

ОБЗОРЫ И ЛЕКЦИИ

УДК 551.312.2:614.841.2

«ДИФОСФИНОВАЯ» ГИПОТЕЗА САМОВОЗГОРАНИЯ БОЛОТ СОМНИТЕЛЬНА

Глаголев М.В.^{1,2,3)}, Клепцова И.Е.³⁾

¹⁾ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Россия)

²⁾ Институт лесоведения РАН, пос. Успенское, Московская обл. (Россия)

³⁾ Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск (Россия)

В работе рассматривается «дифосфиновая» гипотеза самовозгорания болот. Ее суть состоит в следующем: в болотах образуется P_2H_4 в количествах, достаточных для того, чтобы он, самопроизвольно воспламеняясь на воздухе, инициировал бы воспламенение фосфина, что, в свою очередь, может привести к возгоранию метана. Такое цепное возгорание компонентов болотного газа рассматривается некоторыми исследователями как реальная причина возникновения естественных лесных и торфяных пожаров. Показано, что поскольку данная гипотеза предполагает достаточно маловероятные процессы, она является весьма сомнительной. В частности, с высокой вероятностью можно утверждать, что самовозгорание дифосфина в той концентрации и в той газовой смеси, которые имеют место в болоте или в приземном слое атмосферы, не происходит. Но даже если бы самовозгорание дифосфина произошло, то от этого торфяной пожар, скорее всего, не начался бы, поскольку, во-первых, температура не поднялась бы до тех значений, при которых можно ожидать возгорание фосфина и, во-вторых, окружающая газовая смесь не поддерживает горение. В крайнем случае могла бы произойти лишь вспышка, недостаточная по времени для того, чтобы поджечь мох.

Статья представляет собой адаптированный к формату журнала вариант лекции, прочитанной первым автором в МГУ им. М.В. Ломоносова на семинаре «Парниковые газы: актуальные вопросы».

Ключевые слова: болотные газы, лесные пожары, метан, самовозгорание торфа, температура воспламенения, фосфины.

Цитирование: Глаголев М.В., Клепцова И.Е. 2013. «Дифосфиновая» гипотеза самовозгорания болот сомнительна // Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата. Т. 4. № 1(7). EDCCrev0004.

...отсутствие дифосфина в газовой пробе... не означает, что его нет...

Т.С. Ульбаев и др. [2012, с. 164]

ВВЕДЕНИЕ

Лесные и торфяные пожары

В рамках устойчивого развития территорий и социально ориентированной системы природопользования важная роль принадлежит лесным пожарам и стратегии управления ими. Повреждение и уничтожение бореальных лесов пожарами вызывает нарушение существующего равновесия, вследствие чего наблюдаются необратимые отрицательные последствия. Огромную экологическую роль играют пожары в северных экосистемах, поскольку одной из самых горимых является территория с вечной мерзлотой. В настоящее время на площади более 200 млн. га леса не охраняются, вследствие чего пожары охватывают огромные территории. Бореальные леса на протяжении длительного периода подвергаются воздействию пожаров, которые изменяют экологический режим экосистем, их стабильность и продуктивность [Фуряев, 2010]. Горят при этом не только леса, но и торфяной слой болот. Пожар распространяется в глубь залегания торфа, где он может гореть годами, и потушить его практически невозможно [Ульбаев и др., 2012, с. 164]. Ряд областей Европейской России летом 2010 г. охватили многочисленные торфяные пожары [Сирин и др., 2011, с. 13].

Возникновение торфяных пожаров зависит от того, насколько часто такая беда охватывает соседние леса или другие уголья, откуда обычно и приходит огонь. Они могут возникнуть и непосредственно на болотах, на осушенных торфяниках, но и в этом случае преобладающей причиной является человеческий фактор: костры, окурки и т.д. Случаются воспламенения и от молний [Сирин и др., 2011, с. 16]. Например, согласно В.Г. Соколовскому, по вине людей в СССР произошло 83% лесных пожаров, в то время как от молний при сухих грозах – только 17%

[Гришин, 1992, с. 3]. Таковы общепринятые в науке представления о причинах природных пожаров. Однако в ряде публикаций (см., например, [Ульбаев и Базаева, 2012; Ульбаев и др., 2012; Ульбаев и др., 2013]) была высказана гипотеза о еще одной возможной причине торфяных пожаров – это самовозгорание торфа в природных условиях.

«Дифосфиновая» гипотеза самовозгорания болот

В экологических системах болот в анаэробных условиях происходит биохимическое образование фосфина (PH_3) и дифосфина (P_2H_4). Их производят бактерии семейств *Arthrobacteriaceae*, *Rhodobacteriaceae*, *Rhizobiaceae*, *Pseudomonodaceae*, *Enterobacteriaceae*, перерабатывая болотные осадки, в которых содержатся фосфорорганические соединения. Одновременно с эмиссией фосфина и дифосфина происходит эмиссия метана. Дифосфин, самопроизвольно воспламеняясь на воздухе ($T_{\text{возг.}} = 20\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$), инициирует воспламенение фосфина ($T_{\text{возг.}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$), что, в свою очередь, может привести к возгоранию метана ($T_{\text{возг.}} = 537\text{ }^\circ\text{C}$) [Ульбаев и Базаева, 2012, с. 94]. При достижении температуры воспламенения вблизи места нагрева создаются такие условия, когда за единицу времени тепла выделяется больше, чем рассеивается. Это приводит к нагреванию до температуры воспламенения соседних участков системы, где подобным же образом развивается массовая активация молекул. В результате скорость процесса во всем реакционном пространстве резко увеличивается, что внешне проявляется появлением пламени [Ульбаев и др., 2013, с. 3]. Цепное возгорание компонентов болотного газа **при достаточной концентрации и большой эмиссии** является реальной причиной возникновения естественных лесных и торфяных пожаров [Ульбаев и др., 2012, с. 162].

В дальнейшем Ульбаев и др. [2013] развили эту гипотезу. Исходя из данных о составе торфа, специфических физико-химических условиях на дне болот и с учетом деятельности микроорганизмов, они предположили, что на торфяниках постоянно образуются и выделяются и другие летучие газы: бороводороды¹, силаны, водород и т.д. Известны и органические фосфины – соединения общей формулы $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}$, где R – органический радикал, а $n = 1\div 3$ (органические фосфины за исключением нескольких низших представителей – жидкости или кристаллические вещества). Все эти газы легко окисляются, горят с выделением большого количества тепла. Некоторые из них (силаны, бороводороды с $n = 2\div 6$, наиболее летучие органические фосфины), подобно дифосфину, самовоспламеняются при соприкосновении с воздухом.

Очевидно, что гипотезу с таким уточнением мы должны называть уже не «дифосфиновой», чтобы не запутывать читателя, а, например, «дифосфино-водородно-борано-силановой» гипотезой (далее для краткости – ДиВоБоСиГ). Однако, поскольку для газов, самовоспламеняющихся при относительно низких температурах, Ульбаев и др. [2012] предъявили экспериментальные доказательства существования в болотах небольших концентраций лишь дифосфина (но не силанов, бороводородов и т.д.), то, ниже, мы будем обсуждать именно «дифосфиновую» гипотезу.

Как можно проанализировать «дифосфиновую» гипотезу?

Для получения аргументов, доказывающих возможность самовозгорания торфа, Т.С. Ульбаев и др. [2013, с. 5-6] предлагают действовать следующим образом: «Сравним энтальпии сгорания всех приведенных выше веществ, удельные теплоты их сгорания, а также некоторых видов топлива и, прежде всего, торфа», после чего авторы приводят таблицу «Энтальпии и удельные теплоты сгорания болотных газов и некоторых видов топлива», в которой действительно сравнивают удельные величины (выраженные в кДж/моль, МДж/кг и МДж/м³) для торфа и разных «болотных» газов (как экспериментально обнаруженных ими в болотах, так и предполагаемых в рамках ДиВоБоСиГ). После таблицы делается неожиданный вывод: «Приведенные данные свидетельствуют, что суммарная удельная теплота сгорания и гидролиза всех веществ, образующихся и выделяющихся на болоте, значительно превышает удельную теплоту сгорания торфа, и это может рассматриваться в качестве одной из причин его самовозгорания...». Но одно лишь соотношение **удельных** теплот сгорания само по себе еще не может рассматриваться в качестве причины самовозгорания торфа без рассмотрения концентраций, объемов и условий горения болотных газов.

Очевидно, что анализ «дифосфиновой» гипотезы сводится к следующим вопросам: выполняются ли условия самовоспламенения дифосфина в болотах, а если выполняются, то достаточна ли будет скорость распространения пламени и другие характеристики горения (в

¹ B_nH_m , где $n = 2\div 20$, а m обычно равно $n + 4$ или $n + 6$; B_2H_6 и B_4H_{10} – газы, а бораны с $n = 5\div 9$ – жидкости [Ульбаев и др., 2012, с. 4]

частности, достаточно ли сильно возрастет температура – достигнет ли она температуры воспламенения фосфина), чтобы после первоначальной вспышки P_2H_4 горение распространилось бы на всю газовую смесь, а в дальнейшем и на торф.

К настоящему времени теория горения разработана достаточно хорошо – см., например, [Кондратьев и Никитин, 1975, с. 391-513; Франк-Каменецкий, 1987, с. 258-319, 359-429; Гришин, 1992; Девисилов и др., 2012; Кукин и др., 2013]. Развитие численных методов математического анализа делает прямую задачу теории горения (т.е. такую задачу: считая кинетику реакции заданной – рассчитать условия воспламенения, скорость распространения пламени и другие характеристики горения) разрешимой в любой конкретной ее постановке. На быстродействующей вычислительной машине можно получить численный ответ для сколь угодно сложной кинетики² [Франк-Каменецкий, 1987, с. 316]. Кроме того, строго говоря, необходимо решать пространственные задачи для движения горючего газа и сопутствующих процессов тепло- и массопередачи [Кукин и др., 2013, с. 321-322]. Однако прямая задача теории горения встречается в качестве основной трудности недостаточность исходных кинетических данных [Франк-Каменецкий, 1987, с. 317]. К счастью, в данном конкретном случае, на наш взгляд, можно обойтись более простым подходом, основанным на достаточно грубых оценках, поскольку уже они позволят найти ответы на только что сформулированные вопросы.

При этом мы постараемся пройти каждое отдельное звено цепи реакций, приводящих (согласно «дифосфиновой» гипотезе) к самовозгоранию болота: самовоспламенение дифосфина → воспламенение фосфина → горение метана → возгорание торфа (возможно, предваряемое возгоранием растительного вещества). Понятно, что вероятность возникновения торфяного пожара по этому механизму будет произведением вероятностей протекания каждой из вышеперечисленных реакций. Таким образом вопрос о состоятельности или несостоятельности «дифосфиновой» гипотезы можно решить, проанализировав вероятность протекания каждого из этих процессов: произведение вероятностей (каждого из вышеперечисленных процессов) даст вероятность конечного события, и если она окажется очень мала, то это будет означать, что такое событие, фактически, невозможно.

НАСКОЛЬКО СЕРЬЕЗНА «ДИФОСФИНОВАЯ» ГИПОТЕЗА?

Экспериментальные данные Ульбаева и др.

Основываясь на «дифосфиновой» гипотезе, Ульбаев и Базаева [2012, с. 94, 96] провели осенью 2011 г. оценку возможной пожароопасности района Шатурских болот: отобрали образцы болотного газа и исследовали их на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М». По результатам этого эксперимента авторы сделали следующий вывод: «Анализ газа из Шатурских болот показал... отсутствие в образцах... дифосфина». Действительно, и в приводимой ими Таблице 1, и на хроматограммах, отображенных на рис. 2, 3 дифосфина нет. А вот дальше ситуация запутывается. В работе [Ульбаев и др., 2012] дается ссылка на только что процитированную нами выше статью (т.е. на [Ульбаев и Базаева, 2012]), но утверждается, что дифосфин... присутствует: «На рис. 3, 4 представлены результаты исследований проб болотного газа, взятых на востоке Московской области (Московская область, Шатурский район, остановка Харинская, Туголесский Бор, торфяные болота) [4]³. В составе каждой из проб болотного газа, взятых в районе Шатурских болот, обнаружены азот, аргон, водород, метан, этан, фосфин, дифосфин, сероводород и диоксид углерода. Возможность возникновения естественного возгорания связана с наличием в смеси метана (18.35%), фосфина (1.12%) и дифосфина (0.09%)...». Упомянутые в [Ульбаев и др., 2012] рис. 3 и 4 – это, фактически, хроматограммы 2 и 3 из [Ульбаев и Базаева, 2012], но теперь на них появилось еще несколько названий газов, в частности « P_2H_4 » (см. сравнение хроматограмм на рис. 1).

Также интересно сравнить данные Таблицы 1 из [Ульбаев и Базаева, 2012] и столбца «Восток» Таблицы 2 из [Ульбаев и др., 2012], оба столбца представляют данные наблюдений на Шатурских болотах. Там обнаруживается ситуация, аналогичная той, что уже была отмечена нами для рисунков (хроматограмм) из этих статей: в Таблице 1 из [Ульбаев и Базаева, 2012] (см. вставку на рис. 1б) имеются только такие газы: H_2 , N_2 , Ar, CH_4 , C_2H_6 , PH_3 и CO_2 . В Таблице 2 из [Ульбаев и др., 2012] все

² Некоторые конкретные математические модели термодинамики горения и термокинетики рассмотрены, в частности, в [Шафизаде, 1985, с. 106-112; Горбань и др., 2001, с. 51-53, 251-274; Быков и Цыбенкова, 2011, с. 138-301].

³ В [Ульбаев и др., 2012] под этим номером фигурирует ссылка на [Ульбаев и Базаева, 2012].

эти газы тоже есть и их концентрации в точности⁴ совпадают с концентрациями, приведенными в Таблице 1, но еще в Таблице 2 появляются H₂S и... P₂H₄!

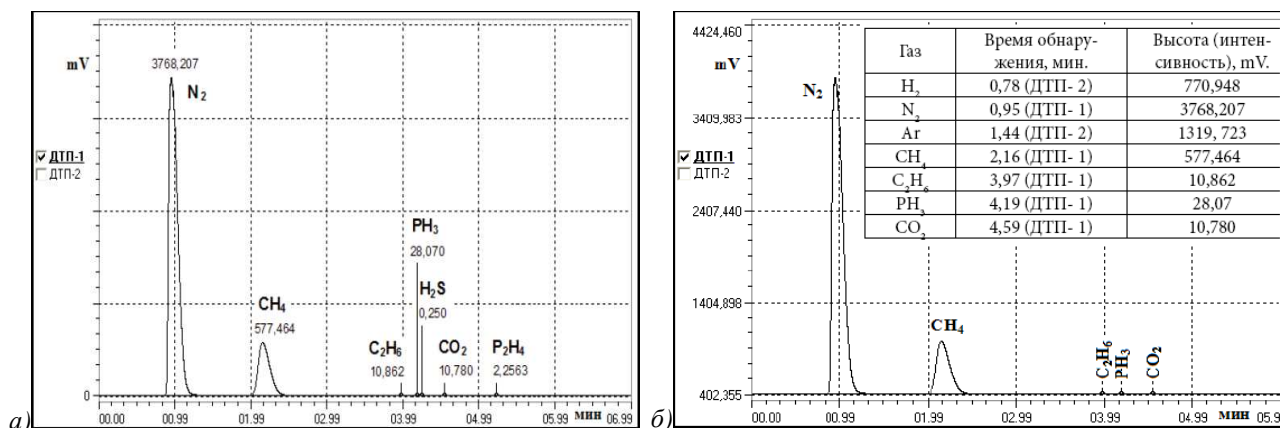


Рисунок 1. Сравнение хроматограмм из [Ульбаев и др., 2012, рис. 4] (а) и [Ульбаев и Базаева, 2012, рис. 2] (б). На последнюю хроматограмму мы наложили левую часть Таблицы 1 из той же работы (чтобы были понятны численные значения высот пиков).

