

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Факультет ПОЧВОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

ШНЫРЕВ Николай Андреевич

**РЕЖИМНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ОЦЕНКА ГАЗООБМЕНА НА
ГРАНИЦЕ ПОЧВЫ И АТМОСФЕРЫ
(НА ПРИМЕРЕ ПОТОКОВ МЕТАНА БОЛОТНОГО СТАЦИОНАРА
СРЕДНЕ-ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ «МУХРИНО»)**

Специальность 06.01.03 – АГРОФИЗИКА

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук, профессор
Смагин Андрей Валентинович

МОСКВА – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Обзор литературы (проблема изучения газообмена почв с атмосферой) ..	9
1.1. Краткий исторический обзор изучения газообмена почв и атмосферы	9
1.2. Методы изучения газообмена почв и атмосферы и их сравнительный анализ	20
1.2.1. Метод статических камер	21
1.2.2. Метод динамических камер	37
1.2.3. Градиентные методы исследования газообмена почв и атмосферы	42
1.2.3.1 Почвенно-градиентные методы	42
1.2.3.2. Градиентные атмосферные (микрометеорологические) методы	44
Глава 2. объекты и методы исследования	62
2.1. Объекты исследования	62
2.2. Методы исследования	70
2.2.1. Измерение потоков газов	70
2.2.1.1. Измерение потоков газов методом статических камер	70
2.2.1.2. Измерение потоков газов по концентрации в снежной/аэрируемой толще	77
2.2.2. Транспортировка и хранение проб газа	78
2.2.3. Анализ проб газа на содержание метана	81
2.2.4. Расчеты потоков газов и статистическая обработка	82
2.2.5. Измерение дополнительных параметров	84
Глава 3. Обсуждение результатов исследований	86
3.1. Режимные наблюдения за гидротермическими факторами, контролируемыми газообмен на границе почвы и атмосферы	86
3.2. Результаты мониторинга потоков метана камерно-статическим методом на болотном стационаре «Мухрино»	103
3.2.1. Суточная изменчивость потоков метана	103
3.2.2. Потоки метана в холодный период года	122
3.3. Физическое обоснование и результаты метода снеговой съемки потоков метана в холодное время года	137
3.4. Физическое обоснование и результаты профильно-градиентного метода оценки потоков метана малой интенсивности в аэрированной торфяной залежи	150
ВЫВОДЫ	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:	160

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Углеродный газообмен с атмосферой является одной из важнейших биосферных функций почв и сложным физическим процессом, контролирующим плодородие и продуктивность в природных и антропогенных ландшафтах [Добровольский, Никитин, 1990; Шеин, Гончаров, 2006]. Ему присущи интенсивные временные изменения и значительное пространственное варьирование [Карпачевский, 1997; Law et al., 2001], поэтому проблема репрезентативного, адекватного мониторинга газовых потоков на границе почвы и атмосферы остается не решенной в полной мере, несмотря на длительную историю. Даже при оценке потоков диоксида углерода (дыхание почв), ее неопределенность из-за пространственно-временной динамики может достигать 30-50% уровня и выше, что при попытках генерализации данных в региональном масштабе не позволяет свести углеродный баланс с ошибкой менее 50% [Пулы и потоки..., 2007; Курганова, 2010]. Для парникового газа метана, второго по значимости компонента углеродного газообмена, проблема усугубляется еще большим пространственно-временным варьированием, присущим гидроморфным ландшафтам с элементами разной степени обводненности и конвективными преимущественными потоками газов из зон локальной ненасыщенности [Смагин и др., 2000; Поздняков и др., 2003; Глаголев, Смагин, 2006]. Мало исследованными остаются вопросы количественной оценки газовых потоков в холодное время года, несмотря на возможный вклад для почв умеренного климата до 30% [Смагин и др., 1992; Курганова, 2010], а также углеродного газообмена при вовлечении болотных экосистем в сельскохозяйственное использование и лесоразведение [Зайдельман и др., 2001; Сиринов и др., 2012]. Наиболее используемый камерно-статический метод может давать различные результаты в зависимости от особенностей реализации, а его теория и традиционные способы расчета потоков все чаще подвергаются физически обоснованной критике [Машикова, 2006; Davidson et al., 2002; Jensen et al., 1996; Venterea et al., 2009; Смагин, 2015]. В настоящее время в отечественной агрофизике не используются

методы для мониторинга газовых потоков и контролирующих гидротермических факторов, изменяющихся во времени с высокой скоростью. За рубежом подобные разработки для камерного метода осуществлены достаточно давно и успешно используются [Abao et al., 2000; Edwards, Riggs, 2003; Mastepanov et al., 2008]. Перечисленные нерешенные вопросы объясняют выбор темы инструментальной количественной оценки углеродного газообмена почвы и атмосферы на примере метана, актуальность которой определяется ролью газовых потоков в формировании физических факторов плодородия и продуктивности, углеродного бюджета почв и его динамики при антропогенных изменениях и в регуляции климата, согласно концепции парникового эффекта.

Цель исследования состояла в разработке физических основ количественной мониторинга, оценки и моделирования газовых потоков метана на границе почвы и атмосферы.

Задачи исследования:

- осуществить режимные наблюдения газообмена и контролирующих его факторов почвенного покрова болотного ландшафта;
- выявить закономерности пространственно-временной динамики метана в различные периоды, включая холодный сезон;
- разработать подход (физические основы) ландшафтной снеговой съемки для оценки газообмена в холодный период года и провести сравнение результатов с данными традиционных камерно-статических измерений.
- разработать метод и методику количественной оценки потоков метана малой интенсивности в аэрированной торфяной толще с учетом действия метанотрофного фильтра.

Научная новизна

Впервые исследована динамика газообмена с атмосферой характерных элементов структуры почвенного покрова типичного болотного ландшафта Западносибирской низменности не только в течение вегетационного сезона, но и холодное время года со снежным покровом (банк данных более 1300 измерений). Выявлена зависимость результатов оценки газовых потоков на границе почвы и

атмосферы камерно-статическим методом от способов (моделей), использующихся для расчета потоков по трендам динамики концентраций газов в камере-изоляторе. Показана вероятность сильного (до 2-10 раз и более) занижения результатов при использовании общепринятого метода расчета по линейной аппроксимации трендов. Предложены новые методики ландшафтной снеговой съемки газовых потоков и оценки эмиссии метана с учетом его внутрипочвенного окисления (метанотрофного фильтра) в условиях глубокого залегания уровня болотных вод.

Практическая значимость

Полученные результаты характерных величин потоков метана в различных элементах болотного ландшафта и закономерности их динамики могут быть использованы для уточнения оценок регионального вклада болот среднетаежной зоны в общую эмиссию метана. Данные о профильном распределении метана в аэрированной торфяной толще, эмиссионных потоках и их блокировании метанотрофным фильтром представляют интерес для прогноза углеродного баланса и газовых эмиссий при освоении болотных ландшафтов (осушение и противопожарное обводнение). Разработанные методы и модели внедрены в учебно-образовательный процесс в МГУ имени М.В. Ломоносова и ЮГУ.

Защищаемые положения:

- количественная оценка газообмена почв и атмосферы камерно-статическим методом может давать сильно различающиеся значения газовых потоков в зависимости от используемых устройств и аппроксимационных моделей;
- использование камер без перемешивания воздуха и общепринятый расчет по линейной модели в подавляющем большинстве случаев занижают оценку газовых потоков;
- внутрисуточная изменчивость потоков метана из болота увеличивается с внутрисуточной изменчивостью температуры воздуха и уменьшается с увеличением глубины залегания болотных вод;

– годовая динамика потоков метана из исследованного верхового западносибирского болота имеет куполообразный характер с максимумом эмиссии в июле-августе;

– распределение метана в снеговом покрове и аэрированной торфяной почве является результатом сочетания биогенных источников/стоков и процессов массопереноса, что позволяет производить физически обоснованный расчет газовых потоков по форме стационарных газовых профилей;

– оценка эмиссии метана по стационарным распределениям концентраций в толще снега (метод снеговой съемки) в большинстве случаев значительно превышает величины, измеренные в полевых условиях методом закрытых камер.

Апробация работы, гранты и публикации

Основные положения и результаты исследования были доложены или представлены в виде стендовых сообщений на 8 конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней, включая «Биогеоценология и ландшафтная экология: итоги и перспективы» (Томск, 2012), «Биология – наука XXI века» (Пущино, 2014), «Торфяники Западной Сибири и цикл углерода: прошлое и настоящее» (Ханты-Мансийск, 2007), Работа прошла апробацию на кафедре физики и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ. Исследования поддерживались грантами РФФИ, в которых автор выступал в качестве исполнителя (проекты 09-04-00929-а, 12-04-00528-а, 11-04-10090-к).

По теме диссертации опубликовано 21 работа, включая 10 статей в реферируемых журналах, входящих в список ВАК Минобрнауки РФ для опубликования результатов диссертационных работ.

Личный вклад автора

Автору принадлежит выбор темы диссертационного исследования, подбор и обобщение литературного материала, модификация базового камерно-статического метода и разработка современных вариантов камер-изоляторов для режимных наблюдений газообмена на границе почвы и атмосферы, организация полевых работ и проведение измерений потоков метана, лабораторный анализ газовых проб, расчет потоков с помощью оригинальных макросов EXCEL, статистическая и математическая обработка результатов, их обобщение и выводы. Разработка физически обоснованных моделей распределения метана осуществлялась совместно с научным руководителем, а масштабные исследования газовых эмиссий в западносибирском регионе – в составе экспедиций под руководством к.б.н. М.В. Глаголева, при этом доля личного участия автора составляла 30-50%.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 3 глав, выводов, списка литературы содержащего 293 источника, из них 120 на иностранных языках. Работа изложена на 184 страницах формата А4, содержит 55 рисунков и 2 таблицы.

Благодарности:

Автор глубоко признателен руководству кафедры физики и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ и научно-образовательного центра «Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата» ЮГУ в лице проф. Е.В. Шеина и проф. Е.Д. Лапшиной за возможность проведения исследований по теме диссертации и всестороннюю организационную помощь, а также научным коллективам этих организаций и персонально к.б.н. М.В. Глаголеву, д.б.н. Т.А. Архангельской за профессиональную и товарищескую поддержку. Отдельную благодарность автор выражает научному руководителю проф. А.В. Смагину за помощь в обобщении экспериментального материала, обосновании и четкой формулировке физически обоснованных математических

моделей и подготовке публикаций по результатам диссертации. Сердечную благодарность хочется выразить моим родным и близким, друзьям, без повседневной поддержки и заботы которых, работа никогда бы не состоялась.

Глава 1. Обзор литературы (проблема изучения газообмена почв с атмосферой)

1.1. Краткий исторический обзор изучения газообмена почв и атмосферы

Почвенный воздух, или газовая фаза – важнейшая составная часть почвы, находящаяся в тесном взаимодействии с твердой, жидкой и живой фазами почвы [Почвоведение, 1989]. Почвенный воздух представляет собой смесь газообразных компонентов (азот, кислород, углекислый газ, пары воды, метан, окись углерода, аргон и т.д.) [Смагин, 2005]. Процесс обмена почвенного воздуха с атмосферным называется газообменом или аэрацией [Почвоведение, 1989].

Газообмен почв с атмосферой исследовался традиционно в двух основных аспектах – агрофизическом и экологическом. Первый был связан с оценкой влияния газовой фазы и ее компонентов на рост и развитие растений, почвенных микроорганизмов, на уровень увлажнения и аэрации почвы, ее окислительно-восстановительный режим, иные условия и факторы почвенного плодородия. Второй возник относительно недавно (80-90-е гг. XX века) в связи с проблемой антропогенного загрязнения атмосферы и глобальных климатических изменений в целом.

Начало систематизированного изучения газообмена почв и атмосферы было положено в начале XX столетия работами Костычева [1940], Бэкингема [Buckingham, 1904], Дояренко [1910], Лезы [Leather, 1915], Рассела и Эпплярда [Russell, Appleyard, 1915], Ромелля [Romell, 1923], Мак-Кула и Буйюкоса [Bouyoucos, McCool, 1924], Лундегарда [Lündergårdh, 1927], Хамфильда [Humfield, 1930], Кина [Keen, 1931] и ряда других исследователей. В них исследовались агрофизические вопросы аэрации почв и механизмы этого явления, эмиссии с поверхности и профильного распределения CO₂, формирования градиентов концентраций, температуры, барометрического давления в связи с транспортом газов и паров в почвах, количественной оценки биологической активности и разложения органического вещества по газовым эмиссиям, отработывались методики исследования газовых потоков.

Так П.А. Костычев [1940] систематизировал знания о почвенном воздухе и его динамике, стал активно использовать эмиссию CO_2 как показатель биологической активности и, в частности, скорости разложения органического вещества в почвах. Он первым пришел к выводу о постоянстве удельной скорости разложения органических веществ в почвах независимо от их количества, что составляет сегодня суть общепринятой экспоненциальной модели биодеструкции. Кроме того, им было описано убывание интенсивности разложения с глубиной, а также нелинейное с наличием экстремума (оптимума) при средних значениях действие факторов влажности и температуры на процесс разложения. Изучив эксперименты Дж. Рейзе [Reiset, 1856], он обратил внимание на различие в газообразных продуктах разложения при аэрации почвы и в ее отсутствии (анаэробнозис). Значительный интерес представляет обобщение П.А. Костычевым сведений о составе почвенного воздуха, профильных распределениях и количественных аспектах «сгущения» газов и паров на поверхности почвенных частиц (адсорбция газообразных веществ). Несмотря на ряд ошибочных с позиций современной науки представлений, П.А. Костычев первый показал потенциальную роль сорбции и хемосорбции в иммобилизации газообразных веществ и необходимость учета этого фактора при исследовании газообмена почвы с атмосферой [Смагин, 2005, 2015].

П.А. Костычевым выделены основные факторы газообмена почвы с атмосферой («обновления» почвенного воздуха, аэрации) – диффузия, температурные и барометрические колебания с расширением и сжатием воздуха в суточных и годовых циклах, впитывание влаги (вытеснение), действие ветра. Дана количественная оценка воздухопроницаемости в зависимости от физических свойств почвы, как фактора контролирующего «обновление воздуха» со стороны самой почвы. При этом он не считал диффузию главным фактором газообмена, как это стало принятым позже. Эти взгляды нашли отражение и в ранних работах А.Г. Дояренко, в частности, в его малоизвестной работе «К изучению аэрации почвы, 1910», защищенной им в качестве магистерской диссертации в Петровской академии (позднее ТСХА) [Дояренко, 1915].

Диффузионная теория аэрации (газообмена) активно на количественном уровне развивалась за рубежом. Это основополагающие теоретические работы Бэкингема [*Buckingham*, 1904] и разносторонние количественные исследования шведского ученого Ромелля [*Romell*, 1923]. Параллельно развивались методы исследования газовых потоков в почвах и порождающих их градиентов физических свойств (концентраций, температур, давлений). В частности, в ряде работ был впервые применен метод камер для оценки эмиссии CO_2 [*Lündegardh*, 1927; *Humfield*, 1930], использованы металлические трубки для отбора проб почвенного воздуха с разных глубин [*Romell*, 1923], зарытые в почву барометры для определения градиентов пневматического давления [*Boyioucos*, *McCool*, 1924] и гигрометры для оценки градиентов концентраций парообразной влаги [*Лебедев*, 1936]. Некоторые из этих опытов, несмотря на важное значение при изучении физических механизмов газообмена, аэрации, испарения и конденсации в почвах так и не были восприняты и проверены на более совершенном современном оборудовании.

Приблизительно в то же время возник термин «дыхание почв», причем, в зависимости от приверженности авторов той или иной физической теории газообмена, он мог носить совершенно различный смысл. Так Люндегард, будучи приверженцем теории диффузионного газообмена, подразумевал под дыханием процесс выделения CO_2 с поверхности почвы, то есть эмиссию CO_2 , как это принято большинством современных ученых [*Lündegardh*, 1927]. А.Г. Дояренко [1926], напротив, считал, что «дыхание почвы» это ритмичный процесс выделения и поглощения воздуха под действием циклических колебаний температуры. Впоследствии, Н.А. Качинский, разделил эти два понятия на «газообмен» (аэрацию) и «воздухообмен». В действительности и газообмен, и воздухообмен – это нераздельные понятия, и скорее надо дифференцировать физические механизмы (диффузионные или конвективные), ответственные за динамику газообразных веществ в почве, чем пытаться отделить обмен конкретных газов (CO_2 , O_2) от почвенного воздуха в целом.

Всплеск агрофизических работ по газообмену в первой трети XX века позволил восполнить пробел знаний в этой области. В результате обобщения Бернарда Кина [*Кин*, 1933; *Keen*, 1931], уже содержат четкие физические модели теории газообмена, в первую очередь – диффузии, теорию тепловых потоков и температурных колебаний в почве (по Фурье), основы термодинамической теории распределения и потоков влаги в почве (по Бэкиннгейму) и ряд других положений, составляющих основу современной агрофизики. Основные положения теории газообмена в почвах и его физических механизмов, фактически сохранились неизменными до наших дней и почти не подвергались ревизии, несмотря на значительные успехи теории энергомассообмена в почвах и распределенных пористых средах за прошедшие 80-85 лет. То же касается и фундаментальной модели Лоренцо Ричардса [*Richards*, 1931], который расширил термодинамические представления Дарси и Бэкингейма о движении влаги для случая ненасыщенных почвенных сред. Именно она (модель) стала основой для всех последующих моделей энергомассообмена в почвах, грунтах и иных капиллярно-пористых тел.

В послевоенные годы развитие классических идей связано с исследованиями глобальных и региональных 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 (эмиссии CO_2), распределения газов по профилю, совершенствовались методы отбора проб и анализа почвенного воздуха. Также получило мощное развитие направление, связанное с исследованием физических механизмов и моделированием энергомассообмена в дисперсных пористых телах (почвах, грунтах, продуктах и материалах). Наибольшую известность в то время в нашей стране имели работы А.В. Лыкова, П.Я. Полубариновой-Кочиной, С.В. Нерпина, А.Ф. Чудновского, Б.Н. Макарова, П.В. Вершинина, Н.П. Поясова, В.Б. Мацкевич, В.Н. Мины, А.А. Роде, а за рубежом – Х. Пенмена, М. Рассела, П. Саффмана, Г. Тейлора, Дж. Филипа, де Фриза и ряда других исследователей (цит. по [*Смагин*, 1999, 2005]).

Классические модели, разработанные в рассматриваемый период, значительно не менялись, а совершенствовались лишь с точки зрения расчетов.

Наряду с теорией улучшались методы исследования газовой фазы и потоков в почвах. Содержание (объемная доля) газов определялось, как и прежде, в основном трудоемкими волюметрическими и химическими (титрование) методами, требовавшими больших количеств почвенного воздуха и его перевода в раствор (абсорбция химическими реагентами). В результате были сконструированы специальные пробоотборные устройства – игла-бур Ястребова [1955, 1956], игла Вершинина [Вершинин, Поясов, 1950, 1952], стационарные медные трубки с воронками, с помощью которых с определенных глубин аспиратором засасывался почвенный воздух и помещался в особые емкости (газовые пипетки Зегера объемом 100-200 мл) [Вадюнина, Корчагина, 1986]. Далее проводился анализ содержания основных компонентов почвенного воздуха (CO_2 , O_2 , реже H_2S , SO_2 , NH_3 , H_2O , H_2) на специальных «газоанализаторах» (типа ВТИ-1, ВТИ-2) абсорбционным методом с помощью растворов-поглотителей и сухих абсорбентов. Часто использовались токсичные вещества (щелочные растворы, пирогаллол, мышьяковистая кислота, серная кислота, фосфорный ангидрид и др.), что делало этот вид анализа небезопасным для операторов. Для анализа потоков на поверхности почвы, в частности эмиссии CO_2 , по прежнему использовался метод Люндегарда (камера-воронка диаметром 30-40 см) или его модификация «стеклянный домик Макарова» [Макаров, 1952, 1955] (камера в виде параллелепипеда 30x50x60 см и объемом 90л) с поглотителем 0.01 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и с 30-60 минутной экспозицией, необходимой для накопления достаточного для абсорбционного анализа количества CO_2 [Вадюнина, Корчагина, 1986].

В конце XX–начале XXI появилось значительное количество работ по исследованию газообмена почв и атмосферы с качественно новых позиций. Этот скачок был обусловлен развитием инструментальных методов газового анализа (газовая и газо-жидкостная хроматография, инфракрасная (ИК) - спектроскопия, портативные газоанализаторы и детекторы газов, пригодные для полевых

наблюдений), а также методов численного компьютерного моделирования энергомассообмена в распределенных пористых средах. Новые методы позволили значительно расширить перечень и пределы обнаружения газообразных веществ, исследуемых в почвах и атмосфере в связи с природными и техногенными циклами основных биофильных элементов (C, N, S, H, O) в газовой и паровой составляющей (CO_2 , CH_4 , CO, NO, N_2O , NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , H_2 , H_2O , O_2 , O_3). В рассмотрение были включены ранее не исследованные летучие органические компоненты – предельные углеводороды, их хлор и метил- производные, циклогексан, метанол, этанол и высшие спирты, терпены и меркаптаны, фенолы и полифенолы, альдегиды и кетоны, органические соединения серы, фторкарбоны, пестициды и иные фумиганты, боевые отравляющие вещества и др. [Смит, 1985; Взаимодействие..., 1985; Минько, Каспаров, 1987; Дейков и др., 1997; Смагин, 1999; Houghton et al., 1992; Henault, Germon, 1995; Lang et al., 1995; Chapman et al., 1996; Beauchamp, 1997; Bridges, Batjes, 1996; Fukui, Doskey, 1996; Yates et al., 1997].

Развитие методов позволило не только изучать процессы круговорота веществ в биосфере и формирования продуктивности почв, но и решать новые задачи, связанные с оценкой вклада почв в парниковый эффект, глобальные климатические изменения и регуляцию атмосферы в условиях антропогенного загрязнения.

Пик экологических исследований углеродного газообмена в связи с проблемой парникового эффекта и глобальных климатических изменений пришелся на конец девяностых годов и первое десятилетие нового века [Минько, 1988; Заварзин, 1994, 1995, 1998, 2000; Кудеяров и др., 1995; Вомперский, 1995; Паников, 1998; Наумов, 2003, 2004; Степанов и др., 1996, 1997; Смагин, 1998, 1999, 2000, 2005; Бажин, 2000; Сирин и др., 2001; Замолодчиков и др., 2004; Кудеяров, Курганова, 2005; Умаров и др., 2007; Глаголев, 2010; Курганова, 2010; Степанов, 2011; Post et al, 1992; Houghton, 1992, 1995; Sitaula et al, 1995; Bridges, Batjes, 1996; Yagi, 1997; Beauchamp, 1997; Bouwman, 1998]. В итоге была выявлена биосферная роль почвенного покрова как источника, стока и резервуара

газообразных веществ по отношению к атмосфере. Оценены почвенные вклады в глобальную эмиссию парниковых газов, достигающие 1/3 для CO₂ и метана, более 70% (вместе с азотными удобрениями) для закиси азота, а также до 65-80% в глобальное поглощение из атмосферы токсичных углерод- и серо-содержащих газов (CO, SO₂) [Смагин, 2000, 2005]. Однако исследования по этой теме на территории РФ и ее отдельных регионов отставали от передового зарубежного уровня как в отношении инструментального мониторинга газовых потоков, так и в попытках масштабных оценок эмиссии парниковых газов и углеродного баланса.

Несмотря на появление нового приборного обеспечения, подавляющее большинство измерений газовых эмиссий в РФ производится до настоящего времени рутинными методами, разрозненно и без должной методической проработки критериально-нормативной базы. В результате, в отличие от зарубежного уровня исследования, эта отрасль экологического мониторинга развита слабо [Ваганов и др., 2005; Глаголев и др., 2007, 2010, 2012, 2014; Курганова, 2010; Карелин, Замолодчиков, 2008; Клепцова и др., 2008; Валентини и др., 2012; Визирская и др., 2012; Епихина и др., 2012; Михайлов и др., 2013; Карелин и др., 2014; Zamolodchikov et al., 2003]. Внедрение новых методов и средств инструментального анализа, включая методы микровихревых пульсаций («eddy correlation», «eddy acumulation»), не гарантирует объективности результатов с учетом ограничений по скорости ветра, различных трактовок величины «футпринта», способов усреднения по временному интервалу, фазового сдвига (асинхронности измерений) концентрационных и скоростных колебаний и ряда других факторов. Казалось бы, микрометеорологические методы должны давать более высокие значения потоков по сравнению с камерными, поскольку наряду с фоновой эмиссией они учитывают и локальные (преимущественные) потоки, характерные, например, для гидроморфных экосистем. Однако в литературе есть сведения, что эти методы могут и занижать оценку газовых потоков на 20-30% и более по сравнению с непосредственным измерением проточными или статическими камерами [Кобак, 1980; Замолодчиков и др., 2004].

Результаты, получаемые этими, с технической точки зрения более совершенными методами, должны подвергаться столь же тщательной проверке, как и в случае традиционного камерного анализа.

Вклад эмиссии метана, второго по значимости парникового газа после CO_2 , из российских болот оценен, видимо, более достоверно. Используется достаточно унифицированная методическая основа с применением стационарных исследований и маршрутных экспедиций. Исследования охватили основные природные зоны и типы болотных экосистем. Детально ведется ГИС-картографирование по снимкам высокого разрешения для выделения площадей болотных ландшафтов и их характерных элементов и периодов года, отличающихся по интенсивности эмиссии CH_4 [Глаголев, Шнырев, 2008; Глаголев, 2010; Глаголев и др., 2010; Сирин и др., 2012; Инишева и др., 2012; Panikov, Dedysh, 2000; Glagolev et al., 2011; Sirin et al., 2011, 2014].

Наибольшую известность получили работы по оценке эмиссии метана из болот Западной Сибири – крупнейшего болотного региона планеты. Их осуществила творческая группа под руководством в.н.с., к.б.н. М.В. Глаголева. Методология исследований заключалась в экспериментальном определении мгновенных типичных величин эмиссионных потоков метана камерным методом для характерных элементов болотного ландшафта и их последующей экстраполяции. При этом основное внимание уделялось детальному определению площадей характерных элементов болотных ландшафтов посредством ГИС-картографирования с использованием спутниковых снимков высокого разрешения. В меньшей степени уделялось внимание самим удельным потокам, для которых за большой период исследований уже составлена представительная база данных с частотными распределениями величин эмиссий из характерных элементов болот по всем природным зонам Западной Сибири.

Первая оценка, вошедшая в диссертационную работу М.В. Глаголева, составила в среднем 7.2 ± 4.8 Тг CH_4 /год или около 4.4 % от глобальной эмиссии из болот при размахе оценки вклада 1.5-7.4 %. Уже на следующий год в работе [Glagolev et al., 2011] эта величина была сильно уменьшена до 2.93 ± 0.97 ТгС-

$\text{CH}_4/\text{год}$ или $3.91 \pm 1.29 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$, то есть всего 2.4 % от глобального источника из болот всего мира. При этом значительно сократился и доверительный интервал оценки, а значит, авторы уверенно констатировали малую величину эмиссии и соответствующий малый вклад западносибирских болот в глобальный источник метана из болотных экосистем.

Сам по себе факт столь резкого изменения оценки всего за год свидетельствует о проблематичности, как используемого подхода, так и получаемых результатов. В работе [Смагин, 2015] высказывается сомнение, что крупнейший болотный регион планеты производит мало метана на фоне остальных болотных экосистем мира. Доля российских болот от мировых по площади и по запасам торфа (субстрата) составляет порядка 50 – 60 %, а доля западносибирских – оценивается в 50 – 75 % от данной величины [Атлас торфяных..., 1968; Lappalainen, 1996; Schilstra, Gerding, 2004]. Даже сократив эту цифру вдвое с учетом возможного круглогодичного сезона генерации метана в тропических болотах и, вероятно, более интенсивного метаногенеза, получаем потенциальный вклад как минимум больше 10 %.

В работе [Bohn et al., 2015], посвященной сравнению результатов оценки вклада болот Западной Сибири на базе 21 современной модели эмиссии метана, указывается на сильное расхождение оценок. Как прямые ($5.34 \pm 0.54 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$), так и инверсионные ($6.06 \pm 1.22 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$) модельные оценки отличаются от «экспериментальной» (рассчитанной по эмпирической «стандартной» модели (версия Vc8) на базе экспериментальных данных) в $3.91 \pm 1.29 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$ из работы [Glagolev et al., 2011]. Общий же разброс оценок на основе моделей составил диапазон от $2.42 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$ до $11.19 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$ [Bohn et al., 2015]. Величины оценок для эмиссии метана из почв России в целом варьируют, согласно [Глаголев, Сабреков, 2014], от 8 до $40 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$ при наиболее вероятных значениях $16.8\text{--}17.2 \text{ Тг } \text{CH}_4/\text{год}$. С точки зрения авторов главный вклад в эмиссию метана из почв России вносят болота. [Dias et al., 2010] на основании собственных и по расчетам других исследователей указывают, что поток CH_4 для всех болот России варьирует не сильно в диапазоне $13.1\text{--}13.5 \text{ ТгC}/\text{год}^{-1}$.

Скорее всего, упомянутая выше отечественная группа исследователей, будет постепенно увеличивать, оценку, приближая её к первоначальной [Глаголев, 2010], в большей степени соответствующей результатам моделирования [Bohn et al., 2015]. Сильное варьирование оценок, как и большой дисбаланс круговорота углерода в масштабах РФ, указывает в первую очередь на недостаточную исследованность проблемы углеродного газообмена почв и атмосферы, как на экспериментальном, так и на теоретическом (методология, модели) уровнях.

Продолжая анализ современного этапа, отметим, что приоритетным направлением в области исследования газовой фазы почвы стало **математическое моделирование** пространственно-временной динамики компонентов почвенного воздуха при с газообмене его с атмосферой. И здесь стоит отметить работу [Орлов и др., 1987], содержащую раздел по численному моделированию динамики CO_2 с диффузионным массопереносом и нелинейной функцией источника внутри почвы, как распределенной системы. Несмотря на ряд методических ошибок (недоучет пористости, использование массовых долей, а не содержания газа в объеме почвы), модель впервые в отечественном почвоведении продемонстрировала возможности численных методов компьютерного моделирования в анализе динамики газовой фазы почв. Известные на тот момент отечественные модели динамики и эмиссии газообразных веществ в почвах содержали преимущественно аналитические решения и за редким исключением [Гончар-Зайкин и др., 1981; Бондаренко и др., 1989] были нераспределенными (кинетические модели роста микроорганизмов и эмиссии газов) [Паников, 1988; Паников и др., 1982, 1984, 1991; Горбенко, Паников, 1989]. Тогда как за рубежом в это время, напротив, активно развивалось компьютерное численное моделирование энергомассообмена в почвах и грунтах, как пространственно-распределенных системах, включавшее внутripочвенный транспорт и эмиссию/поглощение газообразных веществ [Campbell, 1977, 1985; van Genuchten, 1987; Wagenet, Hutson, 1987; Simunek, Semotan, 1988; Zheng, 1990; Simunek, Suarez, 1993; Suarez, Simunek, 1993]. Распределенные модели динамики

газообразных веществ и газообмена почв с атмосферой с численной реализацией решений стали разрабатываться в исследованиях отечественных специалистов [Смагин, 1999, 2005; Смагин, Шнырев, 2015; Глаголев, 2006, 2010; Глаголев, Сабреков, 2012; Степаненко и др., 2011; Шнырев, Смагин, 2014; Glagolev et. al., 1999, 2000, 2001].

До сих пор, если не принимать во внимание некоторые пилотные разработки 90-х годов в ИПФС АН СССР [Mironenko, Pachepsky, 1998], в стране отсутствуют известные профессиональные программные пакеты по энергомассообмену в почвах.

За рубежом в последние десятилетия созданы и активно используются программные продукты компьютерного моделирования энергомассообмена в почвах и пограничных средах (MODFLOW, HYDRUS-1D, HYDRUS (2D/3D), PHT3D, EcoView, AVAQUUS, Frost 3D и тд), причем не только профильного, но и ландшафтного (двух- и трехмерного) уровня. Среди наиболее известных иностранных разработчиков – Калифорнийский (Salinity Lab. USDA) и Вашингтонский университеты, частная компания COMSOL (Швеция, США), Массачусетский технологический институт, университет Бригама Янга, Геологическая служба в США [Campbell, 1985; van Genuchten, 1980; Wagenet et al., 1987; Zheng, 1990, 1999; Harbaugh, 1996; Šimůnek, 1994; Šimůnek et al., 2005, 2006, 2008; Prommer et al., 2003; Rassam et al., 2004; Diersch, 2005; Šejna, Šimůnek, 2007; Bauer et al., 2009; Wesseling, 2009]. Среди отечественных следует выделить работы Международного государственного экологического университета имени А.Д. Сахарова (под руководством ректора проф. С.А. Кундаса) и Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова в Белоруссии [Кундас и др., 2007, 2011; Гишкелюк, Кундас, 2011], базирующиеся на фундаментальных советских разработках по энергомассообмену академика А.В. Лыкова. Однако и здесь прослеживается значительное отставание от передовых зарубежных разработок и нередко их компиляция. Российско-белорусский программный пакет Ecosview (компания Simmakers в Сколково) отстает по функциям от появившегося уже более 20 лет назад базового продукта

HYDRUS-1D (<http://www.pc-progress.com/>) и, судя по описанию [Кундас и др., 2011], использует его основные разработки.

Трехмерных компьютерных моделей массопереноса в почвах и грунтах уровня HYDRUS (2D/3D), PHT3D в России, насколько известно, пока не создано. В Сколково упомянутая компания Simmakers вышла на трехмерное компьютерное моделирование лишь для относительно простого по сравнению с многофазным транспортом веществ процесса теплообмена.

1.2. Методы изучения газообмена почв и атмосферы и их сравнительный анализ

Количественным показателем газообмена являются потоки на границе раздела почвы и атмосферы. По определению поток (плотность потока, удельный поток) есть масса газа (m), прошедшая через площадь поперечного сечения (S) за единицу времени (t), а согласно феноменологической теории массопереноса эта величина (q) пропорциональна с обратным знаком градиенту ($grad$) какого-либо интенсивного свойства (концентрации, давления, температуры), выступающего в качестве движущей силы массопереноса газа:

$$q = \frac{m}{S \cdot t} = -K \cdot grad(C) , \quad (1)$$

где C – интенсивное свойство, K – коэффициент пропорциональности, имеющий физический смысл проводимости среды (эффективный коэффициент молекулярной диффузии, турбулентной диффузии, воздухопроницаемость, термодиффузивность и т.д.).

В связи с такой трактовкой потоков, методы количественного изучения газообмена почв и атмосферы можно условно подразделить на две большие группы – *потоковые*, в которых непосредственно оценивается масса газа на

единице площади поверхности раздела «почва-атмосфера» за определенный промежуток времени и *градиентные*, в которых потоки рассчитываются, согласно (1) по измеряемым градиентам и проводимостям. В ряде случаев используется комбинация баланса масс и градиентных расчетов для определения потоков, то есть оценка с помощью обоих подходов одновременно. Кроме предложенного выше деления существуют и иные, более дробные группировки методов исследования газообмена почв и атмосферы [Смагин, 2005; Глаголев, Филиппов, 2011]. Рассмотрим наиболее известные методы, проанализируем их эффективность и проблемные стороны.

1.2.1. Метод статических камер

Этот метод является наиболее известным в группе потоковых и активно используется с первых этапов становления количественного направления в изучении газообмена почв и атмосферы. Разработка камерных методов связывается с именами Лундегарда и Хамфильда [Lundegardh, 1927; Humfield, 1930], а в нашей стране – Макарова, Штатнова, Шаркова, Карпачевского, Ларионовой и других исследователей [Макаров, 1952, 1955, 1977, 1988; Мина и др., 1963; Вадюнина, Корчагина, 1986; Дыхание почвы, 1993; Методы исследований..., 2005]. Суть метода статических (закрытых) камер заключается в измерении прибыли (эмиссия) или убыли (поглощение почвой) массы газа в ограниченном емкостью камеры-изолятора объеме в течение фиксированного срока экспозиции и последующем расчете по измеренной величине искомого потока. Стационарные камеры-изоляторы выполняются из инертного материала (оргстекло, пластмасса, металл) и снабжаются герметично закрытым отверстием (или пробоотборной трубкой) для отбора газовых проб, иногда вентилятором для перемешивания воздуха и термометром для контроля

температуры внутри камеры (**рис. 1**). Последний необходим, поскольку отличие температурного режима экранированного камерой участка почвы от нативного может приводить к изменению величин почвенного дыхания. Рекомендуется при установке камеры использовать «основание», выполненное из металла или поликарбоната. Оно врезается в почву на глубину 10–25 см. По периметру верхней части основания имеется желоб, в который помещается нижняя кромка камеры. Во избежание газообразных потерь при использовании «малых» камер, желоб заливается водой или насыщенным раствором поваренной соли (водяной замок). При использовании «стационарных-больших» камер, «основание» с камерой герметично сочленяется через уплотнитель.

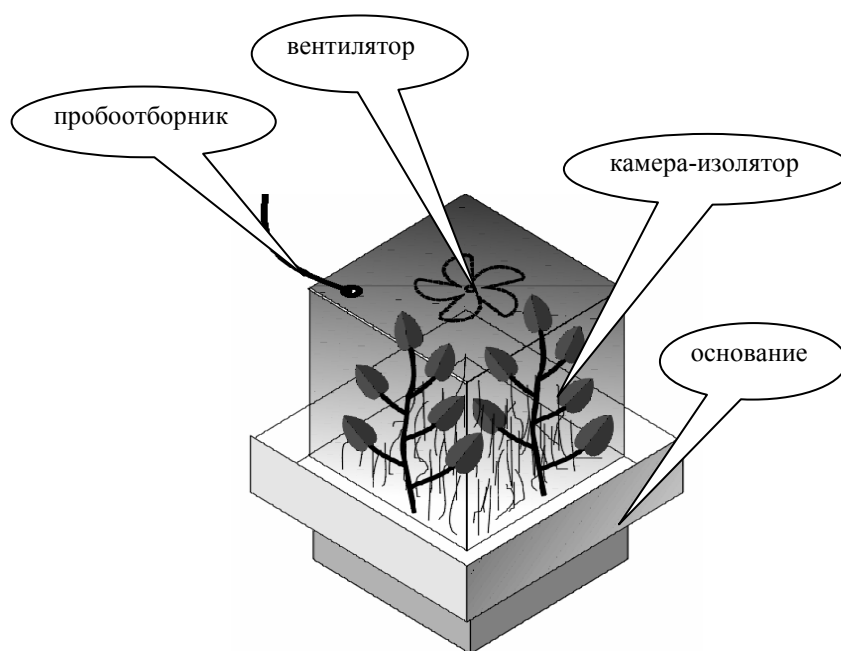


Рис. 1. Схема статической камеры для исследования газообмена.

Применяемые в ряде исследований иные способы сочленения камер с основаниями, в частности, через плоские горизонтальные пластины (патент РФ №2518979, [Тихонова, 2015]), на наш взгляд, имеют существенный недостаток, а именно – экранирование пластинами части поверхности почвы, под которой может накапливаться газ и поступать в камеру, завышая тем самым газовые потоки. Вполне вероятно, что стабильно интенсивные (15-30 г/(м²·сут) или 600-

1300 мг/(м²·час) потоки CO₂, полученные за трехлетний период подекадного мониторинга в столичном мегаполисе [Тихонова, 2015], могут частично быть вызваны этим обстоятельством.

Открытым остается вопрос о подготовке участка почвы к измерению углеродного газообмена при установке камер. Если для измерения метана, по-видимому, нет особых причин что-либо менять, то при исследовании эмиссии CO₂, на участках, покрытых растительностью, очевидно, возникает проблема учета обратного процесса – фотосинтеза, способствующего понижению концентрации газа в камере. Многие исследователи указывают на возможное наличие артефакта, связанного с непрозрачностью камер, используемых для определения потоков газов [Van der Nat et al., 1998; Chanton et al., 2002; Silvola et al., 2003; Hirota et al., 2004]. Непрозрачная камера блокирует свет, таким образом замедляя или полностью останавливая процессы происходящие в экосистеме, такие как фотосинтез, транспирация и испарение, что вызывает уменьшение транспорта и выделение CH₄ растениями [Luan, Wu, 2014]. Также растения потребляют и испаряют воду, содержащую растворенный метан [Nisbet et al., 2009]. Однако существует мнение, что собственно ассимиляция не требует света (темновая стадия фотосинтеза) при наличии достаточного запаса АТФ и протонов. То есть, эти вещества, сформированные в световую фазу при фотолизе воды, могут какое-то время поддерживать синтез и в затененной камере, а поскольку длительные промежутки экспозиции камер не рекомендуются во избежание нарушения режима газообмена, скорее всего простое затенение (использование непроницаемых камер) не гарантирует подавление фотосинтеза при измерении дыхания. Это приводит к занижению оценки дыхания, поскольку часть CO₂ поглощается растениями. Но даже если выдвинутая гипотеза ошибочна, остается другая проблема – дыхание вегетативной массы самих растений. Как отделить эмиссию почвенного CO₂ от эмиссии CO₂ листьями и, вероятно, стеблями растений? Технически довольно сложно устанавливать камеру в случае мощного растительного покрова, превышающего высоту изоляторов. Поэтому единственным надежным способом оценки собственно почвенного дыхания

является предварительное удаление зеленых частей растений с участка почвы, где производится исследование газообмена. Но такое удаление может нарушать исходные условия газообмена. Например, полностью подавляется конвективный механизм массопереноса CO_2 из почвы посредством транспирации почвенной влаги, содержащей растворенный газ. Для болотных экосистем удаление вегетирующей растительности равносильно уничтожению механизма так называемого «растительного транспорта», а он является доминирующим в таких объектах [Глаголев, 2010; Yagi, 1997].

Исходно камерный метод был разработан для эмиссии CO_2 , причем увеличение содержания газа в объеме камеры-изолятора измерялось посредством титрования щелочного раствора-поглотителя CO_2 (абсорбента), из-за чего метод получил название абсорбционного. Технические особенности метода – объемы и форма камер, площадь поглотителя, его объем и нормальность, а также важный фактор времени экспозиции сильно варьировали у разных исследователей. К примеру, последний фактор составлял от 30-60 мин [Вадюнина, Корчагина, 1986; Дыхание почвы, 1993] до 24-48 часов (Шарков, согласно [Методы исследований..., 2005]), что, конечно же, неприемлемо из-за сильных изменений атмосферных условий эмиссии за такое время. Несмотря на явную архаичность и множество недостатков – занижение концентрации CO_2 при неполном поглощении или не соответствии скоростей эмиссии газа и его растворения (диффузии в растворе), зависимость растворимости от температуры, возможность дегазации раствора (выхода CO_2), длительность экспозиции и др. – абсорбционный вариант камерного метода для анализа почвенного дыхания (эмиссии CO_2) прочно закрепился в отечественном почвоведении. Он до сих пор активно используется в агрофизике и агроэкологии, о чем свидетельствует относительно недавний методический сборник [Методы исследований..., 2005]. Есть сведения о достаточно сильном (до 100% и более) занижении эмиссии абсорбционным камерно-статическим методом [Кобак, 1988; Смагин, 2005; Norman et al., 1997].

Тем не менее, метод статических камер в современном варианте его реализации с инструментальной, нередко автоматизированной оценкой динамики концентраций газов, является своего рода стандартным методом исследования газообмена, доминирующим в настоящее время. С появлением газохроматографического анализа, а позже – ИК-сенсоров и иных портативных датчиков концентраций газов, которые можно встраивать непосредственно в камеры, точность метод существенно возросла при сокращении времени экспозиции до нескольких десятков минут [Смагин и др., 2003; Смагин, 2005; Глаголев, Филиппов, 2011], а при применении чувствительных датчиках (порядка 1 ppm CO₂ и CO), – до 1-3 мин [Смагин, 2012] (рис. 2). Последнее гарантирует наибольшее приближение к естественным условиям эмиссии/поглощения газов, когда потоки на границе почвы и атмосферы не нарушаются камерой-изолятором, и сохранение линейности трендов динамики концентраций – главного условия, при котором допустим расчет потоков по прибыли/убыли концентрации газов в камере. Это положение следует из доминирующих в настоящее время представлений теории камерно-статического метода, впервые в отечественной литературе изложенной в работе [Орлов и др., 1987]. В ней измеряемый эмиссионный поток из почвы уравнивался обратным процессом – диффузией газа из камеры в атмосферу, в результате чего тренд концентрации (прибыли) газа в камере ($C(t)$) должен удовлетворять уравнению вида:

$$C(t) = A - a \cdot \exp(-bt), \quad (2)$$

где A , a , b – физически обоснованные константы. То есть тренд имеет вид кривой, стремящейся со временем к постоянному значению A . В начальные моменты времени, сразу же после установки камеры-изолятора, тренд будет близок к линейному, как следует из разложения (2) в ряд Тейлора в окрестности нулевой точки $t=0$:

$$C(t) \approx (A-a) + ab \cdot t = C_0 + n \cdot t, \quad (3)$$

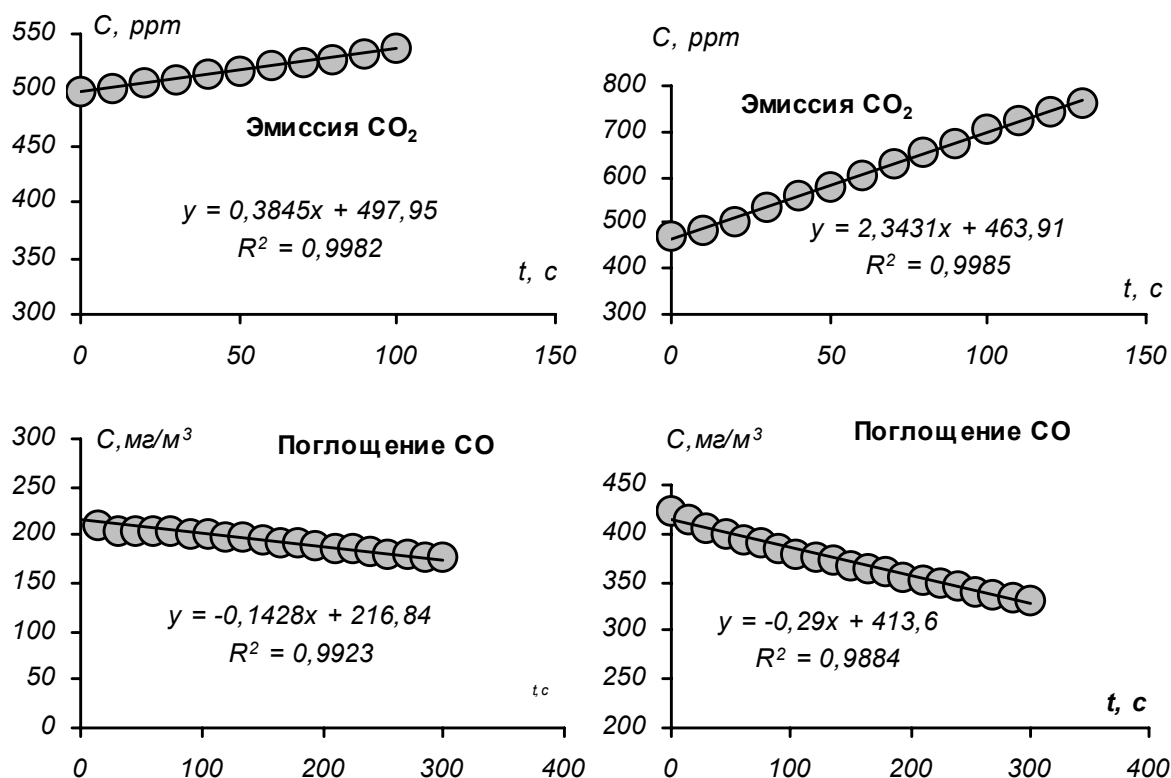


Рис. 2. Примеры линейных трендов динамики концентраций в закрытых камерах при измерении потоков углеродсодержащих газов (по [Смагин, 2012]).

где C_0 , n – константы, имеющие смысл начальной концентрации газа в атмосфере камеры-изолятора (C_0) и углового коэффициента (тангенса угла наклона) линейного тренда (n). Поскольку поток (q), согласно (1), есть масса газа, прошедшая через поперечное сечение в единицу времени, выражая массу через произведение прироста концентрации на объем камеры ($m = \Delta C \cdot V$), и учитывая, что отношение прироста концентрации к промежутку времени для линейного тренда есть величина $n = \Delta C / \Delta t$, получаем для камеры правильной формы (параллелепипед, цилиндр), у которой отношение объема к площади есть высота ($H = V/S$) известное уравнение для расчета газовых потоков в камерно-статическом методе [Смагин, 2005]:

$$q = n \cdot H \quad (4)$$

В реальных расчетах приходится учитывать единицы измерения концентраций газов в камерах. Так, обычно измеряется не концентрация как таковая, а объемное содержание газа (доля объема, занимаемая газом от общего

объема воздуха в камере). Поскольку газ является сжимаемой средой при одной и той же концентрации (массе газа в единице объема), объемная доля (X) может меняться в зависимости от температуры (T) и давления (P) в соответствии с законом состояния идеального газа [Смагин, 2005]:

$$C = \frac{M \cdot P \cdot X}{100 R \cdot T}, \quad (5)$$

где $[C] = \text{г/м}^3$, $[X] = \%$, $[P] = \text{Па}$, $[T] = \text{К}$, $R = 8.31 \text{ Дж/моль/К}$ (универсальная газовая постоянная), $[M] = \text{г/моль}$ – молекулярная масса газа. Современные газоанализаторы чаще всего измеряют объемное содержание не в %, а в *ppm*, то есть в знаменателе (5) вместо 100 должно быть число 10^6 . С учетом этого расчетная формула **потоков диоксида углерода**, объединяющая (4) и (5) для камерно-статического метода с точными анализаторами примет вид [Смагин, 2012]:

$$q = \frac{n \cdot P \cdot M \cdot H}{R \cdot T} = \frac{19.3 \cdot 10^3 n \cdot H}{(273 + t^\circ \text{C})}, \quad (6)$$

где q [$\text{мг CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$] – искомая величина потока, $t^\circ \text{C}$ – температура в градусах Цельсия, H – высота камеры в см, $19.3 \cdot 10^3$ – численная константа, учитывающая размерности физических величин, перевод секунд в часы, молекулярную массу CO_2 , величины стандартного атмосферного давления и газовой постоянной.

Так, из данных измерения эмиссии CO_2 камерно-статическим методом с использованием портативного газоанализатора AZ 7755 (AZ Instrument Corp., Тайвань) (Рис. 2, первый график) имеем величину тангенса угла наклона линии тренда прироста концентрации газа в камере $n = 0.3845 \text{ ppm/с}$. При высоте камеры $H = 8 \text{ см}$ и температуре воздуха в момент измерений $t^\circ \text{C} = 18.8^\circ \text{C}$ из формулы (6) получаем: $q = 19.3 \cdot 1000 \cdot 0.3845 \cdot 8 / (273 + 18.8) = 203.5 \text{ мгCO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$.

Аналогичное (6) выражение для расчета **потоков метана**, очевидно, будет отличаться на постоянный сомножитель в виде отношения молекулярных масс метана и CO_2 : $16/44$, то есть иметь вид:

$$q = \frac{7 \cdot 10^3 n \cdot H}{(273 + t^\circ \text{C})}, \quad (7)$$

При малых потоках метана (менее $0.1 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$) лучше строить тренды не в ppm, а в ppb, чтобы при линейной аппроксимации в MS Excel с использованием стандартных графических процедур не выходить за пределы точности оценки параметров тренда (0.0001) и не потерять при этом значащих цифр. Тогда, очевидно, уравнение (7) надо сократить на 10^3 , то есть на величину во сколько раз ppm отличается от ppb:

$$q = \frac{7 \cdot n \cdot H}{(273 + t^{\circ}\text{C})}, \quad (8)$$

Высота камеры по прежнему измеряется в см, температура – в $^{\circ}\text{C}$, а показатель n – в ppb/с.

Третий углеродсодержащий газ – **окись углерода** в работах по углеродному газообмену почвы и атмосферы рассматривается достаточно редко. В работах [Смагин, 2012, Смагин и др., 2009] исследование поглощения CO почвами проведено с использованием портативного газоанализатора ПКГ-4 («ЭКСИС», Россия). Для расчета потоков CO на границе почвы и атмосферы предложено простое уравнение [Смагин, 2012]:

$$q = 36 \cdot n \cdot H, \quad (9)$$

где q [$\text{мгCO}/\text{м}^2/\text{час}$] – искомая величина потока, H – высота камеры [см], $36 = 60 \cdot 60 / 100$ – коэффициент, учитывающий перевод единиц времени (секунды в час) и высоты камеры (см в м). Поскольку прибор ПКГ-4 сразу дает показания концентраций CO в $\text{мг}/\text{м}^3$, а не в ppm, здесь не надо вводить переход от объемного содержания газа к массовой доле, как в случае CO_2 и метана (более сложные уравнения 6-8). Например при угловом коэффициенте линейного тренда $n = -0.29 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ (см. **рис. 2**) и высоте камеры $H = 9$ см, расчет по (9) дает $q = -0.29 \cdot 36 \cdot 9 = -94 \text{ мгCO}/\text{м}^2/\text{час}$. Знак минус указывает на убыль концентрации в камере, то есть поглощение CO почвой.

При обработке массивов (баз) данных в MS Excel, удобно пользоваться встроенной функцией линейной аппроксимации методом наименьших квадратов (функция «ЛИНЕЙН»). При желании можно с такой же целью создавать специальные макросы для линейной аппроксимации данных, внося

дополнительно «вес» тех или иных точек в зависимости от повторностей и стандартных отклонений их оценки, как это предложено в [Глаголев, Филиппов, 2011].

Рассмотрим некоторые технические возможности камерно-статического метода при использовании современных портативных газоанализаторов. На кафедре физики и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ активно развиваются и усовершенствуются методы инструментального анализа газовой фазы почв, включая камерно-статический метод оценки газообмена, на базе отечественных и импортных портативных газоанализаторов и детекторов [Полевые и лабораторные..., 2001; Смагин, 2005, 2007, 2012; Смагин и др., 2003, 2006; Машика, 2004, 2006; Теории и методы..., 2007; Глаголев, Филиппов, 2011]. Наша публикация [Смагин и др., 2003] была, по-видимому, первой в отечественной физике почв, в которой дано научное обоснование и детальный анализ возможностей применения портативных газоанализаторов серии ПГА (на примере комбинированного прибора ПГА-7 («Электростандарт», Россия) для исследования углеродсодержащих компонентов почвенного воздуха и их газообмена с атмосферой.

Технические возможности прибора, снабженного ИК и электрохимическими датчиками предполагали определение сразу трех газов – CO_2 и CH_4 (с точностью 0.01-0.1% в зависимости от диапазона измеряемых концентраций и использования осушителя), а также O_2 (с точностью 0.3% при калибровке по атмосферному воздуху). В работе на основе литературного обобщения были выявлены размеры наиболее часто используемых камер (диапазон объемов от 8 до 150 л, высот от 10 до 40 см), а также времена экспозиций (15-30 мин для CO_2 , 30-90 мин для CH_4). С методической точки зрения не менее важным было обобщение характерных величин потоков углеродсодержащих газов на границе почвы и атмосферы в разных природных условиях. Диапазон для эмиссии CO_2 составил 100-1000 мг $\text{CO}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$, для метана – 1-10 мг $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ с наиболее часто встречаемой оценкой (90% случаев измерений) около 3 мг $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ (рис. 3).

