

УДК 631.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАКТОР ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ

© 2022 г. А. В. Смагин^{a, b, c, *}, Н. Б. Садовникова^a^aМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^bИнститут лесоведения РАН, ул. Советская, 21, с. Успенское, Московская обл., 143030 Россия^cРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 23.04.2022 г.

После доработки 15.05.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Исследовано влияние температуры в диапазоне от 4 до 50°C на кривые водоудерживания в пяти почвенных образцах разного гранулометрического состава. Использован метод термостатического центрифугирования, что впервые позволило показать влияние температурного фактора в широком диапазоне абсолютных значений термодинамического потенциала воды от 0 до 3000 Дж/кг. С помощью статистических методов оценивались две физически обоснованные гипотезы взаимосвязи температуры и термодинамического потенциала – “капиллярная” (понижение водоудерживания с ростом температуры) и “поверхностных сил” (температурная инвариантность кривых водоудерживания). Представительный анализ по 4–8 повторностям каждого варианта эксперимента не выявил статистически значимого влияния температурного фактора на кривые водоудерживания во всех исследованных образцах. Предложено объяснение полученных результатов на базе потенциальной теории Поляни и ионно-электростатического механизма расклинивающего давления воды по Дерягину.

Ключевые слова: термодинамический потенциал почвенной влаги, кривые водоудерживания, температура почвы, капиллярность, расклинивающее давление пленок воды, гранулометрический состав, почвенная статистика

DOI: 10.31857/S0032180X22110120

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика почвенной влаги использует базовый показатель водоудерживающей способности почвы в виде основной гидрофизической характеристики (ОГХ) или зависимости абсолютных значений термодинамического потенциала влаги (Ψ) и ее содержания в почве (влажности, I). Этот показатель, отражающий межфазные взаимодействия в почвенной физической системе, положен в основу термодинамической концепции физического качества почв [6, 18, 19]. Не менее важным является использование ОГХ в компьютерном моделировании энергомассопереноса в системе почва-растение-атмосфера [15]. В обоих случаях, и при оценке физического качества почв, и при моделировании энергомассопереноса, зависимостью ОГХ от температуры, как правило, пренебрегают, или используют для нее простую линейную связь поверхностного натяжения воды с температурой, следующую из капиллярной модели водоудерживания [12, 15]. Насколько это правильно, пока не ясно, как с теоретических

позиций, так и из анализа имеющихся фактических данных. Экспериментальных работ по изучению влияния температуры на ОГХ немного, и подавляющее большинство из них базируется на представлениях традиционной для гидрофизики почв и грунтов капиллярной модели водоудерживания [4, 7–9, 11–14]. Эти представления сводятся к использованию уравнения Лапласа для капилляров цилиндрической формы [4, 9]:

$$|\Psi| = \frac{2\sigma \cos(\alpha)}{\rho r}, \quad (1)$$

где $|\Psi|$ – модуль потенциала воды, [Дж/кг], r – радиус капилляра, [м], ρ – плотность воды, [кг/м³], σ – поверхностное натяжение воды, [Н/м], α – краевой угол смачивания. Поскольку все входящие в (1) параметры *a priori* могут реагировать на температурный фактор (T), модель (1) позволяет оценивать многофакторную связь потенциала почвенной влаги с температурой. В наиболее простом варианте учитывается только зависимость

$\sigma(T)$, носящая линейный характер, откуда нередко используется пропорция [15]:

$$\frac{|\Psi|}{|\Psi_r|} = \frac{\sigma}{\sigma_r}, \quad (2)$$

где “ r ” означает потенциал и поверхностное натяжение в состоянии с известной “референтной” температурой. Из соотношения поверхностных натяжений воды при 0 и 60°C следует, что потенциалы воды в таком температурном интервале будут различаться не более чем в 1.15 раз. Если учесть аналогичным способом зависимость плотности воды от температуры $\rho(T)$, указанное различие сокращается до 1.13 раз, поскольку плотность входит в знаменатель (1) и уменьшается с ростом температуры. Более точная формула, следующая из линейной связи параметров (1) с температурой, имеет вид [4]:

$$\Psi(W, T) = a(W) - b(W)T. \quad (3)$$

Для поверхностного натяжения чистой воды $\sigma(T) = 0.11766 - 0.0001335T$, что с учетом (3) дает более правильную, чем (2) зависимость:

$$\Psi(W, T) = \Psi(W, T_r) \left[\frac{\beta_0 + T}{\beta_0 + T_r} \right], \quad (4)$$

где $\beta_0 = a/b = 0.11766/0.0001335 = 766.5$ К. Очевидно, что оценка по (4) для того же температурного интервала 0–60°C (273–333 К) будет давать различия $\Psi(W, T)$ и $\Psi(W, T_r)$ не более чем в 1.06 раза, то есть еще меньше, чем при оценке по (2). Такие небольшие различия, предсказываемые капиллярной моделью (1) в связи с температурной динамикой поверхностного натяжения, очевидно, ставят требования высокой точности к экспериментальной оценке потенциалов влаги при разных температурах.

Нередко в экспериментах отмечается существенное превышение теоретических оценок по формулам (2), (4), что пытаются связать с отличиями поверхностного натяжения почвенного раствора от чистой воды, с влиянием температуры на растворимость ПАВ (жирные, гуминовые кислоты и т.д.), сильно понижающих σ , на смачиваемость (параметр α в (1)) и с другими почвенными факторами [4, 7, 13]. В целом экспериментальная оценка, как правило, подтверждает следующую из капиллярной модели (1) тенденцию уменьшения абсолютных значений потенциалов почвенной влаги с ростом температуры [4, 7, 8, 11, 13]. Однако существенным, на наш взгляд, недостатком известных экспериментальных работ в этой области являются узкий диапазон $|\Psi|$ от 0 до 100 Дж/кг, а также большие размеры образцов с неизбежными эффектами вертикального и латерального (радиального) распределения влаги и медленного, особенно для конечных стадий эксперимента, достижения термодинамического рав-

новесия. Последнее, как правило, не контролируется, хотя очевидное уменьшение гидравлической проводимости из-за увеличения вязкости воды с понижением температуры может быть причиной сильных, превышающих теоретическую оценку по (2) различий ОГХ теплой и холодной почвы, полученных до наступления термодинамического равновесия, особенно в относительно иссушенных почвах с низкой влагопроводностью. Такие неожиданные с точки зрения равновесной термодинамики результаты получены, например, в экспериментальной работе [13] для стадий иссушения до 20–100 кПа.