Во всех остальных столбцах Таблицы 2 (т.е. «Север», «Запад», «Юг») дифосфин полностью отсутствует. Однако даже этот очевидный факт Ульбаев и др. [2012, с. 164] пытаются поставить на службу «дифосфиновой» гипотезе путем следующего философского кунштюка: «...отсутствие дифосфина в газовой пробе, взятой на том или ином участке болота, не означает, что его нет в данной болотной системе». Что же на это можно возразить? Ничего не возразишь, никак не опровергнешь – абсолютная истина! Но, как говорится, это «абсолютно верно и... абсолютно бесполезно». Хотя отсутствие дифосфина в пробе, взятой на каком-то участке болота, действительно не означает, что его вообще нет в данной болотной системе, но точно также оно не означает, что дифосфин где-то в этом болоте есть. Оно вообще ничего не означает! А если бы означало, то подобным методом можно было бы «доказать» все, что угодно – от самых реалистичных гипотез (отсутствие в наблюдениях Ульбаева и др. детей со спичками, разводящими костры на торфянике, не означает, что их нет на территории данной болотной системы) до самых фантастических (например: отсутствие в наблюдениях Т.С. Ульбаева и др. летающих тарелок, случайно поджигающих торфяники искрами из своих двигателей, не означает, что их не бывает над территорией данной болотной системы).

Какой же вывод можно сделать из этих экспериментальных данных? С сожалением приходится признать, что **данные крайне противоречивы: в одной статье заявляется, что в Шатурских болотах авторы не нашли дифосфин, а в другой – что он обнаруживается «в составе каждой из проб болотного газа»,** взятых в районе Шатурских болот»⁵. В любом случае, концентрация его исчезающе мала. Попытки обнаружить дифосфин в пробах из других болот у вышеупомянутых авторов успехом не увенчались.

Будет ли самовоспламеняться и гореть газовая смесь, исследованная Ульбаевым и др.?

По-видимому, в том виде, в котором «дифосфиновая» гипотеза сформулирована выше (повторим: «Цепное возгорание компонентов болотного газа при достаточной концентрации и большой эмиссии, является реальной причиной возникновения естественных лесных и торфяных пожаров» [Ульбаев и др., 2012, с. 162]), она вполне имеет право на существование. Но самое важное и интересное состоит в том, достаточна ли в болотных экосистемах концентрация и велика ли эмиссия для цепного возгорания компонентов болотного газа.

На этот вопрос в [Ульбаев и Базаева, 2012, с. 94; Ульбаев и др., 2012, с. 164] дан достаточно четкий ответ: возможность возникновения естественного возгорания связана с наличием в смеси

⁴ В обеих статьях авторы приводят концентрации в % с точностью до сотых.

⁵ Еще одна странность (не очень существенная, поэтому мы не стали выше обращать на нее внимание, но внимательный читатель не мог ее не заметить): говоря о метане, Ульбаев и Базаева [2012, с. 96] и Ульбаев и др. [2012, с. 164] в тексте статей ясно указывают значение концентрации «18.35%», но в таблицах приводят «18.31%».

метана (18.35%), фосфина (1.12%) и дифосфина (0.09%), поскольку дифосфин, самопроизвольно воспламеняясь на воздухе ($T_{\text{возг.}} = 20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$), инициирует воспламенение фосфина ($T_{\text{возг.}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), что, в свою очередь, может привести к возгоранию метана ($T_{\text{возг.}} = 537\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Однако тут возникает существенное противоречие. Как справедливо пишут Ульбаев и др. [2013, с. 3], вещества не имеют определенной температуры воспламенения – она зависит от процентного состава смеси, давления и от многих других условий (влажность торфа, его состав, степень дисперсности и др.) и может колебаться в достаточно широких пределах. Тогда **какой же смысл говорить о том, что дифосфин «самопроизвольно воспламеняется на воздухе» (очевидно, что имеется в виду атмосферный воздух) – ведь если мы имеем 18.35% метана, то это явно не атмосферный воздух.** Будет ли дифосфин самопроизвольно воспламеняться в такой газовой смеси? А даже если он в такой смеси самопроизвольно воспламенился бы, то дальше **процесс горения не пойдет.**

Важно подчеркнуть, что воспламенением называется процесс возникновения горения, происходящий в результате нагрева части горючего вещества источником зажигания. При этом температура всей остальной массы горючего вещества остается первоначальной [Девисилов и др., 2012, с. 32]. Таким образом, локальное самовоспламенение дифосфина не означает неизбежного воспламенения всего окружающего газа. Поэтому на передний план выходит вопрос: будет ли в газовой смеси поддерживаться горение и распространится ли оно на торф?

Для возникновения горения необходимы:

1) наличие горючей смеси, т.е. определенное сочетание горючего вещества с окислителем (обычно кислородом воздуха);

2) инициация реакции между горючим веществом и окислителем.

Основными факторами⁶, определяющими возникновение реакции между горючим веществом и окислителем, являются: нагревание горючей смеси до температуры самовоспламенения или самовозгорания; воздействие внешнего источника зажигания [Девисилов и др., 2012, с. 5-6]. Поскольку выше предполагалось, что дифосфин находится в температурных условиях, обеспечивающих самовоспламенение, то остается один вопрос: а есть ли окислитель?

Рассмотрим, например, 100 л вышеописанной газовой смеси. В ней будет содержаться $0.09 \cdot 0.01 \cdot 100 = 9 \cdot 10^{-2}$ л дифосфина, т.е. примерно 265 мг. Ульбаев и др. [2012, с. 170] не указывают – сколько кислорода было в газовой смеси. Однако сумма по концентрациям всех газов (в столбце «Восток»⁷ их табл. 2) составляет 99.77%. Следовательно, на неидентифицированные газы остается лишь 0.23%. Т.е. верхней оценкой для концентрации O_2 будет 0.23%. Итак, в 100 л газовой смеси может быть не более $0.23 \cdot 0.01 \cdot 100 = 0.23$ л кислорода, т.е. примерно 329 мг. Из уравнения горения дифосфина



очевидно, что на окисление 265 мг P_2H_4 должно пойти примерно 450 мг кислорода. А такого количества кислорода в рассматриваемой газовой смеси просто нет! Конечно, нарушение стехиометрии не говорит о невозможности протекания реакции. Если кислорода не хватает, то

⁶ Очень часто взрывной ход реакции объясняется ее цепным характером, зависимостью скорости реакции от концентрации активных центров (атомов, радикалов), образующихся во время реагирования. В ходе реакции количество активных частиц (АЧ) может увеличиваться по двум причинам. Во-первых, АЧ могут образоваться в результате теплового движения независимо от цепной реакции, поскольку молекулы исходного вещества при ударе друг о друга могут диссоциировать; скорость этого процесса мала. Во-вторых, может быть разветвление цепи, т.е. элементарный химический акт с участием одного активного атома или радикала, который приводит к образованию двух атомов (или свободных радикалов). Скорость образования АЧ по этому пути пропорциональна их концентрации. Кроме процессов, порождающих АЧ, всегда есть процессы, которые приводят к их гибели; скорость этих процессов тоже пропорциональна концентрации АЧ. Выражение для изменения концентрации АЧ (n) во времени имеет, следовательно, такой вид: $dn/dt = W_0 + f \cdot n - g \cdot n$, где W_0 – скорость зарождения АЧ; f и g – константы скоростей процессов разветвления и обрыва цепей. Изменение внешних условий (температуры, давления) вызывает изменение f и g , причем f , как правило, в большей степени зависит от температуры, чем g . Это объясняется тем, что для гибели активного центра не нужна энергия активации (такие реакции идут без разрыва связи). Поэтому разность $(f - g)$ с повышением температуры меняет знак: при низкой температуре она отрицательна, при высокой – положительна [Кукин и др., 2013, с. 248-249]. Отсюда видно, что те факторы, о которых говорят В.А. Девисилов и др. [2012, с. 6], т.е. нагревание горючей смеси до температуры самовоспламенения или самовозгорания и воздействие внешнего источника зажигания, действительно являются основными для возникновения реакции между горючим веществом и окислителем, в том числе и тогда, когда реакция идет по цепному механизму.

⁷ Мы рассматриваем один лишь этот столбец, потому что только в нем есть хоть какая-то концентрация дифосфина. В остальных дифосфина нет совсем, так что нечему было самовозгораться; и обсуждать, стало быть, тоже нечего.

прореагируют не все компоненты. Проведя этот элементарный стехиометрический расчет мы лишь хотели показать, что утверждаемая Ульбаевым и др. «возможность возникновения естественного возгорания, которая связана с наличием в смеси метана (18.35%), фосфина (1.12%) и дифосфина (0.09%)», маловероятна – кислорода в этой смеси не хватает даже на полное сгорание дифосфина, не говоря уже о фосфине и кислороде.

Это физико-химическое рассмотрение можно подтвердить следующими чисто логическими рассуждениями. Вероятно, авторы не сразу измеряли состав газа в пробах, отобранных из болот. Видимо, проходило довольно много времени (по крайней мере – часы, если не сутки) в течение которого пробы доставлялись в лабораторию, подготавливались к анализу прибор и персонал. Скорее всего, в течение, как минимум, значительной части этого времени пробы находились при температуре, превышающей 20 °С. Тогда уместно будет спросить: часто ли авторы за это время наблюдали самовозгорание газа в шприцах? Думается, ответом будет – никогда. И если уместно сослаться на собственный опыт, то можем утверждать: начиная с 1995 г. нами были отобраны сотни проб газа из болот Западной Сибири (по концентрациям N₂, CH₄ и CO₂⁸ весьма близких к тем, которые описали Ульбаев и др.) и тысячи проб газа, выходящего из этих болот в атмосферу. Мы никогда не наблюдали ничего хотя бы близко похожего на самовозгорание.

Однако сторонники «дифосфиновой» гипотезы могут возразить, что «имеющиеся»⁹ 329 мг кислорода и необходимые 450 мг – величины довольно близкие, а значит, можно предположить, что в каком-то другом болоте кислорода окажется вполне достаточно для полного сгорания дифосфина и даже для горения части фосфина. Следовательно, неизбежно встает вопрос: если дифосфин воспламенится, то хватит ли выделяющегося при его горении тепла на то, чтобы нагреть газовую смесь до температуры воспламенения фосфина? Проверим это количественно.

Насколько поднимется температура газовой смеси при горении дифосфина?

Методика расчета разогрева газа, в котором происходит экзотермическая химическая реакция, изложена в богатой учебной литературе – см., например, [Девисилов и др., 2012, с. 29-32; Кукин и др., 2013, с. 240-245]. Из-за сложности вычислений широко применяются ЭВМ, для которых созданы специальные программы термодинамических расчетов. К счастью, разработаны также упрощенные методы термодинамических расчетов, которые отличаются простотой и вместе с тем во многих случаях обеспечивают достаточную точность расчета температуры горения и других величин [Кукин и др., 2013, с. 245].

П.П. Кукин и др. [2013, с. 240-242] дали очень простую формулу для приближенного расчета адиабатической температуры сгорания (T):

$$T = T_0 + Q \cdot N / (c_p \cdot N^0),$$

где T_0 – исходная температура газовой смеси; Q – теплота реакции на моль сгоревшего вещества; N – количество молей прореагировавшего вещества; c_p – средняя молярная теплоемкость при постоянном давлении, вычисляемая с учетом состава газовой смеси и теплоемкостей индивидуальных газов, осредненных от T_0 до T ; N^0 – сумма количеств молей исходных веществ, вступающих в реакцию и инертных в химическом отношении веществ, не участвующих в химической реакции.

Рассмотренный приближенный расчет температуры приводит к ее завышению, потому что не учитывает характера равновесия при высокой температуре и, в частности, диссоциацию молекул воды, углекислого газа и др. на более простые соединения, которая идет с затратой значительного количества тепла. Приближенный расчет становится тем более неточным, чем выше температура

⁸ К сожалению другие газы мы почти никогда не измеряли. Так что мы не можем утверждать, что в наших пробах дифосфин присутствовал. Однако и тот факт, что в сотнях и тысячах проб, отобранных по всей территории Западной Сибири (от степей на юге до тундры на севере) никакого самовозгорания никогда не происходило, уже о многом говорит: либо дифосфин не возгорался потому что его не было, либо он был, но все равно не возгорался и-за отсутствия надлежащего сочетания горючего вещества с окислителем. К этому прибавим еще и то, что наши коллеги и ученики отбирали десятки проб газа из болот Европейской части РФ (в частности, Московской обл.) и сотни проб газа, выходящего из этих болот в атмосферу. Никто из них никогда ни в каких пробах самовозгорания не наблюдал. Так что все равно получается, что «дифосфиновая» гипотеза не стоит, как говорится, выеденного яйца.

⁹ Мы используем здесь кавычки потому что, как помнит читатель, авторы «дифосфиновой» гипотезы не показали – сколько же кислорода на самом деле было в их пробах, так что мы используем максимальную оценку, т.е. мы не можем утверждать, что столько кислорода действительно имеется.

горения и ниже давление, т.е. чем благоприятнее условия для сильной диссоциации продуктов горения [Кукин и др., 2013, с. 242]. Кроме того, при таком расчете мы совершенно не учитываем неизбежные потери тепла, а считаем, что все выделяющееся в химической реакции тепло идет на нагревание газовой смеси. Однако, во-первых, мы собираемся применить эту методику расчета для такой ничтожной концентрации дифосфина, что ожидать сильного отклонения от нормальных условий нет оснований. Во-вторых же, то, что данная формула завышает температуру, нам только на руку, поскольку, таким образом, мы сможем дать максимальную оценку и если она окажется ниже температуры воспламенения фосфина, то последний тем более не загорится при той температуре, до которой газовая смесь разогреется при горении дифосфина в реальности (эту температуру называют «действительной» или «практической» [Девисилов и др., 2012, с. 30]).

Тепловой эффект (при стандартных условиях) в реакции, протекающей с участием каких-либо веществ, можно вычислить, зная стандартные молярные энтальпии образования (ΔH°) этих веществ: нужно из суммы ΔH° продуктов реакции вычесть сумму ΔH° исходных веществ, причем суммирование производится с учетом числа молей каждого вещества. Тогда [Рабинович и Хавин, 1978, с. 48, 59, 109, 110] для реакции горения дифосфина (#0) получим $Q \approx 2.085 \cdot 10^6$ Дж/моль.

Чтобы задать N , опять будем рассматривать 100 л газовой смеси. Как мы помним, в ней оказалось¹⁰ 265 мг P_2H_4 и не более 329 мг O_2 . В таком количестве кислорода может сгореть лишь около 194 мг (или $2.94 \cdot 10^{-3}$ моль) дифосфина, т.е. $N \approx 2.94 \cdot 10^{-3}$ моль.