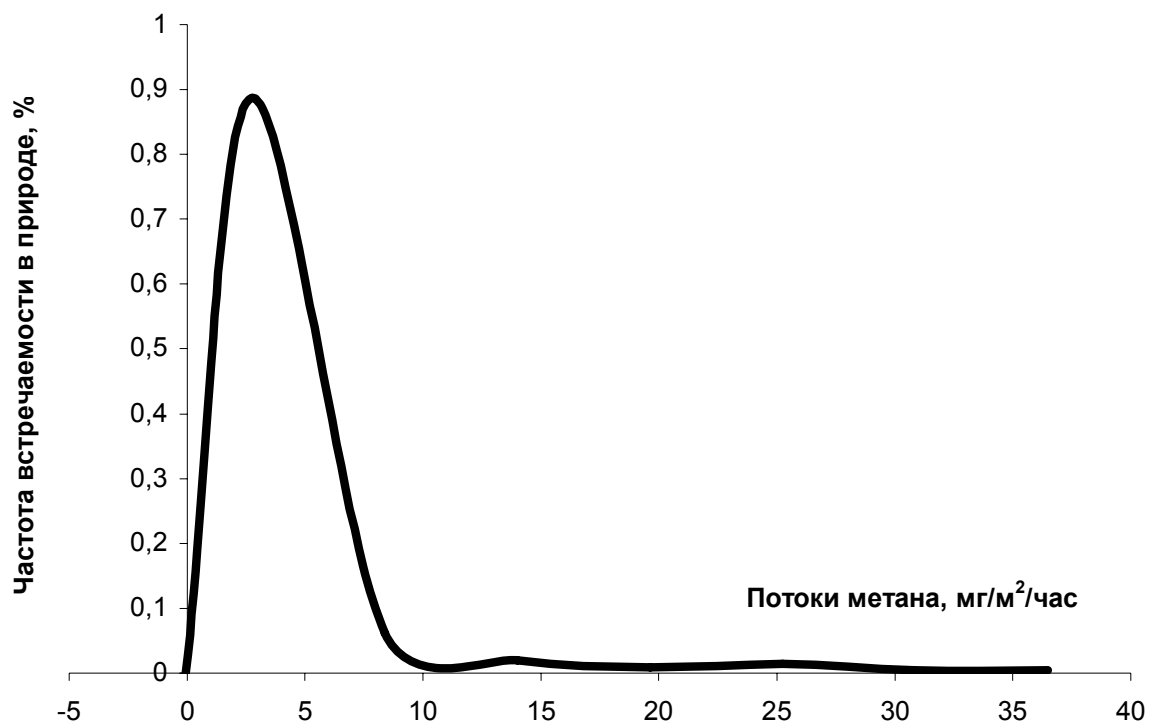


Рис. 3. Частотное распределение потоков метана в природных и антропогенных (рисовники) ландшафтах по [Смагин и др., 2003].

При этом обобщение содержало работы, среди которых также обзорные [Aselmann, Crutzen, 1989; Anastasi et al., 1992]. Эти данные с учетом уравнений (3) и (4) (линейная модель) позволили оценить возможности газоанализаторов типа ПГА-7 в инструментальных исследованиях газообмена камерным методом. Если для CO_2 и O_2 точности прибора вполне хватает, чтобы за типичное время измерений надежно фиксировать линейное повышение концентрации в обычных камерах объемом 40-100 л, то в случае метана (малые потоки) возникают серьезные проблемы с оценкой ПГА-7. Чтобы их преодолеть, мы предложили простое решение – уменьшить объем камеры-изолятора. Поскольку концентрация в камере возрастает обратно пропорционально ее объему ($C=m/V$, m – масса газа), использование микрокамер (0,5-1 л), имеющих объем на два порядка меньший, чем объем обычных камер, позволяет увеличить концентрацию газа в 100 раз, а этого достаточно, чтобы зафиксировать ее тестируемым портативным прибором ПГА-7. Сравнение результатов, полученных при использовании разных камер,

подтвердило допустимость такой замены в пределах ошибки измерений и величин варьирования, которое для эмиссии метана может быть весьма сильным (Рис. 4). Вместе с тем, в большинстве случаев уменьшение объема камеры приводит к значительному усилению варьирования результатов (вертикальные планки на рисунке – стандартные отклонения), что вполне объясняется спецификой газовых потоков в болотных экосистемах.

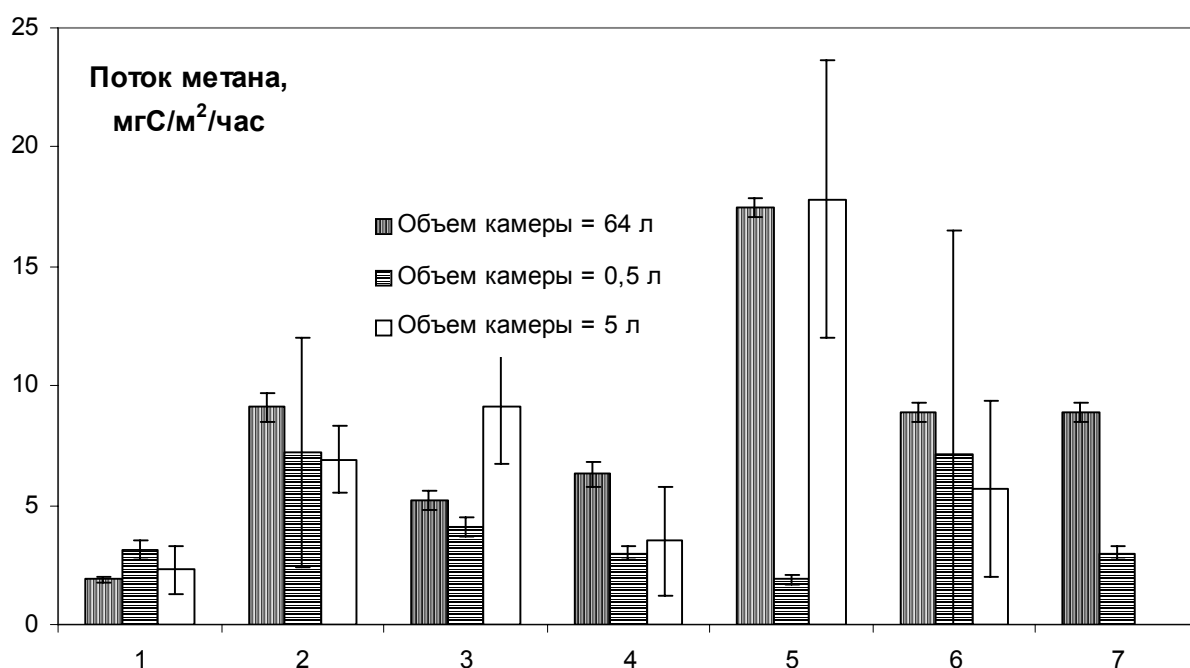


Рис. 4. Сравнительное измерение потоков метана большими и малыми камерами при использовании ПГА-7 по [Смагин и др., 2003].

Значительную долю массопереноса здесь имеют локальные преимущественные потоки – конвективные в виде газовых пузырьков и так называемый «растительный транспорт» – по каналам внутри стеблей растений и, вероятно, по их поверхности [Смагин, 2005; Глаголев, 2010; Yagi, 1997]. От действия таких мощных локальных источников в малых камерах сильно зависит окончательный результат. Так если камера «попала» на участок с таким источником – поток будет большой, если же она была установлена вне источника, или он

(пузырьковый транспорт) временно не работал, фиксируется фоновая эмиссия с меньшим потоком. В камере большего объема и площади, усреднение подобных локальных источников происходит в большей мере, пропорционально покрываемой площади, отсюда уменьшается варьирование в оценке потоков. Этот механизм проявляется и в значительно больших по сравнению с размерами камер масштабах, из-за наличия периодических мощных локальных выбросов газов из торфяной толщи [Смагин, 2005, 2015], что, в общем то, является серьезным основанием против использования камерных методов в пользу дистанционных градиентных (микрометеорологических) при изучении болотных экосистем.

Используемые в большинстве случаев при камерно-статической оценке газовых потоков времена экспозиции от нескольких десятков минут (CO_2) до часа и более (CH_4) могут не соответствовать исходному положению о линейности трендов в окрестности нулевой точки начала эксперимента ни теоретически, ни фактически. В результате возникают серьезные ошибки в оценке газовых потоков, избежать которые можно, либо совершенствуя теорию расчетов с разработкой нелинейных моделей [Смагин, 2015], что будет предметом отдельного рассмотрения в методической части диссертации, либо выдерживая условие линейности на небольших (несколько минут) временных интервалах измерения, для чего требуются весьма чувствительные датчики. За последние 10 лет на рынках РФ появились более совершенные по сравнению с ПГА-7 портативные ИК-газоанализаторы серии AZ 77 с чувствительностью порядка 1 ppm при небольшой стоимости в пределах 6-10 тыс. руб., то есть на порядок дешевле аналогичных европейских и американских приборов, что делает их перспективными при исследовании углеродного газообмена почв и атмосферы. Соответствующая методическая разработка по их использованию была проведена в [Смагин, 2012], и здесь мы приведем из нее некоторые результаты.

Газоанализатор AZ 7755 предназначен для контроля качества воздуха в помещении (CO_2 0-1000 ppm, точность 1 ppm, температура, точность 0.1 °C, относительная влажность воздуха 0-100 %, точность 0.5 %). Питается он от электросети через прилагающийся к прибору адаптер. Для полевых измерений

был использован аккумулятор на 12 вольт с необходимыми соединительными элементами, что позволило использовать прибор в малой камере ($H = 8$ см) для определения потоков CO_2 и водяного пара с поверхности почв (**рис. 5** – справа). Ход полевых измерений был типичным для камерно-статического метода. Камера со встроенным анализатором AZ 7755 устанавливалась через основание с солевым затвором на заранее выровненную и очищенную от вегетирующих органов растений площадку. В течение 2.0–2.5 мин показания прибора фиксировались в журнале измерений через каждые 10 с. Далее камера устанавливалась на новый участок и операция повторялась. Типичные тренды концентраций представлены на **Рис. 2** с расчетом потоков по уравнению 8.

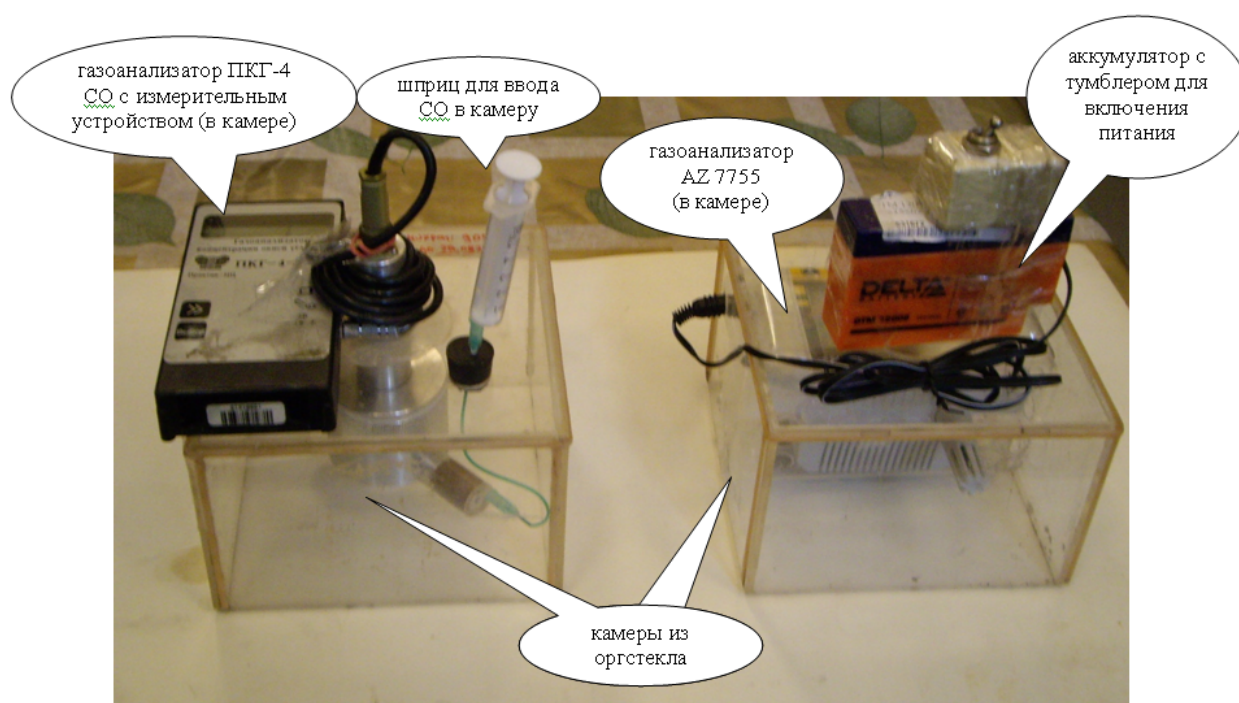


Рис. 5. Портативные высокочувствительные газоанализаторы ПКГ-4 CO (слева) и AZ 7755 (справа) и камерные устройства на их основе для измерения потоков углеродсодержащих газов в полевых условиях (по [Смагин, 2012]).

Все тренды характеризовались четкой линейной зависимостью с коэффициентами детерминации $R^2=0.98\text{--}0.99$. Это согласуется с теорией эмиссионных потоков из почвы в начальные моменты времени, когда прирост отражает истинную, не лимитированную объемом камеры, интенсивность измеряемого процесса газообмена. Поскольку прибор AZ 7755 одновременно с CO_2 фиксирует температуру в камере и относительную влажность воздуха, при расчете потоков

использовались непосредственно данные о температуре в момент измерений, а по трендам прироста влажности воздуха можно было оценивать физическое испарение [Смагин, 2012].

В анализируемой работе при исследовании углеродного газообмена городских почв и атмосферы был также задействован второй чувствительный газоанализатор ПКГ-4 СО, впервые примененный в почвоведении для оценки потоков монооксида углерода. Прибор позволяет измерять объемное содержание СО в диапазоне 0-350 мг/м³ с шагом 1 мг/м³ и относительной погрешностью не более 8%. В качестве чувствительного элемента для измерения концентрации монооксида углерода используется электрохимический сенсор. Техника измерения чрезвычайно проста и сводится к записи концентрации СО с электронного табло анализатора, помещенного в загрязненную атмосферу.

Для полевых измерений газовых потоков СО газоанализатор был также вмонтирован в малую камеру по аналогии с исследованием СО₂ (рис. 5 – слева). Поскольку в отличие от прибора AZ 7755, где датчик расположен в корпусе прибора, в газоанализаторе ПКГ-4 СО измерительное устройство (детектор СО) вынесено в отдельный элемент, именно он и помещался внутрь камеры с герметичным соединением через электропровод с электронно-цифровым блоком. Для ускорения процесса достижения равновесия между сенсором и окружающим воздухом к датчику присоединялся 10 мл шприц для механической прокачки воздуха через прибор внутри камеры в процессе измерений, а также ввода СО (импульса концентрации).

Для измерения потока в камере создавался повышенный уровень СО (порядка 100–200 мг/м³). Его источником служила тлеющая фильтровальная бумага в стеклянном двухлитровом резервуаре, откуда 50 мл шприцом забиралась порция воздуха и помещалась в камеру. Замеры убыли концентрации производились через интервалы в 15-20 с, что позволяло получать линейные тренды, аналогичные таковым для эмиссии СО₂ (рис. 2, нижняя часть). Потоки СО рассчитывались по уравнению (9).

Таким образом, современные портативные средства измерения концентраций газов позволяют усовершенствовать камерно-статический метод в техническом отношении, значительно увеличив точность и сократив время определения, максимально приблизив условия к требованиям идеальной линейной модели динамики концентраций в камере-изоляторе. Следующий важный шаг в развитии этого метода – переход от ручного к автоматическому режиму измерений (**рис. 6**). В содержательной части диссертации мы вернемся к рассмотрению данного вопроса. Ниже постараемся схематично проанализировать основные преимущества и недостатки метода.

Преимущества. Метод статических камер – хорошо зарекомендовавший себя метод, недорогой и достаточно простой в исполнении, но трудоемкий, если отбор проб производится не в автоматическом режиме. Автоматические системы отбора проб иногда используются для облегчения процесса измерения и уменьшения трудоемкости. В случае если пробы отбираются вручную, период между измерениями в длительных наблюдениях может варьировать от нескольких дней, до месяца. Использование автоматических систем может существенно увеличить временное разрешение для длительных измерений. Также стоит отметить немаловажное преимущество автоматических систем при отборе проб (**рис. 6**) и измерениях: существенно снижается влияние человека на процесс измерения, что увеличивает воспроизводимость результатов и уменьшает погрешность измерений.

Так как камера четко ограничивает площадь измерения, это позволяет оценивать влияние тех или иных процессов и факторов, влияющих на образование и эмиссию газов на этом участке. Статические камеры также подходят для оценки потоков с малых (точечных) объектов, как, например, гряды и кочки на болотах, а также позволяет оценить вариабельность потоков.

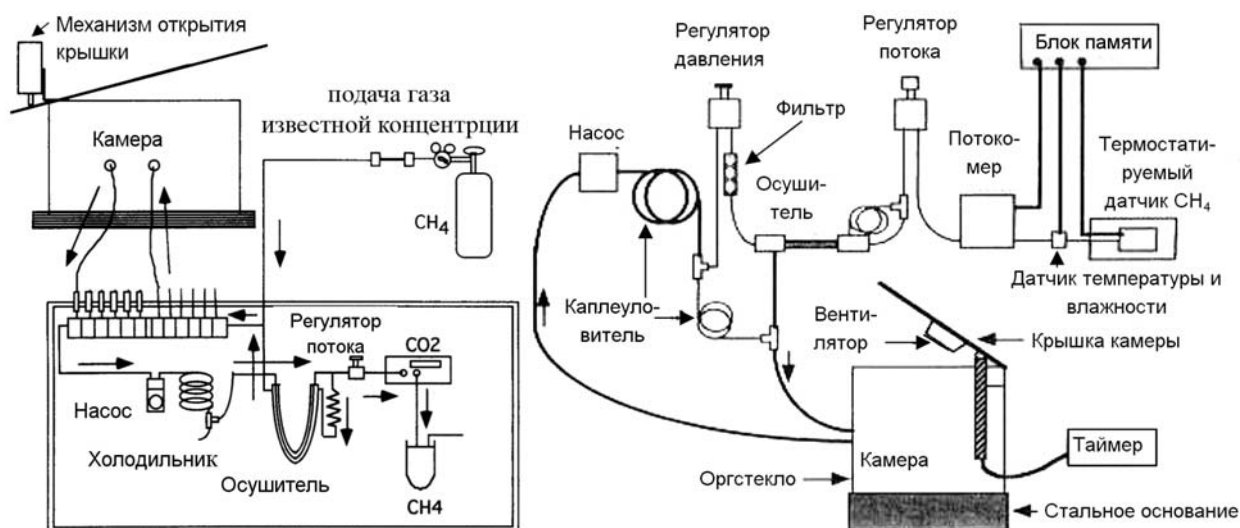


Рис. 6. Схемы автоматических камер (по [Глаголев, Филиппов, 2011]).

Недостатки. Непрозрачные камеры без светоотражающего материала могут сильно нагреваться на солнце, что приводит к повышению температуры в период, когда камера закрыта. Изменение температуры на 10 градусов (что вполне возможно) увеличивает объем на 3-4 %, и соответственно давление. Хотя есть проекты использования камер с термо- и даже климатической стабилизацией (температура, влажность, давление), но таких проектов не много. Нерешенной, особенно для CO_2 остается проблема подготовки участка почвы к измерениям, оценки вклада фотосинтеза и надземного дыхания растений, если вегетирующие части растений не удаляются.

В случае если метод статических камер используется для измерения потоков на сильно пористых и рыхлых средах, таких как мощная подстилка, песчаные почвы и т.п., длительные периоды экспозиции строго не рекомендуются, так как возрастание концентрации внутри камеры будет уменьшать поток в камеру, и газ будет выходить за ее пределы. При неглубокой врезке камер в такие почвы, часть газа теряется при боковом движении.

Для уменьшения воздействия камер на поверхность чаще всего используют двух компонентные камеры, основание которых устанавливается заранее, тем самым минимизируется влияние камеры на поверхность.

Большая часть методов, использующих в своей основе статические камеры, не пригодны для изучения динамических процессов, таких, как, например, дождь

или температурные флуктуации, позже влияющие на условия внутри поверхности. Полу- или автоматические системы статических камер частично лишены этого недостатка, но, все равно, на время, пока камера закрыта, поверхность изолирована от осадков и прямого влияния солнечных лучей.

Пространственная вариабельность – главный ограничивающий фактор для использования камерного метода на пространственно неоднородных объектах. Конечно, этого недостатка можно избежать, увеличивая число повторностей измерений в различных элементах поверхности, в случае болот это гряды, мочажины, топи и т.п., к сожалению, это сильно увеличивает трудозатраты и снижает количество повторностей на однородных элементах.

1.2.2. Метод динамических камер

Описание и методика использования

Динамическая или открытая камера (со встроенной продувкой) реагирует как на конвективный, так и на диффузионный транспорт газов. Процесс измерения для открытых камер заключается в продувании камеры с постоянной скоростью потоком воздуха из окружающей среды. Расчет потока ведется по разности концентрации газа (ΔC) во входящем и выходящем потоках. Различия в концентрациях входящего и выходящего потоков очень малы, что требует высокой точности измерений концентраций. Скорость потока через камеру (f) также должна быть определена с высокой точностью, например потокомером или массовым расходомером, есть описания использования различных типов анемометров.

Расчет газовых потоков осуществляется по уравнению баланса масс, имеющего в случае проточной камеры вид [Смагин, 2005]:

$$q = \frac{10^3 \cdot f \cdot \Delta C}{S}, \quad (10)$$

где f – объемная скорость потока воздуха [$\text{м}^3/\text{час}$], ΔC – стационарный перепад концентраций [$\text{г}/\text{м}^3$], S – площадь, покрываемая камерой.

Преимущества. Как и статические камеры, динамические камеры хорошо подходят для процессно-ориентированных исследований. Поскольку в открытых камерах за счет продувки не происходит столь значительного роста концентрации как в статических камерах, это позволяет избежать проблемы роста концентрации газа в камере, «мешающей» и искусственно уменьшающей поток газа с поверхности.

Недостатки. Использование вентиляторов внутри камеры может увеличивать воздухообмен через входное отверстие, что ведет к недооценке до 50 % потока. Также результаты могут зависеть от скорости прохождения воздуха через объем камеры и при повышенных скоростях, наоборот возникает эффект выдувания воздуха из почвы с завышением оценки эмиссионного потока.

Многие проблемы, относящиеся к статическим камерам, относятся также и к динамическим, такие проблемы, как пространственная вариабельность, использование камер на высоких растениях, а также невозможность исследования динамических процессов. Хотя есть различные варианты камер со встроенными в верхнюю часть крышки камеры воронками, собирающими осадки с площади камеры, а после – подающие воду в камеру через трубки.

Сравнительный анализ камерных методов.

В работах [Машика, 2004; Бобкова и др., 2014] проведено сравнение трех разновидностей камерного метода измерения CO_2 : в 2003 г. закрытой статической и открытой динамической (принудительной продувки) авторской конструкции и в 2004 г., в дополнение к ним, закрытой воздушно-циркуляционной системой LI-6400 (LI-COR, США) с почвенной камерой LI-6400-09. Концентрацию CO_2 в камерно-статическом методе измеряли с помощью портативного газоанализатора ПГА-6 (аналог ПГА-7 без датчиков на метан и кислород), на входе модернизированного трубкой с осушителем (CaCl_2), поглощающем пары воды в воздушной пробе. В случае использования проточной системы применялась более

сложная измерительная система с ИКГ Infralit-4 (VEB Junkalor, Германия), подключенном по абсолютной схеме определения концентрации CO_2 . Недостатки Infralit-4 при определении концентрации CO_2 связаны с отсутствием поправки на пары H_2O , имеющих с углекислым газом в инфракрасном спектре близкую область поглощения. По этой причине воздушные пробы должны проходить тщательную предварительную осушку, которая осуществлялась в нескольких функциональных блоках измерительной систем. Исследование проводилось на подзолистых почвах еловых экосистем Ляльского стационара Коми НЦ.

Для сравнения первых двух методов измерения использовали камеры равного объема, их устанавливали поочередно в одни и те же основания, и соответственно методу определяли количество CO_2 , выделяемое с единицы поверхности за определенное время. Количество повторных измерительных процедур равнялось 32 ($n=32$). Производились они в разные сроки при низкой и высокой интенсивности почвенного дыхания. На **рис. 7** (верхняя часть) представлено графическое сравнение результатов измерений эмиссии CO_2 двумя методами.

Рисунок наглядно иллюстрирует более высокие результаты, полученные по проточной схеме. При их аппроксимации линейной функцией оказалось, что среднее отношение значений, полученных по статическому методу, к значениям проточного метода составляет примерно 0.7. Вариабельность величин отношений достигала 46 %. В 15 % от общего количества проведенных измерений, в частности при низкой и средней интенсивности эмиссии CO_2 , наблюдались схожие и даже превосходящие в 1.5 раза значения, полученные по камерно-статическому методу. В целом же, можно утверждать о *систематическом занижении* значений величины эмиссии CO_2 , фиксируемых по камерно-статическому методу в сравнении с проточным. Вероятно, это связано с замедлением диффузии CO_2 в пространство камеры при нарастании в ней концентрации выделяемого газа за срок экспозиции, хотя используемый при проведении измерений срок накопления CO_2 составлял обычно не более 10-30 мин, в зависимости от интенсивности почвенного дыхания.

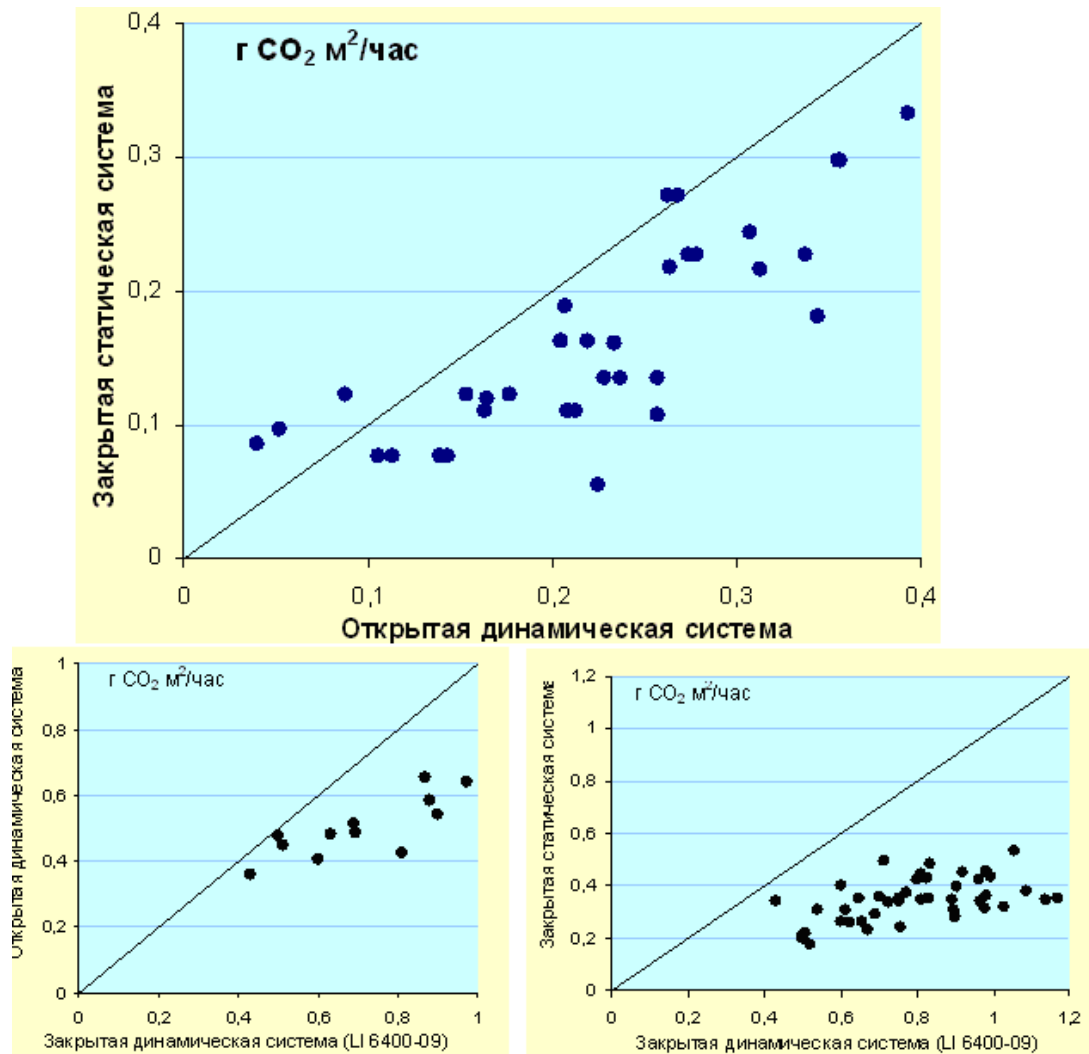


Рис. 7. Сравнение результатов измерения эмиссии CO₂ динамическими и статическими камерами (по данным [Машика, 2004; Бобкова и др., 2014])

Близкие результаты по измерению эмиссии CO₂ разными методами имеются и в специальных методических работах. Так, в [Norman et al., 1997] указывается на систематическое занижение фактической величины эмиссии CO₂ на 25-50 %, при использовании камерно-статического метода. В работе [Смагин, 2005] в этом случае предлагается введение поправки на диффузионный поток, выносящий часть газа из камеры. Желательно также использовать небольшой вентилятор для перемешивания камерного воздуха перед забором воздушной пробы, как это предусмотрено в камерно-статической системе П. Крилла [Crill, 1991]. Эдвардс и Соллинс [Edwards, Sollins, 1973] сообщают, что ошибки в статическом методе

являются также зависимыми от температуры: поток CO_2 , измеренный этим методом составляют 63 % от динамического при 20 °C и 90 % при 12 °C.

Важным фактором, является скорость потока воздуха (f). При больших ее значениях наблюдается временное повышение значений выделения CO_2 , с графически выраженным выходом на плато и постепенным их снижением, что вызывается выдуванием обогащенного CO_2 воздуха из верхних слоев почвы. При очень низких скоростях также может происходить завышение значений эмиссии CO_2 , когда скорость выделения газа из почвы превышает проточную скорость в камере. В анализируемых работах придерживались принятой скорости продувки равной 40 л/ч [Кузин, 1994; Ялынская, 1999; и др.], с понижением ее в периоды низкой интенсивности дыхания до 30 л/ч.

На нижних графиках **рис. 7** представлены сравнительные результаты измерения эмиссии диоксида углерода, полученные по проточной (открытой динамической) и накопительной схеме (закрытой статической) с данными сертифицированной камерной системы LI-6400. В большинстве случаев значения LI-COR были выше полученных ранее. Соотношение величин потока углекислого газа по данным LI-6400 и двух камерных методов варьировало от 0.9 до 2.5. Наибольшие различия получены с камерно-статическим методом, который *давал занижение интенсивности эмиссии CO_2 на 21-70 %* в зависимости от точки и времени отбора. Использование открытой динамической (проточной) системы показывало меньшие расхождения с показаниями почвенной камеры LI-6400-09 (5-40 %). Эти данные несколько противоречат результатам известной работы [Norman et al., 1997], в которой сравнение шести методов измерения эмиссии CO_2 из почвы в разных типах леса бореального пояса, показало, что все системы дают достаточно близкие результаты. От значений принятой в исследовании эталонной системы LI-COR 6200 с почвенной камерой 6000-09 они различаются в 0.93–1.45 раз с доверительным интервалом в 10-15 %. Частично, занижение потока CO_2 относительно измерений стандартной системой можно объяснить более длительными временами экспозиций (в системе LI-COR это всего 2-3 минуты), отсутствием балансировки давлений (в системе LI-COR предусмотрена

балансировка давления между внутренней и внешней сторонами камеры, достигаемая работой насоса менее чем за 1 сек) и отсутствием учета взаимодействия CO₂ с парами воды (в системе LI-COR в процессе измерения идет параллельный учет доли углекислого газа, растворенного в водяном паре). В целом же данные анализируемых работ [Машика, 2004; Бобкова и др., 2014] указывают на многие недостатки широко распространенного камерного метода оценки газообмена почв и атмосферы и возможность сильных расхождений результатов в зависимости от используемых модификаций метода, что безусловно, следует иметь ввиду при попытках экстраполяции результатов камерной оценки почвенного дыхания для вычислений углеродного баланса на региональный уровень.

1.2.3. Градиентные методы исследования газообмена почв и атмосферы

1.2.3.1 Почвенно-градиентные методы

Описание и методика использования

Эти методы основаны на определении вертикального градиента концентрации газов в почвенной, реже, покрывающей почву снеговой толще, и их эффективных коэффициентов диффузии, по которым, согласно феноменологическому уравнению массопереноса (1), рассчитываются газовые потоки. Прототипом служит классическая оценка аэрации почв по интенсивности дыхания и содержанию CO₂ в почве [Lündegarth, 1927; Макаров, 1977]:

$$A = \frac{Q \cdot 0.2 \cdot 100}{1.97 \cdot (C - 0.03)}, \quad (11)$$

где A – скорость аэрации (газообмена) [л CO₂/0.2 м³], Q – интенсивность выделения CO₂ [г CO₂/(м²·ч), 0.2 – слой почвы [м], 1.97 – вес 1 л CO₂, C – содержание CO₂ в почвенном воздухе в слое 0-20 см [об. %]. В более поздней

работе Б.Н. Макаров [1988] обозначил ее как синоним скорости диффузии CO_2 . Несмотря на некоторые погрешности (использование постоянной, не зависящей от температуры и давления плотности (веса 1 л) CO_2 , не актуальных для современной атмосферы низких значений содержания CO_2 (0.03%)), эта формула до сих пор применяется при сравнительной количественной оценке газообмена [Бобкова и др., 2014]. Однако, расчет по единственному значению концентрации в почвенном воздухе дает весьма грубую оценку, поскольку профильное распределение газов в почвах, включая CO_2 , редко бывают линейными [Смагин, 2005]. Поэтому в более поздних и современных почвенно-градиентных методах для расчетов потоков используются стационарные профильные распределения с их аппроксимацией той или иной моделью для последующих расчетов по градиентам, которые вычисляются как производная по пространству функции, аппроксимирующей вертикальное распределение концентраций газов [De Jong, Shappert, 1972; Billings et al., 1998; Ларионова и др., 1988; Смагин, 1998; Смагин и др., 2000]. Исключение составляет расчет по распределению газов в толще снега над поверхностью почвы, где часто наблюдаются линейные профили [Zimov et al., 1993; Mast et al., 1998; Panikov, Dedysh, 2000; Смагин и др., 2011; Смагин, Шнырев, 2015]. Для нестационарных случаев приходится использовать численные методы для расчета потоков и/или функций «источник/сток» по известным данным о динамике газового профиля и эффективным коэффициентам диффузии, нередко меняющимся от слоя к слою [Solomon, Cerling, 1987; Современные..., 1987; Смагин, 1998, 2005]. В содержательной части диссертации мы уточняем и развиваем теоретические модели почвенно-градиентных методов и используем их для расчетов потоков метана по данным о профильном распределении в толще торфяника и снега [Смагин, Шнырев, Витязев, 2011; Шнырев, Смагин, 2011; Смагин, Шнырев, 2015].

Преимущества. Не возникает проблем, связанных с установкой устройств (камер) на поверхности почвы, изолирующих на время измерений газообмен с атмосферным резервуаром. Они достаточно точно описывают эмиссию (поглощение) газов почвами, включая корневое дыхание, а не вегетирующей

(надземной) массой растений; нет необходимости удаления естественной растительности на участках, где проводится измерения. Для большинства исследуемых газов не требуют дорогостоящей высокочувствительной аппаратуры для измерений газовых концентраций, поскольку содержание в почвенном воздухе выше, чем в атмосферном. Позволяют оценивать не только потоки с поверхности, но и gross-проуцирование (поглощение) газов всем исследуемым объемом почвы.

Недостатки. В большинстве случаев происходит нарушение почвенного покрова при закладке стационарных пробоотборников газовой фазы для исследования профильных распределений газов. Необходима отдельная оценка феноменологических коэффициентов массопереноса (эффективной диффузии) как функции от пористости; причем нет полной уверенности, что на диффузионный перенос не накладывается конвекция, количественный учет которой весьма сложен. Более трудоемкие и требующие большего времени на анализ методы по сравнению с камерной оценкой.

1.2.3.2. Градиентные атмосферные (микрометеорологические) методы

Описание и методика использования

Группа микрометеорологических методов основывается на конвективно-диффузионном (турбулентная диффузия) транспорте газов от поверхности к нижним слоям атмосферы. Расчет потоков производится по уравнениям теории атмосферного газообмена, порой весьма сложными численными методами (решение обратной задачи восстановления поверхностных источников по концентрационному полю газов в атмосфере или так называемые инверсионные методы).

Среди данной подгруппы часто выделяют: собственно градиентный (Gradient) метод или метод баланса масс, метод миковихревых пульсаций (Eddy Correlation или Eddy Covariance) и его кумулятивная разновидность (Relaxed Eddy

Accumulation или Conditional Sampling). Для всех этих методов получаемый поток характерен для площади, охватываемой вышкой, обычно эту площадь называют зоной охвата или «Footprint». Таким образом, в данной подгруппе методов мы получаем значение потока, которое характерно для площади, оказывающей влияние на ту точку, в которой производилось измерение концентрации и иных параметров, необходимых для расчетов. Существует несколько эмпирических правил, что площадь, охватываемая вышкой в 100 раз больше высоты вышки или, что радиус площади равен квадрату высоты. Различные варианты расчетной оценки величины футпринта обсуждаются, например, в [Глаголев, Филиппов, 2011].

Собственно градиентный микрометеорологический метод в первом приближении использует простое, аналогичное (1), уравнение для расчета газовых потоков по градиенту концентрации в приземном слое атмосферы:

$$q = -D_T \frac{dC}{dz}, \quad (12)$$

где D_T – коэффициент турбулентной диффузии в атмосфере. Поскольку коэффициент турбулентного газообмена используется в современных моделях при определении проводимости тепла и газообразных веществ на верхней границе почвы, рассмотрим подробнее способы его расчета [Смагин, 2005].

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

$$R = LE + H + F, \quad (13)$$

где LE – расход тепла на эвапотранспирацию E , L – скрытая теплота парообразования; H – турбулентный тепловой поток в приземном слое атмосферы, F – тепловой поток в почву. Суть метода сводится к определению величины H из уравнения (13) и последующему расчету коэффициента турбулентной диффузии из известного выражения для турбулентного теплового потока:

$$H = -D_T C_V \Delta T / \Delta z, \quad (14)$$

где C_v – объемная теплоемкость. Например, экспериментально определяется радиационный баланс (R) и так называемое отношение Боуэна ($\beta=H/LE$). Последнее легко найти, если на метеовышке на расстоянии от поверхности (Δz) измерены разности температур (ΔT) и относительной влажности воздуха ($\Delta(RH)$). Поскольку $LE=L \cdot D_T \cdot C_0 \cdot dRH/dz$, а $H=D_T \cdot C_v \cdot dT/dz$, имеем:

$$\beta=H/LE=C_v \cdot \Delta T / (\Delta(RH) L \cdot C_0), \quad (15)$$

где C_0 – концентрация насыщенного пара при температуре T . Тогда из (13) и (15) находим:

$$H=(R-F)/(1+1/\beta), \quad (16)$$

или при $F \approx 0$, что допустимо для осредненных за сутки расчетов, поскольку в идеале F – периодическая функция (нагрев и остывание почвы), получаем:

$$H=R\beta/(1+\beta). \quad (17)$$

Так из примера [Смагин, 2005], текущий радиационный баланс дерново-подзолистой среднесуглинистой пахотной почвы (УОПЭЦ МГУ «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°C и 99%. Табличные величины: $C_v=1200 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$, $C_0=20 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, $L=2.45 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$. Определим тепловой поток (H) и коэффициент турбулентного газообмена с атмосферой (D_T). Находим отношение Боуэна (15): $\beta=1200(28-18.3)/(20 \cdot 10^{-3} \cdot 2.45 \cdot 10^6 \cdot (0.99-0.65))=0.7$. По уравнению (17) определяем $H=410/(1+1/0.7)=169 \text{ Дж/м}^2\text{/с}$. Тогда оценка D_T из уравнения теплового потока (14) дает величину: $D_T=H/C_v/(\Delta T/\Delta z)=169/1200/(9.7/1)=1.45 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2\text{/с}$. Синхронно анализом D_T , с помощью проточного ИК-газоанализатора был измерен градиент концентрации CO_2 в поверхностном слое атмосферы, составивший 6.3 ppm/м ($11.2 \text{ мгCO}_2\text{/м}$). Тогда расчетный эмиссионный поток по (12) составит $1.45 \cdot 10^{-2} \cdot 11.2 \cdot 60 \cdot 60=587 \text{ мгCO}_2\text{/(м}^2\text{·час)}$.

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

отечественного климатолога М.И. Будыко (цит по [Смагин, 2005]). Например, одна из наиболее часто употребляемых формул выглядит как:

$$D_T = z(R-F)\ln(z_2/z_1)/\{C_v(\Delta T)+C_0L(\Delta RH)\} \quad (18)$$

где $z_{1,2}$ – расстояния от деятельной поверхности, на которых определяются относительная влажность и температура воздуха (RH), T . В отличие от предыдущего подхода, формула (18) 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 .

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 (расчет по температурному полю и коэффициенту теплопроводности).

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 [Смагин, 2005; Глаголев, Филиппов, 2011]. Наиболее простое редуцированное выражение для расчета имеет вид:

$$D_T \approx \chi^2 \cdot z \cdot U / \ln(z_1/z_0), \quad (19)$$

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 – табличный параметр шероховатости подстилающей поверхности. Более сложный подход, учитывающий при оценке уровня турбулентности наряду со скоростью ветра и свойствами подстилающей поверхности температурную стратификацию и устойчивость атмосферы, требует дополнительной экспериментальной информации о температуре воздуха и компьютерных расчетов методом итераций [Campbell, 1985; Смагин, 2005].

В целом, микрометеорологические градиентные методы оценки эмиссии газов довольно трудоемки и требуют достаточно много экспериментальной

информации. К тому же, как справедливо отмечено в [Глаголев, Филиппов, 2011], измерения концентраций газов и метеорологических показателей на разных высотах приносит неопределенность оценки и возможные ошибки, поскольку каждой высоте соответствует своя покрываемая площадь (футпринт) с наземными газовыми источниками. Если источники по территории распределены неравномерно (а это, как правило, так и есть и подтверждается большим пространственным варьированием газовых потоков, вплоть до одновременного сочетания источников со стоками, например, для метана на разных элементах мезорельефа болот), оценка подобными методами будет весьма сильно зависеть от соотношения высот и соответствующих им футпринтов с тем или иным сочетанием интенсивностей потоков.

Альтернативу составляет простой и элегантный метод микровихревых пульсаций (Eddy Correlation или Eddy Covariance), основанный на синхронном анализе (эдди-коварианграммах) флуктуаций скорости ветра (U') и концентраций газа (C') на одной высоте, как правило на небольшом (несколько м) расстоянии от поверхности почвы [Sitaula et al, 1995]. В русскоязычной литературе теория метода микровихревых пульсаций изложена в [Глаголев, Филиппов, 2011; Глаголев, 2013], ниже приводятся выдержки из этих работ. При постоянной вертикальной скорости ветра (U , м/с) и объемной концентрации газа в воздухе (C , г/м³), удельный поток переносимой газовой субстанции из почвы в атмосферу (или обратный) можно представить как произведение UC . Однако в реальных условиях атмосферы такой мгновенный поток будет сильно меняться во времени из-за постоянных изменений (флуктуаций) скорости ветра и концентрации, поэтому для вычислений потока необходимо произвести осреднение по некоторому интервалу времени, т.е. вместо простого произведения U на C , следует использовать формулу:

$$q = \hat{E}[U \cdot C], \quad (20)$$

где $\hat{E}[]$ – оператор усреднения по времени. Используя разложения Рейнольдса для вертикальной скорости ветра ($U = \hat{E}[U] + U'$) и концентрации газа ($C = \hat{E}[C] + C'$), можем записать: $q = \hat{E}[U \cdot C] = \hat{E}[(\hat{E}[U] + U') \cdot (\hat{E}[C] + C')] = \hat{E}[\hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C] + U' \cdot \hat{E}[C]$

+ $\hat{E}[U \cdot C + U' \cdot C'] = \hat{E}[\hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C]] + \hat{E}[U' \cdot \hat{E}[C]] + \hat{E}[\hat{E}[U] \cdot C'] + \hat{E}[U' \cdot C']$, где U' , C' – пульсации (отклонения от среднего значения, называемые также «флуктуациями») вертикальной скорости ветра и концентрации газа соответственно. Поскольку из разложения Рейнольдса следует, что $\hat{E}[U'] = \hat{E}[C'] = 0$ (положительные и отрицательные флуктуации гасят друг друга при осреднении), то:

$$\begin{aligned}\hat{E}[U' \cdot \hat{E}[C]] &= \hat{E}[U'] \cdot \hat{E}[C] = 0 \cdot \hat{E}[C] = 0, \\ \hat{E}[\hat{E}[U] \cdot C'] &= \hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C'] = \hat{E}[U] \cdot 0 = 0.\end{aligned}$$

Произведение средних значений скорости ветра и концентрации есть постоянная величина, а среднее от константы на данном интервале это она сама, или $\hat{E}[\hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C]] = \hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C] = \text{const.}$ Поэтому окончательно для потока получаем следующую формулу расчета:

$$q = \hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C] + \hat{E}[U' \cdot C']. \quad (21)$$

Таким образом, для определения газовых потоков методом «eddy correlation» необходимо с высокой частотой (например, ультразвуковые анемометры с диапазоном скоростей от 0.01 до 60 м/с и диапазоном времени отбора проб от 1 мсек до 60 сек (частота 0.02-1000 Гц)) в течение некоторого интервала времени синхронно измерять вертикальную скорость ветра (U) и концентрацию интересующего газа (C) на одной и той же высоте. Далее следует найти средние значения этих величин ($\hat{E}[U]$ и $\hat{E}[C]$). Потом следует вычислить отклонения U и C от этих средних в каждый момент времени ($U' = U - \hat{E}[U]$ и $C' = C - \hat{E}[C]$) и перемножить их ($U' \cdot C'$), а затем весь полученный ряд произведений усреднить ($\hat{E}[U' \cdot C']$). Вычисленные таким образом величины $\hat{E}[U]$, $\hat{E}[C]$ и $\hat{E}[U' \cdot C']$, подставляют в (21) и получают удельный поток q .

Ряд исследователей считают возможным пренебречь первым членом уравнения (21), исходя из положения, что за длительный промежуток времени вертикальная составляющая скорости ветра должна стремиться к нулю $\hat{E}[U] \rightarrow 0$, иначе атмосфера будет либо улетучиваться, либо сгущаться у поверхности Земли. Если принять $\hat{E}[U] = 0$, поток, очевидно, можно рассчитывать по упрощенной

формуле как осредненные флуктуации (пульсации) скорости и концентрации [Глаголев, Филлипов, 2011, Глаголев, 2013]:

$$q = \hat{E}[U \cdot C]. \quad (22)$$

Однако, надо убедиться экспериментально, что условие равенства средней вертикальной скорости ветра за время измерений и усреднения измеренных величин по (21) было выполнено. В противном случае подобное пренебрежение средними значениями скорости ветра и концентрации в пользу их отклонений может приводить к значительным ошибкам в определении потоков, в том числе и их направления (эмиссия/поглощение). Временной масштаб, на котором средняя вертикальная скорость ветра будет равной нулю, обычно больше, чем характерный масштаб измерений с осреднением мгновенных скоростей и концентраций. Состояние ненулевой вертикальной скорости ветра поддерживается взаимосвязанными градиентами температур и барометрического давления, а они меняются в масштабе нескольких суток, иногда недель (циклоны, антициклоны). Кроме того значительную роль имеет циркуляция атмосферы, предполагающая сочетание вертикальных потоков с латеральными. Помимо всего прочего возникает резонный вопрос, насколько можно говорить о средних значениях и флуктуациях концентрации газа как о результате действия только наземных источников (стоков) в пределах футпринта, а не их сочетания с привносом (выносом) исследуемого газа латеральными ветровоздушными потоками? Нет единого мнения о необходимой частоте измерений микровихревых пульсаций (0.1-10 Гц), а также характерных временных интервалах (шагов) осреднения (от нескольких секунд до минут), о процедуре фильтрации и выбраковки данных, включая медленные скорости, об учете технического фазового сдвига между оценками колебаний скорости ветра и измерениями концентраций газа (более инерционного процесса из-за отбора и анализа пробы воздуха) и некоторых других проблемах, приводящих к достаточно сильному варьированию и, следовательно, к неопределенности оценок данным инструментальным методом.

Главным же сдерживающим фактором использования метода является высокая стоимость оборудования (высокочастотный анемометр, высокоточный газоанализатор) способного с высокой частотой отбора проб (измерений) точно определить скорость ветра и концентрацию определяемого газа. Причем, если для CO_2 подобные газоанализаторы с чувствительностью порядка 1 ppm достаточно давно разработаны и успешно применяются, то с метаном, для которого чувствительность должна быть на уровне десятков ppb дело обстоит сложнее, и фактически надежные полевые приборы такого уровня у нас отсутствуют. Можно использовать высокочастотный отбор проб с последующим их анализом в лаборатории на газохроматографическом оборудовании, но это значительно усложняет метод и переводит его в разряд сверхтрудоемких (с учетом количества необходимых для анализа проб) ручных методов; то есть теряются главные преимущества в виде автоматизации измерений.

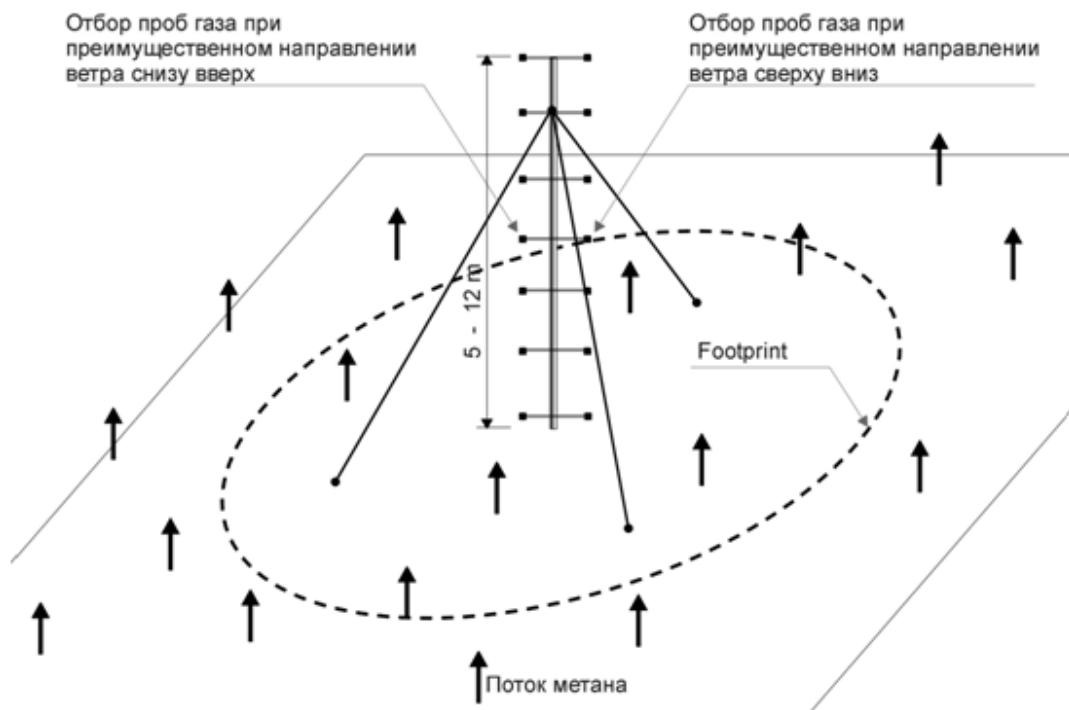


Рис. 8. Схематическое изображение метода Eddy accumulation.

Справиться с последней проблемой позволяет кумулятивная разновидность метода, получившая название Relaxed Eddy Accumulation или Conditional Sampling

[Глаголев, Филиппов, 2011; Inoue, Makshyutov, 1994]. Его техническая реализация подразумевает раздельное накопление проб воздуха с некоторой высоты: в одну емкость закачивается воздух, отобранный когда вертикальная составляющая вектора скорости ветра была направлена к поверхности земли, а в другую – когда она была направлена от поверхности, причем закачивание осуществляется со скоростью, пропорциональной вертикальной скорости ветра [Baldocchi et al., 1988] (цит по [Глаголев, Филиппов, 2011]) (**рис. 8**). В этом случае формула для расчета потока приобретает вид [Глаголев, Филиппов, 2011]:

$$q = b \cdot \sqrt{\hat{E}[(U')^2]} \cdot (C_{\uparrow} - C_{\downarrow}), \quad (23)$$

где коэффициент b слабо зависит от условий атмосферной стабильности и с погрешностью 10% может быть принят постоянным, равным 0.58; $C_{\uparrow}$ – концентрация газа в емкости, в которую отбирались пробы, когда ветер имел составляющую скорости, направленную вверх; $C_{\downarrow}$ – концентрация газа в емкости, в которую отбирались пробы когда ветер имел составляющую скорости, направленную вниз; $\sqrt{\hat{E}[(U')^2]}$ – квадратный корень из среднего значения квадратов флуктуаций вертикальной скорости ветра (среднеквадратичное отклонение флуктуаций). Последняя величина может быть вычислена по теории Монина-Обухова [Глаголев, Филиппов, 2011] или непосредственно оценена экспериментально. Очевидно, если справедливо положение Рейнольдса о равенстве нулю осредненных флуктуаций вертикальной скорости ветра: $\hat{E}[U'] = 0$ (см. выше, вывод формулы (21)), значит можно в (23) заменить среднеквадратичное отклонение флуктуаций (пульсаций) скоростей на среднеквадратичное отклонение самих мгновенных скоростей (σ_U):

$$q = b \cdot \sigma_U (C_{\uparrow} - C_{\downarrow}), \quad (24)$$

где $\sigma_U = \sqrt{\sum (U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \dots + U_n^2) / (n - 1)}$, n – число измерений.

I. Eddy corelation с ненулевой средней скоростью ветра:						
пульсации U' (отклонения от средней)		пульсации C' (отклонения от средней)				
скорости U, м/с		концентрации C, мг/м ³		произведение пульсаций U'C'		удельный поток, мг/(м ² с)
1	-1	0,1	-0,2	0,2		0,73
2	0	0,3	0	0		
3	1	0,5	0,2	0,2		
средняя U		средняя C		среднее произведений U'C'		вклад в поток (%)
2		0,3		пульсаций		произведения средних UC
		произведение средних UC	0,6	0,13		81,8
II. Eddy corelation с нулевой средней скоростью ветра:						
пульсации U' (отклонения от средней)		пульсации C' (отклонения от средней)				
скорости U, м/с		концентрации C, мг/м ³		произведение пульсаций U'C'		удельный поток, мг/(м ² с)
1	1	0,1	-0,15	-0,15		0,2
2	2	0,3	0,05	0,1		
3	3	0,5	0,25	0,75		
-1	-1	0,3	0,05	-0,05		
-2	-2	0,2	-0,05	-0,1		
-3	-3	0,1	-0,15	-0,45		
средняя U	среднее U'	средняя C		среднее произведений U'C'		вклад в поток (%)
0	0	0,25		пульсаций		произведения средних UC
		произведение средних UC	0	0,2		0
III. Eddy accumulation с нулевой средней скоростью ветра:						
среднеквадратичные отклонения		суммарные концентрации		разница C↑-C↓	коэфф b (безразмерн)	
для U	для U'	восходящ	нисходящий	поток		
2,37	2,37	0,9	0,6	0,3	удельный поток, мг/(м ² с)	
(одинаковы)	(очевидно, можно просто сложить концентрации, взяв объем емкости за 1)				0,41	

Рис. 9. Абстрактный численный пример сравнения расчетов для вариантов метода микровихревых пульсаций.