За пределами теоретически возможного для тензиометрической (капилляриметрической) экспериментальной оценки диапазона давлений почвенной влаги в 0–100 кПа (разрежение до 1 атм.) зависимость ОГХ от температуры фактически не исследовали, исключая верхний, сорбционный участок ОГХ, где изучено влияние температуры на изотермы сорбции паров воды [14]. Хорошо известный в теории сорбции факт уменьшения количества адсорбированного вещества с повышением температуры и, соответственно, молекулярно-кинетической энергии, позволяющей части молекул адсорбата выйти за пределы области короткодействующих поверхностных сил, трактуется в [14] как подтверждение означенной выше тенденции уменьшения абсолютных значений потенциала почвенной влаги с ростом температуры, что, заметим, не очевидно, поскольку ОГХ не тождественны изотермам сорбции паров воды, как это предполагается в [14]. В коллоидной и физической химии хорошо известна потенциальная теория Поляни, согласно которой зависимость термодинамического потенциала (удельной энергии Гиббса) от количества адсорбированного вещества является температурно-инвариантной характеристикой, так называемой потенциальной кривой Поляни [2]. Допущение об аналогии ОГХ и кривой Поляни [17] в диапазоне адсорбированной и пленочной влаги приводит к альтернативной гипотезе о температурной инвариантности части ОГХ.

Резюмируя вышеизложенное состояние вопроса о влиянии температуры на ОГХ почв, мы поставили целью данного исследования экспериментальную теоретически обоснованную проверку на почвах разного генезиса и дисперсности в широком диапазоне варьирования температур и потенциалов почвенной влаги двух основных гипотез: нулевой (температурная инвариантность ОГХ) и альтернативной (температурная зависимость ОГХ с понижением абсолютных значений потенциалов воды по мере роста температуры). В связи с потенциальными физическими механизмами межфазных взаимодействий и водоудерживания, по-разному реагирующими на температурный фактор, нулевая

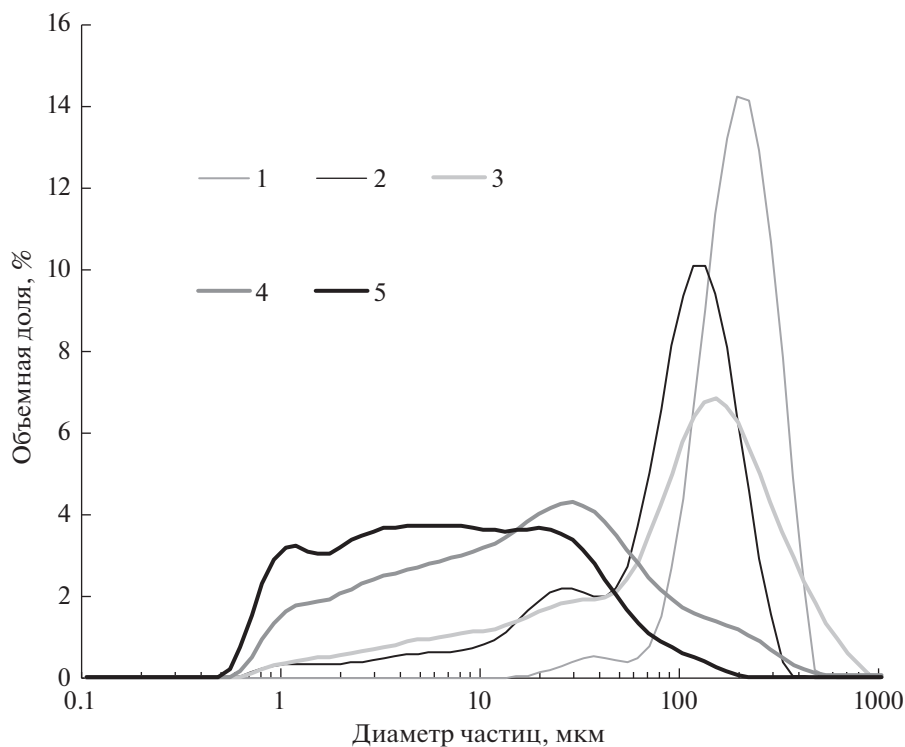


Рис. 1. Дифференциальные гранулометрические распределения частиц по размерам в образцах почв. 1–5 – номера образцов почв.

гипотеза была условно названа “поверхностной”, а альтернативная – “капиллярной”. Для реализации поставленной цели последовательно решали задачи:

а) разработки и апробации нового метода экспериментальной оценки влияния температуры на ОГХ на базе термостатического центрифугирования;

б) получения представительного экспериментального материала по ОГХ почв разного генезиса и дисперсности при различных температурах с последующей аппроксимацией кривых водоудерживания стандартной моделью ван-Генухтена;

в) параметрического и непараметрического анализа выдвинутых гипотез о влиянии температурного фактора на ОГХ методами современной почвенной статистики.

Научная новизна исследования заключалась в привлечении нетрадиционных теоретических взглядов на обсуждаемую зависимость ОГХ от температуры, а также нового инструментального метода, позволившего впервые статистически достоверно оценить эту зависимость в широком диапазоне варьирования температур (4–50°C) и абсолютных значений потенциала почвенной влаги (0–3000 Дж/кг).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были выбраны 5 образцов евразийских почв и грунтов разного генезиса и дисперсности. Образец № 1 – прокаленный при 500°C мономинеральный кварцевый песок с доминирующим размером частиц 200–250 мкм (рис. 1). Он не содержит органических веществ, имеет близкую к нейтральной реакцию вытяжки из водонасыщенной пасты (рН 6.8) и низкую удельную электропроводность (ЕС = 0.2 дСм/м), указывающую на отсутствие засоления жидкой фазы электролитами. По международной трехчленной классификации ФАО/USDA образец принадлежит к текстурному классу пески (sands). Следующий грубодисперсный образец № 2 представлен поверхностным горизонтом пустынной пылевато-песчаной почвы (Arenosol) Каракумов (Репетекский биосферный заповедник). В отличие от предыдущего, этот образец по текстуре является суглинисто-песчаным (loamy sand) по международной классификации и характеризуется доминированием частиц размером 100–150 мкм. Он имеет невысокое содержание органического углерода (С = 0.2%), слабощелочную реакцию (рН 7.6) и повышенную по сравнению с образцом № 1 удельную электропроводность жидкой фазы (ЕС = 1.6 дСм/м). Образец № 3 – гор. А1 дерново-подзолистой окультуренной почвы (Cambisol) из Серебряноборского опытного лес-

ничества Московской области является текстурным аналогом предыдущего (loamy sand, доминирующий размер частиц 120–170 мкм), но его отличает высокое содержание органического углерода ($C = 3.8\%$), кислая реакция среды ($pH\ 5.2$) и низкая удельная электропроводность ($EC = 0.5$ дСм/м). Два последних образца № 4 и 5 являются тонкодисперсными и представлены верхними пахотными горизонтами дерново-подзолистой почвы (Albic Retisol) учебно-опытного почвенно-экологического центра МГУ “Чашниково” (Московская область) и кубанским черноземом обыкновенным (Haplic Chernozem) из агрохозяйства “Заветы Ильича” Краснодарского края. Чернозем содержит больше углерода по сравнению с дерново-подзолистой почвой (4.3 против 2.5%), имеет более щелочную реакцию ($pH\ 7.2$ против 5.7) и более высокую удельную электропроводность ($EC = 0.9$ против 0.4 дСм/м). Оба образца по трехкласной классификации попали в один текстурный класс пылеватых суглинков (silty loams), однако спектр доминирующих частиц в черноземе (от 1 до 20 мкм) был значительно шире, чем в дерново-подзолистой почве (20–40 мкм) при более высокой массовой доле глинистых (<2 мкм) частиц (18.7 против 10.3%).