Поскольку газовая смесь состоит, в основном, из азота и метана, то среднюю молярную теплоемкость приближенно вполне можно было бы рассчитать, исходя из того, что никаких других газов в смеси нет вовсе. Но мы поступим еще проще. Так как теплоемкость метана больше, чем теплоемкость азота (например, при 298 К, соответственно, 35.7 и 29.1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [Рабинович и Хавин, 1978, с. 50, 162]), то, поскольку мы хотим получить максимальную оценку для температуры, можем считать, что газовая смесь состоит только из азота (со следовыми количествами других газов, в частности, дифосфина; приближенно примем, что в 100 л газовой смеси содержится $N^\circ = 100/22.4 \approx 4.464$ моль N_2). Тогда в качестве средней молярной теплоемкости можно взять просто теплоемкость азота (истинная c_p была бы больше). Поскольку c_p входит в знаменатель формулы, то, взяв заведомо меньшее значение, мы получим большее значение T , а ведь мы и хотим получить максимальную оценку температуры.

Теплоемкость газообразных веществ (за небольшим исключением одноатомных газов и некоторых др.) повышается с температурой. Зависимость молярной теплоемкости (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) от температуры обычно выражают в виде температурного ряда, причем для азота оказывается вполне достаточным ограничиться лишь двумя членами такого ряда: $27.87 + T \cdot 4.27 \cdot 10^{-3}$, где T выражена в К [Годнев и др., 1982, с. 198]. Таким образом, вполне просто было бы решить задачу относительно точно: найти среднее значение c_p для интервала температур, как того требует методика, описанная в [Кукин и др., 2013, с. 241]. Но мы опять поступим еще проще – аналогично тому, как сделали это только что выше для осреднения по составу газовой смеси. Так как теплоемкость азота увеличивается с ростом температуры, то, поскольку мы хотим получить максимальную оценку для температуры, можем считать, что теплоемкость имеет постоянное значение $c_p(T_0)$. Истинное среднее значение c_p было бы больше, но, поскольку c_p входит в знаменатель формулы, то, взяв заведомо меньшее значение, мы получим большее значение T , а ведь мы и хотим получить максимальную оценку температуры.

Наконец, примем для расчетов значение $T_0 = 30$ °С, тогда

$$T = 30 + 2.085 \cdot 10^6 \cdot 2.94 \cdot 10^{-3} / (2.916 \cdot 10 \cdot 4.464) \approx 77 \text{ °С.}$$

Даже если бы мы взяли для расчета не «обеспеченные кислородом» 194 мг дифосфина, а наблюдавшиеся 265 мг, то и тогда получили бы не слишком высокую температуру – 94 °С. Таким образом, несмотря на то, что мы везде старались выбирать такие значения параметров, чтобы завязить величину температуры, получен неприятный для сторонников «дифосфиновой» гипотезы вывод: **сгорание того количества дифосфина, которое якобы наблюдали Ульбаев и др., не сможет разогреть газовую смесь до 150 °С.**

¹⁰ Вообще говоря, раз одни и те же данные авторы «дифосфиновой» гипотезы интерпретируют то как «0.09% дифосфина», то как «отсутствие... дифосфина» (т.е. 0.00%), то, с точки зрения математической статистики было бы более правильно взять среднее значение, т.е. 0.045%, что соответствует не 265, а 132.5 мг. Но т.к. мы хотим оценить максимальное возращание температуры, то будем считать, что концентрация, составляла, все-таки, 0.09%.

Тем не менее, поскольку мы получили результат, хотя и существенно меньший, но, все-таки, не намного (всего лишь в 1.5-2 раза) меньший, чем необходимо для реализации условий, предполагаемых «дифосфиновой» гипотезой, продолжим наш анализ. Пусть, каким-то чудом, в болоте оказалось в несколько раз больше дифосфина и кислорода, т.е. при горении дифосфина газовая смесь могла бы разогреться до той температуры, когда уже может воспламениться фосфин. По температурным условиям – может, но будет ли он воспламеняться по концентрационным условиям?

Концентрационные пределы воспламенения

Ту *газовую смесь*, в которой авторы обнаружили вышеприведенные количества горючих газов, они, фактически, *извлекли из болота* при помощи специального «прибора» (шприца, соединенного с воронкой). В этой газовой смеси кроме вышеперечисленных газов оказались: водород (1.39%), азот (73.09%), аргон (4.89%), этан (0.44%), углекислый газ (0.43%) и сероводород (0.01%) [Ульбаев и Базаева, 2012, с. 95; Ульбаев и др., 2012, с. 170]. Как было показано выше, если в ней и был кислород, то в столь незначительном количестве, которое не смогло бы поддержать горение 18.35% метана, 1.12% фосфина и 0.09% дифосфина.

Тогда остается логически допустимой лишь следующая ситуация: газовая смесь выходит из болота в окружающую атмосферу, смешивается с воздухом, получается новая газовая смесь, в которой кислорода уже достаточно для горения метана и других газов, но... После разбавления газа¹¹, выходящего из болота, в приземном слое концентрация дифосфина будет еще меньше, чем и без того весьма малые 0.09%. Достаточно ли будет эта концентрация для горения? И если достаточно, то достаточно ли будет концентрация фосфина, чтобы в дальнейшем поддержать горение? А концентрация метана (ведь и концентрация фосфина уменьшится, и концентрация метана...)? Вопрос этот – совсем не праздный, ибо, как известно из теории горения, существуют так называемые концентрационные пределы воспламенения.

Процесс воспламенения характеризуется тем, что имеются определенные границы (пределы), вне которых воспламенение не наступает ни при каких условиях. Известно, что газо-воздушные смеси воспламеняются только в том случае, когда содержание газа в воздухе находится в определенных (для каждого газа) пределах. При незначительном содержании газа количество теплоты, выделившейся при горении, недостаточно для доведения соседних слоев смеси до температуры воспламенения, т.е. для распространения пламени. То же наблюдается и при слишком большом содержании газа в газо-воздушной смеси. Недостаток кислорода воздуха, идущего на горение, приводит к понижению температурного уровня, в результате чего соседние слои смеси не нагреваются до температуры воспламенения. Этим двум случаям соответствуют нижний и верхний пределы воспламеняемости [Кукин и др., 2013, с. 18]. Иначе говоря, пределы воспламенения – это предельные концентрации горючего вещества в воздухе или другой окислительной среде, при которых еще возможно распространение пламени по всей горючей смеси от источника зажигания [Девисилов и др., 2012, с. 53]. Для метана они составляют, соответственно, 5.0-5.3 и 14.0-15.0% по объему [Девисилов и др., 2012, с. 323; Кукин и др., 2013, с. 18]. В [Ульбаев и др., 2012, с. 170] экспериментально показано, что в газовой смеси из болот концентрация метана оказывается как раз либо в этих пределах, либо довольно близко к ним. Концентрация фосфина, оказавшаяся на уровне 1.12-1.70%, также близка к нижнему пределу воспламенения (который для PH_3 составляет не менее 1.79%¹²). Но, повторим, выходя в атмосферу болот, газы разбавляются и вот тут важно количественно указать, насколько сильно они разбавляются. К счастью, вопрос этот хорошо исследован и теоретически, и экспериментально.

¹¹ Ульбаев и др. [2012, с. 170] однозначно пишут о дифосфине как о газе (в частности, P_2H_4 в табл. 2 и 3 помещаются этими авторами в столбцы, озаглавленные «Газ»). Но Рабинович и Хавин [1978, с. 110] характеризуют его как бесцветную жидкость с температурой кипения 65.2 °С (впрочем, относительно температуры кипения различные химические справочники имеют разные мнения: например, в [Никольский, 1951] утверждается, что эта жидкость кипит при 58 °С). Тогда получается, что правильнее было бы говорить о парах дифосфина, а не о газе.

¹² <http://www.fumigaciya.ru/svoistva-fosfina>

Какова концентрация метана над поверхностью болота?

В [Бородулин и др., 1995; 1996] показана¹³ пропорциональность между величиной удельного потока метана (F , $\text{мгС}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$), выделяемого подстилающей поверхностью, и превышением (ΔC , $\text{мгС}/\text{м}^3$) его приземной концентрации над фоновой:

$$F = \varepsilon \cdot \Delta C, \quad (\#1)$$

где коэффициент пропорциональности ε – линейная скорость выделения молекул метана подстилающей поверхностью ($\text{м}/\text{час}$). Эксперименты по определению ε проводились на одном и том же болоте (хорошо изученном с точки зрения эмиссии метана) в разные годы и в разные сезоны. Подробнее об этом см. в [Бородулин и др., 1995; 1997; Десятков и др., 1998; Глаголев, 2010], а здесь укажем только, что наблюдавшиеся в различных условиях величины ε составляли от 6.5 до 25.2 $\text{м}/\text{час}$. Важно отметить, что в результате этих исследований А.И. Бородулин и др. [1997] сделали вывод о том, что скорость выделения ε может быть использована для оценки потока метана по данным о его концентрации вблизи поверхности болота, поскольку оказалось, что определенное приблизительно через год в той же точке болота среднее значение ε практически воспроизвелось. Но для нас самым важным является то, что на основании (#1) возможно оценить приземную концентрацию метана.

Величины удельных потоков CH_4 из Бакчарского болота многократно измерялись (см., например, [Бородулин и др., 1997; Panikov et al., 2001; Глаголев и Смагин, 2006; Глаголев и Шнырев, 2008] и дальнейшие ссылки там). Для определенности подстрочным индексом «М» будем обозначать переменные, относящиеся к метану, а индексом «Ф» – к фосфину. Таким образом, здесь и далее C_M , ΔC_M и F_M – соответственно, приземная концентрация, ее превышение над фоновой концентрацией и удельный поток метана. Чтобы оценить максимальные возможные значения C_M , подставим в (#1) максимальные наблюдавшиеся величины F_M и, напротив, минимальные ε :

$$\Delta C_M = 45.7 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}/6.5 \text{ м}\cdot\text{час}^{-1} = 7.0 \text{ мг}/\text{м}^3.$$

Учитывая, что фоновая концентрация метана составляет около $1 \text{ мг}/\text{м}^3$, получаем, что $C_M \approx 8 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Кроме этого теоретического расчета существуют и результаты прямых измерений концентрации метана над границей раздела почва(вода)/атмосфера в болотах или рисовниках (в рисовниках удельные потоки CH_4 практически такие же, как в болотах), выполненные как непосредственно в природе, так и на лабораторных мезокосмах. Суть первого метода состоит в следующем: на почву устанавливается «камера» (небольшой сосуд без дна), из которой берется проба газа относительно малого объема (малого – чтобы не создавать в камере разряжения и не засасывать газ из почвы). Конечно, в такой камере концентрация газов, образующихся в почве, с течением времени растет, поскольку эти газы будут непрерывно выходить из почвы. Но если проанализировать состав газа в камере непосредственно после установки, то он будет отражать именно газовый состав приземного слоя; и, например в [Cicerone and Shetter, 1981, Fig. 2c; Akiyama et al., 1994, Fig. 1] сообщается о $C_M \sim 1 \text{ мг}/\text{м}^3$. Кроме того, А.В. Наумов [2002, с. 315] также сообщает о концентрациях CH_4 в приземном слое воздуха над таежными болотами, причем средние значения составили $\sim 1 \text{ мг}/\text{м}^3$, хотя изредка наблюдались величины до $4\text{--}7 \text{ мг}/\text{м}^3$ (метод этих измерений, к сожалению, не указан, но из того, что в разд. «Объекты и методы исследования» цитируемой работы описан только камерный метод, можно предположить, что измерения в приземном слое проводились именно им). Другой (на этот раз – лабораторный) метод заключается в том, что почвенный монолит помещается в герметичный сосуд, после чего непосредственно над монолитом из атмосферы сосуда отбирается проба газа и анализируется ее состав. Такие измерения описаны, например, в [Conrad and Rothfuss, 1991], где наблюдались значения $C_M < 5 \text{ мг}/\text{м}^3$. Итак, очевидно, что полученное нами значение ($8 \text{ мг}/\text{м}^3$) действительно может использоваться в качестве верхней оценки концентрации метана в приземном слое воздуха над болотами.

Это примерно одна тысячная процента! Вот такая концентрация метана наблюдается над поверхностью болота!! И, очевидно, она на четыре порядка меньше нижнего концентрационного

¹³ Впрочем, аналогичное соотношение широко обсуждалось в литературе как минимум на 12-13 лет раньше – см. [Kaharabata et al., 1998]. Но, вообще говоря, более общее соотношение было хорошо известно, как минимум, за несколько десятков лет до того – например, Сеттон [1958, с. 305] указывал, что при небольших температурных градиентах в любой точке, расположенной по направлению ветра от непрерывного источника (помещенного на уровень земли) концентрация изменяется прямо пропорционально мощности источника, при условии, что источник не вызывает заметных конвективных потоков.

предела воспламенения метана!!! А теперь попытаемся дать хотя бы грубую оценку приземной концентрации фосфина.

Оценка приземной концентрации фосфина

Предполагая¹⁴, что соотношение (#1) верно не только строго для ΔC , но и для превышений (над фоновой) концентраций на небольших высотах $z > 0$, Kaharabata et al. [1998] интерпретируют ε не как скорость выделения молекул метана подстилающей поверхностью, а как некоторую характеристику турбулентности в приземном слое. Поскольку ε слабо зависит от свойств газа, возможно находить эту величину по эмиссии какого-либо газа F_M , измеряя соответствующее ему превышение C_M :

$$\varepsilon = F_M / \Delta C_M. \quad (\#2)$$

Данные по интенсивности внешнего массообмена часто представляют коэффициентом массоотдачи α (называемым также «коэффициентом массообмена» [Филиппов, 1986, с. 46-47]), определяемым как множитель пропорциональности в выражении¹⁵ для удельного потока в виде уравнения массоотдачи [Романков и др., 1975, с. 23-24]:

$$F = \alpha \cdot (S - C), \quad (\#3)$$

где S и C – объемные концентрации по разные стороны границы раздела (для определенности будем полагать, что S – объемная концентрация газа в почве, а C – над почвой в атмосфере). Тогда для метана и фосфина можно будет записать:

$$F_M = \alpha \cdot (S_M - C_M), \quad F_\Phi = \alpha \cdot \beta \cdot (S_\Phi - C_\Phi). \quad (\#4)$$

Мы ввели здесь коэффициент β , поскольку для метана и фосфина коэффициенты массообмена будут немного различаться (т.е. если α – это коэффициент массообмена для метана, то $\alpha \cdot \beta$ – для фосфина). Для наших грубых оценок можно было бы принять $\beta \approx 1$, но мы в нижеследующих выкладках будем использовать β в общем виде, а величина этого коэффициента оценивается в Приложении, где показано, что с учетом различия молекулярных масс фосфина и метана $\beta \leq 1$. Итак, найдем α из первого уравнения и подставим во второе:

$$F_M / (S_M - C_M) = \alpha \Rightarrow F_\Phi = F_M \cdot \beta \cdot (S_\Phi - C_\Phi) / (S_M - C_M).$$

Выразим отсюда C_Φ :

$$C_\Phi = S_\Phi - F_\Phi \cdot (S_M - C_M) / (F_M \cdot \beta).$$

Запишем (#1) для фосфина и подставим в числитель последнего выражения, воспользовавшись еще и тем, что фоновая концентрация фосфина в атмосфере практически нулевая (т.е. $\Delta C_\Phi \approx C_\Phi$):

$$C_\Phi = S_\Phi - \varepsilon \cdot \Delta C_\Phi \cdot (S_M - C_M) / (F_M \cdot \beta) \approx S_\Phi - \varepsilon \cdot C_\Phi \cdot (S_M - C_M) / (F_M \cdot \beta).$$

Решим это уравнение относительно C_Φ :

$$C_\Phi = S_\Phi / [1 + \varepsilon \cdot (S_M - C_M) / (F_M \cdot \beta)].$$

Наконец, выразим ε / F_M из (#2) и подставим в последнее выражение. Тогда окончательно получим:

$$C_\Phi = S_\Phi / [1 + (S_M - C_M) / (\Delta C_M \cdot \beta)] = S_\Phi \cdot \Delta C_M \cdot \beta / (\Delta C_M \cdot \beta + S_M - C_M) \approx S_\Phi \cdot \beta \cdot \Delta C_M / S_M.$$

(в конце мы воспользовались очевидным условием $S_M \gg C_M > \Delta C_M$ и предположением о том, что значение β не слишком велико; в Приложении показано, что $\beta \approx 0.7 \div 1$).

