

Караванова Е.И.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ И ИХ ПРИРОДА

**Москва
2003**

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ И ИХ ПРИРОДА

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СВЕТ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА И ВЕЩЕСТВА.....	5
1.1. СВЕТ, ЕГО ПРИРОДА	5
1.2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ И ВЕЩЕСТВА. .	10
1.3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СПЕКТРЫ.	16
ГЛАВА 2. СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ И ЦВЕТ. 21	
2.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ	21
2.2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА ОКРАСКУ ВЕЩЕСТВ. 24	
2.3. ЦВЕТНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	26
2.3.1. Поглощение света и дополнительные цвета	28
2.3.2. Факторы, оказывающие влияние на окраску органических соединений	29
2.4. ОКРАСКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	33
2.4.1. D-D ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ.....	34
2.4.2. ПЕРЕХОДЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА.	38
ГЛАВА 3. ЦВЕТ, ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ, СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ.....	41
3.1. ПОКАЗАТЕЛИ ЦВЕТА	41
3.2. ВИЗУАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ЦВЕТА ПОЧВ	44
3.3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ЦВЕТА ЧЕРЕЗ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ.....	48
ГЛАВА 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С ПОЧВОЙ.....	56
4.1. ПРОПУСКАНИЕ	56
4.2. ПОГЛОЩЕНИЕ.....	59
4.2.1. Поглощение гумусовыми веществами излучения видимого диапазона.....	62
4.2.2. Поглощение гумусовыми веществами излучения ИК-диапазона.....	65
4.3. РАССЕЯНИЕ СВЕТА.....	68
4.4. ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА ПОЧВАМИ.....	69
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ НА ИХ СПЕКТРАЛЬНУЮ ОТРАЖАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ.....	74

5.1. Влияние СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ НА ВЕЛИЧИНЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ.....	74
5.2 Влияние НЕОДНОРОДНОСТИ ОКРАСКИ	79
5.3. Влияние ВЛАЖНОСТИ.....	81
5.4. Влияние КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВ НА ОТРАЖАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ	84
5.4.1. Влияние гумуса.....	84
5.4.2. Влияние оксидов железа.....	92
5.4.3. Влияние гипса, карбонатов, легкорастворимых солей.....	94
ГЛАВА 6. СПЕКТРАЛЬНАЯ ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ РАЗНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ	106
6.1. Типы СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ.....	106
6.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНОГО ВАРИИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИН КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА ПОВЕРХНОСТНЫМИ ГОРИЗОНТАМИ ПОЧВ.....	108
6.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОФИЛИ ПОЧВ РАЗНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ	113
• ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ В ДИСТАНЦИОННЫХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	119
7.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ЗЕМЛИ.	119
7.2. СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ДИСТАНЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ	121
7.2.1. Фотосъемка	122
7.2.2. Многозональное сканирование.....	123
ГЛАВА 8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОЙ ОЦЕНКИ РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ И ФОРМ ДЕГРАДАЦИИ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА	132
8.1. Оценка содержания ГУМУСА	132
8.2. Оценка степени эродированности почв по показателям ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА	135
8.3. Оценка степени нефтезагрязнения почв по показателям ОТРАЖЕНИЯ	140
8.4. Оценка степени засоления почв по показателям ОТРАЖЕНИЯ	142
ЛИТЕРАТУРА	146

Введение

Оптические свойства почв определяются закономерностями их взаимодействия с электромагнитными (ЭМ) излучениями оптического диапазона, который включает ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. Оптические свойства обуславливают характер и уровни спектральной отражательной способности почв, их окраску, тепловой режим, влияют на интенсивность протекания различных химических реакций в почвенной среде. Атомные и молекулярные спектры позволяют получить информацию, как о качественном составе почв, так и о химической структуре и количествах различных компонентов. Через спектральные показатели можно количественно охарактеризовать цветность почв. Таким образом, с одной стороны, спектральные показатели несут многообразную информацию о свойствах почв, с другой стороны - это характеристики, которые могут быть измерены с помощью экспрессных методов инструментального анализа, а в ряде случаев, и дистанционно. Последнее относится к измерению отражательных свойств поверхности почв и имеет перспективное прикладное значение для решения многих задач в области мониторинга и картографирования почвенного покрова.

Поскольку спектральные характеристики являются результатом трансформации потока электромагнитных излучений компонентами вещественного состава почв, для правильной интерпретации оптических спектров необходимо понимание закономерностей данного взаимодействия, четкие представления о свойствах электромагнитных волн и электронном строении атомов и молекул веществ, составляющих почву. Поэтому начало книги посвящено краткому обзору современных представлений о природе света и его взаимодействии с веществом [52,55,57,58]. Более подробно эти вопросы рассматриваются в прекрасной монографии Г.Н. Фадеева [52], материал которой во многом использовался признательным автором настоящего пособия в двух первых главах.

Глава 1. Свет. Взаимодействие света и вещества.

1.1. Свет, его природа

Свет и цвет это не только близкие по звучанию термины, но и связанные между собой явления. В темноте все представляется черным, тогда как стоит включить свет, и окружающий мир предстает во всем богатстве красок и оттенков. Без света цвета не существует. Поэтому, чтобы разобраться в природе цвета, нужно учесть свойства световых лучей. В то же время, традиционно, изучение света являлось привилегией физиков, тогда как сущностью цвета интересовались, в основном, химики. При этом долгое время считалось, что свет - самое темное пятно в физике, а цвет - одно из наиболее слабо изученных явлений в химии. Английский исследователь У. Рэлей писал, что "красный цвет крови и зеленый цвет травы - это тайны, в которые никто не может проникнуть". Однако прошло менее 100 лет, и эти "тайны" были раскрыты, когда было обнаружено сходство и различие пятичленных азотсодержащих порфириновых циклов, лежащих в основе строения гемоглобина крови и хлорофилла листьев и содержащих, соответственно, Fe и Mg.

Вопросы о природе и свойствах света возникали еще у древнегреческих философов. Первоначально учение о свете возникло, как попытка ответить на вопрос, почему человек может видеть окружающие его предметы. Одни древние ученые и философы, например, Аристотель (384–322 гг. до н.э.) и Демокрит (460–370 гг. до н.э.) высказывались о природе света, считая, что свет исходит из самих тел, которые мы наблюдаем. Той же точки зрения в 6 веке до н.э. придерживался Пифагор, полагавший, что тела становятся видимыми, благодаря испускаемым ими частицам. Другие полагали, что, напротив, глаза играют роль прожекторов, испуская лучи, которыми мы ощупываем предметы. Французский философ и математик Рене Декарт (1596–1650) уже в 16 в. образно писал об этом так: "Подобно тому, как в темноте мы ощупываем предметы тростью, так днем мы ощупываем их лучами, исходящими из глаз". В качестве основного свойства света древние греки отмечали прямолинейность его распространения. Это свойство было известно народам Месопотамии за 5 тыс. лет до н.э. и использовалось в Древнем Египте при строительных работах. Надо отметить, что в средние века исследование природы света было занятием небезопасным, поскольку инквизиция внимательно следила за учеными. В 1611 г. в Венеции итальянский монах ордена иезуитов Марко Антонио де Доминис за свой труд "О радуге зрения и света" поплатился жизнью. Он был

отравлен своими же братьями по ордену и посмертно сожжен вместе со своей книгой. Однако, как известно, прогресс науки остановить невозможно. Всего через 55 лет, к концу 17 столетия были предложены одна за другой две полноценные научные теории, по разному трактовавшие сущность и способы распространения света. Авторство первой из них принадлежит английскому физику Исааку Ньютону (1643–1727), предложившему рассматривать свет, как поток материальных частиц (корпускул), излучающихся светящимся телом. Корпускулы попадают в глаза и вызывают ощущение света. Теория получила широкое распространение и господствовала примерно до 1678 года, когда голландский ученый Христиан Гюйгенс (1629–1695) разработал волновую теорию света. Волновая теория исходила из того, что свет – это поперечная волна, распространяющаяся в некой упругой среде – эфире. Каждая частица эфира колеблется в направлении, перпендикулярном плоскости распространения светового луча, и, являясь центром упругой деформации, приводит в движение другие близко расположенные частицы эфира, что в свою очередь приводит к распространению в пространстве световых лучей. Подобная картина наблюдается при падении камня в воду, или раскачивании шнура, привязанного одним концом к стене. Однако природа "эфира" оставалась неясной, а распространение в пространстве волны без среды (свет распространялся и в вакууме), объяснить тогда не могли. Таким образом, обе теории существовали долгое время параллельно, хотя взгляды сторонников корпускулярной теории явно доминировали. Такое положение вещей длилось примерно до конца 19 столетия, когда в 1862 году шотландский физик Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879) доказал, что световые волны имеют электромагнитную природу, то есть представляют собой периодические изменения электрического и магнитного полей в пространстве. Максвелл изучал движение электромагнитных волн в вакууме и нашел, что скорость их равна $3 \cdot 10^8$ м/с, то есть, равна скорости света. Скорость света в 1676 году была измерена датским астрономом Ремером, и позже, в 1849 г., эта величина была подтверждена другими учеными, в частности, французом Ипполитом Луи Физо. Электромагнитная теория света указала на единство световых и электромагнитных явлений, что сыграло большую роль в дальнейшем развитии физики в конце 19 – начале 20 века.

