

УДК 631.4

ФИЗИЧЕСКИ ОБОСНОВАННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОСНОВНОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЧВ ДЛЯ ВСЕГО ДИАПАЗОНА ВЛАЖНОСТИ

© 2024 г. А. В. Смагин^{a, b, *} (<http://orcid.org/0000-0002-3483-3372>)^aМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^bИнститут лесоведения РАН, ул. Советская, 21, Успенское, 143030 Россия

*e-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 16.04.2024 г.

Количественное описание основной гидрофизической характеристики (ОГХ) почв остается одной из наиболее актуальных задач гидрофизики в связи с ее значением для компьютерного моделирования транспорта почвенной влаги и растворенных веществ, а также для развития термодинамической концепции физического качества почвы. Представлена новая модель ОГХ как функциональная зависимость термодинамического потенциала (давления) влаги и ее содержания в почве во всем возможном диапазоне от условно нулевой влажности до полной влагоемкости. В отличие от известных эмпирических аналогов, модель базируется на фундаментальных физических механизмах водоудерживания, комбинирующих капиллярный эффект и расклинивающее давление воды (по Дерягину). Ограничения пористостью (полной влагоемкостью), высотой предельного капиллярного подъема и стандартным термодинамическим потенциалом условно нулевого содержания воды при температуре 105°C используются для обоснования области определения ОГХ, ее точки перегиба и скейлинга. Аналитическое выражение новой модели в форме комбинации экспоненциальной и гиперболической функций с аргументом влажности почвы легко дифференцируется и позволяет рассчитывать по ОГХ дифференциальную влагоемкость, переменную поверхность раздела фаз и распределение пор по размерам с максимумом в точке наименьшей (полевой) влагоемкости, оценивать удельную поверхность твердой фазы. Валидация модели с использованием среднестатистических ОГХ основных генетических типов и текстурных классов некоторых почв Евразии подтверждает ее хорошее соответствие экспериментальным данным при более адекватном описании ОГХ в окрестности условно нулевой влажности почв по сравнению со стандартной эмпирической моделью ван-Генухтена при таком же числе параметров. Фундаментальный характер новой модели и хорошая аппроксимирующая способность для всего диапазона ОГХ создают перспективу ее разнообразного использования для оценки физического качества почвы и процессного моделирования влагопереноса, особенно в тонкодисперсных и сильноиссушаемых аридных почвах, где аппроксимирующие возможности модели превышают известные эмпирические аналоги.

Ключевые слова: термодинамика почвенной влаги, капиллярность, расклинивающее давление, удельная поверхность, процессное моделирование

DOI: 10.31857/S0032180X24090034, EDN: WMBPSW

ВВЕДЕНИЕ

Значение основной гидрофизической характеристики (ОГХ) почв как функциональной связи термодинамического потенциала (давления) воды и ее содержания в почве невозможно переоценить. В концепции физического состояния (физического

качества) почвы она служит базовым показателем межфазных взаимодействий, контролирующими доступность и подвижность почвенной влаги, аэрацию, структурное состояние, прочность, консолидацию, реологические свойства, сорбционные процессы, биологическую активность и множество других функционально- и технологически

значимых свойств и процессов [10, 32, 33, 39]. Производные расчетные характеристики в виде дифференциальной влагоемкости, распределения пор по размерам, дисперсности, индекса физического качества, ненасыщенной гидравлической проводимости, диффузивности газов и паров придают дополнительную значимость этому показателю [10, 32, 33, 36]. Наиболее важной областью применения ОГХ является компьютерное процессное моделирование энергомассообмена в почвах и иных пористых средах, как распределенных физических системах с градиентами термодинамического потенциала (давления) воды в качестве движущих сил транспорта влаги и растворенных веществ [29]. Ни один из известных компьютерных софтов такого рода, включая современные модели ландшафтного уровня типа HYDRUS-2/3D, не обходится без информации об ОГХ в форме прямых экспериментальных данных или косвенных педотрансферных функций, оценивающих ОГХ по почвенным предикторам (гранулометрический состав, плотность, содержание органического вещества, удельная поверхность и т.д.) [21, 28, 29].

В этой связи очевидна актуальность разработки моделей ОГХ почв и почвоподобных пористых сред с целью адекватного описания экспериментальных данных и их ввода в компьютерные программы моделирования транспорта влаги и растворенных веществ. Известные обзоры в данной области оперируют десятками математических функций (выражений), связывающих абсолютные величины термодинамического потенциала (давления) воды и ее содержание в почве в объемных или массовых долях [2, 11]. Подавляющее большинство таких математических моделей являются эмпирическими, включая наиболее часто используемую в современной гидрофизической литературе стандартную функцию ван-Генухтена [38]. Фундаментальные (физически обоснованные) модели встречаются гораздо реже. Они разработаны лишь для отдельных участков ОГХ, например, известные модели ленгмюровской школы (Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ), Гугенхайма—Андерсона—де Бура (ГАБ), Фаррера), а также модифицированная модель Ван-дер-Ваальса для изотерм сорбции паров воды [2, 13, 30], модели молекулярных поверхностных взаимодействий, структурной и ионно-электростатической составляющих расклинивающего давления по Дерягину для сорбционной и пленочной влаги [23, 30, 31, 35, 41], модели осмотического механизма набухания и впитывания воды в дисперсных системах с переменным поровым пространством [1, 16], физико-статистическая модель капиллярных явлений с учетом гистерезиса [36]. Задача математического описания ОГХ во всем возможном диапазоне от условно нулевой влажности стандартного обезвоживания при 105°C до полной влагоемкости (влажности насыщения)

была выдвинута относительно недавно и решена лишь на основе эмпирических моделей [8, 11, 19, 20, 22, 26, 37, 40].

С формальной точки зрения весь спектр известных математических моделей ОГХ можно условно поделить на две группы. Первая группа обычно оперирует показателем относительной насыщенности почвы водой (эффективным влагонасыщением по [36]) в диапазоне от влажности насыщения (W_s) до некоторой конечной (остаточной) влажности (W_r), при приближении к которой модуль потенциала влаги устремляется в бесконечность. Ядром таких моделей служат обратные степенные зависимости модуля потенциала (давления) и содержания воды в почве, например, в моделях Брукса—Кури [2, 11], Кэмпбелла [11], Пачепского [2], ван-Генухтена [38] и др. В окрестности W_r (в частном случае — нулевой влажности при $W_r = 0$) для обратных степенных моделей возникает неопределенность деления на ноль с устремлением модуля потенциала воды в бесконечность, что затрудняет компьютерное моделирование ненасыщенной гидравлической проводимости и потоков воды в почвах с низкой влажностью [11, 27]. Нередко оценка параметра W_r по экспериментальным данным ОГХ оказывается статистически не достоверной [33, 37].

У второй группы, напротив, предполагается наличие конечного абсолютного значения потенциала воды при ее условно нулевом содержании в почве, что чаще всего описывается экспоненциальными функциями [11]. Ряд исследователей использует аргументом таких функций давление (напор) почвенной влаги, например, в моделях Гроневельта—Гранта [14], Омута [20] и др. [11, 37]. Однако чаще встречаются модели с экспоненциальной зависимостью давления от содержания влаги в почве или формально тождественной ей линейной зависимостью логарифма давления (потенциала) от влажности [5, 7, 31–33, 35, 37]. Историческая ретроспектива экспоненциальной модели подробно анализируется в работе [35]. Стоит отметить попытки придать ей фундаментальный характер в работах Судницына [5, 35] через механизм гидратации катионов двойного электрического слоя с экспоненциальным (больцмановским) распределением, а также в публикациях [31–33]. Предложено считать такую зависимость аналогом фундаментального уравнения Дерягина [3] для расклинивающего давления воды в устойчивых пленках (сольватных слоях) с соответствующим расчетом их эффективной толщины через соотношение влажности и дисперсности (удельной поверхности) почвы. В англоязычной литературе экспоненциальная или линейная в полулогарифмических координатах модель являлась в основном эмпирической и была предложена в серии публикаций [7, 23, 40], получив позже название модель Кэмпбелла—Шиозавы—Росси—Ниммо согласно [23]. Аппроксимация

экспериментальных ОГХ в сорбционной части (изотермы сорбции паров воды) этой моделью дала эмпирическую оценку абсолютного потенциала воды в состоянии условно нулевой влажности порядка 800–1000 кДж/кг [14, 23]. Близкая группа моделей [11, 17, 36] с аргументом в виде логарифма водного потенциала использует идею Кошуги [17] о логнормальном распределении пор по эффективным радиусам и соответствующим им, согласно фундаментальному уравнению Лапласа, давлению (потенциалам).

Дальнейшее развитие моделей шло по пути совмещения экспоненциальных функций с конечным потенциалом в точке нулевой влажности с классическими моделями ОГХ Брукса–Кури, Гарднера, ван-Генухтена и др. Такой подход был предложен Веббом [40] и развит в работах [19, 25–27]. Современные сегментные, согласно термину [11], модели для всего диапазона влажности часто имеют достаточно сложную структуру, включают до 5 параметров и направлены на совместное описание ОГХ и ненасыщенной гидравлической проводимости дифференцированно по участкам с различными категориями влаги (капиллярная, пленочная, адсорбированная), а также гистерезиса гидравлических свойств почвы [11, 25, 26]. Несмотря на точное описание ОГХ, практически все эти разработки остаются эмпирическими и не содержат физического обоснования ключевых параметров, включая конечную величину потенциала почвенной влаги в точке ее условно нулевого содержания.

