

ЭМИССИЯ И ДИФФУЗИЯ МЕТАНА В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ БОЛОТ

METHANE EMISSION AND DIFFUSION IN SNOW COVER OF BOGS

Ключевые слова: метан в болотных экосистемах, зимние наблюдения, профильное распределение в снегу, эмиссия, диффузионный транспорт, математическое моделирование.

Исследуются эмиссионные потоки метана с поверхности снежного покрова олиготрофного западносибирского болота и закономерности профильного распределения этого газа в толще снега. Разработаны физически обоснованные математические модели процесса распределения метана в снеговом покрове, сочетающие источник на поверхности торфяной почвы и механизм диффузионного транспорта, выделяющегося газа в атмосферу. Стационарные варианты моделей используются для расчета эмиссионных потоков метана по данным о профильном распределении газа (градиентный метод снеговой съемки). Расчетные данные нередко превышают измеренные камерным методом потоки в 2-10 раз и более, варьируя в диапазоне 0,01-0,3 мгС/м²/ч. Предложенный метод снеговой съемки позволяет успешно оценивать потоки болотного газа в атмосферу в холодное время года, сглаживая присущее им большое варьирование.

Keywords: methane in wetland ecosystems, winter observation, profile distribution in snow, emission, diffusion transport, mathematical modeling.

The emission methane fluxes from the snow cover surface in an oligotrophic West Siberian bog and the profile distribution patterns of this gas in the snow stratum are studied. Physically reasonable mathematical models of the process of methane distribution in the snow cover combining the source on the surface of the peaty soil and the mechanism of diffusion transport of escaping gas from the soil into the atmosphere are developed. Stationary model variants are used to calculate the emission methane fluxes by the data on the profile gas distribution (gradient method of snow survey). The calculated data often exceed the fluxes measured by chamber method 2-3 times or more, varying in the range of 0.01-0.2 mgC m² h. The proposed method of snow survey enables to successfully evaluate methane fluxes from a bog into the atmosphere during cold season smoothing their inherent great variation.

Смагин Андрей Валентинович, д.б.н., проф., факт почвоведения, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-36-22. E-mail: smagin@list.ru.

Шнырев Николай Андреевич, н.с., факт почвоведения, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-36-84. E-mail: shnyrevn@list.ru.

Smagin Andrey Valentinovich, Dr. Bio. Sci., Prof., Soil Science Faculty, Lomonosov Moscow State University. Ph.: (495) 939-36-22. E-mail: smagin@list.ru.

Shnyrev Nikolay Andreyevich, Staff Scientist, Soil Science Faculty, Lomonosov Moscow State University. Ph.: (495) 939-36-84. E-mail: shnyrevn@list.ru.

Введение

Метан относится к одним из основных парниковых газов в атмосфере Земли. Исследованиям его эмиссии из природных и антропогенных источников посвящено много современных публикаций как в нашей стране, так и за рубежом, представления о которых можно получить из обобщений [1, 2]. Особенно актуальны эти исследования для России, где находятся крупнейшие на планете болотные экосистемы – природные источники метана. Вместе с тем оценки эмиссии из болот России весьма противоречивы [3, 4] и редко включают сведения о потоках в холодное время года со снежным покровом, а этот период может доминировать в условиях умеренного климата. Относительно немного работ по эмиссии метана в холодный сезон и за рубежом, что во многом связано с трудоемкостью проведения полевых исследований и несовершенством соответствующих ме-

тодик [5-8]. В связи с этим целью работы было экспериментальное исследование потоков метана и его распределения в снежном покрове типичного западносибирского олиготрофного болота с последующим математическим моделированием изучаемых явлений для физического обоснования градиентного метода снеговой съемки эмиссионных потоков. В отличие от исследования [9], наш вариант метода оперировал на разностью концентраций между двумя точками измерений в снегу и в атмосфере, а физически обоснованными моделями стационарных профильных распределений газа в снежном покрове.