Были получены характеристики световых волн. Световые электромагнитные волны, как и любые другие колебания, характеризуются длиной волны, частотой и скоростью. Скорость света (с) постоянна и равна $3 \cdot 10^8$ м/с. Длина волны λ – это расстояние, на

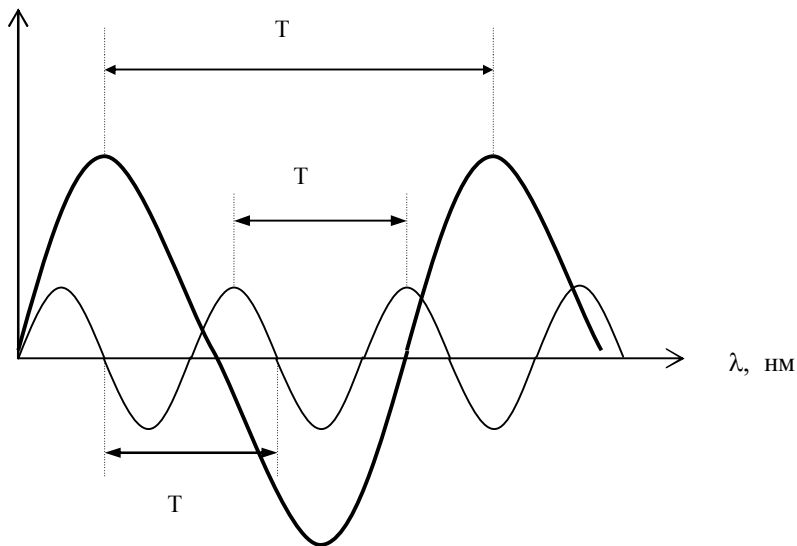


Рис. 1. Волновые колебания (по [10])

которое распространяются колебания за один период (T) (рис.1), то есть расстояние между двумя ближайшими точками гармонической волны, колеблющимися в одинаковой фазе. Частота ν соответствует числу волн, укладываемых на единицу длины волны. Длина волны и частота различны для разных типов электромагнитных колебаний. Длина волны измеряется в нанометрах: $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 1 \text{ мкм} = 10 \text{ \AA}$. Частота часто выражается в обратных секундах (сек^{-1}), и тогда ее можно определить, как число волн проходящих за 1 сек через единицу расстояния. Кроме того, частоту иногда выражают в обратных см (см^{-1}). В этом случае ее называют *волновым числом*, которое соответствует числу волн, укладываемых на 1см. Длина волны связана с частотой через скорость следующим выражением:

$$\nu\lambda = c \quad (1)$$

Световые волны составляют очень небольшую часть среди электромагнитных волн, которые вместе составляют *шкалу или спектр электромагнитных колебаний*. В спектре электромагнитных волн слева направо в направлении увеличения длин волн располагаются:

космические лучи – длина волны менее 10^{-5} нм

гамма-лучи – 10^{-5} – 0.01 нм
рентгеновские лучи (X-rays) – 0.01 – 10 нм
ультрафиолетовые (УФ) лучи – 10–380 нм
видимые (световые) лучи – 380–770 нм
инфракрасные (ИК) лучи – 770 нм – 0.01 см
ультракороткие волны (УКВ) – 0.01 см – 10 м
радиоволны – 10 м – 10 км

К концу 19 века в науке существовало представление о том, что согласно классической волновой теории, энергия волн меняется пропорционально интенсивности излучения и не зависит от его частоты, ν . Эта точка зрения, однако, была опровергнута. В декабре 1900 г., Максом Планком (1859–1947), выступавшим с докладом в Берлинском Университете, было предложено классическое уравнение:

$$E=h\nu \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, равная $6.62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек. Уравнение Планка доказывало тот факт, что излучение и поглощение энергии происходит не непрерывно, как предполагала волновая теория, а отдельными порциями, которые автор назвал *квантами*. Величина энергии кванта зависит от частоты. Высказанные Планком взгляды показались сначала настолько странными, что он и сам не рассматривал их как основы новой физики, а только лишь как временное допущение. Но уже через 5 лет в 1905 г. тогдашний 26-летний служащий бюро патентов в Берне Альберт Эйнштейн (1879–1955), занимавшийся исследованиями фотоэффекта, пришел к заключению, что свет по своим свойствам похож на поток частиц, которые он назвал *фотонами* (элементарная частица, ее масса покоя равна 0). Нетрудно догадаться, что кванты Планка и фотоны Эйнштейна – это два различных названия одного и того же – мельчайших порций энергии излучения. Энергия фотонов определяется формулой:

$$E=mc^2 \quad (3)$$

Таким образом, было сделано потрясающее открытие – масса и энергия – проявление одной и той же сущности, то есть два свойства единой материи. Коэффициентом пропорциональности между ними служит квадрат скорости света в вакууме. Каждому изменению энергии света соответствует величина $m=E/c^2$, при этом энергия фотонов определяется не интенсивностью падающего света (как то следовало бы из классической волновой теории), а его частотой в соответствии с формулой Планка. Этот теоретический вывод подтверждался экспериментально. Опыты в области фотоэффекта показали, что до определенного предела энергии излучения не происходит выбивания электронов светом с поверхности цезиевой

пластины. Увеличение интенсивности падающего светового пучка не изменяет ситуации, так как увеличивается лишь число квантов света, а энергия их не изменяется, и лишь изменение частоты падающего излучения позволяет увеличить энергию излучения, а значит, достичь фотоэффекта. Таким образом, можно было считать доказанным, что любое электромагнитное излучение, в том числе и видимого диапазона (свет), с одной стороны, как процесс, обладает свойствами волны (распространяется как волна), а с другой – поглощение его атомами вещества происходит как взаимодействие частиц.

Естественно, что волны, лежащие в разных областях спектра ЭМ колебаний, различаются по величине энергии, которая может быть рассчитана, исходя из формулы:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (4)$$

Энергию обычно выражают в килокалориях на моль вещества, поэтому полученное из формулы (4) значение нужно умножить на число Авогадро – число молекул в моле ($6,02 \cdot 10^{23}$), и разделить на число эрг, соответствующих одному килокалорию ($1 \text{ ккал} = 4,2 \cdot 10^{10}$ эрг):

$$h\nu \text{ (ккал/моль)} = \frac{N_{\text{ав}} \cdot h\nu}{4,2 \cdot 10^{10}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^9}{4,2 \cdot 10^{10} \cdot \lambda \text{ (нм)}} \quad (5)$$

Тогда для видимой части спектра энергия квантов (фотонов) составит величины порядка 71–41 ккал/моль. Поскольку, однако, в физике при изучении процессов возбуждения в системах молекулярного размера принято измерять энергию в электрон-вольтах (1 эВ равен кинетической энергии электрона, сообщаемой ему при прохождении потенциала 1 В), то энергию квантов тоже целесообразно выразить в эВ. Так как 1 эВ = 23 ккал/моль, следовательно, для квантов видимой части спектра энергия фотонов составит величины порядка 3,1–1,8. Для квантов УФ излучения энергия составляет 3,1–125 эВ, для ИК – $1,25 \cdot 10^{-3}$ –1,8 эВ.

Из квантовой природы электромагнитного излучения следуют и другие важные выводы. Если свет излучается порциями, то и поглощение его атомами вещества происходит порциями, значит, и энергия самих атомов изменяется порциями, скачкообразно, и энергетическое состояние атомов вещества имеет ряд дискретных, прерывных или, как говорят, квантованных значений. Эти представления легли в основу квантово-механической модели строения атома.

1.2. Строение атома. Взаимодействие излучения и вещества.

К концу первого десятилетия двадцатого века первая схема строения атома была предложена Резерфордом (планетарная или ядерная модель, 1911 г.). Согласно этой модели в центре атома расположено тяжелое положительно заряженное ядро, вокруг которого вращаются электроны. Ядерная модель атома хорошо объясняла природу и возникновение линейчатых спектров, но при этом противоречила законам классической электродинамики. Поскольку вращающийся электрон испытывает ускорение, он излучает электромагнитные волны, а значит, теряет энергию и должен, в конце концов, упасть на ядро. Поскольку в действительности атомы являются вполне устойчивыми образованиями, следовательно, для внутриатомных процессов справедливы иные законы движения, которые были установлены после длительных исследований свойств атомов и их спектров. В 1913 г. появилась теория Бора. Теория Бора базировалась на представлениях о квантовой природе излучения и изложена в нескольких основополагающих тезисах, которые носят название постулатов Бора:

1) в атоме существуют некоторые стационарные орбиты со строго определенными (разрешенными) для данного атома уровнями энергии, по которым электроны движутся вокруг ядра.

2) при движении электронов по стационарным орбитам атом находится в устойчивом состоянии – не излучает и не поглощает энергии.

3) поглощение или излучение энергии происходит только при переходе электронов на более высокий или, соответственно, более низкий энергетический уровень. Энергия поглощенного или излученного кванта энергии при этом точно соответствует разнице энергий этих двух орбит.

Если представить себе электронное строение атома с точки зрения теории Бора схематически (рис.2), то разрешенные для атома уровни энергии можно изобразить некими полочками: чем выше полочка, тем выше уровень ее энергии. При поглощении кванта энергии, величина которого точно соответствует разнице некоторых двух разрешенных уровней, электрон переходит с более низкого уровня E_0 или E_{i-n} (где $n < i$ и n – целое число) на более высокий – E_i (*стрелка вверх*). Но поскольку такое состояние нестабильно, он вскоре (через период порядка 10^{-8} секунды) возвращается обратно (*стрелка вниз*), излучая (испуская) порцию энергии той же длины волны (или частоты), которая была поглощена. Такие переходы электрона с одной орбиты

Уровни
энергии, E

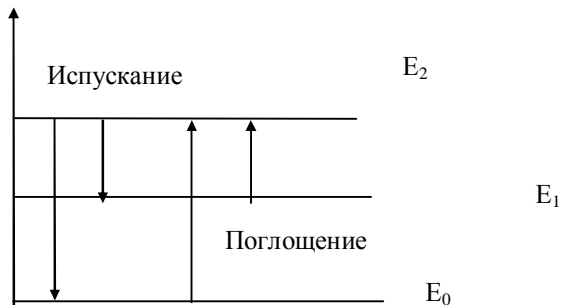


Рис. 2. Уровни энергии атома (по [55])

на другую называют *квантовыми переходами*. Уравнение, описывающее изменение энергии атома при его возбуждении квантом энергии с частотой ν , называется *условием частот Бора* и записывается в виде:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

Бором были теоретически рассчитаны уровни энергии, возможные для орбит атома водорода, откуда вычислены величины ΔE , а затем длины волн, соответствующие всем возможным квантовым переходам. Расчетные величины хорошо совпали с экспериментально полученными спектральными линиями атомного спектра водорода. Однако при трактовке атомных спектров многоэлектронных атомов возникли проблемы. Предложенная модель строения атома Нильса Бора, в принципе, была верной, но базировались на допущении о движении электронов, как материальных частиц, по круговым или эллиптическим орбитам. А такие орбиты не могли объяснить существующего разнообразия атомных спектров многоэлектронных атомов. Недостаток модели был связан с тем, что движение электрона описывалось с точки зрения физических законов макромира, без учета волнового характера этого движения.