Теоретическое решение вопроса о значении потенциала воды при условно нулевой влажности почвы дано в работе [34] в форме термодинамического выражения потенциала (Ψ) от абсолютной температуры (T) локального нагрева (сушки) почвенных образцов в атмосфере лаборатории (внешнем термодинамическом резервуаре) с постоянной относительной влажностью (f) и температурой (T_r), полученного на основе фундаментального уравнения Клаузиуса–Клапейрона:

$$\Psi = Q - zT; \quad z = \frac{Q}{T_r} - \frac{R}{M} \ln(f), \quad (1)$$

где $Q = 2401 \pm 3$ кДж/кг – удельная теплота парообразования для температурного диапазона 0–100°C, $R = 8.314$ Дж/(моль К) – универсальная газовая константа, $M = 0.018$ кг/моль – молярная масса воды. Подстановка в уравнение (1) температуры стандартной сушки 105°C (378 К), комнатной температуры 20°C (293 К) и обычного для лаборатории в умеренном климате диапазона варьирования относительной влажности 20–80% ($f = 0.2–0.8$) дает оценку стандартного потенциала для условно нулевого содержания воды $\Psi_{st} = 694–933$ кДж/кг при среднем значении 813 кДж/кг, что близко к эмпирическому потенциалу Гронвельта–Гранта

в 800 кДж/кг, согласно [14, 23]. Аналогичная [34] теоретическая оценка Ψ_{st} была недавно приведена в [9], с использованием более точной дифференцированной зависимости удельной теплоты парообразования от температуры. Такая оценка дала диапазон Ψ_{st} от 650 до 1000 кДж/кг в более широком интервале комнатных температур 15–30°C и относительной влажности воздуха 30–80%. Строгое термодинамическое определение стандартного потенциала воды в состоянии условно нулевой влажности почвы подтвердило выявленную ранее эмпирическим путем проблему количественного описания ОГХ наиболее распространенными в гидрофизике обратными степенными функциями в области сильного иссушения, что особенно актуально для аридных почв.

Термодинамическая оценка Ψ_{st} дала возможность ограничить весь диапазон изменений абсолютных величин потенциала почвенной влаги от нуля (состояние $W = W_s$) до Ψ_{st} (состояние $W = 0$). К этим крайним точкам диапазона сходятся все скейлинговые (координаты W/W_s) кривые ОГХ разного генезиса и дисперсности [33]. Однако для состояния $W = W_s$ большинство известных математических моделей ОГХ не позволяло напрямую получить нулевое значение потенциала (давления), поскольку и для экспоненциальных, и для обратных степенных функций ОГХ, подстановка параметра влажности насыщения (W_s) давала небольшие, но отличные от нуля значения Ψ . По физическому смыслу капиллярное (лапласово) давление также не имеет каких-либо жестких ограничений, равно как и альтернативные механизмы набухания почвы (осмотическое впитывание, расклинивающее давление воды) [1, 4, 16]. Поэтому для физического обоснования нулевого значения потенциала в точке $W = W_s$ требовались дополнительные механизмы. Удачный подход с вводом дополнительного ограничивающего давления (потенциала) и соответствующей его разницы с капиллярным давлением, способной принимать нулевое значение в точке $W = W_s$, предложен в [1]. Аналогичная идея позже была применена в ряде эмпирических моделей для всего диапазона ОГХ [11, 37].

Последнее ограничение, не учитываемое до сих пор в моделях ОГХ, связано с конечной высотой капиллярного подъема в почвах и в иных капиллярно-пористых системах [4, 31]. Как наиболее часто используемая классическая модель Жюрена для вертикального цилиндрического капилляра или системы таких капилляров разного радиуса, так и более сложные модели физико-математической теории капиллярности с различными конфигурациями капиллярных поверхностей не предполагают каких-либо ограничений на высоту капиллярного подъема воды в условиях земной гравитации [4, 6, 12]. Чем уже капилляр и больше отрицательная кривизна капиллярной поверхности, тем выше

будет столбик воды в нем [15]. Однако в реальности это не так, и максимальные значения предельной высоты капиллярного подъема (H_c), зафиксированные в почвах и грунтах, не превышают 5–6 м (50–60 кПа эквивалентного давления) [4, 18, 32]. Теоретически, используя капилляриметр, невозможно получить H_c более 10 м (создать разрежение более 1 атм), как нельзя поднять воду всасыванием из скважины глубиной более 10 м. Поэтому классические исследования по водоудерживанию и моделированию ОГХ, оперировавшие капилляриметрическими (тензиометрическими) методами, априори имели подобное ограничение [4, 15]. Позже, с развитием альтернативных методов (мембранного пресса, сорбционного равновесия, центрифугирования, осмометрии, психрометрии [2, 5, 31]), капиллярная модель была автоматически перенесена на области среднего и низкого содержания влаги, что спорно с методологической точки зрения. В этих областях действуют другие поверхностные механизмы водоудерживания с доминированием молекулярных, структурных, ионно-электростатических поверхностных взаимодействий с феноменом расклинивающего (по Дерягину) давления и связанных с ним капиллярных явлений второго рода [2, 3, 31]. Обоснование условных границ для областей доминирования чисто капиллярных и приведенных выше поверхностных механизмов водоудерживания на кривых ОГХ является предметом термодинамической концепции физического состояния (физического качества) почвы [10, 31–33, 39], а также разработки физически обоснованных моделей (функций) ОГХ, к которых точки смены кривизны могут быть маркерами таких границ.

Цель работы – разработка физически обоснованной термодинамической модели ОГХ для всего диапазона значений потенциала и влажности почвы, комбинирующей наиболее значимые физические механизмы водоудерживания в капиллярно-пористой полидисперсной системе со свободной поверхностной энергией на границе раздела фаз. Основные задачи исследования включали:

- разработку теоретических выражений для связи термодинамического потенциала воды и ее содержания в почве в виде отдельных составляющих капиллярного, гравитационного, расклинивающего, ограничивающего давлений и их комбинации на базе принципа аддитивности потенциалов;

- проверку адекватности новой модели ОГХ по сравнению со стандартной моделью ван-Генухтена с использованием авторской базы данных ОГХ евразийских почв разного генезиса и дисперсности, сгруппированных в пяти основных текстурных классов FAO/USDA;

- анализ дополнительных возможностей новой модели ОГХ для получения расчетных показателей удельной поверхности твердой фазы, дифферен-

циальной влагоемкости, динамической поверхности раздела фаз и распределения пор по размерам, а также обоснования оценки по ОГХ наименьшей (полевой) влагоемкости как точки экстремума такого распределения.

Научная новизна и значимость разработки заключались в физическом обосновании математического выражения модели и возможности более адекватного описания ОГХ во всем диапазоне варьирования абсолютных величин термодинамического потенциала воды и ее содержания в почве по сравнению с известными эмпирическими аналогами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Основным методом исследования послужило математическое моделирование зависимости термодинамического потенциала (давления) от содержания почвенной влаги на базе фундаментальных положений термодинамики почвенной влаги и физически обоснованных уравнений для наиболее значимых механизмов водоудерживания в капиллярно-пористой полидисперсной системе почв и грунтов со свободной поверхностной энергией на границе раздела твердой, жидкой и газовой фаз. Для валидации модели была задействована авторская база данных ОГХ евразийских почв разного генезиса и дисперсности (ареносоли (Arenosols) и бурые полупустынные (Xerosols), дерново-подзолистые, подзолистые, глее-подзолистые (Podzoluvisols, Podzols, Gleyic Podzoluvisols), бурые и серые лесные почвы (Cambisols, Phaeozems), аллювиальные почвы (Fluvisols), черноземы, каштановые почвы (Chernozems, Kastanozems), солончаки, солонцы, солоды (Solonchaks, Solonetz soils and Solodic Planosols), желтоземы и красноземы, вертисоли (Luvisols, Vertisols)), сгруппированных, согласно [33, 34], в пять статистически значимо различающихся по формам ОГХ комбинаций основных текстурных классов FAO/USDA: I – пески, пылеватые пески; II – супеси, легкие суглинки; III – средние суглинки, пылеватые легкие суглинки, опесчаненные средние суглинки; IV – пылеватые средние суглинки, тяжелые суглинки; V – глины, пылеватые глины, глинистые и пылевато-глинистые тяжелые суглинки. При экспериментальном определении ОГХ использовали комбинации методов центрифугирования и термодесорбции почвенной влаги [31–34], что позволило получить необходимые для задач исследования зависимости термодинамического потенциала воды и ее содержания в почве во всем диапазоне от условно нулевой влажности до полной влагоемкости. Размеры образцов в центрифужных пробирках не превышали 4 см. В качестве показателя дисперсности использовали удельную поверхность твердой фазы, определенную двумя независимыми методами: по изотермам сорбции паров воды общепринятым

БЭТ-методом [13] и по наклону ОГХ, согласно [32]. Все эксперименты проводили в двух-трехкратной повторности. Аппроксимацию экспериментальных данных новой физически обоснованной моделью ОГХ по сравнению со стандартной моделью ван-Генухтена [38], а также с необходимой статистической оценкой параметров аппроксимации осуществляли в программе S-Plot-11 (Германия) на базе приложения Regression Wizard для нелинейной регрессии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретическое обоснование модели. Поскольку термодинамический потенциал почвенной влаги и его отдельные составляющие представляют собой работу по извлечению воды из почвенного матрикса, модель ОГХ может быть представлена в виде суммы наиболее значимых для водоудерживания физических механизмов с соответствующими вкладами в такую работу, согласно базовому для термодинамики принципу аддитивности потенциалов [2, 5]. В области низкого и частично среднего содержания влаги (условно модуль водного потенциала более 100 Дж/кг) с доминированием поверхностных сил будет действовать механизм расклинивающего давления со структурной и ионно-электростатической составляющей в соответствии с теоретическими представлениями советской дерягинской школы о взаимодействии водных пленок (сольватных слоев) с твердофазными поверхностями [3]. В области высокой и частично средней влажности (абсолютный потенциал менее 100 Дж/кг) наибольший вклад в водоудерживание будут оказывать капиллярные силы, исключая тонкодисперсные почвы и грунты, где доминирующее влияние поверхностных механизмов может распространяться практически на всю ОГХ, особенно в сильнонабухающих фактически двухфазных (без входа воздуха) глинистых системах (гелях). Рассмотрим оба механизма по отдельности.