¹⁴ В [Бородулин и др., 1997] строго математически доказывается, что это предположение верно, более того, при выбранных условиях *превышение концентрации (над фоновой) в любой точке рассматриваемой области линейно зависит от удельного потока*. Это доказательство воспроизведено также в [Глаголев, 2010, формулы 3-7].

¹⁵ Для паров это выражение носит название *закона Дальтона* [Филиппов, 1986, с. 46-47].

Итак, чтобы численно оценить максимальную приземную концентрацию фосфина, подставим в полученную формулу максимальные приводимые в [Ульбаев и др., 2012, с. 170] наблюдавшиеся величины S_{Φ} (1.70%¹⁶, что при н.у. соответствует примерно $2.58 \cdot 10^4$ мг/м³) и, напротив – минимальные S_M (7.24%, что соответствует $\approx 5.17 \cdot 10^4$ мг/м³): $C_{\Phi} \approx (0.7 \div 1) \cdot 2.58 \cdot 7 / 5.17 \approx 2.5 \div 3.5$ мг/м³. Т.е. мы получили еще более ничтожную величину, чем для приземной концентрации СН₄! И, очевидно, она так же на несколько порядков меньше нижнего концентрационного предела воспламенения фосфина!!

В заключение этого раздела отметим, что на качественном уровне наш вывод совпадает с общепринятыми представлениями, сформулированными, например, в [Бабьева и Зенова, 1989, с. 198]: потери фосфора из почвы в атмосферу в виде фосфина ничтожны.

Вязкий подсло́й – последний бастион «дифосфиновой» гипотезы

Выше было показано, что даже если самовозгорание дифосфина произойдет, то, скорее всего, окружающая газовая смесь не поддержит горение, поскольку в толще болота недостаточно окислителя (кислорода), а в приземном слое не достигается нижний концентрационный предел воспламенения. Однако вряд ли в болотных экосистемах концентрации горючих газов меняются скачком от относительно высоких значений, характерных для почвенного воздуха, до низких – характерных для атмосферного.

В условиях атмосферы перенос примесей осуществляется главным образом посредством турбулентного перемешивания. Турбулентный поток в $\sim 10^4 \dots 10^6$ раз больше молекулярно-диффузионного [Матвеев, 2000, с. 216] (далее, для краткости, будем называть молекулярно-диффузионный поток просто «молекулярный»). Именно таким интенсивным турбулентным перемешиванием объясняется быстрое и относительно равномерное разбавление газов, когда они попадают из почвы в приземный слой воздуха.

Но в очень тонком слое воздуха (толщиной в несколько мм), непосредственно прилегающем к земной поверхности (так называемый «вязкий подсло́й»), турбулентный поток столь мал, что молекулярный поток сравним с ним [Матвеев, 2000, с. 212, 216]. Получается, что единственная логическая возможность для более или менее плавного перехода концентраций от относительно высоких значений, характерных для почвенного воздуха, до низких – характерных для приземного слоя атмосферы, состоит в том, что это происходит у самой поверхности почвы на расстояниях порядка толщины вязкого подсло́я (а также в поверхностном слое самой почвы). Итак, здесь, с одной стороны, концентрации горючих газов еще не слишком малы (возможно, для некоторых газов они превышают нижний концентрационный предел воспламенения), а, с другой стороны, сюда уже поступает кислород (возможно, он имеется в количестве, достаточном для обеспечения горения). Так что же, мы нашли ту область, где существуют условия для реализации «дифосфиновой» гипотезы? Отнюдь! Похоже, что ей придется оставить даже этот бастион... Предположим, что в вязком подсло́е метан¹⁷ и кислород находятся в таком соотношении, которое вполне может обеспечить горение. Предположим также, что каким-то чудом воспламенение метана произошло. Загорится ли болото? По всей вероятности – нет!

На современном этапе исследования процесса горения в центре внимания стоит вопрос о скорости химического превращения при горении [Кукин и др., 2013, с. 216]. Выше мы его не затрагивали, рассматривая лишь концентрационные ограничения. Но теперь восполним этот пробел и затронем кинетический аспект горения.

Проводилось экспериментальное исследование времени зажигания элементов реальных растений. Для болотных растений оно составляет обычно порядка многих секунд. Например, при температурах около 831-839 К для образца мха массой 2.6 г это время составило 11.6 ± 4.5 с, для 0.6 г брусники – 8 ± 2 с, а для 0.14 г осоки – 6 ± 1 с [Гришин, 1992, с. 37-41]. Но горение – относительно быстрый процесс. Его обуславливают реакции, время протекания которых часто измеряется долями секунд [Кукин и др., 2013, с. 10]. Отсюда следует, что для продолжительного горения в одной и той же области пространства необходимо обеспечивать весьма интенсивный подвод горючего в эту

¹⁶ Что примерно в 5 раз выше концентрации необходимой для острого отравления фосфином. А ПДК фосфина составляет 0.1 мг/м³. Мы благодарны Рецензенту, указавшему нам на эти факты.

¹⁷ Мы говорим лишь о метане, поскольку из экспериментальных данных [Ульбаев и Базаева, 2012; Ульбаев и др., 2012] следует: при введении воздуха в количествах, достаточных для обеспечения горения проанализированных ими газовых смесей, только о метане можно относительно уверенно говорить, что он останется в концентрационных пределах воспламенения.

область. Конечно, распространение горения еще возможно в виде фронта (как обычно и происходит), но быстро проходящий фронт¹⁸ не обеспечит прогревания болотных растений и мха в течение нескольких секунд, что необходимо для их возгорания. Попробуем оценить, с одной стороны, какова должна быть скорость подвода горючего для обеспечения устойчивого горения в течение нескольких секунд и, с другой стороны, какова же она в условиях естественных болот.

То, что в ряде случаев результирующая скорость превращения зависит в первую очередь от скорости доставки компонентов в зону реакции, а скорость собственно химического процесса становится несущественной, в теории горения хорошо известно. В общем случае скорость горения зависит от ряда физико-химических свойств реагентов, в частности, теплопроводности и скорости химической реакции, и имеет вполне определенное значение для каждого горючего (при постоянных условиях горения). Эта скорость является важнейшей характеристикой, определяющей условия протекания и стабилизации горения [Кукин и др., 2013, с. 17, 19, 174].

При горении воздушных газовых смесей при атмосферном давлении максимальная массовая скорость горения лежит в пределах $0.3-0.6 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, в частности, для метана она составляет $0.35-0.52 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ [Кукин и др., 2013, с. 175-176]. Но мы, конечно, для получения надежной оценки должны выбрать не максимальную, а минимальную скорость.

Для медленно горящей смеси 6% CH_4 с воздухом скорость распространения пламени составляет $0.05 \text{ м}^3\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Горючие смеси горят лишь в том случае, если содержание горючего и окислителя достаточно для горения со скоростью не менее *нескольких* сантиметров в секунду. По мере разбавления скорость падает до некоторого минимального значения, и при дальнейшем разбавлении горение становится невозможным [Кукин и др., 2013, с. 305, 316]. Таким образом, минимальная скорость должна наблюдаться при концентрационных пределах горения. Но мы возьмем заведомо минимальную оценку скорости, которая, очевидно, составляет $0.02 \text{ см/с} = 0.02 \text{ м}^3\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Если для простоты считать, что 0.0224 м^3 метана имеет массу 0.016 кг , то для минимальной объемной скорости будем иметь $0.02\cdot 0.053\cdot 0.016/0.0224 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1} \approx 8\cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Но мгновенные величины удельных потоков метана, поступающего из почвы болот в атмосферу, многократно измерявшиеся как в Сибири, так и в Европейской части России (см., например, [Бородулин и др., 1997; Глаголев и Смагин, 2006; Глаголев и Клепцова, 2009; Сирин и др., 2012]), не превышали $140 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1} \approx 4\cdot 10^{-8} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Т.е. они были в 20 000 раз (!) меньше. А если говорить не о мгновенных значениях, а о средних, то нужно будет накинуть еще 1-2 порядка.

Таким образом, метан, который может находиться в вязком подслое, сгорит практически мгновенно. Как и выше, будем считать, что 22.4 дм^3 метана имеют массу $16\cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Пусть h – толщина вязкого подслоя (будем выражать ее в дм). Пусть, наконец, ε – доля метана в воздухе вязкого подслоя. Какая масса метана (M) будет содержаться в вязком подслое над площадью $1 \text{ м}^2 = 100 \text{ дм}^2$? Поскольку объем вязкого подслоя над этой площадью будет составлять $100\cdot h \text{ дм}^3$, то из элементарной пропорции получим:

$$M = 100\cdot h\cdot 16\cdot 10^{-3}\cdot \varepsilon/22.4 = 7.14\cdot 10^{-2}\cdot h\cdot \varepsilon \text{ кг.}$$

Для численных оценок возьмем максимальное значение ε , т.е. верхний концентрационный предел воспламенения метана (он равен 15% [Девисилов и др., 2011, с. 323]). Относительно толщины вязкого подслоя выше уже говорилось, что (согласно [Матвеев, 2000, с. 212]) она составляет несколько мм; поэтому, с запасом, примем $h = 0.1 \text{ дм}$. Тогда $M = 7.14\cdot 10^{-2}\cdot 0.1\cdot 0.15 \approx 0.001 \text{ кг}$. Соответственно, время горения такого количества метана будет составлять порядка десятых долей секунды. Естественно, за это время новая аналогичная порция метана¹⁹ поступить в данную область пространства не успеет и горение прекратится, можно сказать, не начавшись²⁰.

¹⁸ П.П. Кукин и др. [2013, с. 305] оценили порядок времени пребывания вещества в пламени при распространении фронта в медленно горящей смеси (6% метана с воздухом) величиной 0.004 с. Для быстро горящей смеси эти авторы получили величину на 4 порядка меньшую.

¹⁹ В стационарных условиях скорость поступления реагирующего вещества равна сумме скорости потребления вещества в ходе химической реакции и скорости выноса вещества с отходящими газами [Кукин и др., 2013, с. 285], поэтому, вообще говоря, при сгорании $M \text{ кг}$ метана за какое-то время, для обеспечения стационарного режима горения придется за то же время подводить больше, чем $M \text{ кг}$ метана.

²⁰ Подобное сверхкраткосрочное горение, если и можно заметить, то лишь в виде вспышки. Действительно, многократно организуя производственную и преддипломную практику студентов (а студенты это, в общем-то – все еще неразумные дети) мы постоянно сталкивались с их попытками поджечь выходящий из болота метан. Это всегда оканчивалось либо

Конечно, мы не будем отрицать, что все наши оценки носили очень приближенный характер. Но подчеркнем, что везде, где было возможно, *мы выбирали «наилучшие» для сторонников «дифосфиновой» гипотезы (или, соответственно, «наихудшие» – для ее противников) численные значения. И везде мы получили один и тот же результат: условия, необходимые для справедливости этой гипотезы не достигаются. Это убеждает нас в том, что гипотеза, с большой вероятностью, неверна.* Тем не менее, теперь мы, все-таки, предпримем еще одну попытку оценить эту гипотезу. Оценить совершенно с других позиций – с позиций, не самой науки, а, так сказать, социологии науки.

НАСКОЛЬКО СЕРЬЕЗНЫ ПУБЛИКАЦИИ О «ДИФОСФИНОВОЙ» ГИПОТЕЗЕ?

Косвенный анализ серьезности публикаций при помощи методов наукометрии

Выше мы попытались проанализировать научное содержание «дифосфиновой» гипотезы самовозгорания болот. Теперь же мы хотим подойти совершенно с другой стороны и применить метод косвенного анализа научных работ, основанный на подходах наукометрии.

Какова значимость ученого и его воздействие на научный процесс? Как мы можем измерить престиж журнала или конференции? Оценивание работы ученого, а также качества журнала или конференции уже давно привлекает внимание исследователей. Этот значительный интерес обусловлен теми преимуществами, которые может дать справедливый и открытый критерий такого оценивания [Sidiropoulos et al., 2006]. Пристальное внимание ученых и администраторов к научному цитированию объясняется тем, что этот процесс – практически единственный «видимый» след научной коммуникации и механизма рождения нового знания, предоставляющий, таким образом, исследователю пусть не исчерпывающие, зато объективные показатели, характеризующие и позволяющие изучать данный механизм [Писляков, 2005]. По образному выражению Касимовой [2004], «цена» отдельной работы, автора или издания – это индексы цитирования или импакт-факторы. Поскольку эти основные понятия наукометрии многократно разъяснялись в литературе, в том числе и в отечественной, мы не будем останавливаться на них лишний раз (порекомендовав заинтересованному читателю, например, работы [Писляков, 2005; Глаголев и Суворов, 2009]), а сразу обратимся к наукометрическому анализу конкретных статей.

В принципе, качество статьи напрямую можно было бы оценить количеством положительных ссылок на нее. Однако в данном случае этот подход не применим: по данным официально признанной²¹ в РФ системы РИНЦ (Российский Индекс Научного Цитирования)²² на статьи [Ульбаев и Базаева, 2012; Ульбаев и др., 2012; Ульбаев и др., 2013] к настоящему времени ссылок нет вообще. Но это, к сожалению, ни о чем не говорит, ибо статьи написаны недавно, и даже если бы они вызвали большой интерес научного сообщества, то пока просто не успели бы собрать хоть сколько-нибудь значительное количество ссылок²³. Поэтому единственная возможность применения

вообще ничем, либо только как бы вспышкой, от которой болото никогда не загоралось. В крайнем случае, если пробурить в болоте скважину, которая случайно попадет на достаточно большой газоносный слой, то при поджигании горение будет продолжаться некоторое время, однако, чтобы обеспечить непрерывность горения даже в этом случае приходится предпринимать искусственные меры, например, регулярно вновь поджигать постоянно затухающее пламя (и это все хулиганствующие студенты и инженеры регулярно проделывали без какого-либо ущерба для болота). Тем не менее, не можем не отметить, что в болотах (кстати, не только в болотах) очень редко, но все же могут встречаться весьма мощные выходы метана («сипы» [Etiopie, 2009; Walter Anthony et al., 2012; Белова и др., 2013]), обеспечивающие необходимый для постоянного горения удельный поток. Естественно, если метан поджечь над сипом, то он будет постоянно гореть. Однако воспламенение торфа все равно не происходит, поскольку из таких сипов метан выходит под большим давлением и пламя как бы сносится от поверхности торфа на некоторое расстояние вверх. В любом случае, это уже не относится к рассматриваемой «дифосфиновой гипотезе», поскольку не связано с болотами. Распространение метановых сипов обусловлено не болотами, а более глубокими геологическими структурами.

