, Глухов, 88]. При типичной величине модуля стока в 10 л/км²с имеем, что метровая толща торфа с фронтом 1 км проводит влагу с интенсивностью $Q = 10 \text{ л/с} : 10^3 \text{ м}^2 = 0,036 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{час} = 0,864 \text{ м/сут}$. За 5 суток через метровую толщу пройдет 4,32 м³ воды, а средняя концентрация в ней CO₂ составит $24\text{г}/4,32\text{м}^3 = 5,5\text{г/м}^3$ (0,31%), что весьма близко к реальным цифрам (рис.3⁵). Заметим, что по оценке А.В Наумова [2003] перенос газов с болотными водами (10–30 г/м²год) может быть соизмерим с их эмиссией (20–60 г/м²год), а в отдельных случаях даже превышать таковую. Можно усомниться в правильности такой оценки, равно как и еще более гипертрофированных оценках (95% сток CO₂ с болотными водами, 5% – дыхание по [Зайдельман и др., 2001] или 1000–2000 мг CH₄/м²сут по [Сирин, 99]), однако, очевидно, что сток растворенных С-газов и их химических соединений в гидроморфных экосистемах будет существенно больше чем в автоморфных почвах, где он составляет лишь первые проценты от эмиссии.

Полученная информация позволяет корректировать оценку масштабов депонирования органического углерода болотными почвами. Заболоченные земли являются мощными резервуарами органического углерода и воды, с чем связана их роль в регуляции состава и состояния атмосферы. Так исследованные в работе торфяники (объекты III, IV) аккумулируют от 1–2 до 5–7 тыс.т/га органического вещества (ОВ) и от 10 до 40–50 тыс м³/га воды. При определении запасов ОВ и H₂O использовались данные о плотности сложения (ρ_b), влажности (W), зольности (z) и мощности (h) торфа: $3\text{ОВ} = (100-z) \rho_b h$ [т/га], $3\text{H}_2\text{O} = W \rho_b h$ [м³/га]. Для западносибирского болота (объект III) поправка на зольность не вводилась из-за отсутствия данных, что по мнению [Бамбалов, 84] вполне допустимо для низкозольных верховых торфяников. Плотность почвы определялась экспериментально, а в отдельных случаях для обводненных горизонтов оценивалась по данным о влажности: $\rho_b \approx 100/(W+V_s)$, где $V_s = 100/\rho_s = 61$ – удельный объем твердой фазы, рассчитанный по среднему значению $\rho_s = 1,63 \text{ г/см}^3$. Заметим, что для верховых болот с влажностью в 1000-2500% учет

удельного объема V_s может быть опущен без ущерба для точности определения плотности: $\rho_b \approx 100/W$.

Если принять содержание углерода в торфе равным 50%, запасы этого элемента в изученных объектах составляют 500-3500 т/га, что в 10–70 раз превышает аналогичный показатель для минеральных почв районов исследования. Однако, создаваемая веками и тысячелетиями торфяная залежь способна катастрофически быстро разрушится при изменении условий естественного функционирования болот под воздействием мелиорации и других видов антропогенной нагрузки. Такие экосистемы перестают быть стоками и резервуарами углерода, становясь интенсивными источниками CO_2 для атмосферы. В связи с этим необходимо уметь оперативно оценивать потоки и баланс углерода в заболоченных ландшафтах, чтобы вовремя выявлять опасную тенденцию снижения их депонирующей способности. Приведем пример подобной оценки для объекта IV, где благодаря многолетним стационарным исследованиям Института лесоведения РАН собрана наиболее полная информация, необходимая для соответствующих расчетов.

Средние величины эмиссии углерода в виде CO_2 на неосушенном (1) и осушенном (2) болотах с поправкой на корневое дыхание (1/3) составили за 1993–98 гг 82,6 гC/м²год при диапазоне варьирования 61,5–134,0 гC/м²год и 264 гC/м²год при размахе 232 – 296 гC/м²год. По нашим данным (табл.25) эти показатели должны быть увеличены на 22,5 и 13%, соответственно, чтобы перейти от эмиссии к общей (гросс) продукции углерода всей почвенной толщей. Учитывать углерод метана здесь, по-видимому, не имеет смысла, поскольку экспериментальное определение показывает, что эмиссия метана составляет менее 1% от CO_2 . В результате можно считать, что осушенный черноольшанник генерирует в среднем 300 ± 50 гC/м²год, а неосушенный – 100 ± 50 гC/м²год.

Многолетние данные по опадку фитоценоза, включая травяно-моховой покров, в пересчете на углерод (в среднем 50,7%) [по Смагиной, 88] позволяют заключить, что на объекте IV-1 в торфяную залежь поступает 188 ± 5 гC/м²год, а на объекте IV-2 – 213 ± 40 гC/м²год. Таким образом, в осушенном черноольховом болоте возникает отрицательный баланс в среднем в 87 ± 44 гC/м²год. В неосушенном объекте, напротив, возникает сток углерода в 88 ± 64 гC/м²год в [Смагин и др., 2000]. Полученный

размах величины находится в соответствии с обзорными данными по депонирующей способности болот [Вомперский,94]. Приведенная оценка должна рассматриваться в качестве ориентировочной и в дальнейшем может уточняться при более детальных стационарных исследованиях внутрипочвенных процессов генерирования, аккумуляции, массопереноса углеродсодержащих газов за более длительные промежутки времени, включая холодный сезон.

Сезонные исследования гидроморфных биокосных систем атмосферного увлажнения (объект III, Бакчарское болото) выявили ряд особенностей структурно-функциональной организации этих систем [Смагин,99, Смагин и др.2000]. Основным результатом экспедиционных исследований 1998-1999 гг заключался в обнаружении и детальном изучении феномена неоднородности и ненасыщенности торфяной толщи ниже УГВ, способствующего аккумуляции значительных количеств углеродсодержащих парниковых газов внутри торфяно-болотной почвы. На рис. 37 представлена диаграмма пространственного варьирования порозности аэрации торфяной залежи в пределах катены-трансекты, подтверждающая наличие внутри торфяника ненасыщенных зон со значительной (до 10–30%) воздухоносной пористостью. То есть под сплошным поверхностным слоем влаги (0–20см) находятся области (полости), содержащие газовую фазу и аккумулирующие выделяющийся при газогенерации диоксид углерода и метан. Этот на первый взгляд парадоксальный результат оказывается известен в болотоведении [Вомперский, 68] и может быть объясним, как внешними причинами – защемлением воздуха при снеготаянии и движении натечных вод, так и эндогенными факторами – газогенерацией с обособлением и агломерацией пузырькового газа в виде достаточно больших локальных скоплений. В наших исследованиях он был первоначально получен при непосредственном определении влажности и плотности торфяной почвы с помощью отбора образцов ненарушенного сложения герметичным буром специальной конструкции (производство Финляндии). Впоследствии оценка содержания и мест локализации болотных газов в торфяных залежах проводилась в 1999г также альтернативными методами электрического сопротивления – вертикальным электрическим зондированием (ВЭЗ) и

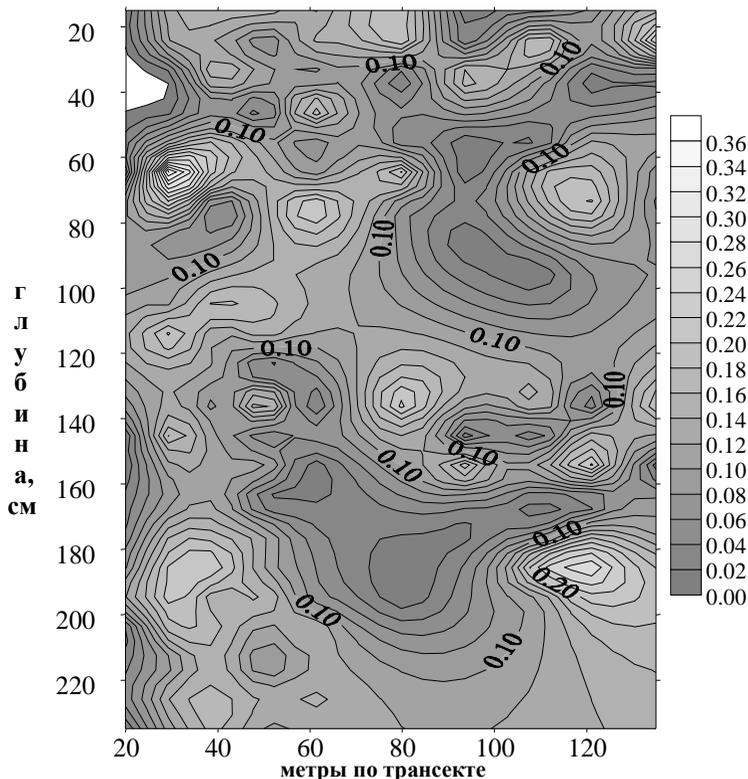


Рис.37 Диаграмма распределения пористости аэрации в Бакчарском болоте (июль,1999)

горизонтальным электрическим профилированием [Поздняков, 2001]. Методы позволяют осуществить анализ структуры объекта без нарушения его целостности, что чрезвычайно важно при работе с подвижной сжимаемой пористой средой, каковой является торфяник. Измерения ВЭЗ показали, что на каждой точке зондирования выделяется практически всегда трехслойная кривая изменения сопротивления с глубиной. Пик сопротивления соответствует наибольшему скоплению болотных газов. Глубина основного скопления обычно не превышает 30–40 см, реже до 50 см, что соответствует наиболее разрыхленному слою в торфяной

залежи с плотностью 0,08–0,12 г/см³. По кривым ВЭЗ хорошо также вычленяется мощность торфяной залежи. Дно залежи имеет сопротивление не выше 50 ом и даже 25 ом, что обычно соответствует оглеенному суглинистому материалу. Среди важных выводов для конкретного объекта исследования следует отметить возможность идентификации оглеенных прослоек и глубину залегания оглеенного дна – достигающую 2,5–2,7 метров у дренажной канавы и 3–4 м для основной трансекты. При этом непосредственная оценка мощности с помощью металлических щупов полностью подтверждает данные ВЭЗ. Заметно влияние на дегазацию торфяной залежи также ходьбы по мосткам, особенно когда они соприкасаются с ее поверхностью. Эту особенность следует принимать во внимание при организации наблюдений за эмиссией газов с торфяной залежи. Таким образом, методы исследования электросопротивления позволяют оценивать особенности стратиграфии торфяных залежей и скопление пузырьков болотных газов в них. Оцененные в ходе полевых экспериментов 1998-99 гг типичные значения порозности аэрации объекта исследования достигали 10% и более. Как видно из графиков зависимости диффузивности газов от воздухоносной порозности (рис.28), величины эффективных коэффициентов диффузии при этом равны 5–10 см²/час, что на порядки выше чем в воде. Поэтому образующийся внутри болотной почвы газ может достаточно интенсивно распространяться в ней в различных направлениях, не выходя в атмосферу, что способствует его аккумуляции. Как было показано ранее (глава 4), оцененные по уравнению (5.9) и данным о профильных распределениях газов, вертикальные нисходящие потоки достигают в отдельных случаях 10–30 мг/м²час, при эмиссионном фоне 15–70 мг/м²час (табл.20) [Смагин,99, Смагин и др.,2000]. То есть до половины генерируемого газа может уходить вглубь торфяной почвы.

Содержание CO₂ и CH₄ достаточно быстро нарастает с глубиной почвы, достигая предельных величин 4–6% (до 12%) или, соответственно – 40–60 (80) г/м³ на отметках от 30 – 50 см и более (рис.3, 38). Однако на глубине 1,5–2м происходит закономерное снижение концентрации углеродсодержащих газов, в связи с чем профиль характеризуется формой с экстремумом в средней части (типы «В» и «Г» по рис.30).



Рис. 38. Сезонная динамика углеродсодержащих газов Бакчарского болота (ст. «Плотниково», 2000г)

Впервые на основе оригинальных пробоотборников с инертным газом удалось оценить содержание кислорода в торфяниках

Западносибирских болот и выявить значительные (от 65–80 до 100–150 г/м³ или 5–11% по объему) его запасы на глубинах 30–50 см, формирующиеся в зонах локальной ненасыщенности почвы влагой (рис.3, 35). Этот кислород играет важную экологическую роль в формировании метанотрофного фильтра и снижении эмиссии метана болотными экосистемами, что подтверждается анализом динамики изотопного состава CH₄. Благодаря действию метанотрофного фильтра от 30 до 80% CH₄ может окисляться до CO₂ по мере массопереноса из горизонтов метаногенеза к поверхности почв [Глаголев, Лебедев, Смагин и др., 2000, Glagolev et al, 99, Glagolev, Smagin, Lebedev et al, 2001].

Наблюдения за сезонной динамикой концентраций газов по профилю с учетом естественного пространственного варьирования этого показателя выявили закономерные, статистически достоверные отличия газовых профилей во времени (рис.38). После интегрирования профилей и получения данных о запасе газов в исследуемой метровой толще удалось выявить **пульсационный характер** сезонной динамики газов, при котором *фаза аккумуляции* неоднократно за сезон сменяется *фазой разгрузки* – конвективного локального выхода газов в атмосферу по местам с максимальной газопроницаемостью (рис.35). Генерируемые внутри почвы газы, не имея возможности выйти в атмосферу через обводненные верхние слои, аккумулируются в глубине в виде газовых резервуаров (до 30–60 гС-CO₂ и CH₄/м²), приводя к локальной ненасыщенности влагой почвенной толщи. По достижении критического эндогенного давления или при случайном внешнем воздействии, происходит разгрузка (выброс) в атмосферу значительных количеств газов конвективным путем посредством растительного транспорта и барботирования наиболее широких каналов в структуре органогенной пористой среды. Фаза разгрузки вновь сменяется аккумуляцией газов внутри почвы и так до 6–10 раз за вегетационный сезон. При этом разгрузка запасов газов многократно превышает эмиссию с поверхности, определенную традиционными методами камер (рис.35). На фазе аккумуляции gross-продукция как и в ранее исследованных гидроморфных почвах в 1,5–3 раза превышает фоновые эмиссионные потоки, поскольку часть газа не выходит в атмосферу, а накапливается в торфяной залежи. Заметим, что, обычные камерные методы оценки потоков парниковых газов, по-

видимому, малопригодны для исследуемого класса объектов, так как практически невозможно предвидеть в каком месте произойдет локальная разгрузка (выброс) газов, на порядки превышающая фоновые величины эмиссии [Смагин, 2003]. В этой связи безусловно перспективны дистанционные микрометеорологические градиентные методы, покрывающие значительную (порядка гектара) площадь с локальными источниками газов.

Сходные закономерности, как уже отмечалось в главе IV (рис.26), выявлены для свалок (полигон ТБО «Хметьево», Московская обл), где при объемном содержании до 40% CO₂ и 60% CH₄ и относительно невысоком (5–15%) содержании кислорода локальные конвективные потоки углеродсодержащих газов достигают значений 3–6 гС/м²час, а при искусственной пенетрации почвенных экранов – 0,8–3 кгС/м²/час [Смагин, 2003, Смагин и др. 2003]. Проблема антропогенного загрязнения атмосферы, почвы и сопредельных сред помимо рассмотрения собственно газов включает еще изучение летучие органических поллютантов, преимущественного синтетического происхождения, и в заключительном разделе главы будут рассмотрены наиболее продуктивные подходы к количественному описанию поведения этих веществ в биокосных системах.

§4 Количественное описание и моделирование динамики летучих органических веществ в почвах.

Обратимся к исследованиям поведения летучих органических веществ (ЛОВ) – паров, загрязняющих почву, органических поллютантов, фуигантов и продуктов их трансформации. Специфика этих веществ заключается в том, что они могут существовать в почве одновременно в газовой фазе (C_g), почвенном растворе (C_l) и в сорбированном виде (C_s). В результате, общее содержание ЛОВ в почве (C) с учетом доли каждой из фаз, может быть записано как:

$$C = \rho_b WC_1 + \Pi_g C_g + \frac{\rho_b}{\rho_s} C_s, \quad (6.44)$$

где W – влажность почвы, Π_g – пористость аэрации, ρ_b, ρ_s – плотности почвы и ее твердой фазы. В подавляющем большинстве современных моделей динамики ЛОВ используется равновесный

термодинамический подход, задающий соотношение между C_g , C_l , C_s в виде фазовых равновесий (3.20, 3.27). Это позволяет упрощать расчеты, применяя ретардационные факторы (Γ) (см § 2). Помимо межфазных взаимодействий, учитывается потенциальная биодеградация ЛОВ по типу реакции 1^{ого} порядка ($U = -kC$) и его конвективно-диффузионный транспорт в составе жидкой и газовой фаз. В этом случае наиболее полная модель динамики общего содержания вещества в почве выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} - q_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} - kC, \quad (6.45)$$

где $D_{l,g}$, – коэффициенты диффузии ОВ в жидкой и газовой фазах,, q_l – интенсивность потока влаги в почве.

Из фазовых равновесий имеем: $C_g = C_l/a$, $C_s = K_\Gamma C_g = (K_\Gamma/a)C_l$. Тогда $C = \rho_b W C_l + \Pi_g C_g + (\rho_b/\rho_s)C_s = C_l(\rho_b W + \Pi_g/a + \rho_b K_\Gamma/a\rho_s) = \Gamma C_l$, (Γ – ретардационный фактор, a – растворимость, K_Γ – константа Генри, оценивающая сорбцию на твердой фазе). Подставляя это выражение в (6.45), получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} - kC, \quad (6.46)$$

где $D = \{D_g/a + D_l\}/\Gamma$, $q = q_l/\Gamma$ – эффективные показатели массопереноса.

Модели типа (6.46) предложены в ряде зарубежных [McCoу, Rolston, 92, Amali et al, 96...] и отечественных [Бурков и др, 98] исследований и их формальное отличие друг от друга, как правило, касается условий на верхней границе почвы. Наиболее сложный вариант с граничными условиями III рода рассмотрен в работе [Бурков и др, 98] (модель CHEMAS). После небольшой коррекции соответствующее выражение примет вид:

$$-D \frac{dC}{dz} + qC = K \left(C_0 - \frac{C}{\Gamma} \right), \quad (6.47)$$

где C_0 – концентрация паров ОВ в приземном слое атмосферы (δ), $K = D_T/\delta$, D_T – коэффициент турбулентной диффузии. Показатель D_T оценивается микрометеорологическим способом (см. главу V).

Нижнее граничное условие задается в виде ограничения $C \ll \infty$ при $z \rightarrow \infty$. Численные эксперименты с моделью в среде «Matlab» показывают, что при типичных для почвы параметрах массообмена, достаточно быстро устанавливается стационарное

состояние. Поэтому ниже мы рассмотрим более детально стационарный вариант модели (6.46 – 6.47), имеющий аналитическое решение в явном виде [Смагин, 99]:

$$C(z) = \frac{KC_0 \exp(s_2 z)}{(K/\Gamma - DS_2 + q)}, \quad s_2 = \frac{q - \sqrt{q^2 + 4kD}}{2D} \quad (6.48)$$

По величине $C(z)$ определяем поток на поверхности ($z=0$):

$$Q = \frac{KC}{\Gamma} - KC_0 = \frac{K^2 C_0}{(K - DS_2 \Gamma + q\Gamma)} - KC_0 \quad (6.49)$$

и общую интенсивность биодеградации ЛОВ в расчетной толще H :

$$U_\infty = -\int_0^H kC \, dz = \int_0^H \frac{kKC_0 \exp(S_2 z)}{(K/\Gamma - DS_2 + q)} \, dz = \frac{kKC_0(1 - \exp S_2 H)}{S_2(K/\Gamma - DS_2 + q)}. \quad (6.50)$$

На основе уравнений (6.48 – 6.50) несложно определить влияние почвенных условий, в частности уровня увлажнения, на величины $C(z)$, Q , U_∞ [Смагин, 99], (Рис.39). Связь влажности с пористостью аэрации, диффузивностью и ретардационным фактором определялась по формулам (2.1, 3.20, 3.27), модели Миллингтона-Куирка (см главу V). Влияние на конвективный массоперенос (q) – по традиционной в физике почв модели Ричардса с гидрофизическими функциями дерново-подзолистой пахотной почвы [Смагин и др.,98]. При этом матричное давление почвенной влаги варьировало от 0 до -800 см вод.ст., а влагопроводность – от $6 \cdot 10^{-6}$ до $0,1$ см/сут. Коэффициент турбулентного газообмена (K) составил $0,0053$ м/с, кинетическая константа биодеструкции ЛОВ – $k=0,0095$ сут $^{-1}$, [Бурков и др.,98]. Как видно из численных экспериментов, расчетные функции биодеградации и эмиссии ЛОВ (гербицид «дактал») для верхнего слоя почвы ($H=10$ см) в зависимости от влажности имеют зоны с максимумами (низкая и высокая влажности) и области относительно стабильных низких значений (обычная полевая влажность почвы в диапазоне 10–35%). Полученные зависимости могут использоваться в целях минимизации потерь ЛОВ, если речь идет о действующем веществе ЛОВ, или, наоборот, достижения максимального выноса и биодеградации загрязняющего агента, посредством управления водным режимом или планирования сроков внесения ЛОВ в почву.