Расклинивающее давление. С формальной точки зрения механизм расклинивающего давления, независимо от его основных составляющих (структурная или ионно-электростатическая) предполагает экспоненциальную зависимость модуля потенциала (давления) от эффективной толщины водной пленки (h , [м]) и соответствующей ей влажности (W , [кг/кг]) дисперсной системы [3], которую для почв можно представить в форме [31]:

$$\Psi = a \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) = a \exp(-bW); \quad b = \frac{1}{S\rho\lambda}. \quad (2)$$

где a , [Дж/кг] – физически обоснованный параметр, отражающий форму поверхности и потенциал (заряд), λ , [м] – длина корреляции для структурных сил или эффективная дебаевская толщина двойного электрического слоя для ионно-элек-

тростатических сил, S , [м²/кг] – удельная поверхность межфазной границы, b , [кг/кг] – физически обоснованный параметр, контролируемый λ и S , $\rho = 1000$ кг/м³ – плотность воды. Из сравнения уравнений (1) и (2) следует, что a равен Ψ_{st} – стандартному потенциалу воды при ее условно нулевом содержании в почве). Логарифмирование уравнения (2) дает линейную связь между логарифмом потенциала почвенной влаги (показатель pF по Скофилду [14]) и влажностью почвы, выявленную во многочисленных работах отечественных и зарубежных гидрофизиков и вошедшую в почвенно-гидрофизическую литературу в виде эмпирических моделей: закон Терцаги, уравнение Судницына, модель Кэмпбелла–Шайозавы и т.д. [23, 35].

Из условия устойчивости тонких пленок, стабилизированных структурным и/или ионно-электростатическим барьерами от молекулярной адгезии твердофазных компонентов, в [32, 33] были получены следующие фундаментальные выражения для оценки дисперсности (удельной поверхности) твердой фазы (S_0 , [м²/г]) и обобщенной константы Гамакера (A_H , [Дж]) для молекулярных (дисперсионных) сил на границе твердой и жидкой фаз почвы:

$$S_0 = \frac{\sqrt{2 \exp(-2)}}{br_0\rho} \approx \frac{1}{2br_0\rho}, \quad (3)$$

$$A_H = \frac{24\pi r_0^2}{S_0} E_s, \quad (4)$$

где $r_0 = 1.38 \times 10^{-10}$ м – кристаллохимический радиус молекулы воды, $E_s = a/b = \Psi_{st}/b$ – интегральная поверхностная энергия водоудерживания (Дж/кг твердой фазы), полученная интегрированием уравнения (2). Как показано в [32–34], метод оценки удельной поверхности почв по наклону ОГХ (b) в полулогарифмических координатах из точки стандартного потенциала (Ψ_{st}), согласно уравнению (3), дает результаты близкие к общепринятой оценке БЭТ-методом, выгодно отличаясь температурной инвариантностью сорбционного участка ОГХ, как потенциальной кривой Поляни, в отличие от изотерм десорбции паров воды, сильно зависящих от температуры.

Поскольку формула (2) не предполагает какие либо ограничения на максимальные значения влажности, являясь монотонно убывающей экспоненциальной зависимостью [36], а для ОГХ требуется ограничение нулевым потенциалом (давлением) в точке $W = W_s$, для описания вклада расклинивающего давления (Ψ_D) в целом с ограничением по предельному набуханию (впитыванию) влаги вслед за подходом [1] будем использовать следующую разность давлений (потенциалов):

$$\Psi_D = a \exp\left(-m \frac{W}{W_s}\right) - a \exp(-m). \quad (5)$$

Здесь для удобства введена безразмерная переменная относительного содержания влаги в почве (W/W_s), и, соответственно, использован новый показатель экспоненты $m = b W_s$.

Капиллярный механизм. Капиллярная модель является доминирующей в почвенной гидрофизике, и в простейшем случае она оперирует фундаментальными уравнениями Лапласа и Жюрена для оценки капиллярного (лапласового) давления в зависимости от радиусов цилиндрических смачивающихся капилляров и равновесия вододерживающих сил пористой системы с полем силы тяжести [4, 12]. Точного фундаментального уравнения для связи капиллярного давления с влажностью почвы фактически не существует, и такая связь устанавливается эмпирическим путем или с некоторыми физическими допущениями (полуэмпирические модели по [2]), как правило, в форме обратных степенных функций или более сложных, например, тригонометрических функций, комбинаций интеграла ошибок и логарифма и ряда других выражений [2, 11, 36, 37]. Вместе с тем простые фундаментальные уравнения теории капиллярности однозначно указывают на гиперболическую связь давления (потенциала) и влажности капиллярно-пористой системы. Действительно, лапласово давление (P_L) для смачивающегося цилиндрического капилляра находится в обратно-пропорциональной (гиперболической) зависимости от его эффективного радиуса (r) [4]:

$$P_L = \frac{2\sigma}{r}, \quad (6)$$

где σ , [Н/м] – поверхностное натяжение воды на границе с воздухом. Из формулы Жюрена находим высоту капиллярного подъема (H) в таком капилляре в равновесии с силой тяжести [4]:

$$H = \frac{2\sigma}{rg\rho}, \quad (7)$$

где $g = 9.81$ м/с² – ускорение свободного падения в гравитационном поле Земли.

Представляя капиллярно-пористую систему непрерывным спектром вертикальных цилиндрических капилляров с переменными r и H и вычисляя объемную влажность (эффективное влагонасыщение) как долю объемов капилляров, заполненных водой ($V(H) = \pi r^2 H$) относительно всего объема пор ($V_p = (1 - \rho_b/\rho_s) V_t$, где ρ_b и ρ_s – плотности сложения и твердой фазы образца, V_t – общий объем образца), несложно получить из уравнений (6) и (7) следующие соотношения:

$$P_L \frac{V(H)}{V_p} = \frac{2\sigma \pi r^2 2\sigma}{r rg\rho V_p} = \frac{4\pi\sigma^2}{g\rho(1 - \rho_b/\rho_s)V_t} = P_L W \frac{\rho_b}{\rho}. \quad (8)$$

Из них следует, что для фиксированного объема образца $PW = const$:

$$P_L W = \frac{4\pi\sigma^2}{g\rho_b(1 - \rho_b/\rho_s)V_t} = A = const. \quad (9)$$

В свою очередь уравнение (9) означает, что капиллярное давление и влажность в такой системе связаны гиперболической зависимостью: $P_L = A/W$, где $A = const$.

Для того чтобы зависимость (9) учитывала обескураживаемый во введении феномен ограниченной высоты капиллярного подъема, очевидно, в ее знаменатель необходимо ввести значение некоторой постоянной (критической) влажности (W_{cr}). В этом случае при $W \rightarrow 0$ формула будет давать не бесконечное, а предельное (критическое) капиллярное давление (P_{cr}) и соответствующую конечную высоту капиллярного подъема. По аналогии со вкладом расклинивающего давления и в соответствии с подходом [1] учтем действие ограничивающего (структурного по [1]) давления (P_s), позволяющего сохранять объем образца в состоянии полного насыщения, записав их совместное действие в виде разности (всасывающее давление (P_i) по [1]), принимающей нулевое значение при $W = W_s$:

$$P_i = P_L - P_s = \frac{A}{W + W_{cr}} - \frac{A}{W_s + W_{cr}}. \quad (10)$$

Воспользуемся пропорцией, следующей из формулы (9): $P_s/P_{cr} = W_{cr}/W_s = k$, и перепишем уравнение (10) в безразмерной форме, чтобы избавиться от экстенсивной константы (A), зависящей от размера образца:

$$\frac{P_i}{P_s} = \frac{W_s + kW_s}{W + kW_s} - 1 = \frac{1 + k}{W/W_s + k} - 1. \quad (11)$$