²¹ Под «официальным признанием» мы подразумеваем то, что учебные и научные заведения представляют ежегодную отчетность, в которой указывается ряд параметров, вычисляемых по данным РИНЦ (а также еще двух систем: SCOPUS и Web of Science, в которых, впрочем, ссылок на рассматриваемые статьи Т.С. Ульбаева и др. тоже нет). Эти же три системы используются и при подачи различных проектов в фонды РФФИ, РНФ и др. Более подробно цитируемость отражается в системе Google Scholar, но информация из данной системы, к сожалению, в РФ никак официально не учитывается.

²² <http://elibrary.ru>

²³ В среднем статьи из тех номеров журналов, в которых опубликованы обсуждаемые статьи, успели набрать лишь около 0.1 ссылки/статью.

наукометрии в данном случае – это оценить не качество конкретной статьи, а «качество» журнала, что можно сделать при помощи импакт-фактора.

Использование импакт-фактора в качестве критерия для оценки журнала основывается на том естественном предположении, что журнал, публикующий значительное число статей, на которые активно ссылаются другие ученые, заслуживает особого внимания. При этом подразумевается, что чем выше значение импакт-фактора, тем выше научная ценность, авторитетность журнала. Аналогично, чем ниже значение импакт-фактора, тем ниже научная ценность и авторитет журнала. По-видимому, для придания таким оценкам более прозрачного смысла нужно установить некоторый эталон «авторитетного научного журнала». В настоящее время в мировой и отечественной науке таким эталоном, фактически, стали журналы, индексируемые в базах данных (БД) «Web of Science» и «SCOPUS» (многие журналы индексируются в обеих этих базах одновременно, но БД «SCOPUS» содержит больше российских журналов). Таким образом, за эталон для отечественных журналов можно взять средний импакт-фактор российских журналов, индексируемых в «SCOPUS».

Мы проанализировали 187 выбранных почти наугад российских журналов, индексируемых в БД «SCOPUS» (т.е. примерно 56% от общего числа отечественных журналов, индексируемых в этой БД). Среднее значение пятилетнего импакт-фактора РИНЦ за 2011 г. (далее – ПИФ РИНЦ-2011) для данной выборки, оказалось равно 0.590 ± 0.051 . Для журналов «Вестник московского государственного областного университета. Серия: естественные науки» и «Вестник московского государственного областного университета», опубликовавших статьи, посвященные «дифосфиновой» гипотезе, ПИФ РИНЦ-2011 оказались равными, соответственно, 0.078 и 0.128, что составляет, таким образом, около 13% и 22% от среднего. Конечно, нельзя однозначно сказать, что если импакт-фактор журнала ниже среднего, то и качество рецензирования статей в нем обязательно будет ниже среднего. Тем не менее, в некотором вероятностном смысле интерпретировать полученные выше значения, все-таки, допустимо. В любом случае, отметим следующий факт: *гипотеза, посвященная весьма важному вопросу, а также относящиеся к ней экспериментальные данные, опубликованы в журналах, рейтинг которых не слишком высок.*

Но достаточно ли импакт-фактора журнала для оценки конкретной работы? Конечно, некоторая корреляция между качеством конкретной публикации и качеством журнала будет наблюдаться, однако это будет далеко не 100%-ная корреляция. Ведь очевидно, что и в относительно «плохом» журнале (т.е. в журнале с низким импакт-фактором) нет-нет, да и появится хорошая статья, написанная, например, вчерашним студентом – начинающим ученым (но чрезвычайно талантливым, быть может даже гениальным, о чем он сам пока не знает), не рискнувшим подать ее в более авторитетный журнал. И точно так же в «хорошем» журнале (т.е. в журнале с высоким импакт-фактором) нет-нет, да и появится никчемная статья, например, принятая редколлегией «под гипнозом» громкого имени одного из авторов (а на самом деле написанная одним из его горе-студентов). В связи с этим классик наукометрии д-р Юджин Гарфильд писал еще более 10 лет назад: «Большое беспокойство относительно импакт-факторов журналов вызывается их неправильным применением при оценке специалистов... Во многих странах ... импакт-фактор журнала используется как идентификатор для оценки. Я всегда предупреждал против такого использования. В пределах одного журнала статья статье рознь...» [Vibe and Jakobsson, 2005].

Как уже было сказано выше, напрямую оценить качество относительно новых статей по отклику научного сообщества на них невозможно. Но существует и еще один косвенный путь оценки этого качества – по количеству и сути очевидных неточностей и ошибок, содержащихся в статье. При этом логично предположить, что если такие неточности и ошибки отсутствуют, то это либо характеризует авторов как весьма аккуратных, либо говорит о том, что редакция журнала имеет весьма опытных рецензентов. И в том, и в другом случае (с большой вероятностью!) опубликованному исследованию можно доверять – либо авторы выполнили его изначально весьма аккуратно, либо рецензенты заставили их исправить все недочеты. Итак, перейдем к анализу ошибок и неточностей, встречающихся в рассматриваемых статьях Ульбаева и др.

Конкретные ошибки и неточности в публикациях

1) Ульбаев и Базаева [2012, с. 94] указывают, что «болотный метан выделяется в атмосферу непрерывно в результате жизнедеятельности метаногенных бактерий (*Methanobrevibacterarboriphilicus*, *Methanobacteriumbryantii*, *Methanofollisliminatans* и т.д.)». Здесь сразу несколько неточностей. Во-первых, в результате жизнедеятельности «бактерий» метан не выделяется в атмосферу, но лишь только образуется и выделяется в окружающее микробов пространство, т.е. – в почву. А вот в атмосферу он выделяется различными путями, уже никак не

связанными с жизнедеятельностью микроорганизмов²⁴. Поэтому несмотря на практически непрерывное выделение микробами метана, в атмосферу он поступать может вовсе и не непрерывно. Например, зимой, когда болото покрывается ледяной коркой, подчас перекрывающей все пути выхода метана, его поступление в атмосферу может совершенно прекращаться. Кроме того, даже и летом в атмосферу метан может не выходить, если вода в болоте стоит достаточно глубоко: образовавшись в глубоких анаэробных слоях, при своем движении через верхний аэробный слой торфа, он может полностью потребиться живущими там метанотрофными бактериями. Во-вторых, метаногены по современным представлениям являются не бактериями, а археями²⁵. Наконец, в-третьих, все вышеприведенные латинские названия написаны неправильно. Каких же микробов на самом деле имели в виду авторы, интересующийся читатель сможет легко угадать, просмотрев списки родов и видов метаногенных археев в соответствующих учебных пособиях, например – в [Воробьева, 2007, с. 241, 254] (вообще говоря, ошибки в написании вышеприведенных латинских названий можно было бы счесть обычными описками, а в большинстве случаев – даже просто полиграфическим браком, но... большинство из этих ошибок повторяется и в [Ульбаев и др., 2012, с. 161]; впрочем, в последней работе появляются еще и новые ошибки²⁶ в латинских названиях, в частности, авторы упоминают некую «*Methanobacteriumformicum*»).

2) А вот чуть дальше Ульбаев и Базаева [2012, с. 94] совершают уже довольно существенную ошибку: «Эмиссия метана... происходит... независимо от уровня воды в заболоченной местности». Нет, это не так! Многочисленными измерениями (выполнявшимися различными научными коллективами) неопровержимо доказано, что эмиссия метана, как раз-таки, очень сильно зависит от уровня воды – см., например, [Augustin et al., 1998; Bellisario et al., 1999; Глаголев, 2012; Сирин и др., 2012] и ссылки там. При существенном падении уровня воды эмиссия может совсем прекращаться и даже сменяться поглощением метана из атмосферы.

3) По результатам своих измерений Ульбаев и Базаева [2012, с. 96] делают следующий вывод: «Анализ газа из Шатурских болот показал... отсутствие в образцах... фосфина...». А прямо над этим утверждением помещают «Сводную таблицу обнаруженных в Шатурском болоте газов и их параметров», в предпоследней строке которой приводят концентрацию... фосфина! Причем она оказывается равна вовсе не нулю (как можно было бы подумать, исходя из утверждения об отсутствии фосфина в образцах), а 1.12%!

4) Ульбаев и др. [2012, с. 161] указывают, что «...в экологических системах болот происходит биохимическое образование... аргона (Ar)...». В научных публикациях подобные сенсационные заявления принято снабжать либо экспериментальными доказательствами (если данная публикация посвящена именно этому факту), либо ссылками на научную литературу, где такие доказательства приводятся другими исследователями. В противном случае подобные утверждения бросают тень на научную репутацию как авторов, так и журнала. В каких же конкретно биохимических процессах

²⁴ По современным представлениям для болотных экосистем принято выделять следующие механизмы транспорта: диффузия газа через воду или воздух, заполняющие поры в грунте; пузырьковый перенос и транспорт газов посредством растений [Walter et al., 1996], хотя с физической точки зрения надо различать процессы переноса только двух типов. Первый из них – перенос путем движения среды, обладающей конечной макроскопической скоростью. Это трансляционный (или, иначе, конвективный) перенос. Второй тип процессов переноса – перенос в отсутствие видимого движения (так называемый внутренний перенос). Внутренний перенос массы отдельных компонентов – это диффузия [Филиппов, 1986, с. 10-11]. В литературе рассматривалось, по крайней мере 3 механизма выноса метана по корням и стеблям растений (см., например, [Sebacher et al., 1985; Armstrong and Armstrong, 1991; Grosse et al., 1991; Whiting and Chanton, 1992]), но проблема эта исследована весьма слабо и, видимо, следует признать, что на сегодняшний день механизм переноса метана, связанный с растениями, остается не ясен.

²⁵ В 1977 г. произошло наиболее монументальное событие в биологии XX в. (как теперь считают, это явилось революцией в биологии XX в. – открытие нового мира жизни фундаментальным образом изменяет биологию). Группе американских ученых Иллинойского университета в США под руководством К. Воеза (С. Woese) удалось установить, что открытые ими микроорганизмы, названные архебактериями, на самом деле бактериями не являются. К. Воезом и Г. Фоксом были сделаны основанные на секвенировании рРНК важные научные заявления о том, что все организмы представлены тремя доменами: 1) истинными бактериями или эубактериями (теперь их называют просто бактериями); 2) археями (в 1990 г. «архебактерии» стали называть «археи»); 3) эукариями, включающими в себя растения, животных, грибы и многие другие непрокариотные формы. В дальнейшем изучение биохимии, физиологии, экологии, молекулярной биологии архей подтвердило существование новой формы жизни и убедительно очертило контуры нового домена [Воробьева, 2007, с. 10, 18-19].

²⁶ Мы далеки от мысли укорять авторов за эти ошибки. По-видимому, они являются химиками и, таким образом, не обязаны в совершенстве знать остальные науки, в частности – микробиологию. Но в серьезном научном журнале рецензенты обязаны были разъяснить авторам их оплошность и помочь исправить ее.

может происходить образование аргона? Или хотя бы: из каких соединений биохимически образуется этот инертный газ в экосистемах болот?

5) Кстати далее Ульбаев и др. [2012, с. 170] из этого неверного положения (о биохимическом образовании аргона) делают далеко идущий вывод: «Азот, аргон, метан и оксид углерода (IV) являются основой, “стандартным набором газов”, образующихся в болотах всех типов, что говорит о единой природной системе биологического газообразования». Во-первых, повторим, аргон не образуется в болотах. И раз его образование говорило бы (по мысли авторов) о «единой природной системе биологического газообразования», то, по-видимому, отсутствие образование аргона должно говорить об отсутствии этой единой системы. Во-вторых: а что это вообще такое – «единая природная система биологического газообразования»? Что под этим авторами понимается? Что газы образуются в одних и тех же процессах? Это не так²⁷.

6) Несколько нелепо с современной болотоведческой²⁸ точки зрения звучит следующее утверждение из [Ульбаев и др., 2012, с. 164]: «Озеро Полецкое можно отнести к переходным болотам».

7) Ульбаев и др. [2012, с. 167-168] утверждают, что «в верховых болотах газы выделяются не так интенсивно, как в низинных и переходных. А в зимний период и вообще не выделяются, поскольку эти болота полностью промерзают». В общем случае это неверно. То, что верховое болото в зимний период выделяет метан, показано, например, в [Alm et al., 1999].

ВЫВОДЫ

1) Экспериментальные данные не позволяют говорить о том, что дифосфин встречается в болотах в сколько-нибудь значимых концентрациях.

2) Можно с высокой вероятностью утверждать, что **самовозгорание дифосфина** в естественных условиях (т.е. в той концентрации и в той газовой смеси, как это имеет место **в болоте или в приземном слое атмосферы**) **не происходит**.

3) Даже если самовозгорание дифосфина произойдет, то, скорее всего, температура не поднимется до тех значений, при которых можно ожидать возгорание фосфина.

4) Даже если, каким-то чудом, возгорание фосфина произойдет, то окружающая газовая смесь не поддержит горение, поскольку в толще болота недостаточно окислителя (кислорода), а в приземном слое не достигается нижний концентрационный предел воспламенения.

5) Даже если окружающая газовая смесь поддержит горение (в каких-то уникальных условиях), то оно почти сразу же прекратится (ограничившись, в крайнем случае, вспышкой) из-за недостаточного подвода новых порций горючих газов. В любом случае эта вспышка за краткий миг своего существования не сможет поджечь торф, на что требуется несколько секунд.

6) Таким образом, **«дифосфиновая» гипотеза самовозгорания болот** (состоящая в том, что в болотах образуется P_2H_4 в количествах, достаточных для того, чтобы он, самопроизвольно воспламеняясь на воздухе, инициировал бы воспламенение фосфина, что, в свою очередь, может привести к возгоранию метана) предполагает процессы настолько маловероятные, что **является весьма сомнительной**. И даже можно достаточно смело утверждать: она неверна!

²⁷ Даже не затрагивая все остальные газы, а остановившись на одном только метане, нельзя не заметить, что этот газ может образовываться различными микробами, реализующими разные пути. Чтобы не быть голословными, приведем главные пути образования «микробного» метана (кроме перечисленных ниже существуют и второстепенные пути):

- водород-зависимый [Коцюрбенко, 2005], или водородный, или H_2 -зависимый [Сергеева, 2004], называемый также H_2 -трофным (общее уравнение реакции: $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$); к 1999 г. было описано 52 вида микроорганизмов, осуществляющих этот процесс [Whiticar, 1999];
- ацетатный, или ацетокластический, или «расщепление ацетата» [Сергеева, 2004], называемый также ацетотрофным ($*CH_3COOH \rightarrow *CH_4 + CO_2$, где знак «*» показывает перенос метильной группы в CH_4 без разрушения) – описано 19 видов микроорганизмов [Whiticar, 1999];
- метилотрофный ($CH_3-A + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + A-H$, где формула CH_3-A включает в себя формиат, метанол, моно-, ди- и триметиламины, а также некоторые серосодержащие органические соединения, например, диметилсульфид; впрочем, эти субстраты метаболизируются также и по ацетотрофному пути) – 10 видов микроорганизмов [Whiticar, 1999].