Объекты и методы исследования

Экспериментальные исследования проводились в марте в зоне средней тайги Западной Сибири на полигоне Югорского государственного университета «Мухрино» (ХМАО, 60°53'20" с.ш., 68°42'10" в.д.). Они включали

измерения потоков метана с поверхности снега в атмосферу методом камер, мощности снеговой толщи и плотности ее сложения, а также вертикального распределения концентраций метана в снежном покрове [2]. С этой целью образцы газовой фазы метана аккуратно отбирались из снега с заданной глубины шприцами 20 мл («IMP», США; «SFM», Германия) с удлиненной игло-насадкой в 3-10-кратной повторности, герметизировались и транспортировались в лабораторию стационара «Мухрино». Концентрация метана в пробах определялась на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» («Хроматэк», Россия) с пламенно-ионизационными детекторами. Условия определения: газ-носитель – азот, расход газа носителя – 30 мл/мин., расход водорода – 25 мл/мин., расход воздуха – 250 мл/мин., сорбент Hayesep Q (80/100 меш), температура колонок – 70°C, температура испарителей – 150°C, температура детекторов – 200°C. 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). Из каждого шприца (индивидуальная проба) в прибор последовательно вводилось по три дозы отобранного воздуха; стандартное отклонение для повторных измерений не превышало 0,03 ppm. Синхронно программируемыми датчиками DS1922 («Dallas Semiconductor», США) фиксировалась температура на разных глубинах в толще снега. При помощи метеостанции стационара измерялись: температура и влажность воздуха (на высоте 1,5 м) – датчиком HygroClip S3 (ROTRONIC, Швейцария), барометрическое давление – датчиком Baro-Diver DI500 («Schlumberger Water Services», Нидерланды). Расчет концентрации метана в газовой фазе (C) по данным об измеряемой

величине его объемного содержания (X_{ppm}), абсолютной температуре (T) и барометрическом давлении (D) осуществлялся по следующей формуле [2]:

$$C = \frac{0,012 X_{ppm} \cdot D}{RT}, \quad (1)$$

где [C] = г/м³;
 [X_{ppm}] = ppm;
 [D] = кПа;
 [T] = К;
 R = 8,31 Дж/кг (универсальная газовая постоянная).

Статистическая обработка измерений, а также аппроксимация данных профильного распределения, математические расчеты потоков метана, построение графических иллюстраций проводились с использованием программ S-Plot 9 и Microsoft Excel 2003 с помощью стандартных пакетов функций и авторских макросов.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены данные по эмиссии метана на исследуемом объекте в марте месяце, когда болото находилось под снежным покровом мощностью до 60-80 см. Измеряемая величина не превышает уровня 0,02 мгС/м²/ч. При этом для мочажинных элементов болотного рельефа характерно высокое варьирование данных. В летний период такое варьирование часто объясняется выходом из болота газовых пузырьков, содержащих метан, и формирующихся в жидкой фазе при превышении «критической» концентрации, зависящей от растворимости газа и внешнего давления, согласно [10]. Однако для холодного времени года с промерзанием воды в болоте «пузырьковый» транспорт, по-видимому, становится невозможным, поэтому природа сильного варьирования потоков метана в мочажинах, скорее всего, иная и пока остается не ясной.

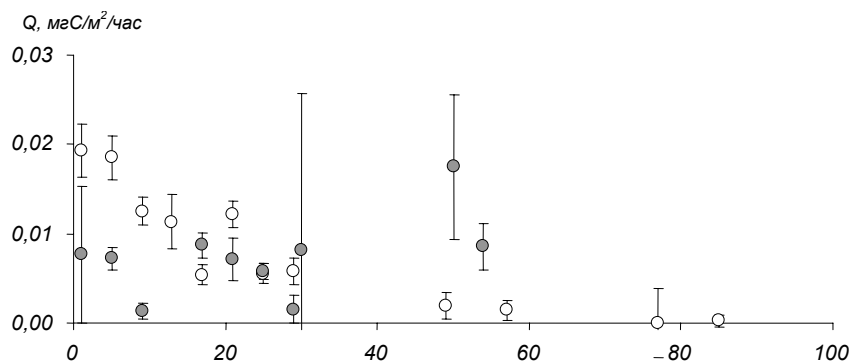


Рис. 1. Фрагмент измерений эмиссионных потоков метана камерным методом с поверхности снежного покрова в различных элементах болотного ландшафта (март 2010 г.): белые символы – рямы, закрашенные – мочажины; ось абсцисс – порядковый номер точки измерений, вертикальные планки – стандартные отклонения

На рисунке 2 представлены результаты измерений концентраций метана в толще снега. По форме профиля их оказалось возможным сгруппировать в два типа – прямолинейные (А) и нелинейные вогнутые (Б), причем тип А был свойственен преимущественно рябовым комплексам, а тип Б – грядовым. Поскольку форма распределений отражает процессы их образования и динамики, в ряде случаев существует принципиальная возможность количественной оценки интенсивностей данных процессов методом обратной задачи по моделям стационарных распределений веществ [2, 11]. Для этого, очевидно, необходимо получить подобные физически обоснованные модели, дающие в виде стационарных решений профили линейного и вогнутого типов для распределения метана в инертной пористой толще снега.