Полагая вклад капиллярного механизма вододерживания с потенциалом Ψ_C пропорциональным с коэффициентом γ всасывающему давлению и, соответственно, соотношению (11), получаем для безразмерной переменной относительного содержания влаги (эффективного влагонасыщения W/W_s) следующее выражение:

$$\Psi_C = \gamma \frac{P_i}{P_s} = \gamma \left(\frac{1 + k}{W/W_s + k} - 1 \right). \quad (12)$$

Объединение уравнений (12) и (5), согласно принципу аддитивности потенциалов, дает полную модель вододерживания во всем диапазоне варьирования влажности с необходимыми для ОГХ ограничениями $\Psi = \Psi_{st}$ при $W = 0$ и $\Psi = 0$ при $W = W_s$. Предварительная верификация модели по экспериментальным данным с анализом чувствительности параметров показала, что коэффициент γ без ущерба для точности вычислений можно положить численно равным $1/k$, сократив тем самым количество

параметров. С учетом размерностей уравнения (12) это означает, что ограничивающее давление (P_s) должно быть численно равным 1 кПа (потенциал 1 Дж/кг), что, по-видимому, можно трактовать как высоту образца с соответствующим гравитационным давлением 10 см. Из соотношения $P_s/P_{cr} = k$ при $P_{cr} < 100$ кПа, константа капиллярности k не должна быть меньше 0.01. В результате оптимизации параметров был получен следующий финальный вариант новой модели ОГХ для безразмерной переменной W/W_s :

$$\Psi = a \left(\exp\left(-m \frac{W}{W_s}\right) - \exp(-m) \right) + \left(\frac{1+k}{W/W_s + k} - 1 \right) / k. \quad (13)$$

Модель ОГХ (13) содержит три параметра ($a = \Psi_{st}$, $m = b W_s$ и k) и два базовых слагаемых, как и у стандартной модели ОГХ ван-Генухтена [38]:

$$\frac{W}{W_s} = \frac{1 - W_r/W_s}{1 + (\alpha\Psi)^n} + \frac{W_r}{W_s}, \quad (14)$$

где W_r , α , n – эмпирические константы модели ван-Генухтена. Для сравнительных целей в обеих моделях использованы одинаковые переменные потенциала воды и ее массовой доли, хотя в оригинале функция ван-Генухтена оперирует напором (pressure head) и объемным влагосодержанием. Поскольку в экспериментах по получению ОГХ не учитывалась динамика плотностей почвы, а в расчетах распределения пор по размерам на базе модели ван-Генухтена по формулам [10, 32] этот показатель считался постоянным, относительное объемное влагосодержание могло быть принято тождественным относительной массовой доле влаги (W/W_s). Замена напора (см) на давление или потенциал воды (кПа или Дж/кг), очевидно, качественно не меняет результаты аппроксимации ОГХ моделью (14), отражаясь лишь на числовом параметре α , значение которого увеличивается примерно на порядок (в 9.81 раза).

Теоретический расчет распределений пор по размерам из моделей ОГХ (13) и (14) использует аналитическое дифференцирование этих функций для расчета приведенной дифференциальной влагоемкости ($F = (\Psi/W_s) dW/d\Psi$). В случае (14) выражение для распределения пор по размерам (ΔV) выглядит как [10, 32]:

$$\Delta V = \frac{dV(r)}{d \ln(r)} = \rho_b W_s (n-1) \left(1 - \frac{W_r}{W_s} \right) \left(1 + (\alpha\Psi)^n \right)^{\frac{1}{n}-2} (\alpha\Psi)^n \quad (15)$$

с экстремумом (максимумом) функции (15) по переменной эффективного радиуса пор (r) при

соответствующем капиллярном (критическом) давлении (потенциале):

$$\Psi_{cr} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{n}{n-1} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (16)$$

Для новой модели (13) оператор $F = (\Psi/W_s) dW/d\Psi$ дает следующее аналитическое выражение:

$$F = \frac{k a \left(\exp\left(-m \frac{W}{W_s}\right) - \exp(-m) \right) + \left(\frac{1+k}{W/W_s + k} - 1 \right)}{k a m \exp\left(-m \frac{W}{W_s}\right) + \left(\frac{1+k}{(W/W_s + k)^2} \right)}. \quad (17)$$

На его основе получаем выражения для распределения объема пор по размерам:

$$\Delta V = \frac{dV(r)}{d \ln(r)} = \rho_b W_s F = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \right) F \quad (18)$$

и для функции переменной поверхности раздела фаз (ΔS , [м²/г]) в полидисперсной физической системе со свободной поверхностной энергией. Начальное значение этой функции в состоянии условно нулевой влажности почвы численно равно удельной поверхности твердой фазы (S_0). С появлением водных пленок она постепенно увеличивается с ростом влажности до максимума, совпадающего с экстремумом распределения пор (максимальной поверхностью водных менисков), а затем снижается до нуля в состоянии заполнения всех пор водой ($W/W_s = 1$) с нулевым водным потенциалом ($\Psi = 0$):

$$\Delta S = S_0 m W_s \frac{d(W/W_s)}{d \ln(\Psi)} = S_0 m W_s F. \quad (19)$$

Величина S_0 оценивается по формуле (3) с учетом соотношения показателей наклона ОГХ в исходной модели расклинивающего давления (2) и новой модели (13): $b = m/W_s$. Точка смены кривизны ОГХ в полулогарифмических координатах, совпадающая с максимумами функций (15), (17), (18) и/или (19), согласно гипотезе [33], должна соответствовать состоянию наименьшей влагоемкости (**НВ**) или field capacity в англоязычной литературе с ординатой в виде критического капиллярного потенциала (Ψ_{cr}), отражающего предельную высоту капиллярного подъема в данной почве ($H_c = \Psi_{cr}/g$).

Резюмируя теоретическую часть работы, отметим, что новая модель (13), при том же числе параметров имеет больше возможностей по сравнению со стандартной функцией ван-Генухтена (14), охватывая весь потенциальный диапазон влажности почвы от 0 до W_s с требующимися по физическому смыслу числовыми значениями модуля потенциала $\Psi = \Psi_{st}$ и $\Psi = 0$ в крайних точках области

определения ОГХ. Фундаментальный характер модели (13) дает ей дополнительные возможности по сравнению с известными эмпирическими аналогами в физически-обоснованной оценке дисперсности (удельной поверхности) твердой фазы, функций динамической поверхности раздела фаз и распределения пор по размерам с точкой экстремума, предположительно отражающей важное для концепции физического качества почвы состояние НВ. Сравнительный анализ аппроксимационных возможностей новой модели и ее адекватности в оценке показателей физического качества почвы приведен в следующем разделе.

Результаты экспериментальной проверки и об- суждение. На рис. 1 представлены среднестатистические ОГХ евразийских почв с последовательно увеличивающейся дисперсностью в виде пяти группировок текстурных классов FAO/USDA от песков (I) до тяжелых суглинков и глин (V), результаты их аппроксимации моделями (13) и (14), а также расчетные характеристики ΔV и ΔS , полученные по теоретическим формулам (15), (18), (19). Параметры аппроксимации сравниваемыми моделями и их стандартная статистическая оценка приведены в табл. 1. Визуальный анализ графиков ОГХ (левая часть рис. 1) показывает хорошее соответствие формы новой модели (13) экспериментальным данным для всех пяти групп текстурных классов евразийских почв. В капиллярной области ($\Psi < 100$ Дж/кг) модель (13) и стандартная функция ван-Генухтена практически совпадают, и их графики проходят через экспериментальные точки в пределах доверительных интервалов. В области средних и высоких абсолютных значений водного потенциала ($\Psi > 100$ Дж/кг) с доминированием поверхностных сил и механизмов водоудерживания модель (13) демонстрирует более качественную аппроксимацию с точным прохождением кривых ОГХ по экспериментальным точкам. Модель ван-Генухтена занижает абсолютные значения потенциалов в интервале 1000–100 000 Дж/кг, после чего рассчитанные по ней кривые ОГХ резко устремляются вверх с сильным завышением потенциала относительно экспериментальных значений. Наибольшие расхождения в данной области возникают у текстурных почвенных групп I–III с более легким гранулометрическим составом.