В отличие от природных ЛОВ, неспецифические вещества, чуждые почве, распределяются в ней *неравномерно* в виде скоплений конечных размеров (пятен, загрязненных участков ...).

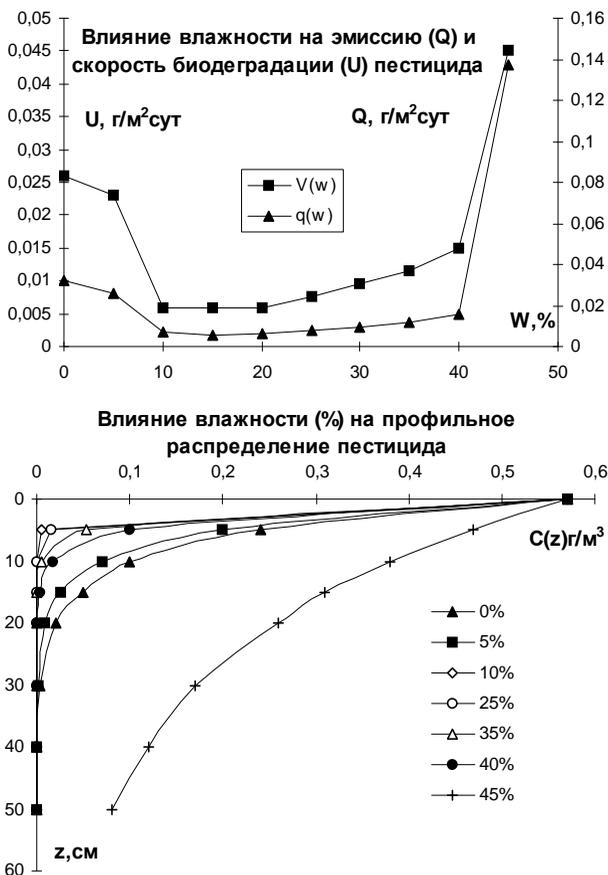


Рис. 39 Моделирование отклика эмиссии, биодеструкции и профильного распределения ЛОВ на изменение влажности почвы [Смагин,99]

Поэтому для более точной оценки их поведения следует рассматривать *2-3 мерные распределенные модели.*, что весьма сильно усложняет количественное описание динамики ОВ. Однако, если ограничиться стационарными формами моделей, можно и здесь получить аналитические выражения для описания распределения ЛОВ в пространстве [Wilson,97].

Например, двумерная модель диффузионного распределения ЛОВ, подверженного биодеградации ($-kC$) будет выглядеть как:

$$D_x \frac{d^2 C}{dx^2} + D_z \frac{d^2 C}{dz^2} - kC = 0, \quad (6.51)$$

x – горизонтальная, z – вертикальная координаты, $D_{x,z}$ – коэффициенты диффузии по соответствующим направлениям. В простейшем случае $D_x=D_z=D$. Однако, если среда анизотропна по разным направлениям ($D_x \neq D_z$) можно изменить масштаб координаты z : $z' = \sqrt{D_x / D_z} z$ и упростить (6.51)

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + D \frac{d^2 C}{dz'^2} - kC = 0 \quad (D_x=D). \quad (6.52)$$

При граничных условиях на поверхности почвы: $C_{(x,L)}=0$ (ось z направлена вверх), на уровне грунтовых вод $\partial C/\partial z=0$ $z=0$, в зоне загрязнения: $C_{(0,z)}=C_0$ (концентрация насыщенных паров ЛОВ) и на бесконечном удалении от зоны загрязнения: $\lim_{x \rightarrow \infty} C = 0$, решение такой модели можно получить в виде ряда Фурье:

$$C_{(x,z)} = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)} \cos \left[\frac{(2n-1)\pi z}{2L} \right] \exp \left[-(\lambda_n + K)^{1/2} x \right]$$

$K=k/D$, $\lambda_n = \left[\frac{(2n-1)\pi z}{2L} \right]^2$ или при отсутствии биодеградации (устойчивое ЛОВ):

$$C_{(x,z)} = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \cos \left[\frac{(2n-1)\pi z}{2L} \right] \exp \left[-\frac{(2n-1)\pi x}{2L} \right]. \quad (6.54)$$

В случае трехмерного распределения можно ограничиться цилиндрическими координатами (r – радиальная координата от центра области загрязнения в виде цилиндра радиусом R с концентрацией насыщенных паров ЛОВ $-C_0$, z – вертикальная координата); $C_{(r,L)}=0$, $\partial C/\partial z=0$, $z=0$. Модель (6.52) примет вид:

$$D \frac{d}{dr} \left[r \frac{dC}{dr} \right] + D \frac{d^2 C}{dz^2} - kC = 0 \quad (6.55)$$

с решением на основе специальных функций Бесселя:

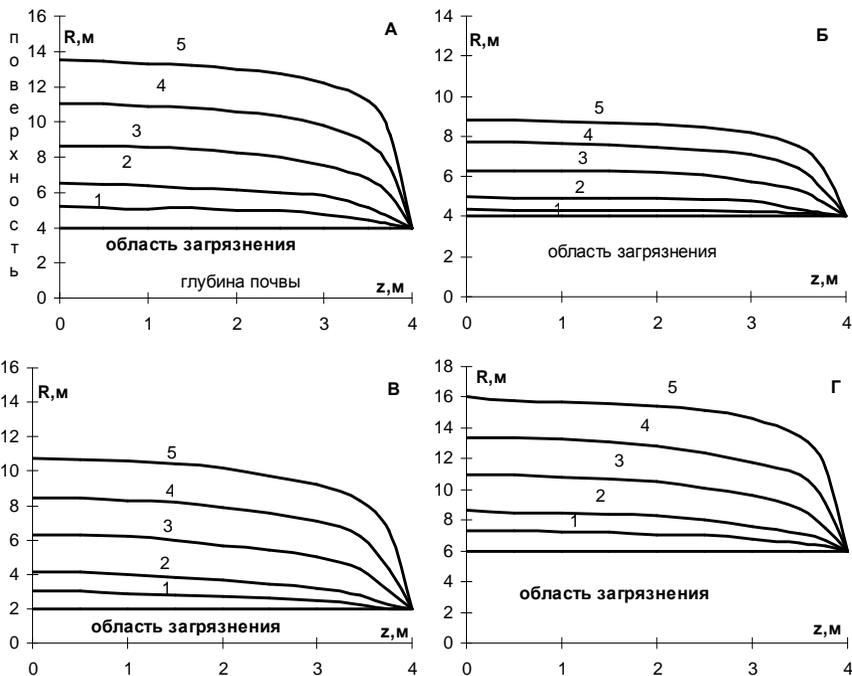


Рис. 40 Стационарные контуры распределения ЛОВ в почве (двумерная модель, по [Wilson, 97]) Значения относительной концентрации: №1– $C/C_0=50\%$, №2– 23% , №3– 6% , №4– $1,5\%$, №5 – $0,5\%$. Область загрязнения цилиндрической формы, радиуса $R=4\text{м}$ (варианты А,Б), $R=2$ и 6м (варианты В,Г). Период полураспада ЛОВ при биодegradации: А – 1000 сут, Б – 5 сут, В,Г – 30 сут.

$$C_{(r,z)} = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} K_0 [(\lambda_n + K)^{1/2} r]}{[(2n-1)K_0 (\lambda_n + K)^{1/2} R]} \cos\left[\frac{(2n-1)\pi z}{2L}\right] \quad (6.56)$$

$$\lambda_n = \left[\frac{(2n-1)\pi}{2L} \right]^2, \quad K=k/D, \quad x=(\lambda_n+K)^{1/2}r$$

$$K_{0(x)} = \left[\frac{\pi}{2x} \right]^{1/2} \exp(-x) \left[1 - \frac{1}{8x} + \frac{1 \cdot 9}{2!(8x^2)} - \frac{1 \cdot 9 \cdot 25}{3!(8x^3)} \dots \right].$$

Все аналитические решения (6.53), (6.54), (6.56) получены методом разделения переменных [Корн Г, Корн Т,87] по стандартной схеме, изложенной в работе [Wilson, 97]. На рис.40

приведены стационарные контуры распространения относительной концентрации C/C_0 от области загрязнения прямоугольной или цилиндрической формы в разных направлениях, построенные по функциям (6.56). Модельные графики иллюстрируют влияния скорости деструкции и размеров зоны загрязнения ЛОВ на его распределение в пространстве. Для оценки скорости деструкции использовались данные о периоде полураспада вещества $T_{0,5}$. Его связь с константой k определяется согласно линейной модели биодеструкции $C=C_0\exp(-kT)$ откуда $\ln(C_0/C)/T=k$ или при $C/C_0=0,5$ $T_{0,5}=\ln 2/k$.

Многомерные модели в полной (нестационарной) форме достаточно сложны и по этой причине пока еще сравнительно редки в почвоведении. Их численная реализация требует соответствующее компьютерное и программное обеспечение, не всегда доступное широкому кругу специалистов. Однако, во многих случаях существует возможность получения статистической информации о движении веществ в почвенной толще без непосредственного решения в явном виде модели массопереноса. Эта информация содержит *статистические характеристики (моменты)* – *среднее время* (t_u) прохождения веществом почвенной толщи мощностью z и его *дисперсию* (σ^2). Техника получения статистических моментов проста и основана на преобразовании Лапласа соответствующих нестационарных кинетических моделей массопереноса [Смагин, 99]. Этот способ достаточно давно используется в теории хроматографии [Рогинский и др., 72], а в последнее время стала внедряться и в почвоведение [McCoу, Rolston, 92]. Заметим, что в большинстве практических задач, связанных с оценкой проникновения поллютантов через почву в грунтовые воды, или, наоборот, из нижних горизонтов в атмосферу, требуются, в конечном счете, именно эти величины. Они в полной мере определяют положение и форму так называемой выходной (элюционной) кривой – зависимости прироста концентрации вещества на выходе из почвенной толщи от времени. Для идеальной выходной кривой (распределение Гаусса) имеем [Рогинский и др., 72]:

$$C_{(t)} = \frac{3B}{q\Pi_g \sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(t - t_u)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (6.57)$$

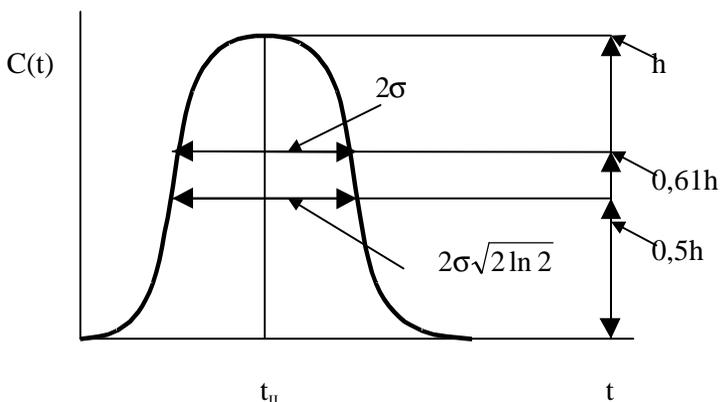


Рис. 41. Определение центральных моментов по идеальной выходной кривой (распределение Гаусса).

где $ЗВ$ – запас вещества в толще z , q – скорость конвективного массопереноса вещества.

На рисунке 41 показаны способы графического определения параметров $t_{ц}$, σ^2 по идеальной выходной кривой. Аналитические выражения для этих величин имеют вид: $t_{ц}=(1+\Gamma)z/q$; $\sigma^2=2D[(1+\Gamma)/q]^2z/q$, Γ – ретардационный фактор, учитывающий фазовые равновесия и форму поверхности частиц, взаимодействующих с ОВ по мере его движения в пористой среде.

В случае неидеальной (асимметричной) выходной кривой $t_{ц}$ определяется графически как абсцисса центра ее тяжести. На практике удобно использовать приближенное соотношение: $t_{ц}=t_{\max}+3(t_{0,5}-t_{\max})/2$ где t_{\max} – положение максимума пика выходной кривой, $t_{0,5}$ – время выхода из почвенной толщии половины внесенного на поверхность вещества [Рогинский и др., 72].

Получение аналитических формул, характеризующих $t_{ц}$ и σ^2 , основано на преобразовании Лапласа соответствующих нестационарных кинетических моделей массопереноса вещества. При этом исходной функции $C(t)$ (оригиналу) ставится в соответствие другая функция $P(s)$ (изображение), для которой операция дифференцирования заменяется умножением, а интегрирования – делением на независимую переменную. Таким образом, уравнениям в частных производных (нестационарная модель) отвечают обыкновенные дифференциальные уравнения для изображений, которые несложно решить аналитическим путем.

Обратное преобразование Лапласа, то есть переход от изображения к оригиналу много сложнее, и как правило, осуществляется с помощью специальных математических приложений (таблиц) [Корн Г., Корн Т., 84]. Однако, в данном случае оно и не требуется, поскольку прямое преобразование Лапласа позволяет в явном виде получить аналитические выражения для расчета статистических моментов распределения (m_n) в виде частных производных $n^{\text{ого}}$ порядка функции изображения (P_s) в точке $S=0$:

$$m_n = (-1)^n \partial^n P_{(0)} / \partial S^n_{(0)} \quad n=1,2,\dots \quad (6.58)$$

Для интересующих нас первых двух центральных моментов:

$$t_{\text{ц}} = m_1/m_0; \quad \sigma^2 = m_2/m_0 - t_{\text{ц}}^2 \quad (6.59)$$

Например, пусть требуется оценить $t_{\text{ц}}$ и σ^2 для импульса концентрации (C_0) на поверхности идеально проводящей газ (без дисперсии и сорбции) пористой среды, если импульс задан следующей формулой:

$$C_{0(t)} = \begin{cases} \text{const} & \text{при } 0 \leq t \leq T \\ 0 & \text{при } t > T \end{cases}$$

Используя преобразование Лапласа [Корн Г., Корн Т., 84] находим изображение функции $C_{0(t)}$:

$$L[C_{0(t)}] = P_{(S)} = \int_0^{\infty} C_{0(t)} \exp(-St) dt = \frac{\text{const}}{S} (1 - \exp(-TS)).$$

Находим нулевой момент как значение функции $P_{(S)}$ в точке $S=0$: $m_0 = P_{(0)} = \text{const}(1 - \exp(-TS))/S = \text{const}0/0$. Раскрывая неопределенность (0/0) по правилу Лопиталья [Корн Г., Корн Т., 84], получаем $m_0 = \text{const}(1 - \exp(-TS))' / S' = \text{const}T \exp(-TS) = (\text{при } S=0) = \text{const}T$. Далее определяем первый момент как первую производную функции $P_{(S)}$ по S в точке $S=0$:

$$m_1 = (-1)^1 \partial P / \partial S = - \left(\frac{\text{const}}{S} (1 - \exp(-TS)) \right)' = \\ = - \text{const} [(ST \exp(-TS) - (1 - \exp(-TS))) / S^2]$$

При $S=0$ опять имеем неопределенность вида 0/0. Используя правило Лопиталья, находим $m_1 = \text{const}T^2/2$. Аналогичным образом по (6.58) определяем второй момент как вторую производную: $P''_{(S)}$ в точке $S=0$. $m_2 = \text{const}T^3/3$. (Рекомендуется следующую процедуру провести самостоятельно, используя раскрытие неопределенности

по Лопиталю дважды). Теперь по формулам (6.59) вычисляем центральные моменты:

$$t_{II} = \frac{\text{const}T^2}{2\text{const}T} = \frac{T}{2}, \quad \sigma^2 = \frac{\text{const}T^3}{3\text{const}T} - \frac{T^2}{4} = \frac{T^2}{12}.$$

Таким образом, даже в идеальной среде, не оказывающей сопротивления движению газа будет наблюдаться запаздывание выхода вещества («размывание» выходной кривой) тем сильнее, чем дольше длится всплеск его концентрации на входе в почвенную толщу.

Пусть массоперенос вещества осуществляется посредством диффузии на фоне его биодеградации по типу кинетики первого порядка при граничных условиях $C|_{z=0} = C_0$, $C_{z \rightarrow \infty} = 0$ (модель (6.30)). Используя преобразование Лапласа, получаем следующее уравнение для изображения (\tilde{C}):

$$D \frac{d^2 \tilde{C}}{dz^2} - (k + S)\tilde{C} = 0, \quad (6.60)$$

k – константа биодеградации

Решением (6.60) при заданных граничных условиях служит функция:

$$\tilde{C} = \tilde{C}_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{k+S}{D}}z\right) \quad (6.61)$$

Последовательно дифференцируя (3.103) по S в точке $S=0$ получаем:

$$\tilde{C}' = -\frac{C_0}{2} \sqrt{\frac{D}{kz^2}} \frac{z^2}{D} \exp\left(\sqrt{\frac{k}{D}}z\right) \text{ и}$$

$$\tilde{C}'' = \frac{\tilde{C}_0 z^2}{2D} \left[\frac{1}{Dz} \sqrt{\frac{D^3}{k^3}} + \frac{1}{k} \right] \exp\left(-\sqrt{\frac{k}{D}}z\right).$$

Далее находим $t_{II} = -\tilde{C}'_{(0)} / \tilde{C}'_{(0)}$ и $\sigma^2 = \tilde{C}''_{(0)} / \tilde{C}'_{(0)} - t_{II}^2$:

$$t_{II} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{z^2}{kD}}; \quad \sigma^2 = \frac{z^2}{2D} \left[\frac{1}{Dz} \sqrt{\left(\frac{D}{k}\right)^3} + \frac{1}{2k} \right] \quad (6.62)$$

Используя (6.62), определим характерное время массопереноса паров бензола через дерново-подзолистую песчаную почву

мощностью $z=2$ м при эффективном коэффициенте диффузии $D=0,01$ м²/час и периодом полураспада $T_{0,5}=1680$ часов (межфазными взаимодействиями пренебречь). Из соотношения $k=\ln 2/T_{0,5}$ определяем $k=0,0004$ 1/час. Тогда по (3.104) $t_{ц}=500$ часов, $\sigma^2=1,5 \cdot 10^6$ час². Таким образом, основное количество вещества пройдет почву в течение $\approx 3^x$ недель, а остаточный массоперенос будет продолжаться еще $(t_{ц} + \sqrt{\sigma^2}) \approx 10$ недель. По экспоненциальной модели биodeградации (4.7) можно оценить сколько процентов от исходного количества поллютанта (C_0) попадет в грунтовые воды, пройдя двухметровую толщу почвы: $C/C_0 = \exp(-kt_{ц})$ 100% $\approx 82\%$.

Основной вклад в процесс «размывания» выходной кривой осуществляет сама почва как сложная, поликомпонентная трехфазная пористая среда, взаимодействующая с движущимся веществом. Следуя работам [Рогинский и др. 72, McCoу, Rolston,92], определим выходные характеристики $t_{ц}$ и σ^2 для различных вариантов пористых сред, постепенно увеличивая сложность их структурной организации. (Рис.42). Соответствующие кинетические модели в дифференциальном виде приведены в табл. 26. В наиболее простом случае «А» рассматривается массоперенос паров ОВ по цилиндрическим каналам (капиллярам) радиуса R , стенки которых покрыты водной пленкой толщиной $\delta \ll R$. Летучее органическое вещество с концентрацией (C) по мере диффузионного (D) и конвективного (q) движения вдоль вертикальной координаты (z) взаимодействует с пленкой жидкости, растворяясь в ней. Предполагается линейная кинетика растворения с константой массообмена β , пропорциональной эффективной удельной поверхности (S): $\beta = k_p S$. Движущей силой растворения является разница между текущей (C) и равновесной (C_p) концентрациями парообразного вещества в почвенном воздухе. Последняя, в свою очередь, определяется растворимостью (a): $C_p = C_l/a$. Растворенное ОВ (C_l) диффундирует в пленке с коэффициентом диффузии (D_l) по направлению (y) к внутренней поверхности канала ($y=0$), где осуществляется его сорбция твердой фазой, согласно закону Генри: $C_s = K_r C_l$.