Для получения ОГХ при разных температурах был впервые предложен метод термостатического центрифугирования, реализованный на базе немецкой центрифуги Sigma 2-KHL с угловым ротором Schmit + Haensch на 24 пробирки объемом 2 мл. Авторская модификация метода предполагала учет не только центробежного, но и гравитационного силового поля, что давало следующие уравнения для расчета термодинамического потенциала воды в зависимости от частоты вращения n , [об./мин], геометрии ротора и размеров образца [16]:

распределенный образец:

$$|Y| = 0.0055n^2(R_2^2 - R_1^2)\cos(\theta) + gh\sin(\theta), \quad (5)$$

точный образец:

$$|Y| = (0.011n^2R\cos(\theta) + g\sin(\theta))h, \quad (6)$$

где R_1 , R_2 , R [м] – расстояния от оси вращения до поверхности, дна и центра масс образца с высотой h , [м], g , [м/с²] – ускорение силы тяжести, θ , [радианы] – угол наклона ротора. Используемая центрифуга позволяла задавать скорости вращения ротора от 100 до 12000 об./мин, что при расчете по формулам (5), (6) для образцов размером 3.5–4 см давало интервал определения потенциала от 0.6 ± 0.08 до 2365 ± 491 Дж/кг, или в 20–30 раз больше, чем обычный для подобных исследований диапазон. Эксперимент проводили при трех уровнях термостатирования центрифуги: 4, 20 и 50°C, покрывавших наиболее вероятный диапазон варьирования положительных темпера-

тур в евразийских почвах. Перфорированные со дна пластиковые центрифужные пробирки с металлической сеткой $\varnothing 0.25$ мм заполняли предварительно растертыми воздушно-сухими образцами тонкодисперсных почв, пропущенными через два сита $\varnothing 1$ и $\varnothing 0.25$ мм. Эта процедура гарантировала, что образец с размерами частиц от 0.25 до 1 мм будет удержан в пробирке на сетке $\varnothing 0.25$ мм, смонтированной в дно пробирки. Взвешивание образцов проводили с точностью до 0.0001 г на весах OHAUS Pioneer PV224/E. Сухие образцы в пробирках после капиллярной подпитки со дна насыщали дистиллированной водой до состояния полной влагоемкости. После взвешивания образцы размещали в угловом роторе центрифуги и выдерживали 2–3 ч при включенном термостате до старта для установления температурного равновесия. Далее производили центрифугирование на разных стадиях вращения, начиная со 100 об./мин, с периодическим весовым контролем образца для диагностики выхода на равновесное состояние. Для исследуемых образцов объемом до 2 мл обычно на установление равновесия требовалось 1.5–2 ч, после чего вес образца значимо не изменялся. По завершении эксперимента (вращение на стадии 12000 об./мин) образцы переносили в стеклянные бюксы и сушили 12 ч при температуре 105°C для определения влажности на последней стадии центрифугирования и влажности и массы сухой почвы для последующего расчета влажности образцов на всех стадиях эксперимента, согласно [16]. Емкость ротора на 24 пробирки позволяла одновременно исследовать 4 образца в 4-кратной и 1 образец в 8-кратной повторности.

Определение гранулометрического состава образцов осуществляли методом лазерной дифрактометрии [10] на приборе Mastersize 3000 Malvern, UK. Удельную электропроводность и pH в фильтрах из насыщенных водой образцов анализировали прибором HI 98130 Combo (HANNA Instrument). Для аппроксимации данных ОГХ использована стандартная модель ван-Генухтена [15]; поиск параметров проводили в программе S-Plot 11 версии с использованием пакета нелинейной регрессии “Regression Wizard”. Статистическая обработка с анализом ANOVA проводилась в программе R(3.5.3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведены полученные новым методом термостатического центрифугирования экспериментальные данные по ОГХ пяти исследованных почв на трех температурных уровнях. Формы кривых типичны для ОГХ почв и отражают закономерное увеличение энергии водоудерживания по мере роста дисперсности образцов (утяжеления гранулометрического состава). Наи-