²⁸ Здесь мы также ни в коем случае не укоряем авторов. Если среди них нет болотоведов, то они вполне могут подобным образом наивно (с точки зрения современного болотоведения) выразить свой взгляд на то, чем является озеро, к которому почти со всех сторон примыкает обширный торфяник. Но редакция журнала, носящего высокое звание рецензируемого и, более того, входящего в «Перечень ВАК», должна была обеспечить исправление подобных ляпсусов силами опытных рецензентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Особую благодарность хотелось бы выразить к.ф.-м.н. Ш.Ш. Максютову (Национальный институт изучения окружающей среды, Цукуба, Япония), д.б.н. А.А. Сирину (Институт лесоведения РАН, Москва) и д.с.-х.н. Ф.Р. Зайдельману (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) за полезное обсуждение «дифосфиновой гипотезы». Также мы благодарим участников семинара «Парниковые газы: актуальные вопросы» (МГУ им. М.В. Ломоносова), принявших участие в этом обсуждении. Наконец, хотелось бы высказать признательность д.б.н. О.Р. Коцюрбенко (GeneXplain GmbH, Wolfenbüttel, Germany) за обсуждение вопросов микробиологии болот, связанных с указанной гипотезой.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабьева И.П., Зенова Г.М. 1989. Биология почв. М.: Изд-во МГУ. 336 с.
- Белова С.Э., Ошкин И.Ю., Глаголев М.В., Лапшина Е.Д., Максютов Ш.Ш., Дедыш С.Н. 2013. Метанотрофные бактерии грязевых микровулканов в поймах северных рек // Микробиология. Т. 82. № 6. С. 732-740. DOI: 10.7868/S0026365613060049
- Бородулин А.И., Десятков Б.Д., Махов Г.А., Сарманаев С.Р. 1997. Определение эмиссии болотного метана по измеренным значениям его концентрации в приземном слое атмосферы // Метеорология и гидрология. № 1. С. 66-74.
- Бородулин А.И., Махов Г.А., Десятков Б.М., Сарманаев С.Р. 1996. Статистические характеристики потока метана, выделяемого заболоченной подстилающей поверхностью // Доклады академии наук. Т. 349. № 2. С. 256-258.
- Бородулин А.И., Махов Г.А., Сарманаев С.Р., Десятков Б.Д. 1995. О распределении потока метана над заболоченной местностью // Метеорология и гидрология. № 11. С. 72-79.
- Быков В.И., Цыбенова С.Б. 2011. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД. 400 с.
- Викторов М.М. 1977. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия. 360 с.
- Воробьева Л.И. 2007. Археи. М.: ИКЦ «Академкнига». 447 с.
- Глаголев М.В. 2012. Высокий уровень стояния воды может снижать эмиссию метана из почвы // Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата. Т. 3. № 1(5). EDCCmis0003. Также доступна по URL: http://www.ugrasu.ru/education/institutions/rec-environmental-dynamics-and-global-climate-change-the-unesco-chair/UNESCO_journal/docs/5/EDCC_3_1_Glagolev_1%282%29.pdf.
- Глаголев М.В. 2010. К методу «обратной задачи» для определения поверхностной плотности потока газа из почвы // Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата. Т. 1. № 1. С. 17-36. Также доступна по URL http://www.ugrasu.ru/education/institutions/rec-environmental-dynamics-and-global-climate-change-the-unesco-chair/UNESCO_journal/docs/1/EDCC_1_1_Glagolev.pdf
- Глаголев М.В., Клепцова И.Е. 2009. Эмиссия метана в лесотундре: к созданию «стандартной модели» (Aa2) для Западной Сибири // Вестник ТГПУ. Вып. 3(81). С. 77-81. Также доступна по URL (дата обращения: 29.07.2010): http://vestnik.tspu.ru/files/PDF/articles/Glagolev_M._V.,_Kleptcova_I._E._77_81_3_81_2009.pdf
- Глаголев М.В., Смагин А.В. 2006. Количественная оценка эмиссии метана болотами: от почвенного профиля – до региона (к 15-летию исследований в Томской области) // Доклады по экологическому почвоведению. Вып. 3. №3. С. 75-114. URL: http://jess.msu.ru/index.php?option=com_scibibliography&func=view&id=34&Itemid=121&catid=62 (дата обращения 08.10.2012).
- Глаголев М.В., Суворов Г.Г. 2009. Элементы наукометрии в почвоведении и экологии (на примере факультета почвоведения МГУ) // Доклады по экологическому почвоведению. Вып. 10. №1. С. 1-74. URL (дата обращения 11.01.2011): http://jess.msu.ru/images/stories/scibibliography/2009/number1_10/08008mm.pdf
- Глаголев М.В., Шнырев Н.А. 2008. Летне-осенняя эмиссия CH₄ естественными болотами Томской области и возможности ее пространственно-временной экстраполяции // Вестник МГУ, сер. Почвоведение. №2. С. 24-36.
- Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н. 1982. Физическая химия. М.: Высшая школа. 687 с.
- Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. 2001. Термодинамические равновесия и экстремумы: Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. Новосибирск: Наука. 296 с.
- Гришин А.М. 1992. Математическое моделирование лесных пожаров и новые способы борьбы с ними. Новосибирск: Наука. 408 с.
- Девисилов В.А., Дроздова Т.И., Тимофеева С.С. 2012. Теория горения и взрыва. М.: ФОРУМ. 352 с.
- Десятков Б.М., Бородулин А.И., Махов Г.А., Котлярова С.С., Сарманаев С.Р. 1998. Оценка эмиссии болотного метана по его концентрации в приземном слое атмосферы // Метеорология и гидрология. № 8. С. 67-72.
- Елецкий А.В. 1991. Диффузия // Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. с. 375-390.
- Егерев В.К. 1970. Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М.: Наука. 239 с.
- Жданов В.М., Галкин В.С., Гордеев О.А., Соколова И.А. 2013. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т. 3. Модели процессов молекулярного переноса в физико-химической газодинамике. М.: ФИЗМАТЛИТ. 284 с.
- Карташов Э.М. 1985. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высш. шк. 480 с.
- Касимова Р.Г. 2004. Библиометрические базы данных как инструмент научного менеджмента. URL: <http://www.ecsocman.edu.ru/images/pubs/2004/04/22/0000155817/bd.pdf>.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. 1975. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука. 559 с.

- Коцюрбенко О.Р. 2005. Метаногенные микробные сообщества из холодных наземных экосистем: дис. ... докт. биол. наук. М., 76 с.
- Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г., Колесникова Т.М., Попов В.М., Протасов В.В., Северенчук П.Н., Шульга Л.В. 2013. Теория горения и взрыва. М.: Юрайт. 435 с.
- Матвеев Л.Т. 2000. Физика атмосферы. СПб.: Гидрометеиздат.
- Наумов А.В. 2002. Углекислый газ и метан в почвах и атмосфере болотных экосистем Западной Сибири // Сибирский экологический журнал. № 3. С. 313-318.
- Никольский Б.П. (ред.) 1951. Справочник химика. Т. 2. М.-Л.: Гос. науч.-тех. изд-во хим. лит. С. 228.
- Писляков В.В. 2005. Наукометрические методы и практики, рекомендуемые к применению в работе с Российским Индексом Научного Цитирования // Приложение к отчету за 2005 г. по проекту «Разработка системы статистического анализа российской науки на основе данных Российского Индекса Цитирования» (государственный контракт от 31 мая 2005 г. № 02.447.11.7001). – М.: ООО НАУЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. 1978. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 392 с.
- Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. 1975. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия. 336 с.
- Сергеева М.А. 2004. Микробиологические аспекты образования метана в толще болота // Болота и биосфера: Сборник материалов Третьей Научной Школы (13-16 сентября 2004 г.). Томск: Изд-во ЦНТИ. С. 31-37.
- Сеттон О.Г. 1958. Микрометеорология. Л.: Гидрометеиздат. 355с.
- Сирин А., Минаева Т., Возбранная А., Барталев С. 2011. Как избежать торфяных пожаров? // Наука в России. №2. С. 13-21.
- Сирин А.А., Суворов Г.Г., Чистотин М.В., Глаголев М.В. 2012. О значениях эмиссии метана из осушительных каналов // Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата. Т. 3. № 2(6). EDCCrar0005. Также доступна по URL: http://www.ugrasu.ru/education/institutions/rec-environmental-dynamics-and-global-climate-change-the-unesco-chair/UNESCO_journal/UNESCO_journal_content/UNESCO_journal_content_2012_2/UNESCO_journal_content_2012_2_EDCC_rar_0005.php
- Сысуев В.В. 1986. Моделирование процессов в ландшафтно-геохимических системах. М.: Наука. С. 60, 66.
- Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. 1972. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия. 198 с.
- Ульбаев Т.С., Базаева М.Г. 2012. Природный источник пожаров на болоте // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: естественные науки. №1. С. 94-97. Также доступна по URL: <http://elibrary.ru/item.asp?id=18264574&> (дата обращения: 23.03.2013).
- Ульбаев Т.С., Базаева М.Г., Мансуров Г.Н., Юнусов Х.Б. 2013. О возможных причинах самовозгорания торфа // Вестник Московского государственного областного университета. № 1. 48. URL: <http://elibrary.ru/item.asp?id=20178495> (дата обращения: 21.03.2013).
- Ульбаев Т.С., Лукьянова Т.С., Мансуров Г.Н. 2012. Болотные газы как одна из естественных причин самовозгорания в заболоченных районах // Вестник Московского государственного областного университета. № 2. С. 161-171. URL: <http://elibrary.ru/item.asp?id=20502713> (дата обращения: 21.03.2014).
- Филиппов Л.П. 1986. Явления переноса. М.: Изд-во МГУ. 120 с.
- Франк-Каменецкий Д.А. 1987. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 502 с.
- Фуряев В.В. 2010. Экологическая оценка и прогноз нарушенности бореальных лесов средней Сибири пожарами // VII Всероссийский симпозиум «Контроль окружающей среды и климата «КОСК-2010»» (Томск, 5-7 июля 2010 г.): Мат-лы симпозиума / Под общ. ред. М.В. Кабанова и А.А. Тихомирова. Томск: Аграф-Пресс. С. 97-98.
- Шафизаде Ф. 1985. Непосредственное сжигание // Биомасса как источник энергии / Под ред. С. Соуфера и О. Заборски. М.: Мир. С. 94-114.
- Akiyama A., Izumi K., Inoue G. 1994. Methane and Carbon Dioxide Analyzer in Fields // Proceedings of the Second Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1993. Tsukuba: Isebu. P. 33-36.
- Alm J., Saarnio S., Nykänen H., Silvola J., Martikainen P.J. 1999. Winter CO₂, CH₄ and N₂O fluxes on some natural and drained boreal peatlands // Biogeochemistry. V. 44. No. 2. P. 163-186. DOI: 10.1023/A:1006074606204
- Armstrong J., Armstrong W. 1991. A convective through-flow of gases in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud // Aquatic Botany. V. 39. P. 75-88.
- Augustin J., Merbach W., Rogasik J. 1998. Factors influencing nitrous oxide and methane emissions from minerotrophic fens in northeast Germany // Biol. Fertil. Soils. V. 28. P. 1-4.
- Bellisario L.M., Bubier J.L., Moore T.R., Chanton J.P. 1999. Controls on CH₄ emissions from a northern peatland // Global Biogeochemical Cycles. V. 13. P. 81-91.
- Cicerone R.J., Shetter J.D. 1981. Sources of Atmospheric Methane: Measurements in Rice Paddies and a Discussion // Journal of Geophysical Research. V. 86. P. 7203-7209.
- Conrad R., Rothfuss F. 1991. Methane oxidation in the soil surface layer of a flooded rice field and the effect of ammonium // Biol. Fertil. Soils. V. 12. P. 28-32.
- Etioppe G. 2009. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe // Atmospheric Environment. V. 43. P. 1430-1443.
- Grosse W., Bernhard B., Tiebel H. 1991. Pressurized ventilation in wetland plants // Aquatic Botany. V. 39. P. 89-98.
- Kaharabata S.K., Schuepp P.H., Desjardins R.L. 1998. Methane emissions from aboveground open manure slurry tanks // Global Biogeochem. Cycles. V. 12. No. 3. P. 545-554.
- Panikov N.S., Dedysh S.N., Kolesnikov O.M., Mardini A.I., Sizova M.V. 2001. Metabolic and Environmental Control on Methane Emission from Soils: Mechanistic Studies of Mesotrophic fen in West Siberia // Water, Air, and Soil Pollution: Focus. V. 1. No. 5-6. P. 415-428.
- Sebacher D.I., Harriss R.C., Bartlett K.B. 1985. Methane Emissions to the Atmosphere Through Aquatic Plants // J. Environ. Qual. V. 14. P. 40-46.
- Sidiropoulos A., Katsaros D., Manolopoulos Y. 2006. Generalized h-index for Disclosing Latent Facts in Citation Networks. (Preprint available at <http://arxiv.org/abs/cs/0607066v1>).

Vibe A.-M., Jakobsson A. 2005. Forskning med tellekanter // World Library and Information Congress: 71th IFLA General Conference and Council "Libraries – A voyage of discovery", August 14th-18th 2005, Oslo, Norway. (Перевод на русский язык доступен по адресу http://www.ifla.org/IV/ifla71/papers/008r_trans-Vibe_Jakobsson.pdf).

Walter Anthony K.M., Anthony P., Grosse G., Chanton J. 2012. Geologic methane seeps along boundaries of Arctic permafrost thaw and melting glaciers // Nature Geoscience. V. 5. No. 6. P. 419-426. DOI:10.1038/ngeo1480.

Walter B.P., Heimann M., Shannon R.D., White J.R. 1996. A process-based model to derive methane emissions from natural wetlands // Geophysical Research Letters. V. 23. No. 25. P. 3731-3734.

Whiticar M.J. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chemical Geology. V. 161. P. 291-314.

Whiting G.J., Chanton J.P. 1992. Plant-dependent CH₄ emission in a subarctic Canadian fen // Global Biogeochemical Cycles. V. 6. P. 225-231.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Коэффициент массообмена и коэффициент диффузии

При рассмотрении процессов переноса в составных областях, представляющих собой соприкасающиеся части с различными свойствами и скоростями переноса, возникают граничные условия (ГУ) 4-го рода [Сысуев, 1986], называемые также «ГУ сопряжения» [Карташов, 1985, с. 56]. Именно такой является область «почва (почвенный воздух) + приземный слой», рассматриваемая выше в основном тексте статьи.

При достаточно полной и общей постановке задачи о процессе переноса можно и нужно применять ГУ 4-го рода. Но в подавляющем числе реальных случаев использование этих ГУ возможно лишь для ограниченного числа самых простых задач, т.е. к сожалению, для практического использования ГУ 4-го рода не пригодны. Каков же выход? Выход – ГУ 3-го рода. Используемая нами формула (#3) как раз и относится к этому классу граничных условий. ГУ 3-го рода – искусственный способ обойти сложности, возникающие при последовательной и строгой постановке задач (с ГУ 4-го рода), приближенное эмпирическое соотношение, область справедливости которого довольно ограничена и не очень четка. Коэффициент массообмена – это не характеристика среды, а характеристика процесса. Он неизбежно зависит от температуры и др., может несколько отличаться в статических и динамических процессах, т.е. α может оказаться зависимым от времени. Словом, в формальной записи (#3) «спрятаны» все сложности реального процесса [Филиппов, 1986, с. 45-47].