В варианте «Б» почва представлена твердыми частицами радиуса R , покрытыми пленкой влаги (δ) с общей пористостью (P), соответствующей объему пустот между частицами. Массоперенос

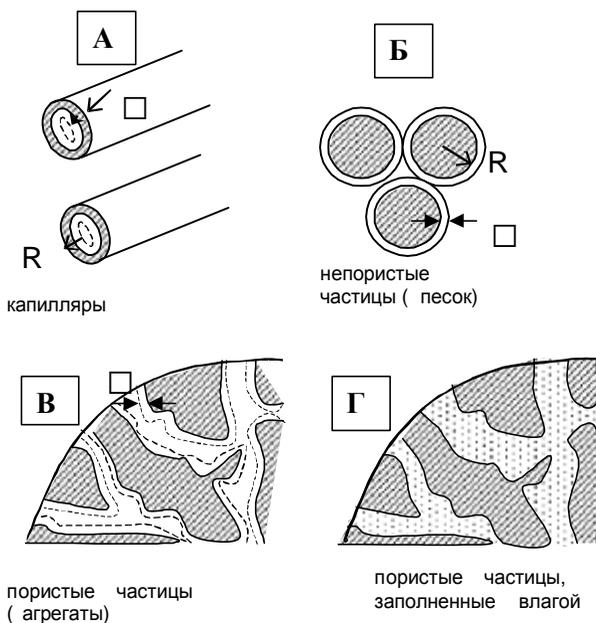


Рис. 42 Структура модельных пористых сред

и межфазные взаимодействия ОВ аналогичны таковым в случае «А». В целом, вариант пригоден для описания поведения летучих ОВ в почвах легкого гранулометрического состава, лишенных агрегатов.

Следующая модель «В» имеет дело с пористыми частицами (агрегатами) радиуса R , внутриагрегатной пористостью P_a и межагрегатной – P . В модели, помимо вертикальной координаты (z), используется радиальная (r), вдоль которой осуществляется диффузия (D_a) ОВ с концентрацией (C_a) внутри агрегата от его периферии ($r=R$) к центру ($r=0$), где поток прекращается ($\partial C_a/\partial r=0$). При этом, наряду с межагрегатным транспортом, аналогичным вариантам «А,Б», происходит растворение ОВ в пленках внутри агрегата с константой массообмена k_a и последующая диффузия вдоль координаты (y) в пленке толщиной $y=\delta$ к поверхности ($y=0$), где осуществляется его равновесная сорбция твердой фазой. Таким

Табл.26. Модели массообмена и транспорта газообразных веществ в пористых средах.

Структура модели	Граничные условия
А. Цилиндрические каналы с водной пленкой:	
<p>В канале:</p> $\frac{\partial C}{\partial t} + q \frac{\partial C}{\partial t} =$ $= D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - Sk_p (C - C_0)$ <p>В пленке:</p> $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2}$	$SD_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} = K_r \frac{\partial C_1}{\partial t}, \quad y=0$ $k_p (C - C_0) = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y}, \quad y=\delta$ $C_0 = C_\ell / a, \quad y=\delta$
Б. Твердые сферические частицы, покрытые водной пленкой:	
<p>В порах между частицами:</p> $P \frac{\partial C}{\partial t} + qP \frac{\partial C}{\partial z} =$ $D \frac{\partial^2 z}{\partial z^2} - (1 - P)Sk_p (C - C_0)$ <p>В пленке:</p> $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2}$	$SD_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} = K_r \frac{\partial C_1}{\partial t}, \quad y=0,$ $k_p (C - C_0) = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y}, \quad y=\delta,$ $C_0 = C_\ell / a, \quad y=\delta$
В. Пористые сферические частицы (агрегаты) с пленками жидкости внутри пор.	
<p>В межагрегатных порах:</p> $P \frac{\partial C}{\partial t} + qP \frac{\partial C}{\partial z} =$ $D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - P) \frac{3}{R} k_p (C - C_a(R))$ <p>В порах агрегата:</p> $P_a \frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) - Sk_a (C_a - C_0)$ <p>В пленке:</p> $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2}$	$D_a \frac{\partial C_a}{\partial r} = k_p (C - C_a), \quad r=R,$ $\frac{\partial C_a}{\partial r} = 0, \quad r=0,$ $SD_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} = K_r \frac{\partial C_1}{\partial t}, \quad y=0,$ $k_a (C_a - C_0) = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y}, \quad y=\delta,$ $C_0 = C_\ell / a$
Г. Пористые сферические частицы (агрегаты) с заполненными водой порами.	

<p>В межагрегатных порах:</p> $P \frac{\partial C}{\partial t} + qP \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} -$ $(1 - P) \frac{3}{R} k_p \left(C - \frac{C_1(R)}{a} \right)$ <p>В порах агрегата:</p> $(K_\Gamma + P_a) \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_a^1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_1}{\partial r} \right)$	$D_a^1 \frac{\partial C_1}{\partial r} = k_p (C - C_1 / a), \quad r=R$ $\frac{\partial C_1}{\partial r} = 0, \quad r=0$
---	---

Примечание: Условные обозначения, а также граничные и начальные условия по почвенной толще даны в тексте.

образом, модель рассматривает массообмен и транспорт в трехмерном пространстве и соответствует варианту наиболее сложной структурной организации почвы – агрегированной трехфазной пористой среде.

Последняя модель «Г» представляет собой упрощенный аналог (С), в котором внутриагрегатные поры целиком заполнены влагой, сквозь которую диффундирует (D_a) растворенное ОВ вплоть до центра агрегата ($r=0$), где существует условие непроницаемости ($\partial C_a / \partial r = 0$). Остальные механизмы (массоперенос по межагрегатным порам, растворение ...) описываются так же, как и в предыдущих вариантах «А–В». Очевидно модель «Г» соответствует ситуации, когда агрегированная почва после интенсивного промачивания содержит большое количество влаги.

Все четыре варианта моделей «А–Г» снабжены одинаковыми условиями на верхней ($z=0$, $C(0,t)=C_0(t)$) и нижней ($z \rightarrow \infty$, $C(t)=0$) границах почвенной толщи, а также начальными условиями: (при $t=0$, $C(z)=0$, $C_a(z)=0 \dots$). Опуская трудоемкие решения моделей «А–Г» в операционном виде, сразу запишем окончательные формулы для интересующих нас параметров $t_{ц}$ и σ^2 (Табл. 27). Анализ полученных выражений позволяет выявить ряд общих закономерностей продвижения вещества через почву, а также индивидуальные особенности этого процесса в зависимости от структурной организации пористой среды. Характерное время массопереноса, отражаемое показателем $t_{ц}$, определяется соотношением трех параметров — мощности почвенной толщи (z), скорости конвективного движения (q) и фактором сопротивления

(Γ), учитывающим активную пористость и межфазные взаимодействия внутри почвы. При этом $t_{ц}$ не зависит от интенсивности диффузии (D) и кинетики массообмена внутри пористой среды (k_p), хотя эти процессы оказывают существенное воздействие на дисперсию (σ^2) времени выхода вещества из толщи z («размывание» выходной кривой). Очевидно, при $\Gamma \ll 1$ почва не оказывает сопротивление продвижению вещества и время $t_{ц}$ находится как расстояние z , деленное на скорость переноса q ($t_{ц} \approx z/q$). Такая ситуация возникает при сильном иссушении почвы (объем влаги $S\delta$, $V_t > 0$) при условии малой интенсивности сорбции газов твердой фазой, то есть для сухих грубодисперсных ($S \downarrow$) сред.

В работе [McCoy, Rolston, 92] показано, что при a , $K_r < 1$ влияние межфазных взаимодействий (Γ) на характерное время массопереноса газообразных веществ незначительно и им можно пренебречь. Например, для плохо растворимых летучих ОВ это условие будет выполняться. Для других веществ влияние Γ незначительно, если $V_t \cdot a < 0,1$, где $V_t = \theta/P$ – степень заполненности порового пространства влагой. То есть при низких объемных влажностях (θ) в рыхлых ($P \uparrow$) почвах может возникнуть ситуация, когда даже хорошо растворимые ($a > 1$) вещества будут перемещаться сквозь почву без особой задержки. Во влажных почвах величина $t_{ц}$ возрастает практически пропорционально растворимости, если последняя превышает 1 ($a > 1$). Дисперсия σ^2 в этом случае будет возрастать пропорционально квадрату растворимости, поскольку фактор $m = (1 + \Gamma)^2/P$ (см табл 27).

Помимо межфазных взаимодействий (m), на величину σ^2 будет оказывать существенное влияние показатель внешней диффузии (гидродинамической дисперсии) (D), а также фактор кинетики массообмена и диффузии внутри структурных элементов почвы (f). Численный анализ выявляет, что при небольших растворимостях ($a \ll 1$) и сорбционных константах ($K_r \ll 1$), определяющим фактором становится внешняя диффузия в порах аэрации (D). Что касается влияния внутренней диффузии в жидкости (D_t), при малых значениях влажности и, соответственно, толщины пленки δ , этим фактором можно пренебречь по сравнению со вкладом кинетики массообмена (k_p).

Таблица 27. Аналитические зависимости центральных статистических моментов $t_{ц}$ и σ^2 от параметров массообмена и транспорта (модели «А-Г»).

$t_{ц}=(1+\Gamma)z/q, \quad s^2=(mP/q^2+f)2z/q, \text{ где:}$
<p>«А». Цилиндрические каналы с водной пленкой: $\Gamma=(S\delta+K_{\Gamma})a, \quad S=2/R, \quad m=(1+\Gamma)^2$ $f = \frac{\Gamma^2}{Sk_p} + \frac{(S^2\sigma^2 a + 3RK_{\Gamma})\delta}{3D_1S}$</p>
<p>«Б». Твердые сферические частицы с водной пленкой: $\Gamma=(S\delta+K_{\Gamma})a(1-P)/P, \quad S=3/R, \quad m=(1+\Gamma^2)/P$ $f = \left[\frac{(S\delta + K_{\Gamma})^2 a^2}{Sk_p} + \frac{(S^2\delta^2 a + 3(S\delta + K_{\Gamma})aK_{\Gamma})\delta}{3D_1S} \right] \frac{(1-P)}{P}$</p>
<p>«В». Агрегаты с пленками жидкости внутри пор $\Gamma=[P_a+(S\delta+K_{\Gamma})a](1-P)/P, \quad m=(1+\Gamma)^2/P$ $f = \left[\frac{(S\delta + K_{\Gamma})^2 a^2}{Sk_p} + \frac{(S^2\delta^2 + 3(S\delta + K_{\Gamma})aK_{\Gamma})\delta a}{3D_1S} \right] \frac{1-P}{P} +$ $\frac{\Gamma^2 R^2}{15} \left(\frac{1}{D_a} + \frac{5}{Rk_p} \right) \frac{P}{1-P}$</p>
<p>«Г». Агрегаты с заполненными влагой порами: $\Gamma=a(P_a+K_{\Gamma})(1-P)/P, \quad m=(1+\Gamma)^2/P$ $f = \frac{(P_a + K_{\Gamma})^2 R^2 a}{15} \left(\frac{1}{D_a^1} + \frac{5a}{Rk_p} \right) \frac{1-P}{P}$</p>
<p>Где: q – конвективный поток ЛОВ, $D, D_{\ell}, D_a, D_a^{\ell}$ – коэффициенты эффективной диффузии (дисперсии) в жидкой (ℓ) и газовой фазах агрегатов (a) и проводящих каналов, R – радиус, S – удельная поверхность частиц (каналов), δ – толщина пленки жидкости, P_a, P – внутриагрегатная и межагрегатная порозности, a – растворимость ОВ, K_{Γ} – константа Генри для сорбции ОВ твердой фазой, k_p – кинетическая константа массообмена между транзитными и аккумулятивными элементами пористой среды.</p>

Таблица 28. Сравнительный анализ влияния структурной организации почвы на статистические показатели массопереноса ($q=0,0001$ см/с).

Вариант модели	$t_{ц} \pm \sigma$ (час)	$t_{ц} / t_{ц} \llcorner A \gg$
«А»	1570±540	1,0
«Б»	2230±1080	1,4
«В»	4230±2370	2,7
«Г»	3310±1830	2,1

Для сравнительной оценки влияния структурной организации пористой среды (Рис 42) на массоперенос летучих ОВ проведем следующий численный анализ. Пусть требуется определить характерные статистические параметры массообмена $t_{ц}$ и σ^2 для бензола ($a=4,55$) через расчетную толщину почвы $z=1$ м при известных характеристиках проницаемости и внутреннего строения пористой среды: $P=0,4$, $P_a=0,6$, $\delta=10^{-3}$ см для вариантов «А,Б,Г» и 10^{-4} см для «В», $R=0,1$ см, $S=2/R$ или $3/R$ для вариантов «А,Б» и $S=1000$ см⁻¹ для «В», $D=0,06$ см²/с, $D_t=10^{-5}$ см²/с, $D_a=0,02$ см²/с $D_t=4 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $K_T=1$, $k_p=0,01$ м/с для «А» и $0,6$ м/с для остальных вариантов, согласно (табл.28). Подставляя указанные величины в формулы для расчета $t_{ц}$ и σ^2 , получаем следующие результаты (табл.28). Наиболее интенсивное прохождение расчетной толщи (1 м) отмечается для пористой среды с каналами «А». Эта модель, очевидно, соответствует распространенному в почвах массопереносу по макропорам, ходам беспозвоночных, корневым системам, а также гидроструктурам пальчатого типа («fingers») [Geoderma, 97, Смагин, 99]. Для непористых частиц сферической формы (песчаные почвы) характерное время массопереноса в 1,4 раза выше. В случае пористых агрегатов (структурная почва) величина $t_{ц}$ становится еще выше – в 2,1 раза для насыщенных влагой частиц (модель «Г») и в 2,7 раз для агрегатов с водными пленками (модель «В»).

Анализируемый подход позволяет оценить вероятность прохождения загрязненного вещества через почву в грунтовые воды. Так, если известна интенсивность биодеструкции поллютанта (для бензола $k=0,0004$ 1/час) можно, используя эту величину и характерное время $t_{ц}$, определить, какая доля от

исходного количества вещества (C_0) на поверхности почвы успеет дойти до грунтовых вод: $C/C_0 = \exp(-t_{ц} \cdot k) \cdot 100\%$. В нашем примере ($q=0,0001$ см/с) максимальное количество ОВ (53%) пройдет через расчетную толщу ($z=1$ м) в варианте «А», отражающем перенос по каналам. Для почвы, состоящей из непористых частиц (вариант «Б») это количество будет несколько меньшим (41%). Максимальная задержка и биodeградация загрязняющего ОВ осуществляется в структурных почвах. В варианте насыщенных влагой агрегатов «Г» до грунтовых вод дойдет 27%, а в ненасыщенных «В» – лишь 18% поллютанта. При большей мощности расчетной толщи, соответствующей расстоянию от поверхности почвы до уровня грунтовых вод, количество неразложившегося ОВ становится еще меньше. Таким образом, предложенная теория дает возможность оценить вероятность переноса загрязнителя от поверхности почвы до грунтовых вод в реальной пористой среде, не прибегая к сложным расчетам по многомерным распределенным моделям.

Глава VII

Инструментальные методы исследования газовой фазы почв.

§1 Общие положения.

Одной из задач настоящего исследования явилась разработка и совершенствование методик анализа газовой фазы почв с использованием современного приборного обеспечения, доступного для широкого круга специалистов [Смагин,99, Смагин, Смирнов, 96, Смагин, Глаголев и др., 2003, Лабораторные...,2000, Полевые и лабораторные...,2001]. Повторим, что вопреки расхожему мнению, исследование почвенного воздуха является в методическом отношении не менее сложной задачей, чем анализ жидкой и твердой фаз, и до последнего времени эта область почвоведения развивалась недостаточно эффективно. В настоящий момент, глобальные экологические проблемы способствовали активизации разработок по количественному анализу газов в биокосных системах, однако отечественное почвоведение продолжает здесь сильно отставать от зарубежного уровня что, очевидно, связано с отсутствием должного приборного обеспечения. Данная работа ориентировалась на использовании относительно недорогих, простых и доступных современных приборов и материалов при количественном изучении газовой фазы почв. Поскольку конечной целью подобных исследований является представление закономерностей поведения компонентов газовой фазы почвы в виде математических моделей, приводимые ниже методики позволяют произвести информационное обеспечение необходимых структурных блоков моделей: определение концентраций газов внутри почвы и их динамики, контроль за *границными условиями* (дыхание почвы), исследование *закономерностей переноса (транспорта)* газов и их *генерирования (поглощения)* внутри почвы как пористой трехфазной биокосной физической системы.

§2 Анализ содержания макрокомпонентов почвенного воздуха с помощью портативного газоанализатора ПГА-7.

Макрокомпонентами почвенного воздуха, напомним, принято называть газы, содержание которых превышает условный порог концентраций в 100 ppm (0,01% от объема газовой фазы). Для анализа содержания макрокомпонентов почвенного воздуха достаточно использовать приборы среднего класса точности (0,01–0,1%). Обычно в почвоведении для этого применяются газовые хроматографы, снабженные двумя типами детекторов – пламенно-ионизационным и катарометром, например, ЛХМ, Хром-5, ХПМ [Современные..., 87]. В последнее время в практику исследований с этой целью стали внедряться портативные газоанализаторы комбинированного типа, в которых углеродсодержащие газы определяются с помощью ИФК-спектоскопии, а кислород – посредством электрохимического датчика. Отечественная промышленность выпускает серию таких приборов под общим названием ПГА (портативный газоанализатор). Для исследования макрокомпонентов почвенного воздуха наиболее подходящими являются приборы ПГА – 12 (CO₂, O₂) или ПГА – 7 (CO₂, CH₄, O₂). Для отбора проб целесообразно использовать стационарные камеры накопительного типа, устанавливаемые в почве на определенных глубинах в зависимости от цели исследования. Ниже будет приведена одна из возможных конструкций подобных пробоотборников, разработанная автором и применяемая на кафедре физики и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ.

Портативный газоанализатор ПГА – 7 предназначен для определения содержания CO₂, CH₄, O₂ в газовых пробах в диапазоне концентраций 0–2% CO₂, 0–5% CH₄ и 0–30% O₂ с точностью 0,01% CO₂, 0,1% CH₄ и O₂. Минимальный объем воздушной пробы – 20 см³. Электропитание прибора осуществляется от встроенных аккумуляторов, с максимальным ресурсом работы 16 часов. Зарядка аккумуляторов производится от обычной сети переменного тока. Габариты прибора 83x33x270 мм при массе не более 0,8 кг. В комплект поставки помимо прибора входят устройства для зарядки аккумуляторов, а также для ручного ввода газовой пробы в прибор и его продувки с помощью резиновой груши. Для установки нуля датчиков используется

чистый атмосферный воздух или нулевой поверочный газ (например N₂). При использовании атмосферного воздуха прибор выдает показания: 20,9% O₂, 0,03% CO₂ и 0,0% CH₄.

Для отбора проб почвенного воздуха в наших исследованиях предложено использовать перфорированные камеры объемом не менее 20 см³, выполненные из инертного материала (пластмасса, стекло, нержавеющий металл). Удобно использовать пластмассовые флаконы для хранения почвенного раствора. В крышку флакона герметично вставляется тонкий ПВХ-шланг (оплетка от телефонного кабеля диаметром не более 1мм), выводимый на поверхность почвы. Верхний отрезок ПВХ-шланга соединяется с обрезанной иглой от медицинского шприца, через которую можно отбирать образцы почвенного воздуха из закопанной на определенную глубину камеры с помощью разряжения. Для этого можно применять пластмассовые шприцы объемом от 20 см³. После отбора пробы заборное отверстие (пластмассовая часть иглы) закрывается тонкой пробкой. При анализе газовой фазы обводненных почв камера изолируется специальной мембраной (полиэтилен, силикон, резина), пропускающей газы, но непроницаемой для воды [Современные..., 87, Смагин, 99].

Альтернативный вариант – использование камер вытеснительного типа, у которых перфорировано только дно. В такую камеру изначально закачивают через ПВХ-шланг атмосферный воздух или инертный газ в объеме, превышающем объем камеры. Газ вытесняет из камеры воду через отверстия в дне и приходит в равновесие с окружающей средой, откуда в него поступают компоненты почвенного воздуха. После чего воздух из камеры извлекается посредством откачки шприцем через ПВХ-шланг и вводится в газоанализатор. Поступившая в камеру вода вытесняется новой порцией газа или тем же воздухом, который использовался для анализа. В случае отборника вытеснительного типа выводной шланг на поверхности почвы должен быть герметизирован с особой тщательностью. Для этого рекомендуется использовать склеенный с иглой отрезок тонкого пластмассового шприца, в который плотно вставляется резиновая заглушка – пробка от пенициллинового флакона. Отбор проб и закачка газа в систему осуществляется при этом шприцем с иглой, с помощью которой прокалывается резиновая пробка – заглушка.