Статистический анализ результатов аппроксимации ОГХ двумя сравниваемыми моделями также подтверждает большую адекватность новой модели (13) для всего диапазона влажности почвы (табл. 1). Коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.996–0.999$) у новой модели выше, а стандартные ошибки аппроксимации ($s = 0.16–0.30$) стабильно ниже, чем у модели ван-Генухтена ($R^2 = 0.991–0.996$; $s = 0.79–1.90$). Все три параметра модели (13) оказались статистически достоверны на уровне $p < 0.0001$ и лишь в двух случаях (параметры

a , k в группе V) имели $p = 0.0004$ и 0.01 , что также было приемлемо, то есть ниже общепринятого в почвоведении уровня $p = 0.05$. Для модели ван-Генухтена при использовании экспериментальных данных всего диапазона влажности закономерно возникает проблема недоверности оценки параметра W_r . У первых трех групп текстурных классов оценка W_r давалась с большим разбросом при уровнях достоверности $p = 0.01–0.05$, близких к критическому. В тонкодисперсных почвах (группы IV, V) этот параметр оказывался недоверным ($p = 1$) и значимо не отличался от нуля. Эта проблема модели (14) известна [11, 37] и отражает невозможность адекватного описания обратной степенной функцией ван-Генухтена водоудерживания в области низкого содержания влаги, поскольку эта функция не определена в точке $W = W_r$. Новая модель (13) с физически обоснованным параметром $a = \Psi_{st}$ в точке условно нулевой влажности лишена этого недостатка и хорошо соответствует экспериментальным данным в области низкой влажности, где заложенный в модель механизм расклинивающего давления дает линейную в полулогарифмических координатах зависимость $\Psi (W)$ с конечной точкой $\Psi = \Psi_{st}$ при $W = 0$. Параметр a варьировал от 713 ± 100 (группа I) до 1379 ± 106 кДж/кг (группа IV), что было близко к приводимому во введении теоретическому диапазону его аналога Ψ_{st} , вычисляемого по формуле (1). Показатель m наклона ОГХ в полулогарифмических координатах из точки Ψ_{st} закономерно уменьшался в исследуемом ряду от грубодисперсных песчаных почв ($m = 98.4 \pm 2.5$ кг/кг) до тяжелых суглинков и глин ($m = 14.4 \pm 0.6$ кг/кг). Этому уменьшению соответствовала тенденция роста дисперсности твердой фазы (удельной поверхности S_0), значения которой, рассчитанные по формуле (3) с учетом соотношения $m = b W_s$ приведены в табл. 2.

Данный базовый физический показатель новой модели (13) варьировал от 8.8 ± 0.4 м²/г в группе I до 162.3 ± 9.4 м²/г в группе V (наиболее тонкодисперсных почв). Оценка S_0 по модели (13) фактически была тождественна данным стандартного для почвоведения и грунтоведения БЭТ-анализа удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) по изотермам сорбции паров воды (данные верхнего термодесорбционного участка ОГХ). Несмотря на варьирование отдельных оценок (например, в группе IV), для всего диапазона была получена тесная корреляция ($R = 0.998$) величин S_0 и $S_{БЭТ}$ при угловом коэффициенте 1.03 ± 0.03 статистически достоверно ($p < 0.0001$) не отличающимся от 1, что указывает на тождественность сравниваемых величин.

Показатель интегральной поверхностной энергии твердой фазы E_s варьировал от 1662 ± 161 Дж/кг в группе I грубодисперсных песчаных почв до 46323 ± 12466 Дж/кг в наиболее тонкодисперсных почвах группы V (рис. 2). С ростом дисперсности

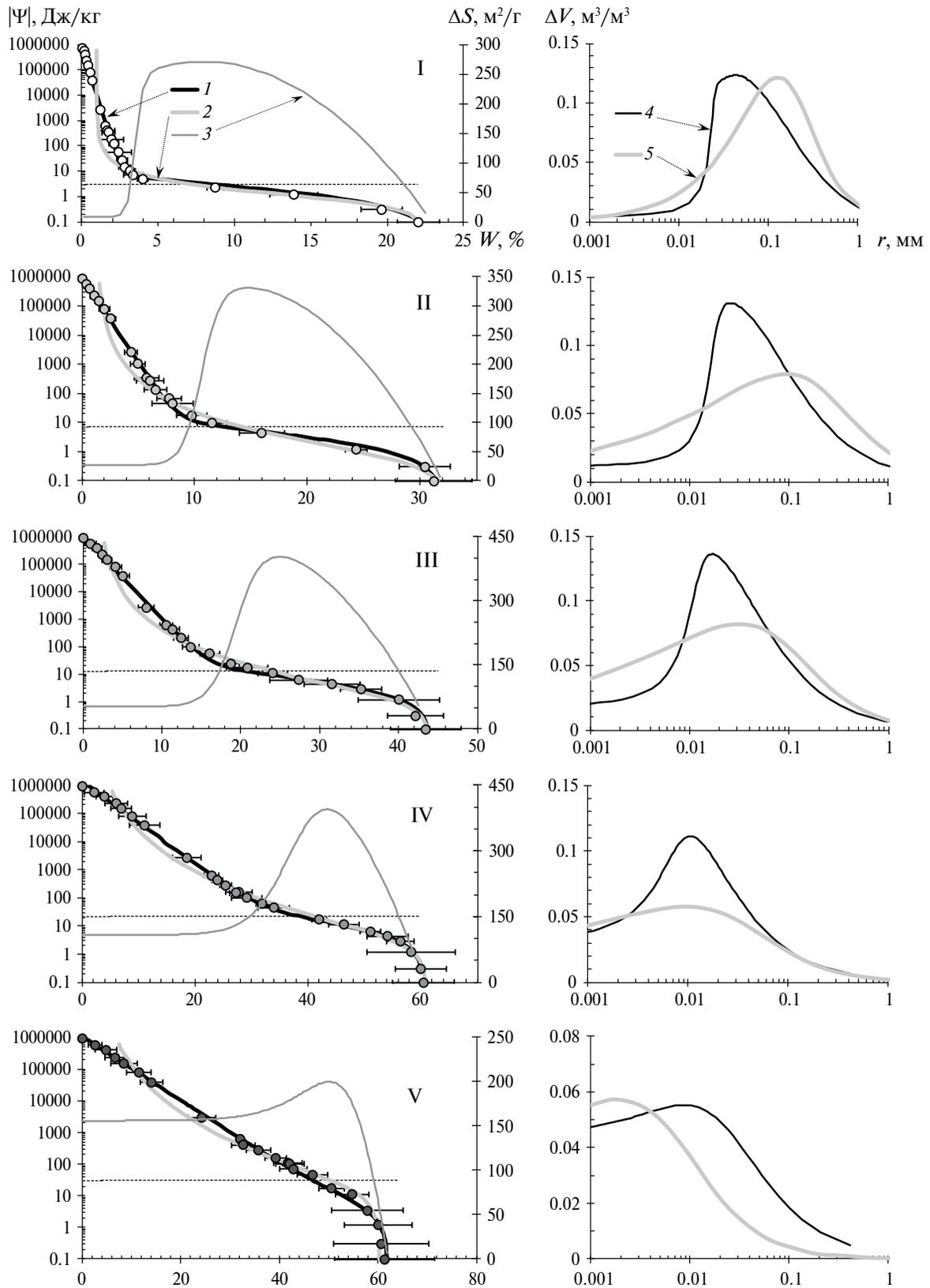


Рис. 1. ОГХ 5 текстурных групп евразийских почв (I – пески, пылеватые пески; II – супеси, легкие суглинки; III – средние суглинки, пылеватые легкие суглинки, опесчаненные средние суглинки; IV – пылеватые средние суглинки, тяжелые суглинки; V – глины, пылеватые глины, глинистые и пылевато-глинистые тяжелые суглинки) и их аппроксимация моделями (13) и (14) с расчетом дифференциальных распределений ΔV и ΔS .

Таблица 1. Параметры аппроксимации и статистические показатели сравниваемых моделей водоудерживания для пяти групп текстурных классов евразийских почв

Параметр	Группа текстурных классов				
	I	II	III	IV	V
Модель ван-Генухтена, уравнение (14)					
W_s , %	22.3 ± 0.5	32.4 ± 0.7	44.1 ± 0.7	60.9 ± 0.8	60.3 ± 0.9
W_r , %	1.0 ± 0.6 ($p = 0.03$)	1.3 ± 0.5 ($p = 0.014$)	1.6 ± 0.7 ($p = 0.048$)	0.0 ± 1.7 ($p = 1$)	0.0 ± 3.7 ($p = 1$)
α , кПа ⁻¹	1.33 ± 0.21	1.81 ± 0.44 ($p = 0.0008$)	0.71 ± 0.14	0.29 ± 0.06	0.06 ± 0.02 ($p = 0.0044$)
n	1.85 ± 0.10	1.33 ± 0.03	1.28 ± 0.02	1.20 ± 0.02	1.20 ± 0.04
R^2	0.991	0.994	0.995	0.996	0.992
s	0.73	0.93	1.14	1.38	1.90
Новая физически обоснованная модель, уравнение (13)					
W_s , %	22.9 ± 0.6	32.0 ± 0.6	44.1 ± 0.7	60.6 ± 0.7	62.0 ± 0.7
a , кДж/кг (МПа)	713 ± 100	950 ± 110	1142 ± 169	1379 ± 106	1076 ± 248 ($p = 0.0004$)
m , кг/кг	98.4 ± 2.5	42.6 ± 0.9	30.7 ± 0.9	20.4 ± 0.3	14.4 ± 0.6
k	0.304 ± 0.026	0.155 ± 0.014	0.080 ± 0.008	0.029 ± 0.002	0.030 ± 0.011 ($p = 0.0104$)
R^2	0.998	0.998	0.998	0.999	0.996
s	0.33	0.25	0.31	0.16	0.41

Примечание. p – уровень значимости. Если он не указан в скобках, то $p < 0.0001$; \pm здесь и далее обозначает соответствующие доверительные интервалы; обозначения групп текстурных классов см. Объекты и методы.