Недостающий постулат был восполнен вскоре. Это сделал в 1924 году 32-летний французский физик Луи де Бройль (1892–1987), связавший формулы (1)–(3): $E=h\nu$, $E=mc^2$ и $v=c/\lambda$. Первые две определяют энергию квантов и фотонов, третья взята из оптики и описывает свойства света как волны. Луи де Бройль, зная энергию, сконцентрированную в каждом элементе материи, рассчитал, какая длина волны ей соответствует. Приравняв правые части формул (2) и (3):

$$hc/\lambda=mc^2 \quad (7)$$

и, подставляя вместо частоты отношение c/λ , он получил выражение для длины волны:

$$\lambda=h/mc \quad (8)$$

Для электрона, массой $9,1 \cdot 10^{-28}$ г, движущегося под напряжением 26 В со скоростью $3 \cdot 10^8$ см/сек, длина волны составляет 0,24 нм. Умозрительное предположение де Бройля о волновых свойствах электрона вскоре подтвердились экспериментально. Рассчитанная по его формуле величина длины волны электрона в 1927–1928-х гг. XX века была экспериментально получена американскими и английскими исследователями И. Девиссоном, Дж. Джермером, У.Томпсоном и А. Ридом, показавшими, что пучок электронов отражается от кристалла как волновое излучение (рентгеновское). Таким образом, стало ясно, что не только световые волны способны вести себя как потоки мельчайших частиц, но и, напротив, что электроны, как микрочастицы, обладают волновыми свойствами.

Таким образом, были объединены представления оптики и механики и положено начало новой науки - волновой механики. С одной стороны, электрону, как материальной частице, обладающей скоростью, в каждый момент его движения соответствует определенный импульс $p=mv$. С другой стороны, движение электрона в атоме имеет волновую природу. При этом положение электрона на протяжении этой волны неопределенно, так как волновой процесс – процесс вероятностный, и волна не фиксирует нахождение электрона в какой-либо точке пространства, а только характеризует его появление с некоторой долей вероятности, зависящей от параметров волны. Двойственная природа электрона не позволяет одновременно точно определить его координату и его импульс (или энергию), что формулирует *принцип неопределенности* В. Гейзенберга для частиц атомного размера. Поэтому состояние электронов в атоме выражают через более актуальные в прикладном отношении энергетические характеристики и описывают волновыми функциями.

Волновое уравнение или закон, позволяющий рассчитать энергетическое состояние электронов в атоме, в 1926 г. предложил австрийский физик-теоретик Эрвин Шредингер (1887-1961). Уравнение Шредингера устанавливает соотношение между энергией электрона и волновой функцией ψ , определяющей его различные энергетические состояния. Квадрат пси-функции ψ^2 представляет собой вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства вокруг ядра, то есть является мерой электронной плотности в данной точке атомного пространства. Это пространство, где с наибольшей вероятностью находится электрон, называется *орбиталью*.

Уравнение Шредингера является на сегодняшний день основным уравнением волновой (квантовой) механики и представляет собой простую по смыслу, но сложную для математического решения функцию, имеющую, как и любое дифференциальное уравнение, бесконечное множество решений. Физический смысл из них имеют, однако, лишь некоторые, для которых выполняются требования волновой функции: конечность, однозначность, непрерывность и обращение в нуль при бесконечном удалении от ядра. (Нужно сказать, что до настоящего времени уравнение Шредингера строго решено только для простейшего атома - атома водорода, что, впрочем, не снижает его ценности, поскольку из него вытекают без всяких поправок и допусков все основные законы квантовой механики). Возможные состояния электрона в атоме описываются определенным дискретным набором волновых функций (ψ -функций) решений уравнения Шредингера - с соответствующими дискретными значениями энергии электрона. Волновые функции содержат некоторые численные параметры, которые носят название *квантовых чисел*.

Чтобы лучше понять смысл уравнения Шредингера нужно вспомнить особенность пространственного распространения электромагнитных волн, то есть то обстоятельство, что электромагнитная волна является трехмерной, поскольку распространяется в трехмерном пространстве, и к тому же неодинаково по всем трем направлениям осей координат. Суть нового описания состояния электрона в атоме состоит в том, что в соответствии с вероятностью нахождения электрона в 3-х мерном пространстве вводятся аналоги трех осей координат и трех связанных с ними величин квантовых чисел. В действительности квантовых чисел 4, но четвертое характеризует корпускулярные свойства электрона, а остальные три - волновые. Эти числа необходимы для

решения волнового уравнения, указывающего энергию электрона, как бы "размазанного" вокруг ядра из-за неопределенности в координате. Изменение распределения плотности электронного облака с расстоянием от ядра атома, изображается в 3-х мерной системе координат в виде неких объемных фигур, включающих в себя определенную часть атома. Область атомного пространства, где с вероятностью 90% находится электрон с данной энергией, называется *атомной орбиталью*. Отсюда ясно видно, какая огромная разница между орбитой Бора - линией или траекторией движения электрона - и орбиталью - трехмерной областью пространства, которая получилась при полном отказе от рассмотрения координат электрона. Каждая орбиталь характеризуется своим уровнем энергии, и, возбуждая электрон квантом излучения, его можно перевести на другие, более высокие по уровням энергии, орбитали. Их форма, размеры и некоторые другие особенности зависят от энергии электрона и находят выражение в квантовых числах.

Набор возможных орбиталей для каждого элемента обусловлен количеством электронов и связан с его положением в таблице Менделеева. Номер периода определяет количество основных уровней, на которых могут находиться электроны в атоме. Этих уровней всего 7. Каждый уровень, кроме первого, распадается на подуровни. Это происходит в связи с тем, что электроны в пределах одного уровня взаимно отталкиваются и стремятся занять максимально возможно отдаленное друг от друга положение. Количество подуровней на данном уровне равно номеру уровня. Например, на первом уровне (первый период) один подуровень - 1s орбиталь. Электроны в атомах элементов второго периода, размещаются уже на двух уровнях, при этом второй уровень распадается на два подуровня (s и p), то есть электроны могут располагаться на 1s орбитали, 2s орбитали и 2p орбитали. Элементы 3-го периода имеют 3 уровня, при этом третий уровень разделяется на три подуровня (s, p и d), а общая схема электронных оболочек выглядит как: 1s2s2p3s3p3d.

Каждый из подуровней разделяется в свою очередь на энергетические ячейки (которые обычно схематически обозначают клеточками на подуровне). Таких ячеек (их иногда называют ячейками орбиталей, а иногда и просто орбиталями с добавлением индекса) на p-подуровне три, а на d-подуровне пять. Следовательно, учитывая число ячеек, общее количество возможных энергетических позиций (орбиталей) для элементов первого периода составляет 1, для 2-го периода - 5, для элементов 3-го периода - 14 и т. д. [26,52]

Резюмируя изложенное выше, можно сформулировать следующие краткие положения, касательно природы электромагнитного излучения (в частности, светового диапазона) и его взаимодействия с электронной структурой атомов вещества.

1. Свет – это электромагнитное излучение, обладающее как волновыми свойствами (с соответствующими волновому движению характеристиками: длиной волны, частотой, интенсивностью, энергией), так и свойствами частиц.

2. Свет распространяется в виде отдельных дискретных порций энергии - фотонов (общее название для любых видов излучений - кванты). Энергия кванта определяется его частотой или длиной волны.

3. Движение электрона в атоме имеет волновую природу, а область его нахождения в пределах атомного пространства определяется энергией и выражается через квантовые числа.

4. Взаимодействие света с электронами атомов веществ также происходит прерывисто, порциями, при этом изменяется энергия электронов.

5. Квантовые переходы электронов внутри атомов могут реализовываться только в случае, если энергия квантов источника излучения строго соответствует разнице разрешенных уровней энергии для данного конкретного типа атомов вещества.

Взаимодействие ЭМ излучения с веществом зависит как от свойств самого излучения, так и от состояния электронов в атомах этого вещества.

Чем меньше длина волны излучения, тем оно более сильное, более жесткое, тем более сильное, часто разрушающее, воздействие оно производит на вещество. Известно, что УФ лучи не проникают уже сквозь стекло, тогда как для защиты от γ -лучей необходимы толстостенные свинцовые бункеры. Если рассматривать влияние излучения на структуру вещества, можно сказать, что в зависимости от величины энергии поглощенного кванта в молекулах веществ возбуждаются электронные связи различной прочности. Чем больше энергия, тем более прочные связи возбуждаются. Так, наиболее энергетически мощные кванты рентгеновского излучения, вызывают электронные переходы наиболее прочносвязанных электронов внутренних оболочек атомов (энергия их связи порядка 100 - 10 000 эВ). В то же время, энергия квантов ближней ИК зоны спектра достаточна лишь для изменений энергии колебаний атомов в молекуле, а энергия квантов дальней ИК зоны изменяет энергию вращательного движения атомов в молекулах (генерируя *колебательно-вращательные* спектры, см. ниже).

Кванты видимого и УФ диапазона стимулируют переходы электронов наружных оболочек атомов с одних энергетических уровней на другие; для этого требуется энергия от нескольких эВ до нескольких десятков эВ. Нужно отметить, что именно электроны наружных оболочек атомов участвуют в образовании химических связей в молекулах веществ. Исходя из сказанного, можно считать, что поскольку *цвет* возникает в результате взаимодействия веществ с излучениями именно видимой части спектра, значит, это явление есть следствие изменения под действием световых волн энергетического состояния *электронов, участвующих в образовании химических связей*. Кванты видимой части спектра возбуждают электроны этих связей, в результате чего возникают некие потоки вторичного излучения, которое, воздействуя на органы зрения человека, создает ощущение цвета. Но одни тела проявляют окраску, а другие бесцветны, хотя в любых соединениях есть химические связи. Причиной тому – различная *подвижность* электронов в пределах химической связи, и, следовательно, возможность или невозможность их возбуждения квантами светового диапазона с энергией 1,8-3,1 эВ.

1.3. Электромагнитные спектры.

Потоки вторичного излучения, являющиеся результатом взаимодействия потока электромагнитной энергии с веществом, могут быть зарегистрированы в виде спектров.

Спектром называют зависимость количества энергии, отраженной, поглощенной или излученной веществом от длины волны (рис. 3). Спектры, относящиеся к излучениям УФ, видимого и ИК диапазона носят название *оптических спектров*.

Природа, вид спектра и характер извлекаемой из него информации зависят от диапазона излучения и способа измерения результирующего ЭМ потока, а также от состояния вещества.

В зависимости от вида регистрируемой энергии (E) различают следующие основные типы спектров: 1) спектры испускания (эмиссионные), 2) спектры поглощения (абсорбционные), 3) спектры рассеяния, 4) спектры отражения [2,54, 55, 56].