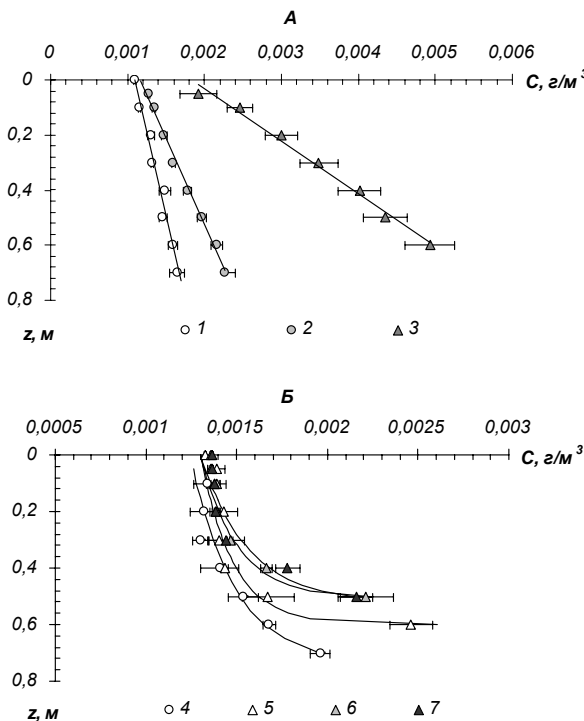


Рис. 2. Профильные распределения метана в толще снега:

А – прямолинейные; Б – вогнутые; 1, 2, 4 – рямы; 3, 5, 6, 7 – мочажины; линии на графиках аппроксимация по моделям (4) и (8)

Принимая гипотезу диффузионного механизма массопереноса метана в снежном покрове при его движении из почвы в атмосферу, имеем следующую простую модель динамики концентраций газа:

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

где z – вертикальная координата, м;

t – время, ч;

C – концентрация метана в газовой фазе толщи снега, г/м³;

D – эффективный коэффициент диффузии (м²/ч), зависящий температуры, баро-

метрического давления и пористости среды [2].

Так как снег является макропористой средой, в первом приближении эффективный коэффициент диффузии можно определить по линейному уравнению Пенмена [2]: $D = 0,66D_0P$, где D_0 – коэффициент диффузии в воздушной среде при заданной температуре и барометрическом давлении; P – воздухоносная (активная) пористость или объемная доля пор, не занятых жидкой фазой от общего объема среды, м³/м³; 0,66 – параметр, ответственный за извилистость порового пространства. Учитывая известную зависимость диффузивности газов от температуры и давления, получаем окончательную формулу для оценки эффективного коэффициента диффузии метана в толще снега с активной пористостью P [2]:

$$Q = 0,66 \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,75} \left(\frac{101,3}{D} \right), \quad (3)$$

где D_{st} – коэффициент диффузии метана в стандартных условиях при 273°K температуры и 101,3 кПа барометрического давления. Оценка этой величины по разным источникам варьирует в диапазоне 0,069-0,119 м²/ч [12-14].

Модель (2) снабжается следующими очевидными граничными условиями. На поверхности почвы граничным условием является эмиссионный поток метана с интенсивностью Q (мг/м²/ч). На верхней границе, абсолютной отметкой которой является мощность снеговой толщи (H), целесообразно выбрать условие постоянства концентрации метана в атмосферном воздухе (C_0). Стационарный вариант (2) при указанных граничных условиях имеет простое аналитическое решение в виде уравнения прямой:

$$C_{(z)} = -a \cdot z + b, \quad \text{где } a = \frac{Q}{D}, \quad b = \frac{Q}{D} H + C_0. \quad (4)$$

Поэтому, аппроксимируя профиль концентраций метана в толще снега линейной зависимостью (4), легко рассчитать искомый эмиссионный поток (Q) по данным об угловом коэффициенте прямой (a) или остаточном члене (b) и зависимости (3) для эффективного коэффициента диффузии газа (D):

$$Q = 0,66 \cdot a \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,75} \left(\frac{101,3}{D} \right) \quad (5)$$

$$\text{или } Q = 0,66 \cdot P \cdot D_{st} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,75} \left(\frac{101,3}{D} \right) \cdot (b - C_0). \quad (6)$$

В исходной модели (2) предполагалось, что снежная толща однородна и характеризуется одинаковым по всей глубине эффективным коэффициентом диффузии D . Однако анализ плотности снега (ρ) выявил ее факти-

чески линейное увеличение с глубиной ($\rho_{(z)} = 0,282 \cdot z + 0,084$; $R^2 = 0,93$), а, значит, и соответствующее снижение пористости. Согласно (3), 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 толщи мощностью (H), то зависимость диффузивности от глубины будет иметь вид: $D_{(z)} = D_0 - (D_0 - D_H)z/H$. В этом случае вместо модели (2) получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(D_0 - D_H)}{H} z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(D_0 - D_H)}{H} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (7)$$

где $m = (D_0 - D_H)/(HD_0)$.