Таблица 2. Расчетные физические показатели моделей (13) и (14) и их сравнение с реальными данными для пяти групп текстурных классов евразийских почв

Показатель	Группа текстурных классов				
	I	II	III	IV	V
S_0 , м ² /г по модели (13)	8.8 ± 0.4	28.3 ± 0.9	54.1 ± 2.2	111.8 ± 2.8	162.3 ± 9.4
A_G , аттоДж по модели (13)	0.27 ± 0.05	0.36 ± 0.06	0.43 ± 0.09	0.52 ± 0.06	0.41 ± 0.13
P_{cr} , кПа по [10]	1.1 ± 0.4	1.6 ± 0.7	4.5 ± 1.8	15.1 ± 6.3	79.3 ± 62.5
НВ/ W_s по [10]	0.61 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.70 ± 0.02	0.72 ± 0.02	0.72 ± 0.04
P_{cr} кПа по модели (13)	3.5 ± 0.3	6.1 ± 0.5	9.3 ± 1.2	14.3 ± 0.9	18.5 ± 2.4
НВ/ W_s по модели (13)	0.33 ± 0.04	0.44 ± 0.02	0.53 ± 0.03	0.70 ± 0.02	0.80 ± 0.02
НВ/ W_s реал. по [33]	0.28 ± 0.09	0.45 ± 0.08	0.54 ± 0.06	0.69 ± 0.05	0.81 ± 0.06
H_c реал., см по [33]	30.0 ± 20	70.0 ± 28	130 ± 35	220 ± 64	300 ± 35

в рассматриваемом ряду почвенных текстурных классов этот показатель увеличивался по нелинейной, близкой к квадратичной, зависимости от порядкового номера группы, представленной пунктирной линией тренда на рис. 2. Оценка по данным о S_0 и E_s обобщенных констант Гамакера для молекулярных (дисперсионных) взаимодействий твердой и жидкой фаз, согласно формуле (4), дала диапазон от 0.27 ± 0.05 аттоДж (группа I) до 0.52 ± 0.06 аттоДж (группа IV) (табл. 2). Полученные значения A_G близки к предыдущим оценкам для почв и глинистых минералов [31, 32], к аналогичным величинам для водных пленок на кварце – доминирующем почвенном минерале [3], но несколько больше, чем в публикации [41] для коллоидов китайской лессовой почвы (Calcic Cambisol), что может быть связано как со спецификой этой почвы, так и с различиями в применяемых методологиях оценки. На фоне сильных (до 10–30 раз) различий в параметрах удельной поверхности и интегральной поверхностной энергии твердой фазы в рассматриваемом ряду текстурных почвенных классов, константы Гамакера увеличиваются не более чем в 2 раза. Этот факт, по-видимому, можно трактовать как зависимость молекулярных поверхностных взаимодействий не столько от качества поверхности, сколько от ее количественной характеристики в виде дисперсности твердой фазы, рост которой в рассматриваемом ряду приводит к большим изменениям в интегральной поверхностной

энергии и контролируемой ею водоудерживающей способности почв.

Третий параметр физически обоснованной модели (13) k , характеризующий капиллярность, менялся от 0.30 ± 0.05 (пески) до 0.03 ± 0.01 (почвы тяжелого гранулометрического состава), т.е. фактически на порядок. При этом было соблюдено полученное в теоретической части ограничение $k > 0.01$. При допущении $P_s = 1$ кПа, принятом при выводе рабочего варианта модели (13), величина $1/k$ становится численно равной предельному капиллярному давлению P_{cr} или соответствующей ему предельной высоте капиллярного подъема: H_c , [м] = $1000/(\rho g k)$. Полученный по экспериментальным данным ОГХ размах оценок k дает в таком случае H_c от 34 ± 4 см (группа I) до 340 ± 204 см (группы IV, V), что не противоречит известной количественной информации по капиллярному подъему воды в почвах разной дисперсности и их гранулометрических фракциях [4, 18, 33]. Отметим, что средние значения оцененных по константе k показателей предельного капиллярного давления в группах тонкодисперсных почв IV и V фактически совпали с давлением 33 кПа, принятым в международной гидрофизической литературе для определения по ОГХ состояния наименьшей влагоемкости (field capacity), согласно Ричардсу–Уиверу [24].

В термодинамической концепции физического качества почвы [31–33] предложено оценивать НВ по ОГХ с использованием предельной высоты (давления) капиллярного подъема, исходя из физического смысла НВ, как состояния предельного равновесия водоудерживающих капиллярных сил почвы и силы тяжести, стремящейся удалить воду посредством гравитационного оттока. Там же была высказана гипотеза о соответствии НВ точке перегиба рF-кривых, поскольку такая точка является экстремумом (максимумом) функции распределения пор, который маркирует доминирующие радиусы пор в капиллярно-пористой системе и их лапласово давление. Альтернативное энергетическое объяснение следует из критерия динамической поверхности раздела фаз (ΔS), как функции от содержания воды в почве (формула (19)), принимающей максимальное значение в той же точке смены кривизны. Максимальная поверхность раздела жидкости с воздухом в таком состоянии, очевидно, соответствует наибольшему вкладу менисковых (капиллярных) сил, удерживающих воду от гравитационного стекания.

Проверка гипотезы с использованием уравнения (16) для расчета критического давления (потенциала) по Декстеру [10] на основе модели ван-Генухтена не дала однозначного заключения, как и в предыдущей работе [33]. Рассчитанные значения P_{cr} варьировали от 1.1 ± 0.4 кПа (группа I) до 79.3 ± 62.5 кПа (группа V) или соответствующими высотами капиллярного подъема от 11 см до 8 м.

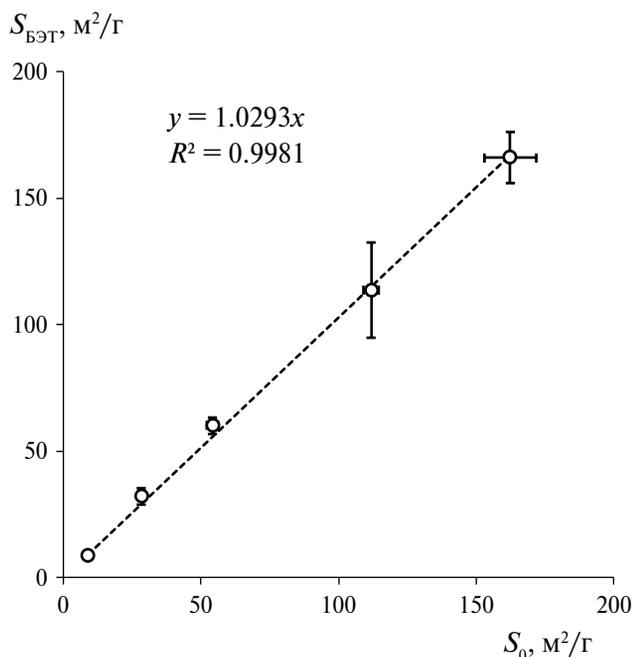


Рис. 2. Корреляция оценок удельной поверхности по модели (13) и стандартным БЭТ-методом [13].

Оценка по ним значений удельного показателя $НВ/W_s = 0.6-0.7$ в группах I–III характеризовалась сильным завышением относительно приводимых в [33] реальных среднестатистических величин $НВ/W_{s\text{реал}} = 0.3-0.5$ для этих групп текстурных классов евразийских почв. И только в группе IV такая оценка дала совпадение с реальной величиной $НВ/W_{s\text{реал}} = 0.7$. Таким образом, гипотеза о соответствии НВ точке смены кривизны ОГХ в полулогарифмическом масштабе подтвердилась лишь в одном случае из пяти исследуемых почвенных групп.

Однако использование новой модели (13) вместо стандартной функции ван-Генухтена в корне изменило этот вывод. Для одних и тех же наборов экспериментальных данных две качественно разные модели ОГХ давали различные формы распределений пор с несовпадающими максимумами (рис. 1, правая часть). В результате для трех групп (I–III) текстурных классов оценка по модели (13) уменьшила размеры доминирующих пор и увеличила соответствующие им значения лапласова давления, что отразилось на рис. 1 смещением таких распределений влево относительно аналогов, рассчитанных по модели ван-Генухтена. В группе IV максимумы распределений пор для обеих моделей фактически совпали, а в последней группе V расчет по модели (13) дал, напротив, увеличение размеров доминирующих пор. Эти результаты отразились на оценках показателей $НВ/W_s$ с использованием максимумов функций ΔV и ΔS . Новые рассчитанные значения $НВ/W_s$ оказались практически тождественными реальным величинам во всех пяти группах текстурных классов евразийских почв, что однозначно подтвердило гипотезу о возможности оценки НВ по точке перегиба ОГХ в полулогарифмическом масштабе при условии использования физически обоснованной модели (13). Визуальную оценку НВ по точке смены кривизны удобно проводить совмещая в полулогарифмическом масштабе графики ОГХ и ΔS , как функций от влажности почвы (рис. 1, левая часть). В этом случае перпендикуляр из точки максимума на кривых ΔS при пересечении с ОГХ дает искомое значение НВ как содержание влаги на оси абсцисс (влажности почвы) и соответствующее ему давление (потенциал) на оси ординат. Для всех пяти групп текстурных классов евразийских почв выявлено хорошее соответствие таких критических потенциалов приведенным в [33] среднестатистическим значениям предельной высоты капиллярного подъема, варьирующим от 30.0 ± 20 (группа I) до 300 ± 35 см (группа V).