Спектры испускания дают раскаленные твердые тела (Солнце, нити накаливания различных источников света, атомы вещества, возбужденные в пламени, электрической дуге или плазме и. т. д.). В почвоведении спектры испускания или эмиссионные спектры применяются, например, для количественного определения макро- и микроэлементов, в частности, методом пламенной фотометрии.



Рис. 3. Спектр поглощения гумата Na , выделенного из горно-луговой почвы (по [54])

Спектры поглощения и рассеяния получают при прохождении потока излучения через вещество с последующим его разложением по длинам волн. Со спектрами поглощения исследователи сталкиваются в абсорбционном спектрофотометрическом анализе: это спектры поглощения растворов гумусовых кислот, хлорофилла, различных окрашенных соединений многих макро- и микроэлементов (фосфора, мышьяка, железа, алюминия и др.). Также спектры поглощения применяются в методе атомно-абсорбционного анализа, суть которого состоит в способности селективного поглощения резонансного излучения конкретной длины волны атомами определяемого вещества. К спектрам поглощения, широко применяемым в почвоведении, относятся также ИК - спектры, получаемые методом инфракрасной спектроскопии, в частности, ИК - спектры гумусовых веществ.

Спектры отражения получают с помощью спектрофотометров с интегрирующей сферой, регистрируя поток энергии, отраженной от поверхности вещества [28].

По внешнему виду спектры разделяются на *линейчатые, полосатые и сплошные* [55]. Вид спектра зависит от состояния вещества. Если при заданной температуре вещество находится в состоянии термодинамического равновесия с собственным излучением, то есть поглощает столько тепла, что оно компенсирует убыль энергии за счет излучения, то это излучение (его называют еще тепловым или температурным) является равновесным. Такое тело испускает *сплошной* или непрерывный спектр, распределение энергии

в котором по длинам волн описано кривыми Планка (они были предложены при описании излучения гипотетического абсолютно черного тела). Примером сплошного спектра испускания является спектр солнечного света, электрической лампы накаливания и др. Для твердых и жидких тел возможны сплошные спектры поглощения (или отражения). С энергетической точки зрения эти спектры возникают при квантовых переходах в системах, имеющих непрерывный энергетический спектр - то есть практически непрерывную последовательность разрешенных энергетических уровней.

Помимо сплошных спектров существуют также линейчатые и полосатые спектры (рис.4). Их форма также определяется состоянием вещества. **Атомные спектры** - это спектры, получающиеся в результате испускания или поглощения ЭМ излучения свободными или слабосвязанными атомами (то есть в газах или парах). Они состоят из отдельных линий, то есть являются *линейчатыми*, и каждая линия соответствует квантовому переходу электронов между разными энергетическими уровнями в атоме. Число линий в спектре зависит от числа электронов и строго отвечает числу разрешенных

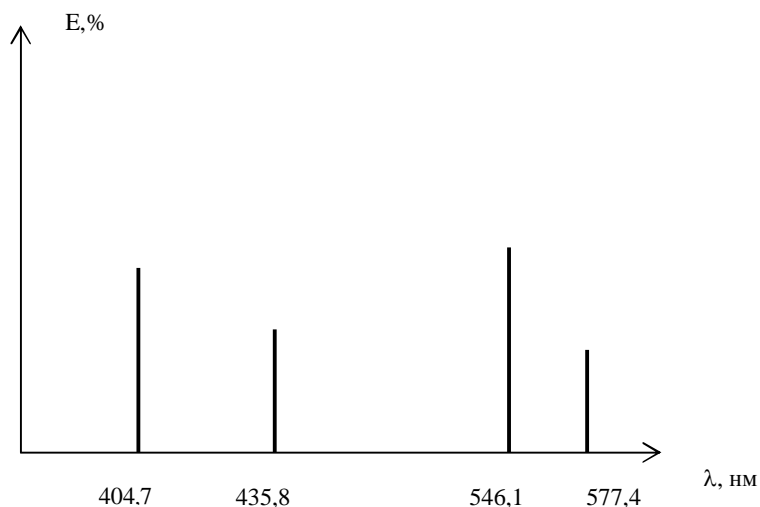


Рис. 4. Атомный (линейчатый) спектр паров ртути (по [2])

энергетических переходов. Поскольку, таким образом, набор линий определяется строением атомов вещества, каждый атомный спектр индивидуален для каждого конкретного вещества, что широко используется при анализе. Различают атомные спектры испускания и поглощения. *Атомные спектры испускания* образуются при возбуждении атомов квантами энергии путем освещения или электронного удара и другими способами (атомно-эмиссионный анализ). *Атомные спектры поглощения* образуются при селективном поглощении излучения, пропускаемого через пары или атомизированные газы, где большая часть атомов находится исходно в основном (невозбужденном) состоянии (атомно-абсорбционный анализ). Атомные спектры используют для качественных определений элементного состава вещества и количественных определений (по интенсивности спектральных линий судят о концентрации излучающих или поглощающих атомов).

Молекулярные спектры - это спектры, которые возникают в результате поглощения или испускания ЭМ излучения свободными или слабосвязанными друг с другом молекулами вещества (в таком состоянии молекулы находятся в газах, жидкостях). По внешнему виду это *полосатые* спектры (рис.5).

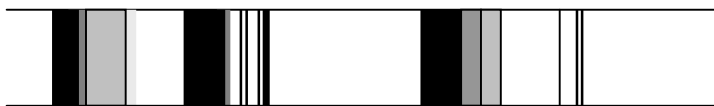


Рис. 5. Группы полос в молекулярном спектре (по [55])

Они возникают при электронных переходах между уровнями энергии молекул и состоят из одной или нескольких более или менее четких полос шириной $\Delta\lambda$. В пределах полос отдельные линии группируются по-разному: у одного края они располагаются так тесно, что практически не разделяются, другой край очерчен более резко. Таким образом, в молекулярных спектрах проявляются закономерности трех типов: отдельные линии могут объединяться в полосу, полосы могут образовывать группы полос и, наконец, таких групп полос в спектре может быть несколько. Полосы могут лежать в

диапазоне от рентгеновской зоны спектра до - радиоволновой. Таким образом, по мере изменения состояния вещества от атомарного до молекулярного, и по мере увеличения конденсированности сред, спектр становится все ближе к сплошному. Это происходит, так как из-за более сильного взаимодействия близко расположенных атомов, появляется много новых и более близко расположенных энергетических уровней, что увеличивает возможности новых электронных переходов. Появляется много полос поглощения, разной интенсивности и ширины, которые, перекрываясь, дают по существу сплошной спектр.

С энергетической точки зрения молекулярные спектры более сложны, чем атомные. Переход молекулы из одного состояния в другое не может быть описан только как переход электронов с одного уровня энергии на другой, так как энергетическое состояние молекулы связано, помимо собственно электронного состояния, еще и с большим набором *колебательных* и *вращательных* состояний. Кроме движения электронов относительно ядер, в молекуле под воздействием квантов энергии происходят колебательные движения ядер относительно их положения равновесия и вращательное движение молекулы (как системы связанных атомных ядер) в целом. При этом разница в энергиях между различными электронными состояниями составляет порядок целых эВ, что значительно больше, чем различие в энергиях между колебательными (10^{-1} - 10^{-2} эВ) и вращательными (10^{-3} - 10^{-5} эВ) состояниями. Каждому конкретному электронному состоянию соответствует набор колебательных и вращательных уровней (рис.6). В соответствии с перечисленными выше закономерностями формирования молекулярных спектров, можно записать выражение для полной энергии молекулы. Общая энергия молекулы равна сумме $E_{\text{элек}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{кол}}$. Таким образом, молекулярные спектры могут быть по сути, как электронными спектрами, так и колебательными и вращательными, что зависит от мощности излучения, с помощью которого генерируют спектр. Различают такие виды молекулярных спектров, как электронные спектры поглощения в видимой и УФ области, ИКС, спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), мессбауеровские спектры и др. Молекулярные спектры позволяют получить представление о структуре энергетических уровней молекул, свойствах и строении молекул, характере химических связей и. т. д.

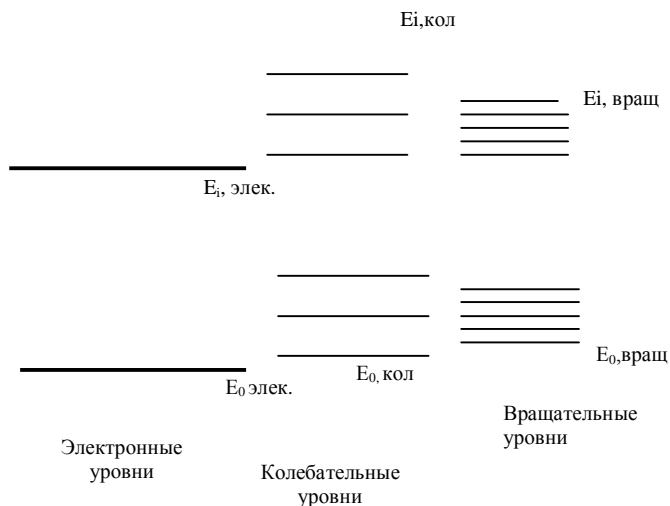


Рис. 6. Электронные, колебательные и вращательные уровни энергии молекулы (по [55])

Рассмотрим более подробно, каким образом изменяется энергетическое строение частиц вещества при объединении атомов, то есть при образовании веществ с атомной (или ионной) или молекулярной кристаллической решеткой.

Глава 2. Состояние электронов в молекулах и цвет.