В.В. Сысуев [1986] отмечает, что введение коэффициента α эквивалентно введению эффективной величины (ω) диффузионного слоя, через который происходит перенос: $\alpha = D/\omega$, где D – коэффициент диффузии. Если рассмотреть это равенство вместе с (#4):

$$\alpha = D_M/\omega, \quad \alpha \cdot \beta = D_\Phi/\omega, \quad (\#5)$$

(здесь D_M и D_Φ – соответственно, коэффициенты диффузии метана и фосфина), то становится очевидно, что $\beta = D_\Phi/D_M$.

Если перенос происходит в режиме турбулентной диффузии, то под D_Φ и D_M следует понимать коэффициенты турбулентной диффузии соответствующих газов, а они будут практически равны (коэффициент турбулентной диффузии не является физической константой; он зависит от гидродинамических условий²⁹ процесса, определяемых скоростью потока и величиной турбулентности [Викторов, 1977, с. 269]). Итак, в случае турбулентной диффузии $\beta \approx 1$. Теперь рассмотрим перенос в режиме молекулярной диффузии. Для расчета коэффициента молекулярной диффузии газов предложено множество формул (см., например, [Туницкий и др., 1972, с. 37-39; Викторов, 1977, с. 269-274; Елецкий, 1991, с. 375-378; Жданов и др., 2013, с. 168-170]).

Если рассматривать диффузию газов в почвенном воздухе, то при анализе ситуации, имевшей место в экспериментах Ульбаева и др., приближенно можно считать, что происходит диффузия того или иного газа в азоте. Такое рассмотрение возможно в связи с подавляюще высокой концентрацией азота в данном случае (хотя существуют и формулы расчета коэффициента диффузии с учетом реальной газовой смеси сколь угодно сложного состава – например, зависимость Уилки [Викторов, 1977, с. 274]).

²⁹ Очевидно, что М.М. Викторов [1977, с. 269] в данном случае термин «гидродинамические условия» понимает в широком смысле, включая сюда и аэродинамические условия, если речь идет о турбулентной диффузии не в жидкости, а в газовой среде.

По Андрусову [Викторов, 1977, с. 272] будем иметь, например, для коэффициента диффузии фосфина в азоте ($D_{\text{ФА}}$, см²/с):

$$D_{\text{ФА}} = D_0 \cdot [\gamma + (M_{\text{Ф}} + M_{\text{А}})^{1/2}] / [P \cdot (V_{\text{Ф}}^{1/3} + V_{\text{А}}^{1/3})^2 \cdot M_{\text{Ф}}^{1/2} \cdot M_{\text{А}}^{1/2}],$$

где $M_{\text{Ф}}$ и $M_{\text{А}}$ – массы молей (г/моль) фосфина и азота, соответственно; P – давление газовой смеси (атм); $V_{\text{Ф}}$ и $V_{\text{А}}$ – мольные объемы (л/моль)³⁰ фосфина и азота, соответственно. Для коэффициентов D_0 и γ в [Викторов, 1977, с. 272] приводятся значения, соответственно, 17.2 и 1, но указано, что формула Андрусова при этом может применяться если только молекулярные массы диффундирующих газов сильно разнятся. Однако из сравнения вида этой формулы с физически обоснованной моделью для коэффициента диффузии, основанной на приближенном решении кинетического уравнения Больцмана (см., например, [Туницкий и др., 1972, с. 39]), становится очевидным, что D_0 и γ представляют собой, вообще говоря, эмпирические параметры. А раз так, то нет смысла ограничиваться теми их значениями, которые хорошо работают лишь в узком диапазоне молекулярных масс. Действительно, основываясь на довольно подробных таблицах коэффициентов диффузии газов, например, из [Елецкий, 1991, с. 375-378], можно установить, что при $D_0 = 4.16$ и $\gamma = 32.08$ вышеприведенная формула дает коэффициент диффузии для диапазона молекулярных масс, по крайней мере, от 2 до 146 г/моль в среднем с относительной погрешностью 18%. Причем молекулярные массы газов могут не только сильно не различаться, но по этой же формуле возможно вычислять коэффициент самодиффузии³¹, т.е. молекулярные массы могут полностью совпадать.

Записав аналогичную формулу для коэффициента диффузии метана в азоте ($D_{\text{МА}}$), и приняв для простоты, что $V_{\text{Ф}} \approx V_{\text{А}} \approx V_{\text{М}}$, найдем

$$\beta = D_{\text{ФА}}/D_{\text{МА}} = [\gamma + (M_{\text{Ф}} + M_{\text{А}})^{1/2}] \cdot M_{\text{М}}^{1/2} / \{[\gamma + (M_{\text{М}} + M_{\text{А}})^{1/2}] \cdot M_{\text{Ф}}^{1/2}\} \approx \\ \approx [32.08 + (34 + 28)^{1/2}] \cdot 16^{1/2} / \{[32.08 + (16 + 28)^{1/2}] \cdot 34^{1/2}\} \approx 0.7.$$

Если рассматривать диффузию газов в атмосферном воздухе, то результат практически не изменится, поскольку средняя относительная молекулярная масса воздуха (28.98 г/моль [Рабинович и Хавин, 1978, с. 20]) очень близка к молекулярной массе азота.

В заключение, проиллюстрируем справедливость формулы типа (#5) на одном простом частном случае. Рассмотрим двуслойную систему, которая схематически изображена на рис. (см. ее описание в подписи к рис.). Эту систему можно считать моделью почвы (например, торфяного слоя, лежащего на плохо проницаемой для газов породе) с приземным слоем воздуха над ней. Очевидно, что в этом случае

$$D_1 > D_2, \tag{#6}$$

причем в отдельных случаях может выполняться и более сильное соотношение: $D_1 \gg D_2$.

Концентрацию газа в Области 1 и 2 будем обозначать, соответственно, через u_1 и u_2 . Поскольку дно сосуда непроницаемо, то имеем граничное условие 2-го рода:

$$\partial u_2 / \partial x|_{x=0} = 0.$$

Поскольку на верхушке сосуда поддерживается постоянная концентрация изучаемого газа (C_a), то здесь будем иметь граничное условие 1-го рода:

$$u_1(L) = C_a.$$

³⁰ Хотим обратить внимание тех читателей, которые привыкли использовать в практике своих расчетов замечательную книгу М.М. Виктора [1977]: в данной формуле мольные объемы следует выражать именно в л/моль (или, что то же самое – в дм³/моль), а не в см³/моль, как ошибочно (или, скорее, если так можно выразиться, «описочно») указано в данной книге.

³¹ Правда, есть и исключения – для водорода и гелия (т.е. газов с наименьшими молекулярными массами) расчет дает коэффициенты самодиффузии весьма сильно отличающиеся от реальных.

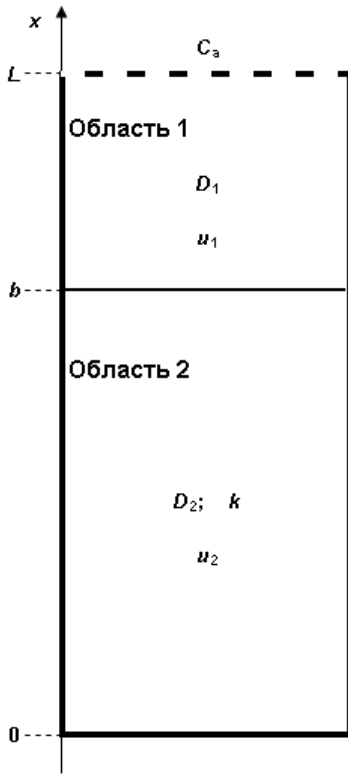


Рисунок. Модельная двуслойная система.

Имеется сосуд, непроницаемый снизу. Координатная ось направлена вверх таким образом, что дно сосуда соответствует значению пространственной координаты $x = 0$, а его верх – значению $x = L$. В нижней части (от $x = 0$ до $x = b$; ее мы будем называть «Область 2»), сосуд заполнен некоторой средой, характеризующейся коэффициентом диффузии D_2 , в которой со скоростью $k > 0$ образуется некий газ. В верхней части (от $x = b$ до $x = L$; ее будем называть «Область 1») сосуд заполнен некоторой средой, характеризующейся коэффициентом диффузии D_1 , в которой газ не образуется и не поглощается (т.е. здесь $k = 0$). На верхушке сосуда поддерживается постоянная концентрация изучаемого газа (C_a).

Для внутренней границы примем наиболее естественные условия непрерывности концентраций и диффузионных потоков [Егерев, 1970, с. 32]:

$$u_1(b) = u_2(b), \quad D_1 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x}|_{x=b} = D_2 \cdot \frac{\partial u_2}{\partial x}|_{x=b}. \quad (\#7)$$

Легко показать, что в стационарных условиях решением одномерной диффузионной задачи с вышеприведенными граничными условиями будет:

$$u_1(x) = C_a + k \cdot b \cdot (L - x) / D_1 \quad \text{при } x \geq b, \quad u_2(x) = C_a + k \cdot (b^2 - x^2) / (2 \cdot D_2) + k \cdot b \cdot (L - b) / D_1 \quad \text{при } x \leq b.$$

Действительно, верхнее ГУ выполняется:

$$u_1(L) = C_a + k \cdot b \cdot (L - L) / D_1 = C_a.$$

Нижнее ГУ также выполняется:

$$\frac{\partial u_2}{\partial x}|_{x=0} = -k \cdot 0 / D_2 = 0.$$

Выполняются и ГУ сопряжения:

$$\begin{aligned} [u_1(b) = C_a + k \cdot b \cdot (L - b) / D_1, \quad u_2(b) = C_a + k \cdot (b^2 - b^2) / (2 \cdot D_2) + k \cdot b \cdot (L - b) / D_1] &\Rightarrow u_1(b) = u_2(b), \\ [D_1 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x}|_{x=b} = -k \cdot b, \quad D_2 \cdot \frac{\partial u_2}{\partial x}|_{x=b} = -2 \cdot k \cdot b / 2] &\Rightarrow D_1 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x}|_{x=b} = D_2 \cdot \frac{\partial u_2}{\partial x}|_{x=b}. \end{aligned}$$

В «Области 1» ($b < x < L$) выполняется уравнение одномерной стационарной диффузии:

$$D_1 \cdot \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} = 0.$$

Наконец, в «Области 2» ($0 < x < b$) выполняется уравнение одномерной стационарной диффузии с постоянным источником:

$$D_2 \cdot \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} = -k.$$

Проверим, можно ли приближенно описать диффузию в «Области 2», заменив ГУ сопряжения на условие (#3). Как мы помним, в условие (#3) входят « S и C – объемные концентрации по разные стороны границы раздела». Но теперь очевидно, что S и C , строго говоря, не являются константами, а

зависят от координаты x . На практике определяются величины концентраций в пробах, взятых вблизи границы раздела, соответственно, ниже и выше этой границы. Естественно, при практическом пробоотборе газ перемешивается и, таким образом, усредняется по некоторому слою толщиной δ . В зависимости от типа пробоотборника и используемой методики возможно довольно точно определить значение δ , но мы рассмотрим задачу в общем виде, считая лишь, что величина δ достаточно мала ($\delta \ll b$, $\delta \ll L - b$). Найдем S и C , усредняя концентрации в слое δ , соответственно, ниже и выше границы раздела:

$$C = \delta^{-1} \cdot \int_b^{b+\delta} [C_a + k \cdot b \cdot (L - x)/D_1] dx = C_a + k \cdot b \cdot L/D_1 - k \cdot b^2/D_1 - k \cdot b \cdot \delta/(2 \cdot D_1).$$

$$S = \delta^{-1} \cdot \int_{b-\delta}^b [C_a + k \cdot (b^2 - x^2)/(2 \cdot D_2) + k \cdot b \cdot (L - b)/D_1] dx = C_a + k \cdot b \cdot (L - b)/D_1 + k \cdot b \cdot \delta/(2 \cdot D_2) - k \cdot \delta^2/(6 \cdot D_2).$$

Тогда, согласно (#3), будем иметь:

$$F = \alpha \cdot (S - C) = \alpha \cdot [k \cdot b \cdot \delta/(2 \cdot D_2) - k \cdot \delta^2/(6 \cdot D_2) + k \cdot b \cdot \delta/(2 \cdot D_1)] \approx \alpha \cdot 0.5 \cdot k \cdot b \cdot \delta \cdot (D_2^{-1} + D_1^{-1}) \quad (\#8)$$

(здесь мы воспользовались малостью δ и пренебрегли членом $\sim \delta^2$).

Итак, мы вычислили F , используя приближенное уравнение массоотдачи (#3), в которое были подставлены значения S и C , полученные на основании более строгой модели, содержащей ГУ сопряжения (#7). С другой стороны, F можно было вычислить непосредственно из этой модели:

$$F = -D_1 \cdot \partial u_1 / \partial x|_{x=b} = -D_2 \cdot \partial u_2 / \partial x|_{x=b} = k \cdot b. \quad (\#9)$$

Сравнивая (#8) и (#9), замечаем, что

$$\alpha = 2 \cdot \delta^{-1} \cdot (1/D_2 + 1/D_1)^{-1}. \quad (\#10)$$

Осуществим еще одно упрощение: из (#6) следует, что $1/D_2 > 1/D_1$, и если можно пренебречь членом $1/D_1$ по сравнению с $1/D_2$, то

$$\alpha \approx 2 \cdot D_2 / \delta. \quad (\#11)$$

Сравнивая (#11) и (#5), видим, что эти выражения совпадают, если принять $\omega = \delta/2$.

В заключение заметим, что последнее упрощение (пренебрежение членом $1/D_1$) вовсе не обязательно. Мы сделали его лишь для того, чтобы четче оттенить эквивалентность (#10) и (#5). Но эквивалентность эта сохраняется и без указанного упрощения. Действительно, (#10) можно преобразовать следующим образом:

$$\alpha = 2 \cdot \delta^{-1} \cdot (1/D_2 + 1/D_1)^{-1} = 2 \cdot \delta^{-1} \cdot [(D_1 + D_2)/(D_2 \cdot D_1)]^{-1} = 2 \cdot \delta^{-1} \cdot [(D_2 \cdot D_1)/(D_1 + D_2)] = 2 \cdot \delta^{-1} \cdot D_2 / (1 + D_2/D_1).$$

Иначе говоря, если по-прежнему, принять $\omega = \delta/2$, а в качестве коэффициента диффузии рассматривать не D_2 , а немного меньшую величину – «эффективный» коэффициент диффузии, равный $D_2/(1 + D_2/D_1)$, то эквивалентность (#10) и (#5) становится совершенно очевидной.

DIPHOSPHINE-BASED HYPOTHESIS OF WETLAND AUTOIGNITION IS NOT CONFIRMED

Glagolev M.V., Kleptsova I.E.

The paper examine diphosphine-based hypothesis of wetland autoignition: it supposes that P_2H_4 production in wetlands is sufficient to P_2H_4 spontaneous ignition in air which starts a chain reaction of phosphine and then methane ignition; the latter reaction is considered as a real cause of many natural forest and peat fires. The paper demonstrates that P_2H_4 autoignition under the natural conditions is hardly probable. We revealed that experimental data doesn't indicate any significant diphosphine concentrations in wetlands. Even if diphosphine autoignition was proceeded, surrounding gas mixture wouldn't sustain a combustion owing to the lack of oxidant (O_2) in a peat layer or to a lower comparing to a combustion limit P_2H_4 concentration in a surface layer. Even if under some unique conditions a short-term flash was occurred, it wouldn't set fire to the peat layer.

The paper was written basing on the lecture of the same name delivered in MSU workshop «Greenhouse gases: urgent questions» by one of the author.