Количество камер-пробоотборников и глубина их расположения в почве зависят от конкретных целей исследования. При этом удобно совместить все камеры в единый пробоотборник, выполненный из отрезка трубы (материал инертный) (рис. 43). Он устанавливается вертикально в скважину, пробуренную в почве, на весь срок наблюдений. Для анализа почвенного воздуха необходимо присоединить к заборному отверстию пробоотборника пластмассовый шприц (объемом не менее 20 см³) и, медленно поднимая поршень, откачать пробу с данной глубины. Ввести пробу в предварительно включенный и настроенный на измерение требуемого газа анализатор ПГА, для чего присоединить шприц с пробой почвенного воздуха, к входному отверстию ПГА посредством ПВХ-шланга. Затем одновременно сжать и отпустить резиновую грушу заборного устройства прибора и вдвинуть поршень шприца внутрь. Через 10-20 секунд прибор отразит на дисплее содержание газа в объемных процентах. После этого прокачать чистым воздухом (нулевым газом) измерительный канал прибора с помощью резиновой груши и, дождавшись индикации нуля на дисплее, ввести следующую пробу. Если содержание газа в почвенном воздухе превышает рабочий диапазон измерений прибора (0-2% CO₂, 0-5% CH₄ и 0-30% O₂), следует разбавить пробу атмосферным воздухом или инертным газом. Для этого соединить шприц, в котором определенную часть объема занимает проба почвенного воздуха, с другим шприцом, содержащим определенный объем газа-разбавителя. Одновременно перемещая поршни шприцев смешать газы и произвести определение состава полученной смеси на ПГА указанным выше способом. При расчете реального содержания газа в почвенном воздухе учесть, во сколько раз была разбавлена проба. По окончании работы выключить прибор. Синхронно с определением объемного содержания газов в почве, необходимо измерять температуру почвы (Т) и атмосферное давление (Р) для расчета концентрации (г/м³) измеряемых газообразных компонентов по данным об их объемном содержании [Смагин, 99]. В качестве примеров на рис. 3, 26, 30, 38 приведены результаты инструментального анализа прибором ПГА –7 профильных распределений концентраций газов в почвах разного генезиса, дисперсности и структурно-функциональной организации.

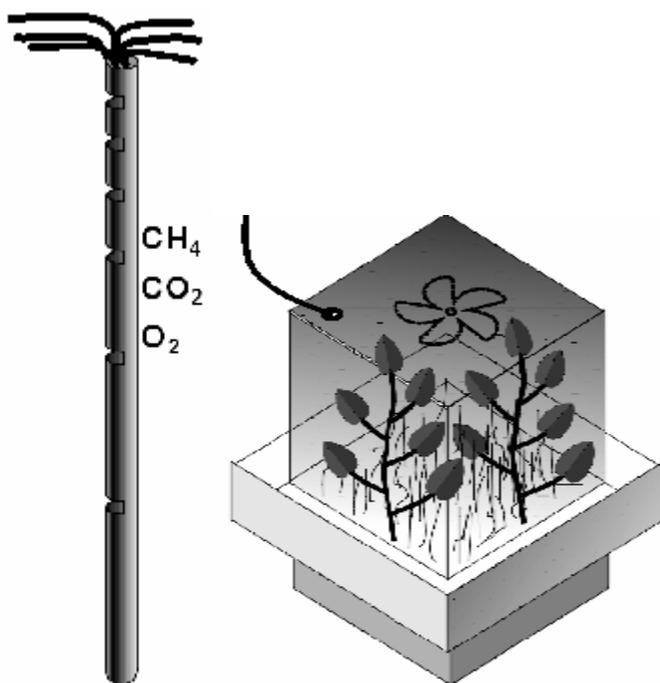


Рис.43 Стационарный пробоотборник газовой фазы (слева) и камера с основанием для исследования эмиссионных потоков.

§3 *Определение дыхания почвы методом закрытых камер с помощью портативного газоанализатора ПГА-7*

Наиболее распространенный метод для оценки эмиссии газов и паров почвой носит название метода камер. Закрытая или (реже) проточная камера объемом (V) и площадью поперечного сечения (S) устанавливается на определенный срок (Δt) на поверхность почвы, после чего в ней определяется изменение концентрации газа (ΔC). Расчет эмиссии (Q) в простейшем варианте производится по формулам (5.19) – (5.23) [Смагин,99].

Перед началом определения на выбранной площадке следует удалить зеленые части растений и установить камеру для измерения почвенного дыхания. Стационарные камеры-изоляторы выполняются из инертного материала (оргстекло, пластмасса,

металл) и снабжаются герметично закрытым отверстием для отбора газовых проб, вентилятором для перемешивания воздуха и термометром для контроля температуры внутри камеры. Последний необходим, поскольку отличие температурного режима экранированного камерой участка почвы от нативного может приводить к изменению величин почвенного дыхания. Рекомендуется при установке камеры использовать специальный фундамент-основание, выполненный из крепкого металла (рис. 43). Он врезается в почву на глубину 2–4 см. По периметру верхней части основания имеется желоб, в который помещается нижняя кромка камеры. Во избежание газообразных потерь из камеры, желоб заливается водой или насыщенным раствором поваренной соли (водяной замок). В более простом варианте камера изготавливается из подручных средств, например, жестяных банок, края которых затачиваются для врезки в почву. В дне (стенке) просверливается отверстие для резиновой пробки-заглушки, через которую можно отбирать газовые пробы с помощью медицинского шприца с иглой. Банка-колпак устанавливается вверх дном на поверхность почвы и вращательным движением врезается на глубину 1–3 см вглубь. Рекомендуемая высота надземной части камер (h) при использовании портативных газоанализаторов типа ПГА–7 – не более 15–20 см. В этом случае за небольшое время экспозиции камеры ($\Delta t=10\text{--}20$ мин) внутри нее успевает накопиться достаточное для измерения прибором количество CO_2 . При анализе поглощения кислорода время экспозиции можно увеличить до 20–40 мин.

Сразу же после установки камеры надо измерить исходное содержание газов в ней (C_0). Для отбора пробы присоединить шприц к штуцеру камеры или в случае камеры-банки проколоть резиновую пробку-герметизатор шприцевой иглой и прокачав движением поршня воздух в камере несколько раз извлечь требуемый для анализа объем газовой фазы (не менее 20см^3). Ввести пробу в подготовленный к работе газоанализатор ПГА–7, описанным выше способом, и определить содержание исследуемого газа (CO_2 или O_2). Повторить процедуру несколько раз через определенные интервалы времени ($\Delta t=10\text{--}20$ мин). При необходимости увеличить интервал отбора проб, если из-за малой интенсивности дыхания в камере не успевает накопиться (CO_2) или поглотиться (O_2) количество газа, достаточное для анализа. По

окончании анализа произвести расчет потоков газов по уравнению (5.20) или (5.22), используя для перевода объемных процентов в концентрации уравнение состояния идеального газа (3.4), а также данные о температуре воздуха в камере и атмосферном давлении.

При определенной модификации прибора ПГА – 7 возникает возможность измерения эмиссионных потоков не только макрогазов, но и метана в случае полевых исследований в болотных экосистемах. Достаточно высокая погрешность при измерении концентрации CH_4 (0,1%), по-видимому, объясняется присутствием паров воды в пробе, поскольку вода активно поглощает в ИК-диапазоне. Действительно, чтобы уменьшить погрешность на порядок (и тем самым на порядок повысить чувствительность ПГА–7 в отношении метана) оказалось достаточно установить на вход и выход газовой магистрали прибора стеклянные трубки, заполненные осушителем (CaCl_2). Изменяя объем камеры и время экспозиции можно добиться аккумуляции в них CH_4 в детектируемых количествах. Из формулы (5.20) следует, что концентрация в камере возрастает обратно пропорционально ее объему. Поэтому, использование микрокамер, имеющих объем на два порядка меньший, чем объем обычных камер ($0,07\text{--}0,14\text{ м}^3$), позволит увеличить концентрацию газа в 100 раз, а этого достаточно, чтобы зафиксировать ее портативным прибором ПГА–7. Как показано в нашей методической работе, при использовании камер объемом от 500 мл до 5 л возможно измерение потока метана порядка нескольких $\text{мгС/м}^2/\text{час}$ (и более) портативным прибором ПГА–7 при условии, что газовая магистраль прибора сообщается с внешней атмосферой через осушитель (это делает чувствительность прибора в отношении CH_4 такой же, как и в отношении CO_2 – 0,01%) [Смагин и др., 2003]. В болотных экосистемах для корректного анализа потока (т.е. для совпадения потока, измеренного системой «малая камерой + ПГА–7», с потоком, измеренным большой камерой с помощью газовой хроматографии) необходимо соблюдение двух условий: микрокамера устанавливается на минимальное время, необходимое для накопления в камере концентрации метана порядка 0,01% (не более нескольких часов); камера устанавливается настолько аккуратно, чтобы газ практически не был бы выдавлен из почвы, т.е. для CH_4 начальная концентрация в камере должна быть не

выше чувствительности ПГА–7, а для CO_2 – находиться на уровне фоновой атмосферной концентрации [Смагин и др., 2003].

§4 Лабораторный метод определения эффективного коэффициента диффузии газов в почве.

Диффузия традиционно считается наиболее важным механизмом аэрации почвы и распределения газообразных веществ в ней. Количественная оценка явления диффузии базируется на феноменологическом уравнении переноса, которое в линейной неравновесной термодинамике носит название уравнение Фика (см. главу V). Несмотря на обилие физических механизмов молекулярного транспорта газов в пористых телах (нормальная диффузия в макропорах, кнудсеновская – в мезопорах, активированная – в микропорах, поверхностная диффузия в средах с высокой удельной поверхностью), феноменологическая теория массопереноса объединяет их в уравнение (5.9), так как в любом из этих механизмов движущей силой переноса является градиент концентраций газообразных компонентов (dC/dz). Последнее обстоятельство позволяет ввести интегральную величину D – эффективный коэффициент диффузии газа (пара) в почве для оценки суммарного вклада всех возможных механизмов диффузионного массопереноса. Показатель D является переменной величиной, зависящей от пористости аэрации почвы. Часто в моделях массопереноса используют безразмерную характеристику – отношение эффективного коэффициента диффузии газа (пара) в почве к таковому в воздухе: D/D_0 . Помимо удобства, связанного с обезразмериванием, здесь преследуется еще одна цель, а именно – учет зависимости коэффициента диффузии от газового (атмосферного) давления и температуры (см. (5.11)).

Обратимся к оценке зависимости эффективного коэффициента диффузии (D) от пористости аэрации почвы (P_a). Лабораторное определение коэффициента диффузии проводят с помощью специальных сосудов – диффузиметров. В простейшем случае в качестве диффузиметров можно использовать колбы Бунзена, тубусы которых герметизированы резиновыми заглушками, а пробки, закрывающие колбы, снабжены отверстием, в которое вставляются металлические или пластмассовые трубки с почвой. В диффузиметре создается избыток концентрации исследуемого газа (пара). Через некоторое время, необходимое для нейтрализации

процессов сорбции и растворения газообразных компонентов образцом почвы, начинают определение изменения (убыли) концентрации вещества (C) в объеме (V) диффузиметра в зависимости от времени (t). Газ диффундирует в атмосферу, где его содержание заведомо мало, через образец почвы длиной (l) с поперечным сечением (S). Периодически отбираемые пробы воздуха из диффузиметра анализируются на газоанализаторе или хроматографе. Расчет величины D осуществляется, исходя из следующих соображений. Скорость изменения (убыли) массы газа (m) при его концентрации (C) в диффузиметре с общим объемом (V) численно равен количеству выносающегося газообразного вещества через образец почвы в атмосферу (Q): $dm/dt = V dC/dt = -Q$. В свою очередь поток (Q), согласно закону Фика (5.9), определяется разностью концентраций газа в колбе и атмосфере ($C_{атм}$), отнесенной к длине образца почвы (l): $Q = qS = -DS (C_{атм} - C)/l$. Комбинируя данное уравнение с предшествующим, получим линейную кинетическую модель процесса массопереноса в данном эксперименте: $dC/dt = DS (C_{атм} - C) / lV = k C_{атм} - kC$, где $k = DS/lV = const$. Аналитическое решение этого уравнения позволяет найти в явном виде зависимость C (t): $C(t) = [(C_0 - C_{атм})]^{-kt} + C_{атм}$, где C_0 – исходная концентрация газа в колбе (t = 0).

Переносим параметр $C_{атм}$ в левую часть выражения и логарифмируя, получим линейное уравнение относительно времени (t):

$$\ln[(C_0 - C_{атм}) / (C(t) - C_{атм})] = kt \quad (7.1)$$

Располагая экспериментальные данные по убыли концентрации (C (t)) в диффузиметре в зависимости от времени (координаты X = t; Y = $\ln[(C_0 - C_{атм}) / (C(t) - C_{атм})]$), находим величину k, как угловой коэффициент прямой (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс (tg α)), по которому легко найти искомую величину D:

$$D = lV \operatorname{tg} \alpha / S \quad (7.2)$$

Анализ проводится при разных влажностях (пористость аэрации) образца, что позволяет получить зависимость D (P_a). Экспериментальные исследования осуществляют следующим образом. Монолит почвы или насыпной образец, помещенный в трубку, вставляется в отверстие резиновой пробки, плотно закрывающей колбу Бунзена. Предварительно определяется длина трубки (l), ее диаметр (d), масса (m_0), масса воздушно сухого

образца (m_b). Взвешивание производится на технических весах с точностью до 0, 1 г.

Для ускорения эксперимента рекомендуется одновременные определения величины D при разных влажностях, например, в воздушно-сухом состоянии при гигроскопической влажности (W_f) и при какой-либо влажности, созданной добавлением в образец воздушно-сухой почвы расчетного количества воды. Можно анализировать эффективный коэффициент диффузии в образцах почвы на разных стадиях иссушения в процессе определения основной гидрофизической характеристики методом центрифугирования [Смагин и др., 98,99].

Образцы помещают в диффузиметры, в которых предварительно создается избыток концентрации газа (CO_2 , CH_4 , Ar , He). В случае использования CO_2 в качестве источника газа удобно использовать бытовой сифон для газирования воды с комплектом баллончиков. Через некоторое время после подачи газа производят первое измерение его концентрации (C_0). Для отбора проб газа используют медицинский шприц с тонкой иглой. Прокалывая шланг-герметизатор, вводят иглу в тубус колбы и отбирают определенный объем воздушной смеси. Пробу немедленно помещают в газоанализатор (ПГА-7) и повторяют анализ 2–3 раза до получения удовлетворительной сходимости результатов. Аналогичную процедуру осуществляют с другими диффузиметрами. По прошествии 40–60 мин. производят следующие замеры концентраций ($C(t)$). Полученные результаты располагаются в координатах $X=t$, $Y=\ln[(C_0 - C_{атм})/(C(t) - C_{атм})]$, что позволяет определить величину D графическим методом, описанным выше. Для аппроксимации данных линейным уравнением (7.1) удобно пользоваться стандартными программами электронных таблиц «Excel» или «SigmaPlot».

На рис.28 в верхней части слева приведены результаты определения зависимости $D(P_a)$ на монолитах дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы под лесом (УОПЭЦ «Чашниково»). Поскольку углекислый газ хорошо сорбируется почвой и растворяется в почвенной влаге, необходимо учитывать эти потенциальные механизмы иммобилизации газа по мере его движения через образец почвы. Для этого монолит помещается между двумя колбами-диффузиметрами, одна из которых служит источником, а другая – приемником газа. Расчет производится не

по убыли концентрации в колбе-источнике, а по приросту в приемнике, согласно (7.1). Полученные таким образом величины (закрашенные символы на рис. 28) оказались существенно ниже, чем в случае традиционно используемого метода диффузии CO_2 из колбы в атмосферу (незакрашенные символы). Очевидно, иммобилизация газа по мере его диффузии через образец может существенно исказить результаты определения D , если ее не учитывать. Для некоторых газов (O_2 , CH_4 ...) причиной иммобилизации, и, следовательно, завышения величин D в экспериментах с открытыми диффузиметрами служит биологическое поглощение образцом почвы. Во избежание ошибок определения, связанных с иммобилизацией газа в ходе эксперимента, предлагается либо использовать несорбируемые инертные метки (Ar , He , N_2), либо предварительно насыщать образец, выдерживая его в атмосфере с избыточным содержанием газа в течение 12–24 часов (CO_2), либо проводить более трудоемкий анализ с двумя колбами-диффузиметрами источником и приемником газа. Для оценки показателя D в обводненных пористых средах при влажностях близких к полной влагоемкости предложена модификация метода с изоляцией поверхностей образцов тонкими полиэтиленовыми пленками [Смагин,99, Смагин и др.,2000]. Последние имеют проницаемость для газов, существенно большую, чем скорость диффузионного переноса в воде ($10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), поэтому экранирование ими поверхности образца, необходимое для защиты от массопереноса воды под действием гравитации и испарения, не нарушает процесс молекулярной диффузии. Технически, пленка закрепляется с помощью обжимного кольца на верхнем торце монолита, насыщенного до полной влагоемкости. После этого монолит переворачивается, так чтобы пленка оказалась внизу и препятствовала гравитационному оттоку влаги из образца. Монолит вставляется в диффузиметр через резиновую пробку, обтягивается с верхней открытой части такой же пленкой для защиты от испарения, после чего поверхность пробки заливается парафином для гарантии полной герметизации и исключения переноса газа через соединительные части прибора. При отсутствии парафина можно установить диффузиметр в бак с водой так, чтобы на поверхности оставался лишь верхний конец монолита с пленкой, а пробка и остальные части прибора были погружены в воду. Интервалы отбора проб в

таким виде анализа необходимо увеличить, поскольку значимые отличия в концентрациях внутри диффузиметра при молекулярном движении через насыщенный образец высотой 3–4 см возникают лишь по прошествии нескольких суток.

§5 Полевой метод определения эффективного коэффициента диффузии газов в почве

Исследование массопереноса веществ в полевых условиях позволяет более объективно и масштабно охарактеризовать этот процесс по сравнению с лабораторными экспериментами, поскольку учитываются реальные особенности строения порового пространства почвы с присущими ему макрокомпонентами – каналами, трещинами, ходами корневых систем и роющих животных, которые невозможно представить при отборе монолитов небольших размеров. Однако в физике газовой фазы почв полевым методам исследования массопереноса уделяется на наш взгляд недостаточно внимания и методические разработки в этой области далеки до завершения. Наибольшую известность получил классический метод Люндегорда, в котором оценивается величина эффективного коэффициента диффузии (D) расчетным путем по интенсивности почвенного дыхания (q) и перепаду концентраций CO_2 между верхним (15–20 см) слоем почвы и атмосферой (dC/dz) на основе уравнения (5.9). При всей простоте этот способ приемлем лишь для ориентировочной оценки, поскольку в поток CO_2 с поверхности помимо диффузионного вносят свой вклад некоторые другие механизмы, например перенос по градиентам пневматического давления и температуры, естественная конвекция и межфазные взаимодействия CO_2 . В методе не принимается во внимание варьирование концентраций CO_2 приземного слоя атмосферы, которое в почвах под лесной растительностью может приводить к увеличению «стандартной» величины 0,035% в 2–5 раз. Достаточно произвольно выбирается высота (мощность) верхнего слоя, от которой зависит правильность вычисления градиента концентраций. Наконец, данный способ позволяет определить искомую характеристику D лишь для самого верхнего горизонта почвы. Учитывая вышеизложенное, мы предложили ряд новых методов количественной оценки D разных слоев почвы непосредственно в полевых условиях [Смагин, Смирнов, 96], один из которых приводится в данном разделе.

Суть метода заключается в следующем. На экспериментальном участке почвы бурится вертикальная скважина на глубину, соответствующую мощности горизонта (слоя) почвы в котором определяется величина D . С помощью баллона с избытком данного газа (например, CO_2) в скважине создается повышенная концентрация газа, причем дно и выходное отверстие скважины закрывают специальными заглушками (пробками). Верхняя пробка снабжена металлическим штуцером, через который можно закачивать газ в скважину, а затем брать пробы на содержание CO_2 в ней. На небольшом расстоянии (20–50см) от скважины-источника бурятся еще две-три скважины с аналогичными заглушками для контроля за радиальным распространением CO_2 по мере диффузионного переноса. Таким образом, эксперимент заключается в анализе динамики убыли содержания газа в центральной (загрузочной) скважине и прибыли в боковых (контрольных). Анализ удобно проводить с помощью описанного выше портативного газоанализатора типа ПГА–7.