С технической точки зрения, в данном варианте метода проблема чувствительности быстрого анализа концентраций газа заменяется на проблему быстрого (несколько раз в минуту) отбора проб и переключения потока закачиваемого газа между двумя емкостями. Отметим, что во избежание влияния исходного объема емкости (разбавления проб инертным объемом) он принят нулевым (емкости с подвижными стенками, например вакуумированные пакеты). Однако и здесь есть серьезные методические проблемы, не отраженные в модели расчета потоков (24): во-первых неопределенности количества закачиваемых проб, от которых зависит куммулятивный результат (общая масса газа в емкости), во-вторых, возможная диспропорция между окончательными объемами емкостей для восходящих и нисходящих потоков и соответствующих суммарных концентраций. Техническим преимуществом метода, существенно удешевляющим стоимость анализа, является то, что суммарная же концентрация в емкостях может, очевидно, измеряться уже значительно более грубыми, и, соответственно, дешевыми газоанализаторами. В результате для метода Eddy Accumulation необходим лишь чувствительный анемометр с частотой измерения

10-20 Гц и автоматизированная система отбора газовых проб с клапаном, который переключает поток пробы в одну емкость или другую с малым временем отклика.

Вместе с тем, несмотря на активное внедрение рассматриваемых выше методов микровихревых пульсаций они, как и камерные методы имеют множество проблем и недостатков, частично упомянутых выше. Чтобы их представить яснее, обратимся к **рис. 9**, на котором приведены абстрактные расчеты газовых потоков по синхронным данным о вертикальных скоростях ветра и концентраций некоего газа с использованием формул (21-23). Пример нарочито утрирован и сильно отличается от обработки реальных данных, которых может быть тысячи за один цикл измерений, но его задача – сравнительный анализ способов расчета и разных вариантов метода. Из расчетов видно, во-первых, насколько сильно зависят результаты в методе Eddy correlation от того, выполняется ли условие равенства нулю средней вертикальной скорости ветра или нет. Если оно не выполняется поток получается сильно завышенным – в 4.5 раза из рассматриваемого примера **рис. 9** из-за ненулевого вклада первого члена $\hat{E}[U] \cdot \hat{E}[C]$ в уравнении (21), имеющего в данном примере 82% общего потока. В случае нулевой средней скорости ($\hat{E}[U]=0$), справедлив расчет по (22) и поток получается существенно меньше: 0.2 мг/(м²·с) против 0.73 мг/(м²·с). Однако, если по тем же данным рассчитать поток для кумулятивной разновидности метода (Eddy accumulation) с использованием (23) или (24), что одно и то же для случая с нулевой средней скоростью ветра, результат получится почти вдвое больше (0.41 против 0.2 мг/(м²·с)). Такое сильное варьирование результатов в зависимости от способов технической реализации метода (отбора проб) и обработки результатов порождает неопределенность оценки не меньшую, чем в случае непосредственных замеров потоков камерными методами и ставит, как уже отмечалось в разделе об оценках углеродного баланса, под сомнение тезис о якобы более точной (адекватной) оценке газовых потоков и углеродного баланса территории указанными дорогостоящими способами.

В завершающей части раздела рассмотрим группу дистанционных микрометеорологических (градиентных) методов, основанных на уравнениях

(моделях) конвективного переноса и турбулентной диффузии воздушной примеси, в идеале – трехмерных и нестационарных, включающих функции источник/сток и соответствующие условия на границах в виде заданных концентраций (боковые, верхние границы) и потоков с подстилающей поверхности. В первой части раздела, посвященной анализу углеродного газообмена и баланса мы уже касались этих методов, получивших в последние десятилетия мощное развитие в связи с компьютерными моделями динамики атмосферы и газовых примесей в ней. В упрощенном виде (без учета сжимаемости, действия силы Кориолиса, оседания примеси, температурных и барометрических колебаний, вариантов стратификации атмосферы и множества др. факторов) трехмерная нестационарная конвективно-диффузионная модель может быть представлена как [Глаголев, Филиппов, 2011]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} + \nu \frac{\partial C}{\partial y} + U \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left((D_T + D_0) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((D_T + D_0) \frac{\partial C}{\partial y} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left((D_T + D_0) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \pm Q \end{aligned} \quad (25)$$

где C , [г/м³] – концентрация газа, x , y , z , t – координаты пространства (две горизонтальные и вертикальная) и времени [м], [с], u , v , U , [м/с] – компоненты вектора скорости ветра по трем направлениям, D_T , D_0 , [м²/с] – коэффициенты турбулентной и молекулярной диффузии, Q , [г/(м³·с)] – функция источник/сток. В качестве граничных условий чаще всего используются заданные концентрации и/или потоки газов, причем последние на границе с подстилающей поверхностью и представляют интерес (газообмен почвы и атмосферы) при их определении по известным концентрационным полям в атмосфере, скоростям ветра и феноменологическим коэффициентам переноса. Если концентрации и скорости представлены точечными по пространственно-временным координатам значениями (полями случайных величин), модели относятся к эйлеровым (по имени Л. Эйлера, впервые описавшего их в гидродинамике). Иной способ представления в виде ансамбля дискретных материальных частиц («воздушных клубов») конечных размеров (лагранжевы модели по имени автора

Ж.-Л. Лагранжа, предложившего этот подход). В лагранжевых моделях исходно рассматривают некоторую бесконечно малую частицу жидкости в фиксированный начальный момент времени t_0 с координатами x_0, y_0, z_0 и исследуют ее координаты в последующие моменты с усреднением параметров траектории или групп траекторий. Скорости частиц представляют собой производные от координат и времени. Примесь, поступившая от точечного источника, обычно представляется в виде дискретных ансамблей или частиц. Для каждого клуба рассчитываются траектория его движения в меняющемся во времени и пространстве поле ветра и диффузионный перенос. Это делается, например, с помощью стохастических моделей, причем часто турбулентная структура считается гауссовым распределением. Изучение переноса и рассеяния большого числа (несколько тысяч) частиц трассеров позволяет моделировать дрейф и дисперсию примеси в турбулентном атмосферном пограничном слое. Все модели подобного рода предполагают численную реализацию решений. В доступе для пользователей находятся компьютерные версии моделей динамики атмосферы (лагранжева модель FLEXPART, эйлерова модель NIES TM, совмещенная эйлеровая-лагранжевая модель GELCA), что позволяет производить необходимые расчеты по имеющимся в софтах алгоритмам численных методов решения.

Идентификация наземных газовых источников с помощью моделей по имеющимся концентрационным полям и данным о ветровоздушных потоках (обратные или инверсионные задачи «обратного моделирования», в англоязычной литературе «inverse modeling method» либо «inverse modeling approach») относится к классу некорректных математических задач в связи с появлением неопределенности оценки в виде равновероятных различных значений искомым величин и требуют обязательных ограничений в виде некоторой априорной информации. Это могут быть известные закономерности распределения наземных источников по пространству и времени, соотношения (пропорции) между газовыми эмиссиями в различных точках пространства и иная информация, получаемая как правило независимыми почвенно-экологическими

исследованиями, например, камерными методами [Глаголев, Филиппов, 2011; Журавлев, 2012]. В работе [Глаголев, Филиппов, 2011] на основании анализа характерных величин скоростей ветра и феноменологических коэффициентов массопереноса метана над болотными экосистемами был сделан ряд выводов, позволяющих существенно упростить (25) для приближенной оценки газовых эмиссий методом «обратной задачи». В частности оказалось возможным пренебречь горизонтальной диффузией по сравнению с вертикальной (соответствующие ей члены на 2-3 порядка меньше любых других в (25)), молекулярной диффузией по сравнению с турбулентной во всех направлениях. А вот стационарное приближение $\partial C/\partial t \approx 0$, часто используемое в задачах такого рода, оказалось не всегда оправданным. Авторы констатируют, что для эмиссии метана в атмосферу над болотами ситуация в зависимости от конкретных метеорологических условий находится на границе между нестационарной и стационарной задачами.

В предельно упрощенном варианте обратной задачи [Глаголев, Филиппов, 2011] рассматривается одномерный конвективно-диффузионный массоперенос газа (метана) вдоль горизонтальной координаты x с периодическими по времени функциями скорости ветра и турбулентной диффузии и искомой функцией мощности источника метана на болотах (p). Причем последняя разделяется на две составляющие p_1 и p_2 – источники на двух соседних болотах, один из которых (p_1) априори известен. Первое болото начинается на расстоянии x_0 от измерительной вышки и заканчивается на отметке x_1 ; второе находится на отрезке x_2 - x_3 , а на отрезках 0 - x_0 , x_1 - x_2 и x_3 - x_{max} за пределами болотных экосистем функция источника метана считается нулевой. Концентрация метана принята равной атмосферной (1 мг/м^3) на левой границе (до болота), а на правой (после болот) принято условие нулевого градиента концентрации. В начальный момент времени концентрация над всем пространством считается равной атмосферной (1 мг/м^3). В результате рассматриваемая модель (начально-краевая задача) имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v(t) \frac{\partial C}{\partial x} - D_T(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = p$$

$$\begin{aligned} u(t) &= 1.8 + 0.8 \sin(0.26t - 2.36) \\ D_T(t) &= 0.41 + 0.18 \sin(0.26t - 2.36) \end{aligned} \quad (26)$$

$$p = p_1 \text{ при } x \in [x_0; x_1],$$

$$p = p_2 \text{ при } x \in [x_2; x_3],$$

$$p = 0 \text{ при } x \in [0; x_1], [x_1; x_2], [x_3; x_{\max}],$$

$$C(x; 0) = C(0; t) = 1 \text{ мг/м}^3; \partial C / \partial x = 0 \text{ при } x = x_{\max},$$

Ее численное решение с использованием системы Matlab-7 [Глаголев, Смагин, 2005] приведено на **рис. 10**. Согласно расчетам, кривые динамики концентраций (концентрационное поле), полученные при $0.0007 \leq p_2 \leq 0.0011 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ находятся в допустимой полосе, задаваемой погрешностями измерения атмосферного метана на вышке. Используя метод итераций (наименьших квадратов), минимизируя сумму квадратов отклонений модельных кривых от экспериментальных данных можно получить более точную оценку искомой величины источника $p_2 \approx 0.0009 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ и тем самым завершить «обратную задачу» восстановления источника по данным о концентрационном поле и параметрах ветровоздушного потока.

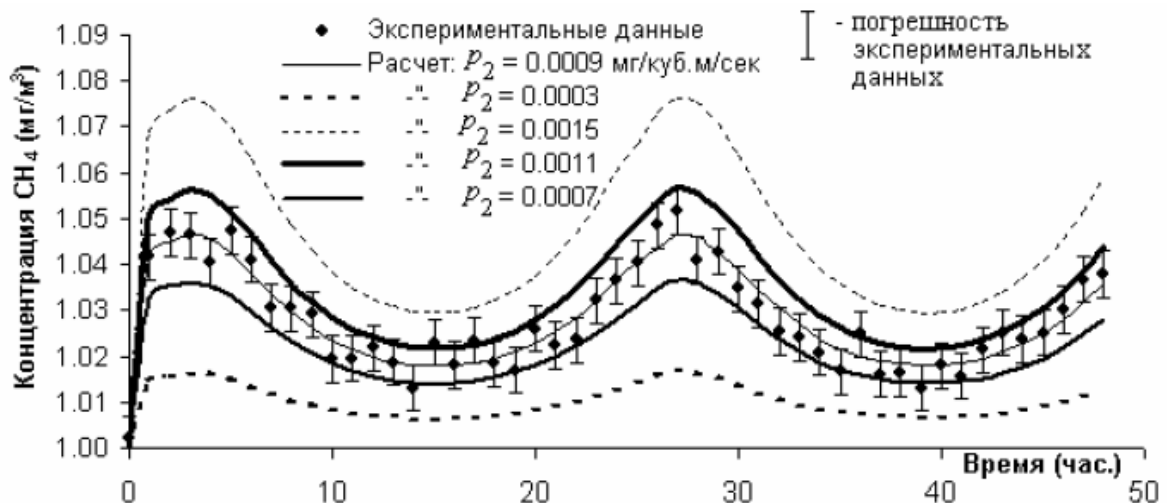


Рис. 10. Моделирование динамики концентрации метана на измерительной вышке при разных интенсивностях осредненного болотного источника (p_2) (по [Глаголев, Филиппов, 2011]).

Однако здесь потребовалась априорная информация об источнике на первом болоте (p_1), что вряд ли возможно для такого рода задач. Чаще всего эта величина

также неизвестна и в этом случае возникает «некорректность» обратной задачи, то есть невозможность ее определенного решения без априорных ограничений. В [Глаголев, Филиппов, 2011] это показано на численном примере при решении задачи для обоих неизвестных источников p_1 и p_2 . В результате минимум функции суммы квадратов отклонений модельных кривых от экспериментальных данных возникает уже не в точке, а в области минимума выгнутой плоскости («канаве») заданной протяженности. То есть задача становится неопределенной. И только наложение дополнительных ограничений, например, соотношения мощности источников $p_1/p_2 = \text{const}=30$ (в численном примере из работы), позволяет вернуться к однозначному решению обратной задачи и получить исходные оценки $p_1 = 0.00003 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ и $p_2 = 0.0009 \text{ мг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$. Очевидно это априорное соотношение p_1/p_2 можно получить независимым, например камерным методом, но без него не найти решения обратной задачи.

При всей простоте и максимальной редукции модели (26) пример хорошо иллюстрирует сложность и неоднозначность инверсионных методов расчета газовых источников по атмосферным наблюдениям. Да и сами данные подобных наблюдений в необходимом объеме и точности измерений появились относительно недавно, благодаря развитию дистанционной спутниковой съемки высокого разрешения (спектральное разрешение по измерительному каналу с волновыми числами порядка 0.1 см^{-1}) [Глаголев, Филиппов, 2011, Журавлев, 2012]. В этих работах приводятся примеры и результаты восстановления наземных источников инверсионными методами на базе более сложных моделей – от одной из первых отечественных попыток для болотных экосистем в работе [Бородулин и др., 1997] на базе трехмерной численно-аналитической модели распространения примеси в термически стратифицированном пограничном слое атмосферы до перечисленных ранее современных компьютерных софтов виде моделей эйлера, лагранжева и смешанного типов с использованием метода разложения различных видов источников по набору эмпирических ортогональных функций [Журавлев, 2012]. Однако, во всех случаях для инверсионных методов требуется априорная информация, а получаемая при этом оценка также весьма

сильно варьирует, в зависимости от вида модели и использованных допущений. Резюмируя информацию по основным рассмотренным современным методам оценки газообмена почв и атмосферы и соответственно углеродного баланса еще раз подчеркнем основную мысль – фактически нет ни одного метода, который был бы безупречен, то есть адекватно, точно, без большой погрешности и сильного (до 100% и более) варьирования оценки в зависимости от видов технической реализации и способов (моделей) расчета потоков мог бы оценивать газообмен. Эта проблема весьма далека до завершения и требует скоординированных усилий различных групп специалистов, разных дисциплин, включая не только физику атмосферы, но и физику почв. Отсюда актуальной представляется поставленная в диссертации задача разработки и совершенствования теоретических основ и практической реализации прямых инструментальных методов оценки углеродного газообмена почв и атмосферы на примере метана болотных экосистем. На указанные методические сложности накладываются проблемы высокого (от 30 до 100% и более) временного и пространственного варьирования газовых потоков на разных масштабах времени (суточная, сезонная динамика) и пространства (микро, мезо-рельеф, тессеры, катены, парцеллы и растительные синузии, элементы неоднородности ландшафтов), наличия локальных преимущественных потоков (гидроморфные объекты), а также связанные с этим сложности адекватной интерполяции данных локальных измерений газовых потоков на ландшафтный, региональный и глобальный уровни [Карпачевский, 1981; Кобак, 1988; Кудеяров и др, 1995, 2005; Смагин, 2005, 2015; Глаголев, 2010; Курганова, 2010; Бобкова и др., 2014]. Все вместе дает основание считать региональные оценки газообмена и углеродного баланса с отнесением обширных территорий, включая РФ, к «безусловным стокам» преждевременными и недостаточно обоснованными. Необходимо унифицировать методологию подобных оценок и предпринять масштабные количественные исследования углеродного газообмена на единой методической основе разными организациями и творческими коллективами, а для этого должна быть в первую очередь уверенность в адекватности используемых инструментальных методов

непосредственного определения газовых потоков на границе почвы и атмосферы. На сегодняшний день, повторяем, такой уверенности нет, что и делает актуальной поставленную в данной работе задачу совершенствования инструментальной оценки углеродного газообмена.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Режимные наблюдения за газовыми потоками и контролирующими их гидротермическими факторами осуществлялись в 2010-2014 гг на стационаре Югорского Государственного Университета «Мухрино». Полевая учебно-экспериментальная станция «Мухрино» (болото «Мухрино», координаты стационара 60°53'20" с.ш., 68°42'10" в.д.) расположена в среднетаежной подзоне Западной Сибири [Шумилова, 1962] в 30 км к юго-западу от города Ханты-Мансийска на левобережной террасе Иртыша на северо-восточной границе Кондинской низменности [Нечаева, 1990]. Болотная система практически полностью покрывает локальный водораздел между реками Мухрина и Большая речка, впадающих соответственно в протоку Байбалакскую (пойма Иртыша) и протоку Ендырскую (пойма Оби) [Лапишина, Конева, 2010]. Болота в данном регионе покрывают до 70% площади (рис. 11) [Торфяные болота России..., 2001]. По болотному районированию территория исследования входит в среднетаежную провинцию Западно-Сибирских олиготрофных грядово-мочажинных и сосново-кустарничково-сфагновых болот [Лисс и др., 2001]. Средняя заторфованность провинции составляет 50% [Степанова, 2012].

Климат

Климат округа континентальный, с продолжительной холодной зимой и коротким жарким летом. Средняя температура января по округу, в разных частях от –18 до –24 °С. Абсолютный минимум находится в пределах от –48 до –60 °С. Самый теплый месяц – июль, средняя температура которого от +16 до +18 °С. Абсолютный максимум температуры воздуха на территории округа составляет от +34 до +37 °С. Среднегодовая температура от –1 до –3 °С. Вегетационный период 115–125 дней [Лапишина, Писаренко, 2013]. Для района исследований

среднегодовое температуры января: -19.8°C , июля – $+18.0^{\circ}\text{C}$ [География..., 2007].

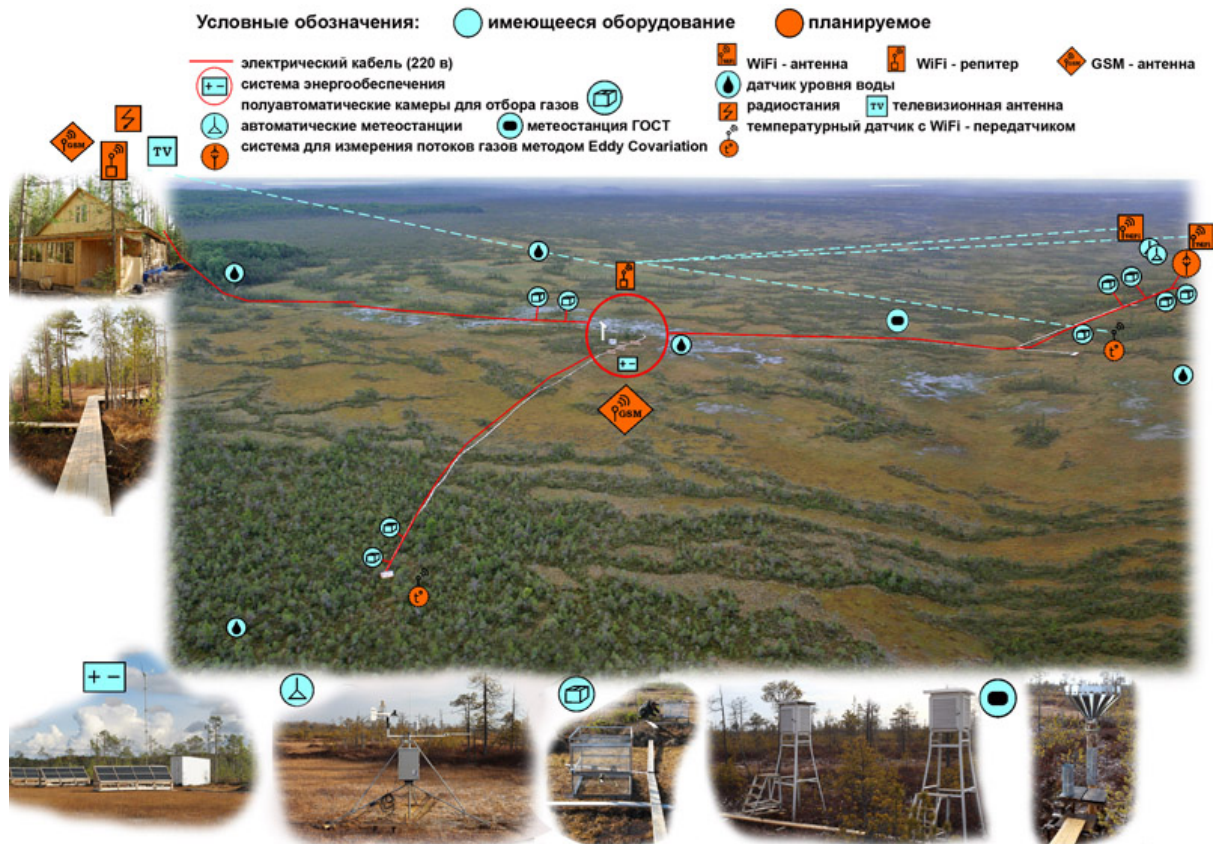


Рис. 11. Рабочая схема и пейзаж полевой станции ЮГУ «Мухрино» (<http://www.ugrasu.ru/>).

Солнечная радиация – главная составляющая климата местности. [Хромов, Петросянц, 2006]. Энергетическими ресурсами участка земной поверхности в любых широтах является сумма потоков тепла, приходящих непосредственно от Солнца, согласно [Карнацевич, Тусупбеков, 2002; Мезенцев, Карнацевич, 1969], их величина есть теплоэнергетические ресурсы (ТЭР) климата. В центральной части Западной Сибири они колеблются в пределах $1710 - 1870 \text{ МДж/м}^2$, постепенно нарастая с севера-востока на юго-запад, для Ханты-Мансийска, она составляет – 1837 МДж/м^2 . Тепловой баланс территории складывается из прихода энергии (ТЭР) и ее расхода на компенсацию криогенных воздействий и затрат на испарение. Из-за неизбежности больших криогенных затрат энергии на нагревание – таяние в деятельном слое холодных стран годовые теплоэнергетические ресурсы испарения оказываются существенно меньше

теплоресурсов климата. Именно этот «остаток» ТЭР климата является отражением теплообеспеченности ландшафта и важнейшим видом природных ресурсов территории. В Ханты-Мансийске величина теплотрат на суммарное испарение составляет 1372 МДж/м² (на 9% меньше максимальной по округу). Это примерно 70 % прихода энергии. В холодных странах планеты ежегодно весной значительная часть ТЭР климата расходуется на компенсацию криогенных воздействий при нагревании и таянии снега и льда в деятельном слое почвогрунтов [Мезенцев, Карнацевич, 1969; География..., 2007].

Величину криогенных сезонных затрат энергии можно подсчитать как сумму затрат тепла на таяние зимних твердых осадков и льда в почвогрунтах. После того как лед и снег растают, часть приходящей энергии ежегодно весной и летом неизбежно затрачивается на аккумуляцию в почвогрунтах. Это так называемый годовой (сезонный) теплооборот. Суммарные сезонные затраты составляют в Ханты-Мансийске 25 %.[География..., 2007]

Важнейшим элементом водного баланса является суммарное испарение, то есть испарение с поверхности водосборов: с полей, лесов, снежного покрова зимой, с открытых водных поверхностей озер, болот, водохранилищ – летом. В Ханты-Мансийске величина суммарного испарения составляет 445 мм и в течение года достигает максимума в июне-июле. В целом, говоря о водных ресурсах климата, можно отметить достаточное атмосферное увлажнение территории округа: среднее годовое количество осадков составляет 550-710 мм [География..., 2007] или 440–600 мм [Лапина, Писаренко, 2013]. Среднее годовое количество осадков в Ханты-Мансийске – 553 мм. За период 1970-1999 гг. наибольшее количество осадков выпало в 1978 году (704 мм), наименьшее – в 1989 году (385 мм). Каждый третий год в Ханты-Мансийске выпадает более 600 мм, и почти также часто бывает менее 500 мм осадков за год. [География..., 2007] Максимальное количество осадков выпадает в июле и августе [Лапина, Писаренко, 2013]. При этом испарение преобладает над стоком почти вдвое [География..., 2007].

Важным показателем увлажненности территории является коэффициент увлажнения, который определяется как отношение суммы стока и испарения с поверхности водосборов к максимально возможному испарению с поверхности. Для рассматриваемого региона величина коэффициента увлажнения в среднем в 1.2 раза выше нормы. Это есть причина постоянного избыточного увлажнения почвогрунтов и образования болот в окрестностях Ханты-Мансийска [География..., 2007].

По данным проведенных расчетов и материалов анализа картографических моделей можно сделать вывод, что Ханты-Мансийск и его окрестности, на фоне остальных территорий Округа, характеризуются средними величинами водного и теплового баланса. При достаточном атмосферном увлажнении и значительной доле теплоэнергоресурсов, затрачиваемых на криогенные процессы, территория переувлажнена [География..., 2007].

Почвенный покров

В средней тайге вследствие расхода основного количества тепловых ресурсов на суммарное испарение процессы прогревания почв и биологического круговорота в значительной мере подавлены, что, в свою очередь, обуславливает более активное развитие и проявление в почвах болотообразовательного процесса, чем зонального подзолообразования [Гаджиев, 1982]. Обилие осадков, недостаточная величина испарения и затрудненность стока в условиях равнинного слаборасчлененного рельефа приводят к скоплению влаги на плоских и слабо дренируемых водоразделах, к значительному увлажнению воздуха и почв. Это создает благоприятные условия для развития болотной растительности и формирования почв гидроморфного ряда [Храмов, Валуцкий, 1977].

По почвенно-географическому районированию описываемая территория относится к подзоне светлоземов, подзолистых почв и подзолов средней тайги и входит в состав двух округов: Приобского аллювиальных дерново-глеевых и иловато-торфяно-глеевых почв с участием слоистых глинистых и суглинистых на

аллювиальных отложениях и Юганско-Иртышского округа светлосемов, светлосемов глееватых и глеевых суглинистых на озерно-аллювиальных отложениях и торфяных верховых почв [Атлас..., 2004]. Почвенный покров, являясь результатом взаимодействия биоклиматических и литолого-геоморфологических условий, типичных для средней тайги, не отличается особенно большим разнообразием и резко выраженной мозаичностью [География..., 2007].

На исследуемой территории выделяют 4 основных типа почв: подзолистые, болотно-подзолистые, болотные, аллювиальные [Кусковский, 2004]. Если исходить из классификации почв, что весь почвенный покров средней тайги представляет комбинацию трех основных почвообразующих процессов - это подзолистый, глеевый, болотный. Так как территория округа попадает в среднюю тайгу, то соответственно, почвы ХМАО-Югры представлены тремя ведущими типами: подзолистые, подзолы и болотные почвы [Гаджиев, Овчинников, 1977]. Глеевый процесс (не в болотах) слабо выражен в связи с невысокой биологической активностью переувлажненных почв и их склонностью к заболачиванию [География..., 2007].

Почвы болотного массива относятся к стволу органогенных, и типу торфяных олиготрофных (верховых торфяников) [Классификация..., 2004]. В [Классификация..., 1977] этому типу соответствуют болотные верховые. Почвы исследуемых элементов ландшафтов представлены болотными верховыми торфяными почвами на глубоких торфах (низкий рям, гряда, мочажина и олиготрофная топь) – мощность торфяной залежи более 300 см.

Один из наиболее важных параметров оценки интенсивности заболачивания – скорость прироста торфяников по мощности либо скорость торфонакопления [Васильев, 2007]. Основываясь именно на этом показателе, сделаны основные выводы о прогрессирующем характере заболачивания Западной Сибири [Лисс, Березина, 1981; Лисс, Березина, Куликова, 1976]. На нем же основываются

основные возражения оппонентов [Глебов, 1988]. Сводку по результатам измерения скорости торфонакопления дает М.С. Боч [1978], отмечая, что скорость торфонакопления варьирует в пределах от 0.1 до 1.0 мм/год и зависит от типа болот, периода торфонакопления и зонального положения болота. Основываясь на данных радиоуглеродного датирования торфяников, О.Л. Лисс и Н.А. Березина [1981] определили, что скорость торфонакопления в голоцене Западной Сибири варьировала в довольно широких пределах. В среднетаежной и южно-таежной подзонах она изменялась в пределах 0.17 – 0.76 мм/год, в среднем составляя 0.67 мм/год. В торфяниках Среднего Приобья средняя скорость торфонакопления в голоцене составляла 0.36 мм/год. Более подробный анализ и моделирование темпов заболачивания приведен в [Васильев, 2007]. На основании литературных данных о скорости торфообразования, можно предположить, что возраст исследуемого болотного массива порядка 8 тыс. лет.

Торфообразование болотного массива происходило на сложенной древнеаллювиальными песчаными отложениями низкой террасе [Нечаева, 1991]. В пределах вертикального профиля изменение рН незначительно и соответствует олиготрофной стадии развития. Зольность в торфяной толще изменяется в пределах 1-2% [Степанова, 2012], и в целом соответствует содержанию золы в верховых торфах [Тюремнов, 1976]. По ландшафтно-геохимическому профилю низкий рям – гряда – мочажина – олиготрофная топь средние величины рН (водный) изменяются следующим образом 3.0–3.5–3.8–3.2, средние значения зольности – 2.1–2.3–2.8–2.5%. Данные о химическом составе торфа и распределение элементов (С, Н, N, Са, Mg, Na, К, Р, Fe) в торфяном профиле экосистем болотного комплекса, более подробное описание мощности торфяной залежи приводятся в работах [Степанова, 2012; Степанова, Покровский, 2012].

Непосредственные наблюдения за газовыми потоками осуществлялись на объекте «Мухрино» по 4 элементам болотного ландшафта с учетом повторностей. Их расположение на полигоне иллюстрирует **рис. 12**. Обозначения Т, М, Г, Р означают характерные элементы болотного ландшафта – *топь, мочажина, гряда*

и рямы соответственно. Римскими цифрами даны номера исследовательских площадок (повторности). Внешний вид объектов показан на **рис. 13**.

Рямы – сосново-кустарничково-сфагновые фитоценоз, типичные для таежной зоны Западной Сибири сосново-кустарничково-сфагновые верховые болота или их участки с выпуклой поверхностью. УБВ обычно находится на несколько дециметров ниже поверхности мохового покрова. Грядово-мочажинный комплекс (ГМК) – характерен для выпуклых верховых болот, где он занимает склоны и не редко центральную часть торфяника. Образован прерывистыми сосново-кустарничково-сфагновыми грядами, чередующимися с топкими мочажинами, иногда заполненными водой. Гряды – узкие, удлиненные или неправильной формы повышенные участки, шириной 2 - 5 м и высотой 0.2 - 0.5 м опоясывающие выпуклый купол болота неправильными концентрическими кругами. Они покрыты олиготрофными видами мха (*Sphagnum magellanicum*, *S. angustifolium*, *S. fuscum*, *S. rubellum*) с некоторым участием пушицы (*Eriophorum* sp.), вересковых кустарничков (*Ledum palusue*, *Chamaedaphne calyculata*, *Vaccinium uliginosum*, *Andromeda polifolia*, *Oxycoccus quadripetalus*, *O. microcarpa*), морошки (*Rubus chamaemorus*) и др. Небольшими группами на грядах растет угнетенная сосна (формы Вилькомма, Литвинова и карликовая). Мочажины – плоские участки с уровнем болотных вод (УБВ) немного ниже средней поверхности мохового покрова, заняты гидрофильными шейхцериево-сфагновыми сообществами Топь – слабопроточная (чаще центральная) часть болотного массива, испещренная мочажинами со следами деградации сфагнового покрова. [Пьявченко, 1963; Типы болот..., 1974;]

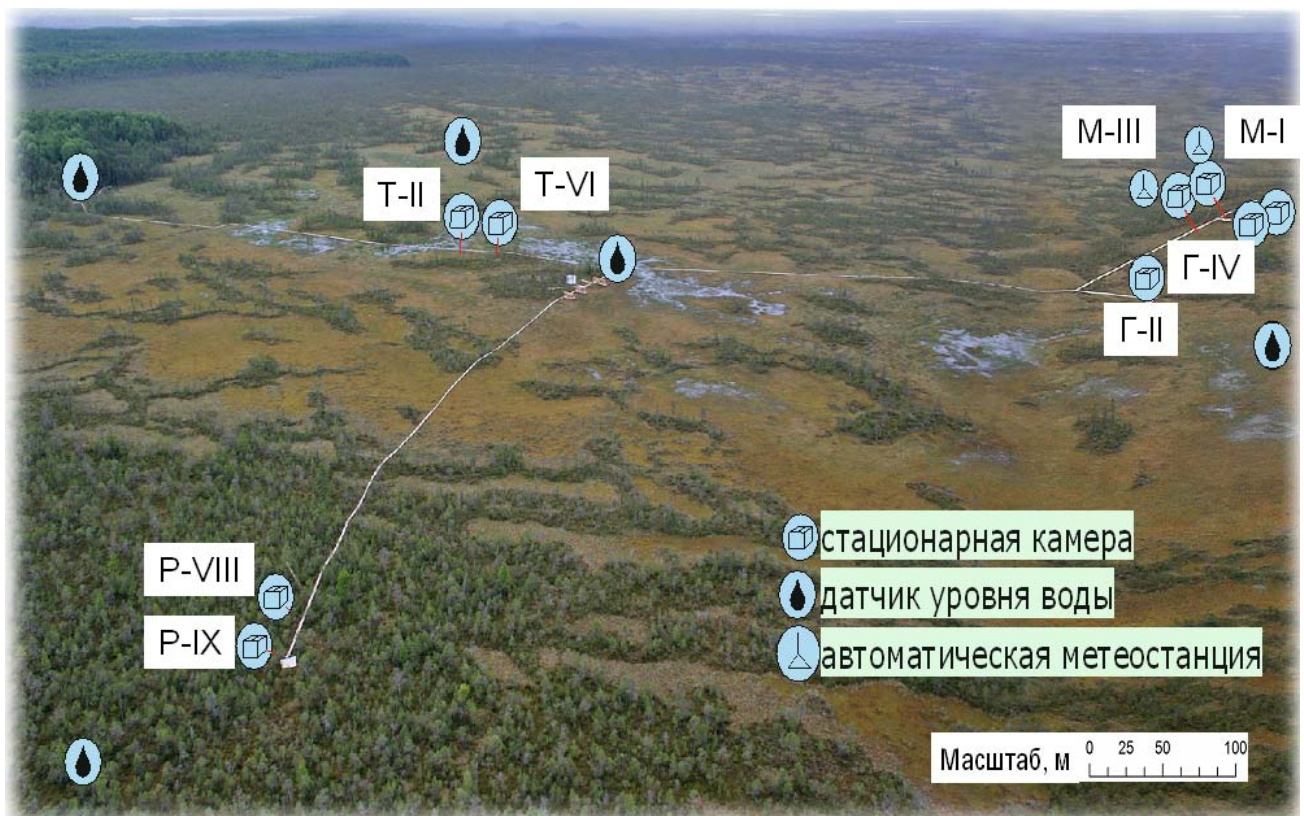


Рис. 12. Объекты наблюдений газообмена на стационаре «Мухрино» (обозначения – см. текст).



Рис. 13. Внешний вид объектов исследования (характерных элементов болотного ландшафта) на стационаре «Мухрино».

На полигоне была проложена сеть деревянных стационарных мостков протяженностью более 1.5 км. Они позволяют проводить длительные многолетние исследования без нарушения поверхности болота. Мостки пересекают наиболее типичные болотные микроландшафты: рослый рям, осоково-шейхцериево-сфагновые топи и озерки, грядово-мочажинные комплексы, сосново-кустарничково-сфагновое болото (рям). Вдоль мостков на болоте размещена основная часть научного оборудования. Мостки созданы для минимизации нагрузки на поверхность болота, что является непременным условием исследований газовых эмиссии, поскольку подобная нагрузка может искусственно стимулировать мощные газовые выбросы из торфяной залежи, накопленного в процессе генерации внутри почвы метана.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Измерение потоков газов

Экспериментальные исследования газообмена (газовых потоков) на границе почвы и атмосферы включали измерения потоков метана в атмосферу с поверхности почвы или снега методом статических камер в разных вариантах, а также количественную оценку вертикального распределения концентраций метана в снежном покрове и аэрированной толще торфяника в элементах с глубоким залеганием уровня болотных вод (УБВ).

2.2.1.1. Измерение потоков газов методом статических камер

Различные варианты камерно-статического метода изучения газовых потоков включали стационарные и съемные («мобильные») ручные камеры, а

также автоматические камеры с устройствами для периодической изоляции от атмосферы на момент измерений и отбора проб в шприцы (**рис. 14, рис. 15**). Ручные стационарные и автоматические камеры в форме параллелепипеда, выполненные из прозрачного оргстекла, устанавливались на металлические основания, врезанные в почву на глубину 10 см, и имели достаточно большие размеры (высота изолятора 30-50 см), обеспечивающие при размерах основания 40х40 см² рабочий объем около 50-80 л, а при увеличенных размерах основания (100х100 см²) до 500 л (**рис. 14, рис. 15**). Съёмные камеры имели меньшие размеры (высота изолятора 10-15 см). Поскольку, согласно [Глаголев, 2010; Смагин, 2015], потоки метана на свету и в темноте могут значительно различаться и при низких величинах эмиссии (порядка 0.1 мгСм⁻²час⁻¹), поэтому прозрачные изоляторы для отдельных вариантов камер покрывались светонепроницаемым отражающим материалом (чехлом). Использование светоотражающего материала предотвращает нагрев воздушной фазы внутри камеры при сильной инсоляции и длительных (30 мин и более) временах экспозиции, что особенно актуально при исследовании потоков малой интенсивности в холодное время года со снежным покровом.

Большая часть исследований в нашей стране, в Западной Сибири в частности, была выполнена методом ручных «мобильных» (съёмных) статических камер (см. ГЛАВУ 1). Для того чтобы можно было сравнивать результаты, полученные нами и другими исследовательскими группами, была проведена серия экспериментов, при которых проводились параллельные измерения потоков метана стационарными и съёмными камерами. Сравнение величин потоков, полученных различными камерами в неоднократных экспериментах (более 30 повторностей) показало, что в стационарной камере измеряемый поток всегда больше (**рис. 20**). У стационарных камер существенно больше размеры

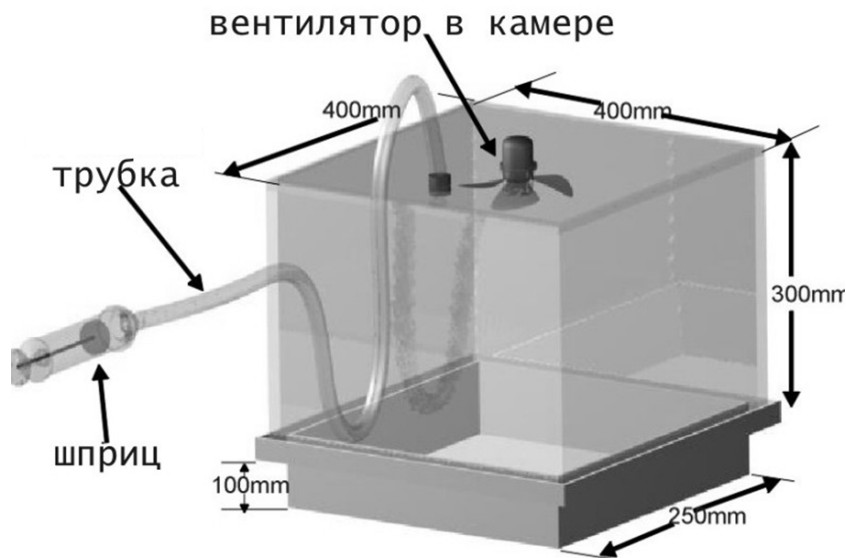


Рис. 14. Техническая схема ручной камеры для измерения газовых потоков

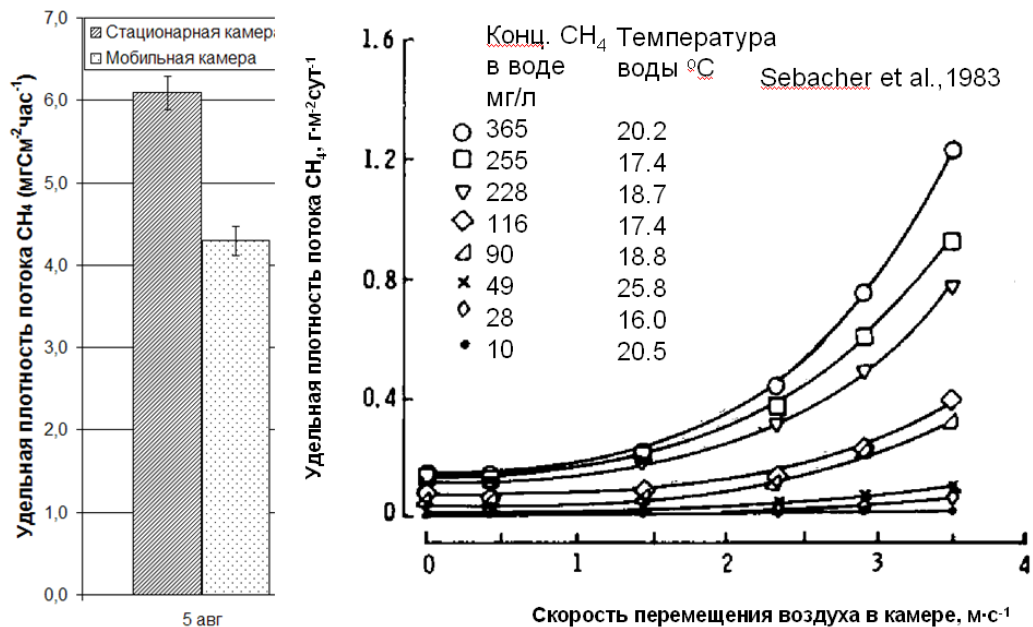


Рис. 15. Соотношение величин потоков метана для камер разных конструкций (N>30)

(100x100x40 см³), в связи с чем в них устанавливают более мощные вентиляторы, которые быстрее перемешивают воздух во внутреннем объеме камеры. Это приводит к увеличению потока метана в камеру. Наши результаты согласуются с данными работ [Sebacher et al., 1983; Xu et al., 2006], согласно которым удельная плотность потока метана из



Рис. 16. Техническая схема автоматической камеры с отбором проб в шприцы.

почвы зависит от скорости перемещения воздуха на границе почва-атмосфера (**рис. 15**). Альтернативное объяснение – увеличение вероятности попадания на локальные конвективные источники (потoki) газа в болотных ландшафтах при увеличении размеров (площади поперечного сечения) камеры (см. ГЛАВУ 1, **Рис. 4**). Увеличение потоков газов, связанное с конвективным переносом мало вероятно, т.к. этот процесс весьма спорадический, а опыт показал стабильную относительную разницу величин в разные даты.

Одной из технических методически важных для современного мониторинга задач исследования была разработка автоматических камер для изучения потоков на границе почвы и атмосферы. После изучения автоматических камер, разработанных ранее другими научными группами, а также анализа собственного опыта была предложена следующая модель автоматической камеры (**рис. 16**).

Опишем алгоритм работы такого устройства. Камера изначально открыта и газообмен с атмосферой происходит свободно, как и должно быть в нативных условиях. На время измерений верхние створки камеры закрываются, далее помпа в блоке управления начинает прокачку пробы по трубкам от камеры до блока управления. Реле включает клапан в блоке управления и за счет давления

создаваемого помпой происходит отбор первой пробы в шприц, далее клапан закрывает шприц, прокачка продолжается, выделяющийся газ накапливается в камере, далее через определенные (равные) интервалы времени происходит отбор пробы во второй, третий и четвертый шприцы. После отбора проб во все 4 шприца камера открывается. Так проходит отбор проб для одного измерения, блок управления рассчитан на автоматический отбор проб для 12 измерений (48 шприцов), хотя может быть расширен с числом измерений кратных 12 или 4 для чего устройство снабжается более емким магазином для шприцов. Отбор проб в шприцы с последующим анализом в лабораторных условиях концентраций метана связан в первую очередь с низким содержанием этого газа и необходимостью использования чувствительной аппаратуры для его измерения.

В условиях, где ожидалось высокие значения эмиссии метана, анализ проб планировалось проводить *in situ* (рис. 17), используя фотоакустический газоанализатор INNOVA 1312 (LumaSense Technologies, США). К сожалению, добиться от прибора заявленных производителем точности не удалось и от автоматического анализа проб пришлось отказаться.



Рис. 17. Схема подключения газоанализатора INNOVA 1312 к автоматической камере с использованием осушителя.

Блок управления камерами и клапанами состоит из реле времени Темп-1М-4 и Темп-12 (ООО НПК «Рэлсиб», Россия), а также электромагнитных клапанов ИЖКЭ-3741 (ОАО «ВЭЛКОНТ», Россия). На рис. 18 приведена схема и внешний

вид автосамплера, состоящего из тех реле времени и клапанов, что и блок управления камерами.

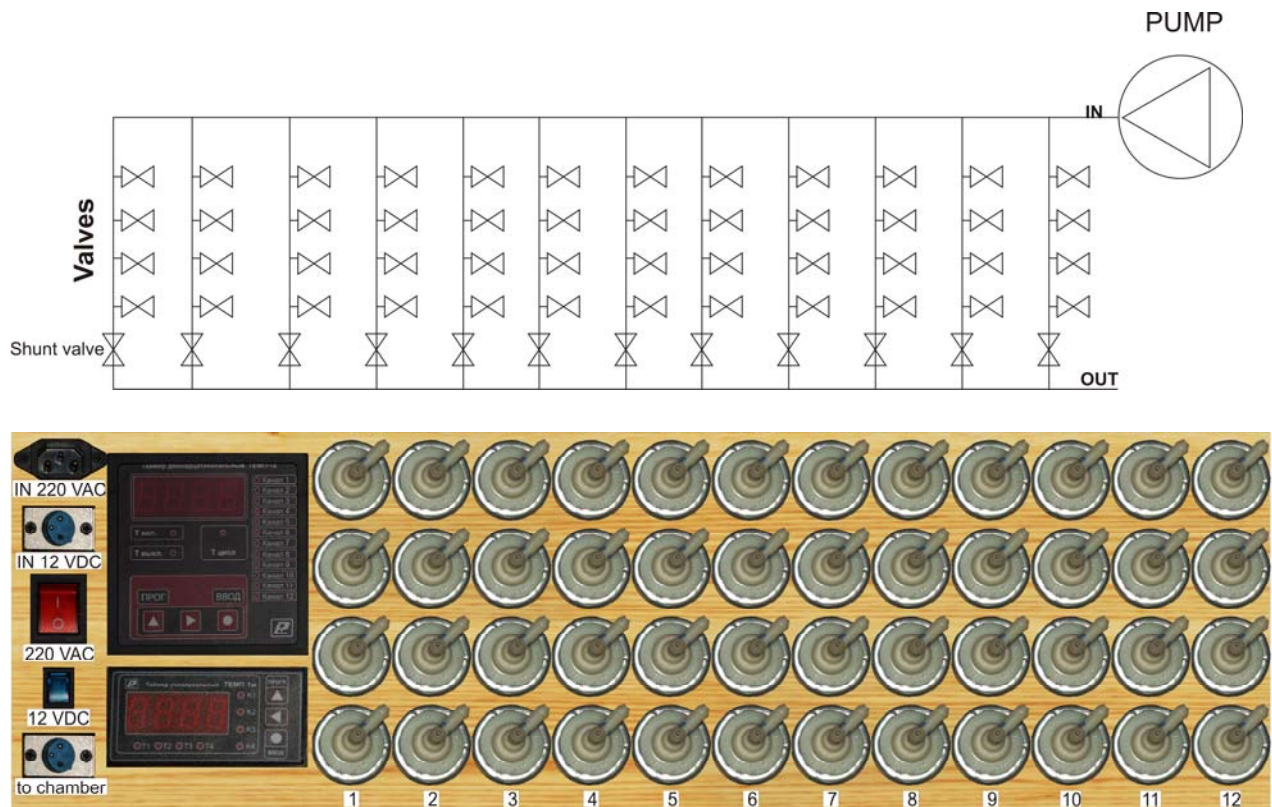


Рис. 18. Автосамплер – принципиальная схема и внешний вид.

Принципиальная схема управления подъемом и опусканием камеры представлена на **рис. 19**. Напряжение подъема створок камеры – 12 В, ток подъема – 5 А. После подъема дверок срабатывает концевой выключатель (LS-1), реле (Relay-1) РЭС-9 (РС 4.529.029-02.01) перекидывает контакт R1-1 и на мотор подается 1.2 В, обеспечиваемое интегральным стабилизатором напряжения (ИСН) КР142ЕН12А, ток удержания дверок 0.4 А (ИСН потребляет 0.6 А). Когда подходит время начала измерения управляющее реле R0-1 подает на реле (Relay-2) -12 В, реле перекидывает контакты R2-1 и мотор питается от напряжения 1.2 В (гальванический элемент), т.к. полярность меняется – дверки опускаются, потребляемый ток 0.06 А (т.е. гальванического элемента емкостью 1 Ah должно хватить на 7500 закрываний). После завершения опускания дверок срабатывает концевой выключатель (LS-2) и гальванический элемент отключается из цепи питания мотора.

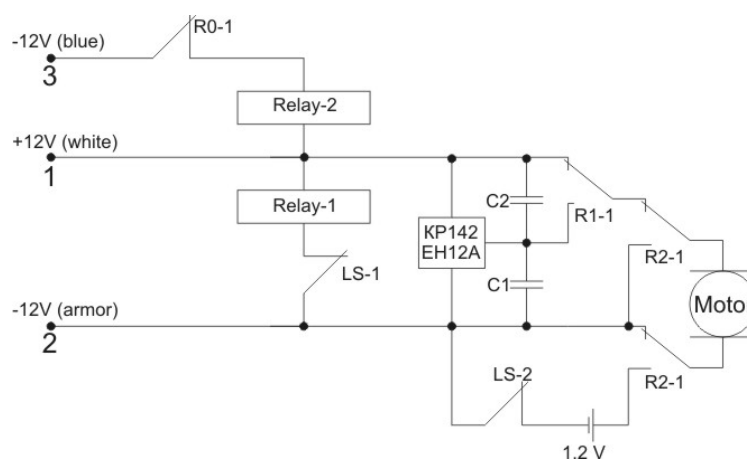


Рис. 19. Принципиальная электронная схема управления камерой.

На **рис. 20** приведен итоговый вид камеры во время цикла открывания-закрывания. В связи недоучетом влияния перепадов температур конструкцию камеры по сравнению с проектом пришлось модернизировать, сделать систему крепления стенок камеры подвижной, чтобы при изменении температуры, поскольку коэффициенты температурного расширения алюминия и оргстекла существенно отличаются, камера не деформировалась. Система прошла тестовые запуски – 2000 открываний и закрываний, дефектов обнаружено не было, что говорит о надежности конструкции. Система в штатном режиме рассчитана на 12-24 измерений в сутки с общим сроком службы 5-8 лет.



Рис. 20. Итоговый вид камеры на различных этапах закрывания-открывания.

2.2.1.2. Измерение потоков газов по концентрации в снежной/аэрируемой толще

Для определения вертикального распределения метана в толще снега в зимний период, а также в торфяной залежи на участках с глубоким залеганием УБВ в летний период использовался метод отбора проб воздуха по профилю. Традиционно данная операция выполняется либо иглой-буром Ястребова [Ястребов, 1956] либо диффузионными пробоотборниками мембранного или заместительного типов [Вадюнина, Корчагина, 1973; Смагин, 2005; Clymo, Brant, 2008]. К сожалению, первый способ имеет слишком большой мертвый объем, а диффузионные отборники при установке нарушают сложение исследуемого слоя и не могут гарантировать отбор пробы с точно заданной глубины, если речь идет о нескольких сантиметрах. Поэтому для обеспечения ненарушенности слоя снега или торфа было предложено использовать стальную трубку (длина – 70 см,) очень малого (внутренний диаметр – 0.05 см, внешний диаметр – 0.15 см) диаметра, присоединенную к пластиковым шприцами 20 мл («IMP», США; «SFM», Германия). Трубку погружалась в снег или торф на необходимую глубину, с которой в шприц производился отбор пробы газа объемом 2-3 мл, затем трубка извлекалась и перемещалась в точку, находящуюся на расстоянии не более 5 см от предыдущей, в которой с этой же глубины производился отбор (**рис. 21**). Таким образом, набиралось 15-20 мл в один шприц, после чего с этой же глубины отбиралось еще 2-3 шприца. Пробы отбирались по глубине с шагом 5 см около верхней и нижней границ, в остальном диапазоне – с шагом 10 см.

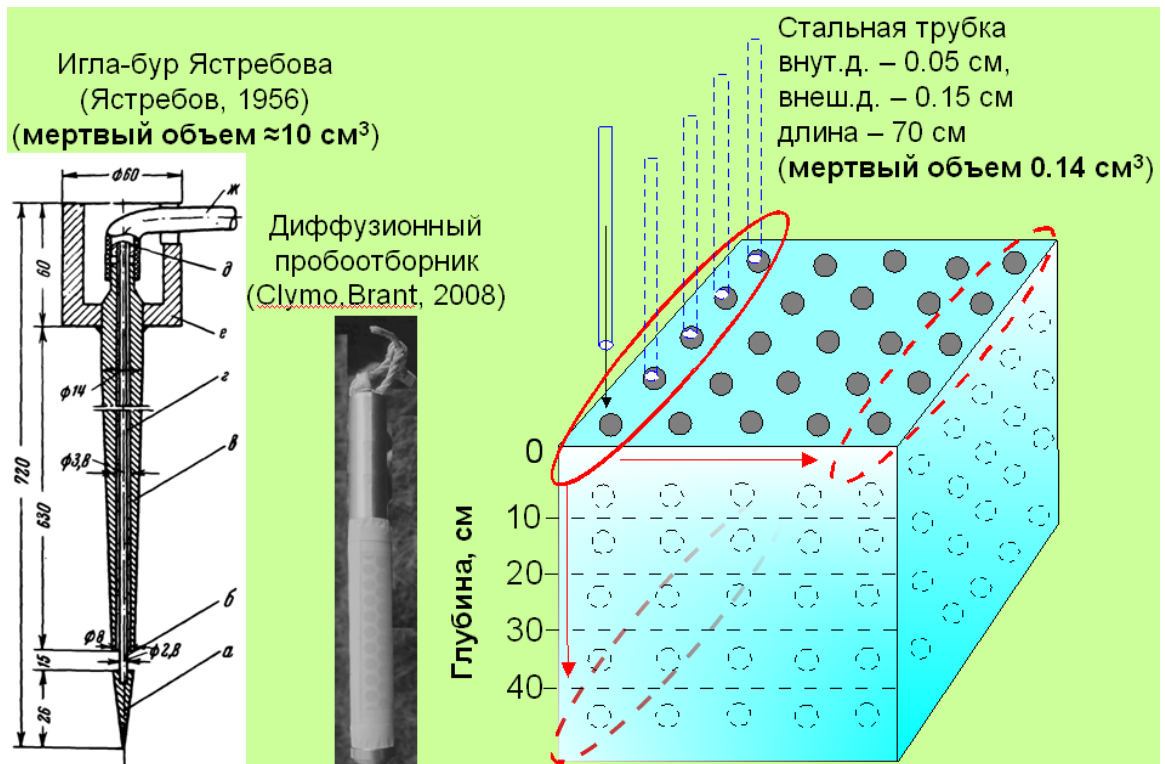


Рис. 21. Схема отбора усредненной пробы воздуха из снежной толще и верхней части торфа (выше УБВ).