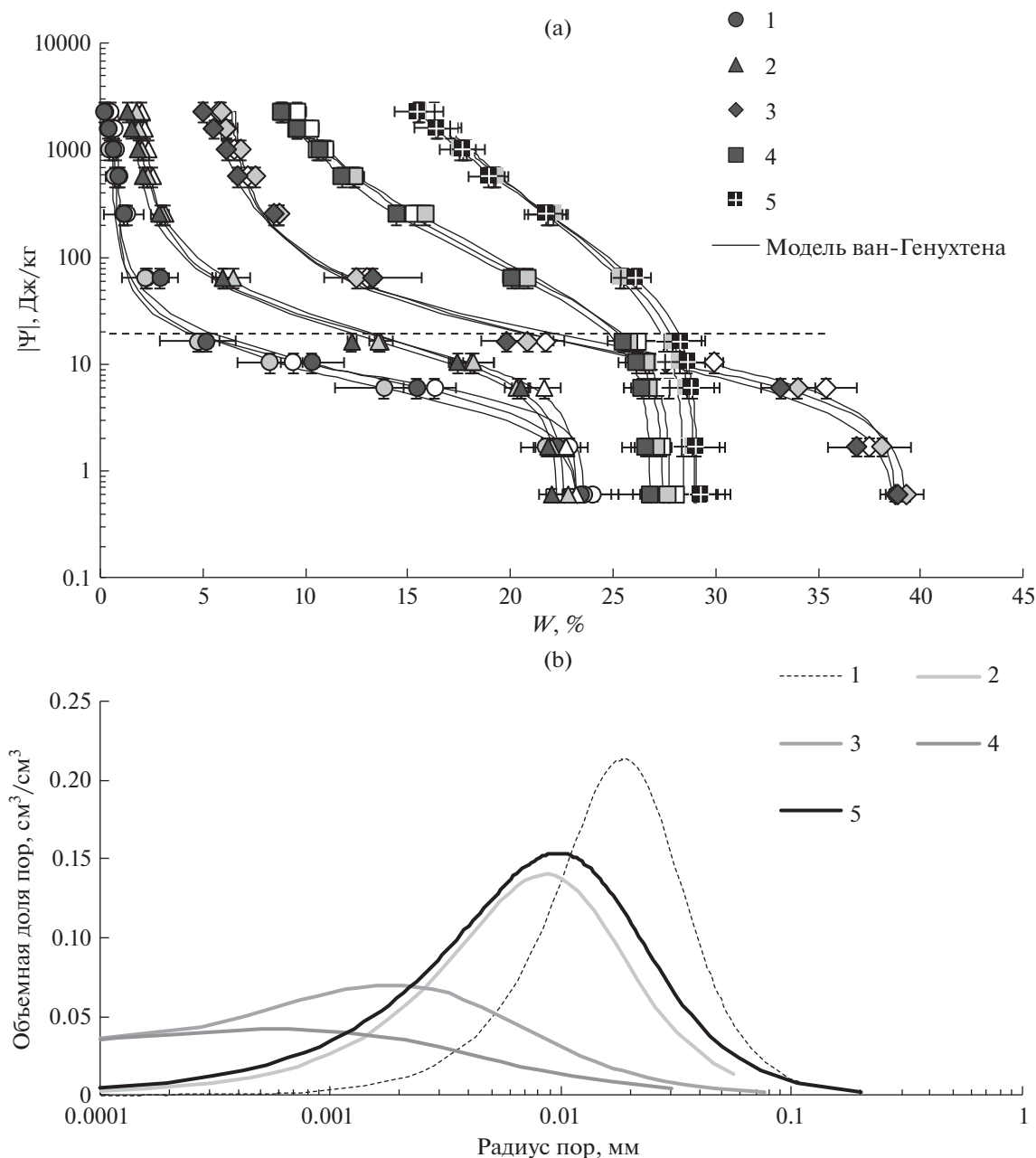


Рис. 2. Экспериментальные ОГХ под воздействием температурного фактора (а) и распределения объемов пор по размерам (б). 1–5 – номера образцов см. рис. 1; температура: 4°C – не закрашенные символы, 20°C – серые символы, 50°C – черные символы; остальные обозначения см. текст.

более четко различия по причине дисперсности видны из сопоставления гранулометрических кривых распределения частиц по размерам (рис. 1) и кривых распределения пор по размерам, рассчитанных по ОГХ на основе модели ван-Генухтена (рис. 2б), согласно [6]. Оба распределения показывают закономерные смещения максимумов в область меньших размеров частиц и пор по мере перехода от грубодисперсных образцов № 1–3 к тонкодисперсным № 4–5. Также этот переход на

обоих распределениях сопровождается расширением спектров и увеличением объемных долей частиц и пор малого размера порядка 1 мкм.

Пересечения ОГХ разных по дисперсности образцов наблюдали лишь в области высоких значений влажности, близких к полной влагоемкости (рис. 2а). Здесь главным фактором выступает исходная плотность почвы и связанная с ней общая пористость, лимитирующая максимально возможное количество воды в образце. Поскольку

предварительно отработанная методика эксперимента предполагала использование близких для всех образцов навесок почвы, тонкодисперсные образцы в ограниченном объеме центрифужных пробирок не смогли реализовать полностью набухание, и их полная влагоемкость оказалась в диапазоне 25–30% вместо возможных для таких почв 50–60%. Это и объясняет пересечение ОГХ образцов № 4, 5 с ОГХ почвы № 3, более легкой по гранулометрическому составу, но имеющей из-за обогащения гумусом более высокую пористость и полную влагоемкость, чем обычно в песках и супесях (образцы № 1, 2). Отметим, что область пересечения ОГХ достаточно четко ограничивается секущей Воронина с модулем потенциала воды 14.7 Дж/кг или эквивалентного ему расстояния в 10 мкм, на которое распространяется влияние поверхностных сил в жидкой фазе согласно [19]. То есть, собственно капиллярные силы, задаваемые геометрией и размером порового пространства (общей пористостью, плотностью почвы) по прошествии этой границы начинают взаимодействовать с поверхностными силами (капиллярные явления второго рода по Дерягину [5]), а лапласово капиллярное давление дополняется расклинивающим давлением водных пленок с ионно-электростатическим механизмом водоудерживания [17, 18]. С этого момента доминирующим фактором ОГХ становится дисперсность почв и связанная с ней свободная поверхностная энергия.

На фоне четких различий ОГХ по дисперсности образцов, изменения под воздействием температуры были незначительными и неочевидными (рис. 1а). Несмотря на 4–8-кратную повторность, что для определения ОГХ в связи с температурным эффектом было сделано, по-видимому, впервые, мы не получили явно выраженной визуальной тенденции ожидаемого, согласно капиллярной гипотезе, уменьшения абсолютных значений потенциала воды при нагреве почв от 4 до 50°C. В ряде случаев более холодные образцы при температуре 4°C (не закрашенные символы на рис. 2а), действительно, демонстрировали несколько более высокую водоудерживающую способность по сравнению с нагретыми до 20 и 50°C аналогами. Однако варьирование по повторностям с соответствующими доверительными интервалами (планки погрешностей на рис. 2а) перекрывало такие отличия. Кроме того, в ряде почв (наиболее четко в образце № 5 чернозема) тенденция снижения водоудерживания при увеличении температуры сменялась на противоположную при переходе границы в 14.7 Дж/кг в область капиллярно-гравитационной влаги (повышенного влагосодержания). Отсутствие четких однозначных тенденций уменьшения или увеличения водоудерживания под воздействием температуры визуально подтверждается пересечением аппроксимирующих экспериментальные данные

кривых ОГХ (сплошные линии на рис. 2а). Результаты эксперимента адекватно описывались стандартной моделью ван-Генухтена [15] с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 = 0.990–0.999$) и статистически достоверными (за исключением показателя “остаточной влажности” W_r) параметрами аппроксимации на уровне p от 0.0246 до <0.0001 , существенно более значимом по сравнению со стандартными в педометрике величинами $p = 0.01–0.05$. Параметры аппроксимации ОГХ и их статистики из отчетов программы S-Plot приведены по всем вариантам опыта в табл. 1.

Повторим и проиллюстрируем конкретным примером высказанную во введении идею о небольшом, в принципе, потенциальном смещении ОГХ под воздействием температуры. На рис. 3а приведен фрагмент ОГХ кварцевого песка в капиллярно-гравитационном диапазоне (0–20 Дж/кг, обычный масштаб, справа) и вся ОГХ в традиционном полулогарифмическом масштабе (слева) под воздействием температурного фактора (нагрев от 4 до 50°C). Здесь исходная кривая ОГХ – модель ван-Генухтена для образцов при температуре 4°C, трансформированная (пунктир) – расчет по исходным с помощью пропорции (2) для 50°C. Как видно, даже в обычном масштабе температурный сдвиг ОГХ весьма небольшой, а при логарифмировании потенциалов он становится визуально еле различимым. Для сравнения на рис. 3б приведен эффект от изменения массы образца черноземной почвы на результат оценки ее ОГХ. Здесь в опыте для предварительной отработки методики была взята несколько меньшая навеска с более рыхлым расположением в пробирке и, соответственно, с возможностью более свободного набухания при насыщении водой. В итоге на фоне близких ОГХ для одинаковых масс образца, но разных температур в 4 и 50°C был получен сильный “выброс” данных в сторону резкого увеличения водоудерживания при средней температуре 20°C, ничем не обоснованного с теоретической точки зрения влияния температуры на потенциал влаги. Этот пример показывает возможную роль обычно не учитываемых в таких экспериментах факторов, в частности, количеств (масс) сравниваемых образцов. Причем, пересчет на объемную влажность массового содержания воды не дает здесь ожидаемой сходимости ОГХ, поскольку общий объем для набухания ограничен размерами центрифужной пробирки.