Аналитическим решением стационарного варианта (7) при указанных выше граничных условиях служит достаточно простая логарифмическая функция:

$$C_{(z)} = C_0 - \frac{a}{m} \cdot \ln(1 - m \cdot z), \text{ где } a = \frac{Q}{D_0}. \quad (8)$$

Это уравнение удачно описывает вогнутую форму распределения (тип Б на рисунке 2). 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.

Таблица

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

Модель (4) $C_{(z)} = -a \cdot z + b$						
№	Элемент	$a, \text{ г/м}^4$	$b, \text{ г/м}^3$	$C_0, \text{ г/м}^3$	R^2	$Q, \text{ мг/м}^2/\text{ч}$
1	Рям	0,0008	0,0017	0,0012	0,97	0,03-0,05
2	Рям	0,0016	0,0023	0,0012	0,99	0,05-0,09
3	Мочажина	0,0057	0,0051	0,0012	0,97	0,19-0,32
Модель (8) $C_{(z)} = C_0 - a \cdot \ln(1 - m \cdot z)/m$						
№	Элемент	$a, \text{ г/м}^4$	$m, 1/\text{м}$	$C_0, \text{ г/м}^3$	R^2	$Q, \text{ мг/м}^2/\text{ч}$
4	Рям	0,0003	1,353	0,0012	0,97	0,01-0,02
5	Мочажина	0,0003	1,666	0,0013	0,99	0,01-0,02
6	Мочажина	0,0004	1,981	0,0013	0,99	0,02-0,03
7	Мочажина	0,0005	1,923	0,0013	0,96	0,02-0,03

Аппроксимируя в программе S-Plot 9 экспериментальные данные по концентрациям метана в снежной толще уравнением нелинейной регрессии (8), получаем возможность расчета эмиссионного потока по уравнению, аналогичному (5).

В таблице помещены параметры аппроксимации для двух вариантов моделей, описывающих профильные распределения метана в снежном покрове болота. Во всех случаях были получены высокие коэффициенты достоверности аппроксимации $R^2 = 0,96-0,99$, свидетельствующие об адекватности моделей. Расчет по уравнениям (5) и (6) с приведенным выше диапазоном оценки стандартного коэффициента диффузии метана в атмосфере позволил получить величины эмиссионных потоков (Q) новым градиентным методом снеговой съемки. Используя параметры аппроксимации и соответствующие уравнения (5), (6) для расчета Q , легко было получить оценку эмиссионных потоков (табл.). Сравнивая данные таблицы и измеренные камерным методом эмиссионные потоки (рис. 1) для исследуемого периода (первая и вторая декады марта), нетрудно убедиться, что камерный метод дает более низкие оценки, по сравнению с градиентным, где расчетные потоки достигали величин 0,05-0,3 мг/м²/ч, то есть в 2-15 раз выше максимальных значений фоновой эмиссии (0,02 мг/м²/ч).

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 [8], а в болотных ландшафтах с развитыми локальными (преимущественными) потоками его использование и тем более способствует неадекватной оценке [2]. На этом фоне осредненный по пространству градиентный метод газовых профилей в варианте снеговой съемки дает, по-видимому, более объективные данные о газообмене болот с атмосферой в холодный период года.

Библиографический список

1. Бажин Н.М. Метан в окружающей среде. (Сер. Экология). – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2010. – Вып. 93. – 56 с.
2. Смагин А.В. Газовая фаза почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – 300 с.
3. Земцов А.А. Болота Западной Сибири – их роль в биосфере. – 2-е изд. – Томск: ТГУ, СибНИИТ, 2000. – 72 с.
4. Глаголев М.В. Эмиссия CH₄ болотными почвами Западной Сибири: от почвенного профиля до региона. автореф. канд. дис. – М.: МГУ, 2010. – 24 с.
5. Dise N.B. Winter fluxes of methane from Minnesota peatlands // Biogeochemistry. – 1992. – V. 17. – P. 71-83.