Комбинируя закон Фика (3.3), с формулой для расчета плотности потока вещества как массы (m), прошедшей через площадь поперечного сечения (S) за интервал времени (Δt), а также учитывая зависимость фронта диффузии (S) от расстояния (z) в процессе радиального массопереноса ($S=2\pi zh$, h – высота скважины), получаем:

$$\frac{m}{2\pi h \Delta t} = -D \frac{dC}{dz} z \quad (7.3)$$

Разделяя переменные и интегрируя 7.3, находим формулу для расчета D :

$$D = \frac{m \ln(R/R_0)}{2\pi h (t_2 - t_1)(C_1 + C_2 - C_1^k - C_2^k)}, \quad (7.4)$$

где $C_{1,2}$, $C_{1,2}^k$ – концентрации газа в центральной (C) и контрольной (C^k) скважинах в моменты времени t_1 и t_2 , R_0 ; R – радиус скважин и расстояние между центральной и контрольной скважинами. Учитывая, что масса газа (m) равна разности концентраций (убыли в центральной или прибыли в контрольных $|C_1 - C_2|$) умноженной на объем газовой фазы, который представляет собою сумму объемов скважины и пор

Табл.29 Динамика концентраций и коэффициенты диффузии CO₂ в дерново-подзолистой почве при определении полевым методом [Смагин, Смирнов, 96]

Время:	Объемное содержание CO ₂ в скважинах, %				D, см ² /час
	левая (контроль)	центр (источник)	правая (контроль)	среднее по боковым	
10 ⁰⁰	0,37	22,7	1,5	0,94	–
11 ³⁰	0,82	19,8	0,75	0,79	10,9
12 ⁰⁰	0,48	17,4	1,05	0,77	10,3
13 ²⁵	0,45	11,4	1,05	0,75	12,0
14 ⁵⁰	0,48	8,0	0,75	0,62	10,2
19 ¹⁰	0,65	2,6	0,88	0,77	10,3

аэрации той части почвы, через которую диффундирует газ, получаем окончательную формулу для расчета величины D [Смагин, Смирнов, 96]:

$$D = \frac{\left[\ln(R / R_0) R_0^2 + (R - R_0)^2 \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} - \frac{W \rho_b}{100} \right) \right] (C_1 - C_2)}{2(t_2 - t_1)(C_1 + C_2 - C_1^k - C_2^k)} \quad (7.5)$$

В начале работы необходимо подготовить вертикальные скважины с помощью почвенного бура, установить заглушки и закачать в центральную (загрузочную) скважину исследуемый газ (например, CO₂). Перед этим тщательно измерить радиус (R₀) и высоту скважин (h). Рекомендуется учесть массу грунта, отобранного при бурении скважин (m_{вл}) и взять пробы на влажность (W), чтобы синхронно определить необходимый для расчета D и П_а параметр плотности почвы: ρ_б = 100m_{вл} / (πR₀²h (100+W)). Величину плотности твердой фазы почвы определить в лаборатории пикнометрическим методом или взять из литературной информации по данной территории. Произвести замеры исходного содержания газа в скважинах, для чего отобрать шприцем газ через штуцеры верхних заглушек и ввести в газоанализатор (ПГА-7). Через 1–1,5 часа вновь отобрать пробы. Контролировать динамику газа в скважинах в течение 5–6 часов. По полученным данным рассчитать величину D, используя формулу (7.5). В качестве примера приведем результаты определения эффективного коэффициента диффузии CO₂ в дерново-подзолистой почве под лесом (УОПЭЦ «Чашниково»)

(табл.29). Среднее значение величины D составило $10,7 \text{ см}^2/\text{час}$ при относительно небольшом варьировании в 5–6%.

§6 Методы оценки биогенного генерирования (поглощения) газов почвой и межфазных взаимодействий в закрытых сосудах.

Генерирование и поглощение газообразных веществ почвой как биокосной поликомпонентной трехфазной системой осуществляется благодаря множеству процессов, среди которых можно выделить биогенные и абиотические. Для исследования их интенсивности преимущественно в лабораторных экспериментах, в работе предложен ряд методик и модификаций, основанных на учете баланса веществ в закрытых сосудах с почвенными образцами и газовой фазой определенного состава. Методика оценки *биогенных процессов* продуцирования углеродсодержащих газов и деструкции органического вещества в процессе инкубации образцов почв в заданных гидротермических условиях сводится к следующему (на примере эмиссии диоксида углерода) [Смагин и др.,99]. Навеска почвы (до 5г) помещается в стеклянный флакон с резиновой пробкой и завинчивающейся крышкой. В почве создается требуемый уровень увлажнения. Для этого удобно совместить анализ с определением потенциала почвенной влаги методом центрифугирования (см. [Смагин и др., 98, 99]) и использовать образцы на разных стадиях удаления из их влаги. Флакон с герметично закрытой крышкой устанавливается в термостат с заданной температурой на время около 12 – 24 часов, необходимое для образования в нем газообразных продуктов деструкции ОВ (преимущественно CO_2 , а в переувлажненной почве – CO_2 и CH_4). По прошествии требуемого времени во флаконе определяется содержание газообразного углерода с помощью хроматографа или ИФК-газоанализатора (отбор проб производится через резиновую пробку шприцем). Далее закрытый флакон быстро нагревается \approx до 70°C для перевода части адсорбированного и растворенного газа в атмосферу и производится повторное определение. Нагрев удобно проводить в микроволновой печи в течение 5-10мин. По известным данным о приросте газообразного углерода в объемных процентах ($\Delta X = (X_{\text{после нагрева}} - X_0)$, обычно для CO_2 $X_0=0,035\%$) за интервал времени t рассчитывается потенциальная скорость деструкции (эмиссии углерода в атмосферу) по уравнению [Смагин, др.,99]:

$$U = \frac{12\Delta XPV}{100RTm_s t}, \quad (7.6)$$

где V – объем газовой фазы во флаконе (определяется по окончании опыта добавлением воды), P – барометрическое давление, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, m_s – масса твердой фазы (масса абсолютно сухой почвы). Например, пусть за 24 часа во флаконе со свободным объемом 10 см^3 ($10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$) накопится 1% CO_2 при температуре 20°C (293K), барометрическом давлении 740 мм.рт.ст. ($740 \cdot 101,3 \cdot 10^3 / 760 = 98,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$) и массе твердой фазы почвы $m_s = 4 \text{ г}$. Используя (7.6), получаем: $U = (12 \cdot 1 \cdot 98,6 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-6}) / (100 \cdot 8,31 \cdot 293 \cdot 4 \cdot 24) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ гC/гчас} = 0,5 \text{ мгC/кг час}$.

Процент деструкции OB (по углероду) определяется, если известно содержание $C_{\text{орг}}$ в почве, как:

$$M\% = \frac{100U}{C_{\text{орг}}} = \frac{12\Delta XPV}{RTm_s t C_{\text{орг}}} \quad (7.7)$$

Так из приведенного примера имеем при $C_{\text{орг}} = 2,5\%$ ($0,025 \text{ гC/г}$): $M\% = 100 \cdot 5 \cdot 10^{-7} / 0,025 = 0,002\%/\text{час}$ или при периоде биологической активности с данной температурой и влажностью 100 сут, $M\% = 0,002 \cdot 24 \cdot 100 = 4,9\%$ в год.

Аналогичным образом осуществляется оценка **поглощения газов**, например, кислорода при инкубации почвы, с тем лишь изменением, что, поскольку кислород существенно хуже растворяется в жидкой фазе почв и адсорбируется почвенными частицами, поправку на эти процессы посредством быстрой термодесорбции можно не вводить. Приведем примерный вариант методики. Навеску почвы от 3–5 г помещают в предварительно взвешенные стеклянные флаконы (объем от 20 см^3) с резиновой пробкой и завинчивающейся крышкой, в которой предусмотрены отверстия для отбора проб с помощью шприца. Можно использовать свежееотобранные образцы или после сушки, задавая необходимую влажность. Как и в лабораторной методике оценки диффузивности, удобно совмещать этот вид анализа с определением ОГХ почвы методом центрифугирования для последовательного уменьшения влажности [Смагин и др., 98, 99]. Измерив первоначальное содержание кислорода в атмосфере флакона (обычно 20,9%) и плотно закрыв крышку с резиновой пробкой, флакон помещают в термостат с заданной температурой

на 12–24 часа. При работе в поле со свежими образцами, можно зарывать флаконы в почву на данную глубину, чтобы процесс поглощения газа шел при естественных температурных условиях. По прошествии требуемого времени через резиновую пробку отбирается проба воздуха и анализируется на газовом хроматографе или анализаторе типа ПГА–7 на содержание O_2 . Далее флакон с влажной почвой без пробки и крышки взвешивается и помещается в термостат для сушки почвы при $105^\circ C$. После чего определяется масса абсолютно сухой почвы (m_s). Завершает эксперимент определение рабочего объема флакона с учетом пористости почвы, для чего он заполняется водой и по разности между полученным весом и массой флакона с сухой почвой находится искомая величина (V). Расчет интенсивности поглощения кислорода почвой (U , mgO_2/kg час) осуществляется по формуле:

$$U = \frac{32\Delta X P V}{100 R T m_s t}, \quad (7.8)$$

где ΔX – убыль объемного содержания кислорода [%] во флаконе за время инкубации t [час], V – объем газовой фазы во флаконе [мл], P – барометрическое давление [Па], R – универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/мольК], T – абсолютная температура [К], m_s – масса твердой фазы [г].

Абиотическое выделение и поглощение газов почвой осуществляется преимущественно благодаря физико-химическим процессам межфазных взаимодействий (сорбции, растворения), исследованию которых посвящена отдельная часть главы III. Оценка интенсивностей этих процессов в первом приближении также может производиться в закрытых сосудах с предварительно стерилизованной почвой или модельными пористыми средами (прокаленными субстратами заданной дисперсности и влажности). При этом техника эксперимента аналогична предшествующей методике – во флаконе с почвой (сорбция) или жидкой фазой (растворение) создается атмосфера с заданной концентрацией исследуемого газа (C_0^g), и далее через определенные интервалы времени определяется оставшееся после поглощения содержание газа (C_t^g) в атмосфере флакона. По разнице ($C_0^g - C_t^g$) оценивается количество поглощенного почвой (раствором) газа к моменту t . Если объем флакона невелик, в баланс необходимо ввести поправку на изъятие части массы газа с пробой для анализа (C_0^g

$V_{\text{шп}}$, где $V_{\text{шп}}$ – объем шприца). Зная объем газовой фазы флакона (определяется как и в предыдущем методе заполнением водой после окончания эксперимента), находим массу газа, адсорбированного почвой (растворенного в жидкой фазе) : $m_g = (C_0^g - C_t^g)V$ или с поправкой на эвакуацию части газа с пробой: $m_g = (C_0^g - C_t^g)V - C_0^g V_{\text{шп}}$. Полученная величина позволяет рассчитать соответствующую концентрацию адсорбированного (растворенного) газа:

$$C_s = \frac{m_g}{V_s} = \frac{m_g \rho_s}{m_s}; \quad C_1 = \frac{m_g}{V_1} \quad (7.9)$$

где m_s , V_t , ρ_s – масса абсолютно сухой почвы, объем раствора, плотность твердой фазы почвы. Анализ убыли концентрации при поглощении газа (адсорбция, растворение) или его прибыли при обратных процессах десорбции и дегазации во времени ($C(t)$) позволяет исследовать кинетику взаимодействия газов с твердой и жидкой фазами и определять кинетические константы k такого взаимодействия по уравнениям (3.24,3.31,3.32), (см. рис.11,13).

Еще одна возможность оценки абиотического поглощения газов почвой возникает в экспериментах с термодесорбцией при определении продуцирования газов методом инкубации в закрытых флаконах (см раньше). Если известно, что к моменту времени t в свободном объеме флакона накопилось C_g^1 газа, а после быстрой термодесорбции его содержание возросло до C_g^2 , по разности концентраций с учетом объема флакона легко найти массу поглощаемого твердой и жидкой фазами почвы газа $m_g = (C_g^2 - C_g^1)V$. Исследуя в отдельном эксперименте растворение в жидкой фазе (почвенном растворе) или используя оценку по предложенным в главе III равновесным моделям (3.20, 3.22), определяем константу равновесия для поглощения газа жидкой фазой (эффективную растворимость ($a_{\text{эф}}$)). В этом случае легко разделить линейные показатели взаимодействия газа с жидкой и твердой фазами почв, используя уравнения для эффективной растворимости (3.20), и следующее выражение материального баланса:

$$C_s = ((C_g^2 - C_g^1)V/m_s - a_{\text{эф}}C_g^1W/\rho_t)\rho_s, \quad (7.10)$$

где C_g^1 , C_g^2 – концентрации газа до и после быстрой дегазации (термодесорбции) образца $[\text{г}/\text{м}^3]$, V – объем воздушного пространства флакона (определяется заполнением водой после

проведения опыта), [см³]. Например, пусть после быстрой дегазации концентрация CO₂ во флаконе с объемом V=10см³ увеличилась с 11 до 18 г/м³. Масса сухой почвы (твердой фазы) составила m_s=4г, эффективная растворимость для CO₂ – a_{эф}=1,7, влажность почвы – W=0,2 г/г (20%), плотность твердой фазы – ρ_s=2,65 г/см³. Тогда из (3.20) и (7.10), равновесные концентрации CO₂ в жидкой и твердой фазах будут равны C_l = 1,7·11=18,7 г/м³, C_s = ((18–11)·10/4–18,7·0,2/1)2,65=36,8 г/м³. Равновесная константа Генри для сорбции CO₂ твердой фазой почвы, согласно (3.27) будет равной K_n =36,8/11=3,3.

Помимо анализа межфазных взаимодействий в закрытых флаконах, особый интерес представляет динамический газохроматографический метод оценки изотерм сорбции газов и паров почвами [Смагин, Смирнов, 91], рассмотрению которого будет посвящен следующий параграф.

§7 Газохроматографический метод определения изотерм сорбции и эффективной удельной поверхности в почвах.

Изотерма сорбции паров воды (ИС) является фундаментальной характеристикой поверхностных свойств почвы и отражает энергию взаимодействия ее жидкой и твердой фаз. Анализ ИС позволяет получить информацию о полном потенциале почвенной влаги, удельной поверхности, энтропии и теплотах адсорбции, диффузивности пара и многих других физико-химических свойствах почвы [Воронин, 86, Глобус, 87]. Традиционно используемый в почвоведении адсорбционно-статический способ определения ИС ограничен в применении из-за своей длительности. Для анализа, как правило, требуется несколько недель, а вероятные за такой срок нарушения термостатирования насыщаемого образца могут существенно исказить результат. Альтернативу составляет ***динамический метод*** определения ОГХ с помощью газовой хроматографии. Он отличается быстротой, точностью, репрезентативностью и дает хорошую сходимость с традиционным десорбционно-статическим методом. Принципиальное отличие метода от адсорбционно-статического заключается в том, что взаимодействие почвы с парами воды осуществляется не в статичной атмосфере, а в потоке инертного газа-носителя (He, N₂, Ar, воздух ...), увлажненного водяным паром до определенной концентрации. Это дает возможность значительно

сократить время анализа, повысить точность измерений и использовать небольшие количества почвы (до 1–2 г). Последнее актуально при исследовании ИС и удельной поверхности отдельных гранулометрических фракций почвы, получение которых – весьма трудоемкий и длительный процесс. Внедрение газохроматографического анализа позволило впервые оценить на количественном уровне ИС и агрегатную структуру грубодисперсных почв, где традиционный адсорбционно-статический метод был малопригоден из-за недостаточной точности [Смагин, 93]. Действительно, для многих песков величина максимальной гигроскопии не превышает 0,6%, а при низких давлениях пара в воздухе равновесная влажность почвы еще меньше – 0,03 – 0,1%. Достоверно оценить различия во влажности при таких низких значениях весовым методом на малых образцах практически невозможно. Динамический метод с газохроматографическим контролем за динамикой концентрации пара вполне справляется с этой задачей, поскольку его чувствительность находится на уровне нескольких ppm H₂O в газовой смеси. Результатом газохроматографического анализа является непрерывная кривая сорбции в широком диапазоне варьирования относительного давления паров воды $0 \leq P/P_0 \leq 0,98$, тогда как при статическом определении удается получить лишь несколько (обычно не более 5) отдельных точек, по которым восстанавливается вся кривая ОГХ. То же касается и удельной поверхности. Обычно для оценки этой величины по уравнению БЭТ в почвоведении используются начальные участки кривой сорбции, полученные по 2–3 экспериментальным точкам. При газохроматографическом анализе точность расчета и репрезентативность выше, поскольку определение ведется по непрерывной кривой ИС, форма которой характеризует дисперсность и микроструктуру исследуемой почвы. Этот далеко не полный перечень преимуществ динамического газохроматографического метода определения ИС и удельной поверхности выгодно отличает его от традиционно применяемых в почвоведении способов и позволяет рекомендовать к активному внедрению в арсенал современных средств физического анализа почв.

В основу метода положена комбинация фронтального и элюционного вариантов газохроматографического анализа

[Смагин, Смирнов, 91]. При этом газ-носитель заданной влажности проходит через предварительно высушенный образец почвы, адсорбирующий из потока пары воды. По окончании адсорбционного цикла (насыщении образца) производится десорбция паров воды посредством их удаления (элюции) из почвы потоком чистого обезвоженного газа-носителя. Оба цикла – адсорбция и десорбция регистрируются самописцем в виде хроматографической кривой (рис.44) на основании которой производится расчет ИС данного образца. Принципиальная схема термостатированной установки для проведения анализа на базе отечественного хроматографа ЛХМ-80 представлена на рис.45. Для определенного увлажнения газ-носитель проходит через насыщенный раствор какой либо соли (3) и далее поступает в образец почвы (2). Манипулирование трехходовыми кранами обеспечивает последовательный ввод образца в поток увлажненного или сухого газа носителя, а также его изоляцию от газовых линий на время взвешивания и предварительной настройки прибора.

Конец адсорбции (динамическое равновесие, соответствующее заданному относительному давлению паров воды в потоке) определяется выходом на плато хроматографической кривой, сливающейся с линией насыщения (см. точка К на рис.44). Трубка с образцом взвешивается на аналитических весах, что позволяет узнать равновесную влажность почвы. В случае если поток был увлажнен до $P/P_0 = 0,98$ (раствор K_2SO_4), эта влажность соответствует максимальной гигроскопической влажности почвы (МГ). Далее образец помещается в поток сухого газа-носителя с целью десорбции паров воды. На самописце вычерчивается задний (десорбционный) край хроматограммы (см. верхнюю кривую рис.44). Момент выхода кривой на нулевую линию (OZ) свидетельствует о завершении процесса (рис.44). Образец вновь взвешивают и нормируют полученной массой (за вычетом массы трубки) количество адсорбированной влаги при определении равновесной влажности почвы.

Итогом анализа является расчет изотермы сорбции паров воды в почве в диапазоне относительного давления $0 \leq P/P_0 \leq A$, где A – заданное давление паров воды в потоке газа носителя. Очевидно, если требуется получить всю изотерму ($0 \leq P/P_0 \leq 0,98$), в промывалке (см.3 на рис.45) должен быть раствор K_2SO_4 . Однако,

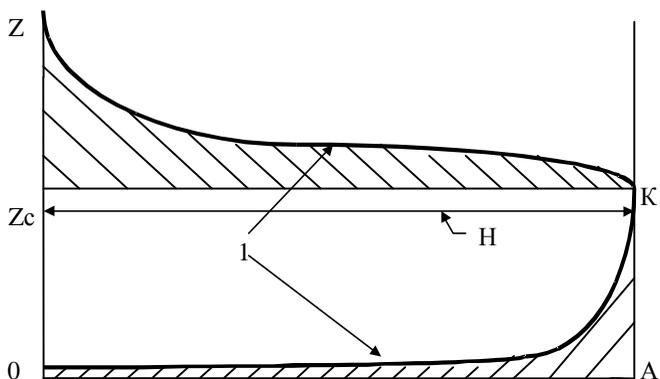


Рис. 44. Хроматографические кривые: 1 – кривые адсорбции и десорбции, 0Z–нулевая линия, АК – линия насыщения, H – высота хроматографического пика.

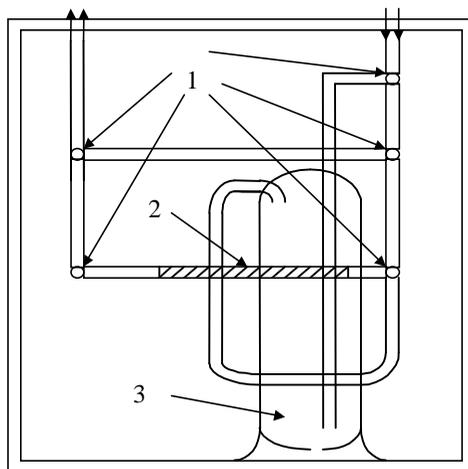


Рис. 45. Камера термостата хроматографа с устройством для определения ИС: 1 – трехходовые краны, 2 – стеклянная трубка с почвенным образцом, 3 – промывалка с насыщенным раствором соли.