Итак, не только дисперсность образцов, но и иные, обычно не принимаемые во внимание, факторы размера, массы образцов, возможности реализации ими набухания при поступлении воды и т. д., могут иметь значительно большее влияние на ОГХ по сравнению с изучаемым температурным фактором. Поэтому многие, не соответствующие

Таблица 1. Параметры модели ван-Генухтена и их статистики для ОГХ образцов евразийских почв и грунтов

Показатель	Температурные уровни											
	4°C				20°C				5°C			
	W_r	W_s	α	n	W_r	W_s	α	n	W_r	W_s	α	n
$m \pm s^*$	0.9 ± 0.2	23.6 ± 0.4	0.12 ± 0.02	2.7 ± 0.2	0.5 ± 0.2	23.4 ± 0.4	0.21 ± 0.02	2.2 ± 0.1	0.7 ± 0.3	23.3 ± 0.6	0.17 ± 0.02	2.3 ± 0.2
p	0.0038	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0444	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.081	<0.0001	<0.0001	<0.0001
№ 1, прокаленный кварцевый песок												
$m \pm s$	2.1 ± 0.2	23.2 ± 0.3	0.08 ± 0.01	2.1 ± 0.1	1.6 ± 0.3	22.6 ± 0.3	0.09 ± 0.01	1.9 ± 0.1	1.5 ± 0.4	22.3 ± 0.5	0.09 ± 0.01	2.0 ± 0.1
p	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0015	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0083	<0.0001	<0.0001	<0.0001
№ 2, пылеватая-песчаная ареносоля Каракумов												
$m \pm s$	6.2 ± 0.8	38.8 ± 0.9	0.10 ± 0.01	1.9 ± 0.2	6.3 ± 0.6	39.4 ± 0.7	0.12 ± 0.01	1.9 ± 0.1	5.0 ± 1.0	38.8 ± 0.3	0.14 ± 0.03	1.7 ± 0.1
p	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0021	<0.0001	0.0017	<0.0001
№ 3, супесчаная дерново-подзолистая почва, Московская обл.												
$m \pm s$	6.0 ± 1.1	27.8 ± 0.3	0.03 ± 0.01	1.4 ± 0.1	1.0 ± 2.6	27.5 ± 0.3	0.03 ± 0.01	1.3 ± 0.1	5.9 ± 0.8	26.8 ± 0.3	0.03 ± 0.01	1.5 ± 0.1
p	0.0012	<0.0001	0.0001	<0.0001	0.7042	<0.0001	0.0004	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001
№ 4, суглинистая дерново-подзолистая почва, Московская обл.												
$m \pm s$	3.3 ± 11.2	28.5 ± 11.2	0.02 ± 0.01	1.2 ± 0.1	0.3 ± 3.3	29.0 ± 0.1	0.02 ± 0.01	1.2 ± 0.1	6.9 ± 1.8	29.1 ± 0.1	0.02 ± 0.01	1.3 ± 0.1
p	0.7801	<0.0001	0.0246	<0.0001	1.0000	<0.0001	0.0002	<0.0001	0.0072	<0.0001	<0.0001	<0.0001
№ 5, суглинистый чернозем, Краснодарский край												

* m, s – средние значения и стандартные ошибки для параметров модели ван-Генухтена по результатам нелинейной аппроксимации экспериментальных данных в программе S-Plot.

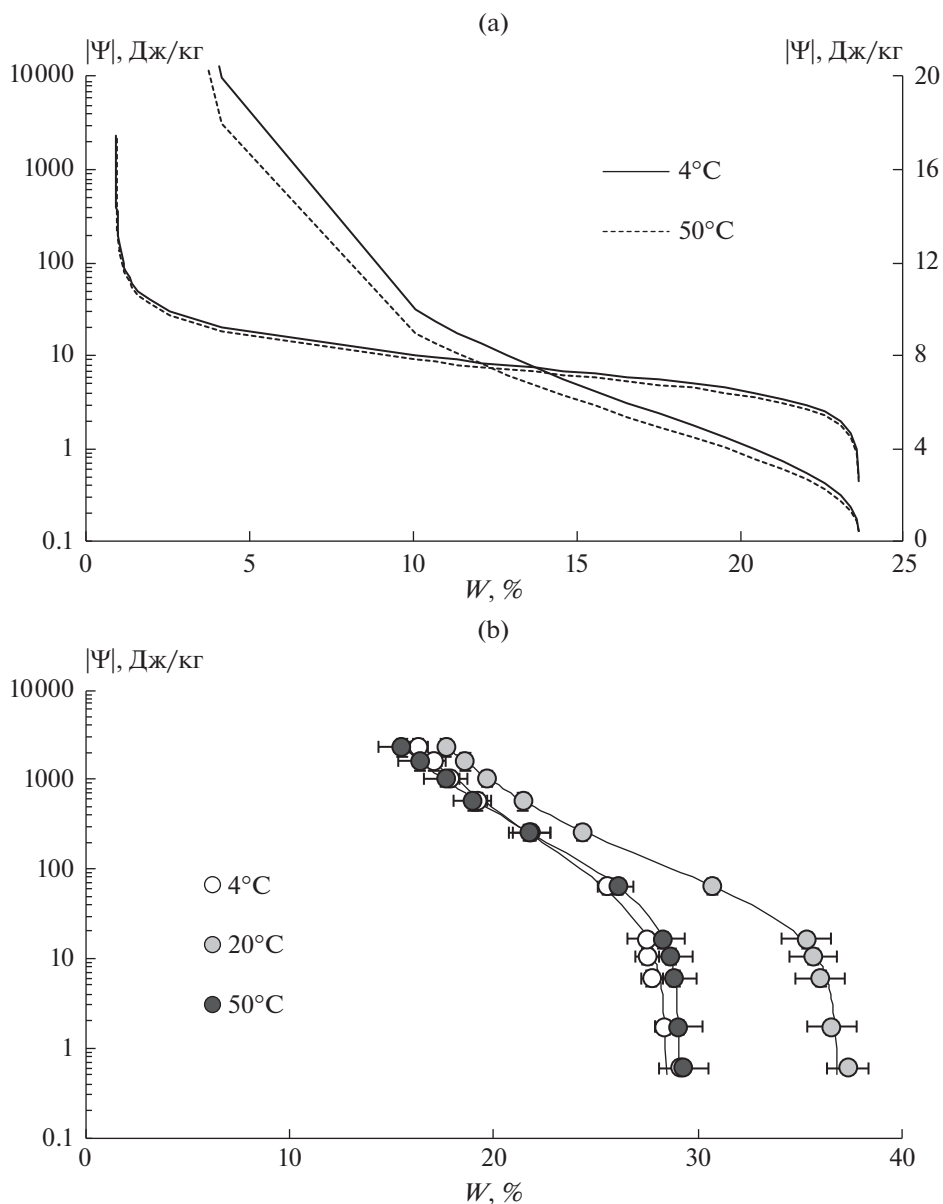


Рис. 3. Модельные ОГХ кварцевого песка (а) и экспериментальные ОГХ чернозема (б) под воздействием температурного фактора (объяснения в тексте).