Key words: wetland gases, forest fires, methane, peat autoignition, ignition temperature, phosphine, diphosphine.

REFERENCES

- Akiyama A., Izumi K., Inoue G. 1994. *Methane and Carbon Dioxide Analyzer in Fields*. Proceedings of the Second Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1993. Tsukuba: Isebu. P. 33-36.
- Alm J., Saarnio S., Nykänen H., Silvola J., Martikainen P.J. 1999. Winter CO_2 , CH_4 and N_2O fluxes on some natural and drained boreal peatlands. *Biogeochemistry*. V. 44. No. 2. P. 163-186. DOI: 10.1023/A:1006074606204
- Armstrong J., Armstrong W. 1991. A convective through-flow of gases in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. *Aquatic Botany*. V. 39. P. 75-88.
- Augustin J., Merbach W., Rogasik J. 1998. Factors influencing nitrous oxide and methane emissions from minerotrophic fens in northeast Germany. *Biol. Fertil. Soils*. V. 28. P. 1-4.
- Bab'eva I.P., Zenova G.M. 1989. *Biologiya pochv*. Moscow: MGU publ. 336 p. (in Rus.)
- Bellisario L.M., Bubier J.L., Moore T.R., Chanton J.P. 1999. Controls on CH_4 emissions from a northern peatland. *Global Biogeochemical Cycles*. V. 13. P. 81-91.
- Belova S.E., Oshkin I.Yu., Glagolev M.V., Lapshina E.D., Maksyutov Sh.Sh., Dedysh S.N. 2013. Metanotrofnye bakterii gryazevykh mikrovolkanov v poymakh severnykh rek. *Mikrobiologiya*. V. 82. № 6. P. 732-740. DOI: 10.7868/S0026365613060049 (in Rus.)
- Borodulin A.I., Desyatkov B.D., Makhov G.A., Sarmanaev S.R. 1997. Opredelenie emissii bolotnogo metana po izmerennym znacheniyam ego kontsentratsii v prizemnom sloe atmosfery. *Meteorologiya i gidrologiya*. № 1. P. 66-74. (in Rus.)
- Borodulin A.I., Makhov G.A., Desyatkov B.M., Sarmanaev S.R. 1996. Statisticheskie kharakteristiki potoka metana, vydelyaemogo zabolochennoy podstilayushchey poverkhnost'yu. *Doklady akademii nauk*. V. 349. № 2. P. 256-258. (in Rus.)
- Borodulin A.I., Makhov G.A., Sarmanaev S.R., Desyatkov B.D. 1995. O raspredelenii potoka metana nad zabolochennoy mestnost'yu. *Meteorologiya i gidrologiya*. № 11. P. 72-79. (in Rus.)
- Bykov V.I., Tsybenova S.B. 2011. *Nelineynye modeli khimicheskoy kinetiki*. Moscow: Krasand publ. 400 p. (in Rus.)
- Cicerone R.J., Shetter J.D. 1981. Sources of Atmospheric Methane: Measurements in Rice Paddies and a Discussion. *Journal of Geophysical Research*. V. 86. P. 7203-7209.
- Conrad R., Rothfuss F. 1991. Methane oxidation in the soil surface layer of a flooded rice field and the effect of ammonium. *Biol. Fertil. Soils*. V. 12. P. 28-32.
- Desyatkov B.M., Borodulin A.I., Makhov G.A., Kotlyarova S.S., Sarmanaev S.R. 1998. Otsenka emissii bolotnogo metana po ego kontsentratsii v prizemnom sloe atmosfery. *Meteorologiya i gidrologiya*. № 8. P. 67-72. (in Rus.)
- Devisilov V.A., Drozdova T.I., Timofeeva S.S. 2012. *Teoriya goreniya i vzryva*. Moscow: Forum publ. 352 p. (in Rus.)
- Egerev V.K. 1970. *Diffuzionnaya kinetika v nepodvizhnykh sredakh*. Moscow: Nauka publ. 239 p. (in Rus.)
- Eletskiy A.V. 1991. *Diffuziya. Fizicheskie velichiny. Spravochnik*. Pod red. I.S. Grigor'eva i E.Z. Meylikhova. Moscow: Energoatomizdat publ. p. 375-390. (in Rus.)
- Etiopie G. 2009. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. *Atmospheric Environment*. V. 43. P. 1430-1443.
- Filippov L.P. 1986. *Yavleniya perenosa*. Moscow: MGU publ. 120 p. (in Rus.)
- Frank-Kamenetskiy D.A. 1987. *Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike*. Moscow: Nauka publ. 502 p. (in Rus.)
- Furyaev V.V. 2010. Ekologicheskaya otsenka i prognoz narushennosti boreal'nykh lesov sredney Sibiri pozhamami. VII Vserossiyskiy simpozium "Kontrol' okruzhayushchey sredy i klimata «KOSK-2010»" (Tomsk, 5-7 iyulya 2010 g.): Mat-ly simpoziuma. Pod obshch. red. M.V. Kabanova i A.A. Tikhomirova. Tomsk: Agraf-Press publ. P. 97-98. (in Rus.)
- Glagolev M.V. 2010. K metodu «obratnoy zadachi» dlya opredeleniya poverkhnostnoy plotnosti potoka gaza iz pochvy. *Environmental dynamics and global climate change*. V. 1. № 1. P. 17-36. (in Rus.)
- Glagolev M.V. 2012. Vysokiy uroven' stoyaniya vody mozhet snizhat' emissiyu metana iz pochvy. *Environmental dynamics and global climate change*. V. 3. № 1(5). EDCCmis0003. (in Rus.)
- Glagolev M.V., Kleptsova I.E. 2009. Emissiya metana v lesotundre: k sozdaniyu «standartnoy modeli» (Aa2) dlya Zapadnoy Sibiri. *Vestnik TGPU*. V. 3(81). P. 77-81. (in Rus.)
- Glagolev M.V., Shnyrev N.A. 2008. Letne-osennaya emissiya SN_4 estestvennymi bolotami Tomskoy oblasti i vozmozhnosti ee prostranstvenno-vremennoy ekstrapolyatsii. *Vestnik MGU, ser. Pochvovedenie*. №2. P. 24-36. (in Rus.)

- Glagolev M.V., Smagin A.V. 2006. Kolichestvennaya otsenka emissii metana bolotami: ot pochvennogo profilya – do regiona (k 15-letiyu issledovaniy v Tomskoy oblasti). *Doklady po ekologicheskomu pochvovedeniyu*. V. 3. №3. P. 75-114. (in Rus.)
- Glagolev M.V., Suvorov G.G. 2009. Elementy naukovmetrii v pochvovedenii i ekologii (na primere fakul'teta pochvovedeniya MGU). *Doklady po ekologicheskomu pochvovedeniyu*. V. 10. №1. P. 1-74. (in Rus.)
- Godnev I.N., Krasnov K.S., Vorob'ev N.K., Vasil'eva V.N., Vasil'ev V.P., Kiseleva V.L., Belonogov K.N. 1982. *Fizicheskaya khimiya*. Moscow: Vysshaya shkola publ. 687 p. (in Rus.)
- Gorban' A.N., Kaganovich B.M., Filippov S.P. 2001. *Termodinamicheskie ravnovesiya i ekstremumy: Analiz oblastey dostizhimosti i chastichnykh ravnovesiy v fiziko-khimicheskikh i tekhnicheskikh sistemakh*. Novosibirsk: Nauka publ. 296 p. (in Rus.)
- Grishin A.M. 1992. *Matematicheskoe modelirovanie lesnykh pozharov i novye sposoby bor'by s nimi*. Novosibirsk: Nauka publ. 408 p. (in Rus.)
- Grosse W., Bernhard B., Tiebel H. 1991. Pressurized ventilation in wetland plants. *Aquatic Botany*. V. 39. P. 89-98.
- Kaharabata S.K., Schuepp P.H., Desjardins R.L. 1998. Methane emissions from aboveground open manure slurry tanks. *Global Biogeochem. Cycles*. V. 12. No. 3. P. 545-554.
- Kartashov E.M. 1985. *Analiticheskie metody v teorii teploprovodnosti tverdykh tel*. Moscow: Vyssh. shk. publ. 480 p. (in Rus.)
- Kasimova R.G. 2004. *Bibliometricheskie bazy dannykh kak instrument nauchnogo menedzhmenta*. URL: <http://www.ecsocman.edu.ru/images/pubs/2004/04/22/0000155817/bd.pdf>. (in Rus.)
- Kondrat'ev V.N., Nikitin E.E. 1975. *Kinetika i mekhanizm gazofaznykh reaktsiy*. M.: Nauka. 559 p. (in Rus.)
- Kotsyurbenko O.R. 2005. *Metanogennyye mikrobnyye soobshchestva iz kholodnykh nazemnykh ekosistem: dis. ... dokt. biol. nauk*. M., 76 p. (in Rus.)
- Kukin P.P., Yushin V.V., Emel'yanov S.G., Kolesnikova T.M., Popov V.M., Protasov V.V., Severenchuk P.N., Shul'ga L.V. 2013. *Teoriya gorenija i vzryva*. Moscow: Yurayt publ. 435 p. (in Rus.)
- Matveev L.T. 2000. *Fizika atmosfery*. Saint-Petersburg: Gidrometeoizdat publ. (in Rus.)
- Naumov A.V. 2002. Uglekislyy gaz i metan v pochvakh i atmosfere bolotnykh ekosistem Zapadnoy Sibiri. *Sibirskiy ekologicheskij zhurnal*. № 3. P. 313-318. (in Rus.)
- Nikol'skiy B.P. (red.) 1951. *Spravochnik khimika*. V. 2. Moscow-Leningrad: nauch.-tekhn. izd-vo khim. lit. P. 228. (in Rus.)
- Panikov N.S., Dedysh S.N., Kolesnikov O.M., Mardini A.I., Sizova M.V. 2001. Metabolic and Environmental Control on Methane Emission from Soils: Mechanistic Studies of Mesotrophic fen in West Siberia. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*. V. 1. No. 5-6. P. 415-428.
- Pislyakov V.V. 2005. *Naukovmetricheskie metody i praktiki, rekomenduemye k primeneniyu v rabote s Rossiyskim Indeksom Nauchnogo Tsitirovaniya*. Prilozhenie k otchetu za 2005 g. po proektu «Razrabotka sistemy statisticheskogo analiza rossiyskoy nauki na osnove dannykh Rossiyskogo Indeksa Tsitirovaniya» (gosudarstvennyy kontrakt ot 31 maya 2005 g. № 02.447.11.7001). Moscow: OOO Nauchnaya Elektronnaya Biblioteka publ. (in Rus.)
- Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. 1978. *Kratkiy khimicheskij spravochnik*. Leningrad: Khimiya publ. 392 p. (in Rus.)
- Romankov P.G., Rashkovskaya N.B., Frolov V.F. 1975. *Massoobmennyye protsessy khimicheskoy tekhnologii*. Leningrad: Khimiya. 336 p. (in Rus.)
- Sebacher D.I., Harriss R.C., Bartlett K.B. 1985. Methane Emissions to the Atmosphere Through Aquatic Plants. *J. Environ. Qual.* V. 14. P. 40-46.
- Sergeeva M.A. 2004. Mikrobiologicheskie aspekty obrazovaniya metana v tolshe bolota. *Bolota i biosfera: Sbornik materialov Tret'ey Nauchnoy Shkoly (13-16 sentyabrya 2004 g.)*. Tomsk: TSNTI publ. P. 31-37. (in Rus.)
- Setton O.G. 1958. *Mikrometeorologiya*. L.: Gidrometeoizdat publ. 355 p. (in Rus.)
- Shafizade F. 1985. Neposredstvennoe szhiganie. *Biomassa kak istochnik energii*. Pod red. S. Soufera i O. Zaborski. Moscow: Mir publ. P. 94-114. (in Rus.)
- Sidiropoulos A., Katsaros D., Manolopoulos Y. 2006. *Generalized h-index for Disclosing Latent Facts in Citation Networks*. (Preprint available at <http://arxiv.org/abs/cs/0607066v1>).
- Sirin A., Minaeva T., Vozbrannaya A., Bartalev S. 2011. Kak izbezhat' torfyanykh pozharov? *Nauka v Rossii*. №2. P. 13-21. (in Rus.)
- Sirin A.A., Suvorov G.G., Chistotin M.V., Glagolev M.V. 2012. O znacheniyakh emissii metana iz osushitel'nykh kanalov. *Environmental dynamics and global climate change*. V. 3. № 2(6). EDCCrar0005. (in Rus.)
- Sysuev V.V. 1986. *Modelirovanie protsessov v landshaftno-geokhimicheskikh sistemakh*. Moscow: Nauka publ. P. 60, 66. (in Rus.)
- Tunitskiy N.N., Kaminskiy V.A., Timashev S.F. 1972. *Metody fiziko-khimicheskoy kinetiki*. Moscow: Khimiya. 198 p. (in Rus.)
- Ul'baev T.S., Bazaeva M.G. 2012. Prirodnyy istochnik pozharov na bolote. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta*. Seriya: estestvennyye nauki. № 1. P. 94-97. (in Rus.)
- Ul'baev T.S., Bazaeva M.G., Mansurov G.N., Yunusov Kh.B. 2013. O vozmozhnykh prichinakh samovozgoraniya torfa. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta*. № 1 (in Rus.)
- Ul'baev T.S., Luk'yanova T.S., Mansurov G.N. 2012. Bolotnyye gazy kak odna iz estestvennykh prichin samovozgoraniya v zabolochennykh rayonakh. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta*. № 2. P. 161-171. (in Rus.)
- Vibe A.-M., Jakobsson A. 2005. Forskning med tellekanter. *World Library and Information Congress: 71th IFLA General Conference and Council "Libraries – A voyage of discovery"*, August 14th-18th 2005, Oslo, Norway.
- Viktorov M.M. 1977. *Metody vychisleniya fiziko-khimicheskikh velichin i prikladnye raschety*. Leningrad: Khimiya publ. 360 p.
- Vorob'eva L.I. 2007. *Arkhei*. Moscow: IKTs «Akademkniga» publ. 447 p. (in Rus.)
- Walter Anthony K.M., Anthony P., Grosse G., Chanton J. 2012. Geologic methane seeps along boundaries of Arctic permafrost thaw and melting glaciers. *Nature Geoscience*. V. 5. No. 6. P. 419-426. DOI:10.1038/ngeo1480.
- Walter B.P., Heimann M., Shannon R.D., White J.R. 1996. A process-based model to derive methane emissions from natural wetlands. *Geophysical Research Letters*. V. 23. No. 25. P. 3731-3734.
- Whiticar M.J. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*. V. 161. P. 291-314.

Глаголев М.В., Клепцова И.Е. 2013. «Дифосфиновая» гипотеза самовозгорания болот... // ДОСигИК. Т. 4. № 1(7).

Whiting G.J., Chanton J.P. 1992. Plant-dependent CH₄ emission in a subarctic Canadian fen. *Global Biogeochemical Cycles*. V. 6. P. 225-231.

Zhdanov V.M., Galkin V.S., Gordeev O.A., Sokolova I.A. 2013. *Fiziko-khimicheskie protsessy v gazovoy dinamike. Spravochnik. T. 3. Modeli protsessov molekulyarnogo perenosa v fiziko-khimicheskoy gazodinamike*. Moscow: FIZMATLIT publ. 284 p. (in Rus.)

Поступила в редакцию: 28.04.2013
Переработанный вариант: 26.06.2013