2.2.2. Транспортировка и хранение проб газа

Образцы газовой фазы метана в пластиковых шприцах герметизировались с помощью резиновых заглушек и транспортировались в лабораторию стационара «Мухрино». Шприцы хранились от нескольких часов до 5 дней; по данным [Knapp, Yavitt, 1992] скорость убыли составляла менее 2 % от содержимого шприца за 24 ч. Стоит отметить, что Knapp, Yavitt использовали для проверки концентрацию в 1.08 ppm, то есть близкую к атмосферной. По нашим собственным данным убыль составляет ≈ 0.11 ppm/сут или от 1.1 до 1.4 % от содержимого шприца за 24 ч в зависимости от новизны шприцов («н» – новый, «и» – использованный) и их производителя (шприцы 2007 года – IMP, а 2008 – Sitek). Однако, в отличие от [Knapp, Yavitt, 1992] использовалась начальная концентрацию в 9.79 ppm, то есть почти на порядок выше, откуда и более быстрая диффузионная убыль.

Вместе с тем при хранении проб в пластиковых шприцах может возникать и обратное явление – увеличение концентрации метана и других углеводородов из-за фотохимической деструкции полипропилена. Полипропилен обладает высокой чувствительностью к ультрафиолетовому излучению Солнца в области 290-400 нм, что является причиной его радиационно-индуцированного полимерного фотоокисления [Al-Malaika, 1999; Oosten et. al., 2006]. Фотоокисление вызывает развитие поверхностных трещин, изменения окраски, потемнение, уменьшение молекулярной массы, что приводит к постепенной потере механических свойств, развитию хрупкости и, в конечном счете, разрушению материала. Эти процессы сопровождаются эмиссией углеводородных газов, включая метан [Tsuchiya, Sumi, 1969; Grassie, Leeming, 1975; Rabek, 1995]. Нами был проведен эксперимент по сравнению влияний условий хранения шприцев из полипропилена на состав газовой фазы внутри них (**рис. 22**). Было замечено, что если закрытые пробками шприцы с отобранными пробами испытывали при хранении воздействие прямого солнечного излучения, то концентрация метана в них увеличивалась. Для того чтобы оценить величину этого эффекта на количественном уровне, был проведен следующий эксперимент. В шприцы был помещен стандарт метана известной концентрации, после чего проверялось воздействие прямого солнечного излучения в течение различных интервалов времени. В результате эксперимента выяснилось, что в стандарте, находящемся под воздействием прямого солнечного излучения в течение 120 минут, не только увеличивается концентрация метана с 1.8 до 2.1 ppm, но и появляются иные газовые составляющие, в результате разрушения пластика шприцов. Таким образом, хранение проб на свету в течение всего двух часов приводит к увеличению концентрации метана в шприцах более чем на 17 %. Как видно из сопоставления хроматограмм, при хранении шприцев в темноте хроматографический пик этилена не превышал по высоте 0.04, а этана 0.005 единиц (сигнал детектора в мВ). Под воздействием прямого солнечного излучения в течение 120 минут высота пика этилена возросла до 8.0, а этана 1.4 мВ, т.е. концентрация увеличилась, примерно в 200 и 280 раз, соответственно.

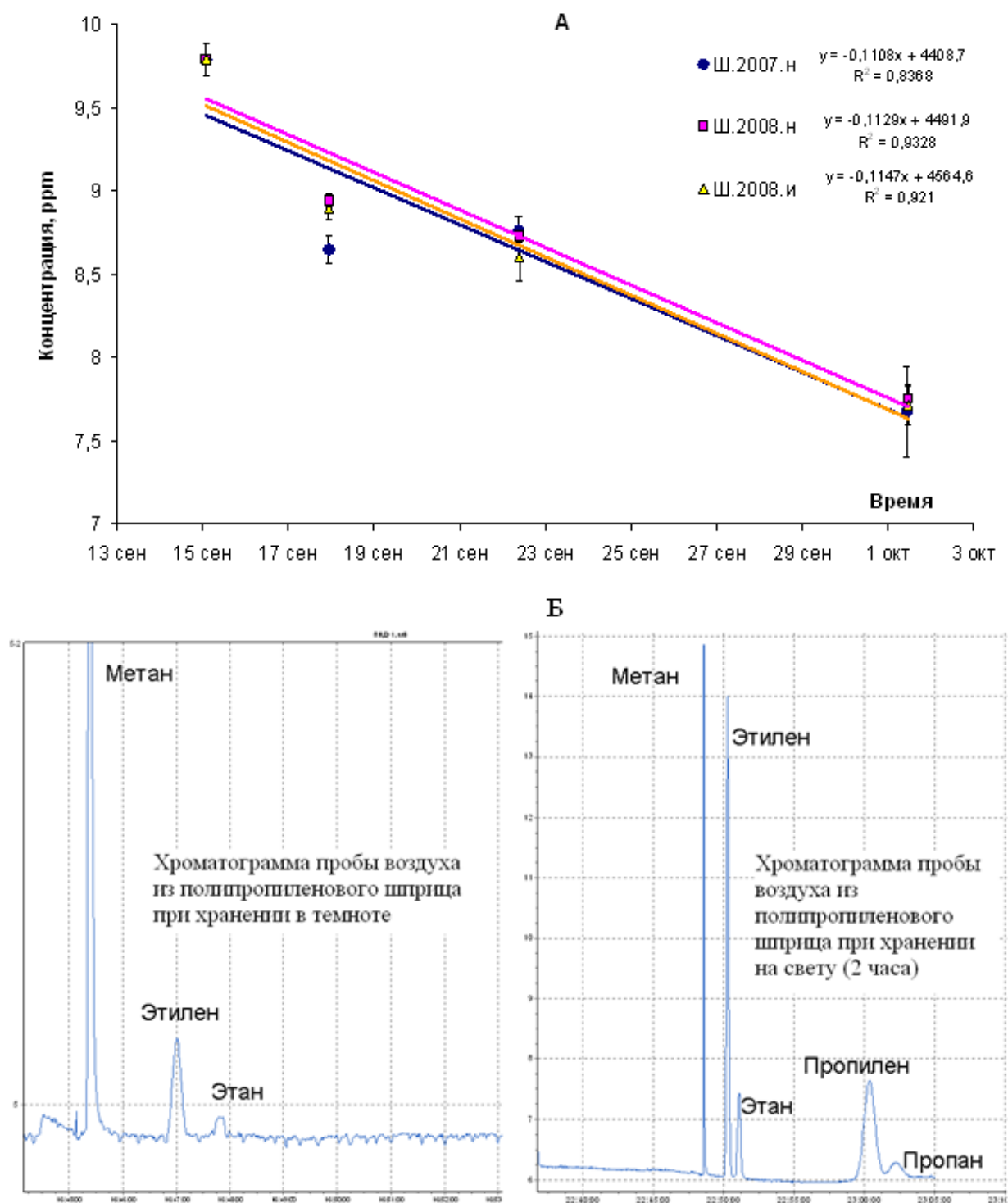


Рис. 22. Анализ динамики газовых проб в шприцах при их хранении: А– убыль содержания метана при диффузии через стенки шприца при больших исходных концентрациях (порядка 10 ppm); Б – воздействие разных вариантов хранения пластиковых шприцев (в темноте, на свету) на состав газовой фазы в них.

Стоит также отметить, что появление продуктов разрушения полипропилена (а именно он является основной используемых шприцов) было нами отмечено и на более малых временных интервалах воздействия солнечного света.

Этот результат имеет важное методическое значение. Очевидно, в том случае, если пробы воздуха в шприце содержат метан в количествах, соизмеримых с атмосферным содержанием (1-2 ppm), например, при измерениях эмиссии метана камерным методом при небольших потоках (в холодный сезон, на дренированных элементах ландшафта) и малых временах экспозиции камеры, при хранении и транспортировке шприцев с пробами на свету, может возникать искусственное завышение концентраций и рассчитываемых по ним потоков метана из-за фотохимической деструкции полипропилена. Во избежание такого артефакта мы хранили и транспортировали пробы в шприцах, изолируя их от солнечного света, помещая закрытые заглушками шприцы в светонепроницаемые пакеты или банки из темного стекла. В последнем случае при длительном (несколько суток) хранении можно залить шприцы в банках водой (раствором соли) и блокировать тем самым возможную диффузию газовой пробы в атмосферу через стенки шприца. Это гарантирует сохранность состава пробы до момента ее анализа в лабораторных условиях.

2.2.3. Анализ проб газа на содержание метана

Концентрация метана в пробах в лабораторных условиях определялась на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» («Хроматэк», Россия). На хроматографе были установлены пламенно-ионизационные детекторы. Условия определения: газ-носитель – азот, расход газа носителя – 30 мл/мин, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин, колонки – насадочные, металл, 2 мм внутренний диаметр, длина 3 м, сорбент Hayesep Q (80/100 меш), температура

колонок – 70 °С, температура испарителей – 150 °С, температура детекторов – 200 °С, проба вводилась через кран-дозатор с петлей объемом 0.125 см³. Для получения азота и «нулевого» воздуха использовался генератор чистого азота (с чистотой азота по метану не ниже 0.01 ppm) «ГЧА-9Д-60В» («Химэлектроника», Россия), водород вырабатывался генератором водорода «6.140» («Хроматэк», Россия). Калибровка хроматографа производилась по газовым стандартам на воздушном балансе с концентрациями метана 1.80; 2.30; 9.79 ppm (лаборатория «NIES», Япония), калибровка выполнялась в начале и конце измерений. Из каждого шприца (индивидуальная проба) в прибор последовательно вводилось две - четыре дозы отобранного воздуха. Относительная ошибка повторных определений концентраций газов (~ 15 тыс. проб) составила менее 0.4 % или не более 0.02 ppm. Высокая точность газохроматографического метода позволила исследовать весьма низкие объемные концентрации метана, присущие атмосфере и газовой фазе снежного покрова, измеряемые миллионными долями (ppm). Синхронно при исследовании распределения метана в снеговой толще программируемыми датчиками Thermochron (DS 1921G-F5) фиксировалась температура на заданных глубинах снежной залежи.

2.2.4. Расчеты потоков газов и статистическая обработка

Расчет концентрации метана внутри камеры (C) по данным измеряемой величины его объемного содержания (X), абсолютной температуре (T) и атмосферном (барометрическом) давлении (p) осуществлялся по формуле, следующей из уравнения состояния идеального газа, согласно [Смагин, 2005]:

$$C = \frac{X \cdot p \cdot M}{R \cdot T}, \quad (27)$$

где $[C] = \text{мгС/м}^3$, $[X] = \text{ppm}$, $[p] = \text{кПа}$, $[T] = \text{К}$, $R = 8.31 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная, $[M] = 16 \text{ г/моль}$ – молекулярная масса метана (в случае пересчета на углеродные единицы – $M = 12 \text{ г/моль}$).

При расчетах газовых потоков по традиционной методике (линейное приближение), тренды динамики концентраций углерода метана в камере ($C(t)$) аппроксимировались уравнением прямой, тангенс угла наклона которой ($n = dC/dt$) позволял рассчитать искомый поток (q) по формуле (4) или непосредственно по уравнению (8) (ГЛАВА 1). Более сложные (нелинейные) модели для расчета газовых потоков обсуждаются далее (ГЛАВА 3).

Статистическая обработка измерений, а также аппроксимация трендов динамики содержания метана в камере, математические расчеты потоков метана, построение графических иллюстраций проводились с использованием программ Statistica 6.1 (StatSoft, США), SigmaPlot 9 (Systat Software, США) и Excel 2003 (Microsoft, США) с помощью стандартных пакетов функций и авторских макросов (ГЛАВА 1). Сплайн аппроксимация выполнена с использованием макросов (Spline1 для программного пакета MS Excel), написанных и любезно предоставленных М.В. Глаголевым.

В качестве отдельного метода исследования использовалось имитационное математическое моделирование процесса эмиссии и транспорта газообразного метана через торфяную залежь или снеговую толщу. Модели представлены дифференциальными уравнениями в частных производных с соответствующими граничными и начальными условиями (ГЛАВА 3). Полученные в работе аналитические решения стационарных вариантов моделей позволили осуществить расчеты интенсивности источника (эмиссионного потока) метана из торфяной болотной почвы. Для численного решения полного варианта модели использовалась среда компьютерного моделирования MATLAB-7 (MathWorks, США).

2.2.5. Измерение дополнительных параметров

Центральная система мониторинга на полигоне осуществляет автоматическое измерение нескольких метеорологических параметров верхового болота и обеспечивает их просмотр в режиме реального времени. Данные поступают на сервер, где осуществляется автоматическая предобработка и хранение. Автоматические метеостанции (**Рис. 11**, **Рис. 12**) были установлены на двух характерных элементах болотного массива, это мочажина и гряда (близкая по характеристикам к ряму). Режимные наблюдения проводились по следующим показателям:

- Температура и относительная влажность воздуха на высоте 2 м. Датчик – Rotronic HygroClip S3 («Rotronic Instrument Corp», США);
- Скорость и направление ветра на высоте 2 и 10 м. Датчик – Young Wind Monitor 05103 («R.M. Young Company», США);
- Величины входящей и отраженной фотосинтетически-активной радиации. Датчик – Li-Cor LI-190SA Quantum Sensor («Li-Cor», США);
- Баланс солнечной радиации (0.2-100 мкм). Датчик – NR Lite 2 Net Radiometer («Kipp&Zonen», Голландия);
- Влажность торфа на глубинах 10, 20, 30, 40 см. Датчик – PR2 - Profile Probe («Delta-T Device Ltd», Англия) установлен только на гряде;
- Величина потока тепла в почве, измерительные пластины установлены на глубине 5 см в гряде – 2 шт и мочажине – 1 шт. Датчик – HFP01SC («Hukseflux Thermal Sensors», Голландия);
- Температура почвенного профиля на глубинах 2, 5, 10, 20, 50 см, измерительные пластины установлены в гряде – 2 шт и мочажине – 2 шт. Датчик – STP01 («Hukseflux Thermal Sensors», Голландия).

Дополнительные измерения в автоматическом режиме: температуры и УБВ, а также атмосферного давления – Baro-Diver DI500 («VanEssen Instruments», Голландия), температуры – DS1921G («Maxim Integrated», США), осадкомер – RG3 («НОВО», США).

Работа метеостанции начата с 2010 года, однако измерения не всегда носили регулярный характер в связи с перебоями в электроснабжении и иными организационными проблемами. Все накопленные за период измерений с 2010 по 2015 гг данные имеют свободный интернет-доступ (<http://www.ugrasu.ru/>).

Ручная метеорологическая станция, на которой измерения осуществлялись один раз в сутки, включала термометры метеорологические (максимальный ТМ-1, минимальный ТМ-2, психрометрический ТМ-4), барометр анероид метеорологический БАММ-1, осадкомер Третьякова и снегомерную рейку.

Измерение удельной электропроводности и pH в пробах воды выполнялось с помощью портативных pH-метра «SG-2» и кондуктометра «SG-3» («Mettler Toledo», Швейцария). Плотность снега определялась в соответствии с рекомендациями [Наставление..., 1990], при этом использовались лабораторные электронные весы с разрешающей способностью 0.1 г, объем пробы снега составлял не менее 4500 см³. Плотность торфа определялась в зимний период выпиливанием замерзших монолитов (площадью 1 м² и высотой 0.4-0.6 м, в зависимости от глубины промерзания) с последующим распиливанием на более маленькие объемом около 10 см³, далее в соответствии с [Вадюнина, Корчагина, 1986] проводили высушивание при температуре 105 °С до постоянной массы, взвешивание проводилось на весах с разрешающей способностью 0.01 г.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Режимные наблюдения за гидротермическими факторами, контролирующими газообмен на границе почвы и атмосферы

Метеорологические параметры оказывают определяющее влияние на газообмен почвы и атмосферы, и используются при расчетах концентраций и потоков газов по данным полевых измерений известными методами количественной оценки газообмена. В частности, для расчета концентраций газов по традиционно измеряемым газоанализаторами или хроматографами величинам объемного содержания необходима информация об атмосферном (барометрическом) давлении и температуре, см. формулу (27).



Рис. 23. Динамика атмосферного давления (2010-2014 гг)

В этой связи обратимся к данным инструментального мониторинга атмосферного давления на объекте Мухрино (рис. 23). Как видно из рисунка, за пятилетний период измерений с 2010 по 2014 гг. исследуемый метеопоказатель варьировал в пределах от 98 до 107 кПа (737-803 см. рт. ст) при среднемноголетней оценке 102.4 ± 0.06 кПа. Ввиду столь незначительного с учетом

сжимаемости газа варьирования давления, при расчетах по формуле (27) концентраций, а также характеристик

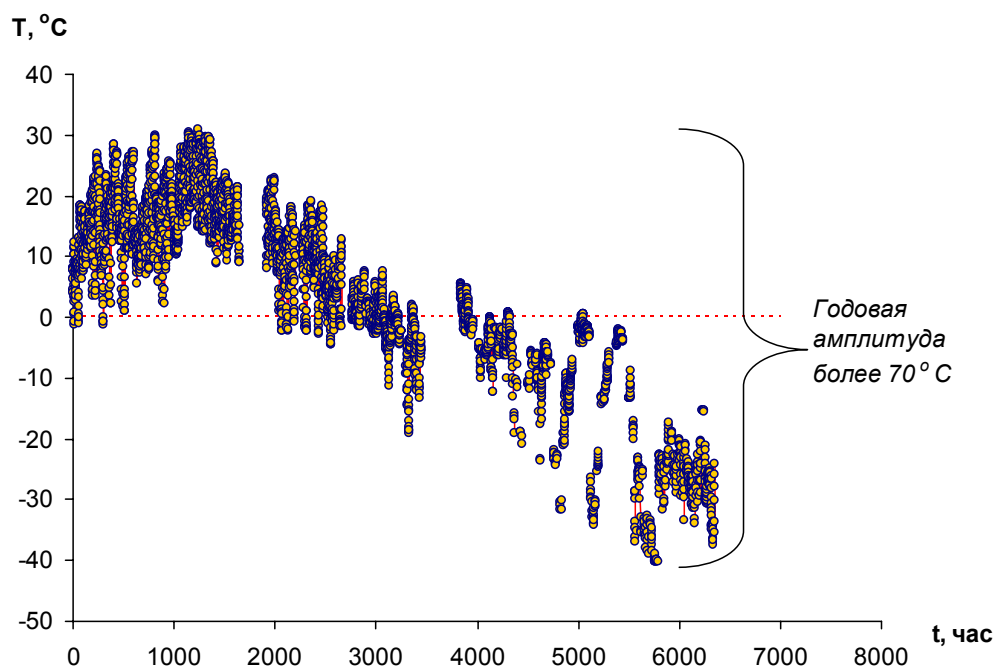


Рис. 24. Годовой ход температур воздуха
(фрагменты автоматических измерений июнь 2013- март 2014 гг)

эффективных коэффициентов диффузии, см. далее формула (40), использовалось именно среднегодовое значение величины $P=102.4$ кПа.

Температурный фактор варьировал в значительно больших пределах, и здесь нельзя уже было использовать какое-то одно значение. Так, годовой перепад температур воздуха на объекте «Мухрино» характеризовался амплитудой более 70°C (**рис. 24**). Наиболее холодными месяцами по среднемесячным температурам воздуха за период наблюдений с 2010 по 2014 гг (**рис. 25**) были декабрь и февраль (21.7 ± 7.9 , 24.7 ± 6.1 $^{\circ}\text{C}$). Наиболее теплыми – июль и август (19.5 ± 5.7 , 16.7 ± 5.2 $^{\circ}\text{C}$). Осенние и весенние месяцы – октябрь, ноябрь, апрель и март, характеризовались наиболее частыми переходами температур через нулевую отметку – сменой отрицательных температур воздуха на положительные и, наоборот, как в течение месяца, так и в суточных циклах. Анализ стандартных отклонений среднемесячных температур воздуха указывает на значительные колебания, превосходящие по амплитуде средние величины (**Рис. 25**).

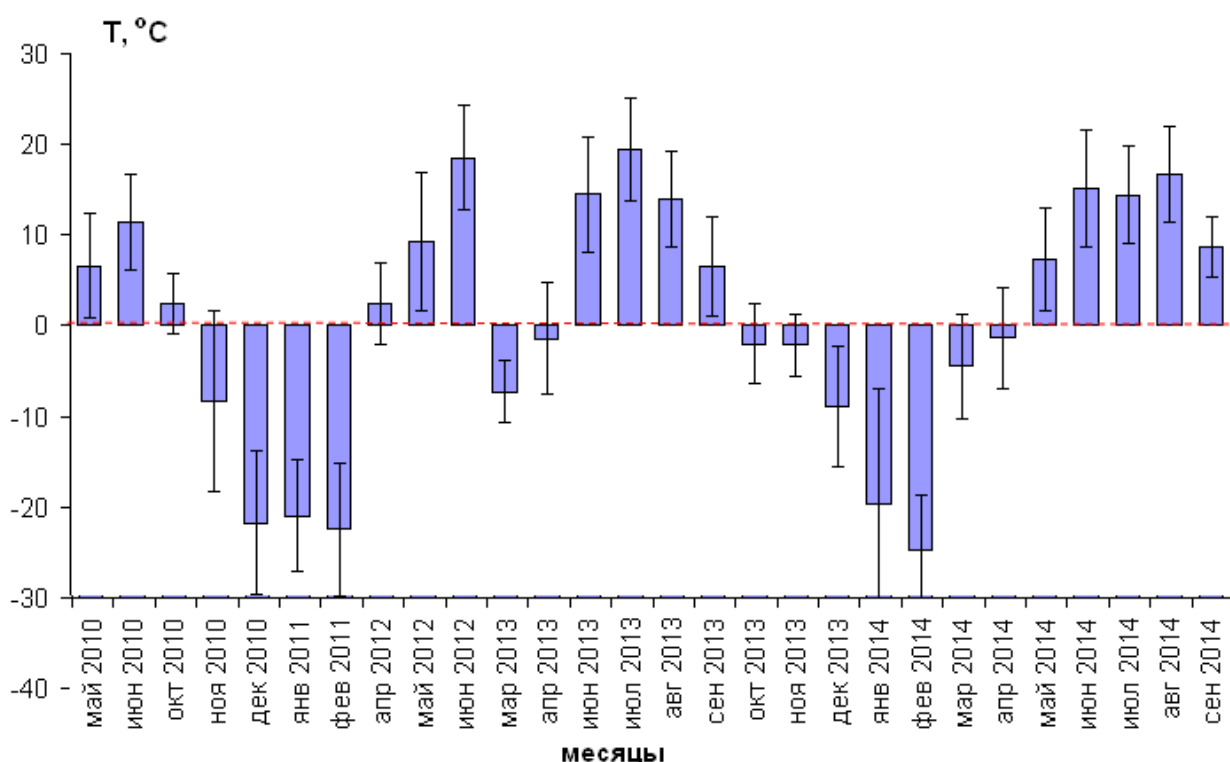


Рис. 25. Среднемесячные температуры воздуха на объекте исследования (вертикальные планки – стандартные отклонения).

Перепады температур в суточном цикле могли достигать 10-15 °C и более, ход температурных кривых часто был отличен от идеальной (обратимой) картины в виде гармонических колебаний (**рис. 26**). Нередки, особенно осенью и зимой, направленные изменения (тренды) температур воздуха с практически постоянным приростом или уменьшением, по-видимому, в моменты достаточно резких смен погодных условий, связанных с чередованием циклонов и антициклонов.

Вместе с тем, очевидно, что температура воздуха, важная для расчета концентраций газов в камере-изоляторе, не может напрямую контролировать биологические, физические и физико-химические процессы выделения и поглощения газов, а также их транспорт внутри почвы. Здесь необходимы измерения самой температуры почвы по профилю, поскольку эта характеристика далеко не всегда коррелирует с температурой атмосферного воздуха по причинам запаздывания распространения температурных волн во влажных пористых средах, наложения волн разных периодов (суточные, сезонные), наличия фазовых переходов и иных факторов, присущих почвам.

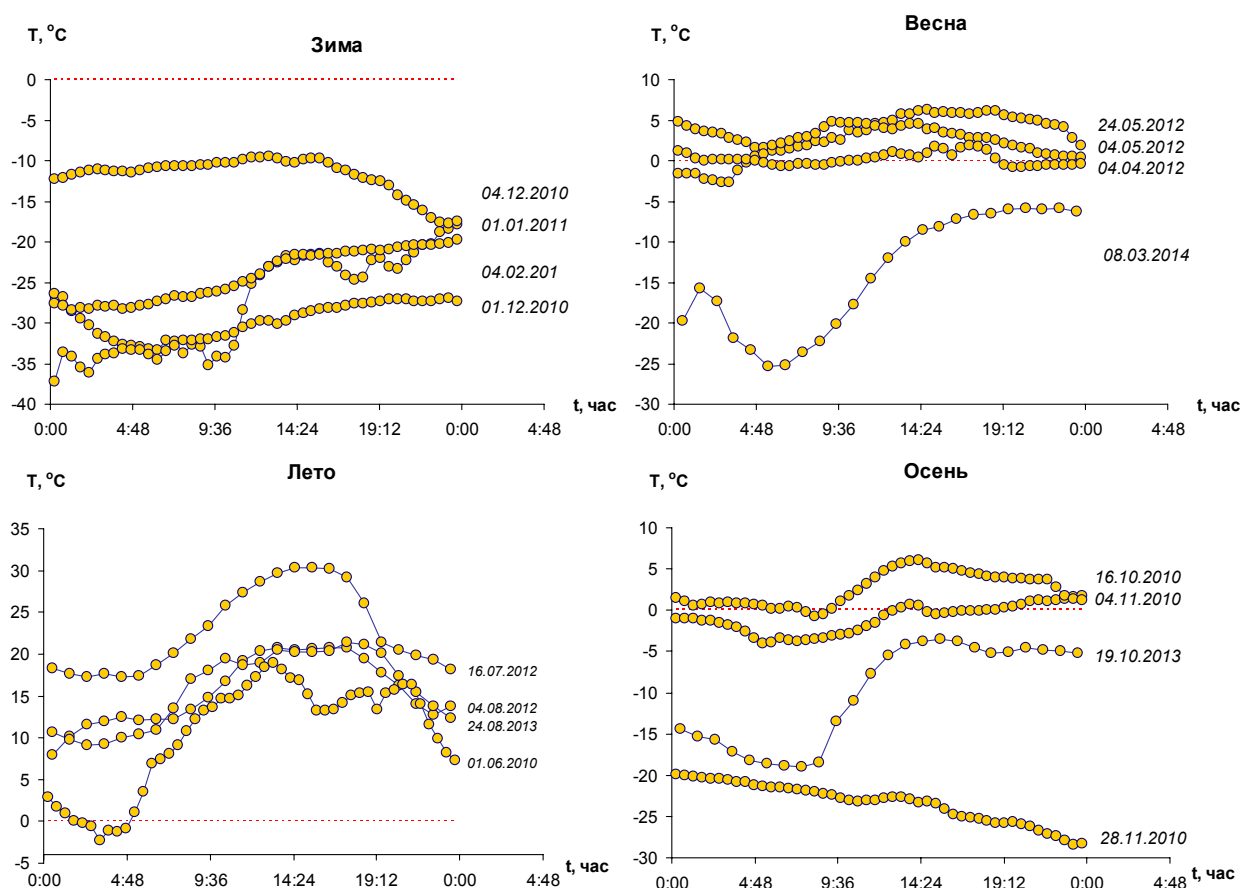


Рис. 26. Примеры автоматизированного измерения суточного хода температур атмосферного воздуха

Анализ фрагментов инструментального мониторинга температур почвы объектов исследования (рямы, мочажины) на разных глубинах позволил выявить ряд особенностей, представляющих интерес с позиций газообмена (**рис. 27**, **рис. 28**, **рис. 29**). Почва является мощным буфером по отношению к холоду или теплу, поступающему из атмосферы. Так годовые амплитуды температур внутри почвы были существенно ниже, чем для атмосферного воздуха, и не превышали 20 °C даже для самого верхнего 1 см слоя почвы на границе с атмосферой. Это явление во многом обусловлено эффектом антифриза в зимний период, благодаря которому почва даже в очень холодную погоду (минус 30-40 °C) не остывала ниже температуры фазового перехода «вода/лед», составляющей для поверхностных горизонтов торфяника значения -0.4 – -0.9 °C. Соответствующий этой температуре полный термодинамический потенциал почвенной влаги (удельная энергия Гиббса)

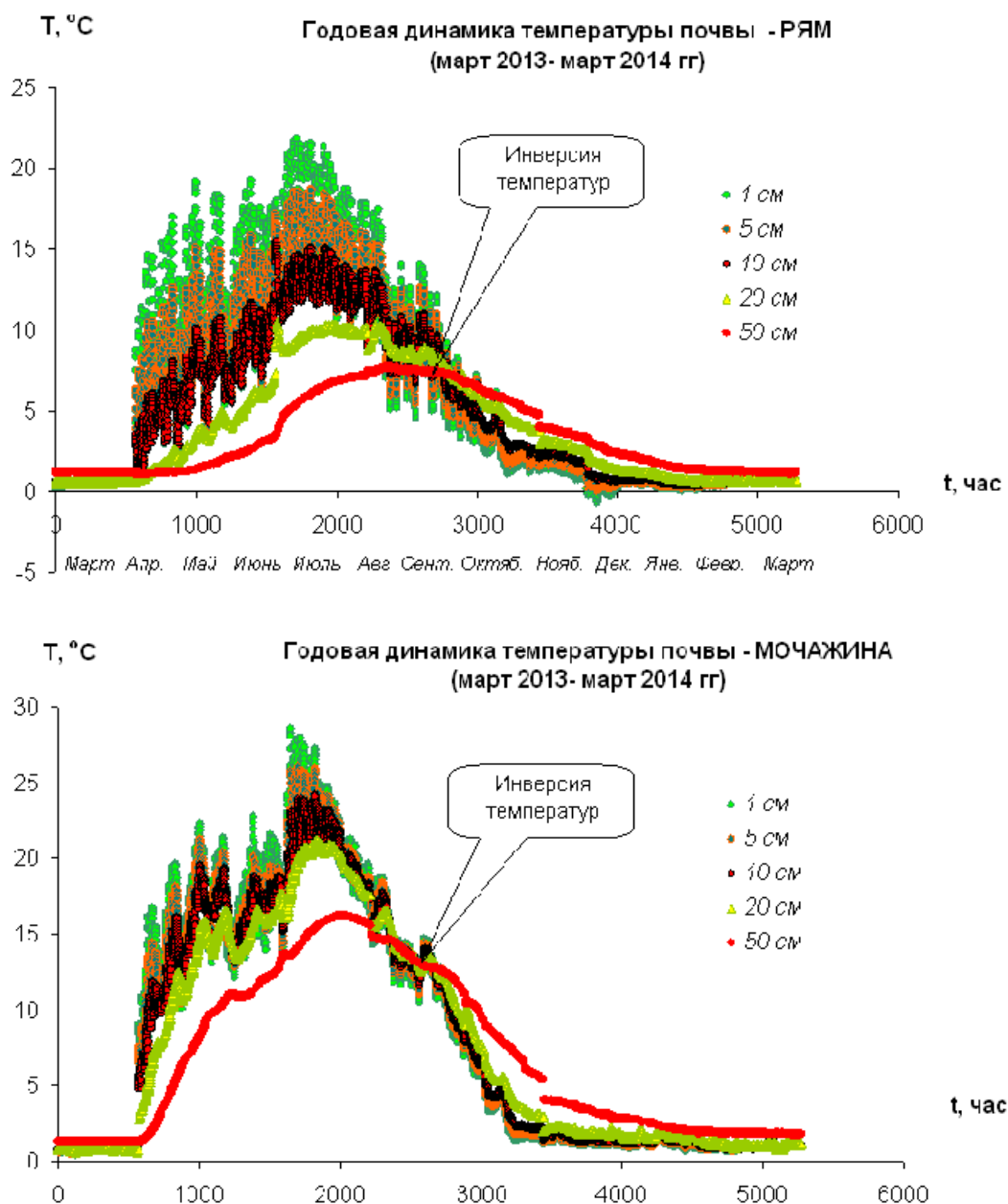


Рис. 27. Фрагменты автоматизированного мониторинга годовой динамики температур торфяно-болотной почвы по глубинам на разных элементах болотного ландшафта

по модулю составляет 490-1100 Дж/кг (5-11 атм эквивалентного давления). Его варьирование из года в год в указанных пределах можно объяснить различной влажностью торфа в момент фазового перехода, различной концентрацией растворенных веществ, определяющей осмотическое давление и, вероятно, гистерезисом, важной характеристики циклов промораживания-оттаивания.

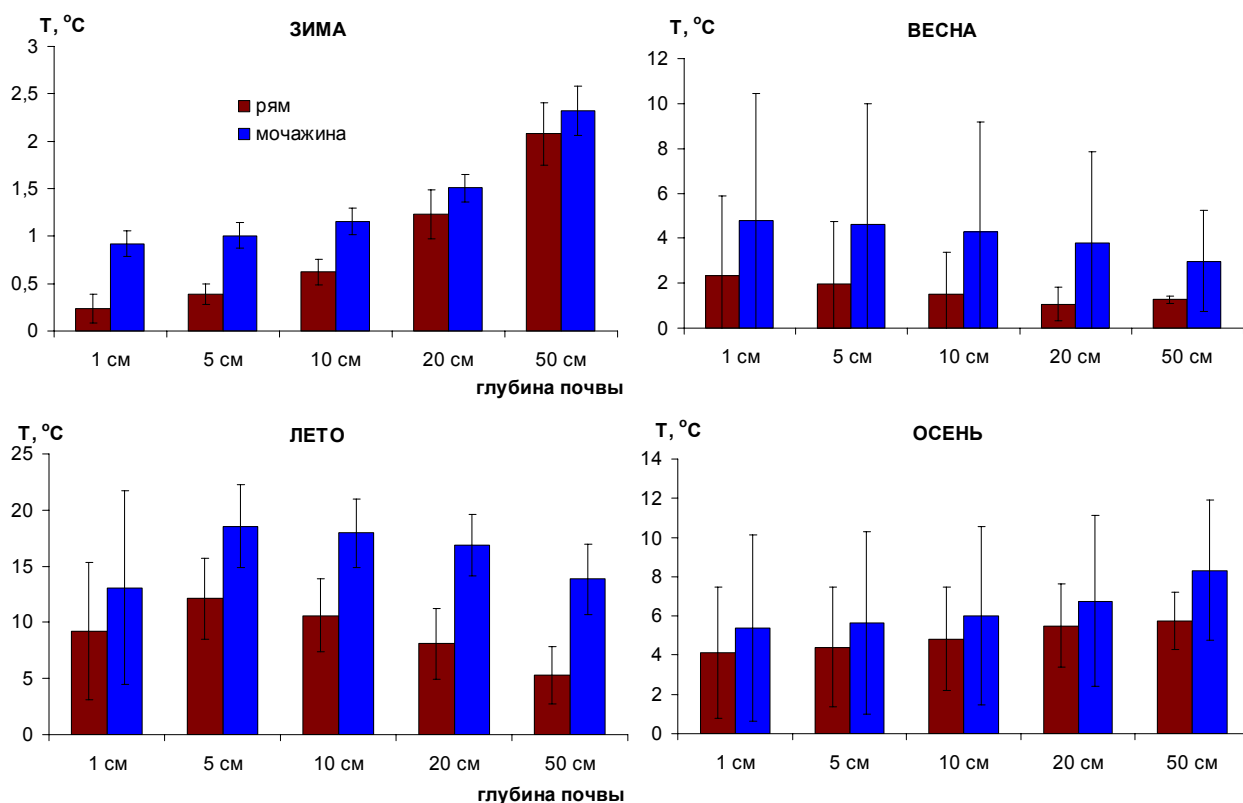


Рис. 28. Среднесезонные температуры почвы по глубинам на объекте исследований за 3 года (вертикальные планки – стандартные отклонения)

Для оценки газообмена, важно то обстоятельство, что даже в очень холодные зимы верхний слой торфяно-болотной почвы характеризовался температурой и потенциалом влаги, способными поддерживать их микробиологическую активность [Бабьева, Зенова, 1989; Судницын, Степанов, 2014].

Но даже если принять условие нулевой биологической активности в промороженном поверхностном слое почвы и подавления приуроченного к этой зоне метанотрофного фильтра [Yagi, 1997], очевидно, что в глубине торфяника (отметки 20-50 см) температуры остаются положительными практически весь холодный сезон. Это чрезвычайно важное обстоятельство, обнаруженное в ходе автоматизированного мониторинга температур торфяно-болотной почвы на объектах исследования по разным глубинам напрямую указывает на возможность наличия в ней метаногенеза в зимний период, поскольку именно к отметкам 20-30 см и глубже в природных и

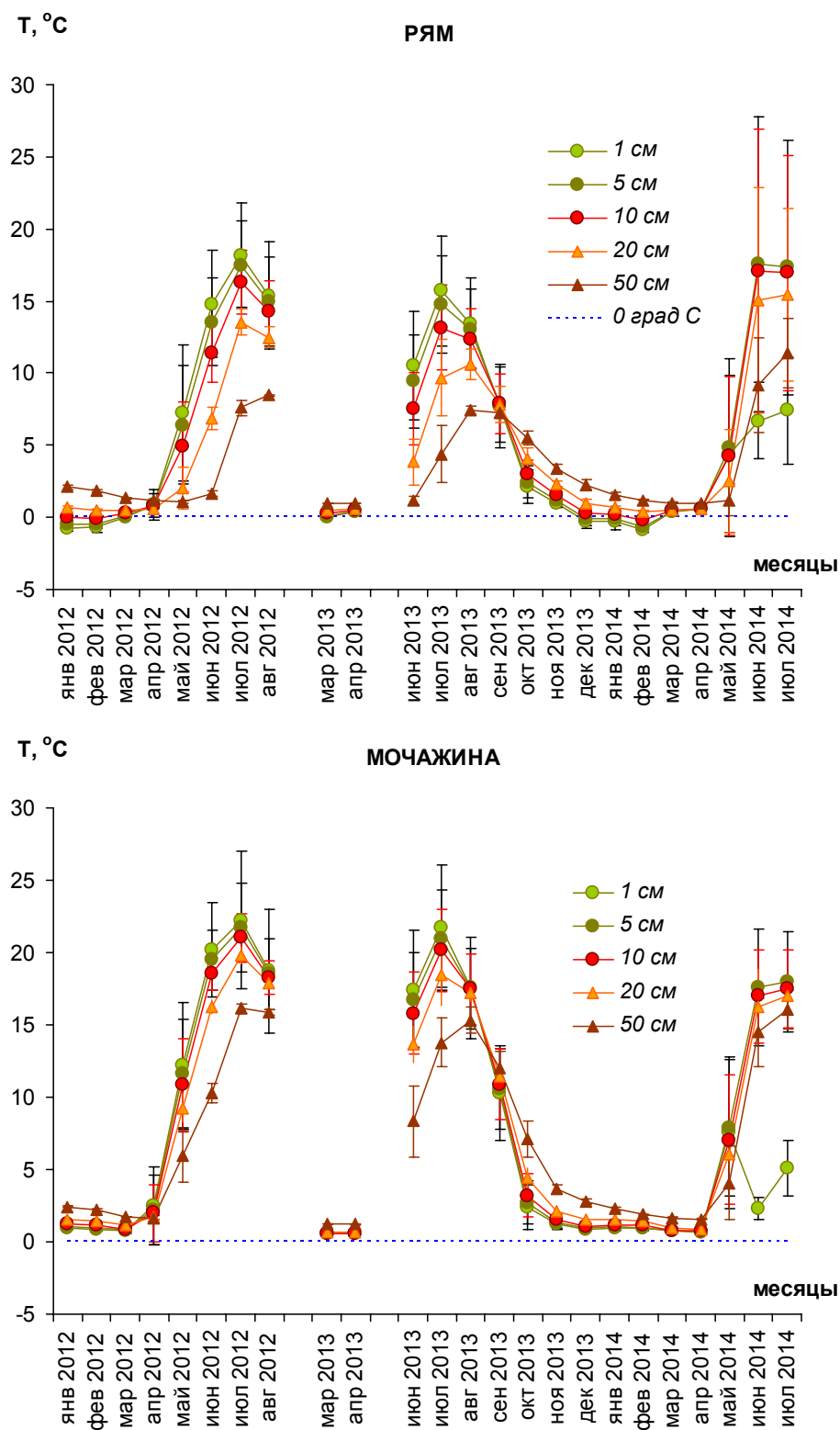


Рис. 29. Среднемесячные температуры почвы по глубинам на разных элементах болотного ландшафта (фрагменты 3-х летнего инструментального мониторинга)

искусственно-затопляемых ветландах приурочен слой активности метаногенных организмов, согласно [Yagi, 1997]. Значит, наблюдаемая в холодный период (вне вегетационного сезона) эмиссия метана на болотах — это не только выход ранее

накопленного газа, но и его производство в слоях торфяника, остающихся при положительных (1-3 °C и выше) температурах.

Второе, не менее важное обстоятельство, это – инверсия температур в холодный период года (**рис. 27**). Она обычно приурочена к началу октября и заключается в том, что более глубокие, удаленные от поверхности слои, которые во время вегетационного сезона были самыми холодными, теперь становятся, напротив, наиболее теплыми. На графике температурные тренды горизонтов меняются местами относительно граничной линии на отметке 10 см. В обратном порядке тренды поверхностных горизонтов 1-5 см уходят под эту линию, то есть их температуры становятся ниже, а тренды глубинных горизонтов (20-50 см) занимают положение над ней, то есть характеризуются более высокими температурами. Это обеспечивает на весь холодный сезон с октября по март включительно неустойчивую с гидродинамических позиций температурную стратификацию в почвенной толще и возможность развития вертикальных конвективных потоков газообразных веществ из почвы в атмосферу, хотя возможно, и слабых из-за малого градиента температур и плохой воздухопроницаемости замерзшего поверхностного слоя торфяника. Максимальный градиент (≈ 10 K/м) наблюдается в начале октября. Можно предположить, что именно температурная инверсия с развитием конвективного массопереноса могла вызвать всплеск эмиссии метана из бореальных болот в такой же период, зафиксированный в ходе инструментального автоматического мониторинга в работе [Mastepanov et al., 2008].

Обратный переход к устойчивой стратификации (верхние горизонты более теплые, чем нижние) осуществляется на объекте в конце марта, начале апреля. И подобное распределение температур поддерживается в дальнейшем в течение всего вегетационного сезона (**Рис. 27**).

Сравнительный анализ динамики температур в торфяной залежи различных по обводненности элементов болотного ландшафта указывает на более высокую теплообеспеченность мочажин по сравнению с рядами (**рис. 27, рис. 28, рис. 29**). При этом в холодное время различие температур почвы в рядах и мочажинах

составляли около 0.5°C , тогда как в летний сезон они возрастали до 5°C и выше (**рис. 28**). Вероятно, более высокие температуры в обводненных элементах болотного ландшафта можно связать с теплоемкостью воды. С позиций метаногенеза увеличение температуры среды для микроорганизмов-метаногенов должно сопровождаться адекватным усилением генерации метана, поскольку именно температура признается одним из наиболее значимых контролирующих факторов эмиссии метана в болотах [Глаголев, 2010]. Поэтому наблюдаемые большие (5°C и выше) различия в температурах между элементами болотного ландшафта в пользу мочажин, особенно в глубине почвы (20-50 см), могут быть одной из основных причин повышенной эмиссии газа на таких участках. К этому фактору, очевидно, следует добавить и вторую столь же важную причину – дефицит кислорода, проявляющийся в большей мере на обводненных участках и влияющий как прямо, через метаногенез в анаэробных условиях, так и опосредованно, через ингибирование метанотрофного фильтра. Верхний слой торфа в мочажинах затоплен (порозность аэрации близка к нулю) в отличие от гряд и рямов, где влажность меньше, и поверхностные горизонты хорошо аэрированы: порозность аэрации до 70-80 %, как будет показано далее при анализе влажности почвы. Поэтому в мочажинах и топи метанотрофный фильтр подавлен из-за дефицита кислорода. К тому же быстрые конвективные потоки метана в виде пузырькового транспорта также будут способствовать его выходу в атмосферу на таких участках без риска быть перехваченным метанотрофными организмами. Итак, более высокие температуры, отсутствие аэрации и локальный конвективный транспорт, присущие обводненным элементам болотного ландшафта (мочажины, топь) априори обуславливают в них большую эмиссию метана по сравнению с повышенными (дренированными) участками – грядами и рямами.

Возвращаясь к сравнительному анализу температурного режима почв отметим, что на исследуемом объекте среднемесячные отрицательные температуры в холодный период года наблюдались лишь в некоторых случаях для рямов и ни разу для мочажин (**рис. 29**). Так среднемесячные отрицательные

температуры были выявлены лишь на одном из четырех участков наблюдений, который принадлежал к рямам. В 2012 г. среднемесячные температуры в январе и феврале здесь достигали -0.7°C на отметке 1 см, -0.5°C на 5 см и -0.07°C на 10 см. Зимой 2012-2013 гг. декабрь и январь были теплее, и среднемесячные температуры почвы анализируемого участка составили -0.3°C для 1 см, -0.1°C на 5 см, а глубже – были положительными. Однако в феврале 2013 г. длительные низкие температуры воздуха способствовали охлаждению почвы до -0.9°C у поверхности (1 см), -0.6°C на 5 см и -0.2°C на 10 см. Глубже 10 см исследуемый рямовый участок не промерзал даже в очень холодные зимы, и среднемесячные температуры почвы там оставались положительными. Для других же площадок наблюдений (еще один рям и два обводненных элемента – мочажины) среднемесячные температуры холодного сезона за весь трехлетний период автоматизированного мониторинга были положительными. Речь идет о средних за месяц температурах почвы, что не исключает появления отрицательных значений в отдельные дни или часы наблюдений. Однако на длительный срок торфяная залежь не промерзала, за исключением одного из четырех исследуемых участков, и это, по-видимому, можно объяснить как высокой теплоемкостью и малой теплоотдачей насыщенного водой торфа, так и экранирующим воздействием снежного покрова, высота которого на объекте исследования достигала 60-90 см (рис. 30). Как видно из рисунка, устойчивый снежный покров со средней мощностью не менее 40-50 см устанавливался в декабре и держался вплоть до апреля, включительно. В отдельные годы максимальные значения высоты снега (80-90 см) отмечались именно к концу марта, началу апреля, по видимому, из-за кумулятивного эффекта поступления твердых осадков. Условия термоизоляции, повторяем, способствуют положительным круглогодичным температурам в торфяной толще изучаемого болота на глубинах 20-30 см и более, то есть в зоне метаногенеза, а, следовательно, в зимний период метаногенез не должен прекращаться.

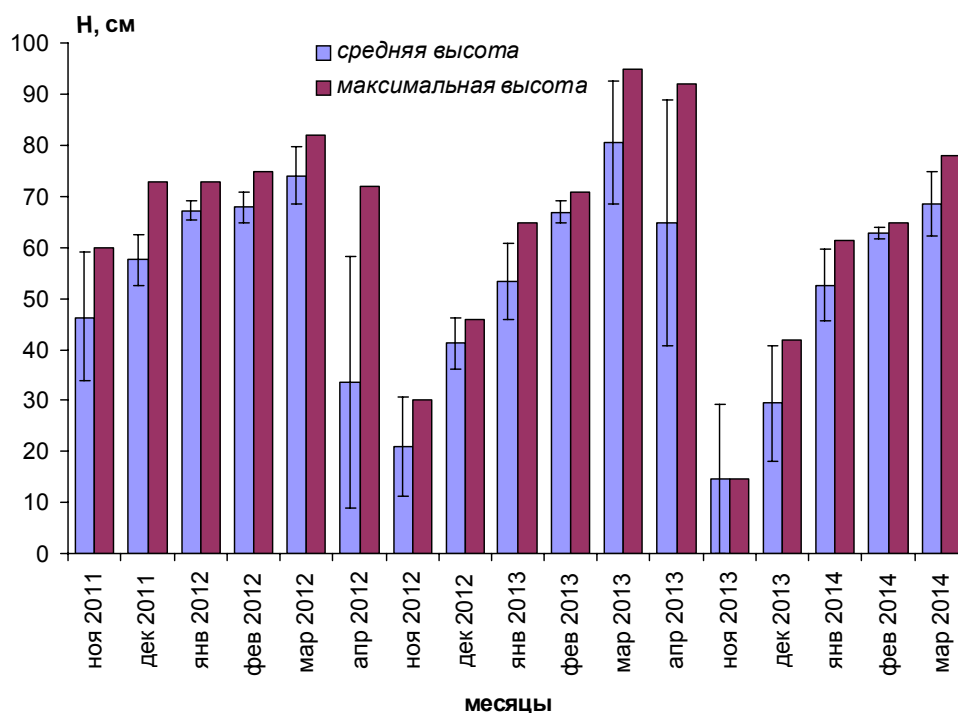


Рис. 30. Мониторинг высоты снегового покрова на объекте «Мухрино»

Важный методологический вывод об отсутствии промерзания изучаемой торфяно-болотной почвы с отметок более 10 см, а в большинстве случаев и выше, гарантирует возможность не только метагногенеза [Couwenberg, 2009; Kotsyurbenko et al., 1996; Nozhevnikova et al., 2003; Zimov, Zimov, 2014], но и относительно свободного выхода метана в атмосферу в рассматриваемых болотных ландшафтах, в отличие от замерзающих водоемов, где сплошной лед с практически нулевой газопроницаемостью служит надежной изоляцией газообмена с атмосферой в холодное время года. На болотах, исключая участки болотных озер и, вероятно, топи с залеганием УБВ выше торфяной залежи и мохового очеса, не будет происходить сильного (глубокого) промерзания почвы и блокирования газовых потоков в атмосферу. Следовательно, есть все основания обнаружить эмиссию метана в холодный период года, а также его следы в виде трендов профильного распределения концентраций газа в толще снега, что и было одной из задач исследования.

Анализируя закономерности сезонной динамики температур почвы на объекте исследования в целом в течение 3-х летнего периода

автоматизированного мониторинга (**рис. 28**), отметим, что средние за зиму температуры варьировали от 0.2 до 2.0 °C при размахе от -1.5 до +3.3 °C, за весну от 2 до 4 °C с диапазоном от -0.2 до +20 (25) °C, за лето от 10 до 15 °C с размахом от -0.2 до 33 °C и за осень от 4 до 8 °C с диапазоном от 0.5 до 15 °C. Оценка варьирования учитывала как многолетнюю динамику, так и различия по пространству. Заслуживает внимание то обстоятельство, что средние за сезон температуры в зимний и летний периоды характеризовались меньшими значениями стандартных отклонений (а следовательно, и доверительных интервалов при одинаковых для всех сезонов выборках) по сравнению с осенью и, особенно, – с весной, где стандартные отклонения нередко превышали оценку среднего (**рис. 28**). Напомним, что аналогичная картина отмечалась и при анализе закономерностей динамики температур воздуха (**рис. 25**). Можно сделать вывод, что весна и осень характеризуются переходным температурным режимом с достаточно сильными колебаниями температур относительно средних за сезон величин по сравнению с более стабильным (установившимся) режимом в летний и зимний сезоны. Однако при изучении газообмена важно учитывать и абсолютные средние значения температур, которые летом выше, а следовательно, выше могут быть и абсолютные значения стандартных отклонений. Физически большие перепады температур почвы могут возникать летом в суточном ходе (**рис. 31**). Однако при этом очень редко нарушается выявленная ранее устойчивая температурная стратификация, и нижние слои практически всегда остаются холоднее верхних. В результате условий для реализации конвективных потоков газовой фазы в аэрированной толще торфяника здесь не возникает в течение большей части вегетационного сезона (лето). Они формируются, повторяем, осенью и существуют в течение холодного сезона со снежным покровом, вплоть до апреля, включительно. Тренды суточного хода при этом не пересекаются, то

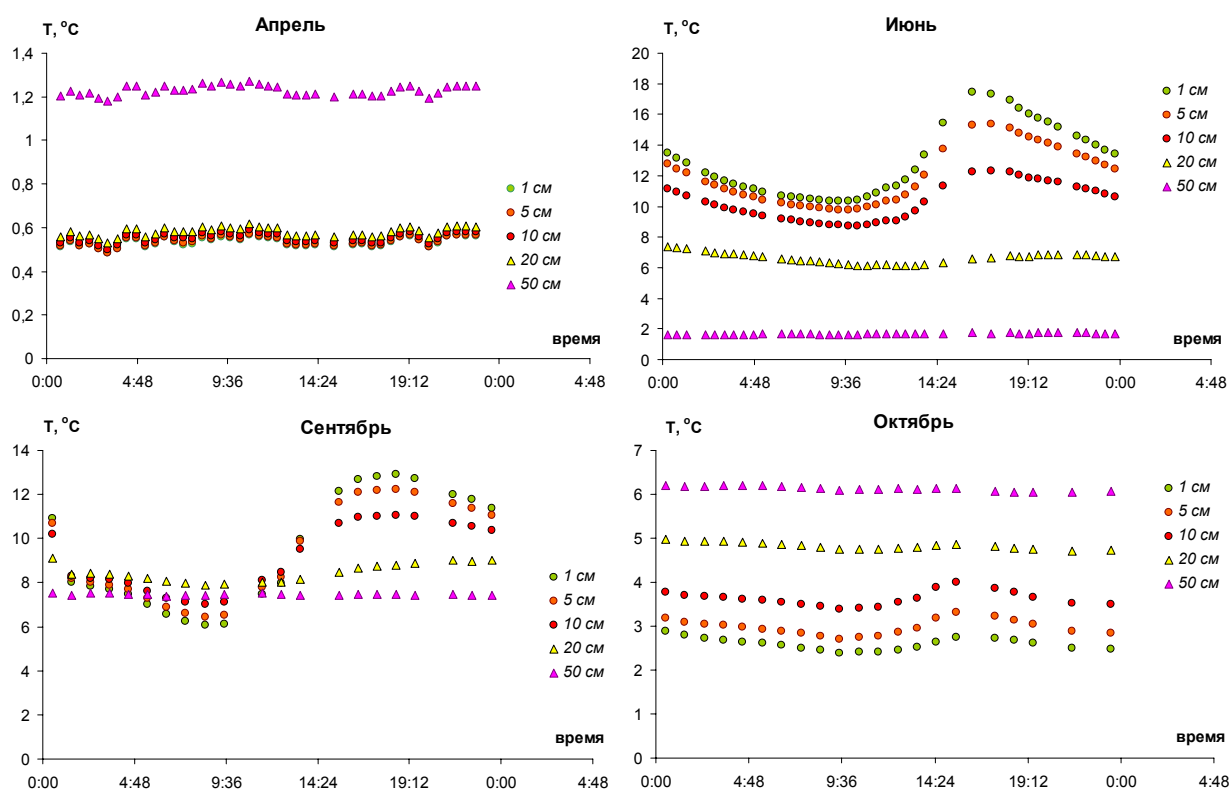


Рис. 31. Примеры суточного хода температур почвы ряма в разные месяцы (2012 г) до и после температурной инверсии по глубинам

есть нижние слои всегда теплее верхних в течение этого периода. По мере приближения к моменту температурной инверсии, обычно наступающей в октябре, в суточном ходе температур возникают явления пересечения температурных трендов со сменой знака градиентов температурных потоков, как например, показано на (Рис. 31) для торфяно-болотной почвы ряма в один из дней сентября. В таких, достаточно редких случаях, как видно, в ранние утренние часы может возникать локальное явление неустойчивой температурной стратификации, при котором нижние слои имеют температуру выше верхних, что, с позиций теории массообмена может сопровождаться восходящим конвективным транспортом газовой фазы в аэрированной зоне торфяно-болотной почвы ряма.

Для обводненной же толще и особенно слоя воды над поверхностью торфа в моховом очесе с минимальным гидравлическим сопротивлением всегда, не зависимо от температуры, существует возможность локального конвективного транспорта газовой фазы в виде пузырьков, всплывающих в более плотной жидкой среде [Yagi, 1997; Смагин, 2005; Глаголев, 2010]. Внутри самой торфяной

залежи механизм локального конвективного транспорта сводится, по-видимому, к развитию эндогенного пневматического давления при биогенной генерации газов с периодическим прорывом (разгрузкой) в атмосферу по наиболее проводящим элементам пористой среды (макрокапиллярам, порам), поверхности корней и стеблей, и, возможно внутри полых болотных растений. Этот механизм был выявлен сопоставлением динамики запасов газов в толще торфяника и эмиссии газов с поверхности. По динамике профильного распределения метана в толще торфа с учетом его сорбции и растворения была рассчитана динамика запасов газа и получена периодическая зависимость (фазы разгрузки и фазы накопления) и сравнив с фоновой эмиссией показано, что это могут быть на порядки более высокие величины за расчетный период (месяц) [Смагин, 2005]. Изучение этого вопроса проводилось также сопоставлением динамики высоты поверхности мохового покрова с концентрацией газа у поверхности [Siegel, Glaser, 1987], по кумулятивному потоку и атмосферному давлению [Kellner et al., 2006; Tokida et al., 2005], атмосферному давлению и изменению УБВ [Bon et al., 2014], по данным георадарного зондирования [Parsekian et al., 2010]. Процесс был исследован и в лабораторных условиях на монолитах торфяно-болотной почвы [Глаголев, Клепцова, 2012; Yu et al., 2014].