щие традиционным теоретическим представлениям экспериментальные факты, обсуждаемые во введении, могут, наряду с термодинамической неравновесностью, иметь альтернативные объяснения через действия указанных выше неучтенных факторов. В целом визуальный анализ не дает сколько-либо убедительных доказательств однозначного смещения ОГХ всех исследованных образцов почв под воздействием температуры в широком интервале от 4 до 50°C и рF-диапазоне от 0.8 до 4.4. Поэтому на следующем этапе мы попытались привлечь статистические методы для анализа нулевой (температурная инвариантность) и альтернатив-

ной (температурная зависимость) гипотез о потенциальном воздействии данного фактора на ОГХ.

Показатель влажности почвы в почвоведении считается нормально распределенным [1]. Общее распределение полученных в эксперименте величин влажности W было близко к нормальному на большей части вероятностного графика (рис. 4), однако в левом нижнем квадрате возникли сильные отклонения от нормального распределения, связанные с преобладанием невысоких значений влажности ($W \leq 1\%$), составляющих более 10% общей выборки эксперимента ($n = 1583$). Известные способы трансформации (логарифмирование, возведение в степень и т. д.) не способствовали

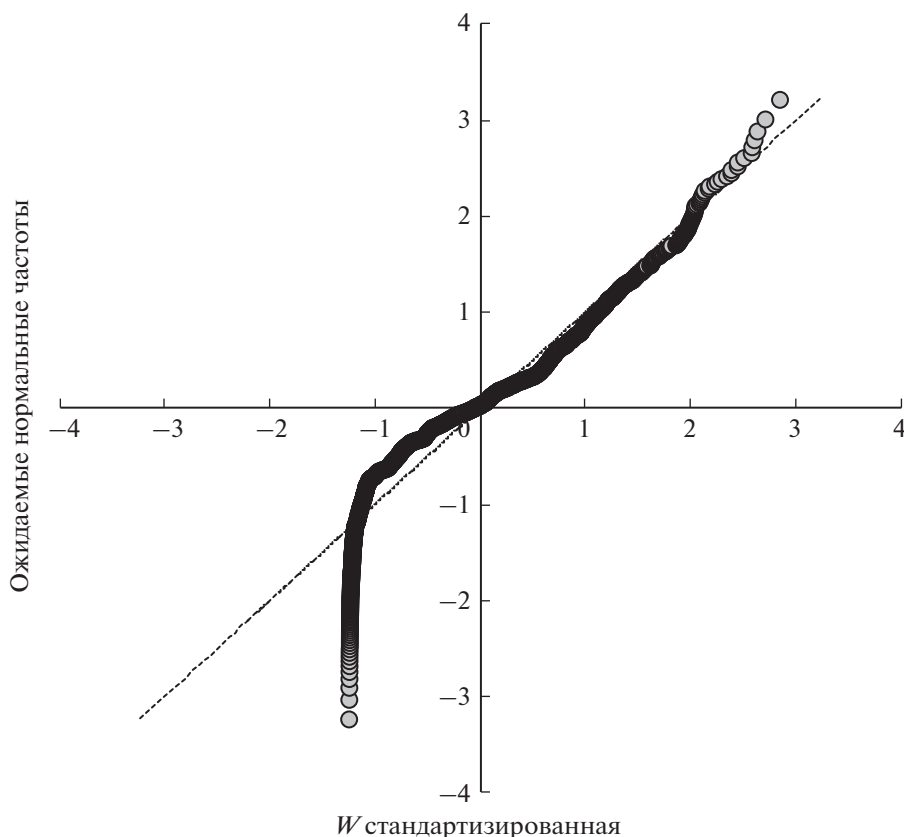


Рис. 4. Нормальный вероятностный график для распределения экспериментальных значений влажности почв ($n = 1583$).

более тесному приближению получаемого при этом нового распределения к нормальному. Распределение характеризовалось правосторонней асимметрией (коэффициент асимметрии $A = 0.27$, стандартная ошибка коэффициента асимметрии $s_A = 0.09$) и отрицательным эксцессом (коэффициент эксцесса $E = -1.10$, стандартная ошибка коэффициента эксцесса $s_E = 0.17$). При размахе варьирования выборки от 0.1 до 49.4% среднее значение W в границах доверительного интервала при уровне значимости $p = 0.05$ составляла $14.4 \pm 0.8\%$, что было близко к медиане 13.7%.

Учитывая специфику распределения, мы приняли решение использовать как параметрические, так и непараметрические критерии проверки нулевой и альтернативной гипотез о воздействии температурного фактора на ОГХ на принятом в педометрике уровне значимости $p = 0.05$. Результаты тестов ANOVA в виде соответствующих значений p -value приведены в табл. 2. Критерии Бартлетта и Левена подтвердили однородность дисперсий показателя влажности в зависимости от температурного фактора в каждой индивидуальной выборке для всех пяти почв, различающихся по генезису и гранулометрическому составу. Как параметрические, так и непараметрические

тесты ANOVA (критерии Фишера, Краскела–Уоллиса, медианный тест) дали основания подтвердить нулевую гипотезу о температурной инвариантности ОГХ, поскольку соответствующие им оценки p -value в диапазоне 0.24–0.95 существенно превышали выбранный уровень значимости $p = 0.05$ (табл. 2).

Дополнительно был использован еще один статистический подход, использующий результаты адекватной аппроксимации ОГХ стандартной моделью ван-Генухтена. Суть подхода заключается в попарном сравнении параметров аппроксимации ОГХ с использованием расчетного t -критерия [3]:

$$t_{\text{расч}} = \frac{|m_1 - m_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}}, \quad (7)$$

где $m_{1,2}$, $s_{1,2}$ – средние значения и стандартные ошибки двух сравниваемых параметров. Расчетный t -критерий сравнивается с табличной величиной ($t_{\text{кр}}$) для заданного уровня $p = 0.05$ и числа степеней свободы (количества пар значений экспериментальных точек ОГХ за вычетом 1) и в случае $t_{\text{расч}} < t_{\text{кр}}$ принимается нулевая гипотеза об отсутствии статистически значимых отличий параметров, что соответствует тождественности сравниваемых модельных функций ОГХ. На рис. 5 приведе-

Таблица 2. ANOVA – анализ гипотез о воздействии температурного фактора на ОГХ образцов евразийских почв и грунтов

№ образцов почв	Критерии		Тесты ANOVA (значения <i>p</i> -value)		
	Бартлетта <i>p</i> -value	Левена <i>p</i> -value	параметрические Фишера	непараметрические	
				Краскела–Уоллиса	медианный тест
1	0.94	0.60	0.83	0.24	0.73
2	0.98	0.88	0.93	0.30	1.00
3	0.99	0.89	0.95	0.66	0.91
4	1.00	0.99	0.91	0.68	1.00
5	0.99	0.40	0.98	0.88	0.91

ны результаты такого сравнения расчетных критериев $t_{расч}$ для каждого образца почв попарно по интервалу температур 4–20, 4–50 и 20–50°C, полученной для условий эксперимента с табличной величиной $t_{кр} = 2.36$. Как видно, в подавляющем большинстве случаев условие $t_{расч} < t_{кр}$ было выполнено, что опять подтвердило отсутствие статистически значимых отличий сравниваемых кривых ОГХ под воздействием температурного фактора в широком диапазоне его варьирования от 4 до 50°C.