для определения удельной поверхности почвы (S) по БЭТ достаточно знать изотерму в пределах $0 \leq P/P_0 \leq 0,30$ [Воронин,86]. С этой целью газ-носитель увлажняется до заданной величины $P/P_0 = 0,32$ прохождением через насыщенный раствор $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Так как гигроскопическая влажность воздушно-сухого образца почвы заведомо больше чем равновесная влажность при $P/P_0 = 0,32$, а для расчета удельной поверхности по БЭТ предпочтительнее использовать изотерму десорбции, отпадает необходимость предварительной сушки почвы и проведения адсорбционного цикла в этом виде анализа. Воздушно-сухой образец сразу помещается в поток газа-носителя, увлажненного до $P/P_0 = 0,32$. Часть гигроскопической влаги удаляется и по прошествии некоторого времени наступает динамическое равновесие системы «адсорбент-адсорбат», соответствующее давлению 0,32. Хроматографическая кривая выходит на плато, задаваемое линией насыщения $P/P_0 = 0,32$ (рис.44). Производится взвешивание образца и помещение его в поток сухого газа-носителя для определения десорбционной хроматографической кривой. По ней осуществляется расчет ИС в сорбционной области, а затем – удельной поверхности, согласно теории БЭТ [Воронин, 86].

Обратимся к методике расчета из данных хроматографического анализа. Теория расчета базируется на основном уравнении равновесной газовой хроматографии [Киселев, Яшин, 67], отражающем материальный баланс системы адсорбент – адсорбат в газохроматографической колонке. Решением этого дифференциального уравнения является формула (7.11), связывающая параметры ИС – влажность почвы W и относительное давление паров воды (P/P_0) с величинами, получаемыми в процессе эксперимента [Смагин, Смирнов, 91]:

$$W = \frac{W_{\text{равн}}}{S_{\text{пик}}} \int_0^H (z_c - z_0) dh \quad (7.11)$$

где h, z – абсцисса и ордината хроматограммы, $(z_c - z_0)$ – отрезок ординаты, от момента поступления паров воды в колонку с почвой до насыщения образца при заданном давлении до равновесной влажности $W_{\text{равн}}$, $S_{\text{пик}}$ – общая площадь хроматографического пика или значение интеграла (7.11) при $h = H$, (H–высота пика), (см. рис.

44). Подробный вывод формулы (7.11) приведен в нашей работе [Смагин, Смирнов, 91] .

Из теории равновесной газовой хроматографии следует, что абсцисса хроматограммы (h) или отклонение пера самописца от нулевой линии (OZ) линейно пропорциональна концентрации адсорбата в газовой фазе, в нашем случае – относительному давлению паров воды (P/P_0). Площадь, определяемая интегралом в формуле (7.11), линейно пропорциональна влажности образца. Следовательно, для расчета ОГХ требуется разбить эту площадь произвольным числом отрезков, параллельных оси OZ . Доля каждой полученной фигуры от общей площади

$$\int_0^N (z_c - z_0) dh) / S_{\text{пик}} \text{ будет соответствовать влажности почвы, а}$$

доля абсциссы каждого отрезка от общей высоты (N) хроматографического пика – относительному давлению паров воды (P/P_0). Чем больше разбиений, тем больше точек на изотерме, и в пределе при $dh \rightarrow 0$ можно получить непрерывную линию ОГХ, что как уже отмечалось, является важным преимуществом данного метода перед статическим.

Приведем пример вычислений. На рис. 46 представлена хроматографическая кривая десорбции паров воды при анализе удельной поверхности тонкодисперсной фракции дерново-подзолистой почвы (УОПЭЦ «Чашниково»). Заштрихованная площадь фигуры, ограниченной отрезком $Z_c - Z_0$, абсциссой $N = 11$ ед. и растянутым краем хроматограммы, соответствует влажности насыщения почвы при $P/P_0 = 0,32$. Последняя находится из результатов взвешивания трубки с образцом почвы в состояниях насыщения $P/P_0 = 0,32$ ($m_{\text{нас.}} = 3,46471\text{г}$), после десорбции $P/P_0 = 0$ ($m_{\text{сух}} = 3,42985\text{г}$), а также массы пустой трубки без почвы ($m_0 = 2,75950\text{г}$): $W\% = 100(m_{\text{нас.}} - m_{\text{сух}}) / (m_{\text{сух}} - m_0) = 5,2\%$. Разобьем заштрихованную фигуру общей площадью $S_{\text{пик}} = 24$ ед. двадцатью отрезками, параллельными оси OZ . Абсцисса первого отрезка $h_1 = 1$ ед., следовательно, ей соответствует давление $P/P_0 = (1/20) \cdot 0,32 = 0,016$. Площадь, отсекаемая этим отрезком от общей площади $S_{\text{пик}}$, равна 4 ед., следовательно, равновесная влажность почвы при давлении 0,016 составит $W = (4/24) \cdot 5,2 = 0,86\%$. Аналогичным образом получают параметры остальных девятнадцати точек разбиения и по ним строится ИС, по которой в свою очередь

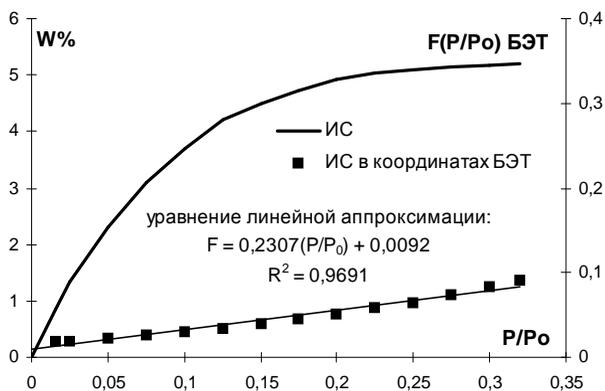
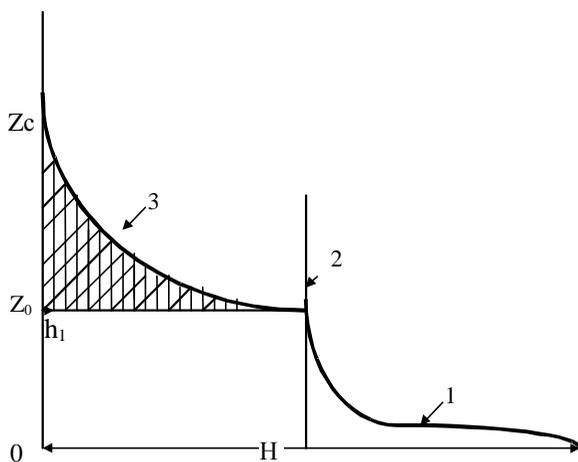


Рис.46 Хромотограмма определения удельной поверхности тонкодисперсной фракции дерново-подзолистой почвы (вверху) и расчетная ИС (внизу): 1 – кривая сушки образца, 2 – линия насыщения ($P/P_0 = 0,32$), 3 – кривая десорбции паров воды

определяется удельная поверхность (рис 46). Располагая данные в координатах уравнения БЭТ (3.37) [Воронин,86]: $x=P/P_0$, $y=F(P/P_0) = (P/P_0)/(W(1-P/P_0))$, получаем прямую $F(P/P_0)$, параметры которой легко найти по стандартной программе линейной аппроксимации

Табл. 30 Сравнение результатов анализа удельной поверхности образцов почв газохроматографическим и адсорбционно-статическим методами [Смагин, Смирнов, 91]

Почва	Горизонт	Глубина, см	S, г/х метод, м ² /г	S, а/с метод, м ² /г
Чернозем южный	A1	0–7	124,0	123,3
	B1	70–133	102,6	100,9
Дерново-подзолистая суглинистая	Апах	20–30	63,6	65,7
Дерново-подзолистая песчаная	A1	0–20	28,0	26,8
Каракумские пески	A1	0–10	7,0	6,5
	C	400–500	1,6	1,1

(например, в «Excel») (рис.46). По известным параметрам линейной регрессии легко определить константы уравнения БЭТ [Воронин, 86]. Для данного случая имеем: $1/(W_m C) = 0,0092$, $K=(C-1)/(W_m C)=0,237$, откуда (например, в «Excel») (рис.46). По известным параметрам линейной регрессии легко определить константы уравнения БЭТ [Воронин, 86]. Для данного случая имеем: $1/(W_m C) = 0,0092$, $K=(C-1)/(W_m C)=0,237$, откуда влажность монослоя $W_m=4,17\%$, а величина удельной поверхности, соответственно, $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотермы сорбции паров воды почвой в полном диапазоне давлений ($0 \leq P/P_0 \leq 0,98$) имеют точку перегиба, что отражается на хроматограмме в виде двух растянутых краев пика, по которым следует отдельно вести графическое интегрирование (см. рис.44). Наилучшие результаты, совпадающие с данными традиционного статического метода получаются при следующих условиях хроматографирования: температура детектора (катарометра) 100°C , питающий ток–120 мА, расход газа-носителя (гелий) 40–50 мл/мин, масса образца почвы 0,8–1,5 г. Скорость движения ленты самописца, мм/ч, для тяжелых почв –60, для легких – 240. Время эксперимента: для песков –30 мин, для тяжелых почв – 1,5–2 ч. Если требуется

оценить только удельную поверхность, без определения полной изотермы сорбции, время анализа можно сократить до 10–15 мин в песках и 30–45 мин в тяжелых почвах. В таблице 30 приведены результаты анализа удельной поверхности почв разного генезиса и дисперсности предлагаемым газохроматографическим и традиционным адсорбционно-статическим методами. Как видно оба метода дают практически одинаковые результаты в широком диапазоне варьирования величин S и различия находятся в пределах допустимой ошибки анализа такого рода.

§8 Использование программируемых микро-термодатчиков «Thermochron» для определения температуры, относительной влажности воздуха температуропроводности и потенциала почвенной влаги.

Программируемые датчики «Thermochron» американской фирмы «Dallas Semiconduction» являются весьма перспективным современным средством скрытого мониторинга физических характеристик окружающей среды и в том числе почвы. В отличие от традиционных технологий сбора информации, требующих постоянного или периодического присутствия на опытных площадках исследователя, данная разработка позволяет осуществлять мониторинг полностью автоматизированно и без каких либо коммуникаций со стационарной базой. Датчики программируются посредством поставляемой разработчиком компьютерной программы «iButton Viewer» на определенный интервал (частоту) отбора показаний для заданного периода мониторинга и помещаются в исследуемую среду. По прошествии этого периода их необходимо извлечь, присоединить через COM или USB порт к компьютеру и считать накопленную информацию за весь срок наблюдений. Энергетический ресурс датчиков рассчитан на 10 летний срок непрерывной эксплуатации. Датчики выполнены в виде цилиндрической таблетки (около 1,5 см в диаметре и 0,6 мм высотой) из прочной нержавеющей стали, устойчивой к возможным механическим и химическим воздействиям окружающей среды. Основные типы датчиков, пригодных для почвы и их характеристики представлены в табл.31. Как видно, возможности для непрерывного мониторинга температуры и относительной влажности почвы и сопредельных

Табл.31 Характеристика программируемых датчиков
«Thermochron»

Кодировка датчика	Диапазон температур, °С	Точность, °С	Разрешающая способность, °С	Количество запоминаемых значений	Периодичность считывания
DS1921G	-40 – +85	1	0,5	2048	1мин
DS1921Z-F5	-5 – +26	1	0,125	2048	1мин
DS1922L	-40 – +85	0,5 (ПК)	0,5 или 0,0625	8192 или 4096	1сек
DS1922T	0 – +125	0,5 (ПК)	0,5 или 0,0625	8192 или 4096	1сек
DS1923*	-20 – +85	0,5 (ПК)	0,5 или 0,0625	8192 или 4096	1сек
(ПК) – программная коррекция					
*Измеряет так же влажность от 0 до 100% с разрешением 0,6 либо 0,04% и погрешностью не более чем $\pm 3\%$, нормируемая величина температурной погрешности не более $\pm 1^\circ\text{C}$, стоимость датчиков – от 15\$ (2004 г)					

сред весьма значительные. Например, при минимальной периодичности считывания 1 сек и памяти в 4096 значений минимальный интервал мониторинга составит $4096/60/60 = 1,1$ час, а при достаточной для полевых измерений температуры и относительной влажности частоте измерений 4-8 раз в сутки, датчик можно поместить на срок от одного года до практически трех лет. То есть, исследователь может лишь один раз поместить датчик в почву, «забыв» о его существовании, и по прошествии года получить непрерывный тренд температуры (относительной влажности) за весь срок с частотой каждые 3 часа (8 измерений в сутки). На рис.47 приведены результаты сравнительного мониторинга температуры почвы над коммуникациями городской теплотрассы (Москва, р-н Крылатское 2003-2004гг) и контроле, проводимого с целью оценки возможных тепловых потерь и их воздействия на окружающую среду в городских условиях. Как видно, в холодный период температурные различия фиксируются.

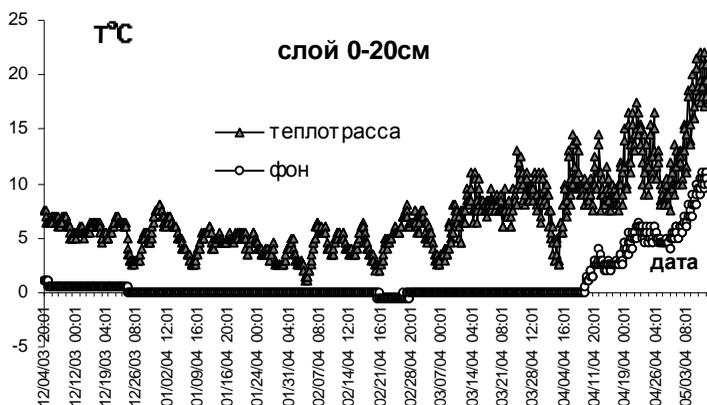


Рис. 47 Влияние теплотрассы на температуру почвы (Крылатское 2003-2004 гг).

постоянно и достигают по амплитуде 5-10 °С

Компьютерная программа «iButton Viewer» содержит две основные опции – исходного программирования датчиков «Wizard» и считывания результатов «Mission Results». Она активизируется автоматически при подключении датчиков через серийный порт к компьютеру. В подпрограмме «Wizard» предусмотрен следующий порядок действий: «Real Time Clock set» – установить время (по компьютеру на котором программируется в данный момент датчик), «Time Alarm» – заданное время отклика датчика на условный сигнал из сети, если он в нее встроен (позиция в наших исследованиях оказалась не востребованной, хотя возможно ее использование при применении датчиков для пуска каких либо устройств (полив, вентиляция) по критическим параметрам температуры и влажности), «Mission Start Delay» – время задержки старта (позволяет осуществить пуск датчика не сразу после программирования, а в удобное время, а также – синхронный пуск серии независимых датчиков, если на них установлено одно и то же время старта), «Sample Rate» – частота отбора показаний (варьируется в зависимости от конкретной задачи, минимальный интервал составляет 1сек (мин) для разных типов датчиков (табл.31)), «Temperature Alarms» – фиксирование критических параметров (позволяет по выбору исследователя определить значения критических (высоких, низких) величин и

записать дополнительно информацию о их появлении в контролируемой среде), «Roll Over» – запись «поверх» (позволяет осуществлять запись новых значений со стиранием предшествующих, если емкость памяти переполнена), «Finish» – конец операции программирования датчика. Для считывания информации с датчика используется опция «Mission results» с тремя рабочими окнами – «Log», «Histogram», «Temperature Alarms» в которых, соответственно, записывается информация о температуре в данный момент времени в виде непрерывной последовательности и гистограммы распределения по температурным классам, а также даты и длительность событий с экстремальными температурами. В «Log» и «Histogram» возможно представление данных не только в табличном, но и в графическом изображении, для чего необходимо воспользоваться функцией «Quick Graf». Для сохранения результатов в табличном виде в форме текстового файла надо воспользоваться опцией «Export Results». После этого файл легко открыть в среде «Microsoft Excel» и продолжить там необходимую обработку результатов.

Помимо основной цели – мониторинга температуры и относительной влажности воздуха в почве и сопредельных средах, оказалось возможным использовать датчики «Thermochron» для синхронного лабораторного анализа потенциала почвенной влаги и температуропроводности. Причем никаких специальных приборов и материалов кроме самих датчиков, почвы и обычного бытового холодильника в этом виде анализа не требуется. Весь анализ занимает 10–20 мин – время необходимое для замораживания небольшого образца почвы определенной влажности. Техника эксперимента чрезвычайно проста. Предварительно запрограммированный на фиксацию температур с максимальной частотой (интервал не более 1 мин) датчик помещается в почву в небольшой емкости ($\approx 10\text{см}^3$), например, в крышки от пластиковых бутылок. Далее образец помещается в морозильную камеру на 10–20 мин, по прошествии которых можно либо сразу считать информацию о ходе температур, либо переставить датчик в другой образец и повторить эксперимент, поскольку вся информация сохраняется в накопительном режиме. Можно оставить замороженный образец при комнатной температуре и подождать пока он оттает и прогреется. В этом случае оценка температуропроводности получится сразу в двух вариантах –

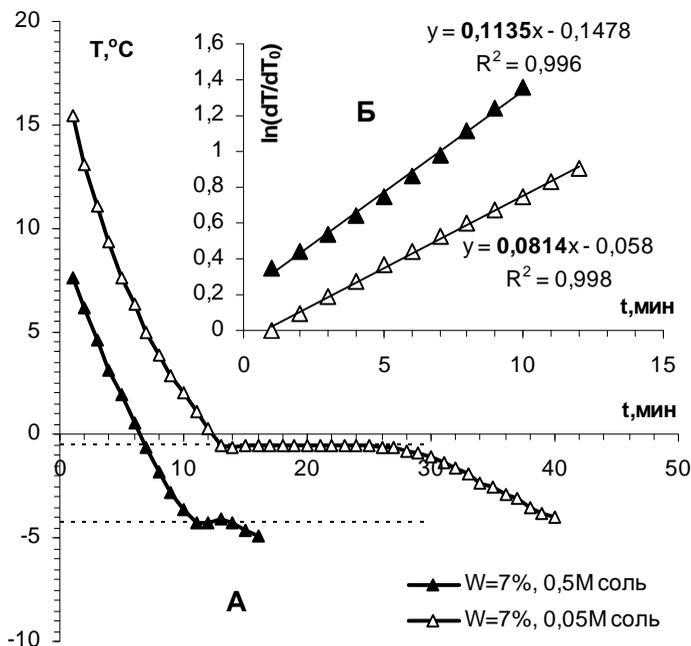


Рис 48. Температурные кривые замерзания (А) и кинетики охлаждения (Б) образцов дерново-подзолистой суглинистой почвы. Пунктир – температура замерзания почвы.

охлаждения и прогрева, что интересно при исследовании гистерезиса теплофизических свойств почвы.

Расчеты искомым характеристик по кривым промерзания (оттаивания) почвы не представляют никакой сложности. Для определения полного потенциала почвенной влаги (в почве) или осмотического давления почвенного раствора (в экспериментах с жидкой фазой) с кривых промерзания необходимо снять температуру точки замерзания, которая отчетливо проявляется в виде участка плато после тренда падения температуры в ходе охлаждения образца (рис.48). Иногда, если охлаждение производилось с большой скоростью, перед участком плато может возникать локальный минимум, а потом – всплеск температуры, соответствующий теплоте фазового перехода. Расчет

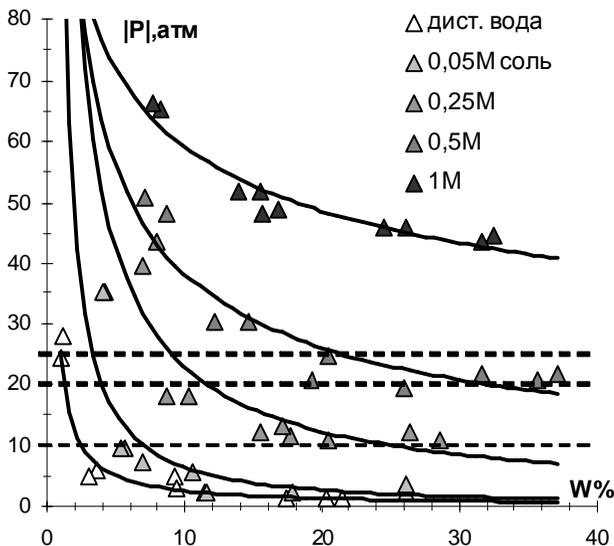


Рис. 49. Зависимость полного потенциала (давления) от содержания влаги и засоленности порового раствора. Пунктир – критические значения корневого потенциала для пшеницы (10 атм), картофеля (20 атм) и кукурузы (25 атм).