6. Alm J., Saarnio S., Nykanen H., Silvola J., Martikainen P. Winter CO₂, CH₄ and N₂O fluxes on some natural and drained boreal peatlands // *Biogeochemistry*. – 1999. – V. 44. – P. 163-186.
7. Laine A., Wilson D., Kiely G., Byrne K.A. Methane flux dynamics in an Irish lowland blanket bog // *Plant and Soil*. – 2007. – V. 299. – P. 181-193.
8. Leppala M.V., Oksanen J., Tuittila E.-S. Methane flux dynamics during the mire succession // *Oecologia*. – 2011. – V. 165. – P. 489-499.
9. Maljanen M., Liikanen A., Silvola J., Martikainen P.J. Measuring N₂O emissions from organic soils by closed chamber or soil/snow N₂O gradient methods // *European Journal of Soil Science*. – 2003. – V. 54. – P. 625-631.
10. Walter K.M., Smith L.C., Chapin F.S. Methane bubbling from northern lakes: present and future contributions to the global methane budget // *Phil. Trans. R. Soc. A*. – 2007. – V. 365. – P. 1657-1676.
11. Смагин А.В. Распределенные кинетические модели органо профиля почв // *Вестн. Моск. ун-та (Сер. 17. Почвоведение)*. – 2001. – № 3. – С. 3-7.
12. Katz D.L., Cornell D., Vary J.A., Kobayashi R., Elenbaas J.R., Poettmann F.H., Weinaug C.F. *Handbook of Natural Gas Engineering*. – N.Y.: McGraw-Hill, 1959.
13. Perry R.H., Chilton C.H., Kirkpatrick S.D. *Chemical Engineer's Handbook*. McGraw-Hill. – New York, 1963.
14. 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*. – 1998. – V. 32. – № 6. – P. 1111-1127.
15. 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 Geophysical Research*. – 1997. – V. 102. – № 24. – P. 28,771-28,777.
4. Glagolev M.V. Emissiya SN4 bolotnymi pochvami Zapadnoi Sibiri: ot pochvennogo profilya do regiona. – Avtoref. kand. diss. – M.: MGU, 2010. – 24 s.
5. Dise N.B. Winter fluxes of methane from Minnesota peatlands // *Biogeochemistry*. – 1992. – V. 17. – P. 71-83.
6. Alm J., Saarnio S., Nykanen H., Silvola J., Martikainen P. Winter CO₂, CH₄ and N₂O fluxes on some natural and drained boreal peatlands // *Biogeochemistry*. – 1999. – V. 44. – P. 163-186.
7. Laine A., Wilson D., Kiely G., Byrne K.A. Methane flux dynamics in an Irish lowland blanket bog // *Plant and Soil*. – 2007. – V. 299. – P. 181-193.
8. Leppala M.V., Oksanen J., Tuittila E.-S. Methane flux dynamics during the mire succession // *Oecologia*. – 2011. – V. 165. – P. 489-499.
9. Maljanen M., Liikanen A., Silvola J., Martikainen P.J. Measuring N₂O emissions from organic soils by closed chamber or soil/snow N₂O gradient methods // *European Journal of Soil Science*. – 2003. – V. 54. – P. 625-631.
10. Walter K.M., Smith L.C., Chapin F.S. Methane bubbling from northern lakes: present and future contributions to the global methane budget // *Phil. Trans. R. Soc. A*. – 2007. – V. 365. – P. 1657-1676.
11. Смагин А.В. Распределенные кинетические модели органо профиля почв // *Вестн. Моск. ун-та*. – 2001. – Сер. 17 Почвоведение. – № 3. – С. 3-7.
12. Katz D.L., Cornell D., Vary J.A., Kobayashi R., Elenbaas J.R., Poettmann F.H., Weinaug C.F. *Handbook of Natural Gas Engineering*. – N.Y.: McGraw-Hill, 1959.
13. Perry R.H., Chilton C.H., Kirkpatrick S.D. *Chemical Engineer's Handbook*. McGraw-Hill, New York, 1963.
14. 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*. – 1998. – V. 32. – No. 6. – P. 1111-1127.
15. 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 Geophysical Research*. – 1997. – V. 102. – № 24. – P. 28,771-28,777.

References

1. Bazhin N.M. *Metan v okruzhayushchei srede (Seriya Ekologiya. Vyp. 93)*. – Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2010. – 56 s.
2. Smagin A.V. *Gazovaya faza pochv*. – M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 2005. – 300 s.
3. Zemtsov A.A. (red.) *Bolota Zapadnoi Sibiri – ikh rol' v biosfere*. – 2-e izd. – Tomsk: TGU, SibNIIT, 2000. – 72 s.

