

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG, Symposium Kommission IV
Titel der Tagung: Böden – eine endliche Ressource

Veranstalter: DBG, September 2009, Bonn
Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)
<http://www.dbges.de>

Dusty-Gas-Modell und gelöster Gastransport bei zunehmender Wassersättigung: Indikatorwert der simulierten Bodenatmosphäre

Helmer Schack-Kirchner

Zusammenfassung

Im Falle nicht-äquimolarer Gasflüsse oder geringer Luftporenvolumina, wie sie typischerweise in Böden nahe der Wassersättigung auftreten, erlaubt das Fick'sche Gesetz oftmals keine adäquate Modellierung des Gastransportes. Das Dusty-Gas-Modell bildet die im Gasraum ablaufenden Prozesse der molekularen Diffusion, der Advektion und des Knudsen-Übergangsregimes umfassend ab. Unberücksichtigt bleibt jedoch der parallele Diffusionspfad durch das Bodenwasser. Dessen Bedeutung haben wir für eine Multikomponentenatmosphäre durch eine Kombination des Dusty-Gas-Modell mit einem additiven Diffusionsterm in der wässrigen Phase für ein geometrisches Porenmodell quantifiziert. Exemplarische Modellierungen zeigen, dass in Bodenkompartmenten nahe der Wassersättigung sogar die einfache äquimolare Respiration zur erheblichen relativen Anreicherung von Inertgaskomponenten führen kann. Wegen des umfangreichen Parameterbedarfs erscheint jedoch auch für die Zukunft eine Modellierung konkreter Bodensituationen problematisch. Realistischer erscheint ein Monte-Carlo Ansatz um typische Konstellationen und ihr Signal in der Bodenatmosphäre zu identifizieren.

Schlüsselworte: Bodenatmosphäre, Edelgase, Dusty-Gas Modell, Krogh Diffusionskoeffizient.

Einleitung

Bei der Bearbeitung von Fragestellungen des Bodengasaustausches wird meist von der Gültigkeit des „Fick'schen Gesetzes“ ausgegangen, d.h. Transporte gasförmiger Komponenten erfolgen durch molekulare Diffusion proportional dem Partialdruckgradienten. Obwohl die sehr engen Voraussetzungen für die Anwendung des Fick'schen Gesetzes in Bodensystemen eigentlich nie erfüllt sind (Diffusion einer Spurenkomponente in einer stagnierenden Matrix), führt diese Vereinfachung in gut belüfteten Böden bei Fehlen extern getriebener Advektionsströme zu guten Annäherungen an die tatsächlichen Verhältnisse (Scanlon et al. 2002, Massmann & Farrier 1992). Kaum erklärbar mit Fick'scher Diffusion ist jedoch der Aufbau von Partialdruckgradienten von Edelgasen in Böden wie sie z.B. für Argon von Prade & Hagegans (1993) u. Schack-Kirchner & Hildebrand (1998), für Neon von Magnusson (1994) beschrieben wurden. Diese könnten in einem reinen Fick-Modell nur als unplausible Edelgasquellen oder -senken interpretiert werden.

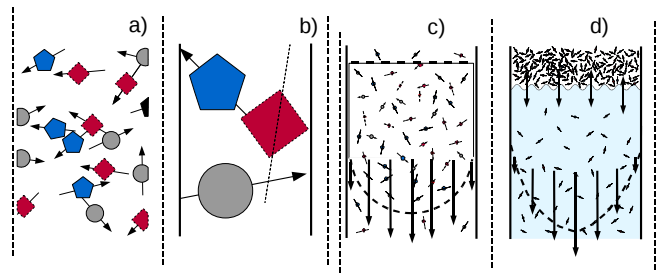


Abb.1: Schematisierung der wichtigsten Gastransportprozesse in Böden. Die Pfeile symbolisieren die Bewegung der Molekülspezies. a) molekulare Diffusion, b) Knudsen-Diffusion, c) Advektion d) gelöster Transport (Diffusion, Advektion)

Von den in **Abb. 1** dargestellten wichtigsten Prozessen des Gastransportes in Böden sind die Diffusionsprozesse (a,b, und teilweise d) segregativ, d.h. sie beeinflussen die Mischungsverhältnisse. Die Advektionsprozesse (c und teilweise d) sind nicht segregativ, d.h. sie betreffen ganze Molekülpakete. Typische Verletzungen der Voraussetzungen des Fick'schen Modells kann man in zwei Gruppen teilen: Erstens das Auftreten von Transportprozessen ausserhalb der molekularen Diffusion, also b) bis d), zweitens die sogenannten Multikomponenteneffekte die bei Beteiligung von mehreren Molekülspezies oberhalb der Spurenkonzentration auftreten. Diese Effekte beruhen auf Unterschieden in der

Mobilität (**Abb. 2**) konzentrierter Spezies sowie auf nicht-äquimolarem Gasaustausch (z.B. Denitrifikation oder respiratorischen Quotienten ungleich 1).