В завершении раздела обратимся к анализу результатов автоматизированного мониторинга влажности торфяно-болотной почвы. Поскольку в обводненных элементах болотного ландшафта влажность по профилю должна быть относительно постоянной и близкой к насыщению, мониторинговые датчики устанавливались лишь на участке рьяма с верхней аэрированной толщей. Заметим, что общепринятое в физике и мелиорации болотных почв представление о насыщенности торфа водой на самом деле не совсем верно, поскольку даже на относительно однородных, затопленных участках, несмотря на наличие слоя воды на поверхности почвы, в ее глубине могут формироваться условия локальной ненасыщенности в виде достаточно больших и протяженных на десятки метров зон сплошной газовой фазы при

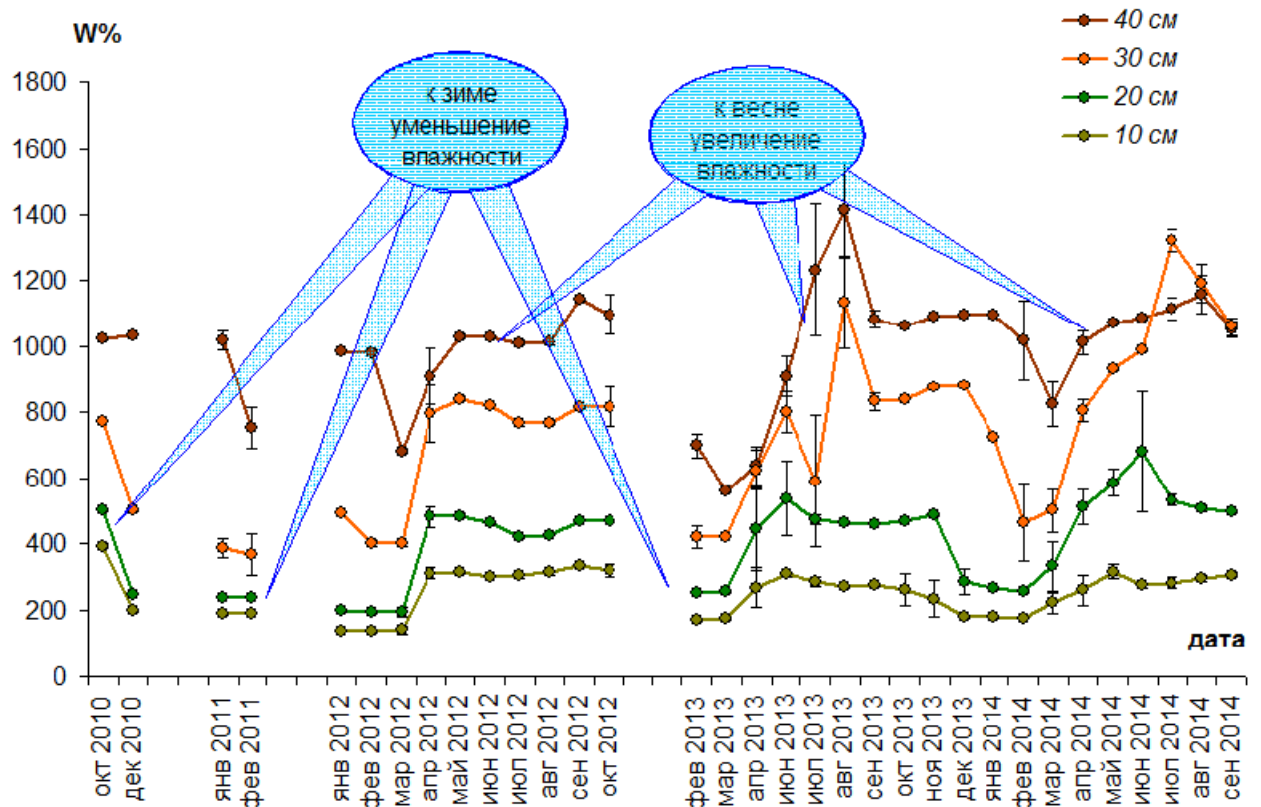


Рис. 32. Фрагменты инструментального мониторинга влажности торфяно-болотной почвы на участке рьяма (вертикальные планки – стандартные отклонения)

пористости аэрации порядка 10 % и более [Смагин, 2005]. Такая структура подтверждается как прямыми измерениями влажности и плотности сложения торфяно-болотных почв, так и косвенными методами электрического зондирования и дизелькометрии [Смагин и др., 2000; Смагин 2005; Поздняков и др., 2003]. Однако выявление подобных зон локальной ненасыщенности, имеющих важное значение для газообмена с атмосферой посредством мощных локальных конвективных потоков (разгрузки газа по [Смагин, 2005, 2015]), не входило в задачу данного исследования, в основе которого исходно лежал камерный метод оценки газообмена, фактически не способный уловить такие потоки из-за непредсказуемости их локализации в пространстве и времени. По этой причине, а также из-за невозможности установки измерительной системы в обводненную толщу без нарушения ее структуры и проникновения воды сверху в зону локальной ненасыщенности

динамика влажности торфяно-болотной почвы исследовалась только на участке ряма с наличием аэрированной (дренированной) зоны выше залегания УБВ. Данные мониторинга за период с 2010 по 2014 гг. приведены на **рис. 32**.

Анализируя графики, легко убедиться, что на глубинах 30-40 см влажность варьировала в пределах 500-1000 % от массы абсолютно сухого вмещающего торфа, а в аэрированной вышележащей толще (10-20 см) – преимущественно в диапазоне 200-300 %. К зиме влажность снижалась в 1.5-2 раза и более, что с одной стороны могло быть артефактом измерительной системы, реагирующей на жидкую влагу, а с другой – реальным событием, вызванным, например, отжимом влаги из очеса при дополнительной нагрузке снегового покрова и/или с глубинным оттоком (дренажом) влаги болотного ландшафта в незамерзшей торфяной залежи при отсутствии поступления жидких осадков на поверхность. К весенне-летнему сезону, напротив, влажность возрастала из-за снеготаяния и обычных для исследуемого региона дождевых осадков.

Выявленная картина динамики влажности представляет интерес с позиций газообмена болота с атмосферой. Так весной и летом обводнение торфяника, по-видимому, усиливает метаногенез, наряду с прогревом (повышением температуры). Однако и в зимний период толща активного метаногенеза (от 20 см и глубже) остается не замерзшей (температуры до 2 °С) и сильно увлажненной (500-800 %), что с одной стороны обеспечивает возможность слабой генерации метана, а с другой – его отвода (транспорта) в атмосферу из-за частичной дренированности торфа и формирования воздухоносной пористости. Примем условно максимальные величины влажности (порядка 1000 %) в качестве полной влагоемкости (ПВ). Это дает возможность оценить среднюю плотность верхнего слоя торфа (ρ_b) и очеса, используя упрощенную формулу $\rho_b = 100/\text{ПВ}$ [Смагин и др., 2000]. Она составит $100/1000 = 0.1 \text{ г/см}^3$. Для характерной влажности (W) после дренирования в зимнее время в 500-800 % пористость аэрации (Π_a) будет равна $\Pi_a = \rho_b(\text{ПВ} - W) = 0.1(1000 - 500(800)) = 20-50 \%$. Аналогичная величина для верхней аэрированной толщи при характерной влажности 200-300 %

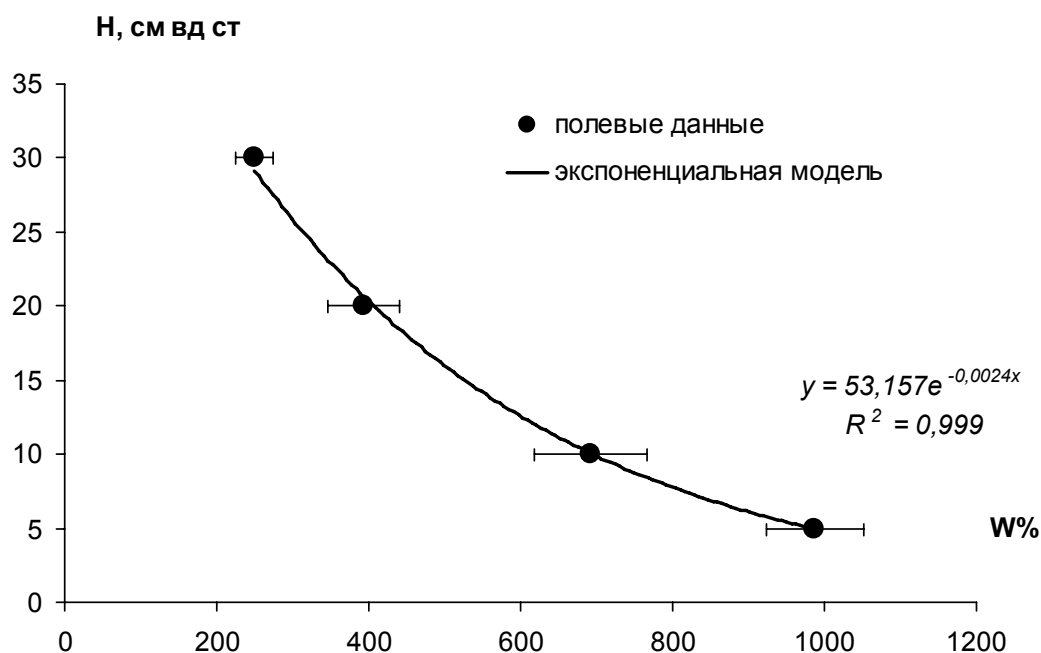


Рис. 33. Основная гидрофизическая характеристика торфяно-болотной почвы ряма (оценка по полевым данным профильного распределения влажности); горизонтальные планки – доверительный интервал при $P=0.05$)

составит $0.1(1000-200(300))=70-80\%$. Очевидно, при такой пористости аэрации верхняя 10 см толща будет хорошо снабжена атмосферным кислородом, что гарантирует формирование метанотрофного фильтра на повышенных (дренированных) элементах болотного ландшафта (рямы, гряды).

Отметим еще один, заслуживающий внимания, результат. Располагая величины осредненных за весь период наблюдений влажностей в зависимости от удаления (глубины) точки измерения от среднего положения УБВ, можно получить кривую водоудерживающей способности исследуемой торфяно-болотной почвы (полевой аналог ОГХ – основной гидрофизической характеристики по [Воронин, 1984]). Как видно, она хорошо аппроксимируется уравнением экспоненты (**рис. 33**), что косвенно указывает на доминирование поверхностных сил в водоудерживании торфа, согласно [Смагин, 2003; Судницын и др., 2012]. По такому уравнению несложно решать обратные задачи – рассчитывать влажность для заданной отметки в зоне аэрации над УБВ. Таким образом, длительные наблюдения за динамикой влажности торфяно-болотной почвы ряма позволили сделать важный с позиций исследования газообмена вывод

о квазистационарном распределении влаги в зоне аэрации над УБВ и о возможности использования простых эмпирических моделей ОГХ для оценки подобных профильных распределений в зависимости от УБВ.

3.2. Результаты мониторинга потоков метана камерно-статическим методом на болотном стационаре «Мухрино»

3.2.1. Суточная изменчивость потоков метана

При оценках газообмена почв и атмосферы с целью определения углеродного баланса, вклада почвы в эмиссию парниковых газов и иных характеристик, важно учитывать факторы пространственно-временной изменчивости. Поскольку физическое состояние газовой фазы является одним из наиболее динамичных процессов в почвах, характерные времена которого исчисляются минутами и часами [Смагин, 2005], в исследовании газообмена важно учитывать подобные изменения, составляющие феномен суточной динамики газовых потоков. В этой связи одной из задач исследования было измерение вариабельности потока метана из болота в течение суток. Были выбраны периоды с контрастной разницей дневных и ночных температур для выявления изменчивости потока в течение суток в зависимости от контролирующих гидротермических факторов окружающей среды. Измерения проводились в 2011 г. 26 – 27, 30 – 31 июля, а также 19 – 20 августа (**рис. 34**). На первый взгляд можно заметить, что в целом с понижением температуры воздуха от 26 – 27 июля к 19 – 20 августа происходит уменьшение средних величин удельных плотностей потоков метана. Для обводненных элементов ландшафта в отдельных случаях видны всплески эмиссии в дневное время суток (с 12 до 15 (18) часов и к утру (8 – 10 часов). Однако, выявить какую-либо явную закономерность колебаний внутри суток от температуры не получается.

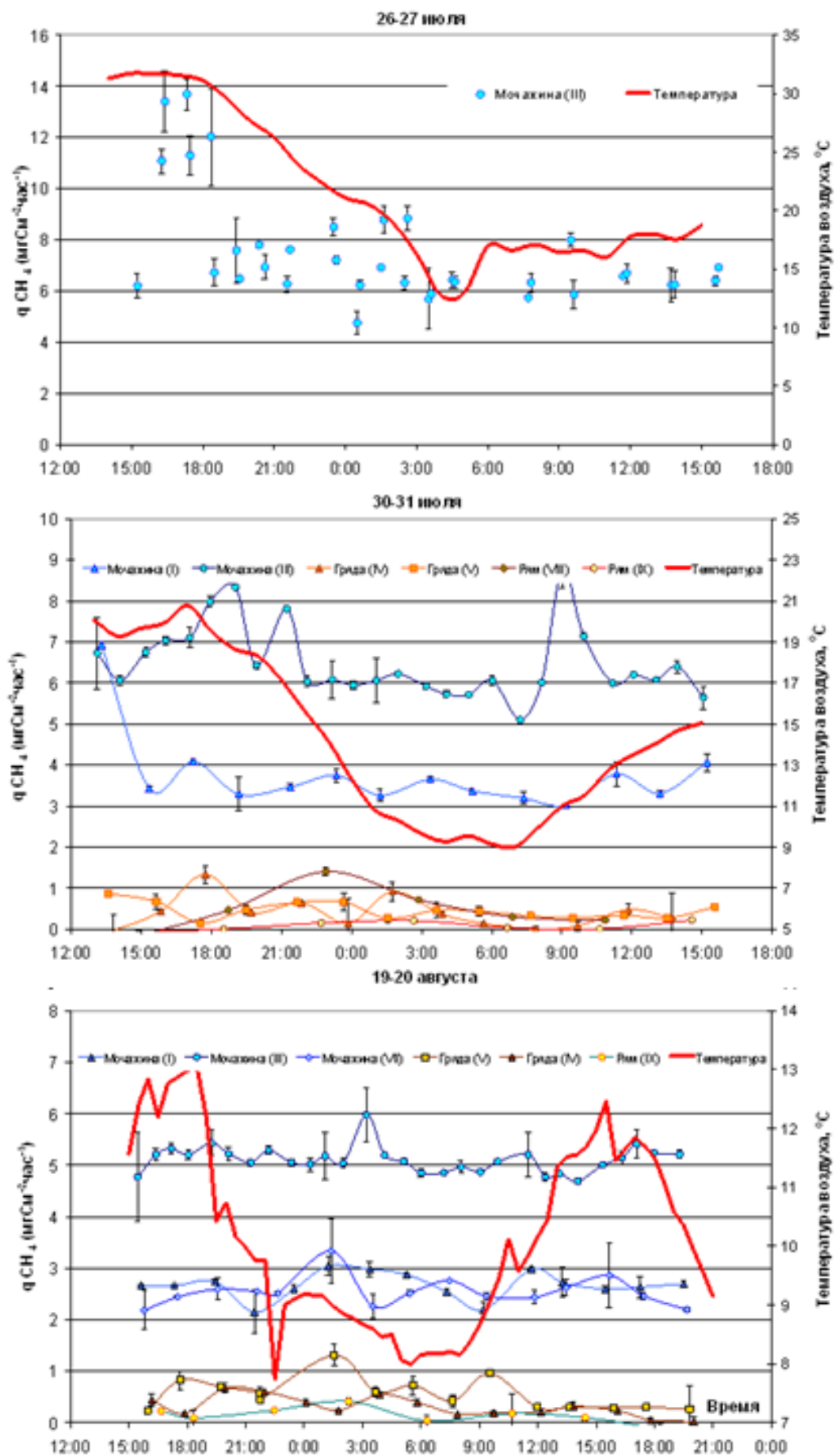


Рис. 34. Суточная изменчивость потоков метана на объекте «Мухрино»

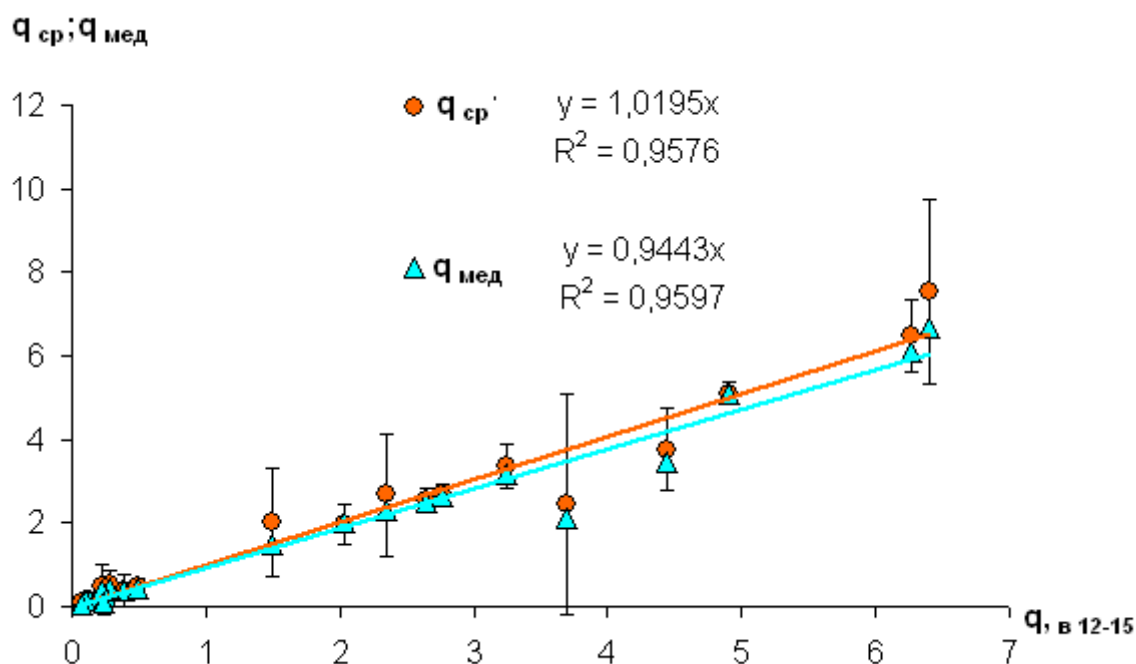


Рис. 35. Связь среднесуточных и медианных за сутки значений потоков метана с измерениями в интервале от 12 до 15 часов дня (вертикальные планки – среднеквадратические отклонения)

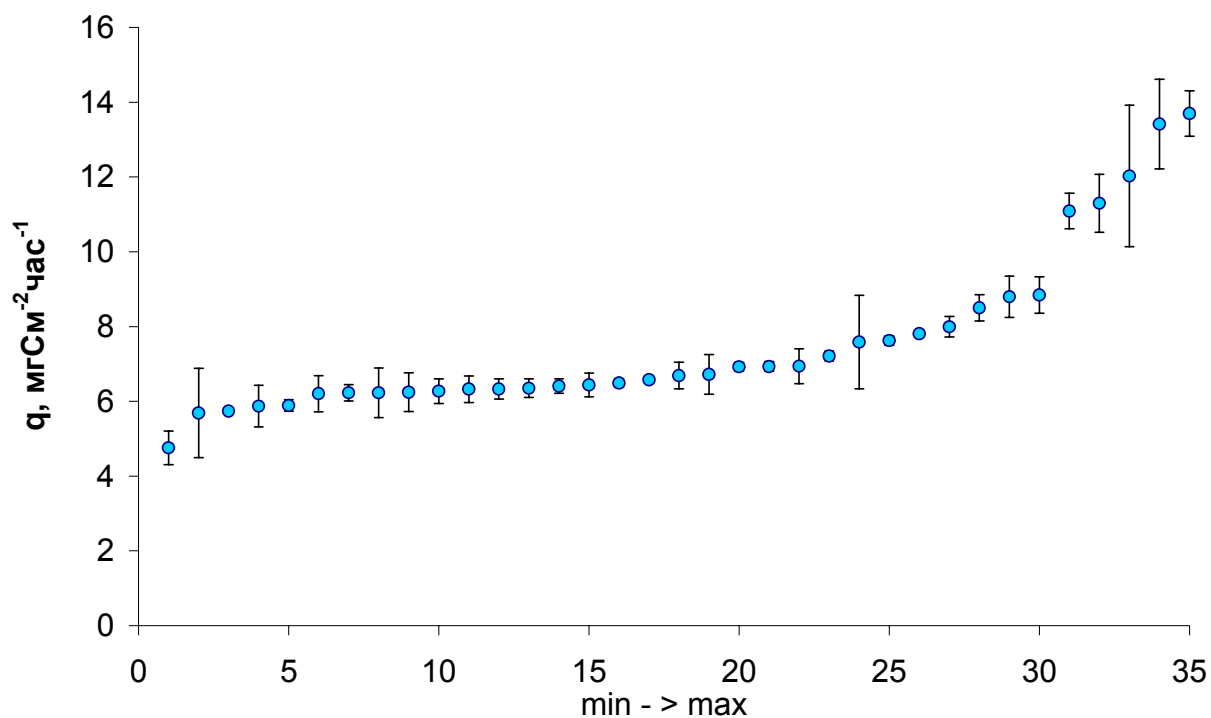


Рис. 36. Ранжированная выборка измерений потоков метана за 26-27 июля на одной из мочажин

Для обобщения данных с учетом варьирования по элементам болотного ландшафта пришлось использовать ряд процедур статистической и математической обработок. После расчетов средних за сутки и медианных значений потоков по 20 круглосуточным циклам измерений в основных элементах болотного ландшафта (7 – в мочажинах, 5 – в топи, по 4 – на грядах и в рядах) и сопоставления полученных величин со значениями полевых измерений, проведенных в интервале от 12 до 15 часов дня, оказалось что они хорошо скоррелированы (**рис. 35**). Коэффициенты корреляции в обоих случаях составили величины $r=0.98$. Линейные уравнения для оценки средних и медианных за сутки значений по измерениям в интервале 12-15 часов приведены на **Рис. 35**. Очевидно, если производить полевые измерения в указанном временном интервале, то получаемые данные с точностью, допустимой варьированием измеряемой величины потоков, оценивают среднесуточные потоки (уравнение прямой имеет угловой коэффициент равный 1). Для получения медианных оценок следует умножить измеренные в диапазоне 12-15 часов потоки на эмпирический коэффициент 0.94, то есть медианные значения несколько ниже, чем средние за сутки.

Теперь сопоставим диапазон суточной изменчивости потоков метана с диапазоном суточных изменений температуры воздуха. Если для потоков метана использовать минимальное и максимальное значения, есть вероятность столкнуться со значениями, полученными с большой ошибкой или же при условиях, не характерных для большей части выборки. В соответствии с рекомендациями Е.А. Дмитриева [Дмитриев, 2009] ранжировали все полученные величины потоков метана за сутки по увеличению (**Рис. 36**). Для оценки суточной изменчивости использовали межквартильное расстояние $R(q)=x(0.75) - x(0.25)$, представляющее собой разность между верхним и нижним квартилями. При таком подходе отбрасывается по 25 % значений с каждой стороны и тем самым обеспечивается заведомое элиминирование «бракованных» значений. На рисунке **Рис. 36** таким образом обработаны данные, полученные 26-27 июля в одном из экспериментов для камеры, установленной в мочажине. В данный срок был

наибольший перепад дневных и ночных температур воздуха – от 12.8 °С ночью до 31.8 °С в 3 часа дня.

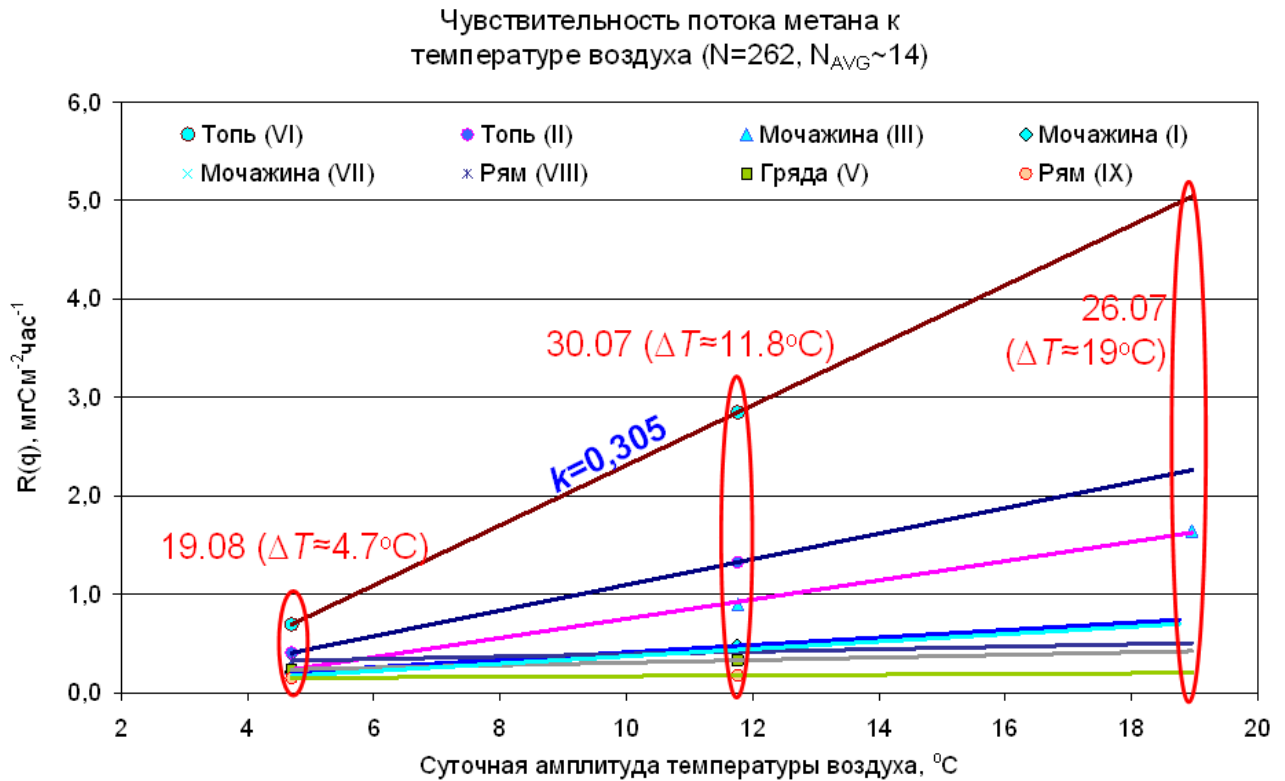


Рис. 37. Соотношение колебаний суточных температур воздуха и изменения потока метана

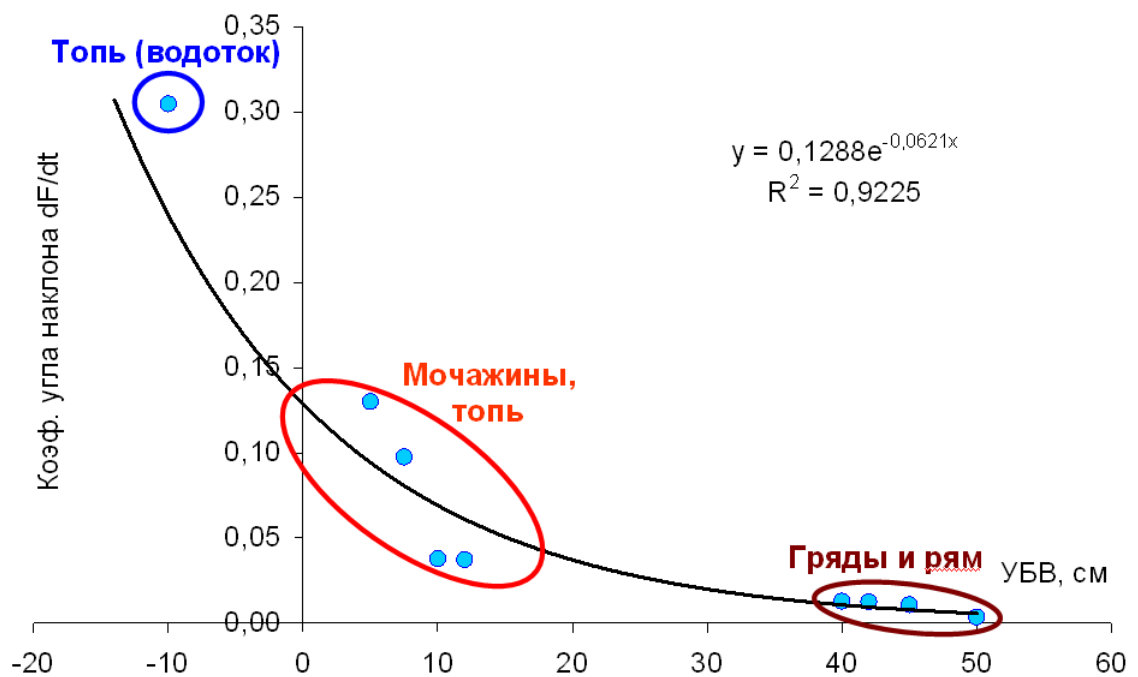


Рис. 38. Зависимость потоков метана от УБВ и чувствительность к изменению суточной температуры

Точно такая же процедура была проделана для остальных экспериментальных площадок для всех полученных суточных динамик потоков метана (**рис. 37**). На графике по оси «Y» отложены межквартильные расстояния для потоков метана на разных площадках в течение отдельных суток. По оси «X» отложены разницы максимальных и минимальных температур воздуха в течение этих же суток, их в используемой выборке получилось три. Самая маленькая величина суточного хода температуры пришлось на 19 августа и составила всего 4.7 °C, 30 и 26 июля она составляла 11.8 и 19 °C соответственно. Теперь определим угол наклона каждой линии тренда, например для площадки «Топь VI» коэффициент угла наклона (k) составляет, примерно 0.3 мгС·м⁻²час⁻¹/°C. По сути, коэффициент k имеет смысл чувствительности потока метана к суточной температуре воздуха.

Подобные коэффициенты были получены для всех девяти экспериментальных площадок и они составили ряд от 0.004 до 0.3 мгС·м⁻²час⁻¹/°C, закономерно увеличиваясь при переходе от дренированных (рямы, гряды) к обводненным (мочажины, топь) элементам болотного ландшафта. Это обстоятельство навело на мысль подключить к оценке суточной динамики потоков метана второй фактор – УБВ, учитывающий пространственные различия в обводненности исследуемых характерных элементов. Отложив по оси «Y» коэффициенты k для каждой из экспериментальных площадок, а по второй оси величины УБВ на этих площадках, получаем зависимость, которая достаточно хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией (**рис. 38**). Анализ полученного графика показывает, что площадки «гряды и рямы» тесно сгруппировались, так как и в тех, и других залегание болотных вод глубокое. Метаногенные бактерии, которые являются анаэробами, располагающиеся в глубине торфяной залежи на удалении от поверхности, испытывают наиболее слабое влияние суточных колебаний температуры воздуха ($k=0.004–0.013$ мгС·м⁻²час⁻¹/°C). Следующая группа – это мочажины и участки топи, где уровень болотных вод уже располагается ближе к поверхности, соответственно, быстрее происходит теплообмен со слоем, в котором находятся метаногенные бактерии,

откуда и большая чувствительность к суточным изменениям температуры ($k=0.04\text{--}0.13 \text{ мгС}\cdot\text{м}^{-2}\text{час}^{-1}/^{\circ}\text{С}$). Выделяются площадки мочажин I и VII, которые сходны по составу растительности и по гидротермическому режиму, поэтому и на графике они расположены рядом. Обособленно на графике расположилась площадка топи ($k=0.3 \text{ мгС}\cdot\text{м}^{-2}\text{час}^{-1}/^{\circ}\text{С}$), участок которой был полностью залит водой (это часть внутриболотного ручья). Здесь вертикальный перенос метана локальными конвективными потоками (пузырьковый транспорт) сочетается с его латеральным движением с током поверхностных болотных вод. Оба эти механизма весьма чувствительны к изменениям температуры воды и воздуха. В целом, можно заключить, что внутрисуточная изменчивость потоков метана из болота увеличивается с внутрисуточной изменчивостью температуры воздуха и уменьшается с увеличением глубины залегания болотных вод.

Для проверки наших предположений мы воспользовались данным из работы [Lingfei Yu et al., 2013] определив для нескольких суток межквартильные расстояния потоков метана и амплитуды температуры воздуха (**рис. 39**). После определения чувствительности потока метана к суточной температуре воздуха (коэффициент $k=0.1133$) мы можем либо добавить его на **рис. 38**, тем самым показав, совпадает ли он с нашими данными, либо поступить иначе. Воспользуемся уравнением $y = 0.1288e^{-0.0621x}$, описывающим зависимость потоков метана от УБВ и чувствительность к изменению суточной температуры (**рис. 38**). Логарифмируя уравнение $y = 0.1288e^{-0.0621x}$ получаем $x = \{\ln(0.1288/y)\}/0.0621$, подстановка в получившееся уравнение $y=k=0.1133$, получаем УБВ=2.1 см.

Вместе с тем если по исходным данным для **рис. 38** построить обратную зависимость (не k от УБВ, а наоборот УБВ от k) и ее аппроксимировать логарифмической функцией, получится уравнение: $y = -14.848\ln(x) - 28.69$, $R^2 = 0.92$, Подставив в него $k=0.1133$ получим УБВ=3.6 см. Если взять среднее между двумя оценками (2.1 и 3.6) получим: 2.9 ± 0.8 см. В работе [Lingfei Yu et al., 2013] указано, что средний УБВ составлял 2.7 см, что говорит о высокой степени близости.

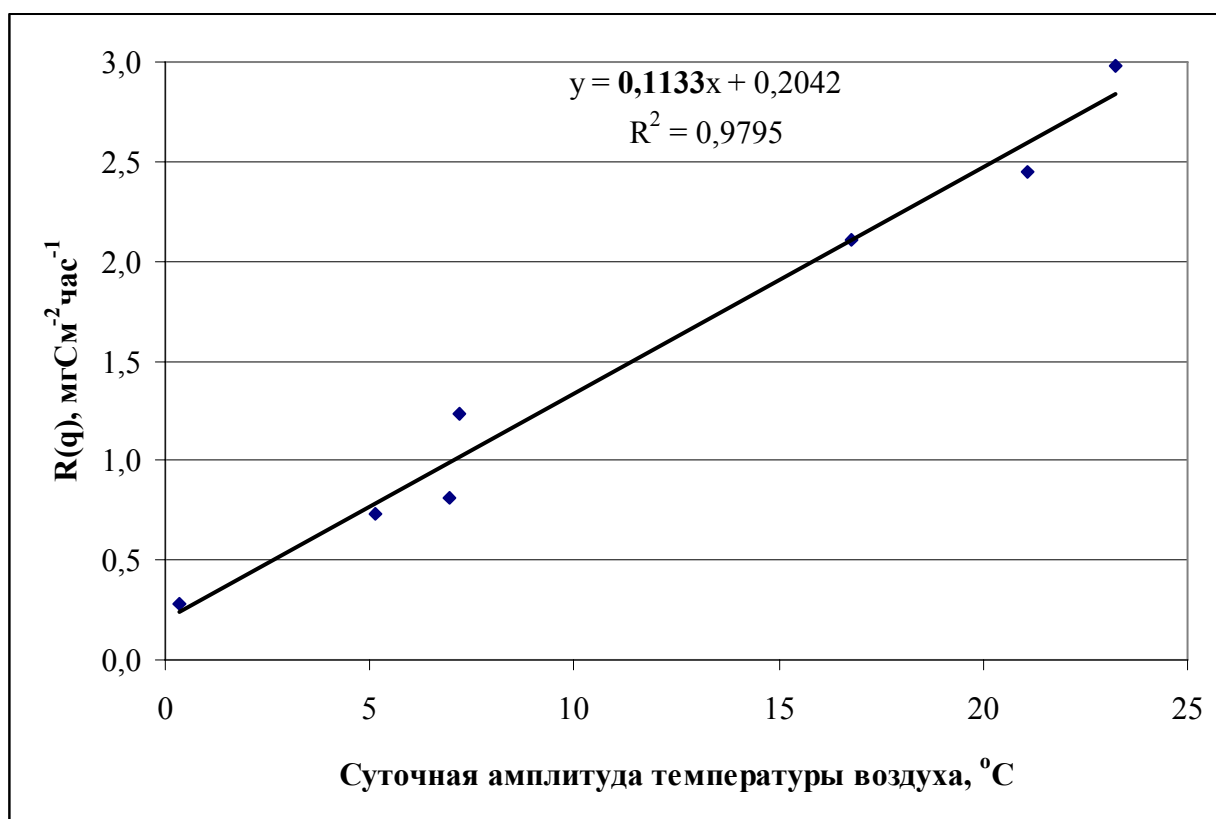


Рис. 39. Соотношение колебаний суточных температур воздуха и изменения потока метана по данным работы [Lingfei Yu et al., 2013]

3.2.1 Сезонная динамика потоков метана в годовом цикле

Обратимся к анализу закономерностей динамики газообмена в годовом цикле по данным камерно-статического мониторинга потоков метана (**рис. 40, рис. 41**). Всего за двухлетний период измерений было сделано 1276 определений потоков – 261 в рямах, 285 на грядах, 514 на мочажинах и 216 на топи. Отметим, что оценки в холодный период года данным методом давали, как правило, низкие, близкие к нулевым, а иногда и отрицательные (поглощение) значения и на фоне эмиссий в теплое время года были пренебрежимо малы. Проблема количественной оценки потоков в холодное время будет детально рассмотрена в следующем разделе. Здесь же мы обратим внимание на закономерности, присущие преимущественно теплему (бесснежному) периоду, когда и происходит основная газогенерация, причем ведущим контролирующим фактором эмиссии

метана для однородных по условиям увлажнения (залегания УБВ) местообитания будем считать температуру.

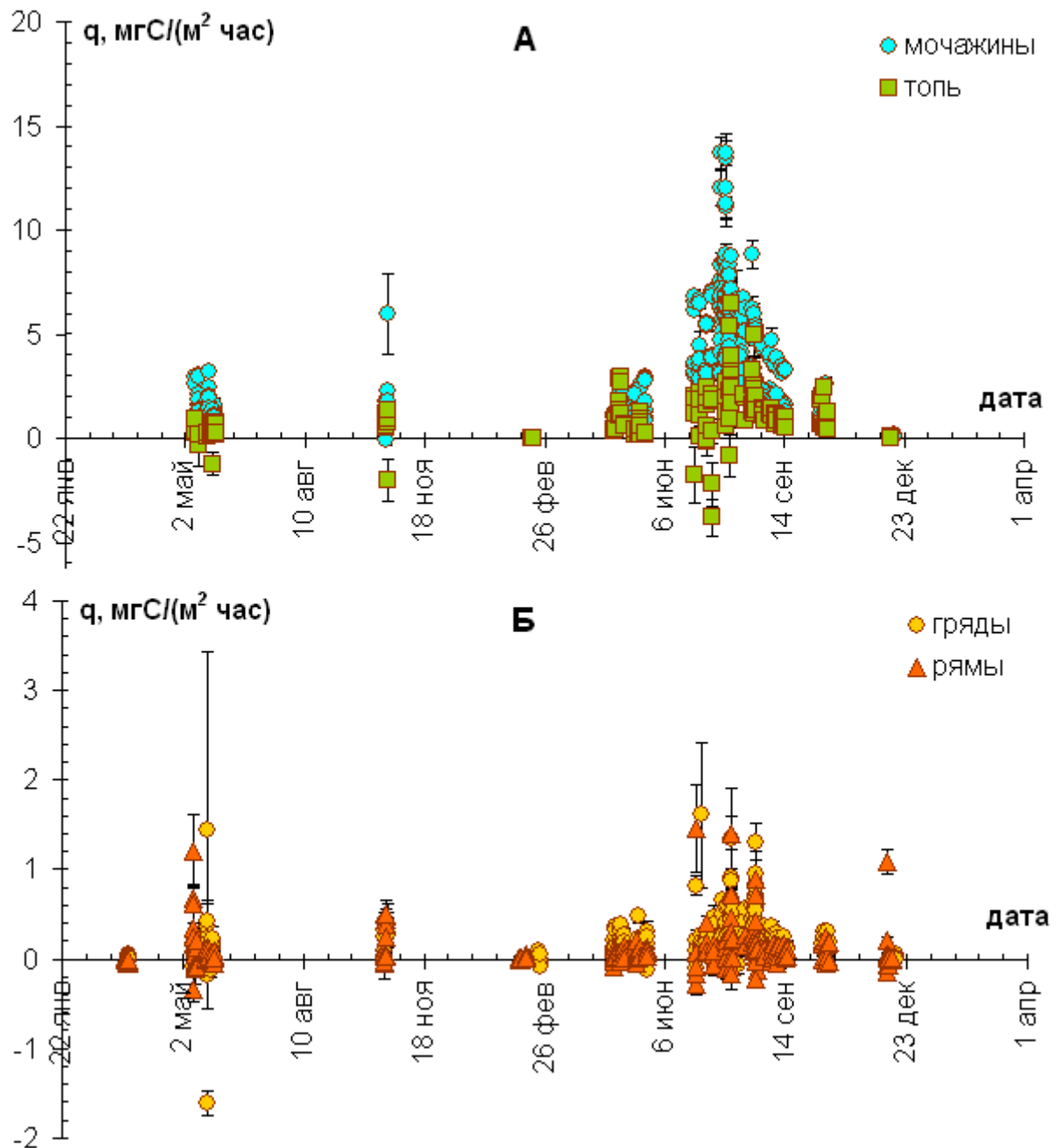


Рис. 40. Мониторинг потоков метана камерно-статическим методом на разных элементах болотного ландшафта: А – на обводненных элементах, Б – на дренированных элементах болотного ландшафта (2010-2011 гг)

Поскольку обычно среди метеопараметров чаще всего определяется температура воздуха, а не почвы, мы рассмотрим эмиссию метана в зависимости от этого

показателя, дифференцированно по различным элементам болотного ландшафта. Тем самым, наряду с закономерностями временной динамики в работе исследуются и различия по пространству, связанные с неоднородностью увлажнения различных участков болота.

Рис. 40 представляет совокупность данных за двухлетний период мониторинга. Различия в потоках между отдельными элементами болотного ландшафта могут быть весьма существенными (**рис. 40** – А и Б). Так обводненные элементы с высоким УБВ характеризуются в 5-10 раз более высокими значениями удельных потоков по сравнению с таковыми на дренированных участках с глубоким залеганием УБВ (гряды, рямы). Наиболее высокие разовые значения потоков метана до $13.7 \pm 0.7 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ на мочажине III и до $6.9 \pm 0.2 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ на мочажинах I и VII, наблюдались в конце июля, самые низкие – около нуля – в период с декабря по март. Для гряд наибольшие разовые летние величины потоков метана составляют $1.3 \pm 0.01 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ (были отмечены в конце августа), а для рямов – $1.5 \pm 0.5 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ (были отмечены в конце июля).

Минимальные значения потоков для топи, мочажин, гряд и рямов за двухлетний период составили -3.79, -0.08, -1.61 и -0.34 $\text{мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ соответственно, максимальные в том же ряду – 6.49, 13.73, 1.61 и 1.46 $\text{мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$. Среднегодовые за двухлетний период значения потоков были равными $0.91 \pm 1.1 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ в топи, $2.62 \pm 3.09 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ на мочажинах, $0.21 \pm 0.27 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ на грядах и $0.09 \pm 0.21 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ в рямах. Стандартные отклонения (варьирование) потоков во всех случаях превышали оценку среднего. Поскольку вероятнее всего потоки метана в болотных экосистемах не подчиняются нормальному распределению, наряду с традиционной оценкой средних величин мы рассчитали медианные значения. Они составили 0.71, 2.46, 0.15 и 0.04 $\text{мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ в рассматриваемом ряду топь-мочажины-гряды-рямы.

На **рис. 41** приведены результаты статистической и математической обработки данных по газовым потокам и температуре воздуха, полученные в ходе круглогодичного мониторинга на объекте «Мухрино» в 2011 г. Данные по потокам метана генерализованы до одного значения в сутки, получаемые при

этом стандартные отклонения нанесены на графики в виде вертикальных планок. Для дренированных элементов с глубоким УБВ (гряды, рямы) варьирование потоков при этом нередко было большим, несмотря на малые средние значения. В целом же элементы с высоким УБВ (мочажины) имели практически на порядок более высокие значения эмиссии метана по сравнению с участками глубокого УБВ. Внутри этих двух классов существуют как сходство, так и различия в эмиссии метана. Так мочажины I и VII по большей части не делимы с точки зрения величин потоков в течение всего года. Потоки на мочажине III практически в любой момент весенне-летне-осеннего периода превосходят в полтора-два раза потоки на мочажинах I и VII, в связи с различиями состава растительного покрова. Несмотря на то, что уровень болотных вод для гряд и рямов близок и составляет около 45 см в глубину от поверхности, термический режим гряд отличается за счет наличия вокруг мочажин, которые дают постоянный поток тепла, тогда как в аэрируемой части торфа рямов образуется слой, препятствующий проникновению потоков тепла в глубь. С этим обстоятельством, по-видимому, связаны систематические отличия в эмиссии в рассматриваемой группе в пользу гряд, и позже мы дадим им статистическое обоснование.

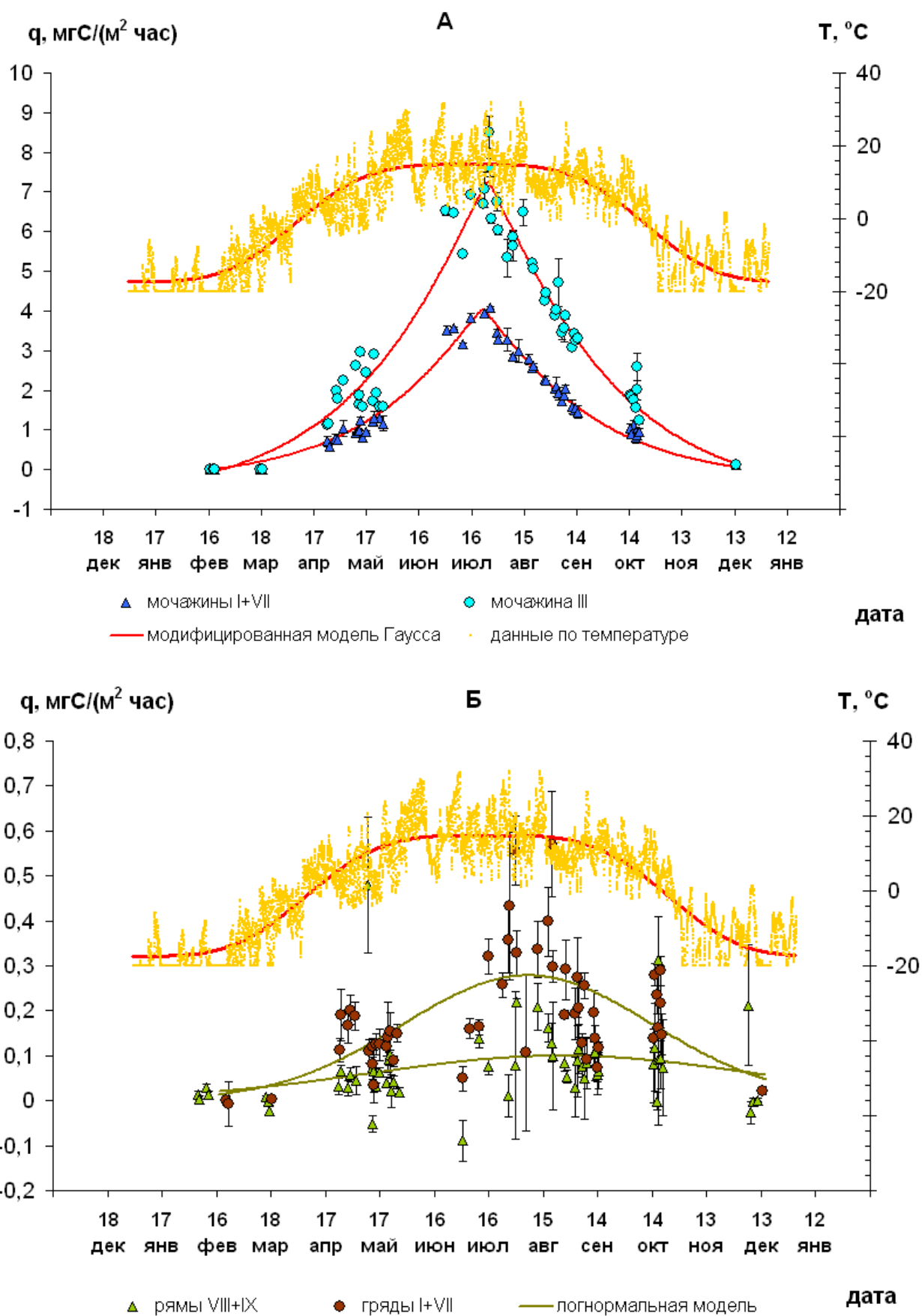


Рис. 41. Сезонная динамика температур воздуха и осредненных потоков метана в годовом цикле (мониторинг 2011 г.): А – на обводненных элементах, Б – на дренированных элементах болотного ландшафта.

Оранжевым цветом нанесена температура воздуха с шагом в 1 час. В течение 2011 г. температура воздуха менялась от $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ зимой до $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ летом (**рис. 24**), однако используемые на исследуемом участке автоматические датчики регистрировали температуру только до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому данные о температурах ниже этой отметки на графике отсутствуют.

В целом годовой ход эмиссии имеет традиционный куполообразный вид, причем для обводненных участков он достаточно симметричен относительно максимума в конце июля. Для более дренированных – скорость роста потоков метана от зимы к весне несколько медленнее, чем скорость уменьшения потоков от осени к зиме.

Для того, чтобы было удобнее сравнивать отдельные элементы болотного ландшафта по эмиссии метана, а также для оценки их вклада в течение всего года, мы проинтегрировали численно полученные в ходе мониторинга данные за весь период наблюдений (порядка 300 сут.). Результаты оценки интегральных потоков (Q) представлены на **рис. 42**. Как видно, максимальный вклад имеют обводненные элементы (мочажина III: $18520 \pm 525\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$, мочажины I+VII: $10120 \pm 607\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$).

Дренированные элементы с глубоким УБВ дают в 10-40 раз меньшую эмиссию: гряды I+VII $931 \pm 230\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$, рямы VIII+IX $478 \pm 343\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$. Здесь к средним значениям даны стандартные отклонения интегральной оценки. Если предположить, что на всех участках генерация метана метаногенными микроорганизмами одна и та же, а различия в итоговой эмиссии в атмосферу связаны с неодинаковой деятельностью метанотрофного фильтра, можно оценить активность работы последнего по разности между максимальным годовым потоком на мочажине III $Q_{\max} = 18520\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$, считая, что здесь активность метанотрофного фильтра близка к нулю, и потоками на других элементах, где действие метанотрофного фильтра тем интенсивнее, чем глубже УБВ. В результате имеем следующую оценку активности метанотрофного фильтра: на мочажинах I+VII $8381\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$ или 45.3% от gross-продуцирования метана и 82.7% от его эмиссии в атмосферу; на грядах I+VII $17589\text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$ или 95.0%

от gross-продуцирования метана 1888.9% от его эмиссии; на рямах VIII+IX 18042 $\text{мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$ или 97.4% от

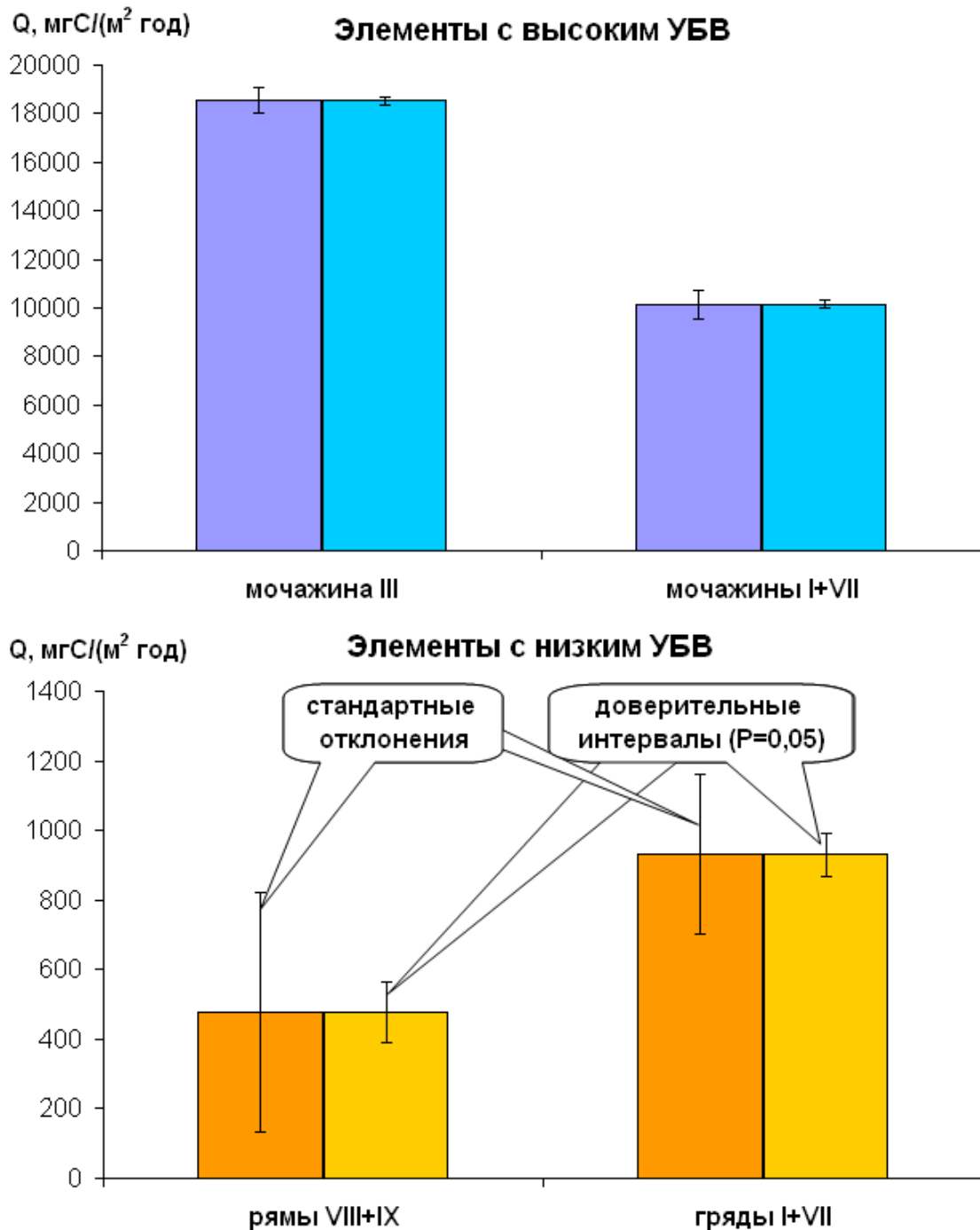


Рис. 42. Интегральные за год потоки метана на разных элементах болотного ландшафта

gross-продуцирования метана и 3771.6% от годового эмиссионного потока. Эти цифры рельефно выявляют роль метанотрофного фильтра в функционировании болотных экосистем и его определяющее значение в итоговой эмиссии метана в

атмосферу (поглощение от 45 до 97% источника метана). Сходные данные об окислении от 30 до 80% генерируемого в болотах и рисовниках метана по мере его продвижения в атмосферу через метанотрофный фильтр приводят [Yagi, 1997; Glagolev et al., 2000].