В целом, несмотря на, вероятно, впервые проведенный эксперимент в 4–8-кратной повторности в столь широких границах температурного ранга и рF-величин от 0.8 до 4.4, нам не удалось статистически обоснованно подтвердить альтернативную гипотезу о влиянии температуры на ОГХ почв разного генезиса и дисперсности. Попытаемся дать теоретическое объяснение явлению температурной инвариантности ОГХ. Как уже отмечалось во Введении, для сорбционного участка ОГХ температурная инвариантность следует из потенциальной теории Поляни, однако в нашем эксперименте предельные величины абсолютных значений потенциалов 2400–2800 Дж/кг соответствовали активности воды порядка 0.98, то есть условной верхней границе изотерм сорбции в виде максимальной гигроскопии (МГ). Основная же часть экспериментальных данных находилась в интервале от МГ до полной влагоемкости, где наряду с собственно капиллярным механизмом водоудерживания, должен действовать ионно-электростатический механизм с расклинивающим давлением пленочной влаги по Дерягину [17, 18]. Для этого механизма теоретическая зависимость потенциала воды от температуры имеет вид [17]:

$$|\Psi| = a \exp\left(-\frac{W}{S\rho\lambda}\right); \quad \lambda = \frac{1}{Fz} \sqrt{\frac{\xi_0 \xi_0 RT}{2C_0}}, \quad (8)$$

где a , [Дж/кг] – предельное значение потенциала, соответствующее заряду поверхности; S , [м²/кг] – эффективная удельная поверхность твердой фазы; ρ , [кг/м³] – плотность воды; λ , [м] – эффективная толщина двойного электрического слоя на границе поверхности твердой фазы и почвенного раствора-электролита; F , [Кл/моль] – число Фарадея; z – валентность; C_0 , [моль/м³] – концентрация ионов; ξ , [Ф/м] – электрическая постоянная; ξ_0 – относительная диэлектрическая проницаемость для воды; R , [Дж/(моль·К)] – универсальная газовая постоянная.

Согласно (8), рост температуры однозначно повышает абсолютные значения потенциала воды, увеличивая λ . В результате для капиллярных явлений второго рода, сочетающих капиллярность с расклинивающим давлением водных пленок, действие температуры становится неоднозначным, а именно, уменьшение модуля капиллярного (лапласового) давления за счет уменьшения поверхностного натяжения воды (формулы (1)–(4)) компенсируется обратной тенденцией увеличения расклинивающего давления пленки при расширении двойного электрического слоя (формула (8)). Совместное противодействие обеих тенденций может, на наш взгляд, служить причиной температурной инвариантности ОГХ в широком диапазоне потенциалов воды от 14.7 Дж/кг (пунктир на рис. 2а) до 2400–2800 Дж/кг (граница условно максимальной гигроскопической влажности). В интервале $|\Psi|$ от 0 до 14.7 Дж/кг, где, казалось бы, должна четко проявляться тенденция уменьшения чисто капиллярного (лапласового) давления с ростом температуры, скорее всего, возможен еще один не учитываемый компенсационный механизм, а именно, – тепловое расширение образцов. Его действие также неоднозначно. С одной стороны, увеличение размера пор (r) под действием теплового расширения должно усиливать тенденцию снижения модуля лапласового давления (потенциала), согласно (1). Однако это-

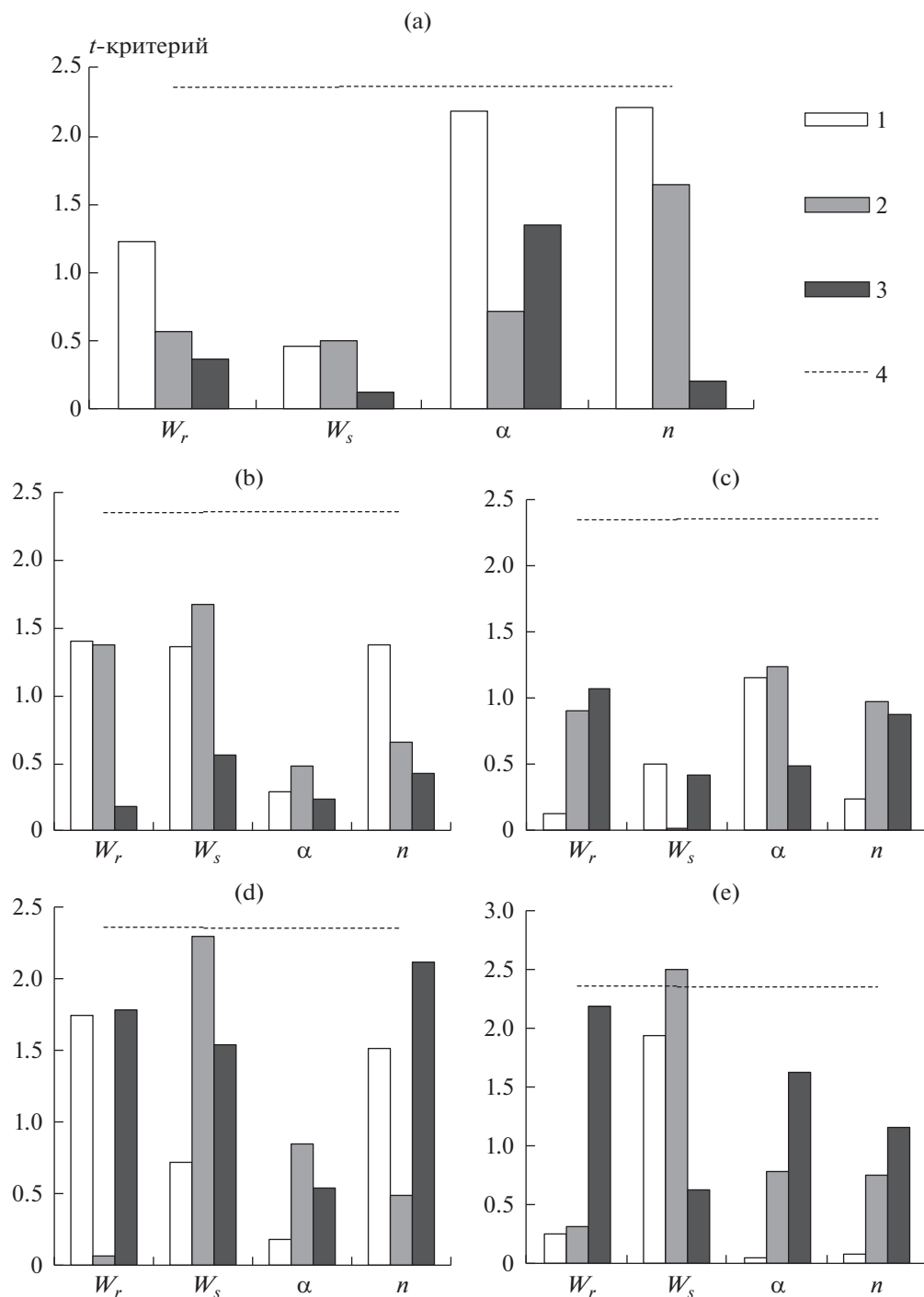


Рис. 5. Сравнение расчетных значений t -критерия с табличной величиной (пунктирная линия) для параметров модели ОГХ ван-Генухтена под воздействием температурного фактора. W_r , W_s , α , n – эмпирические параметры модели ван-Генухтена с условием Муалема [15]; t -критерии рассчитаны попарно для температур: 1 – 4–20°C, 2 – 4–50°C, 3 – 20–50°C, 4 – $t_{кр} = 2.36$; (а)–(е) – образцы почв № 1–5.