Je geringer die Gasdurchlässigkeiten und Bodenbelüftung, desto eher bauen sich Absolutdruckgradienten auf mit intern getriebener Advektion, die Knudsendiffusion wird relevant und es kommt zu Nettoflüssen weiterer Gaskomponenten wie N₂ oder CH₄. Gleichzeitig geht eine schlechte Bodenbelüftung oft auch einher mit erhöhter Wassersättigung. Trotz der durchweg sehr viel geringeren diffusiven Leitfähigkeiten in der gelösten Phase (Abb 2) kann der Transport dort in quasi-gesättigten Bodenbereichen dominant werden. Unterschiede im Transportverhalten in der gelösten und der gasförmigen Phase können zu weiteren Fraktionierungseffekten führen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Effekte des bimodalen Gastransportes in einem konzeptionellen Bodenmodell mit dem Ziel modelliert werden, ob typische Muster der Konzentrationsverhältnisse ermittelt werden können und einen diagnostischen Wert besitzen. Dazu soll das Dusty-Gas Modell (Mason & Malinauskas 1983), das alle im Gasraum relevanten Prozesse konsistent berücksichtigt mit dem diffusiven Transport in der Lösungsphase kombiniert werden.

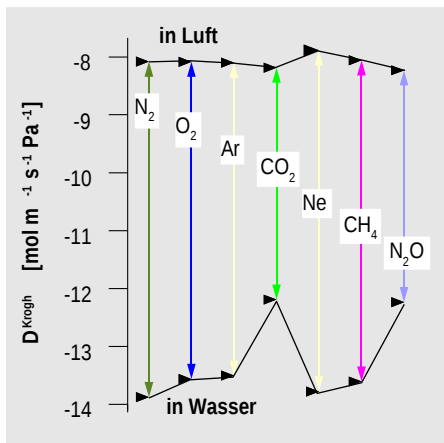


Abb. 2: Molare diffusive Leitfähigkeiten (Krogh'sche Diffusionskoeffizienten) für wichtige Bodengase in Wasser und Luft bei 293 K.

Modell und Lösungsverfahren

Grundlage der Modellierung ist ein konzeptionelles Bodenmodell (**Abb. 3**) bestehend aus einer horizontal infiniten Makropore, die nach oben durch eine poröse Matrix mit der Aussenluft verbunden ist und auf der Unterseite Quellen und Senken für gasförmige Kompo-

nenten aufweist. Die poröse Matrix ist von Kapillaren einheitlichen Durchmessers durchzogen, die entweder mit Wasser oder mit Luft gefüllt sind (lineares Porenmodell nach Flüherler 1973).

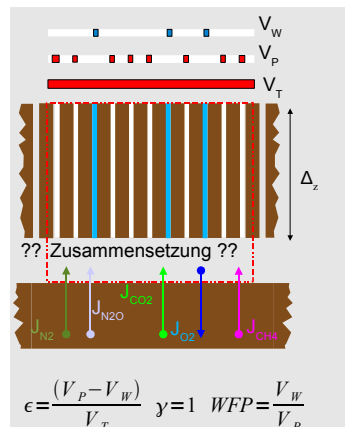


Abb. 3: Konzeptionelles Bodenmodell mit horizontal infiniten Makropore, poröser Matrix zur Aussenatmosphäre und Quellen und Senken für Gaskomponenten auf der Unterseite.

Der Transport in der Bodengasphase wurde durch numerische Lösung der von Thorstenson & Pollock (1989) für den Bodengastransport angepassten Dusty-Gas-Formel ermittelt:

$$\left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{P_i J_j^G - P_j J_i^G}{\epsilon \gamma D_{ij} \cdot \sum_{k=1}^n P_k} - \frac{J_i^G}{D_i^{Knu}} \right) \cdot RT = \frac{dP_i}{dz} + P_i \cdot \sum_{j=1}^n \frac{dP_j}{dz} \cdot \frac{k_i}{D_i^K \eta}$$

mit:

P_i : Partialdruck [Pa]
 z : Bodentiefe [m]

J^G, J^W, J^T : molarer Fluss in Gas, in Wasser, Total [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

D_{ij} : binärer Gasdiffusionskoeff. [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

D_i^{Knu} : Knudsen Diffusionskoeff. [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

D_i^{Krogh} : Krogh'scher Diffkoeff. in Wasser [$\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]

R : Gaskonstante [$\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]

T : Temperatur [K]

k_i : Intrinsische Permeabilität [m^2]