Продолжая сравнительный анализ закономерностей годовой эмиссии метана, укажем на фактически двукратное различие средних оценок между рядами ($478 \text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$) и грядами ($931 \text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$). Стоит отметить, что в литературе иногда гряды и ряды с точки зрения величин потоков объединяют в одну группу, отсюда важно оценить достоверность полученных выше различий. Как видно из **рис. 42**, они могут быть недостоверны из-за высоких величин стандартных отклонений, присущих потокам на рассматриваемых элементах болотного ландшафта. Вместе с тем доверительные интервалы при 0.05 уровне значимости в связи с большим числом повторностей (порядка 50) показывают на достоверность различий средних оценок (478 ± 89 и $931 \pm 62 \text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$).

Для обоснованного ответа на вопрос о достоверности различий используем процедуру сравнения средних при анализе группы выборок, согласно [Дмитриев, 2009]. Отношение дисперсий дает величину 2.2, большую чем соответствующая табличная оценка по критерию Фишера (1.9) для исследуемых выборок, следовательно речь идет о сравнении средних при неравенстве дисперсий. Ошибки средних для потоков в рядах и грядах в выборках 57 и 53 составляют 63 и $32 \text{ мгСм}^{-2}\text{год}^{-1}$ соответственно. Расчет t -критерия дает значение $t = 6.4$. Его можно считать распределенным с числом степеней свободы $\nu = 54$ (расчет ν , согласно формулам (8.5) и (8.6) по [Дмитриев, 2009]). При таком числе степеней свободы табличное значение t -критерия для уровня вероятности $P = 0.05$ составляет $t_{0.05} = 2$, что меньше чем полученная оценка $t = 6.4$, значит, нулевая гипотеза о равенстве средних должна быть отвергнута. Таким образом, на основании данных сравнительного круглогодичного мониторинга эмиссии метана в разных элементах болотного ландшафта и их статистической обработки можно с уверенностью заключить, что ряды и гряды достоверно различаются по потокам метана и их нельзя объединять в одну группу (характеризовать одинаковыми

значениями потоков), как это иногда практикуется при генерализации данных по эмиссии метана в болотных экосистемах.

В завершении раздела рассмотрим вопрос о влиянии температуры воздуха на газообмен с атмосферой в годовом цикле на примере исследуемых потоков метана. Положение о ведущей роли температурного фактора хорошо известно (см. ГЛАВУ 1) и качественно подтверждается данными по температуре и потокам метана (**рис. 41**). Однако на количественном уровне оценить такое влияние не просто, в первую очередь в связи с разными масштабными уровнями измерений температур и газовых потоков. В таких случаях рекомендуется сравнение с помощью эмпирических (аппроксимационных) моделей, достаточно адекватно описывающих экспериментальные (полевые) данные динамики исследуемых показателей. Как видно из **рис. 41**, и ход температур, и газовые потоки в динамике представляют собой зависимости с экстремумом (максимумом), приходящимся на летние месяцы. Анализ известных зависимостей подобного рода из стандартной библиотеки регрессионных моделей компьютерной среды SigmaPlot 9 позволил выбрать две наиболее адекватные – модифицированную модель Гаусса с четырьмя параметрами и трехпараметрическую логнормальную модель. Модель Гаусса подошла для аппроксимации данных по динамике температуры воздуха и по динамике газовых потоков в обводненных элементах болотного ландшафта. Логнормальная модель была использована для аппроксимации данных по годовой динамике потоков метана в элементах с глубоким залеганием УБВ. Вид моделей, параметры аппроксимации данных и статистики, полученные на базе стандартного приложения нелинейной регрессии Regression Wizard компьютерной среды SigmaPlot, помещены в **Таблица 1**. Подобранные эмпирические модели были адекватны и удачно воспроизводили реальные тренды динамики исследуемых показателей с величинами достоверности R^2 от 0.80 до 0.99, небольшими стандартными ошибками аппроксимации и статистически-значимыми параметрами на уровне $P < 0.001$,

Таблица 1. Параметры и статистики эмпирических моделей сезонной динамики температур воздуха и потоков метана в годовом цикле

ТЕМПЕРАТУРА (модифицированная модель Гаусса)							
R	R ²	Standard Error of Estimate					
	0,91	0,83	4,77				
		Coefficient	Std. Error	P			
a		32,3	0,2	<0,0001			
b		91,0	0,4	<0,0001			
c		3,6	0,1	<0,0001			
x0		40739,1	0,3	<0,0001			
y0		-17,5	0,2	<0,0001			

Модифицированная модель Гаусса								
ПОТОКИ МЕТАНА - МОЧАЖИНА III				ПОТОКИ МЕТАНА - МОЧАЖИНЫ I+VII				
R	R ²	Standard Error of Estimate		R	R ²	Standard Error of Estimate		
	0,99	0,98	0,98	0,56	1,00	0,99	0,99	0,20
		Coefficient	Std. Error	P		Coefficient	Std. Error	P
a		8,0	0,9	<0,0001	a	4,3	0,3	<0,0001
b		38,0	4,1	<0,0001	b	33,8	2,5	<0,0001
c		1,1	0,2	<0,0001	c	1,1	0,1	<0,0001
x0		40749,1	1,3	<0,0001	x0	40746,3	0,8	<0,0001
y0		-0,7	0,8	0,3	y0	-0,3	0,2	0,3

Логнормальная модель								
ПОТОКИ МЕТАНА - ГРЯДЫ I+VII				ПОТОКИ МЕТАНА - РЯМЫ VIII+IX				
R	R ²	Standard Error of Estimate		R	R ²	Standard Error of Estimate		
	0,90	0,81	0,80	0,10	0,69	0,47	0,44	0,08
		Coefficient	Std. Error	P		Coefficient	Std. Error	P
a		0,3	0,02	<0,0001	a	0,1	0,02	<0,0000
b		0,0017	0,0002	<0,0001	b	0,0026	0,0009	0,009
x0		40761,3	8,2	<0,0001	x0	40780,1	32,7	<0,0000

Эмпирические модели (среда SigmaPlot9)

Логнормальная модель

Модифицированная модель Гаусса

$$y = ae^{\left[-0.5 \left(\frac{\ln \frac{x}{x_0}}{b} \right)^2 \right]}$$

$$y = y_0 + ae^{\left[-0.5 \left(\frac{|x-x_0|}{b} \right)^2 \right]}$$

более значимом, чем традиционно используемый в почвоведении и экологии $P=0.05$. Это гарантировало достоверные результаты при сравнительной оценке влияния температурного фактора на газовые потоки выбранным методом и использовании эмпирических моделей с экстремумом.

Заметим, что положение экстремума в моделях соответствовало значениям абсциссы численно равным параметрам x_0 , которые в формате «дата» таблиц MS

Excel преобразовывались в числа определенного месяца. Эти значения составили (**таблица 1**) для температурного хода 40739.05 (15 июля), для потоков метана в мочажине III 40749.10 (25 июля), в мочажинах I+VII 40746.25 (22 июля), на грядах I+VII 40761.25 (6 августа) и в рядах VIII+IX 40780.11 (25 августа). Таким образом, в большинстве случаев (исключая ряды) пик эмиссии метана приходится на конец июля – начало августа. Отметим, что пик эмиссии запаздывает по отношению к пику температур воздуха и чем дренированнее элемент ландшафта и глубже УБВ, тем больше это запаздывание. Физическое объяснение этому факту становится очевидным при анализе распределения годовых температурных волн по профилю почвы (**рис. 27**). Из рисунка следует, что пик температур на глубинах метаногенеза (от 20 до 50 см) смещается относительно атмосферного именно в такой последовательности.

Для сравнительной количественной оценки влияния температурного фактора на эмиссию метана по вышеприведенным эмпирическим моделям были рассчитаны синхронные значения температур воздуха и газовых потоков с шагом в 1 сутки на интервале в 298 сут от 16 февраля (40590.00) до 11 декабря (40888.00). После чего по полученным массивам вычислялись коэффициенты корреляции с помощью стандартной процедуры в MS Excel (функция КОРРЕЛ). Результаты анализа приведены на **рис. 43–А**. Как видно, в большинстве случаев получены высокие коэффициенты корреляции (0.85-0.87), что указывает на тесную и весьма тесную связь потоков метана в годовом цикле с температурным фактором. Существенно меньшая корреляция данных отмечается для рядов ($R = 0.68$), то есть связь, согласно [Дмитриев, 2009], слабая.

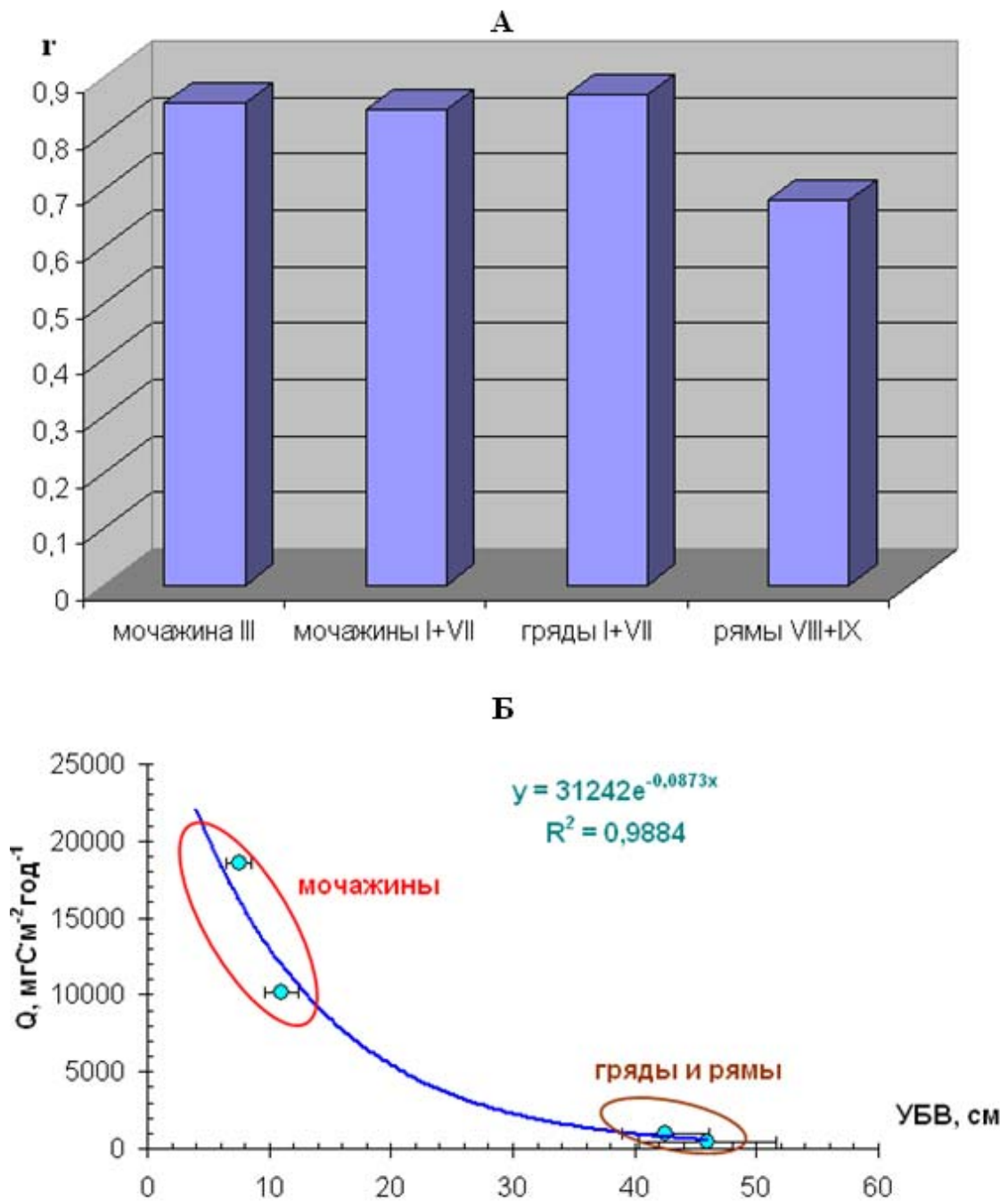


Рис. 43. Обобщенный анализ зависимостей потоков метана от гидротермических факторов. А – коэффициенты корреляции потоков метана с температурой воздуха в годовом цикле (по данным сравнения моделей), Б - зависимость годового потока метана от УБВ

В целом, можно заключить, что сезонная динамика потоков метана в годовом цикле во всех элементах болотного ландшафта, исключая рямы, тесно связана с динамикой температур воздуха, однако воздействие этого фактора проявляется с запаздыванием. Распространение температурных волн в торфяно-

болотной почве тем дольше, чем глубже УБВ. Зависимость интегральных годовых потоков метана от УБВ имеет экспоненциальный характер (**рис. 43–Б**), что с физических позиций, по-видимому, может быть связано с диффузионным механизмом аэрации (поступления атмосферного кислорода) почвенной толще и развития метанотрофного фильтра при понижении УБВ, а также выявленной ранее (**рис. 33**) экспоненциальной зависимостью влажности в зоне аэрации от глубины залегания УБВ.

3.2.2. Потоки метана в холодный период года

Особый интерес и малую изученность представляет эмиссия метана в холодное время года со снежным покровом, оценка которой осложнена по методическим причинам. В данном разделе приводятся результаты экспериментальных исследований потоков метана на границе с атмосферой в различных элементах болотного ландшафта в холодный период года, а также обсуждаются методологические проблемы оценки этого явления традиционным методом закрытых камер. На **рис. 44** приведены результаты экспериментального определения потоков болотного метана в холодный период года на полигоне «Мухрино» в 2010-2011 гг. Обращает на себя внимание сильное варьирование исследуемой величины и наличие не только положительных (эмиссия), но и отрицательных потоков (сток газа), доля которых составляет 22% измерений. Предварительно из всей выборки были исключены три значения, резко отличающиеся по масштабу потоков: -2.40 ± 0.03 ; -0.90 ± 0.01 ; -0.30 ± 0.2 мгСм⁻²·час⁻¹.

Полученные данные обработаны статистически. Распределение потоков характеризовалось сильно выраженной правосторонней асимметрией ($A = 1.11 \pm 0.11$) и эксцессом средней степени ($\mathcal{E} = 2.59 \pm 0.22$), согласно [Дмитриев, 2009]. Проверка гипотезы на нормальность распределения с использованием двух критериев (Колмогорова–Смирнова и χ^2) в обоих случаях дала отрицательный

результат. Поэтому при анализе данных наряду со стандартными среднеарифметическими характеристиками использовали

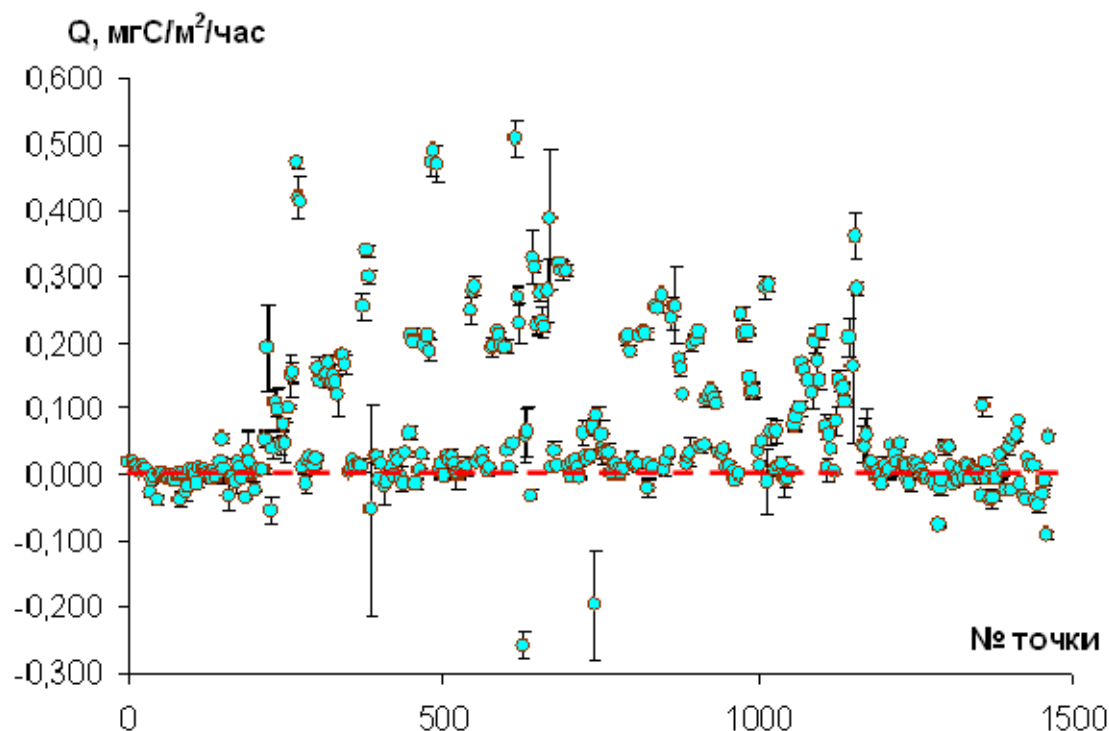


Рис. 44. Потоки болотного газа в холодное время года (станционар «Мухрино», 16.10–22.02; 15.03–27.05); здесь и далее вертикальные планки – стандартные отклонения.

медианные значения потоков. Средняя величина по выборке составила 0.06 ± 0.01 $\text{mgCm}^{-2}\text{час}^{-1}$ при медиане 0.02 $\text{mgCm}^{-2}\text{час}^{-1}$ с размахом выборки от -0.3 до $+0.5$ $\text{mgCm}^{-2}\text{час}^{-1}$. По сравнению с типичными значениями эмиссии метана в летний период, порядка нескольких $\text{mgCm}^{-2}\text{час}^{-1}$, полученная оценка оказывается пренебрежимо малой, и ее вклад в общегодовую эмиссию, даже с учетом доминирования холодного периода не превышает первых процентов. Можно предположить, что этот факт является проявлением специфики анаэробных процессов, поскольку для почвенного дыхания (эмиссии CO_2) и аэробной биодеструкции установлен очень высокий вклад зимнего периода порядка 30% [Смагин, 2005; Пулы и потоки, 2007]. Вместе с тем полученный результат может объяснить, почему при аккумуляции значительных запасов органического субстрата бореальные болота западносибирского региона имеют относительно

малую долю в глобальной эмиссии из ветландов, составляющую не более 2–5%, согласно оценкам [Глаголев, 2010; Glagolev et al., 2011].

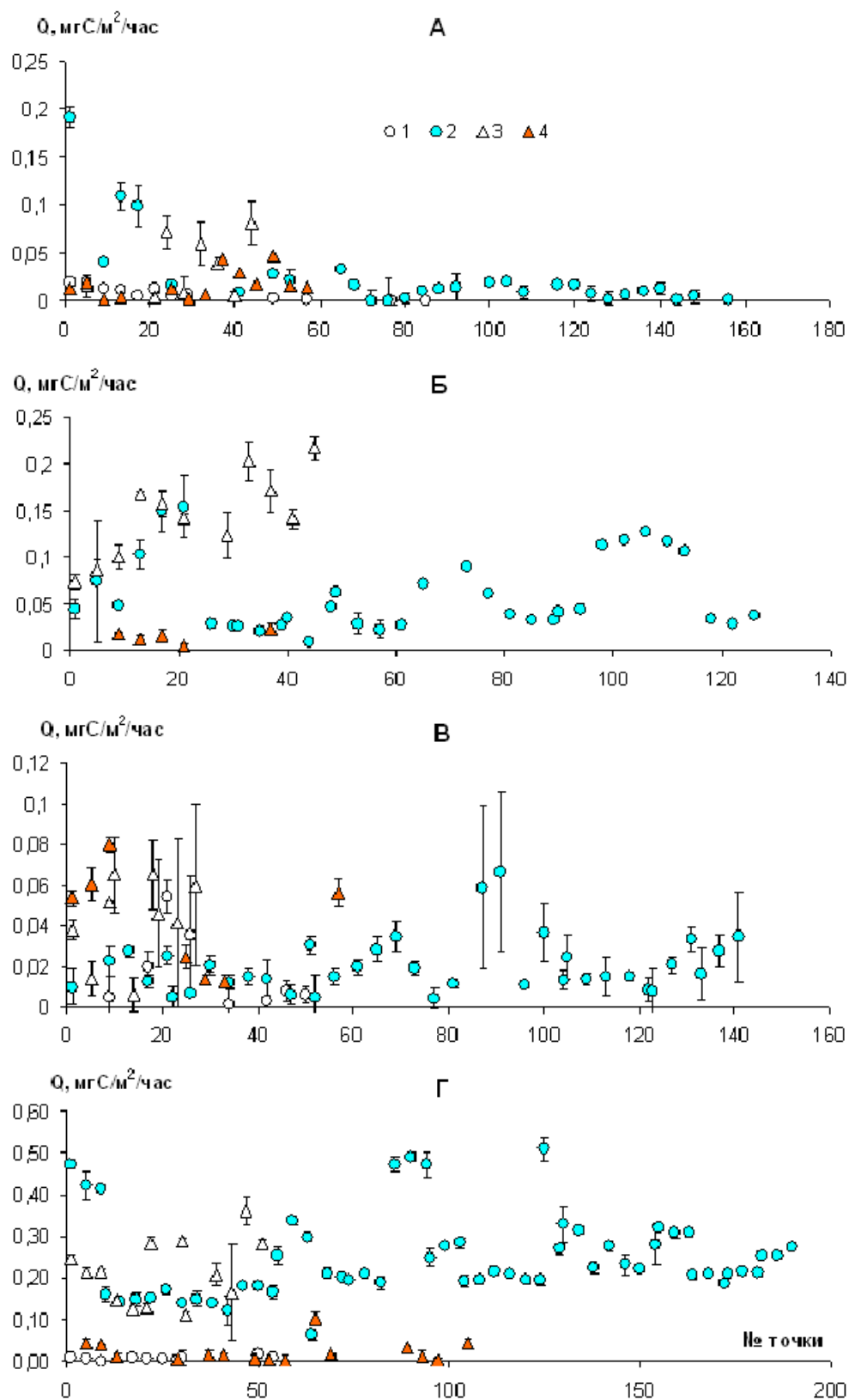


Рис. 45. Потоки метана в холодный сезон (без отрицательных значений): А–рямы, Б–топь, В–гряды, Г–мочажины; 1–март, 2–май, 3–октябрь, 4–февраль

Однако полученные результаты нельзя считать бесспорными, и как будет показано далее, имеются некоторые основания методологического характера, позволяющие увеличить оценку практически на порядок, то есть довести ее до пропорции, характерной для зимнего дыхания почв.

Сильное варьирование данных на фоне достаточно больших величин асимметрии и эксцесса распределения потоков может быть следствием как высокой пространственно неоднородности, присущей болотным ландшафтам, так и комбинации разных механизмов массопереноса газа. Вместе с тем очевидный для теплого периода факт наличия преимущественных конвективных потоков метана (растительный, пузырьковый транспорт) становится на первый взгляд проблемным в условиях промерзания торфяника и снежного покрова на его поверхности. В толще снега должна происходить обычная диффузия газа, и тогда все различия в потоках сводятся к неоднородностям их выделения на поверхности самого торфяника с формированием локальных градиентов концентраций. Но как тогда объяснить отрицательные потоки из камер, где первоначально формируется повышенная концентрация, а потом наблюдается ее уменьшение? Обычная гипотеза «выдавливания» газа из торфа при установке камеры для снега и замерзшей поверхности болота не подходит.

По всей видимости, в холодный период года в исследуемом ландшафте развиваются конвективные потоки по причине неустойчивой температурной стратификации торфяной залежи (**рис. 27**), когда нижние слои более теплые, чем верхние, при которой метан как более легкий (молекулярная масса 16 г/моль) и теплый по сравнению с воздухом приземной атмосферы компонент начинает перемещаться из-за разности плотностей под действием естественной конвекции [Смагин, 2005]. Выявленный ранее (раздел 3.1) факт отсутствия промерзания торфяной залежи в большинстве элементов болотного ландшафта или неглубокого (до 10 см) промерзания по причине теплоизоляции мощным снеговым покровом объясняет возможность

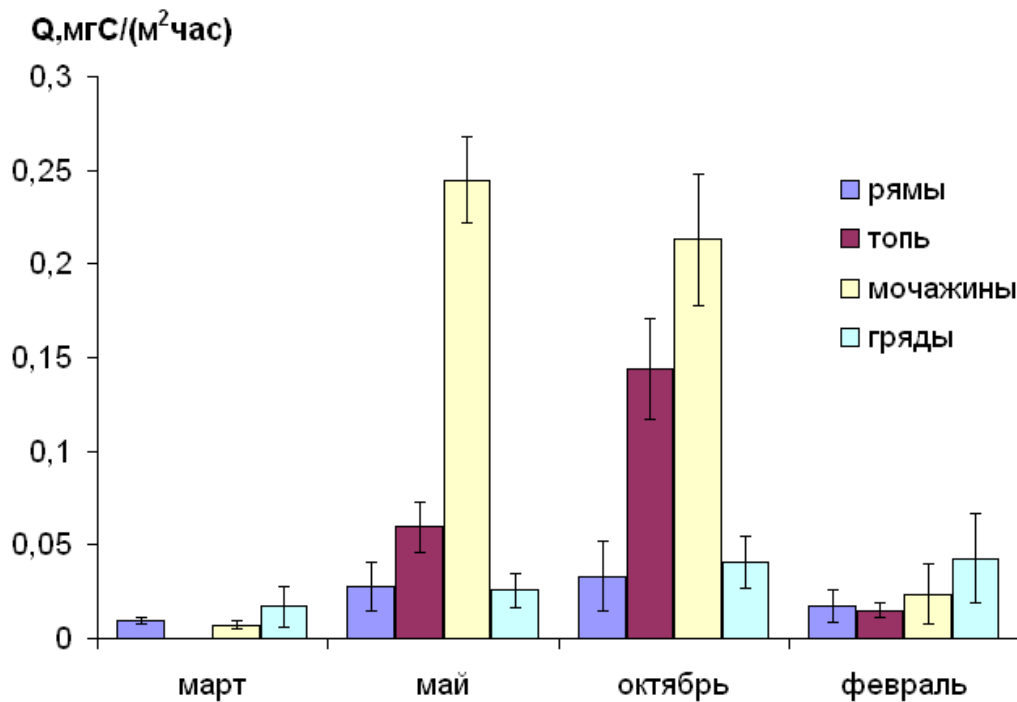


Рис. 46. Сезонная динамика эмиссии метана в холодное время года по элементам болотного ландшафта: 1 – гряды, 2 – рямы, 3 – топь, 4 – мочажины; вертикальные планки – доверительный интервал при $P=0.05$

конвективного переноса в торфяной толще, в отличие от чистого льда водоемов, который служит надежным изолятором газообмена с атмосферой.

Эмиссия в отдельные месяцы холодного сезона сильно различалась как между собой, так и по элементам болотного ландшафта (**Рис. 45**, **Рис. 46**). В марте и феврале потоки не превышали $0.05 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$ и были максимальными для гряд. Оба месяца имели отрицательную среднюю температуру воздуха, но в феврале она была существенно ниже и достигала $-19 - -20^\circ\text{C}$, тогда как в марте не менее $-10 - -13^\circ\text{C}$. При этом эмиссия метана, напротив, была больше в феврале по сравнению с мартом, что ставит здесь под сомнение известную для теплого периода положительную корреляцию эмиссии с температурой воздуха. По всей видимости, в холодный период, после точки инверсии температур (октябрь) и установления мощного снегового покрова (ноябрь-декабрь) основное значение в генерации и эмиссии метана будет принадлежать температуре почвы, а не атмосферного воздуха, а она, с учетом запаздывания годовой температурной волны, становится минимальной именно концу зимы, началу весны (**рис. 27**).

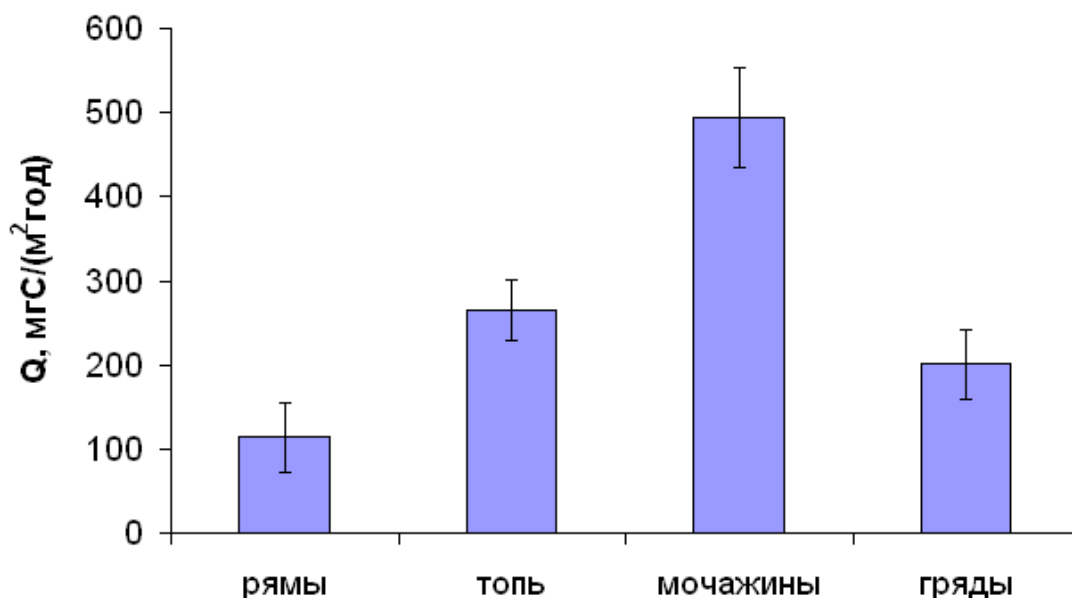


Рис. 47. Интегральная эмиссия метана в холодное время (214 сут)

В октябре и мае среднемесячные температуры воздуха были больше нуля, не превышая 3 °С (октябрь) и 8 °С (май) при сходе снега в первую декаду мая. В результате эмиссионные потоки возрастали до 0.15–0.25 мгСм⁻²час⁻¹, но при этом максимальные значения в отличие от февраля и марта были характерны уже для переувлажненных элементов (мочажин, топи), где, вероятно, происходил более интенсивный метаногенез, а возможно, и конвективный массоперенос накопленного в глубине газа под давлением поверхностных паводковых вод и дождевых осадков.

Анализ пространственного варьирования кумулятивных эмиссионных потоков по элементам болотного ландшафта за весь исследуемый холодный период в 214 сут указывает на рост величин в ряду рямы–гряды–топь–мочажины. Интегральные значения эмиссии в рассматриваемом ряду составили 113±42, 200±41, 265±36 и 495±59 мгС/м² за сезон соответственно. Данные получены после сплайн-аппроксимации трендов сезонной динамики положительных потоков метана и численного интегрирования полученных кривых на исследуемом временном отрезке с шагом 1 сут (**рис. 47**). Сравнивая их с полученной ранее интегральной оценкой за теплый период (**рис. 42, рис. 43**), легко убедиться, что

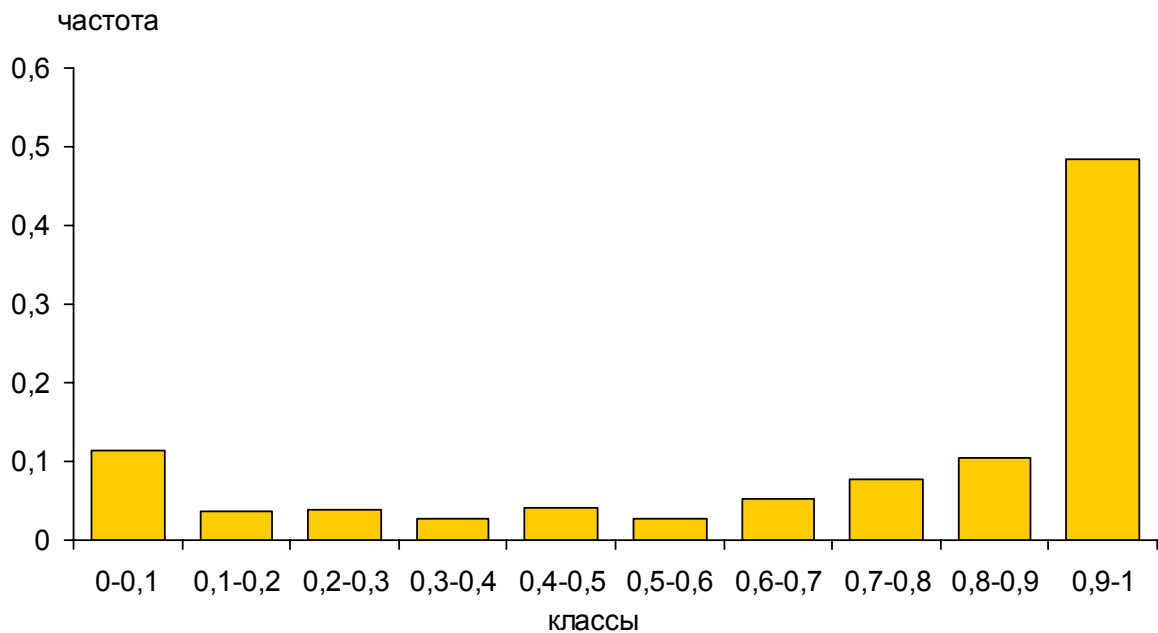


Рис. 48. Частотное распределение R^2 для аппроксимации трендов динамики содержания метана в камерах-изоляторах линейной моделью

они не превышают 3-5 % от соответствующих потоков в теплое время для увлажненных (мочажины) и 20 % для дренированных (гряды, рямы) элементов. Однако повторяем, вывод о малом вкладе холодного сезона в эмиссию метана из болот (элементы с высоким УБВ) может оказаться и не совсем корректным.

В этой связи обратимся к некоторым методологическим проблемам оценки эмиссии метана камерным методом. На **рис. 48** представлены данные о частотном распределении величин достоверности аппроксимации R^2 трендов динамики содержания газа в камере уравнением прямой (линейной зависимостью). Напомним, что априори для расчетов эмиссии по динамике накопления газа в камере-изоляторе предполагается именно линейность таких трендов, что позволяет оценить поток по уравнению (4) или (8). Но из **Рис. 48** видно, что лишь в 50 % случаев величина R^2 была больше 0,9, то есть тренды действительно можно было считать линейными.

Значительная часть данных (около 30 %) вообще не соответствовала прямым ($R^2 \leq 0,5$) и среди них встречались функции с экстремумом (**рис. 52–А**). Их наличие подтверждает гипотезу о конвективных (быстрых)

преимущественных потоках, формирующих всплеск концентрации газа в камере, который впоследствии может релаксировать к исходному уровню, вероятно, диффузионным путем. В этом случае оценка потока должна производиться именно по всплеску концентраций, а не по усредняющему линейному тренду. Такая оценка дает на примере трендов (**рис. 49–А**) положительные потоки для точек 1, 2, 3, равные 0.01, 0.01 и 0.15 мгСм⁻²час⁻¹, тогда как исходный расчет по линейной модели соответственно –0.02, 0.003 и –0.002 мгСм⁻²час⁻¹. Как видно, расхождения очень существенны вплоть до смены знака потока.

Возникает резонный вопрос о продолжительности и частоте встречаемости подобных импульсивных потоков, чтобы оценить их общий вклад в эмиссию за длительный промежуток времени (сезон). Ответить на него в рамках данного исследования не представляется возможным, хотя косвенно, о частоте, по-видимому, можно судить по доле трендов с $R^2 \leq 0.5$, то есть вероятности порядка 30 %. Заметим, что к подобной величине в летнее время приходят исследователи так называемого пузырькового транспорта метана в ветландах [Yagi, 1997; Глаголев, 2010]. Три исключенные из выборки высокие величины отрицательных потоков, также при пересчете указанным выше способом меняли знак и давали значения, достигающие нескольких десятков и даже сотен мгСм⁻²час⁻¹. Но подобные явления, очевидно, очень редки (частота не более 1 %). Хотя, как показано ранее [Смагин, 2005], именно периодические мощные локальные конвективные потоки могут осуществлять основной вынос метана в атмосферу из болот путем периодической разгрузки запасов накапливаемого в торфяной толще газа.

Для монотонных нелинейных трендов (**рис. 49–Б**) можно предложить альтернативные уравнению (4) из ГЛАВЫ 1 модели расчета потоков. Один из возможных вариантов впервые описан в работе [Орлов и др., 1987] при физическом обосновании камерного метода исследования газовых потоков. Однако эта работа содержала ряд опечаток и спорных моментов, поэтому здесь мы попытались дать обобщенный вывод уравнения динамики концентраций газа в камере-изоляторе применительно к проблеме измерения метана.

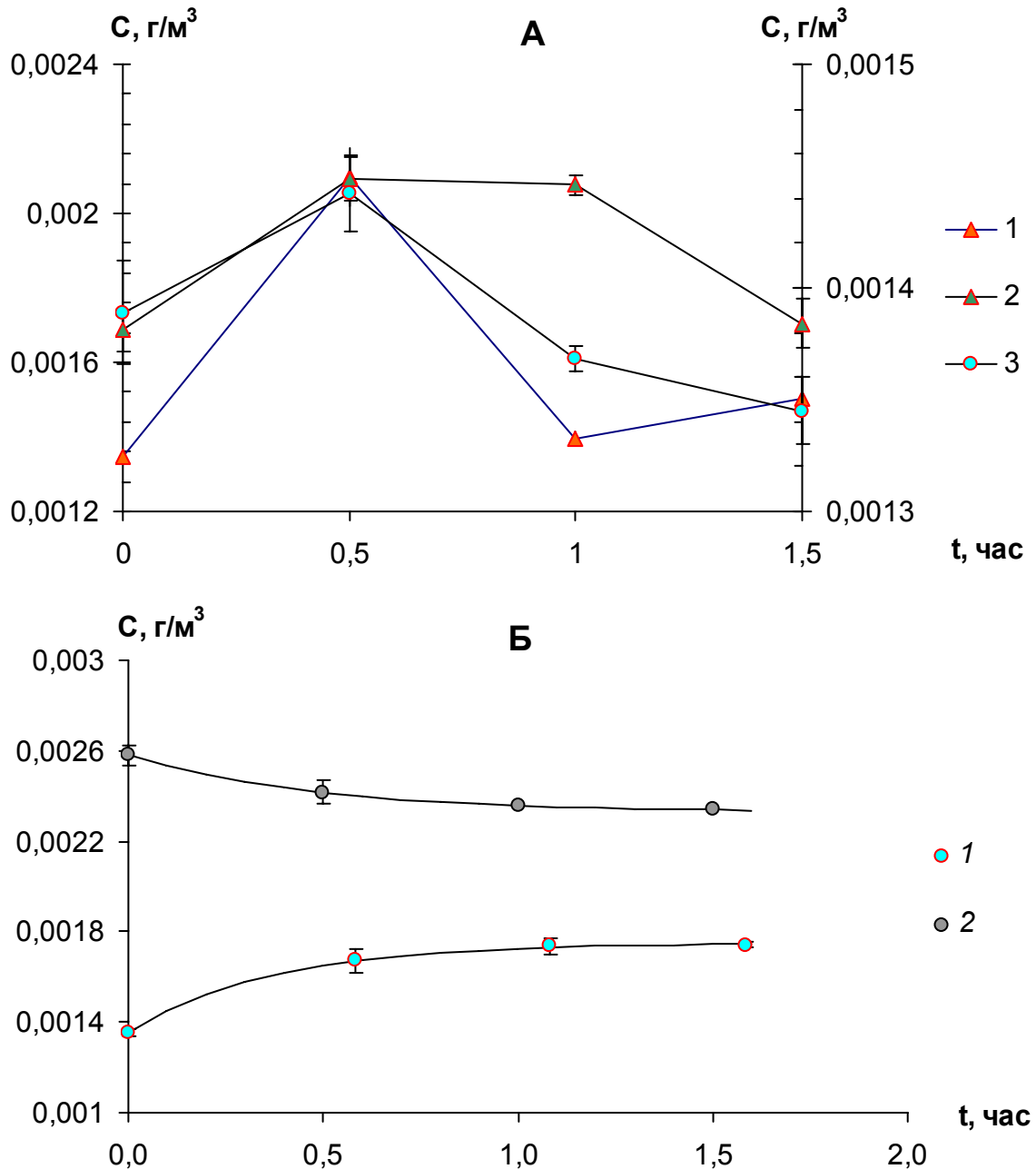


Рис. 49. Примеры трендов динамики содержания метана в камерах-изоляторах: А – нелинейные функции с экстремумом (1 – гряда, май, 2 – гряда, март, 3 – рям, март (ось ординат справа)), Б – нелинейные монотонные функции, рям, март (1 – накопление метана, 2 – убыль метана)

Для врезанной в почву (снег) на глубину Δz камеры объемом $V=SH$, где $S = L^2$ – площадь основания с ребром L ; H – высота над поверхностью, будет справедливо следующее выражение баланса массы (m) газа:

$$\frac{dm}{dt} = QS_1 - qS_2 \pm UV, \quad (28)$$

где Q , q – входящий и выходящий в камеру потоки газа, г/(м² ч); S_1 , S_2 – соответствующие площади сечения для этих потоков, м²; U – функция источник-сток для газа внутри камеры, г/(м³ ч). Пусть $C = m/V$ – концентрация газа в камере (г/м³), зависящая от времени t , ч. В окружающей атмосфере будем считать концентрацию постоянной и равной C_0 . Полагая, что газ выделяется в камеру из почвы (снега) через все сечение камеры ($S_1 = S$) с потоком Q , диффундирует в обратную сторону с постоянным коэффициентом диффузии (D , (м²/ч)), проходя путь Δz через почву (снег) в атмосферу с боковыми потоками интенсивностью $q = D(C - C_0)/\Delta z$, а также способен поглощаться внутри камеры с кинетикой первого порядка ($U = -kC$), где k – кинетическая константа, 1/ч; получаем из уравнения (28):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q}{H} - \frac{DCS_2}{\Delta zHL^2} + \frac{DC_0S_2}{\Delta zHL^2} - kC, \quad (29)$$

В работе [Орлов и др., 1987] предполагается, что $S_2 = S$, хотя это не очевидно. Ведь если газ выходит из камеры в атмосферу вдоль врезки по боковым стенкам, вряд ли для него доступна вся площадь сечения камеры. По основной части этой площади идет восходящий поток из почвы, а значит противоположный поток, исходя из существующего градиента, просто невозможен, иначе нарушается закон Фика. Теоретически оценить величину S_2 весьма непросто. Поэтому рассмотрим два крайних случая. Первый: сохраним $S_2 = S$ как в работе [Орлов и др., 1987], а во втором примем, что S_2 равна «тени» от глубины врезки камеры и пути диффузионного переноса Δz , то есть $S_2 = 4L\Delta z$. Тогда после соответствующей группировки компонентов уравнения (29): $A = Q/H + DC_0/(\Delta zH)$ или $A = Q/H + DC_0/(4LH)$ и $b = D/(\Delta zH) + k$ или $b = 4D/(LH) + k$, имеем:

$$\frac{dC}{dt} = A - bC, \quad (30)$$

Решением уравнения (29) при условии равенства концентрации в камере в начальный момент времени $t = 0$ величине C_0 служит экспоненциальная функция вида:

$$C(t) = \frac{A}{b} + \left(C_0 - \frac{A}{b} \right) \exp(-bt). \quad (31)$$

Делая замену $y_0 = A/b$, $a = (C_0 - A/b)$ и аппроксимируя тренды нелинейной монотонной динамики концентраций в камере-изоляторе уравнением:

$$C(t) = y_0 + a \cdot \exp(-bt) \quad (32)$$

из стандартного перечня функций приложения нелинейной регрессии «Regression Wizard» программы SigmaPlot 9, получаем следующие выражения для расчета физических параметров модели (29), включая исследуемые потоки Q :

$$C_0 = y_0 + a, \quad (33)$$

$$k = b - \frac{D}{\Delta z H} \text{ или } k = b - \frac{4D}{LH}, \quad (34)$$

$$Q = (C_0 k - ab)H = ((y_0 + a)k - ab)H. \quad (35)$$

При отсутствии дополнительного к диффузионному массопереносу в атмосферу стока газа в камере ($k = 0$), выражение (10) упрощается и поток, независимо от предположений о размерах площади его сечения, можно определить непосредственно по данным нелинейной регрессии как произведение параметров экспоненты a и b на высоту камеры H :

$$Q = -a \cdot b \cdot H. \quad (36)$$

Коэффициент эффективной диффузии при этом находится из формул:

$$D = \Delta z b H \text{ или } D = \frac{bHL}{4}. \quad (37)$$

Если известна кинетическая константа процесса стока газа в камере (k), отличная от нуля, уравнение (37) приобретает вид:

$$D = \Delta z (b - k) H \text{ или } D = \frac{(b - k)HL}{4}. \quad (38)$$

На **рис. 49–Б** приведены тренды аппроксимации экспериментальных данных уравнением (32). Коэффициенты детерминации R^2 составили при этом величины 0.999 при стандартных ошибках аппроксимации порядка 10^{-6} г/м³. Заметим, что для исходной линейной аппроксимации величины R^2 не превысили 0.77-0.85 при ошибках на два порядка больше. Полученные параметры уравнения (7) были статистически достоверны и составили для образцов 1 и 2 (**Рис. 49–Б**)

значения $y_0 = 1.750 \cdot 10^{-3} \pm 6.46 \cdot 10^{-6}$ и $2.327 \cdot 10^{-3} \pm 2.52 \cdot 10^{-6}$ г/м³, $a = -3.969 \cdot 10^{-4} \pm 8.83 \cdot 10^{-6}$ и $2.529 \cdot 10^{-4} \pm 2.95 \cdot 10^{-6}$, $b = 2.807 \pm 0.21$ и 2.122 ± 0.68 соответственно.

Первоначально расчет потоков производился по упрощенному уравнению (36) в соответствии с представлениями [Орлов и др., 1987] о единственно возможном механизме стока части метана из камеры посредством диффузии в атмосферу. При этом были получены следующие оценки. Для образца 1 (тренд накопления метана) поток $Q = 0.11$ мгСм⁻²час⁻¹ (в 5-6 раз больше, чем по линейной модели). Коэффициенты диффузии $D = 0.042$ (м²/ч) ($S_2 = S$) или $D = 0.028$ м²/ч ($S_2 = 4L\Delta z$). Эти величины были меньше диффузивности в атмосфере $D = 0.068$ м²/ч, что косвенно подтверждало адекватность оценки обеими способами по предложенным формулам (37).

Для образца 2 (тренд убыли метана) расчетный поток $Q = -0.054$ мгС м⁻²час⁻¹ оказался отрицательным при соответствующих коэффициентах диффузии $D = 0.032$ и 0.021 м²/ч. То есть заложенный в модель (29) в соответствии с представлениями [Орлов и др., 1987] механизм диффузионного оттока газа из камеры в атмосферу не мог обеспечить реальную убыль концентрации (сток) метана, наблюдаемую в эксперименте. Это означает, что наряду с диффузионным оттоком для метана действует еще какой-то механизм, ответственный за сток метана в атмосфере камеры-изолятора.

Предполагая, что его кинетика подчиняется реакции первого порядка, как заложено в полном варианте модели (29), получаем, при условии нулевого потока из почвы ($Q = 0$) оценку соответствующей кинетической константы $k = 0.245$ 1/ч. Зная k и допуская, что этот процесс стока справедлив также и для образца 1 (тренд накопления), можно, оценив по уравнениям (38) соответствующие коэффициенты диффузии, рассчитать скорректированный поток Q с учетом дополнительного к диффузии в атмосферу механизма потенциального поглощения метана в камере. Этот поток составил $Q = 0.15$ мгСм⁻²час⁻¹, что в 1.3 раза больше первоначально полученной оценки (0.11 мгСм⁻²час⁻¹) и в 7 раз выше

традиционной оценки по линейной модели (4). Расчетные коэффициенты диффузии при этом были равны 0.038 и 0.026 м²/ч соответственно.

Возникает резонный вопрос о природе дополнительного стока метана из камеры, установленной на снежный покров большой (40-60 см и более) мощности. Биологический фактор, по-видимому, следует исключить из-за отрицательных температур и малой вероятности заселения поверхности снега метанотрофными организмами. Спорадические данные об активности микроорганизмов при температурах ниже $-10...-15^{\circ}\text{C}$ относятся к почвам, причем есть основания считать их спекулятивными [Смагин и др., 2004]. Кроме того, если в снежном покрове возможны подобные процессы, это ставит под сомнение всю палеореконструкцию состояния атмосферы и климата по газовому составу ледниковых кернов. Предположение о сорбции метана поверхностью снега также кажется маловероятным, поскольку по мере продвижения газа из почвенного источника соответствующее межфазное равновесие должно быть уже реализовано. Однако если речь идет о быстром конвективном массопереносе, формирующем в камере повышенную по сравнению с атмосферной концентрацию, здесь может происходить последующая дополнительная адсорбция газа, а кинетика этого процесса как раз соответствует первому порядку [Смагин, 2005].

Вместе с тем, по-видимому, нельзя исключать и химические реакции, способствующие стоку метана в атмосфере камеры-изолятора, хотя автор, не являясь специалистом в данном вопросе, может и ошибаться в последующем изложении. Так можно предположить, что метан вступает во взаимодействие с органическим материалом камеры-изолятора. Но более вероятен другой механизм, а именно – фотохимическое окисление метана. Известно, что основной глобальный сток атмосферного метана – это фотолиз в атмосфере, который составляет величину порядка 490 Тг/год при размахе оценок от 375 до 835 Тг/год [Бажин, 2000; Глаголев, 2010; Смагин, 2005]. Разделив эту величину на площадь поверхности земного шара ($5.1 \cdot 10^{14} \text{ м}^2$), можно получить ориентировочную оценку соответствующего потока, которая дает в пересчете на календарную

продолжительность года $0.11 \text{ мг}/(\text{м}^2\text{ч})$, а на световое время (грубо – половина суток) вдвое большую величину. Это довольно малые потоки, поэтому выявить их на фоне высоких значений эмиссии в теплое время года сложно. По данным [Глаголев, 2010], медиана значений разности эмиссионных потоков метана в темной и прозрачной камерах составила $0.11 \text{ мгС}/(\text{м}^2\text{ч})$ для 38 пар измерений, то есть пренебрежимо малую величину на фоне наблюдаемого характерного значения эмиссии в $6.1 \text{ мгС}/(\text{м}^2\text{ч})$. Но по сравнению с полученной выше оценкой фотолиза в атмосфере это весьма близкие величины (разницей в единицах измерения можно пренебречь, поскольку молярная масса метана близка к таковой для углерода). Интересно, что в работе Наумова [2004], который обратил внимание на различия оценок эмиссии метана в темноте и на свету, исследуемые характерные потоки были низкими, и на их фоне, по-видимому, мог проявляться механизм фотолиза, хотя автор выдвинул для объяснения гипотезу поглощения метана фотохемотрофными организмами.

В общих чертах фотолиз можно характеризовать кинетикой первого порядка с соответствующей константой k [Jacob, 1999]. Для метана фотолиз представлен цепью многочисленных реакций с начальной стадией в виде взаимодействия с ОН-радикалами. Поэтому в общем случае константа фотолиза связана близкой к линейной зависимостью с концентрацией ОН-радикалов и в характерном для тропосферы диапазоне (заметим, ничтожно малых концентраций) $0.5 \times 10^6 < \text{ОН}^\bullet < 6 \times 10^6 \text{ молекул}/\text{см}^3$ меняется от 1×10^{-5} до $2.5 \times 10^{-5} \text{ 1/с}$ [Jackson et al., 2009]. Очевидно, что даже верхняя граница этого диапазона, представленная значением $k = 0.09 \text{ 1/ч}$, почти втрое меньше полученной экспериментальной оценки для тренда стока метана на **рис. 49–Б**. Расчет по известной величине глобального фотолиза (490 Тг/год) при массе атмосферного метана в $4600\text{--}5000 \text{ Тг}$, согласно [Бажин, 2000], приводит к еще меньшей величине $k = 2.4 \times 10^{-5} \text{ 1/ч}$. К тому же в приземный слой почти не должен поступать коротковолновый ультрафиолет ($< 310 \text{ нм}$), вызывающий распад озона на O_2 и активный атомарный кислород, под действием которого из молекул воды образуются ОН-радикалы. Однако в этом слое, по-видимому, могут происходить

более быстрые процессы фотодиссоциации двуокиси азота под действием более длинноволнового излучения (<420 нм), усиленного отражением от снега, с формированием атомарного кислорода, а далее – ОН-радикалов. Для фотохимических реакций азотного цикла характерное время составляет даже не часы, а минуты, то есть это весьма быстрые процессы, приуроченные, по-видимому, к поверхностному слою вблизи потенциальных источников окиси и двуокиси азота [Маркова и др., 2009]. Производство же немного более высоких, чем 6×10^6 молекул/см³ концентраций ОН-радикалов вполне может увеличить, согласно [Jackson et al., 2009] константу фотолиза, доведя ее значения до полученной нами экспериментальной оценки в 0.245 1/ч.

В целом, пока не представляется возможным принять или отвергнуть гипотезу о фотохимическом стоке метана в поверхностном слое атмосферы как механизме дополнительного к диффузии уменьшения концентрации этого газа в камере-изоляторе. Отметим лишь одно обстоятельство, хорошо известное в физике и химии атмосферы, которое не учитывается при исследовании малых потоков газов на границе с атмосферой. Это наличие так называемого «сухого выпадения» газообразных примесей из атмосферы на поверхность почвы или воды (снега) как сложного процесса иммобилизации газообразных веществ в тонком, не подверженном турбулентной диффузии, активном поверхностном слое под действием гравитации, адсорбции, химических реакций и иных факторов. И в будущем, вероятнее всего, потребуется существенная корректировка в методологии изучения малых потоков газов на границе с атмосферой. Для холодного периода со снежным покровом в качестве альтернативы камерному методу можно использовать градиентную оценку потоков по профильным распределениям концентраций газа в толще снега. Теоретическое обоснование различных вариантов подобной оценки и ее практическая реализация на исследуемом объекте составят предмет следующего раздела.

3.3. Физическое обоснование и результаты метода снеговой съемки потоков метана в холодное время года

Оценка потоков метана камерным методом в условиях наличия снежного покрова представляет большую проблему в связи с нарушением строения снежного покрова при установке камеры или ее основания непосредственно в снег. В случае использования устанавливаемых еще в теплый период оснований происходит перераспределение снега во внутреннем объеме камеры, нехарактерное для естественных условий. Кроме того из-за большой мощности снежного покрова на объекте (**рис. 30**) всегда существовала возможность рассеивания в нем движущегося из локальных почвенных источников метана во всех направлениях и потери части массы газа до того, как он попадает в камеру на поверхности снега.

Альтернативу камерным методам исследования газообмена в холодное время года составляет методика снеговой съемки. Как показано в наших работах [Смагин и др., 2011; Смагин, Шнырев, 2015; Шнырев, Смагин, 2014], существует принципиальная возможность количественной оценки потоков метана в холодное время по данным профильного распределения метана в снеговой толще на основе интегральных аналитических решений соответствующих моделей диффузионного газообмена в стационарном состоянии. То же следует из анализа известных зарубежных публикаций [Solomon, Cerling, 1987; Zimov et al., 1993; Mast et al., 1998, Panikov, Dedysh, 2000], в которых, в отличие от наших исследований, использовалась обычная дифференциальная форма закона Фика с расчетом потоков по градиенту концентраций и эффективному коэффициенту диффузии газов, и лишь в случае [Solomon, Cerling, 1987] – численные методы интегрирования для нестационарных и стационарных задач диффузионного массопереноса. Вместе с тем эксперименты указывают на наличие не линейных профильных распределений метана в снеговой толще, стационарная форма которых не может быть объяснена моделью диффузии с постоянным коэффициентом. Поэтому в данном разделе работы была поставлена цель обобщенного количественного описания линейных и нелинейных распределений

метана в снежном покрове болот на базе достаточно простых физически-обоснованных моделей, сочетающих различные механизмы массопереноса и источник постоянной мощности на поверхности почвы, в связи с задачей оценки эмиссионных потоков этого газа в холодное время года.