2.1. Молекулярные орбитали

Внешние электроны при соединении отдельных атомов в единую молекулу обобществляются, а внутренние - остаются жестко фиксированными, каждый "за своим" атомом. Что касается внешних электронов, то после образования молекул отдельные атомные орбитали (АО) перестают существовать: становятся общими и охватывают всю молекулу. Кроме того, при этом происходит расщепление молекулярных орбиталей. Для представления о структуре молекулярных орбиталей рассмотрим молекулу водорода. Каждый атом водорода имеет по одному s -электрону и энергетическое состояние их одинаково (их орбитали *вырождены*). При сближении двух атомов атомные орбитали перекрываются, и образуется

молекулярная орбиталь (МО). При этом, однако, взаимодействие спиновых моментов двух электронов сопровождается расщеплением одного энергетического уровня на два: с большей (*разрыхляющая* орбиталь) и меньшей (*связывающая*) энергией (рис. 7). *Связывающая* орбиталь соответствует области более высокой электронной плотности между ядрами, что способствует образованию связи, и, следовательно, понижению общей энергии системы. Она располагается на более низком энергетическом уровне. Другая орбиталь соответствует пониженной электронной плотности и способствует отталкиванию ядер; она находится на более высоком энергетическом уровне, ее

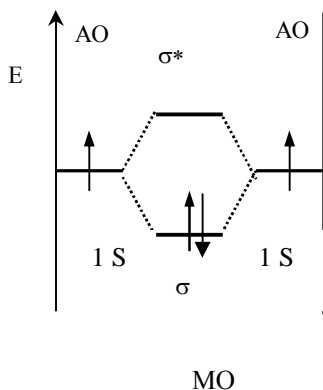


Рис. 7. Образование молекулярных орбиталей в молекуле водорода (по [26])

обозначают значком *. В соответствии с принципом Паули, на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, различающихся спиновым числом. Поскольку в данной молекуле H_2 всего 2 электрона, они спариваются и занимают одну из образованных орбиталей, а другая остается свободной, поэтому создается вакантная позиция для электронных переходов. Таким образом, в более сложных молекулах, если у атомов имеется n неспаренных электронов, то при образовании молекулы они спариваются, при этом половина образованных молекулярных орбиталей будет занята парами электронов, а половина останется свободной. Чем больше электронных орбиталей задействовано в образовании связей в молекулах, тем больше возможностей для различного рода электронных переходов. Поскольку число электронов, участвующих в образовании связи, всегда меньше числа возникших молекулярных орбиталей, всегда часть

энергетических ячеек заполнена, а часть пуста. Разность уровней энергии между соседними орбиталями в молекулах (до 10^{10} эВ) меньше по сравнению с несколькими эВ в атомах, и электроны могут сравнительно легко (при возбуждении относительно малыми порциями энергии) переходить с одной орбитали на другую.

Поскольку излучениям видимой части спектра соответствует энергия порядка 71-41 ккал/моль, то для того, чтобы тело было окрашенным, энергия возбуждения его молекул $\Delta E = E_1 - E_0$ (где E_0 и E_1 - энергия молекулы в основном состоянии и возбужденном состоянии) должна быть в этих пределах. При этом электронные переходы, сопровождающиеся изменением главного квантового числа, требуют больших затрат энергии. Так, переходы в возбужденное состояние σ -электронов простых связей в насыщенных углеводородах ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы), требуют энергии более 165 ккал/моль, то есть сопровождаются поглощением в дальней УФ области. Электронные переходы, не связанные с изменением главного квантового числа, особенно с участием π -электронов, делокализация которых осуществляется легче, требуют меньших энергетических затрат. Например, $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в молекуле этилена возбуждаются уже фотонами с энергией порядка 150 ккал/моль.

Несмотря на то, что возникновение окраски всегда обусловлено возможностью электронов переходить на свободные орбитали, природа цветности неорганических веществ и органических соединений принципиально различна. Это связано с различным состоянием электронов в этих видах веществ. У неорганических соединений цвет в большинстве случаев обусловлен электронными переходами от атома одного элемента в химическом соединении - к атому другого элемента, а также электронными переходами в пределах орбиталей одного атома. В проявлении цветности органическими соединениями роль играют не электроны отдельных атомов, а состояние системы электронов, охватывающих молекулу в целом. Таким образом, единой теории цветности не существует, и механизмы возникновения окраски рассматривают отдельно для органических и неорганических веществ. Для почвоведов иметь представление об этом необходимо, поскольку основными красящими компонентами почвы являются как органические гумусовые вещества, так и неорганические соединения несиликатного железа.

2.2. Влияние природы химической связи на окраску веществ.

Как говорилось выше, набор квантовых чисел характеризует энергию, размер и форму облаков электронов. Так, пространственная конфигурация s- и p-электронов, находящихся на различных энергетических орбиталях в атомах веществ, различна [26,56,57,58]. Электронное облако s-электрона имеет сферическую форму, тогда как p-электрона - гантелеобразную. Вследствие взаимного влияния электронов вводится еще понятие о гибридизации орбиталей, своеобразном смещении шарообразной s- и гантелеобразной p форм, в результате чего электронное облако приобретает форму вытянутой несимметричной гантели (рис. 8). В зависимости от того, какие орбитали гибридизуются, различают sp^3 (участвует один s и три p-электрона), sp^2 (соответственно, один s- и два p-электрона) или sp -гибридизацию. Согласно современным представлениям, электрон образует связь в том направлении, в котором осуществляется максимальное перекрывание облаков двух взаимодействующих электронов. В результате, связи, образованные двумя s-электронами, (например Н-Н-связь), s-электроном и гибридизованным электроном

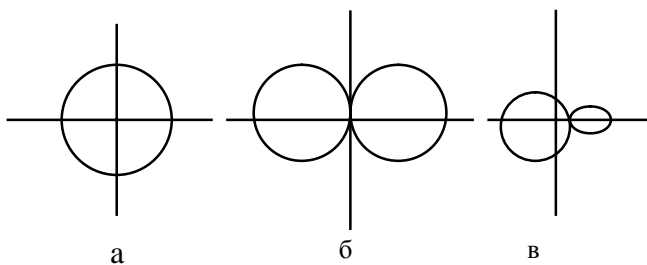


Рис. 8. Пространственная конфигурация облаков s- (а), p- (б) электронов и гибридизованное облако (в) (по [10])

(Н-С связь) или двумя гибридизованными электронами (С-С связь) являются простыми (ординарными) связями или σ -связями. В такой связи электронные облака перекрываются вдоль линии связи двух атомов (рис. 9). Связи, образованные p-электронами (π -связи),

качественно иные, так как перекрывание “восьмерок” электронных облаков происходит в области, перпендикулярной плоскости простой связи. Если электронная плотность простой связи, таким образом, локализована вдоль оси, соединяющей атомные ядра, то двойная - захватывает более широкую область пространства, электроны удалены от ядер и притягиваются слабее, связь делокализована. Поэтому понятно, что энергия и прочность σ и π -связей различна. Двойная

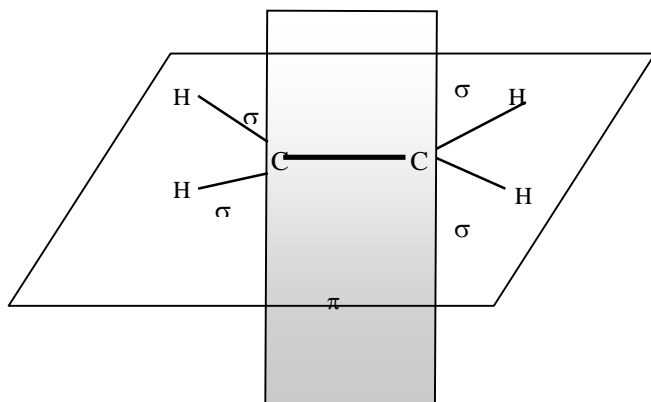


Рис.9. Плоскости σ и π связей в молекуле этилена (по [10])

связь, как уже упоминалось выше, за счет делокализации электронов слабее, и разрушить ее или возбудить ее электроны, легче, по сравнению с простой связью. Для возбуждения электронов, участвующих в образовании простой связи, необходима энергия порядка 760 кДж/Моль, то есть кванты жесткого УФ (длина волны менее 200 нм). В двойной связи электроны слабее связаны, более подвижны, связь легче поляризуется. По двойной связи в алкенах, например, легко протекают реакции присоединения водорода или галогенов. Еще слабее так называемые *сопряженные* связи, то есть двойные связи, разделенные ординарной. Вещества с сопряженными двойными связями характеризуются повышенными энергиями образования по сравнению с молекулами, имеющими изолированные двойные связи, более высокой поляризуемостью (легкостью перераспределения электронной плотности в системе сопряженных связей) электронной системы связей. Иными словами, в таких соединениях электроны двойных связей более подвижны: не закреплены только в пределах тех двух атомов, которые они

связывают, а распределены вдоль всей сопряженной системы: делокализация захватывает все связи - и простую, и двойные. Роль р-электронной пары одной из связей сопряженной системы может играть необобщенная пара р-электронов таких атомов, как N, O, S и т.п. Например, в молекуле анилина необобщенная пара электронов атома азота взаимодействует с π-электронами бензольного кольца, следствием чего является перераспределение электронной плотности в молекуле и повышенная нуклеофильная реакционная способность орто- и пара-углеродных атомов ароматического кольца по сравнению с молекулой бензола. В структурных формулах смещения электронной плотности показывают изогнутыми стрелками, проведенными от кратной С=С связи к простой или от атома с неподеленной парой электронов к простой связи в направлении смещения (рис. 10).

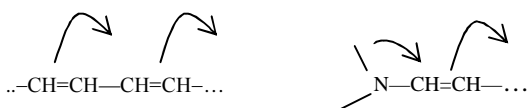


Рис.10. Смещение электронной плотности по системе сопряженных связей (по [57])

достаточно энергии квантов видимой части спектра. Таким образом, было выдвинуто предположение, что вещества, обладающие сопряженными двойными связями, теоретически, в большей степени способны поглощать кванты видимой части спектра, а значит проявлять при освещении видимую окраску.

2.3. Цветность органических соединений

Мысль о том, что окраска связана с ненасыщенностью строения электронных связей в молекулах веществ впервые была высказана в 1868 –1876 гг. немецкими учеными-химиками Карлом Гребе и Карлом Либерманом, и далее развита О.Виттом и В.Алексеевым, изучавшими свойства красителей [52,56,57,58]. По этой теории, которая получила название *хромофорной теории* окраски, цветность соединения обусловлена присутствием в молекуле группировок, содержащих

двойные связи ($>C=C<$, азогруппа $-N=N-$, карбонильная $>C=O$, нитрозогруппа $-N=O$, нитрогруппа $-N(=O)_2$, карбиминовая $>C=NH$, азометиновая $>C=N$) - *хромофоров* (в переводе с греческого - носитель окраски). Они обнаружили, что усиление интенсивности окраски и углубление цвета связано с присутствием в молекуле так называемых *ауксохромов* (ауксо- увеличиваю (греч.)) - электронодонорных группировок типа $-NH_2$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, где R- углеводородный радикал. Наряду с ауксохромными группировками на другом конце молекулы красителей всегда присутствуют антиауксохромы - электроноакцепторные группировки.