Коснемся задачи воспроизводства кривых ОГХ с использованием физически обоснованных показателей модели (13), рис. 3. Такую задачу удобно решать, получив предварительно скейлинговые кривые ОГХ с безразмерной переменной

относительного содержания влаги W/W_s и ограничением потенциала максимальным значением $\Psi = \Psi_{st}$ в точке $W = 0$. Показатель W_s задает максимальное значение влажности (пористости) капиллярно-пористой полидисперсной системы и может быть оценен по известным значениям плотности воды (ρ), слоения почвы (ρ_b) и ее твердой фазы (ρ_s):

$$W_s = \frac{\rho}{\rho_b} - \frac{\rho}{\rho_s}. \quad (20)$$

Показатель стандартного потенциала Ψ_{st} в точке условно нулевой влажности и соответствующий ему по физическому смыслу параметр a в модели (13) без особого ущерба для точности вычислений может быть положен равным 1 млн Дж/кг. В этом случае остаются два главных, контролирующих форму скейлинговых кривых ОГХ, физических показателя – удельная поверхность (S_0) и константа капиллярности k . Оценка S_0 , как показывает рис. 2, может проводиться как стандартным БЭТ-методом по изотермам десорбции паров воды, так и предложенным впервые в [34] и использованным в данной работе методом расчета по наклону десорбционных участков ОГХ в полулогарифмических координатах из точки Ψ_{st} . Оценив S_0 , рассчитываем из уравнения (3) параметр b , а по нему – аналогичный показатель для скейлинговых кривых ОГХ в модели (13) $m = bW_s$. Для определения константы k необходимо знать предельную высоту капиллярного подъема в данном текстурном классе почв: $k = 1000/(\rho g H_c)$.

Возможность адекватного воспроизводства скейлинговых кривых ОГХ по физически обоснованным параметрам S_0 , H_c и W_s при фиксированном значении $\Psi_{st} = 1000$ кДж/кг иллюстрирует рис. 4.

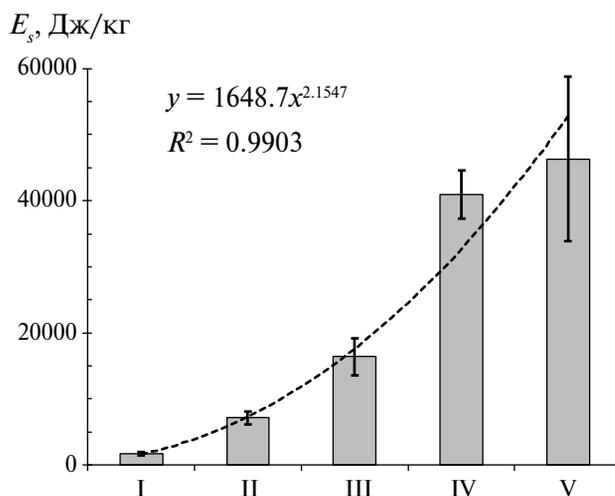


Рис. 3. Интегральная энергия водоудерживания для пяти текстурных групп евразийских почв (оценка по модели (13)).

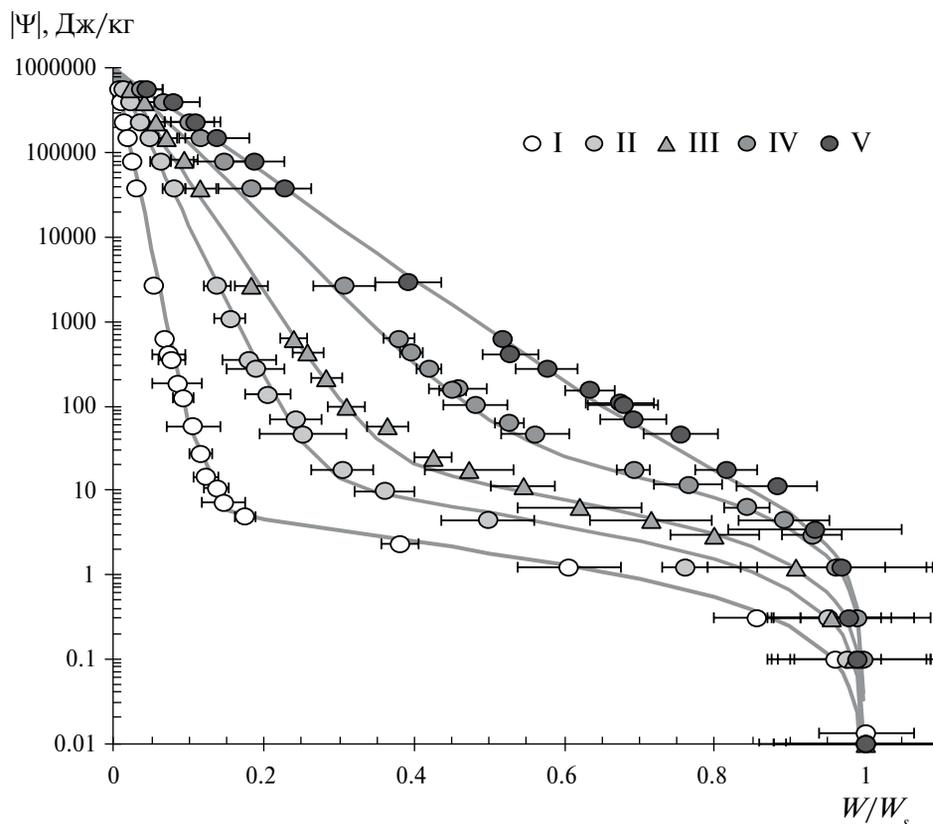


Рис. 4. Пример воспроизводства скейлинговых ОГХ пяти текстурных групп евразийских почв по физически обоснованным параметрам модели (13).

ВЫВОДЫ

Для пяти групп текстурных классов использованы последовательно возрастающие характерные значения из табл. 1, 2 среднестатистических показателей W_s и S_0 , а также характерных для рассматриваемых текстурных классов высот предельного капиллярного подъема H_c : 0.3, 0.7, 1.3, 3.3, 3.3 м. Исключение пришлось сделать лишь для групп IV и V, где вместо среднестатистических значений H_c 2.2 и 3.0 м взяты более высокие — 3.3 м, соответствующие эмпирическому показателю Ричардса–Уивера для капиллярного давления состояния НВ в 33 кПа. По рис. 4 видно, что воспроизведенные таким образом кривые ОГХ достаточно точно прошли по экспериментальным точкам, подтверждая принципиальную возможность построения ОГХ по известным физическим параметрам модели (13). Данный пример пока носит достаточно условный характер в связи с известными заранее и полученными по экспериментальным данным базовыми показателями W_s и S_0 . Поэтому в дальнейшем следует проверить адекватность воспроизводства ОГХ таким способом по независимым данным о дисперсности (удельной поверхности), плотности сложения и высоте капиллярного подъема для конкретных почв с ОГХ, определенными в широком диапазоне влажности.

1. Разработана новая физически обоснованная термодинамическая модель ОГХ для всего диапазона влажности почвы, сочетающая механизмы капиллярности и расклинивающего давления с ограничениями пористостью (полной влагоемкостью), высотой предельного капиллярного подъема и стандартным водным потенциалом в точке условно нулевой влажности.

2. Модель адекватно описывает экспериментальные среднестатистические ОГХ евразийских почв разного генезиса и дисперсности, не уступая в качестве аппроксимации стандартной модели ван-Генухтена в капиллярной области и превосходя ее возможности в области адсорбированной и пленочной влаги при таком же числе параметров.

3. Модель имеет важные для термодинамической концепции физического качества почв дополнительные возможности физического обоснованного расчета показателей удельной поверхности твердой фазы, распределений пор по размерам, динамической поверхности раздела фаз, а также наименьшей влагоемкости почвы.

4. Впервые физически обоснована и подтверждена экспериментально гипотеза о соответ-

ствии точки смены кривизны ОГХ в полулогарифмических координатах состоянию наименьшей влагоемкости почвы, а также предложен метод количественной диагностики этого состояния на кривых ОГХ при их совмещении с кривыми динамической межфазной поверхности, рассчитываемыми по предложенной модели.

5. Показана возможность воспроизводства кривых ОГХ по физическим показателям удельной поверхности, пористости и высоты предельного капиллярного подъема на основе новой термодинамической модели.

Перспективой дальнейших исследований видится проверка аппроксимационных возможностей новой модели на независимом экспериментальном материале ОГХ, включая литературные данные зарубежных исследователей, подтверждение адекватности расчета (воспроизводства) ОГХ по самостоятельным физическим параметрам модели, а также оценка возможности ее применения в компьютерном процессном моделировании транспорта влаги и растворенных веществ в почвах в сравнении с известными эмпирическими аналогами и педотрансферными функциями.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Подготовка статьи совпала с уходом из жизни профессора МГУ И.И. Судницына, многолетнее творческое общение с которым и полемика по вопросам термодинамики водоудерживания в почвах во многом способствовали становлению теоретической части данной работы. Автор с любовью и благодарностью посвящает ее памяти этого выдающегося российского почвоведом и гидрофизика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, междисциплинарный проект № 23-64-10002.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин П.Н., Воронин А.Д., Шеин Е.В. Структура почвы: энергетический подход к количественной оценке. // Почвоведение. 1983. № 10. С. 63–69.