η : dynamische Viskosität [Pa s]

γ : Diffusionseffizienz (Kontinuität) []

ϵ : luftgefüllter – Bodenanteil []

Als Modellparameter wurden die Porendurchmesser, die Gesamtporosität, der luftgefüllte Porenanteil, die Temperatur sowie die Flussraten der beteiligten Gaskomponenten vorgegeben. Die konvektive Leitfähigkeit wurde mit der Hagen-Poiseuille Gleichung berechnet. Der Knudsendiffusionswert wurde aus der konvektiven Leitfähigkeit über die Klinkenbergkorrektur abgeleitet (Thorstenson & Pollock 1989). Die Gleichungen für die einzelnen Gaskomponenten wurden nach den Partialdruckgradienten der jeweiligen Komponent aufgelöst und ergeben dann eine Matrix mit n (Anzahl der Komponenten) gekoppelten Dif-

ferentialgleichungen. Diese wurden mit der Funktion Isoda in R-statistics (Programmpaket LSODA, Hindmarsh 1983) gelöst.

Für den Wassertransport wurde Spurengasdiffusion in gelöster Form durch die gesättigten Kapillaren proportional zum Krogh'schen Gasdiffusionskoeffizienten angenommen.

Als Anfangsbedingung wird der gesamte Gasfluss den Luftporen zugeschlagen und mit dem Dusty-Gas Modell die resultierenden Partialdrücke in der Makropore berechnet. Ausgehend von diesen Partialdrücken wird die Diffusion durch wassergesättigten Kapillaren berechnet und der Transport durch die Luftporen um diese Rate reduziert. Der Vorgang wird iterativ wiederholt bis das Abbruchkriterium (Argon - Netto Fluss $< 10^{-18}$ mol $m^{-2} s^{-1}$) erreicht wird, weil wir ja annehmen, dass für die Edelgase keine Quellen -und Senken vorhanden sind.

Ergebnisse

Für den einfachen Fall des äquimolaren Austausches von CO_2 und O_2 (respiratorischer Quotient = 1) und ohne Nettoumsatz weiterer Gase (Abb. 4) zeigt sich bei geringer Wassersättigung der der Kapillaren eine Abnahme der nicht beteiligten Komponenten N_2 , Ar und Ne gegenüber der Aussenatmosphäre. Bei hohen Wassersättigungen zeigt das Modell eine starke Anreicherung der Inertkomponenten. Ursache sind die Mobilitätsverhältnisse: In der Luft diffundiert das O_2 ca. 1.2fach schneller als CO_2 womit sich letzteres relativ anreichert und andere Komponenten verdrängt. Im Wasser ist CO_2 fast 20fach mobiler, wird über den Wasserpfad entsorgt womit sich andere Komponenten relativ anreichern.

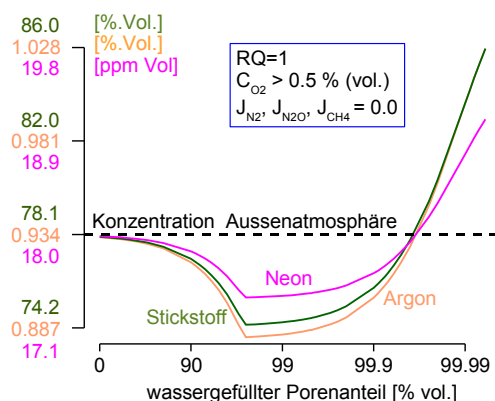


Abb. 4: Veränderlichkeit von Inertkomponenten (N_2 unterliegt keinem Umsatz) bei äquimolarer Respiration und zunehmender Wassersättigung.

Beispiel Abb. 5 zeigt die Konzentrationsrelationen von CO_2 und Lachgas unter sehr unterschiedlichen Produktions- und Transportverhältnissen. Durch die Ähnlichkeit im Transportverhalten beider Gaskomponenten bleiben die Relationen weitgehend konstant.

J_{N_2O}/J_{CO_2}	wassergefüllter Porenanteil [% vol.]			
	90	99	99,9	99,99
1E-4	1,16E-04	1,12E-04	1,12E-04	1,14E-04
1E-3	1,11E-03	1,11E-03	1,11E-03	1,11E-03
1E-2	1,10E-02	1,10E-02	1,11E-02	1,11E-02

Abb. 5: Konzentrationsrelationen (gelb) von N_2O und CO_2 bei verschiedenen Produktionsrelationen (grün) und wassergefüllten Porenanteilen (blau).

In einem dritten Beispiel (Abb. 6) wurde die Hypothese geprüft, ob die Relation zwischen N_2 und Ar (Stolzy et al. 1981) proportional der Denitrifikationsrate ist, die hier als Verhältnis zur Respirationsrate modelliert wurde. Es zeigt sich, dass die N_2/Ar Relation kein einfacher quantitativer Indikator für die Denitrifikationsrate ist.