В 20-х годах XX века были сформулированы взгляды Боннской школы (Дильтей, Вицингер и др). По их мнению, дополнительным фактором цветности является ионовидное состояние молекулы, то есть наличие постоянного или индуцированного заряда. В развитие этой теории, О. Байером в Германии, М. Ильинским и А. Порай-Кошицем в СССР были выдвинуты предположения о возможных смещениях электронной плотности π и σ - связей в молекулах окрашенных веществ.

Таким образом, было установлено, что в молекулах красителей (как примере веществ, имеющих окраску) всегда имеются: 1) цепь сопряжения (хромофор), 2) как минимум, два ауксохрома, 3) перераспределенный ионный заряд

Благодаря цепочке сопряжения, электроны химической связи делокализованы в плоскости связи. С точки зрения теории молекулярных орбиталей, чем длиннее цепь сопряжения, тем ближе энергетические уровни (орбитали) в веществе. Ауксохромы дополнительно поляризуют молекулу, перетягивая, перераспределяя электронную плотность и способствуя появлению частичного заряда на концах молекулы (индукционный или мезомерный эффект). Ауксохромы являются полярными заместителями, и полярность образуемых химических связей зависит от электроотрицательности атомов, составляющих эту связь. Чем больше электроотрицательность, тем сильнее атом притягивает к себе электроны, а чем сильнее разница в электроотрицательности атомов, образующих связь, тем больше ее полярность. Поляризуемость атома, напротив, растет с уменьшением его электроотрицательности, так как чем она меньше, тем легче оторвать от атома его электроны (то есть поляризовать его электронную оболочку). Поляризуемость атома растет также с увеличением его электронной оболочки (радиуса R). Поляризуемость атомов определяет поляризуемость образуемой ими химической

связи, и играет важную роль в проявлении окраски, в частности, неорганическими соединениями, о чем речь будет идти ниже.

Прежде чем рассмотреть механизмы влияния на окраску всех вышеперечисленных факторов, нужно условиться о том, какими показателями оценивать цвет и его изменения, и ввести некоторые новые понятия.

2.3.1. Поглощение света и дополнительные цвета

Окраска вещества зависит от избирательного поглощения части лучей видимой области спектра. Для твердых тел, цвет определяется длиной волны отраженного света, который является *дополнительным* по отношению к поглощенному цвету [2,52,56]. Если снять спектр отражения красного тела, то спектр будет иметь максимум в красной области, то есть будет приурочен к диапазону примерно 605-730 нм. Поглощается телом при этом зеленая часть спектра. Если наблюдатель имеет дело с окрашенными растворами, то видимый цвет раствора определяется пропущенными через него лучами, и в этом случае он также является дополнительным к тому цвету, который поглотился. Таким образом, существует понятие *дополнительных цветов*. Таблица дополнительных цветов выглядит следующим образом (табл.1).

Смещение полосы поглощения соединения под воздействием каких-либо факторов в сторону длинных волн, то есть энергетически менее мощных квантов излучения (в таблице сверху вниз), сопровождается *углублением* пропущенного цвета, а именно, переходом света от желтого через красный к синему и зеленому. Это явление называется *батохромным* эффектом (сдвигом). Обратное явление, то есть смещение полосы поглощения в коротковолновую область, называется *повышением* цвета (в таблице направление снизу вверх) или *гипсохромным* эффектом (сдвигом) [56].

Для характеристики цветности раствора снимают спектр поглощения (рис.11), для которого определяют длину волны в максимуме поглощенного излучения λ_{\max} и - для этой длины волны - относительную интенсивность поглощения, а именно, молярный коэффициент поглощения (коэффициент *экстинкции*) - $\varepsilon_{\lambda, \max}$. Данные параметры позволяют, с одной стороны, оценить как саму окраску (по величине λ_{\max}), так и ее интенсивность (по величине $\varepsilon_{\lambda, \max}$).

Таблица 1. Дополнительные цвета (по [56])

Длина волны поглощенных лучей, нм	Цвет поглощенных лучей	Цвет пропущенных лучей (наблюдаемый)
400-435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Сине-зеленый
730-750	Пурпурный	Зеленый

Таким образом, бато- или гипсохромный сдвиг можно охарактеризовать, используя количественное изменение данных величин. Для твердых поверхностей их наблюдаемая окраска соответствует длине волны максимального отражения, тогда как для растворов максимум в спектре поглощения соответствует цвету, являющемуся дополнительным к наблюдаемому. Иными словами, если максимум поглощения раствора лежит, например, в области длин волн, соответствующих желтому цвету (580-595 нм), то этот раствор имеет синюю окраску.

2.3.2. Факторы, оказывающие влияние на окраску органических соединений

Рассмотрим более детально влияние длины цепи сопряжения на окраску химических соединений [52,57,58]. При удлинении цепи сопряжения в ряду гомологов происходит батохромный сдвиг, то есть полоса поглощения смещается в область больших длин волн. Так, соединение состава $C_6H_5 - (CH=CH) - C_6H_5$ - стильбен - бесцветно, $C_6H_5 - (CH=CH)_3 - C_6H_5$ - дифенил гексатриен - проявляет желтый цвет,

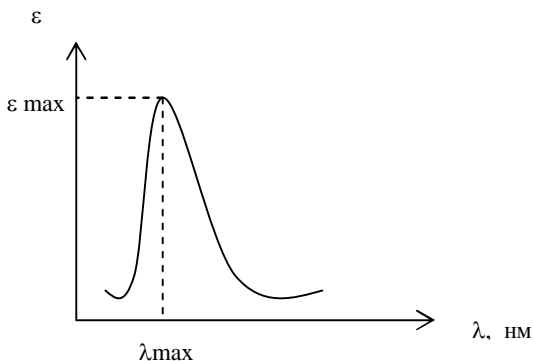


Рис. 11. Характеристики спектра поглощения (по [56])

$C_6H_5 - (CH=CH)_6 - C_6H_5$ - дифенил додекагексаен - имеет оранжево-коричневый цвет.

Другим примером является следующий ряд ароматических соединений. Бензол бесцветен ($\lambda_{max}=255$ нм), тогда как пентацен характеризуется величиной $\lambda_{max}=580$ нм, а гексацен – 693 нм, что отражается в проявлении последними двумя соединениями синего и зеленого цвета, соответственно (см. таблицу 1).

Однако вещества, имеющие в своем составе только хромофорные группы, как правило, не обладают ни высокой интенсивностью цвета, ни его чистотой. Это говорит о том, что свет поглощается в недостаточном количестве и недостаточно избирательно. Более широкий спектр окрасок проявляется в молекулах при введении в их состав, помимо хромофоров, ауксохромов.

Если в молекуле присутствует электронодонорная группировка (то есть группировка, содержащая неподеленные электронные пары - доноры электронов), сопряженная с основным хромофором, то электронная плотность смещается в направлении от нее вдоль цепочки сопряжения. К электронодонорным заместителям относятся атомы галогенов (Cl, Br, I), гидроксо (-OH), метоксильные (-O-CH₃), амино- (-NH₂), меркапто (-SH) группы.

Смещение полосы поглощения в область более длинных волн, происходящее под действием электронодонорных заместителей показано на рисунке 12. Введение в молекулу бензола (рис.12,а) гидроксильной группы, обладающей избытком электронной

Наконец, еще одно обстоятельство усиливает легкость поляризации молекулы: ее пространственная конфигурация должна быть такова, чтобы все связи в молекуле лежали более или менее в одной плоскости, иначе перераспределение заряда и поляризация сильно затрудняются. Если молекула не плоская, и какие-либо ее

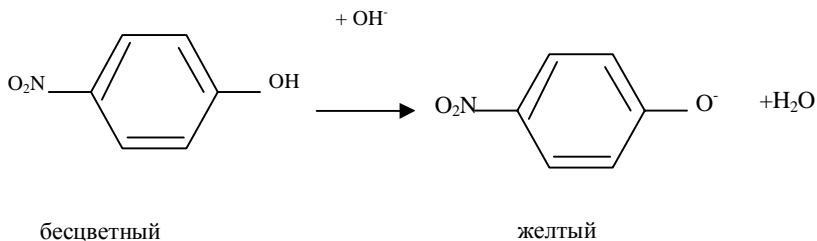
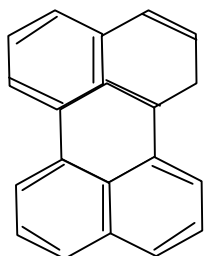


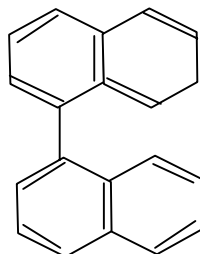
Рис.13. Появление окраски у нитрофенола под влиянием ионизации (по [52])

фрагменты могут поворачиваться или выходят из плоскости, то взаимодействие р-электронных облаков нарушается. Так, перилен, молекула которого имеет плоскую форму, поглощает в более длинноволновой области по сравнению с бинафтилом (рис.14). В последней структуре есть возможность свободного вращения вокруг связи, соединяющей два нафталиновых кольца, то есть нарушается система сопряжения. Стереометрический фактор, как и три вышеописанных, относится к факторам, обуславливающим цветность органических соединений.

По своей природе электронные переходы в проявляющих окраску органических молекулах, это, в первую очередь, переходы электронов π-связей со связывающих орбиталей на разрыхляющие (с одним квантовым числом), и со связывающих π-орбиталей на несвязывающие орбитали с более высоким квантовым числом. Именно эти переходы и сопутствующие особенности электронного строения молекул обеспечивают окраску гумусовых веществ почв, растительных (каротиноиды, флавоноиды, оксиантрахиноны, хлорофилл, меланины и др.) и почвенных пигментов (Pg). Некоторая дополнительная специфика природы цветности гуминовых кислот будет рассмотрена в главе 4.



$\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ нм}$



$\lambda_{\text{max}} = 291 \text{ нм}$

Рис. 14. Влияние пространственной конфигурации молекулы на окраску (перилен (а), бинафтил (б)) (по [56])

2.4. Окраска неорганических соединений

Проявление или отсутствие окраски у неорганических соединений связано с наличием или отсутствием свободных орбиталей в атомах и молекулах и величиной энергетического барьера, который возбужденные электроны должны преодолеть [10,26,52]. Большинство неорганических веществ, проявляющих окраску, имеют в своем составе ионы металлов, и сами металлы представляют собой один из классов простых веществ, обладающих цветом.