2. Глобус А.М. Почвенно-гидрофизическое обеспечение агроэкологических математических моделей. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 428 с.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
4. Роде А.А. Основы учения о почвенной влаге. Избр. тр. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. Т. 3. 664 с.
5. Судницын И.И. Движение почвенной влаги и водопотребление растений. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1979. 253 с.
6. Финн Р. Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория. М.: Мир, 1989. 312 с.
7. Campbell G.S., Shiozawa S. Prediction of hydraulic properties of soils using particle-size distribution and bulk density data // Proceedings of the international workshop on indirect methods for estimating the hydraulic properties of unsaturated soils / Eds. van Genuchten M.Th., et al. Riverside: University of California, 1994. P. 317–328.
8. Chi Ch. Two models to describe the entire soil water retention curve // Eur. Soil Sci. 2023. V. 56. P. 447–452. <https://doi.org/10.1134/S1064229322602360>
9. de Jong van Lier Q. Física do solo – baseada em processos. Piracicaba: Edição do autor, 2020. 413 p.
10. 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. 201–214.
11. Du Ch. Comparison of the performance of 22 models describing soil water retention curves from saturation to oven dryness // Vadose Zone J. 2020. V. 19. P. e20072. <https://doi.org/10.1002/vzj2.20072>
12. Dullien F.A.L. Porous media: fluid transport and pore structure. San Diego: Academic Press Inc., 1992. 574 p.
13. Gregg S.J., Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. San Diego: Academic Press Inc., 1982. 303 p.
14. Groenevelt P.H., Grant C.D. A new model for the soil water retention curve that solves the problem of residual water contents // Eur. J. Soil Sci. 2004. V. 55. P. 479–485.
15. Keen B.A. The physical properties of the soil. Longmans, Green and Co, 1931.
16. Khrumchenkov M.G., Khrumchenkov E.M., Usmanov R.M. Non-linear equations of mechanics of swelling and metamorphic processes // Lobachevskii J. Math. 2019. V. 40(12). P. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S1995080219120072>
17. Kosugi K. Three-parameter lognormal distribution model for soil water retention. // Water Resour. Res. 1994. V. 30. P. 891–901.
18. Li Y., Zhang Ch., Chen Ch., Chen H. Calculation of capillary rise height of soils by SWCC model. //

- Geomat. in Geotech. Eng. 2018. V. 2018. P. 5190354, <https://doi.org/10.1155/2018/5190354>
19. *Lu S., Ren T., Lu Y., Meng P., Sun S.* Extrapolative capability of two models that estimating soil water retention curve between saturation and oven dryness // PLoS ONE. 2014. V. 9(12). P. e113518. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113518>
 20. *Omuto C.T.* Biexponential model for water retention characteristics. // Geoderma. 2009. V. 149. P. 235–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.12.001>
 21. *Pachepsky Ya.A., Timlin D., and Varallyay G.* Artificial neural networks to estimate soil water retention from easily measurable data // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. P. 727–733.
 22. *Peters A.* Simple consistent models for water retention and hydraulic conductivity in the complete moisture range // Water Resour. Res. 2013. V. 49. P. 6765–6780. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20548>
 23. *Resurreccion A.C., Moldrup P., Tuller M., Ferre T.P.A., Kawamoto K., Komatsu T., de Jonge W.L.* Relationship between specific surface area and the dry end of the water retention curve for soils with varying clay and organic carbon contents // Water Resour. Res. 2011. V. 47. P. W06522. <https://doi.org/10.1029/2010WR010229>
 24. *Richards L.A., Weaver L.R.* Moisture retention by some irrigated soils as related to soil-moisture retention // J. Agr. Researh. 1944. V. 69. P. 215235.
 25. *Rudiyanto Sakai M., van Genuchten M.Th., Alazba A.A., Setiawan B.I., Minasny B.* A complete soil hydraulic model accounting for capillary and adsorptive water retention, capillary and film conductivity, and hysteresis // Water Resour. Res. 2015. V. 51. P. 17703. <https://doi.org/10.1002/2015WR017703>
 26. *Rudiyanto, Minasny B., Shah R.S., Setiawan B.I., van Genuchten M.Th.* Simple functions for describing soil water retention and the unsaturated hydraulic conductivity from saturation to complete dryness // J. Hydrol. 2020. V. 588. P. 125041. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125041>
 27. *Schneider M., Goss K.U.* Prediction of water retention curves for dry soils from an established pedotransfer function: Evaluation of the Webb model // Water Resour. Res. 2012. V. 48. P. W06603. <https://doi.org/10.1029/2011WR011049>
 28. *Shein E.V., Arkhangel'skaya T.A.* Pedotransfer functions: state of the art, problems, and outlooks // Eur. Soil Sci. 2006. V. 39. № 10. P. 1089–1099.
 29. *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. Technical Manual. Version 1.0. PC Progress. Prague. 2006.
 30. *Smagin A.V.* Physically Based Mathematical Models of the Water Vapor Sorption by Soils // Eur. Soil Sci. 2011. V. 44. P. 659–669. <https://doi.org/10.1134/S1064229318070098>
 31. *Smagin A.V.* Theory and methods of evaluating the physical status of soils // Eur. Soil Sci. 2003. V. 36. P. 301312.
 32. *Smagin A.V.* Thermodynamic concept of the physical quality of soils // Eur. Soil Sci. 2021. V. 54(9). P. 1312–1327. <https://doi.org/10.1134/S106422932109009X>
 33. *Smagin A.V.* Thermodynamic concept of water retention and physical quality of the soil // Agronomy. 2021. V. 11. P. 1686. P. 91686. <https://doi.org/10.3390/agronomy11091686>
 34. *Smagin A.V.* Thermogravimetric determination of specific surface area for soil colloids. // Colloid J. 2016. V. 78. P. 391396. doi: 10.1134/S1061933X16030170
 35. *Sudnitsyn I.I., Smagin A.V., Shvarov A.P.* The theory of Maxwell-Boltzmann-Helmholtz-Gouy about the double electric layer in disperse systems and its application to soil science (on the 100th anniversary of the paper published by Gouy) // Eur. Soil Sci. 2012. V. 45. P. 452–457. <https://doi.org/10.1134/S106422931204014X>
 36. *Terleev V.V., Ginevsky R.S., Lazarev V.A., Topaj A.G., Dunaieva E.A.* Functional description of water-retention capacity and relative hydraulic conductivity of the soil taking into account hysteresis // Eur. Soil Sci. 2021. V. 54. P. 715–724. <https://doi.org/10.1134/S106422931204014X>
 37. *Too V.K., Omuto C.T., Biamah E.K.B Obiero J.P.* Review of soil water retention characteristic (SWRC) models between saturation and oven dryness // Open J. Modern Hydrology. 2014. V. 4. P. 173–182. <http://dx.doi.org/10.4236/ojmh.2014.44017>
 38. *van Genuchten M.T.* A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. P. 892898.
 39. *Voronin A.D.* Energy Concept of the Physical State of Soils // Eur. Soil Sci. 1990. V. 23. P. 7–19.
 40. *Webb S.W.D.* A simple extension of two-phase characteristic curves to include the dry region. // Water Resour. Res. 2000. V. 36(6). P. 1425–1430, <https://doi.org/10.1029/2000WR900057>
 41. *Xu C.Y., Zhou T.T., Wang C.L., Liu H.Y., Zhang C.T., Hu F.N., Zhao S.W., Geng Z.C.* Aggregation of polydisperse soil colloidal particles: Dependence of Hamaker constant on particle size. // Geoderma. 2019. V. 21. P. 113999. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113999>

Physically Based Thermodynamic Model of Soil Water Retention Curve for the Entire Moisture Range

A. V. Smagin^{1, 2, *}

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

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

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

Quantitative description of the water retention curve (WRC) of soils remains one of the most pressing problems in soil hydrophysics due to the importance of WRC for computer modeling of the transport of soil moisture and dissolved substances and for the development of the thermodynamic concept of physical soil quality. The article presents a new model of WRC as a functional dependence of the thermodynamic potential (pressure) of soil water and its content in the entire possible range from conditionally zero to total water capacity in a state of water saturation. Unlike well-known empirical analogues, the model is based on fundamental physical mechanisms of water retention, combining the capillary effect and the Deryagin disjoining water pressure. Limitations by porosity (total water capacity), the maximum height of capillary rise and the standard thermodynamic potential of conditionally zero water content at a temperature of 105°C are used to justify the domain of determination of the WRC, its inflection point and for its scaling. The analytical expression of the new model in the form of a combination of exponential and hyperbolic functions with the argument of soil water content is easily differentiated and makes it possible to calculate the differential water capacity, variable interfacial surface and pore size distribution with a maximum at the inflect point of the field capacity, as well as estimate the specific surface area of the solid phase. Validation of the model using average statistical WRCs of the main genetic types and textural classes of Eurasian soils confirms its good agreement with experimental data with a more adequate description of WRC in the vicinity of conditionally zero soil water content compared to the standard empirical van Genuchten model with the same number of parameters. The fundamental basis of the new model and its good approximation ability for the entire range of WRC create the prospect of its diverse use for assessing the physical quality of soil and for process modeling of water transport, especially in finely dispersed and highly drained arid soils, where the approximation capabilities of the model exceed the known empirical analogues.

Keywords: thermodynamics of soil water, capillarity, specific surface area, porosity, process modeling