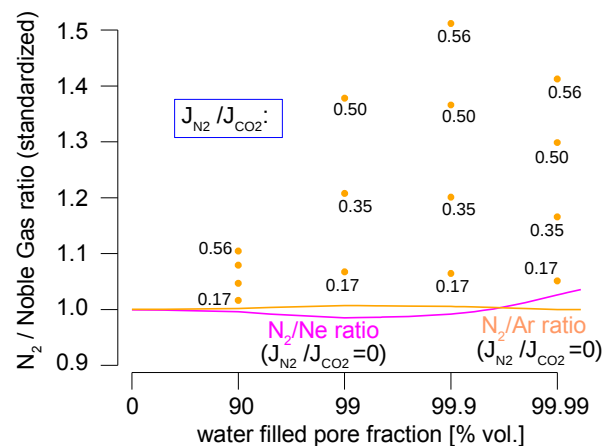


Abb. 6: N_2/Ar Konzentrationsrelation in Abhängigkeit von der Wassersättigung. Hilfsvariable ist das Verhältnis zwischen Stickstoff- und CO_2 -Produktion (Denitrifikation). Zusätzlich eingezeichnet sind die Konzentrationsverhältnisse von N_2/Ne (pink) und N_2/Ar (orange) bei reiner Respiration.

Diskussion und Ausblick

Die hier vorgestellten ersten Ansätze zur Modellierung der Bodenatmosphäre im Grenzbebereich des Transportes im Gasraum und in der Lösungsphase zeigen, welche Variabilität die Bodenatmosphäre bereits bei unspektakulären Umsatzprozessen wie der äquimolaren Respiration aufweist. Die Konstanz der N_2O/CO_2 Relation im Hinblick auf die Produktionsrelationen zeigt die Möglichkeiten, die eine konzeptionelle Modellierung eröffnen kann.

Dies gilt offenbar weniger für die N_2/Ar Relation als Denitrifikationsindikator. Wichtige Rückschlüsse erlaubt die konzeptionelle Modellierung auch im Hinblick auf die Entstehung von „Excess Air“ (Sun et al. 2008), also von Edelgasanreicherungen im Grundwassersaum, die offenbar in manchen Fällen allein durch bimodale Multikomponentendiffusion erklärbar sein dürften.

Angesichts des extremen Parameterbedarfs und der großen Mikroheterogenität von Bodenkompartmenten im Zustand nahe der Wassersättigung erscheint die konkrete Modellierung von existierenden Bodensituationen problematisch. Die Vielfalt der Bodenatmosphäre und mögliche Musterbildung sollten hier mit Monte-Carlo Ansätzen abgebildet werden.

Literatur

Flühler, J. (1973): Sauerstoffdiffusion im Boden, Schweizerische Anstalt für das Forstliche Versuchswesen, Dissertation, 1973

Hindmarsh, Alan C. (1983) ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers; in p.55–64 of Stepleman, R.W. et al.[ed.] (1983) Scientific Computing, North-Holland, Amsterdam.

Magnusson T. (1994): Studies of the soil atmosphere and related physical characteristics in peat-forest soils. *Forest Ecology and Management* 67, 203-224

Mason, E.A., Malinauskas, A.P. (1983): Gas transport in porous media. The dusty-gas model, *Chem. Eng. Monographs* 17, 194

Massmann, J. , Farrier, D. (1992): Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone. *Water Resources Research*, 28, S. 777-791

Prade, K., Hagelgans, V. (1993): Enrichment of N_2 and Ar in the atmosphere of CO_2 -consuming soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 156, S. 421-426

Scanlon, B., Nicot, J. & Massmann, J. (2002): Soil gas movement in unsaturated systems. In: *Soil physics companion*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., Kap. 8 -, S. 297-342

Schack-Kirchner, H. & Hildebrand, E. (1998): Prozessmonitoring mit Gaskonzentrationsmessungen in Waldböden, *Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre (Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen, 37)*, S. 10-149

Sun, T. Hall, C.M. Castro, M.C., Lohmann, K.C. Goble, P. (2008): Excess air in the noble gas groundwater paleothermometer: A new model based on diffusion in the gas phase. *Geophysical Research Letters* 35, L19401

Stolzy, L., Focht, D. & Fluehler, H. (1981): Indicators of soil aeration status. *Flora*, 171, S. 236-265

Thorstenson, D.C., Pollock, D. W. (1989): Gas transport in unsaturated zones: multicomponent systems and the adequacy of Fick's law. *Water Res. Res* 25: 477-507.