Анализ особенностей электронного строения различных соединений показывает, что вещества не проявляют окраски в двух следующих случаях:

- 1) если в их молекулах вообще нет свободных орбиталей (они полностью заполнены электронами);
- 2) если разница в величинах энергии между заполненными орбиталями и вакантными настолько высока, что энергии квантов видимого света не хватает для возбуждения их электронов.

Первый случай иллюстрируют бесцветные соединения s- и p-элементов (1 и 2 периода), которые при образовании связи либо отдают, либо принимают электроны, следовательно, их ионы имеют полностью заполненные электронами внешние оболочки. Это оксиды магния, цинка, кальция и др. Примером второго могут служить соединения некоторых переходных металлов (например, циркония и титана). Титанаты магния, кальция, бария имеют белый цвет, так как у

металлов второй группы и кислорода нет вакантных позиций для электронных переходов, а у самих Ti и Zr, несмотря на наличие таких позиций, электроны не могут перейти на другие орбитали. Это обусловлено тем, что в атомах данных элементов слишком велика разница энергий между заполненными и вакантными подуровнями, и у квантов видимой части спектра не хватает энергии для возбуждения электронов.

Ионы, имеющие незавершенные оболочки в большинстве случаев образуют окрашенные соединения. Так, у большинства переходных металлов, имеющих незаполненный (неполностью заполненный) d-подуровень, возможны электронные переходы с одной (из пяти) орбитали на другую, и, следовательно, их соединения проявляют окраску. Появление возможностей таких переходов определяется влиянием тех атомов, с которыми соприкасается в молекуле данный d-элемент (пять d-орбиталей занимают в молекуле несколько иное положение, чем в исходном атоме, см. ниже).

В неорганических соединениях реализуются два вида электронных квантовых переходов: *d-d-электронные переходы* и так называемые *переходы с переносом заряда*. Возникновение окраски может быть связано и с существованием *центров окраски* в кристаллических структурах [56].

2.4.1. d-d электронные переходы

Такие переходы изучают обычно на примере комплексных соединений металлов. Они реализуются в соединениях элементов с d-подуровнем (или f- подуровнем, тогда они называются f-f электронными переходами). У d-элементов под действием внешнего поля, которым является поле лигандов, происходит расщепление d-подуровня (рис. 15). Пять ранее *вырожденных* (равноценных по энергии) орбиталей образует один набор (*терм*) трижды вырожденных орбиталей (e_g) и один - дважды вырожденных орбиталей (t_{2g}). (Расщепление может быть и иным, это зависит от конфигурации электрического поля, создаваемого лигандами). Разница в уровнях энергии Δ между двумя термами невелика и соответствует энергии квантов видимой части спектра. Влияние "окружения" на энергетическое состояние центрального иона объясняют с позиций различных теорий: кристаллического поля, метода валентных связей, метода молекулярных орбиталей. В настоящее время все эти представления входят в теорию поля лигандов (ТПЛ) [10,26,56].

Обычно теорию кристаллического поля (ТКП) или ТПЛ рассматривают на примере комплексных соединений переходных металлов. Под влиянием электрического поля происходит расщепление ранее равноценных орбиталей d-элемента. Разница в энергиях двух получаемых наборов орбиталей Δ называется энергией

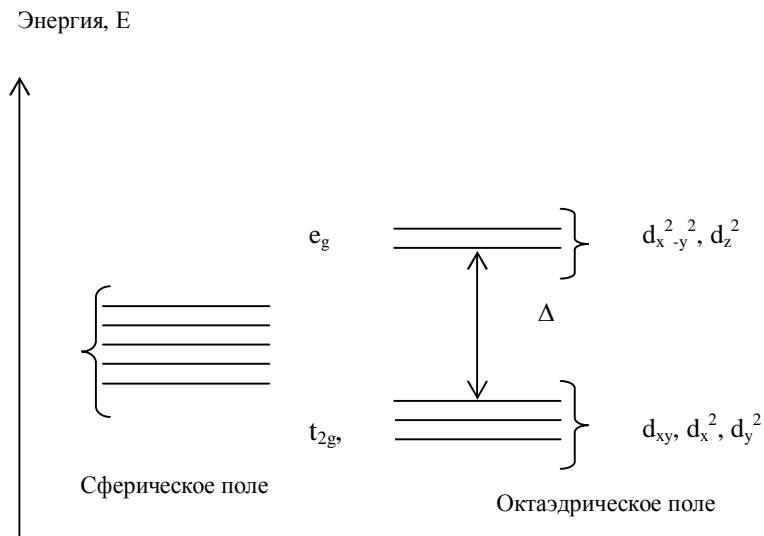


Рис. 15. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом поле (скобками объединены вырожденные орбитали) (по [10])

кристаллического поля (ЭКП), и ее величина зависит от свойств центрального атома и свойств лигандов. Величину ЭКП выражают в ккал/моль или – чаще - в обратных см, как показателе частоты квантов энергии. На величину ЭКП оказывают влияние как свойства иона комплексообразователя, так и свойства лигандов.

Влияние *центрального иона (комплексообразователя)* зависит от следующих факторов.

1. Чем больше радиус иона, тем слабее ядро связывает электроны, тем сильнее сказывается влияние лигандов на его электрическое поле (выше ЭКП). Так, для аквакомплексов кобальта (порядковый номер в

таблице Менделеева 27) и иридия (порядковый номер 77), величина Δ различается в 1,5 раза – 18 600 и 31 000 см^{-1} , соответственно.

2. Чем больше заряд иона, тем сильнее притягиваются лиганды, тем сильнее эффект их влияния (выше ЭКП). Снижение заряда иона кобальта в его аквакомплексах от +3 до +2 сопровождается снижением величины Δ от 18 600 до 9 300 см^{-1} .

В целом, величина ЭКП прямо пропорционально произведению квадратов заряда и радиуса центрального иона для одних и тех же лигандов.

3. Чем больше электронов на уровне t_{2g} (рис.16), тем сильнее они взаимодействуют друг с другом, отталкиваясь. Поэтому энергия этого уровня повышается, и приближается к энергии уровня e_g , а значит, величина Δ становится меньше. Поэтому ЭКП по мере увеличения числа d-электронов в атоме, то есть, например, в ряду $d_1 > d_2 > d_3$, уменьшается. При появлении четвертого d-электрона, он уже располагается на орбитали уровня e_g , энергия которого в результате возрастает, а разница энергий двух уровней e_g и t_{2g} , то есть ЭКП, при переходе от d_3 к d_4 возрастает.

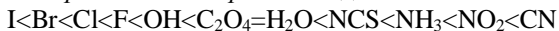
Данное влияние иллюстрирует пример с аквакомплексами металлов, имеющих различный характер заселенности d-подуровней. Число d-электронов растет в ряду Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} от 6 до 8 (то есть нарастает на уровне t_{2g}), при этом величина ЭКП в ряду аквакомплексов падает. Растворы характеризуются, соответственно, желтой, розовой и зеленой окраской. Это означает, что происходит bathochromный сдвиг, сопровождающийся углублением цвета и снижением энергии поглощенных квантов энергии (поглощаются, соответственно, синие, зеленые и пурпурные лучи)

Влияние лигандов на расщепление электронных орбиталей иона-комплексообразователя связано с их поляризующим действием.

1. Чем больше радиус лиганда, тем слабее его поляризующее действие. Поэтому в ряду F, Cl, Br, I увеличивается радиус и убывает создаваемый этими атомами ЭКП.

2. Чем выше электроотрицательность элементов, входящих в состав лиганда, тем больше поляризация молекулы соединения и больше ЭКП. Электроотрицательность, а значит ЭКП, снижается в ряду F, O, N, C.

Лиганды по силе влияния на центральный ион образуют так называемый *спектрохимический ряд* лигандов:



Значит, самым сильным лигандом, наиболее значительно расщепляющим электронные уровни атома (иона) металла, является

цианид- ион, а самым слабым - иодид-ион. Влияние положения лиганда в спектрохимическом ряду на окраску образуемого им комплекса иллюстрируют следующие примеры.

Вода находится в спектрохимическом ряду правее иона гидроксила, поэтому создает более сильный ЭКП: величина Δ для комплекса $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ составляет 50 ккал/моль, что больше по

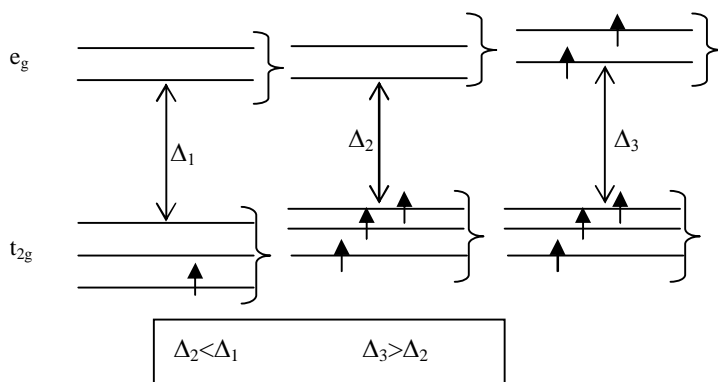


Рис. 16. Влияние заселенности электронами d-подуровней иона комплексообразователя на величину ЭКП (скобками объединены вырожденные орбитали) (по [10])

сравнению с комплексом $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$, для которого $\Delta=40$ ккал/моль. Окраска этих растворов, соответственно, сине-фиолетовая и зеленая, то есть присутствует также батохромный сдвиг.

Аналогично, сравнивая окраску растворов комплексов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (зеленый) и $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (оранжевый), можно прийти к выводу, что лиганд, расположенный в спектрохимическом ряду правее, то есть цианид-ион, вызывает более сильное расщепление кристаллического поля иона никеля, что сопровождается поглощением данным комплексом более коротковолновых лучей по сравнению с аквакомплексом. Изменение видимой окраски соответствует гипсохромному сдвигу от аквакомплекса к циано-комплексу.

Величина ЭКП комплексов Cr(III) возрастает в соответствии с положением в спектрохимическом ряду для следующих лигандов: Cl ($\Delta=39$ ккал/моль), H_2O ($\Delta=50$ ккал/моль), NH_3 ($\Delta=62$ ккал/моль), CN ($\Delta=75$ ккал/моль).

Хлоридный комплекс Co(II) синего цвета (значит, поглощает желтые лучи), а аквакомплекс - розового (поглощает более короткие

зеленые лучи). Поскольку вода находится в ряду лигандов правее иона хлора, следовательно, создаваемый ею ЭКП больше, а окраска растворов находится в соответствии с величиной ЭКП.