На **Рис. 50** приведены типичные концентрационные распределения метана в снеговом покрове. По форме профиля их можно сгруппировать в три основных типа – прямолинейные (*A*), нелинейные вогнутые (*B*) и нелинейные выпуклые (*B*). Чаще всего тип *A* был свойственен рябовым, типы *B* и *B* – мочажинным и грядовым комплексам. Поскольку форма распределений отражает процессы их образования и динамики, в ряде случаев существует принципиальная возможность количественной оценки интенсивности процессов методом обратной задачи по моделям стационарных распределений веществ [Смагин, 2001, 2005]. Для этого, очевидно, необходимо получить подобные физически-обоснованные модели, дающие в виде стационарных решений профили линейного, вогнутого и выпуклого типов для распределения метана в инертной пористой толще.

Сформулируем теоретические представления о динамике газообразного метана в толще снега на поверхности торфяно-болотной почвы. Рассмотрим элементарный слой снега мощностью (Δz) на единичной площади S . Баланс массы газа (Δm) за промежуток времени (Δt) в этом слое будет определяться притоком (q_1) с нижней границы (из почвы) и оттоком в верхний слой (q_2) согласно следующему уравнению: $\Delta m = (q_2 - q_1)S\Delta t$. Учитывая, что объем элементарного слоя $V = S\Delta z$, а общая концентрация газа в слое $C_t = m/V$ при направлении оси координат (z) вверх от поверхности почвы к атмосфере, представим закон материального баланса при $\Delta z, \Delta t \rightarrow 0$ в виде уравнения неразрывности:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} \quad (39)$$

Поскольку в экспериментах измеряется содержание газа не в объеме снега, а в его газовой фазе (поровом пространстве), перейдем в модели (39) от общей концентрации (C_t) к концентрации в газовой фазе (C) с учетом доли пор от общего объема снега (пористости P): $C_t = C \cdot P$. Также примем для начала, что ведущим

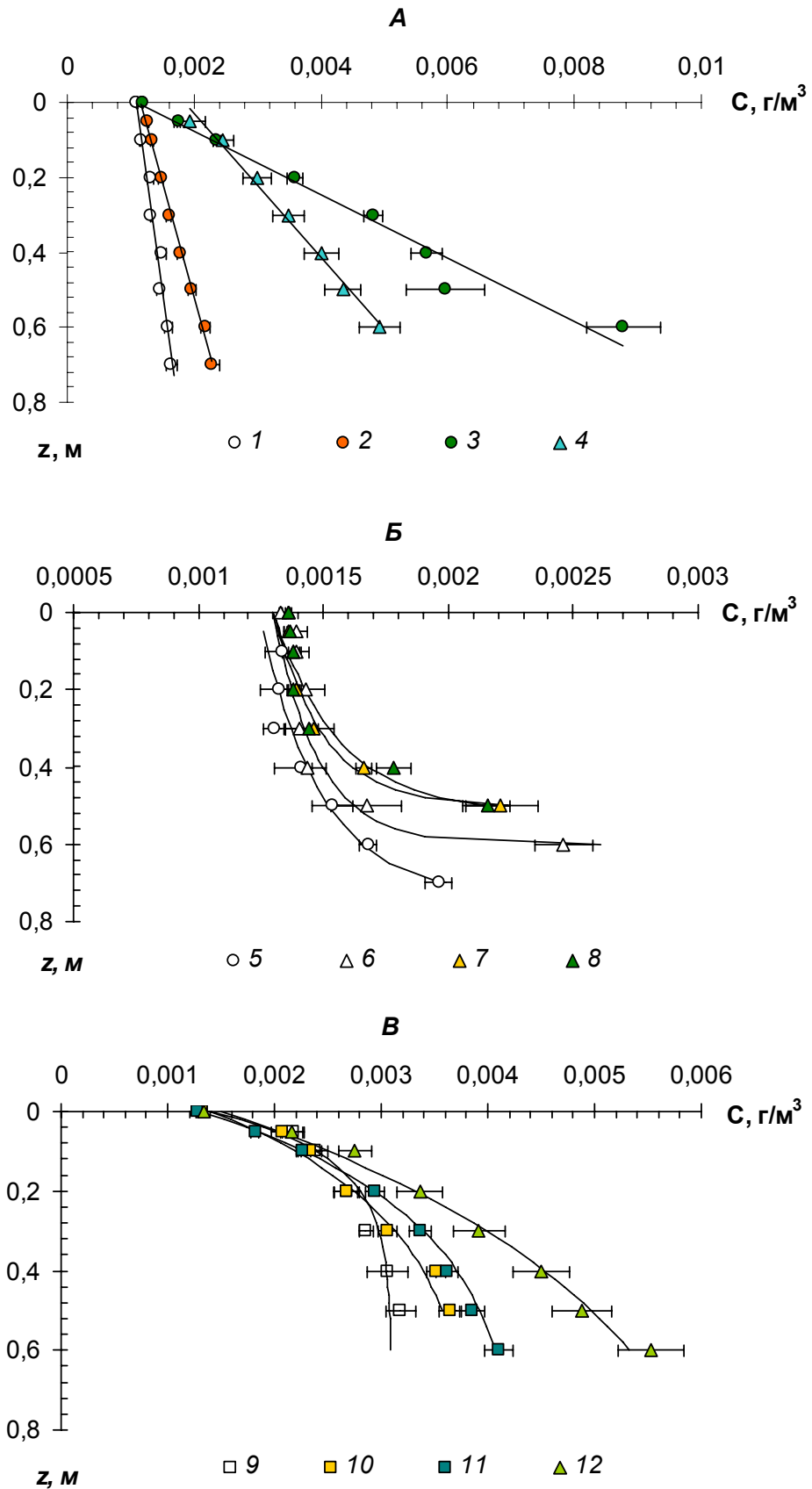


Рис. 50. Профильные распределения концентрации метана в толще снега (10.03.11–21.03.11). *A* – прямолинейные, *Б* – вогнутые, *В* – выпуклые, 1,2,3,5 – рямы, 4,6,7,8,12 – мочажины, 9,10,11 – гряды

механизмом массопереноса газа в снеговой толще является молекулярная диффузия с соответствующим потоком (закон Фика): $q = -D_{\text{эф}} \cdot dC/dz$, где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии газа как функция пористости, извилистости порового пространства, барометрического давления (D , [кПа]) и абсолютной температуры (T , [К]). Так как снег является макропористой средой, в первом приближении коэффициент диффузии можно определить по линейному уравнению Пенмена с поправками на температуру и давление [Смагин, 2005]:

$$D_{\text{эф}} = 0,66 \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \left(\frac{101.3}{D} \right), \quad (40)$$

Подставляя приведенные выше уравнения в (2) и сокращая величину P , получаем простую модель для распределения метана в однородном, инертном снеговом покрове, то есть лишенном способности удерживать (адсорбировать) газ и трансформировать его в какие либо иные химические соединения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (41)$$

где z – вертикальная координата (м), t – время (час), C – концентрация метана в газовой фазе толще снега (г/м^3), $D = D_{\text{эф}}/P$ – приведенный к постоянной величине P эффективный коэффициент диффузии.

Модель (41) имеет следующие граничные условия. На поверхности почвы ($z=0$) граничным является условие Коши – эмиссионный поток метана с интенсивностью Q ($\text{мг/м}^2/\text{час}$). С учетом диффузионного механизма транспорта метана в снеговой толще условие формализуется как:

$$-D_{\text{эф}} \left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=0} = Q \quad (42)$$

На верхней границе, абсолютной отметкой которой является мощность снеговой толщи (H), целесообразно выбрать условие постоянства концентрации метана в атмосферном воздухе:

$$C|_{z=H} = C_0 \quad (43)$$

Модель (41) с граничными условиями (42) и (42) позволяет описать динамику профиля концентраций газа в снеговой толще. По прошествии определенного времени, задаваемого интенсивностями эмиссии и диффузии газа, профиль концентраций становится инвариантным (стационарным). Форму стационарного профиля легко получить, приравняв к нулю левую часть модели (41):

$$\frac{d^2C}{dz^2} = 0 \quad (44)$$

Интегрируя (44) по глубине (z), имеем:

$$\int \frac{d^2C}{dz^2} = \frac{dC}{dz} = A, \quad (45)$$

где A – константа интегрирования. Сравнивая (45) и (42) из первого граничного условия получаем:

$$\frac{dC}{dz} = A = -\frac{Q}{D_{эф}} \quad (46)$$

После интегрирования по (z) уравнения (46) имеем в общем виде функцию концентрации газа в зависимости от вертикальной координаты:

$$\int \frac{dC}{dz} = C_{(z)} = \int -\frac{Q}{D_{эф}} dz = -\frac{Q}{D_{эф}} z + B, \quad (47)$$

где B – константа интегрирования. Используя второе граничное условие (43), определяем константу (B) и находим окончательно функцию стационарного профиля метана в снеговой толще:

$$C_{(z)} = \frac{Q}{D_{эф}} H + C_0 - \frac{Q}{D_{эф}} z \quad (48)$$

Функция (48) представляет собою уравнение прямой:

$$C_{(z)} = -a \cdot z + b, \quad \text{где } a = \frac{Q}{D_{эф}}, \quad b = \frac{Q}{D_{эф}} H + C_0 \quad (49)$$

Поэтому, аппроксимируя профиль концентраций метана в толще снега линейной зависимостью (49), легко рассчитать искомый эмиссионный поток (Q) по данным углового коэффициента прямой (a), эффективного коэффициента диффузии газа

($D_{\text{эф}}$) и пористости (P). Второй способ расчета – по данным остаточного члена (b), эффективного коэффициента диффузии, пористости, параметра мощности снеговой толщи (H) и концентрации метана в атмосфере (C_0). Соответствующие уравнения расчета приведены ниже:

$$\begin{aligned} Q &= -a \times D_{\text{эф}}, \\ Q &= (b - C_0) \frac{D_{\text{эф}} \times b}{H} \end{aligned} \quad (50)$$

В макропористой среде эффективный коэффициент диффузии линейно связан с пористостью (уравнение 40). При подстановке этого уравнения в (50) получаем соответствующие формулы вычисления Q :

$$Q = 0,66 \cdot a \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \left(\frac{101.3}{D} \right) \quad (51)$$

$$\text{или} \quad Q = 0,66 \cdot P \cdot \frac{D_{st}}{H} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \left(\frac{101,3}{D} \right) (b - C_0) \quad (52)$$

Можно допустить, что снег не является полностью инертным по отношению к метану и способен адсорбировать его по мере движения от поверхности торфа в атмосферу. Микробное окисление (метанотрофный фильтр) в объеме снега, зимой, по-видимому, исключается из-за низких температур. Как показано в нашей работе [Смагин и др., 2011], введение в модель представления о равновесной адсорбции по типу межфазного распределения с константой Генри принципиально не меняет вида линейного распределения и может быть учтено новым эффективным коэффициентом диффузии ($D'_{\text{эф}}$), включающим константу Генри (K_H):

$$D'_{\text{эф}} = D_{\text{эф}} / (1 + (1/P - 1)K_H). \quad (53)$$

По физическому смыслу $0 < P < 1$, откуда для любых $K_H > 0$ сомножитель $(1 + (1/P - 1)K_H)$ не может быть меньше единицы. Следовательно, при одних и тех же параметрах линейного профильного распределения метана (a) и (b) в снеговой толще новый расчет даст значения потоков Q такие же, как и по формулам (51, 52) или ниже. С формальных позиций предположение о равновесной адсорбции

газа в снеговой толще адекватно снижению скорости диффузии $D'_{\text{эф}} < D_{\text{эф}}$, и следовательно, уменьшению расчетной мощности источника (Q).

До сих пор мы рассматривали простейший случай с линейным профилем концентраций метана (рис. 50–А). Возможны ли подобные модели для нелинейных профильных распределений (рис. 50–Б,В)? Конечно, можно предположить, что полученные экспериментально нелинейные профили суть лишь стадии выхода на стационарное состояние. Но, как будет показано позже, характерное время формирования стационарных газовых профилей для исследуемых условий в толще снега порядка 60–80 см не превышает первых суток. Значит, более вероятна гипотеза, что и нелинейные профили стационарны. Постараемся выявить физические причины их возникновения. Начнем со случая нелинейного вогнутого профиля (тип В).

В исходной модели (41) предполагалось, что снежная толща однородна и характеризуется одинаковым по всей глубине эффективным коэффициентом диффузии. Однако анализ плотности снега (ρ) выявил ее фактически линейное увеличение с глубиной ($\rho(z) = 0.282 \cdot z + 0.084$; $R^2=0.93$) и соответствующее снижение пористости. Экспериментальное подтверждение связи выпуклой формы концентрационного профиля с линейным нарастанием плотности снега с глубиной можно найти также в [Mast et al., 1998]. Согласно используемой в нашей работе функции Пенмена для диффузии в макропористых средах (40), коэффициент диффузии при линейном снижении пористости также будет линейно уменьшаться с глубиной. Формализуем это положение следующим образом. Если известны коэффициенты диффузии на поверхности (D_0) и (D_H) на нижней отметке пористой толще мощностью (H), то зависимость диффузивности от глубины будет иметь вид: $D(z) = D_0 - (D_0 - D_H)z/H$. Подставляя ее вместе с феноменологическим выражением для диффузионного потока в уравнение неразрывности (39), после дифференцирования по z получаем:

$$P \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(D_0 - D_H)}{H} z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(D_0 - D_H)}{H} \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (54)$$

Стационарный вариант (54) будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}(1 - m \cdot z) - m \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (55)$$

где $m = (D_0 - D_H)/(HD_0)$.

Решением (55) служит достаточно простая логарифмическая функция $C_{(z)} = C_1 \ln(1 - m \cdot z)/m + C_2$, где C_1 и C_2 – константы интегрирования, определяемые из граничных условий. При условии постоянства концентрации в атмосфере (C_0) и эмиссионного потока из почвы (Q) получаем следующее выражение для стационарного профильного распределения концентрации метана в толще снега:

$$C_{(z)} = C_0 - \frac{Q}{D_0 m} \ln(1 - m \cdot z). \quad (56)$$

Это уравнение удачно описывает вогнутую форму распределения (тип *B* на **рис. 50**). Физический смысл получаемой картины состоит в том, что в более плотных нижних слоях диффузионная проницаемость невысока, и поэтому концентрация газа увеличена. По мере приближения к поверхности снежного покрова диффузия облегчается, и метан имеет возможность достаточно свободно выходить в атмосферу, что в свою очередь уменьшает концентрацию и соответствующий градиент.

Аппроксимируя в программе SigmaPlot 9 экспериментальные данные по концентрациям метана в снежной толще уравнением нелинейной регрессии $C_{(z)} = C_0 - a \cdot \ln(1 - m \cdot z)/m$, где $a = Q/D_0$, получаем простое выражение для расчета эмиссионного потока по коэффициенту диффузии, аналогичное (51).

Если вогнутую форму стационарного профиля в инертной толще снега объяснить физически относительно несложно, то для типа *B* (выпуклые распределения на **рис. 50**) одной диффузионной модели без функции «источник/сток» уже недостаточно. Вместе с тем включение конвективного механизма массопереноса со скоростью (v , м/час) позволяет получить подобные профильные распределения. С физической точки зрения это, по-видимому, могут быть механизмы как вынужденной конвекции, например под действием ветра на поверхности снега, так и естественной конвекции локальных скоплений метана, как более легкого по сравнению с атмосферным воздухом газа. Очевидно, что

просто конвекция без диффузии даст в стационарном состоянии распределение концентраций в виде вертикальной прямой ($C_{(z)} = Q/\nu$). И такие профильные распределения спорадически встречались в грядово-мочажинном комплексе и болотной топи. Однако по ним, не зная скорости конвекции, очевидно, невозможно определить поток из почвы Q , а теоретическая оценка подобного механизма в отличие от диффузии фактически невозможна. Вместе с тем комбинация диффузии и конвекции позволяет дать такую оценку по стационарным профильным распределениям, которые как раз и будут иметь выпуклую форму (тип B), занимая промежуточное положение между двумя крайними линиями – наклонной прямой (диффузия) и вертикальной прямой (конвекция).

Подставляя комбинацию диффузионного и конвективного потоков с постоянными приведенными к пористости аэрации коэффициентами $D = D_{эф}/P$ и $q = \nu/P$ в уравнение неразрывности (39) получаем следующую модель:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + q \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (57)$$

Стационарный вариант (57) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{q}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (58)$$

откуда после первого интегрирования по z имеем при граничном условии равенства суммы диффузионного и конвективного потоков эмиссии из почвы ($DdC/dz + qC = Q/P$ при $z = 0, z = H$):

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{Q}{PD} - \frac{q}{D} C. \quad (59)$$

Тогда, используя замену переменных $u = Q/(PD) - qC/D$, сводим (59) к выражению $\partial nu/\partial z = -q/D$, интегрирование которого позволяет найти функцию $u = B \cdot \exp(-qz/D)$, где B – константа интегрирования. Возвращаясь к переменной C , и используя граничное условие постоянства концентрации в атмосфере (C_0), откуда $B = Q/(PD) - qC_0/D$, получаем окончательное уравнение для стационарного профиля концентраций в модели (58), сочетающей диффузию и конвекцию:

$$C_{(z)} = \frac{Q}{Pq} + \left(C_0 - \frac{Q}{Pq} \right) \exp \left(-\frac{q}{D} z \right). \quad (60)$$

Эта функция описывает выпуклый профиль (тип *B*), который в случае высоких значений скорости конвективного массопереноса приближается к вертикальной прямой линии $C_{(z)} = Q/(Pq)$, а при доминировании диффузии – к наклонной прямой (уравнение 48). Аппроксимируя с помощью программы SigmaPlot 9 реальные профильные распределения уравнением нелинейной регрессии $C_{(z)} = y_0 + a \cdot \exp(-b \cdot z)$, где $y_0 = Q/(Pq)$, $a = C_0 - Q/(Pq)$, $b = q/D$, легко найти выражения для расчета скорости приведенного конвективного потока (q) и эмиссии метана (Q) по известной пористости (P) и величине приведенного эффективного коэффициента диффузии ($D = D_{эф}/P$):

$$q = b \cdot D = 0,66 \cdot b \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \left(\frac{101.3}{Д} \right), \quad (61)$$

$$Q = y_0 \cdot q \cdot P = 0.66 \cdot y_0 \cdot b \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \left(\frac{101.3}{Д} \right) \quad (62)$$

$$\text{или } Q = (C_0 - a) \cdot q \cdot P = 0,66 \cdot (C_0 - a) \cdot b \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.75} \left(\frac{101.3}{Д} \right), \quad (63)$$

Проиллюстрируем изложенные выше теоретические соображения практическими результатами. Все линии на **рис. 50** являются результатом аппроксимации экспериментальных данных по распределению метана в толще снега уравнениями стационарных профилей (48), (56) и (60). Величины достоверности и параметры аппроксимации помещены в **таблица 2**. Во всех случаях были получены высокие коэффициенты достоверности аппроксимации $R^2 = 0.97-0.99$ при минимальных стандартных ошибках $s \sim 10^{-4}-10^{-5}$ и статистической значимости параметров при уровне значимости $\alpha = 0.05-0.001$, что свидетельствует об адекватности моделей. Используя параметры аппроксимации и соответствующие уравнения для расчета Q (51), (52), (62), (63), легко было получить оценку эмиссионных потоков (**таблица 2**). Значение стандартного коэффициента диффузии D_{st} было принято равным $0.072 \text{ м}^2/\text{час}$ [Massman, 1998;

Mast et al., 1998; *Roberts*, 1972], а максимальная пористость снега, рассчитанная по экспериментальным данным о плотности в верхней толще, $P=0.9$.

Сравнивая данные таблицы и измеренные камерным методом эмиссионные потоки (**рис. 45**) для исследуемого периода (первая и вторая декады март), нетрудно убедиться в сильном различии результатов, причем градиентным методом стабильно получались более высокие значения. Для линейных трендов (модель диффузии с постоянным коэффициентом) различия варьируют от 3 до 47 раз, для нелинейных вогнутых (модель диффузии с уменьшающимся с глубиной коэффициентом) – от 2 до 3 раз, а для нелинейных выпуклых распределений (модель диффузии и конвекции с постоянными коэффициентами) – от 33 до 77 раз! То есть в последнем случае может быть разница почти на два порядка, и это прямое следствие проявления более интенсивных конвективных процессов транспорта метана в атмосферу. Оценка скорости конвективного массопереноса $v = qP$ по уравнению (61) дала величины от 0.08 (мочажины) до 0.14-0.33 (гряды) м/час. Отметим также, что для практически вертикальных распределений, параллельных оси ординат, встречающихся в грядово-мочажинном комплексе и болотной топи, величины $C_{(z)} = Q/v$ варьировали в пределах 1-3 мг/м³, что при полученной выше оценке скорости конвективного транспорта также дает весьма интенсивные эмиссионные потоки от 0.1 до 1 мгСм⁻²час⁻¹. Таким образом, предложенный метод снеговой съемки указывает на возможность существования в холодный период года значительно более интенсивных газовых потоков по сравнению с традиционной камерной оценкой.

В заключение коснемся вопроса динамики профильного распределения метана. Насколько инертен газовый профиль в снеговой толще или как быстро устанавливается стационарное распределение метана? Ответ на этот вопрос можно получить, используя численное моделирование в системе MATLAB-7 на основе полных моделей динамики метана в виде дифференциальных уравнений (41), (54), (57) с граничными условиями постоянства потока из почвы (Q) и концентрации в резервуаре атмосферы (C_0). Техника вычислений детально изложена в пособии [Глаголев, Смагин, 2005].

Таблица 2. Параметры аппроксимации профильных распределений метана в толще снега (рис. 50)

Модель (49) $C_{(z)} = -a \cdot z + b$						
№№	Элемент ландшафта	a , г/м ⁴	b , г/м ³	C_0 , г/м ³	R^2	Q , мгСм ⁻² час ⁻¹
1	рям	0.0008	0.0017	0.0012	0.97	0.03
2	рям	0.0016	0.0023	0.0012	0.99	0.05
3	рям	0.0114	0.0081	0.0012	0.97	0.38
4	мочажина	0.0057	0.0051	0.0012	0.97	0.19
Модель (56) $C_{(z)} = C_0 - a \cdot \ln(1 - m \cdot z) / m$						
№№	Элемент ландшафта	a , г/м ⁴	m , м ⁻¹	C_0 , г/м ³	R^2	Q , мгСм ⁻² час ⁻¹
5	Рям	0.0003	1.353	0.0012	0.97	0.01
6	мочажина	0.0003	1.666	0.0013	0.99	0.01
7	мочажина	0.0004	1.981	0.0013	0.99	0.02
8	мочажина	0.0005	1.923	0.0013	0.96	0.02
Модель (60) $C_{(z)} = y_0 + a \cdot \exp(-b \cdot z)$						
№№	Элемент ландшафта	a , г/м ⁴	b , м ⁻¹	y_0 , г/м ³	R^2	Q , мгСм ⁻² час ⁻¹
9	гряда	0.0031	0.0017	8.722	0.97	1.02
10	гряда	0.0040	0.0026	3.641	0.98	0.55
11	гряда	0.0044	0.0031	3.750	0.99	0.62
12	мочажина	0.0069	0.0054	2.060	0.99	0.54

Для численного эксперимента использовались расчетные величины потока метана $Q = 0.05$ мгСм⁻²час⁻¹ (модель 41) и $Q = 0.01$ мгСм⁻²час⁻¹ (модель 54), оцененные по стационарным профилям (таблица 2), начальной концентрации, равной атмосферной $C_0 = 1.2$ мг/м³, а также значения эффективного коэффициента диффузии $D = 0.033$ м²/час (модель 41) и $D_0 = 0.038$ м²/час при $m = 1.35$ 1/м (модель 54 (55)). На рис. 51 приведены результаты численного моделирования динамики газовых профилей. По прошествии суток устанавливается стационарное состояние, фактически тождественное полученным в полевых условиях распределениям. Это означает, что предложенный метод градиентной оценки весьма чувствителен и дает величину осредненного потока метана из экранированной снегом болотной почвы в масштабе нескольких суток.

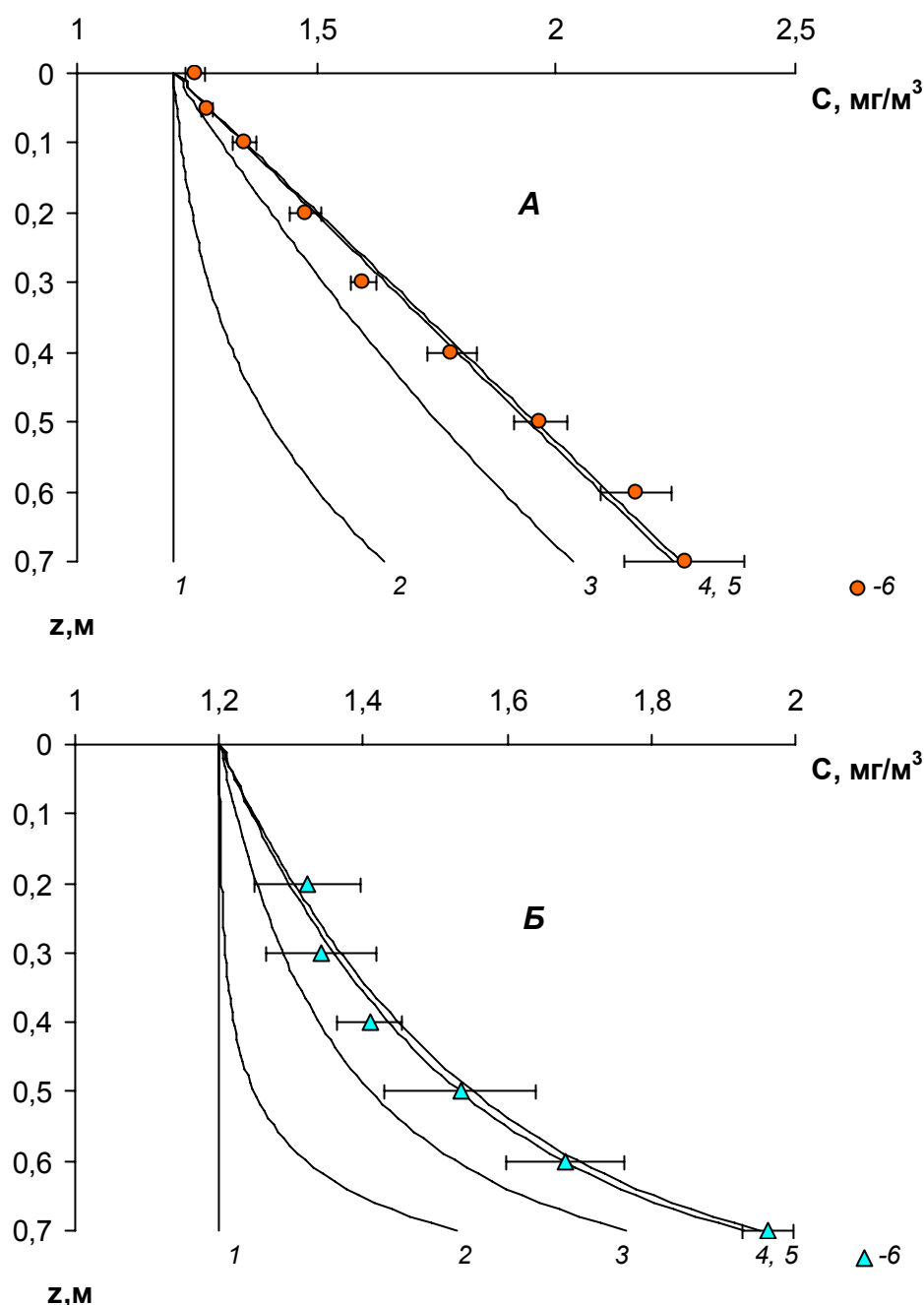


Рис. 51. Моделирование динамики распределения концентрации метана в снежном покрове. *А* – линейное стационарное распределение (модель 4), *Б* – нелинейное вогнутое стационарное распределение (модель 17). 1 – начальная концентрация (атмосферная), 2, 3, 4, 5 – профили концентраций через 2, 8, 24, 48 часов, 6 – реальные данные (стационарные распределения)

В целом можно заключить, что оценка потоков метана из болотных почв представляет собой достаточно сложную методическую задачу. Камерный метод, сам по себе может давать заниженные величины эмиссии [Norman et al., 1997; Björkman et al., 2010], а в болотных ландшафтах с весьма вероятными быстрыми

локальными (преимущественными) конвективными потоками, его использование априори проблематично. Ведь предугадать место и время локальной конвективной разгрузки болотного газа в атмосферу практически невозможно, а с ней может практически мгновенно удаляться запас газа, длительно аккумулирующийся в ненасыщенной торфяной толще в слое активного метаногенеза [Смагин, 2005, 2015]. На этом фоне осредненный по пространству метод газовых профилей, включая детально рассмотренную в данном разделе снеговую съемку в холодное время года, дает, по-видимому, более объективную оценку.

3.4. Физическое обоснование и результаты профильно-градиентного метода оценки потоков метана малой интенсивности в аэрированной торфяной залежи

Профильно-градиентный метод, использованный в предыдущем разделе, может быть применен и для оценки эмиссии метана из аэрированных (дренированных) элементов болотного ландшафта с глубоким залеганием УБВ, где определение камерным методом также как и для предыдущего случая, имеет ограничение из-за малой величины потоков метана и некоторых других факторов (непрочная установка основания, диссипация локальных потоков и т.д.). Очевидно, в отличие от снегового покрова, в аэрированной толще наряду с диффузией метана будет действовать механизм его поглощения метанотрофным фильтром (локальная функция «сток»). Однако на удалении от поверхности поглощение начинает уступать производству газа метанотрофными микроорганизмами (функция «источник»). В результате одна из возможных и наиболее простых моделей динамики метана в подсушенной однородной толще торфяника, сочетающая диффузионный транспорт с функцией «сток-источник», линейно меняющейся с глубиной имеет вид [Шнырев, Смагин, 2014]

$$\Gamma \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (U - kz), \quad (64)$$

где z – вертикальная координата (м), t – время (час), C – концентрация метана в газовой фазе толще торфа (г/м^3), Γ – безразмерный ретардационный фактор, учитывающий равновесную сорбцию и растворение метана (для неактивной среды – просто пористость аэрации) по [Смагин, 2005], D – эффективный коэффициент диффузии метана ($\text{м}^2/\text{час}$), как функция от пористости, температуры и барометрического давления, $U - kz$ – функция «сток-источник» для метана в слое торфяной залежи фиксированной мощности (L). Последняя учитывает, что в верхней (хорошо аэрируемой) зоне торфяника происходит окисление метана с линейным снижением с глубиной, а далее по прошествии критической отметки $z_k = U/k$ поглощение сменяется на выделение метана за счет локальных анаэробных зон (рис. 52).

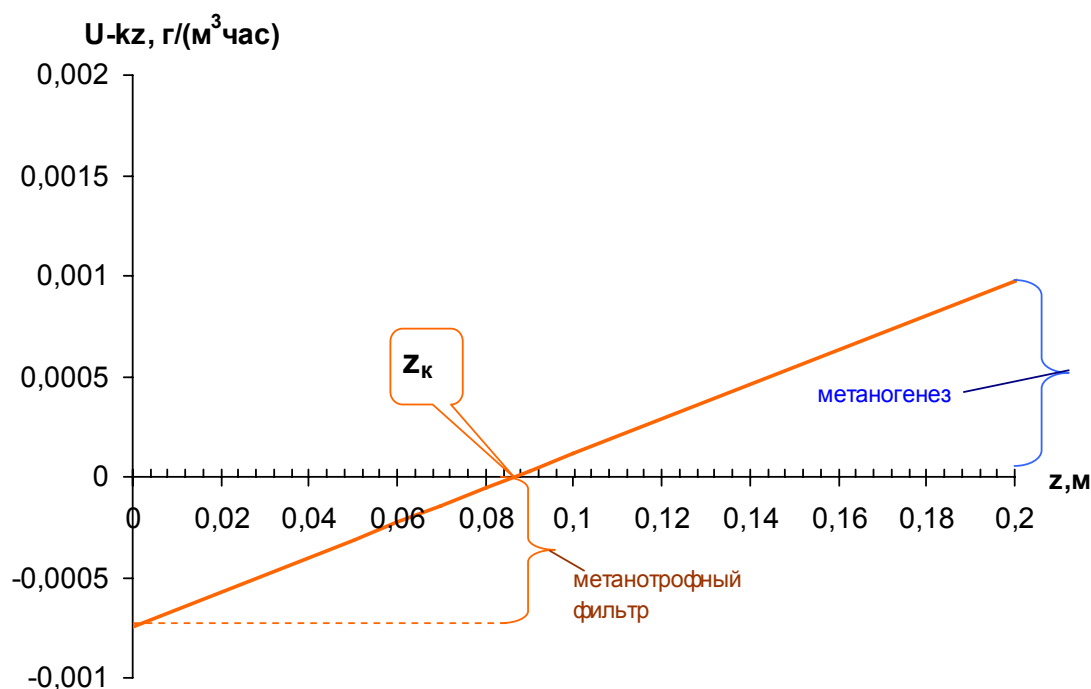


Рис. 52. Линейная функция поглощения-выделения метана в зависимости от глубины для участка ряма IX 26.08.2011 (расчет по модели)

Модель снабжается очевидными граничными условиями постоянства потока метана на поверхности (Q) и постоянства концентрации (C_0) или потока (q) на нижней границе активного торфяного слоя (L).

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=0} = \frac{Q}{D}, \quad C|_{z=L} = C_0 \quad \text{или} \quad \left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=L} = \frac{q}{D}. \quad (65)$$

где $Q, C_0, q - \text{const.}$

Стационарный вариант модели (64) имеет вид:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = (U - kz), \quad (66)$$

и его решением при указанных выше граничных условиях служит функция:

$$C(z) = -\frac{k}{6D}z^3 + \frac{U}{2D}z^2 + \frac{Q}{D}z + A, \quad (67)$$

где A – константа интегрирования, определяемая из второго граничного условия постоянства концентрации или потока (q)

Очевидно, что (67) тождественно следующему полиному 3 степени:

$$C(z) = -az^3 + bz^2 + dz + A, \quad (68)$$

где $a = k/6D, b = U/2D, d = Q/D$.

Аппроксимируя стационарное профильное распределение концентраций метана в аэрированной толще торфа уравнением (68), легко рассчитать параметры модели (66) Q, k, U , если известен (измерен) эффективный коэффициент диффузии D . Уравнения для расчета выглядят как:

$$Q = Dd, \quad U = 2Db, \quad k = 6Da \quad (69)$$

Первое уравнение (69) позволяет оценить искомый поток метана в атмосферу (Q), а два другие – функцию «источник-сток», ответственную за генерацию и поглощение метана в толще торфяника.

Поскольку торф является макропористой средой, в первом приближении эффективный коэффициент диффузии можно определить по линейному уравнению Пенмена, которое с учетом зависимости диффузивности газов от температуры и давления преобразуется в формулу (40) предыдущего раздела. Таким образом, мы получили все необходимые для моделирования газовой динамики данные и условия.

Перейдем к практической части. На **рис. 53** приведены данные стационарного профильного распределения концентраций метана в верхней

толще торфа, обладающей воздухоносной пористостью. Как видно, они хорошо аппроксимируются предложенной выше моделью (уравнение 67) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.94$, $a = k/6D = 0.0327$, $b = U/2D = 0.0085$, $d = Q/D = 0.0019$.

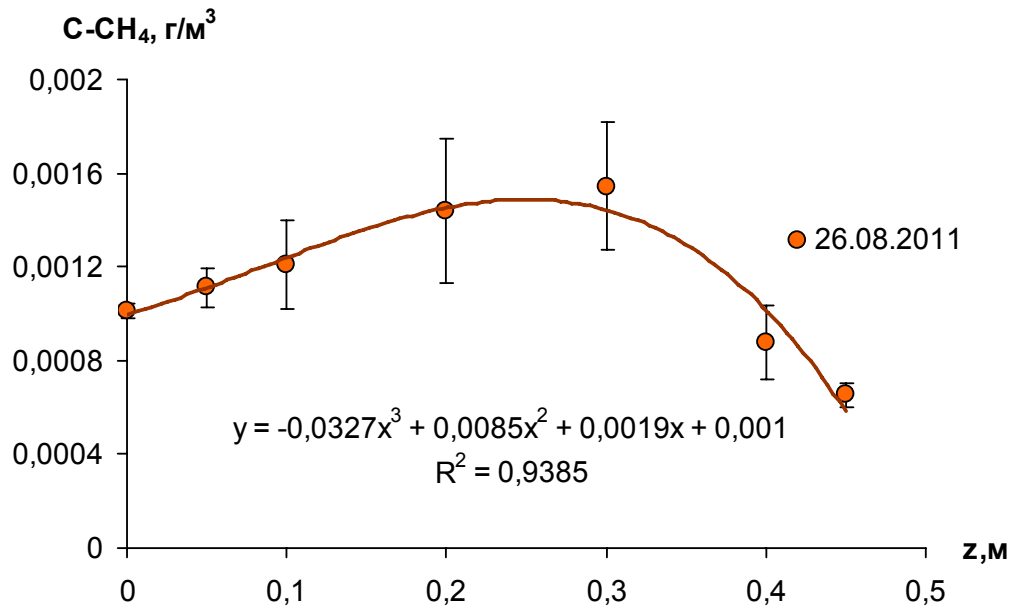


Рис. 53. Профильное распределение метана в аэрированной толще торфяно-болотной почвы (рям IX, 26.08.2011)

Для определения параметров модели Q , k , U , обратимся к данным профильного распределения плотности и объемной влажности торфяной почвы в исследуемый период (**рис. 54**). Плотность практически линейно увеличивается с глубиной, тогда как рост влажности не линейен и соответствует распределению влаги при капиллярном поднятии для невысокого залегания уровня болотных вод (**рис. 33**).

Используя известную в физике почв зависимость между плотностью, объемной влажностью и порозностью аэрации [Смагин, 2005]:

$$\Pi_a = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} - W, \quad (70)$$

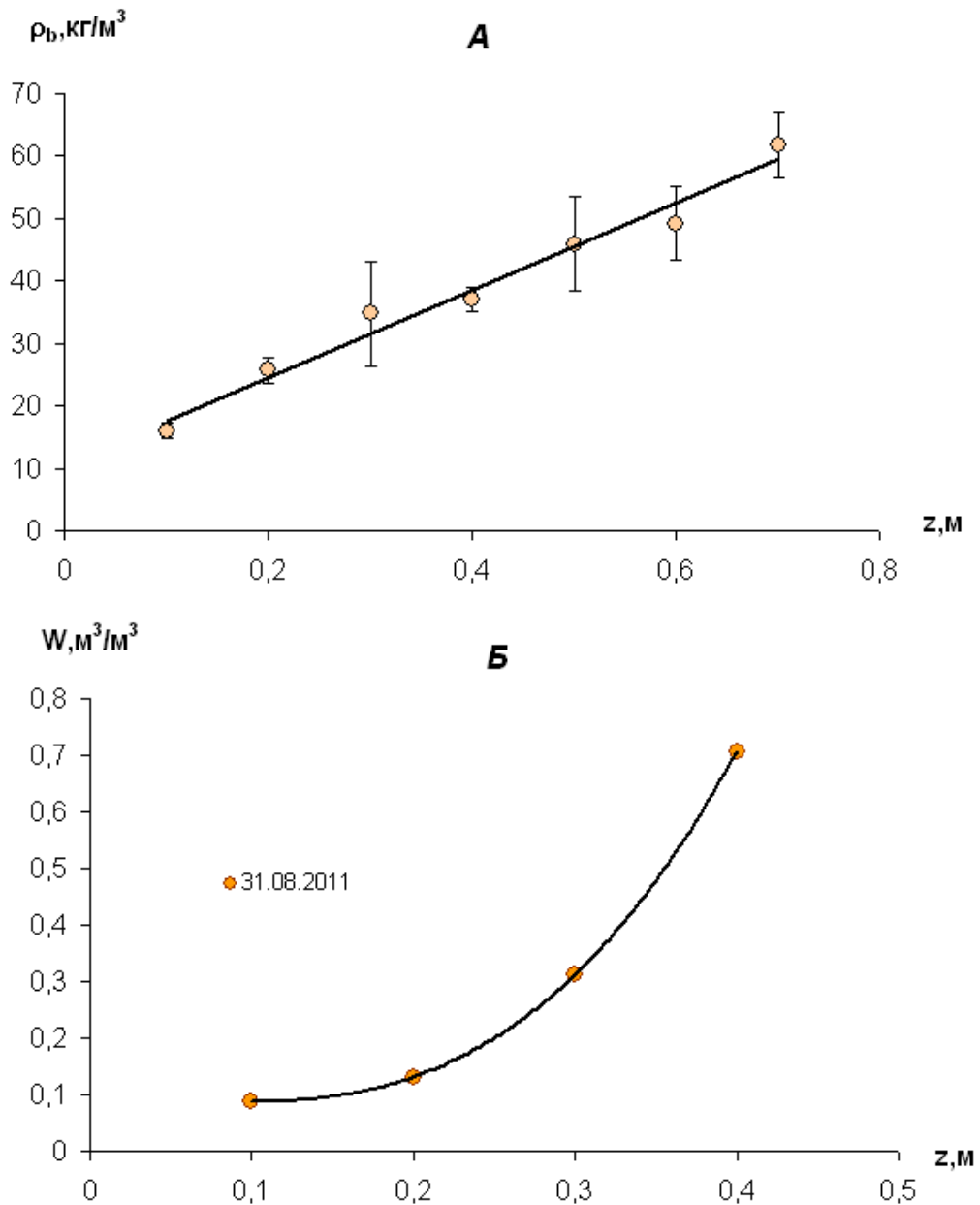


Рис. 54. Экспериментальные физические характеристики пористой среды торфяника (рям-IX): *А* – профильное распределение плотности торфа; *Б* – профильное распределение объемной влажности

легко было оценить необходимую для расчета эффективного коэффициента диффузии величину Π_a . Плотность твердой фазы торфа (ρ_s) при этом была принята равной 1.7 г/см^3 , согласно [Добровольская и др., 2013]. График изменения полученной величины пористости аэрации с глубиной приведен на **рис. 55–А**. Как видно, эта величина также нелинейно снижается по мере удаления от поверхности и приближения к уровню стояния болотной воды. В соответствии с этой

зависимостью менялась и рассчитанная по уравнению (40) величина эффективного коэффициента диффузии (**рис. 55–Б**).

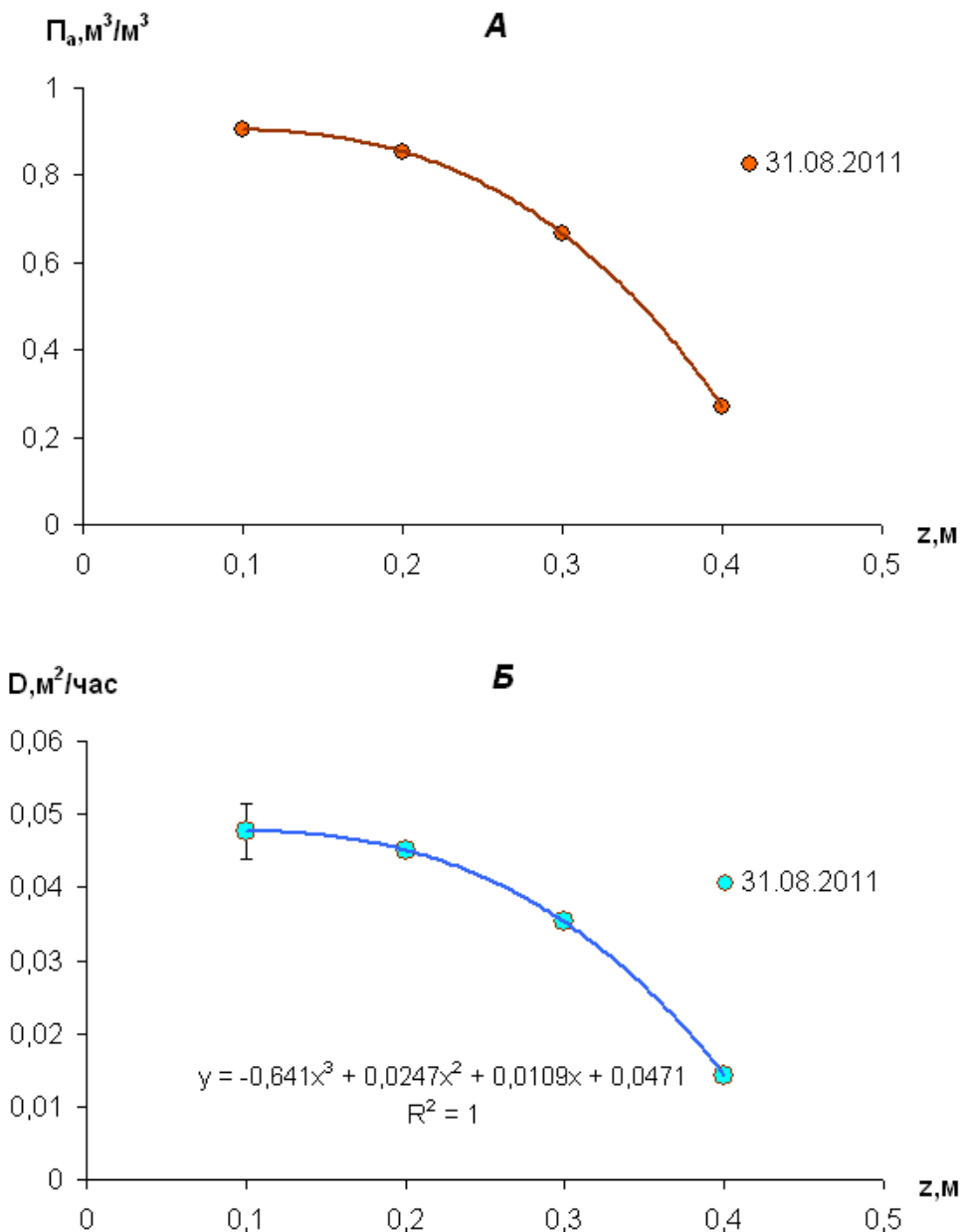


Рис. 55. Расчетные физические характеристики пористой среды торфяника (рям-IX): *А* – профильное распределение пористости аэрации; *Б* – профильное распределение эффективного коэффициента диффузии

Поскольку в модели (66) используется осредненный по толще показатель D , была проведена его оценка с учетом полученной зависимости от глубины, выраженной полиномом третьей степени (**рис. 55–Б**). Для каждого из четырех полученных значений D рассчитывался фактор «веса», с его учетом был получен

«средневзвешенный» коэффициент диффузии для всего исследуемого слоя торфа. Поскольку снижение D с глубиной было нелинейным и резкое падение отмечалось лишь на значительном удалении от поверхности, величина «средневзвешенного» коэффициента ($0.040 \text{ м}^2/\text{час}$) получилась несколько выше, чем при линейном усреднении ($0.036 \text{ м}^2/\text{час}$) для рассматриваемой выборки данных от 31.08.2011. Заметим, что измерения в весенний период (25.05.2011) дали весьма схожие величины распределения влажности, пористости аэрации и, соответственно осредненного «средневзвешенного» коэффициента диффузии, который получился равным $0.038 \text{ м}^2/\text{час}$. На наш взгляд, столь выраженное постоянство распределения влажности верхнего торфяного слоя, определяющее стабильность пористости аэрации и величин D в условиях болотных экосистем с невысоким залеганием уровня болотных вод, указывает, что исследуемый слой находится в пределах капиллярной каймы (см раздел 3.1, **рис. 33**).

Получив оценку «средневзвешенного» коэффициента диффузии, легко было оценить потенциальный поток метана на поверхности почвы при помощи первого уравнения (69). Он получился равным $0.08 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$. По другим формулам (69) были получены параметры функции «источник-сток», которая представлена на **рис. 52**. Величина U при этом составила $0.7 \text{ мгСм}^{-3}\text{час}^{-1}$, а $k = 7.9 \text{ мгСм}^{-4}\text{час}^{-1}$. Инверсионная (критическая) точка смены поглощения метана на его производство находилась на глубине $z_k = 9 \text{ см}$.

Измеренная в этот период эмиссия метана методом камер составила фактически такую же величину Q , как и полученная расчетным методом, при варьировании потока в две сотых $\text{мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$: $Q_{\text{изм}} = 0.08 \pm 0.02 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$. Таким образом, расчетная (модельная) величина фактически совпала с измеренной. Это подтверждает адекватность предложенной модели и возможность оценки потоков метана почвенно-градиентным методом и анализа закономерностей профильного распределения газа и его диффузивности.

ВЫВОДЫ

1. Эмиссия метана характеризуется большой пространственной неоднородностью по основным элементам болотного ландшафта. Наибольший вклад принадлежит обводненным участкам с высоким стоянием УБВ (мочажины, топь) и составляет $10-20 \text{ гСм}^{-2}\text{год}^{-1}$, что на порядок больше, чем для элементов с низким залеганием УБВ, где интегральная годовая оценка эмиссии не превышает $1 \pm 0.2 \text{ гСм}^{-2}\text{год}^{-1}$ (гряды) и $0.5 \pm 0.3 \text{ гСм}^{-2}\text{год}^{-1}$ (рямы). Столь сильные различия могут быть обусловлены деятельностью метанотрофного фильтра, блокирующего по балансовой оценке от 0 до 45 % потока метана при движении в атмосферу в обводненных элементах и до 95-97 % на участках с глубоким залеганием УБВ. Суммарный годовой поток (Q , $[\text{гСм}^{-2}\text{год}^{-1}]$) связан с УБВ, [см] зависимостью $Q = 31 \cdot \exp(-0,09 \cdot \text{УБВ})$; $R^2 = 0,99$.
2. Суточная динамика потоков метана в исследованном болотном ландшафте в летний период довольно хаотична, однако прямые измерения в интервале от 12 до 15 часов дня весьма точно ($R^2 = 0,96$) характеризуют среднесуточные и медианные потоки. Внутрисуточная изменчивость потоков метана из болота увеличивается с внутрисуточной изменчивостью температуры воздуха и уменьшается с увеличением глубины залегания болотных вод, при этом получена следующая эмпирическая зависимость между коэффициентом температурной чувствительности (k , $[\text{мгС} \cdot \text{м}^{-2}\text{час}^{-1}/^\circ\text{C}]$) и УБВ, [см]: $k = 0,13 \cdot \exp(-0,06 \cdot \text{УБВ})$ при $R^2 = 0,92$.
3. Сезонная динамика потоков метана в годовом цикле характеризуется летним максимумом, и во всех элементах болотного ландшафта, исключая рямы, она тесно связана ($r = 0,85-0,87$) с динамикой температур воздуха, однако воздействие этого фактора проявляется с запаздыванием через распространение температурных волн в торфяно-болотной почве, тем дольше, чем глубже УБВ. Максимум эмиссии летом ($6-13 \text{ мгСм}^{-2}\text{час}^{-1}$) в обводненных участках (мочажины, топь) по отношению к максимуму температур воздуха (середина июля) запаздывает на 7-10 дней, а на дренированных участках (1-

2 мгСм⁻²час⁻¹, гряды, рямы) – на 20 дней и более.

4. Многолетними режимными наблюдениями гидротермических параметров на объекте установлены факты отсутствия или неглубокого (до 10 см) промерзания торфяно-болотной почвы при большом (до двух раз) снижении ее влажности, а также инверсии температур с возникновением устойчивой стратификации (нижние слои теплее верхних) в течение всего холодного периода с октября по апрель.
5. Такие благоприятные гидротермические условия в холодный сезон предположительно возникают из-за высокого запаса летнего тепла в гидроморфной почве и теплоизоляции мощным (60-90 см) снеговым покровом и определяют возможность метаногенеза и эмиссии метана в атмосферу через воздухоносную пористость торфяника и снеговой толще, включая восходящие конвективные потоки (естественную конвекцию).
6. Оценка потоков метана в холодный период камерно-статическим методом дает для типичных обводненных элементов суммарно 0.5 ± 0.06 гСм⁻²год⁻¹ (мочажины), 0.3 ± 0.03 гСм⁻²год⁻¹ (топь) или не более 3 % от общегодовой эмиссии, а для участков с глубоким УБВ: 0.2 ± 0.04 гСм⁻²год⁻¹ (гряды) и 0.1 ± 0.04 гСм⁻²год⁻¹ (рямы) или 15-20 % от годовой эмиссии.
7. Аналогичная оценка предложенным в работе методом снеговой съемки на основе оригинальных моделей распределения метана в снежном покрове указывает на возможность на порядок более высоких значений потоков метана, особенно на обводненных участках. То же следует из замены моделей расчета потоков в камерно статическом методе с традиционных линейных, обоснованных лишь в 50 % трендов динамики концентраций в камере, на новые – нелинейные.
8. Новая методика определения потоков метана на базе физически-обоснованных моделей профильного распределения газа в аэрированной торфяной толще выше УБВ позволила оценивать потоки малой интенсивности (порядка 0.01-0,1 мгСм⁻²час⁻¹) с учетом действия метанотрофного фильтра на количественном уровне.

9. Хранение газовых проб, содержащих метан в пластиковых шприцах при малом (атмосферном) содержании (~ 1 ppm) на свету сопровождается фиктивным приростом концентрации метана из-за фотохимической деструкции полипропилена; при более высоком исходном содержании (~ 10 ppm) происходит постепенная потеря метана из-за диффузии в атмосферу со скоростью порядка 0.1 ppm/сут.
10. Оценка газообмена камерами большого объема (40-100 л и более) стабильно выше по сравнению с малыми (1-10 л), что может быть связано как с артефактом воздействия мощных вентиляторов для перемешивания воздуха внутри больших камер, так и с реальным эффектом поступления метана из спорадически встречающихся в болоте локальных источников, при их более вероятном покрытии камерами с большой площадью поперечного сечения.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Андрейчук В., Телешман І., Купріч П. Просторово-динамічні особливості розподілу CO₂ у повітрі печери Попелюшка // *Спелеологія і карстологія*. 2011, № 7, с. 15-25.
2. Атлас торфяных ресурсов СССР. М.: Институт Гипроторфразведка, Институт географии АН СССР, 1968. 98 л.
3. Атлас Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Природа. Экология. Ханты-Мансийск; Москва, 2004, Том II, 152 с.
4. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1989, 336 с.
5. Бажин Н.М. Метан в атмосфере // *Соросовский образовательный журн.* 2000, Т. 6, № 3, с. 52-57.
6. Банкина Т.А., Банкин М.П., Шельпяков А.А и др. Роль почвенного покрова в предотвращении накопления CO₂ в атмосфере // Тез. Всеросс. Науч конф. «Проблемы изучения биосферы» Саратов. 1996, с. 92-93.
7. Бобкова К.С., Машика А.В., Смагин А.В. Динамика содержания углерода органического вещества в среднетаежных ельниках на автоморфных почвах. Спб.: Наука, 2014, 270 с.
8. Бондаренко Н.Ф. Физика движения подземных вод Л. Гидрометеиздат. 1973, 215 с.
9. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З., Гак М.З., Смоляр Э.И. Гидродинамическое моделирование в системе «воздух-растение-почва» // *Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук*. 1989, № 10, с. 11-18.
10. Бородулин А.И., Десятков Б.Д., Махов Г.А., Сарманаев С.Р. Определение эмиссии болотного метана по измеренным значениям его концентрации в приземном слое атмосферы // *Метеорология и гидрология*. 1997, № 1, с. 66-74.
11. Боч М.С. Достижения современного болотоведения // *Итоги науки и техники. Современное болотоведение и тундроведение. Сер. Ботаника*. 1978. Т. 2, с. 5-66.
12. Ваганов В.А., Ведрова Э.Ф., Верховец С.В., Ефремов С.П., Ефремова Т.Т., Круглов В.Б., Онучин А.А., Сухинин А.И., Шибистова О.Б. Леса и болота Сибири в глобальном цикле углерода // *Сибирский экологический журнал*. 2005, № 4, с. 631-649.

13. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почвы. М.: Агропромиздат, 1986, 416 с.
14. Валентини Р., Курбатова Ю.А., Васенев И.И. Информационно-методическое обеспечение регионального мониторинга парниковых газов // *Доклады Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 2012, № 284, с. 212.
15. Васильев С.В. Лесные и болотные ландшафты Западной Сибири. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007, 276 с.
16. Взаимодействие почвенного и атмосферного воздуха. М.: МГУ, 1985, 107 с.
17. Верховец С.В., Шульце Э.-Д. Отклик биогеохимических циклов на быстрые изменения климата в Евразии (Проект МНТЦ № 2757, 2007-2011), 2011.
18. Вершинин П.В., Поясов Н.П. Игла-бур для взятия пробы почвенного воздуха // Описание изобретения к авторскому свидетельству №87662, 1950.
19. Вершинин П.В., Поясов Н.П. Метод исследования почвенного воздуха. Сб. тр. по агроном, физике, 1952, Вып. 5.
20. Визирская М.М., Васенев В.И., Епихина А.С., Мазиров И.М., Васенев И.И., Валентини Р. Инновационные методы мониторинга парниковых газов представительных ландшафтов мегаполиса // *Вестник РУДН. Сер. Агрон. и животнов.* 2012, № 4, с. 43-55.
21. Вомперский С.Э. Принципы оценки депонирования углерода болотами // *Лесоведение*. 1995, № 5, с. 21-27.
22. Вомперский С.Э., Сирин А.А., Цыганова О.П., Валяева Н.А., Майков Д.А. Болота и заболоченные земли России: попытка анализа пространственного распределения и разнообразия // *Известия Российской академии наук. Сер. географическая*. 2005, № 5, с. 39-50.
23. Вомперский С.Э., Сирин А.А., Сальников А.А., Цыганова О.П., Валяева Н.А. Оценка площади болотных и заболоченных лесов России // *Лесоведение*. 2011, № 5, с. 3-11.
24. Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1984, 204 с.
25. Гаджиев И.М. Эволюция почв южной тайги Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1982, 279 с.
26. Гаджиев И.М. Овчинников С.М. Почвы средней тайги Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1977, 151 с.

27. География и экология города Ханты-Мансийска и его природного окружения / Под ред. проф. В.И. Булатова. – Ханты-Мансийск. Изд-во ОАО «Информационно-издательский центр», 2007. 187 с.
28. Гишкелюк И.А., Кундас С.П. Численное моделирование неизотермического переноса влаги и растворимых веществ в природных дисперсных средах // *Экологический вестник*. 2011, Т. 15, № 1, с. 97-104.
29. Глаголев М.В., Смагин А.В. Приложения MATLAB для численных задач биологии, экологии и почвоведения. М.: МГУ, 2005, 200 с.
30. Глаголев М.В. Математическое моделирование метаноокисления в почве // Труды Института микробиологии имени С.Н. Виноградского РАН: К 100-летию открытия метанотрофии / Отв. ред. В.Ф. Гальченко. М.: Наука, 2006, Т. 13, с. 315-341.
31. Глаголев М.В., Смагин А.В. Количественная оценка эмиссии метана болотами: от почвенного профиля - до региона (к 15-летию исследований в Томской области) // *Доклады по экологическому почвоведению*. 2006, Т. 3, № 3, с. 75-114.
32. Глаголев М.В., Головацкая Е.А., Шнырев Н.А. Эмиссия парниковых газов на территории Западной Сибири // *Сибирский экологический журнал*. 2007, Т. 14, № 2, с. 197-210.
33. Глаголев М.В., Шнырев Н.А. Летне-осенняя эмиссия CH_4 естественными болотами Томской области и возможности ее пространственно-временной экстраполяции // *Вестник Московского университета. Сер. 17, Почвоведение*. 2008, № 2, с. 24-36.
34. Глаголев М.В., Сирин А.А., Лапшина Е.Д., Филиппов И.В. Изучение потоков углеродсодержащих парниковых газов в болотных экосистемах Западной Сибири // *Вестник ТГПУ*. 2010, № 3, с. 120-127.
35. Глаголев М.В. Эмиссия CH_4 болотными почвами Западной Сибири: от почвенного профиля до региона. Автореферат канд. дисс. М.: МГУ, 2010, 24 с.
36. Глаголев М.В., Филиппов И.В. Измерение потоков парниковых газов в болотных экосистемах. Ханты-Мансийск, ЮГУ, 2011, 220 с.
37. Глаголев М.В., Клепцова И.Е. К вопросу о механизме выхода пузырьков метана из торфяника // *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2012, Т. 3, № 3, с. 54-63.

38. Глаголев М.В., Сабреков А.Ф. Идентификация газообмена на границе экосистема/атмосфера: метод обратной задачи // *Математическая биология и биоинформатика*. 2012, Т. 7, № 1, с. 81-101.
39. Глаголев М.В. Новое отечественное исследование потоков CO₂ в приземном слое атмосферы методом микровихревых пульсаций // *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2013. Т. 4, № 1(7). с. 1-12.
40. Глаголев М.В., Сабреков А.Ф. Ответ А.В. Смагину: II. Углеродный баланс России // *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2014. Т. 5, № 2(10). с. 50-69.
41. Глебов Ф.З. Взаимоотношения леса и болота в таежной зоне. – Новосибирск: Наука, 1988, 184 с.
42. Гольдман С.Ю., Минкин Л.М., Мясников Н.Г. Ротационный неизотермический воздухообмен в почве // *Почвоведение*. 1987, № 5, с. 61-71.
43. Гончар-Зайкин П.П., Дынкин Л.Д., Дынкин С.Д., Журавлев О.С. Модель газообмена в системе «микроорганизмы-почва-атмосфера». Моделирование биогеоценологических процессов. М.: Наука, 1981. с. 142-148.
44. Горбенко А.Ю., Паников Н.С. Количественное описание динамики роста гетеротрофных микроорганизмов в почве в связи с первичным продукционным процессом в биогеоценозе // *Журнал общей биологии*. 1989. Т. L. № 1. с. 38-59.
45. Дейков К.В., Хурле К., Мюллэдер Н. Эмиссия действующих веществ ряда пестицидов // *Изв. ТСХА*. 1997, вып. 3, с. 84-98.
46. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009, 328 с.
47. Добровольская Т.Г., Головченко А.В., Звягинцев Д.Г., Инишева Л.И., Кураков А.В., Смагин А.В., Зенова Г.М., Лысак Л.В., Семенова Т.А., Степанов А.Л., Глушакова А.М., Початкова Т.Н., Кухаренко О.С., Качалкин А.В., Якушев А.В., Поздняков Л.А., Богданова О.Ю. Функционирование микробных комплексов верховых торфяников – анализ причин медленной деструкции торфа . М.: Товарищество научных изданий КМК, 2013, 129 с.
48. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах (экологическое значение почв). М.: Наука, 1990, 262 с.
49. Дояренко А.Г. К изучению аэрации почвы. Магистерская дисс. ТСХА, 1910.
50. Дояренко А. Г. К изучению аэрации почвы. // *Изв. Моск. с.-х. ин-та*, 1915, кн. 1 и 2.

51. Дояренко А.Г. «Дыхание почвы» как фактор поглощения почвой газов, состава почвенного воздуха, атмосферного электричества и радиоактивности почвы. // *Науч.-агроном. журн.* 1926, № 12.
52. Дояренко А.Г. Избранные сочинения М. Сельхозгиз. 1963. 426 с.
53. Дыхание почвы. Пушино, ПНЦ, 1993, 144 с.
54. Журавлев Р.В. Восстановление пространственно-временной структуры источников и стоков диоксида углерода по данным глобальных наблюдений. Автореферат канд. дисс. Долгопрудный: ФГБУ «Центральная Аэрологическая Обсерватория», 2012, 26 с.
55. Заварзин Г.А. Цикл углерода в природных экосистемах России // *Природа.* 1994, № 7, с. 15-21.
56. Заварзин Г.А. Микробный цикл метана в холодных условиях // *Природа.* 1995, № 6. с. 3-14.
57. Заварзин Г.А. Взаимодействие геосферы и биосферы. Экология и почвы. Пушино. 1998, с. 139-153.
58. 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.
59. Зайдельман Ф.Р., Кожевин П.А., Шваров А.П., Павлов 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.
60. Замолодчиков Д.Г., Карелин Д.В., Честных О.В. Измерения баланса углерода в экосистемах криолитозоны: итоги и проблемы // *Доклады Российской Академии наук.* 2004, Т. 397, № 5, с. 711-713.
61. Епихина А.С., Визирская М.М., Васенев В.И., Мазиров И.М., Васенев И.И., Валентини Р. Инновационные методы мониторинга парниковых газов представительных ландшафтов мегаполиса // *Вестник РУДН. Сер. Агрономия и животноводство.* 2012, № S5. с. 43-54.
62. Инишева Л.И., Сергеева М.А., Смирнов О.Н. Депонирование и эмиссия углерода болотами Западной Сибири // *Научный диалог.* 2012, № 7, с. 61-74.
63. Исаев А.С., Коровин Г.Н. Углерод в лесах Северной Евразии. Круговорот углерода на территории России / под ред. Н.П. Лаверова и Г.А. Заварзина. М.: НТП «Глобальные изменения природной среды и климата». Избр. науч. тр. 1999, с. 63-95.

64. Карелин Д.В., Почикалов А.В., Замолодчиков Д.Г., Гитарский М.Л. Факторы пространственно-временной изменчивости потоков CO_2 из почв южнотаежного ельника на Валдае // *Лесоведение*. 2014, № 4, с. 56-66.
65. Карелин Д.В., Замолодчиков Д.Г. Углеродный обмен в криогенных экосистемах. М.: Академиздатцентр "Наука" (Москва), 2008, 344 с.
66. Карнацевич И.В., Тусупбеков Ж.А. Теплоэнергетические и водные ресурсы водосборов на территории Сибири. - Омск: Изд-во ОмГАУ, 2002, 60 с.
67. Карпачевский Л.О., Киселева Н.К. О методике определения и некоторых особенностях выделения CO_2 из почв под широколиственно-еловыми лесами // *Почвоведение*. 1969, № 7, с. 32-41.
68. Карпачевский Л.О. Лес и лесные почвы. М.: Лесная промышленность, 1981, 264 с.
69. Карпачевский Л.О. Динамика свойств почвы. М.: ГЕОС, 1997, 170 с.
70. Кин Б.А. Физические свойства почвы. ред. Иоффе А.Ф. Л.-М., ГТТИ., 1933, 264 с.
71. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1997, 223 с.
72. Классификация почв России / под ред. Л.Л. Шишова и др. – Смоленск: Ойкумена, 2004, 342 с.
73. Кобак К.И., Яценко-Хмелевский А.А., Кондрашева Н.Ю. Баланс углекислого газа в высоко- и малопродуктивных сообществах. Проблема атмосферного углекислого газа. Л.: Гидрометеиздат, 1980, с. 252-264.
74. Кобак К.И. Биотические компоненты углеродного цикла. Л.: Гидрометеиздат, 1988, 248 с.
75. Костычев П.А. Почвоведение (I, II, III части) Курс лекций, читанный в 1886-1887 гг. Почвы черноземной области России (их происхождение, состав и свойства). М.-Л.: ОГИЗ-СЕЛЬХОЗГИЗ, 1940, 224 с.
76. Кудеяров В.Н., Хакимов Ф.И., Деева Н.Ф., Ильина А.А., Кузнецова Т.В., Тимченко А.В. Оценка дыхания почв России // *Почвоведение*. 1995, № 1. с. 33-42.
77. Кудеяров В.Н., Курганова И.Н. Дыхание почв России: анализ базы данных, многолетний мониторинг, общие оценки // *Почвоведение*. 2005, № 9, с. 1112-1121.
78. Кузин С.Н. Средства и методы эколого-физиологических исследований в лесных биогеоценозах // Биогеоценологические исследования таежных лесов. Сыктывкар, 1994, с. 38-43. (Тр. Коми НЦ УрО РАН. № 133).

79. Кундас С.П., Гринчик Н.Н., Гишкелюк И.А., Адамович А.Л. Моделирование процессов термовлагопереноса в капиллярно-пористых средах / Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2007, 292 с.
80. Кундас С.П., Гишкелюк И.А., Коваленко В.И., Хилько О.С. Компьютерное моделирование миграции загрязняющих веществ в природ-ных дисперсных средах / под общ. ред. С. П. Кундаса. Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2011, 212 с.
81. Курганова И.Н. Эмиссия и баланс диоксида углерода в экосистемах России. Автореферат докт. дисс. М.: МГУ, 2010, 36 с.
82. Курганова И.Н., Кудеяров В.Н. Возможен ли значительный положительный дисбаланс круговорота углерода (сток) на территории России? // *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2015, Т. 6, № 1(11). с. 1-4.
83. Кусковский В.С. Необходимость организации мониторинга подземных вод на территории парка «Самаровский Чугас» (г. Ханты-Мансийск) / В.С. Кусковский, Е.П. Платонов // Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа. Седьмая научно-практическая конференция. Ханты-Мансийск, 2004, Т. 3, с. 262-268.
84. Лапшина Е.Д., Конева В.А. Видовое разнообразие напочвенных лишайников в растительном покрове верховых болот левобережных террас Нижнего Иртыша // *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2010, Т. 1, №1(1). с. 109-114.
85. Лапшина Е.Д., Писаренко О.Ю. Флора мхов Ханты-Мансийского Автономного округа (Западная Сибирь) // *Turczaninowia*. 2013, Т. 16, № 2. с. 62-80.
86. Ларионова А.А., Розанова Л.Н., Самойлов Т.И. Динамика газообмена в профиле серой лесной почвы // *Почвоведение*. 1988, № 11, с. 68-74.
87. Лебедев А.Ф. Список печатных работ Александра Федоровича Лебедева // *Почвоведение*. 1936, № 2, с. 283-292.
88. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. Гостехиздат, 1947, 244 с.
89. Лисс О.Л., Абрамова Л.И., Аветов Н.А., Березина Н.А. и др. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение. Тула: Гриф и К., 2001, 584 с.
90. Лисс О.Л., Березина Н.А. Болота Западно-Сибирской равнины. – М.: МГУ, 1981, 208 с.

91. Лисс О.Л., Березина Н.А., Куликова Г.Г. Возраст болот центральной части Западно-Сибирской равнины // Природные условия Западной Сибири. – М.: МГУ, 1976, Вып. 6, с. 69 – 85.
92. Лыков А.В. Теория сушки. М.-Л. ГЭИ. 1950, 416 с.
93. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1954, 298 с.
94. Макаров Б.Н. Динамика газообмена между почвой и атмосферой в течение вегетационного периода под различными культурами севооборота // Почвоведение. 1952, № 3, с. 271-277.
95. Макаров Б.Н. К методике определения газообмена между почвой и атмосферой и содержания углекислоты в почвенном воздухе // Почвоведение. 1955, № 2, с. 85-87.
96. Макаров Б.Н. Методы изучения газового режима почв. Методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1977, с. 55-87.
97. Макаров Б.Н. Газовый режим почвы. М.: Агропромиздат, 1988, 105 с.
98. Маркова Т.А., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Грисенко А.М., Севастьянов В.В. Распределение окислов азота в приземном слое атмосферы над континентальными районами России // *Pandia*. 2009-2014. эл. публ. <http://www.pandia.ru/text/77/465/16927.php>.
99. Машика А.В. Сравнение двух методов измерения потока CO₂ с поверхности почв // Мат. докл. XV Коми респ. молод. науч. конф., Т. 2, Сыктывкар, 2004, с. 176-178.
100. Машика А.В. Эмиссия диоксида углерода с поверхности подзолистой почвы // Почвоведение. 2006, № 12. с. 1457-1464.
101. Мезенцев В.С., Карнацевич И.В. Увлажненность Западно-Сибирской равнины. Л.: Гидрометеиздат, 1969, 240 с.
102. Методы исследований органического вещества почв. М.: Россельхозакадемия – ГНУ ВНИПТИОУ, 2005, 521 с.
103. Мина В.Н., Макаров Б.Н., Мацкевич В.Б., Штатнов В.И. Методы изучения воздушного режима почв при стационарных исследованиях воздухе // Почвоведение. 1963, № 6, с. 48-57.
104. Минько О.И. Планетарная газовая функция почвенного покрова // Почвоведение. 1988, № 7, с. 59-75.

105. 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.
106. Михайлов О.А. Сезонная динамика вертикальных потоков CO₂ в приземном слое атмосферы на мезо-олиготрофном болоте средней тайги. Автореферат канд. дисс. Сыктывкар: Институт биологии КНЦ Уро РАН, 2013, 24 с.
107. Михайлов О.А., Загирова С.В., Гончарова Н.Н., Мигловец М.Н. Суточная динамика CO₂-газообмена в системе «болото-атмосфера» в период отсутствия активной вегетации растений // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2013, вып. 3(15), с. 35-40.
108. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам, выпуск 8, гидрометеорологические наблюдения на болотах. Л., Гидрометиздат. 1990, 362 с.
109. 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. Пущино. 2003, с. 86-87.
110. Наумов А.В. Дыхание почвы: составляющие, экологические функции, географические закономерности. Автореферат докт. дисс. Томск, ТГУ, 2004, 37 с.
111. Нерпин С.В, Чудновский А.Ф. Физика почвы. М., Наука. 1967, 584 с.
112. Нечаева Е.Г. Ландшафтно-геохимическое районирование Западно-Сибирской равнины // *География и природные ресурсы*. 1990, № 4, с. 77-84.
113. Нечаева Е.Г. Геохимические закономерности торфообразования на Западно-Сибирской равнине // *География и природные ресурсы*. – 1991, № 3, с. 21–29.
114. Нильссон С., Швиденко А., Столбовой В., МакКаллум И., Йонас М. Полный углеродный бюджет наземных экосистем России в 1988-2002 // Вторая Международная конференция «Эмиссия и сток парниковых газов на территории северной Евразии», 16-20 июня 2003: Тезисы докладов. Пущино. с. 88-89.
115. Орлов Д.С., Минько О.И., Амосова Я.М., Каспаров С.В., Глаголев М.В. Методы исследования газовой функции почвы в сборнике Современные физические и химические методы исследования почв / Под ред. А.Д. Воронина и Д.С. Орлова. М.: МГУ, 1987, с. 118-156.

116. Паников Н.С., Палева М.В., Дедыш С.Н., Дорофеев А.Г. Кинетические методы определения биомассы и активности различных групп почвенных микроорганизмов // *Почвоведение*. 1991, № 8, с. 109-115
117. Паников Н.С., Афремова В.Д., Асеева И.В. Кинетика разложения целлюлозы в почвах // *Почвоведение*. 1984, № 1, с. 56-62.
118. Паников Н.С., Звягинцев Д.Г., Эль-Нага С. Кинетика разложения глюкозы в почвах // *Почвоведение*. 1982, № 8, с. 70-76.
119. Паников Н.С. Математическое моделирование роста микроорганизмов в почве // *Биологические науки*. 1988, № 12, с. 58-63.
120. Паников Н.С. Эмиссия парниковых газов из заболоченных почв в атмосферу и проблема устойчивости // *Экология и почвы / Избранные лекции I-VII Всероссийских школ 1991-1997 гг.* Т.1. Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1998, с. 171-184.
121. Поздняков А.И., Шеин Е.В., Паников Н.С., Девин Б.А., Назарова Т.В. Локализация парниковых газов в торфяной толще болот Западной Сибири // *Почвоведение*. 2003, № 6, с. 697-700.
122. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2001, 200 с.
123. Полубаринова-Кочина И.Я. Теория движения грунтовых вод. М.: ГИТТЛ, 1952, 678 с.
124. Почвоведение / под ред. И.С. Кауричева — М: Агропромиздат, 1989, 719 с.
125. Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России. М.: Наука, 2007, 315 с.
126. Пьявченко Н.И. Лесное болотоведение: основные вопросы. М.: Изд-во АН СССР. 1963. 192 с.
127. Ревут И. Б. Физика почв. Л.: Колос. 1972, 366 с.
128. Сирин А.А., Суворов Г.Г., Чистотин М.В., Глаголев М.В. О значениях эмиссии метана из осушительных каналов // *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2012, Т. 3, № 2(6), с. 1-10.
129. Сирин А.А., Маслов А.А., Валяева Н.А., Цыганова О.П., Глухова Т.В. Картографирование торфяных болот Московской области по данным космической съемки высокого разрешения // *Лесоведение*. 2014, № 5, с. 65-71.
130. Смит У. Лес и атмосфера М. Прогресс. 1985, 429 с.
131. Смагин А.В. Абиотическое поглощение газов органогенными почвами // *Почвоведение*. 2007, № 12, с. 1482–1488.

132. Смагин А.В. Анализ поведения углекислого газа в почве // *Вестн. Моск. ун-та, сер. 17 Почвоведение*. 1998, № 4, с. 28-35.
133. Смагин А.В. Газовая фаза почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1999, 200 с.
134. Смагин А.В. Газовая фаза почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2005, 301 с.
135. Смагин А.В. Газовая функция почв // *Почвоведение*. 2000, № 10, с. 1211-1223.
136. Смагин А.В. Кинетическая оценка газообмена между почвой и атмосферой камерно-статическим методом // *Почвоведение*. 2015, № 7, с. 824–831. DOI: 10.7868/S0032180X15070102
137. Смагин А.В. Распределенные кинетические модели органопрофиля почв. // *Вестн. Моск. ун-та, Сер. 17 Почвоведение*. 2001, № 3, с. 3-7.
138. Смагин А.В. Теория и методы оценки физического состояния почв. // *Почвоведение*. 2003, № 3, с. 328-341.
139. 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 // *Вестник МГУ, сер. 17 Почвоведение*. 2003. № 3, с. 29-36.
140. Смагин А.В., Богатырев Л.Г., Федоров Л.И., Матышак Г.В. О соотношении экспериментальных и теоретических исследований в естественных науках (на примере почвоведения) // *Наука в школе*. М.: НТА АПФН, 2004, Т. II, с. 89-111.
141. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Глаголев М.В., Кириченко А.В. Новые инструментальные методы и портативные электронные средства контроля экологического состояния почв и сопредельных сред // *Экологический вестник Сев. Кавказа*, 2006, т. 2, № 1, с. 5-16.
142. Смагин А.В., Смагина М.В., Вомперский Э., Глухова Т.В. Особенности генерирования и выделения парниковых газов в болотах. // *Почвоведение*. 2000, № 9, с. 1097-1105.
143. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Мазанова В.С., Должич А.Р. Поглощение монооксида углерода образцами почв и торфо-песчаных смесей // *Почвоведение*. 2009, № 11, с. 1325-1332.
144. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Щерба Т.Э., Шнырев Н.А. Абиотические факторы дыхания почв // *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2010, т. 6, № 1, с. 5-13.

145. Смагин А.В., Шнырев Н.А., Витязев В.Г. К теории профильно-градиентного метода оценки эмиссии метана из болот в зимнее время // *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2011, т. 7, № 2, с. 23-30.
146. Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2012, 544 с.
147. Смагин А.В. Спорные вопросы количественной оценки газовых потоков между почвой и атмосферой (к дискуссии М.В. Глаголева и А.В. Наумова)// *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 2014, Т. 5, № 2(10), с. 10-25.
148. Смагин А.В., Шнырев Н.А. Потоки метана в холодное время года: распределение и массоперенос в снежном покрове болот // *Почвоведение*, 2015, № 8, с. 943–951. DOI: 10.7868/S0032180X15080080
149. Смагин А.В. Дискуссионные вопросы теории парникового эффекта и газообмена почвы с атмосферой // сб. *Экологическое почвоведение: этапы развития, вызовы современности. К 100-летию Г.В. Добровольского*. М.: ГЕОС, 2015, с. 123-161.
150. Современные физические и химические методы исследования почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1987, 204 с.
151. Степаненко В.М., Мачульская Е.Е., Глаголев М.В., Лыкосов В.Н. Моделирование эмиссии метана из озер зоны вечной мерзлоты // *Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана*. 2011, т. 47, № 2, с. 275-288.
152. Степанов А.Л., Манучарова Н.А., Полянская Л.М. Продуцирование закиси азота бактериями в почвенных агрегатах // *Почвоведение*. 1997, № 8, с. 973-976.
153. Степанов А.Л., Судницын И.И., Умаров М.М., Галиманге Б. Влияние плотности почв и давления почвенной влаги на эмиссию закиси азота и диоксида углерода // *Почвоведение*. 1996, № 11, с. 1337-1340.
154. Степанов А.Л. Микробная трансформация парниковых газов в почвах. М.: ГЕОС, 2011, 192 с.
155. Степанова В.А. Особенности макроэлементного химического состава почв верховых болот средней тайги Западной Сибири. Автореферат канд. дисс. Томск: НИ ТГУ, 2012, 20 с.
156. Степанова В.А., Покровский О.С. Макроэлементный состав торфа выпуклых верховых болот средней тайги Западной Сибири (на примере

- болотного комплекса «Мухрино») // *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2011, № 352, с. 211-214.
157. Судницын И.И., Смагин А.В., Шваров А.П. Учение Максвелла-Больцмана-Гельмгольца-Гуи о двойном электрическом слое дисперсных систем и его использовании в почвоведении (К 100-летию публикации работы Гуи) // *Почвоведение*. 2012, № 4, с. 507 – 512.
 158. Судницын И.И., Степанов А.Л. Почва - вода - растения - микроорганизмы. Palmarium Academic Publishing Saarbrucken, 2014, 229 с.
 159. Теории и методы физики почв / Под ред. Е.В. Шеина, Л.О. Карпачевского. Тула: Гриф и К, 2007, 616 с.
 160. Типы болот СССР и принципы их классификации / Под. ред. Абрамова Т.Г., Боч М.С., Галкина Е.А. Л.: Изд-во Наука, 1974. 259 с.
 161. Тихонова М.В. Экологическая оценка пространственно-временной изменчивости почвенной эмиссии N_2O и CO_2 из дерново-подзолистых почв представительной лесной экосистемы Московского мегаполиса. Автореферат канд. дисс. М.: РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2015, 24 с.
 162. Торфяные болота России: к анализу отраслевой информации / Под ред. А.А. Сирина, Т.Ю. Минаевой. М.: Геос, 2001, 190 с.
 163. Умаров М.М., Кураков А.В., Степанов А.Л. Микробиологическая трансформация азота в почве М.: ГЕОС, 2007, 138 с.
 164. Физические условия почвы и растение. М.: Изд-во Ин. Лит-ры. 1955, 568 с.
 165. Храмов А.А., Валуцкий В.И. Лесные и болотные фитоценозы восточного Васюганья. – Новосибирск: Наука, 1977, 221 с.
 166. Хромов С.П., Петросянц М.А. Метеорология и климатология. М.: Изд-во МГУ, 2006, 584 с.
 167. Шеин Е.В., Гончаров В.М. Агрофизика. Ростов н/Д: Феникс, 2006, 400 с.
 168. Шнырев Н.А., Смагин А.В. Модель динамики метана в профиле и методика оценки потока метана на поверхности по данным о профилном распределении концентраций в торфе // Материалы 18-ой Международной Пущинской школы-конференции молодых ученых «Биология – наука XXI века», 21-25 апреля 2014 г., Пущино, Россия, серия Биология – наука XXI века, место издания Пущино, с. 310-311.
 169. Шнырев Н.А., Смагин А.В. Распределение и потоки метана в снежном покрове западносибирских болот // *Вестник ОГУ*. 2014, № 9(170). с. 156-159.

170. Шумилова Л.В. Ботаническая география Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1962, 436 с.
171. Ялынская Е.Е. Экофизиология дыхания сосны и CO_2 -газообмен в сосновом ценозе. Автореф. дис... канд. биол. наук. Сыктывкар, 1999, 28 с.
172. Ястребов М.Т. I. Игла для взятия проб почвенного воздуха. II. Содержание CO_2 , O_2 и H_2 в почвенном воздухе и в почвенно-грунтовых водах поймы р. Клязьмы // *Почвоведение*. 1956. № 4, с. 89-96.
173. Ястребов М.Т. Новый бур для взятия почвенных монолитов большого объема и его применение для изучения корневых систем растений // *Почвоведение*, 1955, № 5, с. 78-81.
174. Abao E.B., Bronson K.F., Wassmann R., Singh U. Simultaneous records of methane and nitrous oxide emissions in rice-based cropping systems under rainfed conditions // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 2000, Vol. 58, № 1, pp. 131-139. DOI: 10.1023/A:1009842502608
175. Al-Malaika S. Photostabiliser // *Propylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.). Dordrecht: Kluwer, 1999, pp. 581–591. DOI: 10.1007/978-94-011-4421-6
176. Anastasi C., Dowding M., Simpson V.J. Future CH_4 Emissions From Rice Production // *J. of Geophysical Research*. 1992, Vol. 97. № D7. pp. 7521-7525. DOI: 10.1029/92JD00157
177. Aselmann I., Crutzen P.J. Global distribution of Natural Freshwater Wetlands and Rice Paddies, their Net Primary Productivity, Seasonality and Possible Methane Emissions // *J. of Atmospheric Chemistry*. 1989, Vol. 8, № 4. pp. 307-358. DOI: 10.1007/BF00052709
178. Baldocchi D.D., Hicks B.B., Meyers T.P. Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods // *Ecology*. 1988, Vol. 69, pp. 1331-1340.
179. Bauer R.D., Rolle M., Kuerzinger P., Grathwohl P., Meckenstock R.U., Griebler C. Two-dimensional flow-through microcosms – Versatile test systems to study biodegradation processes in porous aquifers // *J. Hydrol.* 2009, Vol. 369, № 3-4, pp. 284–295. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.02.037
180. Beauchamp E.G. Nitrous oxide emission from agricultural soils // *Can. J. Soil Sci.* 1997, Vol. 77, № 2, pp. 113-123. DOI: 10.4141/S96-101
181. Billings S.A., Richter D.D., Yarie J. Soil carbon dioxide fluxes and profile concentrations in two boreal forests // *Can. J. For. Res.* 1998, Vol. 28, № 12, pp. 1773-1783. DOI: 10.1139/x98-145

182. Björkman M.P., Morgner E., Cooper E.J., Elberling B., Klemetsson L., Björk R.G. Winter carbon dioxide effluxes from Arctic ecosystems: An overview and comparison of methodologies // *Global Biogeochem. Cycles*. 2010, Vol. 24, № GB3010. DOI:10.1029/2009GB003667
183. Bohn T.J., Melton J.R., Ito A., Kleinen T., Spahni R., Stocker B.D., Zhang B., Zhu X., Schroeder R., Glagolev M.V., Maksyutov S., Brovkin V., Chen G., Denisov S.N., Eliseev A.V., Gallego-Sala A., McDonald K.C., Rawlins M.A., Riley W.J., Subin Z.M., Tian H., Zhuang Q., Kaplan J.O. WETCHIMP-WSL: intercomparison of wetland methane emissions models over West Siberia // *Biogeosciences Discussions*. 2015, Vol. 12, № 2, pp. 1907-1973. DOI: 10.5194/bgd-12-1907-2015
184. Bon C.E., Reeve A.S., Slater L., Comas X. Using hydrologic measurements to investigate free-phase gas ebullition in a Maine peatland, USA // *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2014, Vol. 18, pp. 953-965. DOI: 10.5194/hess-18-953-2014
185. Bouwman A.F. Compilation of global inventory of emission of nitrous oxide. Bilthoven: Nat. Inst. of Publ. Health and Env. Protect. 1998. pp. 261-272.
186. Bouyoucos G.J., McCool M.M. The aeration of soils as influenced by air-barometric pressure changes // *Soil Sci.* 1924, Vol. 18, № 1, pp. 53-63.
187. Bridges E.M., Batjes N.H. Soil Gaseous Emissions and Global Climatic Change // *Geography*. 1996, Vol. 81, № 2, pp. 155-169.
188. Buckingham E. Contributions to our knowledge of the aeration of soils // *US Dept. Agric. Bur. of Soils bull.* 1904, № 25, 52 p.
189. Campbell G.S. An introduction to Environmental Biophysics. Springer Verlag, New York. 1977, 315 p.
190. Campbell G.S. Soil Physics with BASIC: Transport Models for Soil-Plant Systems. Elsevier Sci., 1985. xvi+150 p.
191. Chanton J.P., Arkebauer T.J., Harden H.S., Verma S.B. Diel variation in lacunal CH₄ and CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ in *Phragmites australis* // *Biogeochemistry*. 2002, Vol. 59, pp. 287-301, DOI: 10.1023/A:1016067610783.
192. 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, Vol. 42, № 2, pp. 279-288. DOI: 10.1080/00380768.1996.10415098
193. Chevallier F., Palmer P.I., Feng L., Boesch H., O'Dell C.W., Bousquet P. Towards robust and consistent regional CO₂ flux estimates from in situ and space-

- borne measurements of atmospheric CO₂ // *Geophysical Research Letters*. 2014, Vol. 41, № 3, pp. 1065-1070. DOI: 10.1002/2013GL058772
194. Ciais P., Canadell J., Luyssaert S. et al. Can we reconcile atmospheric estimates of the Northern terrestrial carbon sink with land-based accounting? // *Current Opinion in Environmental Sustainability*? 2010, Vol. 2, № 4, pp. 225-230. DOI: 10.1016/j.cosust.2010.06.008
 195. Clymo R.S., Bryant C.L., Diffusion and mass flow of dissolved carbon dioxide, methane, and dissolved organic carbon in a 7-m deep raised peat bog // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72, № 8, pp. 2048-2066, DOI: 10.1016/j.gca.2008.01.032.
 196. Couwenberg J. Methane Emissions From Peat Soils (Organic Soils, Histosols). In: Facts, MVR-ability, emission factors. Wetlands International, Ede, The Netherlands, 2009. p 14.
 197. Crill P.M. Seasonal patterns of methane uptake and carbon dioxide release by a temperate woodland soil // *Global Biogeochem. Cycles*. 1991, Vol. 5, № 4, pp. 319-334. DOI: 10.1029/91GB02466
 198. Davidson E.A., Savage K., Verchot L.V., Navarro Rosa Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration // *Agricultural and Forest Meteorology*. 2002, Vol. 113, № 1-4, pp. 21-37. DOI: 10.1016/S0168-1923(02)00100-4.
 199. De Jong E., Shappert H.J.V. Calculation of soil respiration and activity from CO₂ profiles in the soil // *Soil Sci*. 1972, Vol. 113, № 5, pp. 328-333.
 200. Dias V.N., Glagolev M.V., Filippov I.V., Kleptsova I.E., Maksyutov S.S., Shein E. Methane emissions from russian wetlands: the state of the problem. // WETPOL2013: 5th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (October 13-17, 2013, Nantes - France), pp. 280-281. MINES Nantes, 2013
 201. Eckert E.R. Introduction to the transfer of heat and mass. McGraw-Hill Book Company, INC, 1950, 280 p.
 202. Edwards N.T., Riggs J.S. Automated monitoring of soil respiration: A moving chamber design // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003, Vol. 67, № 4. pp. 1266-1271. DOI: 10.2136/sssaj2003.1266
 203. Edwards N.T., Sollins P. Continuous measurement of carbon dioxide evolution from partitioned forest floor components // *Ecology*. 1973, Vol. 54, № 2, pp. 406-412. DOI: 10.2307/1934349

204. van Genuchten M. Th. Determining Transport Parameters from Solute Displacement Experiments. Technical report, U.S. 1980, United States Department of Agriculture.
205. van Genuchten M.Th. A numerical model for water and solute movement in and below the root zone. Res. Rep. 1987, №121. U.S. Salinity Lab. Riverside, CA.
206. Fukui Y., Doskey P.V. An Enclosure Technique for measuring nonmethane organic compound emissions from grassland // *J. Env. Qual.* 1996, Vol. 25, № 3, pp. 601-610. DOI: 10.2134/jeq1996.00472425002500030028x
207. 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 // Proceedings of the 7th Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1998. – Tsukuba: Isebu, 1999, pp. 132-142.
208. Glagolev M., Uchiyama H., Lebedev V., Utsumi M., Smagin A., Glagoleva O., Erohin V., Olenov P., Nozhevnikova A. Oxidation and Plant-Mediated Transport of Methane in West Siberian Bog // Proceedings of the Eighth Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1999. – Tsukuba: Isebu, 2000, pp. 143-149.
209. Glagolev M.V., Smagin A.V., Lebedev V.S., Shnyrev N.A. 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, Новосибирск: ООО Агентство Сибпринт, 2001, pp. 79-81.
210. Glagolev M., Kleptsova I., Filippov I., Maksyutov S., Machida T. Regional methane emission from West Siberia mire landscapes // *Environ. Res. Lett.* 2011, Vol. 6, № 045214. DOI: 10.1088/1748-9326/6/4/045214.
211. Grassie N., Leeming W.B.H. Some aspects of the photo, photothermal and thermal decomposition of polypropylene under vacuum // *European Polymer J.* 1975, Vol. 11, № 12, pp. 809-818. DOI: 10.1016/0014-3057(75)90080-4
212. Harbaugh A.W. Programmer's Documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey Modular Finite-Difference Ground-Water Flow Model / U.S. Geological Survey. – Reston, 1996. 228 p.
213. Henault G., Germon J.S. Quantification de la dénitrification et des émissions de protoxyde d'azote (N₂O) par les sols // *Agronomie.* 1995, Vol. 15, № 6, pp. 321-355. DOI: 10.1051/agro:19950602

214. Herbst M., Hellebrand H.J., Bauer J., Huisman J.A., Šimůnek J., Weihermüller L., Graf A., Vanderborght J., Vereecken H. Multiyear heterotrophic soil respiration: evaluation of a coupled CO₂ transport and carbon turnover model // *Ecological Modelling*. 2008, Vol. 214, pp. 271-283.
215. Hirota M, Tang Y, Hu Q, Hirata S, Kato T, Mo W, Cao G, Mariko S Methane emissions from different vegetation zones in a Qinghai-Tibetan Plateau wetland // *Soil Biol. Biochem.* 2004, Vol. 36, № 5, pp. 737-748. DOI: 10.1016/j.soilbio.2003.12.009
216. Houghton R.A., Callander B.A., Varney S.K. Climate change: the supplementary report to the IPCC scientific assessment. Cambridge University Press, Cambridge Univ.Press.1992, pp. 173-175.
217. Houghton R.A. Changes in the storage of terrestrial carbon since 1850 // *Soils and global change*. CRC. Lewis, 1995, pp. 45-65.
218. Humfield H. A method for measuring carbon dioxide evolution from soil // *Soil Sci.* 1930, Vol. 30, № 1, pp. 1-12.
219. Inoue G., Makshyutov S. Application of Conditional Sampling Eddy Flux Measurement in West Siberia Lowland // Proceedings of the Second Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1993. Tsukuba: Isebu, 1994, pp. 83-85.
220. Ito A. A global scale simulation of the CO₂ exchange between the atmosphere and the terrestrial biosphere with a mechanistic model including stable carbon isotopes, 1953-1999 // *Tellus B*, 2003, Vol. 55, № 2, pp. 596-612. DOI: 10.1034/j.1600-0889.2003.01423.x
221. Jacob D.J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton Univ. Press, 1999, 260 p.
222. Jackson L.S., Carslaw N., Carslaw D.C., Emmerson K.M. Modelling trends in OH radical concentrations using generalized additive models // *Atmos. Chem. Phys.* 2009, № 9, pp. 2021-2033.
223. Jensen L.S., Mueller T., Tate K.R., Ross D.J., Magid J., Nielsen N.E. Soil surface CO₂ flux as an index of soil respiration in situ: A comparison of two chamber methods // *Soil Biology and Biochemistry*. 1996, Vol. 28, № 10-11, pp. 1297-1306. DOI: 10.1016/S0038-0717(96)00136-8
224. Keen B.A. The physical properties of the soil. Longmans, Green &Co, London, N.Y., Toronto, 1931, 260 p.

225. Kellner E., Baird A.J., Oosterwoud M., Harrison K., Waddington J.M. Effect of temperature and atmospheric pressure on methane (CH₄) ebullition from near-surface peats // *Geophys. Res. Lett.* 2006, Vol. 33, № 18, L18405, DOI: 10.1029/2006GL027509
226. Knapp A.K., Yavitt J.B. Evaluation of a closed-chamber method for estimating methane emissions from aquatic plants // *Tellus B*, 1992, Vol. 44, №. 1, pp. 63-71. DOI: 10.3402/tellusb.v44i1.15425
227. Kotsyurbenko O.R., Nozhevnikova A.N., Soloviova T.I., Zavarzin G.A. Methanogenesis at low temperatures by microflora of tundra wetland soil // *Antonie van Leeuwenhoek*. 1996, Vol. 69, № 1, pp. 75-86. DOI: 10.1007/BF00641614
228. Lang K.L., Silvola J., Ruuskanen J., Martikainen P.J. Emissions of nitric oxide from boreal peat soils // *J. of Biogeography*, 1995. Vol. 22, № 2/3, pp. 359-364. DOI: 10.2307/2845931
229. Lappalainen E. General review on world peat bog and peat resources / Lappalainen E. (ed.) Global Peat Resources, International Peat Society, Finland, 1996, pp. 53-56.
230. Laurila T., Soegaard H., Lloyd C.R. Seasonal variations of net CO₂ exchange in European Arctic ecosystems // *Theor. and Appl. Climatology*. 2001, Vol. 70, № 1, pp. 183–201. DOI: 10.1007/s007040170014
231. Law B.E., Kelliher F.M., Baldocchi D.D., Anthoni P.M., Irvine J., Moore D., Van Tuyl S. Spatial and temporal variation in respiration in a young ponderosa pine forest during a summer drought // *Agric. and For. Meteorol.* 2001, Vol. 110, № 1, pp. 27-43. DOI: 10.1016/S0168-1923(01)00279-9
232. Leather J.W. Soil gases // *Mem. Dept. Agric. India (Chem. series)*. 1915, Vol. 4, pp. 85-134.
233. Lingfei Yu, Hao Wang, Guangshuai Wang, Weimin Song, Yao Huang, Sheng-Gong Li, Naishen Liang, Yanhong Tang, Jin-Sheng He, A comparison of methane emission measurements using eddy covariance and manual and automated chamber-based techniques in Tibetan Plateau alpine wetland // *Environmental Pollution*. Vol. 181, pp. 81-90. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.06.018
234. Luan J., Wu J. Gross photosynthesis explains the 'artificial bias' of methane fluxes by static chamber (opaque versus transparent) at the hummocks in a boreal peatland // *Environ. Res. Lett.* 2014, Vol. 9, № 10, 105005. DOI: 10.1088/1748-9326/9/10/105005

235. Lündegårdh H. Carbon dioxide evolution of soil and crop growth // *Soil Sci.* 1927, Vol. 23, № 6, pp. 417-453.
236. Massman W.J. A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP // *Atmospheric Environment*. Vol. 32, № 6, pp. 1111-1127, DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00391-9.
237. Mast M.A., Wickland K.P., Striegl R.T., Clow D.W. Winter fluxes of CO₂ and CH₄ from subalpine soils in RockyMountain National Park, Colorado // *Global Biogeochemical Cycles*. 1998, Vol. 12, № 4, pp. 607-620. DOI: 10.1029/98GB02313
238. Mastepanov M., Sigsgaard Ch., Dlugokencky E.J., Houweling S., Strom L., Tamstorf M.P., Christensen T.R. Large tundra methane burst during onset of freezing // *Nature*. 2008, Vol. 456(7222), pp. 628-631. DOI: 10.1038/nature07464
239. Marshall T.J. A relation between permeability and size distribution of pores // *Soil Sci.* 1958, Vol. 9, № 1, pp. 1-8. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1958.tb01892.x
240. Millington F.I., Quirk J.P. Permeability of porous solids // *Trans.Faraday Soc.* 1961, Vol. 57, pp. 1200-1207. DOI: 10.1039/TF9615701200
241. Mironenko E.V., Pachepsky Y.A. Estimating transport of chemicals from soil to ponding water // *J. of Hydrology*. 1998, Vol. 208, № 1-2. pp. 53-61. DOI: 10.1016/S0022-1694(98)00144-9
242. Nisbet R.E., Fisher R., Nimmo R.H., Bendall D.S., Crill P.M., Gallego-Sala A.V., Hornibrook E.R., López-Juez E., Lowry D., Nisbet P.B., Shuckburgh E.F., Sriskantharajah S., Howe C.J., Nisbet E.G. // *Proc. R. Soc. B.* 2009, Vol. 276, № 1660, pp. 1347-1354; DOI: 10.1098/rspb.2008.1731
243. 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, Vol. 102, № D24. pp. 28771-28777. DOI: 10.1029/97JD01440
244. Nozhevnikova A.N., Zepp R, Vazquez F., Zehnder A.J.B., Holliger C. Evidence for the Existence of Psychrophilic Methanogenic Communities in Anoxic Sediments of Deep Lakes // *Appl.Environ.Microbiol.* 2003, Vol. 69, № 3, pp. 1832-1835. DOI: 10.1128/AEM.69.3.1832-1835.2003
245. 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, Vol. 77, №2, pp. 153-160. DOI: 10.4141/S96-105
246. van Oosten T.B., Joosten I., Megens L. «Man-made fibres from polypropylene to works of art» // *The Future of the 20th Century: Collecting. Interpreting and*

- Conserving Modern Materials, C. Rogerson and P. Garside (eds). London: Archetype Publications, 2006, pp. 61–69.
247. Pan Y., Birdsey R.A., Fang J. et al. A large and persistent carbon sink in the world's forests // *Science*. 2011, Vol. 333, № 6045, pp. 988-993. DOI: 10.1126/science.1201609
 248. Panikov N.S. Fluxes of CO₂ and CH₄ in high latitude wetlands: measuring, modeling and predicting response to climate change // *Polar Research*. 1999, Vol. 18, № 2, pp. 237-244.
 249. Panikov N.S., Dedysh S.N. Cold season CH₄ and CO₂ emission from boreal peat bogs (West Siberia): winter fluxes and thaw activation dynamics // *Global Biogeochemical Cycles*. 2000, Vol. 14, № 4, pp. 1071-1080. DOI: 10.1029/1999GB900097
 250. Parsekian A.D., Slater L., Comas X., Glaser P.H. Variations in free-phase gases in peat landforms determined by ground-penetrating radar // *J. Geophys. Res.* 2010, Vol. 115, G02002, DOI: 10.1029/2009JG001086
 251. Penman H.L. Gas and vapor movement in the soil: I. The diffusion of vapours through porous solids // *J. Agric. Sci.* 1940, Vol. 30, № 3/4, pp. 437-462. DOI: 10.1017/S0021859600048164
 252. Philip J.R., de Vries D. Moisture movement in porous materials under temperature gradients // *Trans. Amer. Geophys. Union*. 1957, Vol. 38, № 2, pp. 222-232. DOI: 10.1029/TR038i002p00222
 253. 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, pp. 107-119.
 254. Prommer H., Barry D.A., Zheng C. MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling // *Ground Water*. 2003, Vol. 41, № 2, pp. 247-257. DOI: 10.1111/j.1745-6584.2003.tb02588.x
 255. Rabek J.F. Polymer Photodegradation : Mechanisms and Experimental Methods. London: Chapman & Hall, 1995, XVI+664 p. DOI: 10.1007/978-94-011-1274-1
 256. Reiset J. Expériences sur la putréfaction et sur la formation des fumiers // *Comptes rendus des séances hebdomadaires de l'Académie des Sciences*. 1856, № 42, pp. 53-59.
 257. Richards L.A. Capillary conduction of liquids through porous mediums // *J. Appl. Phys.* 1931, Vol. 1, pp. 318-333. DOI: 10.1063/1.1745010

258. Roberts R.C. Molecular diffusion of gases, in American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., edited by D.E. Gray, pp. 2.249-2.252, McGraw-Hill, New York, 1972.
259. Rommel L.G. L'Aeration du Sol // *Rev. Int. de Renseign. Agric.* 1923, pp. 300-315.
260. Russell E.J., Appleyard A. The atmosphere of the soil: its composition and causes of variation // *J. Agric. Sci.* 1915, № 7, pp. 1-48. DOI: 10.1017/S0021859600002410
261. Saffman P.G., Taylor G.I. The penetration of a fluid into porous medium... // *Proc. R. Soc. Lond. A* 1958, Vol. 245, pp. 312-331. DOI: 10.1098/rspa.1958.0085
262. Schilstra A.J., Gerding M.A.W. Peat Resources / Encyclopedia of Energy, edited by Cutler J. Cleveland, Elsevier, New York, 2004, pp. 805-810. DOI: 10.1016/B0-12-176480-X/00567-2
263. Sebacher D.I., Harriss R.C., Bartlett K.B. Methane flux across the air-water interface: air velocity effects // *Tellus B.* 1983, Vol. 35, № 2, DOI: 10.3402/tellusb.v35i2.14790
264. Šejna, M., J. Šimůnek. HYDRUS (2D/3D): Graphical user interface for the HYDRUS software package simulating two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. 2007. Available at www.pc-progress.cz (verified 20 Feb. 2008). PC-Progress, Prague, Czech Republic.
265. Siegel D.I., Glaser P.H. Groundwater Flow in a Bog-fen Complex, Lost River Peatland, Northern Minnesota // *J. of Ecology.* 1987, Vol. 75, № 3, pp. 743–754. DOI: 10.2307/2260203
266. Silvola J., Saarnio S., Foot J., Sundh I., Greenup A., Heijmans M., Ekberg A., Mitchell E., van Breemen N. Effects of elevated CO₂ and N deposition on CH₄ emissions from European mires // *Global Biogeochem. Cycles.* 2003, Vol. 17, № 2, 1068, DOI: 10.1029/2002GB001886
267. Šimůnek J. Numerical model for simulating the movement of water, heat and multiple solutes in variably saturated porous media // *J. Hydrol. Hydromech.* 1994. Vol. 42, № 1-2, pp. 66-88.
268. Simunek J. UNSATCHEM-2D code for simulating two-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry. Version 1.1 / J. Simunek, D. L. Suarez // U.S. Salinity Lab., Riverside, CA. – 1993.

269. Šimůnek J., Köhne J.M., Kodešová R., Šejna M. Simulating nonequilibrium movement of water, solutes, and particles using HYDRUS: A review of recent applications // *Soil and Water Research*. 2008. Vol. 3, (Special Issue 1), pp. 342-351.
270. Simunek J., Semotán J. Numerical simulation of the solute transport in porous media (in Czech, English abstract) // *Vodohosp. Čas.* 1988. Vol. 36, № 2, pp. 186-198.
271. Simunek J., Suarez D.L. Modeling of carbon dioxide transport and production in soil: 1. Model development, // *Water Resources Research*. 1993, Vol. 29, № 2, pp. 487-497. DOI: 10.1029/92WR02225
272. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. The HYDRUS Software Package for Simulating Two- and Three-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Technical Manual, Version 1.0, PC Progress, Prague, Czech Republic, 2006, 241 p.
273. Sirin A., Suvorov G., Glagolev M., Chistotin M., Kravchenko I., Kizilova A., Bazhin N. Biogeochemical role and greenhouse gas emissions from hydrological elements of anthropogenically changed peatlands // *Geophysical Research Abstracts*. 2011, Vol. 13, EGU2011-12677
274. Sitaula B.K., Warner W.S., Bakken L.R., Hargreaves K., Klemmedtsson L; Sitaula J.I.B, Christensen Søren, Priemé Anders. An interdisciplinary approach for studying greenhouse gases at the landscape scale // *Norway J. of Agricult. Sci.* 1995, Vol. 9, № 3-4, pp. 189-209.
275. Solomon D.K., Cerling T.E. The annual carbon dioxide cycle in a montane soil: Observations, modeling, and implications for weathering // *Water Resour. Res.* 1987, Vol. 23, № 12, pp. 2257-2265. DOI: 10.1029/WR023i012p02257
276. Suarez D.L., Simunek J. Modeling of carbon dioxide transport and production in soil: 2. Parameter selection, sensitivity analysis, and comparison of model predictions to field data // *Water Resources Research*. 1993, Vol. 29, № 2, pp. 499-513. DOI: 10.1029/92WR02226
277. Tokida T., Miyazaki T. Mizoguchi M. Ebullition of methane from peat with falling atmospheric pressure // *Geophys. Res. Lett.* 2005, Vol. 32, № 3, L13823, DOI: 10.1029/2005GL022949
278. Tsuchiya Y., Sumi K. Thermal decomposition products of poly(vinyl alcohol) // *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 1969, Vol. 7, № 11, pp. 3151-3158. DOI: 10.1002/pol.1969.150071111

279. Van der Nat F.-J. W.A., Middelburg J.J., Van Meeteren D., Wielemakers A. Diel methane emission patterns from *Scirpus lacustris* and *Phragmites australis* // *Biogeochemistry*. 1998, Vol. 41, pp. 1-22, DOI: 10.1023/A:1005933100905
280. Venterea R.T., Spokas K.A., Baker J.M. Accuracy and Precision Analysis of Chamber-Based Nitrous Oxide Gas Flux Estimates // *Soil Sci. Society of America J.* 2009, Vol. 73, № 4, pp. 1087-1093. DOI: 10.2136/sssaj2008.0307
281. de Vries D. Simulations heat and moisture transfer in porous media // *Trans. Amer. Geophys. Union*. 1957, Vol. 38, № 2, pp. 222-231.
282. Wagenet R.J., Hutson J. L. LEACHM: Leaching estimation and chemistry model; A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone, Continuum 2, Dept. of Agronomy, Cornell University, Ithaca, New York, NY, 1987.
283. Wesseling J.G. Soil physical data and modeling moisture flow. Alterra, Wageningen UR, 2009. 178 p.
284. Xu L., Furtaw M.D., Madsen R.A., Garcia R.L., Anderson D.J., McDermitt D.K. On maintaining pressure equilibrium between a soil CO₂ flux chamber and the ambient air // *J. Geophys. Res.* 2006, Vol. 111, № D08S10, DOI: 10.1029/2005JD006435
285. Yagi K. Methane emission from paddy fields // *Bull. Natl. Inst. Agroenviron. Sci.* 1997, Vol. 14, pp. 96-210.
286. Yates S.R., Wang D., Ernst F.F., Can J. Methyl bromide emissions from agricultural fields // *Env. Sci. And Technology*. 1997, Vol. 31, № 4, pp. 1136-1143. DOI: 10.1021/es960630u
287. Yu Z., Slater L.D., Schäfer K.V.R., Reeve A.S., Varner R. K. Dynamics of methane ebullition from a peat monolith revealed from a dynamic flux chamber system // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2014, Vol. 119, № 9, pp. 1789-1806. DOI: 10.1002/2014JG002654
288. Zamolodchikov D.G., Karelin D.V., Ivaschenko A.I., Oechel W.C., Hastings S.J. CO₂ flux measurements in Russian Far East tundra using eddy covariance and closed chamber techniques // *Tellus B.* 2003, Vol. 55, № 4, pp. 879-892. DOI: 10.1046/j.1435-6935.2003.00074.x
289. Zheng C. A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reaction of contaminants in groundwater systems. Technical report, 1990, U.S. Environmental Protection Agency.

290. Zheng C. MT3D99: A modular three-dimensional multispecies transport simulator. Technical report, U.S. 1999, Papadopoulos & Associates, Inc., Bethesda, MD, USA.
291. Zheng C., Wang P.P. MT3DMS, A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and users guide. Technical report, U.S. 1999, Army Engineer Research and Development Center Contract Report SERDP-99-1, Vicksburg, MS.
292. Zimov S, Zimov N. Role of Megafauna and Frozen Soil in the Atmospheric CH₄ Dynamics // *PLoS ONE*. 2014, Vol. 9, № 4, e93331. DOI: 10.1371/journal.pone.0093331
293. Zimov S.A., Zimova G.M., Davidov S.P., Davidova A.I., Voropaev Y.V., Voropaeva Z.V., Prosiannikov S.F., Prosiannikova O.V., Semiletova I.V., Semiletov I.P. Winter Biotic Activity and Production of CO₂ in Siberian Soils: A Factor in the Greenhouse Effect // *J. Geophys. Res.* 1993, Vol. 98, № D3, pp. 5017-5023. DOI: 10.1029/92JD02473