му воздействию противостоит тепловое увеличение набухания, особенно ярко выраженное для почв с большим содержанием гумуса, поскольку у полимеров со слабыми (ван-дер-ваальсовыми) химическими связями коэффициенты теплового

расширения максимальны. Данное предположение объясняет экспериментальные результаты максимального водоудерживания в черноземе при нагреве до 50°C в указанном диапазоне потенциалов до 14.7 Дж/кг (рис. 2а).

Резюмируя исследование, еще раз повторим, что на современном экспериментальном уровне точность и воспроизводимость определения ОГХ не позволяет диагностировать сколь-либо четкие изменения этой характеристики под воздействием температурного фактора в широком диапазоне варьирования от 4 до 50°C. Теоретические представления капиллярной модели предсказывают однозначную, хотя и слабую, тенденцию уменьшения абсолютных значений потенциала воды с ростом температуры, однако проведенные эксперименты не смогли ее статистически обоснованно подтвердить. Выявленная в эксперименте температурная инвариантность ОГХ имеет не только статистическое, но и фундаментальное обоснование с позиций теории расклинивающего давления по Дерягину. Предложенный в работе метод термостатного центрифугирования можно считать одним из наиболее эффективных инструментальных методов сравнительного анализа ОГХ в фиксируемых термодинамических условиях; в перспективе развития темы с его помощью предстоит исследовать водоудерживание в окрестности фазового перехода лед-вода и при более низких температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-29-05006) – приобретение дорогостоящего оборудования и проведение экспериментов; Н.Б. Садовникова проводила часть работ в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121040800146-3 “Физические основы экологических функций почв: технологии мониторинга, прогноза и управления”) – гранулометрический анализ, статистическая обработка результатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 320 с.
2. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 464 с.
3. *Шеин Е.В., Рыжова И.М.* Математическое моделирование в почвоведении. М.: ИП Маракушев А.Б., 2016. 377 с.
4. *Bachmann J., Horton R., Grandt S.A., van der Ploeg R.R.* Temperature dependence of water retention curves for wettable and water repellent soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2002. V. 66. P. 44–52. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.0044>
5. *Churaev N.V.* Derjagin disjoining pressure in the colloid science and surface phenomena // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2003. V. 104(1–3). P. 15–20. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00032-0)
6. *Dexter A.R.* Soil physical quality: part I. Theory, effects of soil texture, density, and organic matter, and effects on root growth // *Geoderma.* 2004. V. 120. P. 201214.
7. *Hopmans W.J., Dane J.H.* Temperature dependence of soil water retention curves // *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. P. 562–567.
8. *Grant S.A., Salehzadeh A.* Calculations of temperature effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions // *Water Resour. Res.* 1996. V. 32. P. 261–279.
9. *Lal R., Shukla M.K.* Principles of Soil Physics. N.Y.-Basel: Ohio St. Univ M. Dekker, Inc. 2005. 716 p. <https://doi.org/10.1111/j.13652389.2005.0756c.x>
10. *Loizeau J.L., Arbouille D., Santiago S., Vernet J.P.* Evaluation of wide range laser diffraction grain size analyzer for use with sediments // *Sedimentology.* 1994. V. 41. P. 353361. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1994.tb01410.x>
11. *Nimmo J.R., Miller E.E.* The temperature dependence of isothermal moisture vs. potential characteristics of soils // *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. P. 1105–1113.
12. *Philip J.R., de Vries A.D.* Moisture movement in porous materials at temperature gradients // *Trans. Am. Geophys. Union.* 1957. V. 38. P. 222–232.
13. *Qiao X., Ma S., Pan G., Liu G.* Effects of temperature change on the soil water characteristic curve and a prediction model for the Mu Us Bottomland, Northern China // *Water.* 2019. V. 11. ID 1235. <https://doi.org/10.3390/w11061235>
14. *Schneider M., Goss K.U.* Temperature dependence of the water retention curve for dry soils // *Water Resour. Res.* 2011. V. 47. W03506. <https://doi.org/10.1029/2010WR009687>
15. *Simunek J., van Genuchten M.Th., Sejna M.* The HYDRUS software package for simulating two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. 2006. Technical Manual, Version 1.0. PC Progress, Prague, Czech Republic.
16. *Smagin A.V.* Column-Centrifugation Method for Determining Water Retention Curves of Soils and Disperse Sediments // *Eurasian Soil Science.* 2012. V. 45. № 4. P. 416–422. <https://doi.org/10.1134/S1064229312040126>
17. *Smagin A.V.* Ionic-electrostatic model of the wedge pressure and specific surface area of colloidal systems // *J. Engineering Physics and Thermophysics.* 2019. V. 92. P. 744755. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-01986-8>
18. *Smagin A.V.* Thermodynamic Concept of Water Retention and Physical Quality of the Soil // *Agronomy.* 2021. V. 11. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/agronomy11091686>
19. *Voronin A.D.* Energy Concept of the Physical State of Soils // *Eur. Soil Sci.* 1990. V. 23. P. 7–19.

Temperature Factor of Soil Water-Holding Capacity

A. V. Smagin^{1, 2, 3, *} and N. B. Sadovnikova¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Institute of Forest Science, Russian Academy of Sciences, Uspenskoe, Moscow oblast, 143030 Russia*

³*Peoples' Friendship University of Russia, ul. Miklukho-Maklaya, 6, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: smagin@list.ru*

The effect of temperature in the range from 4 to 50°C on the water retention curves in five Eurasian soil samples of different granulometric composition was studied. The method of thermostatic centrifugation on the basis of a laboratory centrifuge Sigma 2-KHL (Germany) was used, which for the first time made it possible to evaluate the influence of the temperature factor in a wide range of absolute values of the thermodynamic potential of water from 0 to 3000 J/kg. Using statistical methods, two physically-based hypotheses of the relationship between temperature and thermodynamic potential – “capillary” (decrease in water retention with increasing temperature) and “surface forces” (temperature invariance of water retention) were evaluated. A representative analysis of 4–8 repetitions of each experiment did not reveal a statistically significant effect of the temperature factor on the water retention curves in all the studied samples. A fundamental explanation of the obtained results is proposed on the basis of Polyani’s potential theory and the ion-electrostatic mechanism of disjoining water pressure according to Deryagin.

Keywords: thermodynamics, water retention curves, temperature, capillarity, disjoining pressure, granulometric composition, soil statistics