потенциала влаги по температуре точки заморзания (T) осуществляется согласно известной в криоскопии линейной зависимости [Вадюнина, Корчагина, 86]:

$$\Psi = L(T - T_0) / (T_0 M), \quad (7.12)$$

где Ψ – искомый потенциал [Дж/кг], L – скрытая теплота заморзания воды (6013 Дж/моль), T_0 – температура заморзания чистой воды [К], M – молярная масса воды (0,018 кг/моль). Величина T_0 для воды равна 273 К, однако для определения разницы $(T - T_0)$ лучше определить температуру заморзания чистой (дистиллированной) воды в отдельном опыте с конкретным датчиком, поскольку его технический «ноль» может не совпадать с 0°C (273К). В наших экспериментах для серии датчиков из 50 шт. лишь у 6 технический «ноль» совпал с температурным, а у остальных – либо превышал его, либо был выше на $0,05 - 0,2^\circ\text{C}$. Эта ошибка, очевидно, почти не скажется на знаменателе формулы (7.12), однако будет весьма существенной при расчете разницы $(T - T_0)$, поскольку температура заморзания

влажной почвы (Т) редко превышает 0,5°С. В качестве примера, приведем расчет определения полного потенциала влаги в дерново-подзолистой суглинистой почве при температуре замерзания чистой воды для данного датчика $T_0 = +0,1^\circ\text{C}$ и температуре замерзания почвы $T = -0,5^\circ\text{C}$ (рис.48): $\Psi = 6013(-0,5 - 0,1)/(273,5 - 0,018) = -734$ Дж/кг (7,3 атм). На рис. 49 приведены кривые зависимости полного потенциала почвенной влаги от ее содержания в почве, полученные предлагаемым методом с помощью датчиков «Thermochron». Кривые позволяют дать объективную характеристику доступности почвенной влаги растениям в том или ином диапазоне влажности и учесть влияние не только твердой фазы, но и состава порового раствора (засоления) на эту величину. Имея такую зависимость, легко рассчитать равновесную концентрацию паров воды (относительную влажность воздуха RH) по данным о влажности почвы и, соответственно, о ее полном потенциале, согласно приводимой ранее формуле (3.14): $RH(\%) = 100 \exp(M\Psi/RT)$.

В заключительном примере обратимся к определению другого показателя – температуропроводности, используемого в нашей работе при оценке тепловых потоков и балансовых расчетов турбулентного газообмена с атмосферой (уравнения 5.25–5.32). Напомним, что коэффициент температуропроводности (α) связан с входящим в упомянутые расчеты показателем теплопроводности (λ) и объемной теплоемкостью почвы (C_{vs}) известным соотношением [Воронин, 86]: ($\alpha = \lambda/C_{vs}$). Для экспериментального определения величины (α), согласно методу Кондратьева [Вадюнина, Корчагина, 86, Полевые и лабораторные..., 2001], необходимо расположить данные о кинетике охлаждения (нагревания) образца почвы в логарифмических координатах: $\ln(\Delta T/\Delta T_0)$ от t , где (ΔT , ΔT_0) – разница в температурах образца почвы и термостата (холодильника) в начальный (t_0) и последующие моменты времени (t). Информация о тангенсе угла наклона ($\text{tg}\alpha$) получаемой при этом линейной зависимости (рис.48-Б) позволяет рассчитать искомый коэффициент как:

$$\alpha = \text{tg}\alpha / \{ (2,4048/R)^2 + (\pi/H)^2 \}, \quad (7.13)$$

где R [см], H [см], – радиус и высота образца почвы, соответственно. Например, из приводимых на рис. 48 данных по охлаждению образца дерново-подзолистой суглинистой почвы имеем при температуре холодильника ($T_x = -10^\circ\text{C}$) и начальной

температуре почвы $T_0 = 15^\circ\text{C}$, $\Delta T_0 = 25^\circ\text{C}$. По графику охлаждения в координатах $\ln(\Delta T)/\Delta T_0$ от t , находим $\text{tg}\alpha = 0,11$ и $0,08 \text{ мин}^{-1} = 6,6$ и $4,8 \text{ час}^{-1}$. Тогда при параметрах образца $R = 1,4 \text{ см}$, $H = 1,5 \text{ см}$, по формуле (7.13) получаем $\alpha = 0,9$ и $0,65 \text{ м}^2/\text{час}$ при влажности 7% и концентрации порового раствора 0,5 и 0,05M, соответственно.

Итак, мы рассмотрели некоторые современные методы исследования газовой фазы почв с использованием нового приборного обеспечения. В завершении изложения еще раз подчеркнем, что многие проблемы количественного описания газовой фазы почв как динамических биокосных систем остаются недостаточно исследованными. К ним можно отнести оценку кинетики межфазных взаимодействий, биогенных локальных процессов трансформации газов и паров, исследование механизмов их движения с учетом сопряженных процессов переноса тепла и влаги, биогенных градиентов, влияния нелинейных функций «источник-сток», поля силы тяжести, исследование качественного и количественного составов газовой фазы на микроуровне и многие другие задачи. Их решение потребует дополнительных разработок в области инструментальных методов исследования и математического моделирования поведения газовой фазы почв. И будущее сулит еще немало интересного на пути изучения этой самой утонченной, непостоянной и не потому ли столь привлекательной для нас материи.

Литература:

1. Ананьева Н.Д., Никитин Д.А. Изучение процесса гетеротрофной ассимиляции CO_2 в почве // тез. Респ. конф «Микробиол процессы в почвах», Вильнюс 1978 с.11-13
2. Антропогенная эволюция черноземов. Воронеж. 2000. 412 с.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М. МГУ. 1961. 492с.
4. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. М.: МГУ, 1989. 336 с.
5. Бамбалов Н.Н. Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения. Минск.: Наука и техника, 1984. 176с.
6. Банкина Т.А., Банкин М.П., Шельпяков А.А и др. Роль почвенного покрова в предотвращении накопления CO_2 в атмосфере // Тез. Всеросс. Науч конф. «Проблемы изучения биосферы» Саратов, 1996. с.92-93
7. Березин П.Н., Гудима И.И., Корякина М.А. Роль равновесного пузырькового газа в формировании водоудерживающей способности почв // Вестн. МГУ. 1992. Сер. 17, №4.
8. Биосфера и ее ресурсы. М.: Наука, 1971. 312 с.
9. Бланкфельд Ю.И., Богданович Е.Ф. Наблюдение над газообменом в почве путем применения радиоактивного углерода C^{14} // Почвоведение, 1966, №10. с.32-35
10. Бугров Я.С., Никольский С.М. Высшая математика М. Наука. 1981. 335с.
11. Бугровский В.В. Функциональное математическое моделирование экологических систем // Автореферат докт. дисс. Кызыл, 1998.74 с.
12. Бурков А.И., Возженников О.И., Морозько Е.Н. Анализ полевого эксперимента с летучими пестицидами с помощью модели CHEMAS // Тр. Ин-та эксп. метеор. 1996, №27. С.116-125.
13. Буяновский Г.А Особенности режима CO_2 в газовой фазе сильнокарбонатных почв // Почвоведение, 1972, №9. с.83-88
14. Вабищевич П.Н. Численное моделирование. М.: МГУ, 1993. 152 с.
15. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почвы. М.: Агропромиздат, 1986. 416с.
16. Веретенников А.В. О содержании углекислого газа в почвенной воде заболоченных лесов Архангельской области. // Почвоведение, 1968, №10. С.88-94.
17. Взаимодействие почв. и атмосферного воздуха. М.:МГУ, 1985. 107 с.
18. Возможности современных и будущих фундаментальных исследований в почвоведении М. ГЕОС. 2000. 135 с.
19. Вомперский С.Э. Биологические основы эффективности лесоосушения. М.: Наука, 1968. 312 с.

20. Вомперский С.Э. Роль болот в круговороте углерода // Биогеоэкологические особенности болот и их рациональное использование. М.: Наука, 1994. С. 5-38.
21. Вомперский С.Э. Принципы оценки депонирования углерода болотами // Лесоведение, 1995, №5. С. 21-27
22. Вомперский С.Э., Сиринов А.А., Глухов А.И. Формирование и режим стока при гидролесомелиорации. М.: Наука, 1988. 168 с.
23. Вомперский С.Э., Иванов А.И., Цыганова О.П. и др. Заболоченные органические почвы и болота России и запасы углерода в их торфах // Почвоведение, 1994, № 12. С.17-26.
24. Вопросы численности биомассы и продуктивности почвенных микроорганизмов. Л.: Наука, 1972. 279 с.
25. Воронин А.Д. Основы физики почв. М. МГУ. 1986. 244с.
26. Глаголев М.В., Лебедев В.С., Смагин А.В., и др. Окисление метана в болотах Западной Сибири (на примере Большого Васюганского Болота) // Тр. Нац. конф с межд. участ. «Эмиссия и сток парниковых газов на территории северной Евразии». Пушино, 2000. С. 84-85.
27. Глобус А.М. Почвенно-гидрофизическое обеспечение агроэкологических математических моделей. Л.: Гидрометеоздат, 1987. 428с.
28. Говорухин В, Цибулин В. Компьютер в математическом исследовании СПб, Питер, 2001, 624с.
29. Гольдман С.Ю., Минкин Л.М., Мясников Н.Г. Ротационный неизотермический воздухообмен в почве // Почвоведение, 1987, №5. С.61-71.
30. Горбенко А.Ю., Паников Н.С. Количественное описание динамики роста гетеротрофных микроорганизмов в почве в связи с первичным продукционным процессом в биогеоценозе // ЖОБ. 1989. Т.1. №1. С. 38-59.
31. Гришина Л.А., Копчик Г.Н., Макаров М.И. Трансформация органического вещества почв. М.: МГУ, 1990. 88 с.
32. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310с.
33. Грю К.Э., Иббс Т.Л. Термическая диффузия в газах. М. ГИТТЛ. 1956. 184 с.
34. Дейков К.В., Хурле К., Мюллэдер Н. Эмиссия действующих веществ ряда пестицидов // Изв. ТСХА, вып. 3. 1997. С.84-98.
35. Демкина Т.С., Ананьева Н.Д., Орлинский Д.Б. Сравнительная оценка почв по активности продуцирования CO₂ // Почвоведение, 1997, №5. С 564-569.
36. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах. М.: Наука, 1990. 260 с.
37. Дыхание почвы. Пушино, 1993. 144 с.

38. Дювиньо П., Танг Н. Биосфера и место в ней человека. М.: Прогресс, 1969. 252 с.
39. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В. Запасы и содержание соединений углерода в болотных экосистемах России // Почвоведение, 1997, №12. С.1470-1477.
40. Заварзин Г.А. Взаимодействие геосферы и биосферы // Экология и почвы. Пушино. 1998. С. 139-153.
41. Заварзин Г.А. Круговорот углерода на территории России // Тр. Нац. конф с межд. участ. «Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии». Пушино, 2000. С. 17-23.
42. Зайдельман Ф.Р., Кожевин П.А., Шваров А.П., Павлова Е.Б., Горленко М.В. Влияние разных способов пескования на биологическую активность и элементы газового режима осушенных торфяных почв // Почвоведение 2001, №2. С. 234-244.
43. Звягинцев Д.Г., Голимбет В.Е. Динамика микробной численности, биомассы и продуктивности микробных сообществ в почвах // Успехи микробиологии. 1983. Вып.18. С.215-231.
44. Иванникова Л.А., Гармаш Г.Г. Определение параметров минерализации органических веществ в почве способом реакционно-кинетического фракционирования // Почвоведение, 1994, №9. С. 28-36.
45. Икконен Е.Н., Толстогузов О.В. Диффузия углекислого газа в торфяной почве верхового болота // Почвоведение, 1996, №7. С 868-872.
46. Инишева Л.И., Дементьева Т.В. Скорость минерализации органического вещества торфов // Почвоведение 2000, №2. С.196-203.
47. Кин Б.А. Физические свойства почвы. Л-М. ГТТИ. 1933. 264с.
48. Кирюшин В.И., Ганжара Н.Ф., Кауричев И.С., Орлов Д.С., Титлянова А.А., Фокин А.Д. Концепция оптимизации режима органического вещества в почвах и агроландшафтах. М. МСХА. 1993. 98с.
49. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография М. Наука, 1967. 256с.
50. Кобак К.И. Биотические компоненты углеродного цикла. М. Гидрометсоиздат, 1988. 248 с.
51. Ковда В.А. Биосфера и человечество // Биосфера и ее ресурсы. М. Наука, 1971. С. 7-53
52. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М. Наука. 1985. 263с.
53. Корн Г. Корн Т. Справочник по математике М. Наука. 1984. 832 с.
54. Кудеяров В.Н. Биогенные составляющие баланса CO₂ на территории России // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино, 2000. С.23-25.

55. Кудеяров В.Н. Биогенная эмиссия углекислоты и методология ее оценки // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино, 2003. С.61-63.
56. Кудеяров В.Н., Хакимов Ф.И., Деева Н.Ф., и др. Оценка дыхания почв России // Почвоведение, 1995, №1. С. 33-42.
57. Кузьяков Я.В. Составляющие потока CO₂ из почвы и их разделение // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино, 2000. С.35-36.
58. Лабораторные методы исследования физических свойств почв. М. ГЕОС., 2000, 55с.
59. Лебедев А.Ф. Почвенные и грунтовые воды. М. Изд-во АН СССР. 1936. 316с.
60. Лыков А.В. Теория сушки. М-Л. ГЭИ. 1950. 416с.
61. Львович М.И. Мировые водные ресурсы и их будущее. М.: Мысль, 1974. 448 с.
62. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981.
63. Марри Дж. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. М.: Мир, 1983. 400 с.
64. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М. МГУ. 1991. 294 с.
65. Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Калининченко в.П. Карбонатно-кальциевое равновесие в почвенных растворах. М. ТСХА.1995. 210с.
66. Минько О.И., Каспаров С.В. Образование и выделение газов из затопленных почв // Тр. 7 науч. конф. мол. ученых ф-та почв.. М. МГУ,1987. С.144-151.
67. Моделирование биогеоценологических процессов М Наука 1981. 182с.
68. Наумов А.В. Болота как источник парниковых газов на территории Западной Сибири // тез. Докл. II Межд. Конф «Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино. 2003. С.86-87.
69. Ножевникова А.Н., Юрганов Л.Н. Цикл атмосферной окиси углерода и использование ее бактериями. // сб. «Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе». М. Наука. 1979. С. 178-205.
70. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. Запасы углерода органических соединений в почвах Российской Федерации // Почвоведение, 1995, №1. С. 21-32.
71. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. Устойчивость органических соединений почвы и эмиссия парниковых газов в атмосферу // Почвоведение, 1998, №7.С.783-793.
72. Перт С.Д. Основы культивирования микроорганизмов и клеток. М.: Мир, 1978. 336 с.
73. Паников Н.С. Математическое моделирование роста микроорганизмов в почве // Биол. Науки, №12, 1988. С.58-65.

74. Паников Н.С. Эмиссия парниковых газов из заболоченных почв в атмосферу и проблема устойчивости // Экология и почвы, Пушино, 1998. С. 171-184.
75. Паников Н.С., Сизова М.В, Зеленов В.В. и др. Эмиссия CH_4 и CO_2 из болот юга Западной Сибири: пространственное и временное варьирование потоков // Журн. экол. Химии, 1995. С.9-26.
76. Поздняков А.И. Полевая электрофизика почв М. МАИК Наука/интерпериодика. 2001. 278с.
77. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв. М.МГУ. 2001. 200с.
78. Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А. Химические процессы и равновесия в почвах. М.МГУ.85с.
79. Райс Э. Аллелопатия М. Мир, 1978. 392 с.
80. Ревут И. Б. Физика почв. Л. Колос. 1972. 366с.
81. Ремезов Н.П. Почвы. М.: Учпедгиз, 1952. 422с.
82. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. 376 с.
83. Роде А.А. Вопросы водного режима почв. Л. Гидрометеоздат, 1978. 213 с.
84. Рубин А.Б. Пытьева Н.Ф. Ризниченко Г.Ю. Кинетика биологических процессов. М. МГУ, 1984, 284 с.
85. Рыжова И.М. Анализ устойчивости системы гумус почвы – растительный покров на основе нелинейной модели круговорота углерода // Вестник МГУ, сер. 17, 1992, №3. с.12-18.
86. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Лекции по математической физике. М.: МГУ, 1993. 458с.
87. Свирежев Ю.М. Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии. М.: Наука, 1987. 368 с.
88. Семенов А.М. Осцилляции микробных сообществ в почвах // Перспективы развития почвенной биологии . М.: МАКС Пресс. 2001. С.57-72
89. Семенов В.М., Кравченко И.К., Кузнецова Т.В и др. Окисление метана в аэробных почвах: влияние природных и агрогенных факторов // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино, 2003. С.104-105.
90. Сирин А.А. Водообмен и структурно-функциональные особенности лесных болот // Автореферат докт. дисс. Москва, 1999.44 с.
91. Смагин А.В. Агрегатный уровень организации песчаных почв сосновых БГЦ // Почвоведение, 1993, №6. С.16-23.
92. Смагин А.В. К теории устойчивости почв. // Почвоведение, 1994, №12. С.26-33.
93. Смагин А.В. Анализ поведения углекислого газа в почве // Вестн. Моск. Ун-та. 1998. Сер. 17, почвоведение. №4. С.28-35.

94. Смагин А.В. Режимы функционирования динамических биокосных систем // Почвоведение, 1999. №12.С.1433-1447.
95. Смагин А.В. Газовая фаза почв. М. МГУ. 1999. 200 с.
96. Смагин А.В. Экспериментальное определение эффективных коэффициентов диффузии газов в торфах // в сб. «Физико-химические и экологические проблемы наукоемких технологий добычи и переработки органоминеральных материалов». Тверь.1999. С.85-89.
97. Смагин А.В. Газовая функция почв // Почвоведение, 2000, №10. С.1211-1223.
98. Смагин А.В. Значение процессов массопереноса и межфазных взаимодействий парниковых газов при определении их продуцирования в почвах // Тр. Нац. конф с межд. участ. «Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии».Пушино, 2000. С. 51-52.
99. Смагин А.В. Распределенные кинетические модели органофила почв. // Вестн. Моск. Ун-та. 2001. Сер. 17, почвоведение. №3. С. 3-7.
100. Смагин А.В. Теория и методы оценки физического состояния почв. // Почвоведение. 2003 №3. С.328-341.
101. Смагин А.В Новые представления о динамике газов в гидроморфных биокосных системах // Тр. 2 Межд конф. «Эмиссия и сток парниковых газов на территории северной Евразии». Пушино, 2003. С. 108-109.
102. Смагин А.В., Смирнов Г.В. Использование газохроматографического метода для определения изотерм сорбции паров воды почвой. // Почвоведение, 1991, №9. С.155-158.
103. Смагин А.В., Савельев А.А., Смагина М.В. Организация песчаных почв сосновых БГЦ (уровень системы почвенных горизонтов) // Почвоведение, 1992, №9. С.120-130.
104. Смагин А.В. Садовникова Н.Б. Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на водоудерживающую способность легких почв // Почвоведение, 1994, №11.С.50-55.
105. Смагин А.В. Смирнов Г.В. Методы определения эффективного коэффициента диффузии CO_2 в почве. // Вестн Моск. Ун-та. 1996. Сер. 17, почвоведение. №2.С.3-10.
106. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Мизури Маауиа Бен-Али. Определение основной гидрофизической характеристики почв методом центрифугирования // Почвоведение, 1998, №11. С.1362-1370.
107. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Хайдапова Д.Д., Шевченко Е.М. Экологическая оценка биофизического состояния почв. М.МГУ. 1999. 48с.
108. Смагин А.В., Садовникова Н.Б, Смагина М.В., Глаголев М.В. и др. Моделирование динамики органического вещества почв. М.МГУ. 2001. 120с.

109. Смагин А.В., Смагина М.В., Вомперский С.Э., Глухова Т.В. Особенности генерирования и выделения парниковых газов в болотах. // Почвоведение, 2000, №9. С. 1097-1105.
110. Смагин А.В., Глаголев М.В. Стратегия оптимизации газовой функции болотных экосистем. // в сб. Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем. ИГУ. Иркутск. 2001. С.188-190.
111. Смагин А.В., Глаголев М.В., Суворов Г.Г., Шнырев Н.А. Методы исследования потоков газов и состава почвенного воздуха в полевых условиях с использованием портативного газоанализатора ПГА-7 // Вестн. Моск. Ун-та. 2003. Сер. 17, почвоведение. №3. С. 30-37.
112. Смагина М.В. Микроорганизмы и экологические особенности трансформации органического вещества в осушаемых болотных лесах. Автореферат канд. дисс., Красноярск, 1988. 18с.
113. Смит У. Лес и атмосфера М. Прогресс. 1985. 429с.
114. Современные физические и химические методы исследования почв. М.МГУ, 1987. 204с.
115. Сорокина Н.П., Когут Б.М. Динамика содержания гумуса в пахотных черноземах и подходы к ее описанию // Почвоведение, 1992, №2. С.178-184.
116. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л. Гидметиздат. 1984. 213с.
117. Степанов А.Л., Судницын И.И., Умаров М.М., Галиманте Б. Влияние плотности почв и давления почвенной влаги на эмиссию закиси азота и диоксида углерода // Почвоведение, 1996, №11. С.1337-1340.
118. Судницын И.И. Экологическая гидрофизика почв. М. МГУ. 1995. 80 с.
119. Судницын И.И., Зайцева Р.И. О методах определения зависимости давления почвенной влаги от влажности // Вестн. МГУ, сер. 17, 1993, №2. С. 18-24.
120. Суранов А.В, Смагин А.В. Исследование динамики диоксида углерода в почвенных лизиметрах в зимний период // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушкино, 2003. С.111-112.
121. Трибис В.П. Оценка скорости минерализации органического вещества торфяных почв // Почвоведение, 1990, №2. С.105-110.
122. Трофимов С.Я., Вотнер П., Куту М.М. Разложение органического вещества лесных почв в лабораторных условиях // Почвоведение, 1998, №12. С.1480-1488.
123. Труды II съезда Общества почвоведов РАН. Санкт-Петербург, 1996. Кн. 1. 452с.
124. Турлюн И.А. К теории газообмена в почвах // Почвоведение, 1957, №7. С. 22-30.

125. Углекислый газ в атмосфере. М.: Мир, 1987. 532 с.
126. Федоров В.Д., Гильманов Т.Г. Экология. М.МГУ 1980, 462с.
127. Физические условия почвы и растение. М. Изд-во Ин. Лит-ры. 1955. 568с.
128. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М. Химия. 1989. 464с.
129. Харитонова Г.В., Витязев В.Г. Изотермы сорбции водяного пара почвами // Почвоведение, 2000, №4. С.446-453.
130. Хегай Т.А., Ананьева Н.Д. Кинетика необратимого поглощения двуокиси углерода меченной C^{14} различными почвами // Доклады ТСХА вып. 208, 1975. С.77-80.
131. Хегай Т.А., Рачинский В.В., Пельтцер А.С. Сорбция двуокиси углерода почвами // Почвоведение, 1980, №1. С.62-68.
132. Чащина Н.И. Сорбционные свойства и гистерезис влажности в почвах // Почвоведение, 1990, №2. С. 89-96.
133. Черноземы СССР. М.: «Колос». Т1, 1974, 560 с.
134. Чертов О.Г. Имитационная модель минерализации и гумификации лесного опада и подстилки // Ж.О.Б. 1985, т.46, №6. С.794-804.
135. Чичагова О.А. Современные направления радиоуглеродных исследований органического вещества почв // Почвоведение 1996, №1. С. 99-101.
136. Чудновский А.Ф. Теплофизика почв. М.: Наука, 1976. 352с.
137. Шевченко Е.М., Смагин А.В. Кинетика сорбции углекислого газа поверхностью модельных пористых сред. // Тр. Нац. конф с межд. участ. «Эмиссия и сток парниковых газов на территории северной Евразии». Пушино, 2000. С. 122-123.
138. Шеин Е.В., Березин П.Н., Капинос В.А. Задачник по физике почв. М. МГУ. 1988. 80с.
139. Шеин Е.В., Гудима И.И., Махновецкая С.В. Лабораторный метод определения давления барботирования // Физические и химические методы исследования почв. М.: МГУ, 1994.
140. Шилова Е.И., Крейер К.Г. Углекислота почвенного раствора и ее роль в почвообразовании // Почвоведение, 1957, №7. С.65-72.
141. Шнырев Н.А. Влияние уровня воды на эмиссию метана из болот Западной Сибири // Тез. докл. 8 Межд. Конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2001». М.МГУ 2001. С.136-137.
142. Экологические функции городских почв. М-Смоленск: Маджента, 2004. 232с.
143. Ainsworth C.C., Rai D., Smith S.C. Cause and remediation of hydrogen sulfide emissions from a sodium-based flue gas desulfurization sludge disposal pond // J. Env. Qual., 1995, v.24. P. 286-292.

144. Amali S. Rolston D.E., Yamaguchi T/ Transient multicomponent gas-phase transport of volatile organic chemicals in porous media // J. Env. Qual. 1996. V. 158. P. 106-114.
145. Amundson R., Stern L., Baisden T., Wang Y. The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂ // Geoderma v. 82. 1998. P. 83-114.
146. Arnet F., Kellicher F.M., Gower S.T., Scott N.A. et al. Environmental variables regulating soil carbon dioxide efflux following clear-cutting of a *Pinus radiata* D.Don plantation // J. of Geophysic. Research.,1998, v. 103, № D5. P. 5695-5705.
147. Bandibas J., Vermoesen A., De Croot C.J., Van Cleemput O. The effect of different moisture regimes and soil characteristics on nitrous oxide emission and consumption by different soil // Soil Sci., 1994, v. 158. P.106-114.
148. Beauchamp E.G. Nitrous oxide emission from agricultural soils // Can. J. Soil, Sci., 1997, v. 77, P. 113-123.
149. Benzing T.R., Rao P.S.C. Boyd S.A. Construction and performance of a gas purge system // J.Environ. Qual., 1996, v.. 25. P.1436-1441.
150. Boeck P., Van Cleemput O. Flux estimates from soil methanogenesis and methanotrophy // Env.Monitor. and Asses. 1996, v.42. P.189-207.
151. Boesten, J.J.T.I. , Van der Linden, A.M.A. 1991. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence.// J. Environ. Qual. 20. P. 425-435.
152. Bohn H.L. Soil absorption of air pollutants // J. Env. Qual., 1972, v.1. P. 372-377
153. Bouwman A.F. Compilation of global inventory of emission of nitrous oxide. Bilthoven: Nat. Inst. of Publ. Health and Env. Protect.. P. 261-272.
154. Bowden W.A. Gaseous nitrogen emissions from undisturbed terrestrial ecosystems // Biogeochemistry, 1986, 12. P. 249-279.
155. Bridges E.M., Batjes N.H. Soil gaseous emissions and global climate change // Geography, 1996, V.81(2). P. 155-169.
156. Burton D.L., Bergstrom D.W., Covert J.A., et al. Three methods to estimate N₂O fluxes as impacted by agricultural management // Can. J. Soil Sci., 1997, v. 77. P. 125-134.
157. Campbell G.S. Soil Physics with BASIC. Elsevier Sci., 1985. 268 p.
158. Chapman S.J., Kanda K., Tsuruta H., Minami K. Influence of temperature and oxygen availability on the flux of volatile sulfur compounds from wetlands // Soil Sci. Plant Nutr., 1996, v.42 (2). P. 279-288.
159. Chertov O.G., Komarov A.S. SOMM: A model of soil organic matter dynamics // Ecological Modelling 1997 V.94. P.177-189.
160. Cho C.M., Burton D.L., Chang C. Denitrification and fluxes of nitrogenous gases from soil under steady oxygen distribution // Can. J. Soil Sci.,1997, v.77. P.261-269.

161. Coleman D.C. Compartmental analysis of total respiration: an exploratory study // *Oikos*. 1972 V.24. №3. P.361-366.
162. Driven by Nature: Plant litter quality and decomposition. Cab International. UK. 1997. 409 p.
163. Freytag H.E., Luttlisch M. Nachweis typischer Reaktions Geschwindigkeitskonstanten bei der Mineralisierung der organischen Bodensubstanz // *Arch. Acker- und Pflanz.*, 1988, Bd.32, №9. P.569-575.
164. Fukui Y., Doskey P.V., Technique for measuring nonmethane organic compound emissions from grassland // *J. Env. Qual.*, 1996, v.25, p. 601-610
165. Geoderma. Vol. 70, spec. issue: Fingered flow in unsaturated soil. Elsevier Sci Publ.. 1996. P. 83-324.
166. Glagolev M, Panikov N, Inoue G. Modelling of methane emission to atmosphere in West-Siberian wetland // *Proc. of 6th Sump. on the joint Siberian permafrost studies...* 1998. Tsukuba. Japan. P. 175-190.
167. Glagolev M.V., Belova S.E., Smagin A.V., Golyshev S.A., Tarasov A.L. Bubble's mechanism of gas transfer in the wetland soil // *Proc. of 7 th Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1998. – Sapporo, Japan, 1999 P.132-143.*
168. Glagolev M., Uchiyama H., Lebedev V., Utsumi M., Smagin A., Glagoleva O., Erohin V., Olenev P., Nozhevnikova A.. Oxidation and Plant-Mediated Transport of Methane in West Siberian Bog. // *Proc. of the 8 th Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1999. – Tsukuba: Isebu 2000. P.143-149*
169. Glagolev M.V., Smagin A.V., Lebedev V.S., Shnyrev N.A., Nozhevnikova A.N. Generation, mass-transfer and transformation of methane in peatland (on example of Bacharskoe wetland) // *WSPCC 2001, International Field Symposium West Siberian Peatlands and Carbon Cycle: past and present. Noyabrsk, Russia. P. 79-81.*
170. Goulding K.W.T., Willison T.V., Webster C.P., Powlson D.S. Methane fluxes in aerobic soils // *Env. Monitor. and Asses.*, 1996, v.42, p.175-187.
171. Grismer M.E. Kinetics of water vapor adsorption on soils // *Soil Sci.* 1987.V.143. №5. P.367-371.
172. Hutchinson G.L., Moseir A.R. Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. // *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 1981, v. 45. P. 311-316.
173. Henault G., Germon J.S. Quantification de la dénitrification et des émissions de protoxyde d'azote par les sols // *Agronomie*, 1995, V.15, P. 321-355.
174. Houghton R.A. Changes in the storage of terrestrial carbon since 1850 // *Soils and global change. CRC. Lewis, 1995/ P.45-65.*
175. Houghton R.A., Callander B.A., Varney S.K. Climate change. Cambridge Univ.Press.1992.

176. Ingersoll R.B., Inman R.E., Fisher W.R. Soils potential as a sink atmospheric carbon monoxide // *Tellus*, 1974, v.26, p.151-158.
177. de Jong E., Schappert H.J.V.. Calculation of soil respiration and activity from CO₂ profiles in the soil // *Soil Sci*, 1972, v. 113, №5
178. Katterer T. Reichstein M., Andren O., Lomander A. Temperature dependence of organic matter decomposition: a critical review using literature data analyzed with different models // *Bio Fertile Soils* 1998, №27. P.258-262.
179. Khali M.A.K., Rasmussen R.A., The global sources of N₂O // *J. of Geophysical Research*, 1992, v.97,p.651-660.
180. King C.M. Ecological aspects of methane oxidation...// *Advances in Microbial Ecology*. N.Y. Ed. K.C. Marshall, 1992, p. 431-448.
181. Kumaraswamy S., Rath A.K., Bharati K., et al. Influence of pesticides on methane oxidation in a flooded soil // *Bull. Env. Contam. Toxicol.*,1997, v.59. P.222-229.
182. Kraehenbuehl F., Stoeckli H., Brunner F// *Clay Miner.*, 1987, v. 22, №1.
183. Kruse C.W., Iversen N. Effect of plant succession... on microbiological oxidation of atmospheric methane in a heath land soil // *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, v.18, p.121-128.
184. Kruse C.W., Moldrup P, Iversen N. Atmospheric methane diffusion and consumption in a forest soil // *Soil Sci.*, 1996, v.161 (6), P.355-365.
185. Lang K.L., Silvola J., Ruuskanen J., Martikainen P.J. Emissions of nitric oxide from boreal peat soils // *J. of Biogeography*, 1995, v.22, h. 359-364.
186. Lessard R., Rochette P., Gregorich E.G. Nitrous oxide fluxes from manure-amended soil under maize // *J. Env. Qual.*, 1996, v.25, h.1371-1377.
187. Letey J. Relationship between soil physical properties and crop production // *Advances in Soil Sci*. Springer-Verlag N.Y. 1985. P.277-294.
188. Lauren A Physical properties of the mor layer in a Scots pine stand: air permeability // *Can.J. of Soil Sci*. 1997, №3. P.635-642.
189. Mancinelli R.L. The regulation of methane oxidation in soil // *Annu. Rev. Microbiol.*, 1995, v.49. P. 581-605
190. Mc Coy B.J., Rolston D.E Convective transport of gases in moist porous media // *Env. Sci. Tech*. 1992. V.26. P. 2468-2476.
191. Moiser A.R., Duxbury J.M., Freney J.R., et al. Assesing and mitigating N₂O emission from agricultural soils // *Climate Change*, 1998, v.40. P.7-38.
192. Moldrup P. Kruse C.W., Yamaguchi T., Rolston D.E., Modelling diffusion and reaction in soils: I. A diffusion and reaction corrected finite difference calculation scheme // *Soil Sci.* , 1996, v. 161, №6. P. 347-354.
193. Moldrup P. Kruse C.W., Rolston D.E., Yamaguchi T. Modelling diffusion and reaction in soils: III/. Predicting gas diffusivity from the

- Campbell soil-water retention model // *Soil Sci.*, 1996, v. 161, №6. P. 366-375.
194. Murayama S., Abu Bakar Z. Decomposition of tropical peat soils // *JARQ*, 1996, V.30. P. 145-158.
 195. Murase J., Kimura M. Methane production and its fate in paddy fields // *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1996, v.42. P.187-190.
 196. Norman J.M., Kucharik C.J., Gower S.T., Baldocchi D.D., Crill P.M. et al. A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes // *J. of Geophysic. Research.*, 1997, v.102, № D24. P. 28.771-28.777.
 197. Nyborg M., Laidlaw J.W., Solberg E.D., Malhi S.S. Denitrification and nitrous oxide emissions from a black chernozemic soil during spring thaw in Alberta // *Can. J. Soil Sci.*, 1997, v.77, P.153-160.
 198. O'Brien B., Stout J. Movement and turnover of soil organic matter as indicated by carbon isotope measurement // *Soil Biol. Biochem.*, 1978. V10. №4.
 199. Osozava S. A simple method for determining the gas diffusion coefficient in soils and its application to soil diagnosis // *Hokoku Bull. Nat. Inst. Agro-environ. Sci.* 1998, №15. P. 1-66.
 200. Paul J.W., Zebarth B.J. Denitrification and nitrate leaching during the fall and winter following dairy cattle slurry application // *Can. J. Soil Sci.*, 1997, v.77. P.231-248.
 201. Petersen L.V., El-Farhan Y.H., Moldrup P., et al. Transient diffusion, adsorption and emission of volatile organic vapors in soils with fluctuating low water contents // *J. Env. Qual.*, 1996, v.25. P.1064-1063.
 202. Post W.M., Emanuel W.R., King A.W. Soil organic matter dynamics and the global carbon cycle // *World Inventory of Soil Emission Potentials. Wageningen*, 1992. P.107-119.
 203. Renault P., Parry S., Sierra J., Bidet I. Les-transferts de gas dans les sols // *Courrier de L'envir. de L'INRA*, 1997, v.32. P.33-50.
 204. Richter J. Evidence for significance of other than normal diffusion transport in soil gas exchange // *Geoderma*, 1972, v.8. P..95-101.
 205. Rudolf J., Rothfuss F., Conrad R. Flux between soil and atmosphere, vertical concentration profiles in soil, and turnover of nitric oxide // *J. of Atm.Chem.*, 1996, v.23. P..253-273.
 206. Seiler W. The cycle of atmospheric CO // *Tellus*, 1974, v.26. P.116-135.
 207. Silver W.L. The potential effects of elevated CO₂ and climate change on tropical forest soils and biogeochemical cycling // *Climatic change*, 1998, V.39, Kluw. Ac. Publ. P.337-361.
 208. Sitaula B.K., Warner W.S., Bakken L.R., Hargreaves K., et al. An interdisciplinary approach for studying greenhouse gases at the landscape scale // *Norway J. of Agricult. Sci.* 1995, v.9. P. 189-209.

209. Smith K.A., Clayton H., McTaggart I.P. et al. The measurement of nitrous oxide emissions from soil by using chambers // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1995, v.351. P. 327-338.
210. Toop E., Pattey E. Soils as sources and sinks for atmospheric methane // *Can. J. Soil Sci.*, 1997, v.77. P.167-178.
211. Trevors J.T. Hydrogen consumption in soil // *Planr and Soil*. 1985. V87.№3. P.417- 422.
212. Wang F.L., Bettany J.R. Methane emission from a usually well-drained prairie soil after snowmelt and precipitation // *Can. J. Soil Sci.*, 1995, v.75. P. 239-241.
213. Wang Z., Zeng D., Patrick W.H. Methane emissions from natural wetlands // *Env. Monitor. and Asses.*, 1996, v.42. P.143-161.
214. Wilson D.J. Soil gas volatile organic compound concentration contours for locating vadose zone nonaqueous phase liquid contamination // *J. Environ. Monitoring and Ass.*, 1997, v. 48. P. 73-100.
215. Yagi K. Methane emission from paddy fields // *Bull. Natl. Inst. Agroenviron. Sci.*, 1997, v.14. P.96-210.
216. Yates S.R., Can J., Ernst F.F. et al. Methyl bromide emissions from a covered field // *J. Env. Qual.*, 1996, v.25. P.892-898.
217. Yates S.R., Wang D., Ernst F.F., Can J. Methyl bromide emissions from agricultural fields // *Env. Sci. And Technology*, 1997, v.31 (4). P.1136-1143.

Содержание:

От автора.....	1
Глава I	
<i>Основные понятия, принципы количественного описания физических систем.....</i>	<i>6</i>
Глава II	
<i>Качественный и количественный состав почвенного воздуха, экологическая газовая функция почв.....</i>	<i>23</i>
§1 Макро- и микро-компоненты газовой фазы.....	23
§2 Агроэкологическая оценка газовой фазы почв.....	33
§3 Эмиссия газообразных веществ почвами и глобальная экологическая газовая функция почв.....	37
Глава III	
<i>Физическое состояние газовой фазы почвы.....</i>	<i>66</i>
§1 Уровень однофазной системы (почвенный воздух).....	66
§2 Взаимодействие газов и паров с жидкой фазой.....	71
§3 Взаимодействие газов и паров с твердой фазой.....	84
Глава IV	
<i>Биогенные источники и стоки газообразных веществ в почвах.....</i>	<i>108</i>
§1 Экспериментальная оценка и моделирование кинетики биогенного продуцирования (поглощения) газов в почвах при разных термодинамических условиях.....	108
§2 Моделирование кинетики биодеструкции и продуцирования углеродсодержащих газов в почвах (линейные модели).....	120
§3 Нелинейные модели биогенной трансформации веществ и продуцирования газов в биокосных системах.....	129
§4 Количественное описание функций биогенных источников-стоков газообразных веществ от их содержания в почвах.....	137
Глава V	
<i>Транспорт газообразных веществ в почвах.....</i>	<i>141</i>
§1 Конвективные механизмы и виды массопереноса газообразных веществ.....	141
§2 Молекулярные механизмы массопереноса газообразных веществ.....	155
§3 Транспорт паров, проблема конденсации почвенной влаги,	

локальные (преимущественные) потоки газообразных веществ в почвах.....	165
§4 Транспорт газообразных веществ на верхней и нижней границах почвы.....	172
Глава VI	
<i>Моделирование и экспериментальные исследования пространственно-временной динамики газовой фазы почв</i>	188
§1 Общие положения.....	188
§2 Кинетические модели динамики макро и микрокомпонентов газовой фазы почв.....	198
§3 Экспериментальные исследования и моделирование газовой функции почв как динамических биокосных систем.....	215
§4 Количественное описание и моделирование динамики летучих органических веществ в почвах.....	235
Глава VII	
<i>Инструментальные методы исследования газовой фазы почв.</i>	253
§1 Общие положения.....	253
§2 Анализ содержания макрокомпонентов почвенного воздуха с помощью портативного газоанализатора ПГА-7.....	254
§3 Определение дыхания почвы методом закрытых камер с помощью портативного газоанализатора ПГА-7.....	257
§4 Лабораторный метод определения эффективного коэффициента диффузии газов в почве.....	260
§5 Полевой метод определения эффективного коэффициента диффузии газов в почве.....	264
§6 Методы оценки биогенного генерирования (поглощения) газов почвой и межфазных взаимодействий в закрытых сосудах.....	267
§7 Газохроматографический метод определения изотерм сорбции и эффективной удельной поверхности в почвах.....	271
§8 Использование программируемых микро-термодатчиков «Thermochron» для определения температуры, относительной влажности воздуха температуропроводности и потенциала почвенной влаги.....	279
Литература	287

Научное издание

Смагин Андрей Валентинович

ГАЗОВАЯ ФАЗА ПОЧВ

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97
Подписано в печать 28.01.2005.
Формат 60х90/16. Бумага офс. №1
Печать РИЗО
Усл печ.л. 18,8
Уч. изд. л. 20,2
Тираж 500 экз.

Ордена «Знак Почета»
Издательство Московского университета
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7.
Отпечатано с оригинал-макета
в типографии «Мультипринт»
117049, Москва, Крымский вал, 3