Вообще полезно запомнить, что цианидные комплексы, как правило, имеют красноватые тона окраски, что свидетельствует о поглощении ими лучей наиболее коротковолнового диапазона – синезеленых, и, соответственно, о наибольшей величине создаваемого ими ЭКП. Помимо d-d-электронных переходов могут происходить также f-f или d-f-электронные переходы в соединениях атомов элементов, имеющих соответствующие подуровни. В результате таких переходов получают спектры с довольно узкими и не очень интенсивными полосами (ϵ_λ порядка 10-100). Вместе с тем, некоторые соединения дают более интенсивные (ϵ_λ порядка 10000) и более широкие полосы поглощения, часто лежащие в УФ и ближней к УФ областях спектра. Эти полосы – следствие так называемых *электронных переходов с переносом заряда*.

2.4.2. Переходы с переносом заряда.

Если в рассмотренных выше случаях d-d переходы электронов происходили в пределах орбиталей одного элемента - металла, то при переходах с переносом заряда электроны переходят от одного элемента соединения к другому. При этом возможны 3 различных варианта:

1. переход электронов с орбиталей лигандов на орбитали центрального иона в соединениях с координационной связью. Например, в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ может переноситься электрон от электроотрицательного атома Cl на атом Co. Это переходы типа σ -d или π -d).

2. переход электронов от атома одного элемента к атому другого в соединениях с ионной связью. Такие переходы происходят с орбиталей атома кислорода на орбитали металла под воздействием света в пределах комплексных ионов типа MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} , MO_4^{2-} . Аналогична причина проявления окраски оксидами многих переходных металлов, например, оксида железа (там одновременно реализуются и первый, и второй вариант переходов).

3. переход электронов с орбиталей металла на орбитали лиганда (в фенилантраниловом комплексе железа (II)).

Потенциал переноса заряда (и возможность электронных переходов) сильно зависит от межатомных, межйонных, меядерных расстояний в молекулах вещества, поэтому большую роль играет

деформируемость, то есть поляризуемость, электронных оболочек катиона и аниона в соединении [52]. Элементы больших периодов деформируются легче, особенно если имеют внутренние электронные оболочки не полностью заполненными. Легче поляризуются элементы с большим радиусом и меньшим зарядом ядра. Например, отсутствие окраски у фторида и наличие ее у оксида одного и того же металла связано с тем, что у кислорода меньше заряд ядра и больше радиус, поэтому он сильнее поляризуется. Еще легче деформируется сульфид-ион, за счет большего числа внутренних электронных оболочек. Цвет может возникать вследствие сближения ионов на расстояние, достаточное для проявления их взаимной поляризации. Например, ионы иода и свинца в растворе сами по себе бесцветны, тогда как выпадающий осадок PbI_2 имеет золотисто-желтый цвет.

Окраска молекул вещества может происходить как за счет аниона, так и катиона, или и того, и другого одновременно. Например, если анион не способен к поляризации, цвет вещества определяется катионом и соответствует окраске катиона в водном растворе. Так, водный раствор, содержащий катионы железа - желтый, меди - голубой и др. Напротив, если катион сам по себе бесцветен (например, его d-подуровень полностью заполнен), но связан в соединении с сильно поляризующимся анионом, то такие соединения проявляют цветность, причем часто иную, чем отдельно взятый анион. Например, хромат-ион имеет желтую окраску, при этом хромат серебра - красного цвета, а ртути — оранжевого.

Влияние поляризующего действия одних ионов (атомов) на другие может изменяться вследствие деформации кристаллических решеток под воздействием разных факторов. В кристаллической решетке атомы и ионы совершают непрерывные колебательные движения, при этом расстояние между соседними частицами становится то больше, то меньше равновесного. При сближении возникает более сильное взаимодействие между частицами, и равномерность распределения заряда (электронной плотности) в частице нарушается - возникает поляризация молекул. Многосторонняя деформация и сильная поляризация способны изменять состояние электронов вещества и вызывать появление окраски. Таким образом, разные кристаллические структуры одного и того же вещества могут иметь разную окраску; примером являются аллотропные модификации фосфора, серы. Сильная деформация, изменяющая кристаллическую структуру, также приводит к изменению окраски: так, оксид свинца с ромбической конфигурацией кристаллической решетки имеет желтый цвет, а с тетрагональной - оранжевый.

Иногда цвет вещества зависит не столько от самой структуры, сколько от ее *дефектов*. Вещество, составленное из не проявляющих окраску атомов или ионов, вдруг становится окрашенным. Это свойственно, например, сталактитам, состоящим из бесцветного карбоната кальция. Несовершенства структуры минералов бывают двух видов [52].

Во-первых, из-за неправильного расположения атомов в узлах решетки возникают часто незанятые места - вакансии. Смещенные атомы, напротив, могут появиться в промежутках между нормально расположенными. Иногда в кристаллической структуре могут возникать целые области (блоки) с неправильным расположением атомов. В таких местах - их называют *центрами окраски* - нарушается нормальное взаимодействие ЭМ потока с электронными оболочками атомов или ионов вещества, и может возникать цвет.

Во-вторых, в структуре могут появляться атомы посторонних элементов - примеси. Это могут быть более легко поляризуемые элементы или элементы с не полностью заполненными d (f)-подуровнями. Так, появление голубоватой, фиолетовой окраски упомянутых выше сталактитов или сталагмитов обусловлено примесями атомов калия и натрия, тогда как примеси рубидия или цезия обеспечивают появление красных и оранжевых тонов. В фосфатах и боратах ионы металлов довольно часто замещаются на церий, при этом компенсаторные ионы расщепляют его электронные оболочки, создавая ЭКП, вследствие чего возникает окраска.

В почвах в естественных условиях главными неорганическими компонентами, формирующими окраску, как растворов, так и твердых фаз, являются соединения железа, цветность которых, в зависимости от их строения, может быть вызвана как d-d-переходами, так и переходами с переносом заряда. При химическом анализе почв в лабораторных условиях, в особенности при анализе растворов, почвоведы сталкиваются со многими "цветными реакциями" (применение индикаторов, колориметрические определения элементов, различные цветные реактивы), природа которых была рассмотрена выше.

Глава 3. Цвет, его характеристики, способы определения цветности

Итак, мы выяснили, каким образом поток электромагнитного излучения взаимодействует с веществом, и обнаружили, что в зависимости от особенностей строения вещества, происходит более или менее селективное поглощение или отражение части светового потока. Если эти отраженные или оставшиеся после поглощения излучения соответствуют видимой части спектра, то, воздействуя на глаз человека, они вызывают ощущение той или иной окраски. Светочувствительными элементами глаза являются палочки и колбочки. Палочки обладают большей чувствительностью, чем колбочки. При слабом освещении работает в основном палочковый аппарат (сумеречное зрение). Колбочки возбуждаются при хорошей освещенности и дают возможность различать цвета. В колбочках присутствует три вида светочувствительных элементов, воспринимающих зеленый, синий и красный цвета. В зависимости от их соотношения в падающем на глаз световом потоке, производится ощущение того или иного хроматического цвета [2].

Впервые разложение солнечного света на спектральные цвета наблюдал Исаак Ньютон [55]. Опыт состоял в следующем. Через маленькое отверстие F в ставне окна DG в темную комнату проникал солнечный луч. На его пути была поставлена трехгранная стеклянная призма ABC. Преломленный в призме свет падал на ширму MN, и на ней появлялась цветная полоска PT (рис.17) - маленькая копия радуги. Эту полосу Ньютон назвал тогда впервые **спектром** (от лат. spectrum - смотрю). Причиной появления полосы является свойство лучей по-разному преломляться в зависимости от длины волны. Если на пути каждого отдельного цветного луча поставить еще по призме, больше разложения не происходит, а если на пути преломленного пучка поставить призму - пройденный через нее свет снова становится белым.

3.1. Показатели цвета

В спектре видимого света присутствует 7 цветов: красный - 770-620 нм, оранжевый -620-585 нм, желтый - 585-550 нм, зеленый - 550-510 нм, голубой - 510-480 нм, синий - 480-450 нм, фиолетовый - 450-380 нм. По теории цвета Гельмгольца любой цвет можно охарактеризовать с помощью трех показателей [2]:

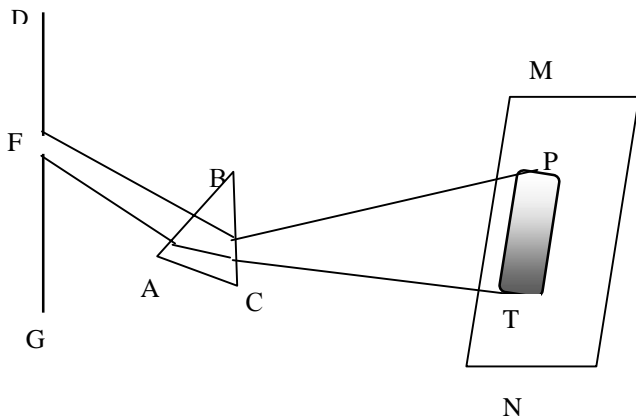


Рис. 17. Схема опыта Ньютона по получению спектра с помощью призмы (по [55])

- 1) спектральный тон,
- 2) насыщенность (чистота),
- 3) яркость (или светлота).

Тон определяется длиной волны лучей, прошедших через тело, или отраженных им. Цвет объектов, избирательно отражающих свет, является *хроматическим*. *Ахроматические* цвета - серый, белый и черный. Тела, окрашенные в эти цвета, отличаются лишь количеством, а не качественным составом отраженного (или пропущенного света). Если изобразить спектры отражения цветных объектов (рис. 18, в, г), то на них будут выражены полосы отражения, характеризующиеся определенным спектральным коэффициентом отражения (СКО) или интервалом СКО, спектры тел, имеющих ахроматическую окраску, будут различаться лишь по величине интегрального отражения, то есть по высоте расположения спектров (рис. 18, а, б).

Насыщенность (чистота) цвета определяется долей белого света, присутствующего в данном цвете, то есть степенью его разбавления. Иллюстрацией гаммы цветов одного тона, но разной степени насыщенности может быть опыт с разбавлением цвета одного источника излучения другим - белым, или выгорание цвета ткани на свету). Характеристикой степени насыщенности цвета служит показатель Р, определяющий долю спектрального цвета в общем цвете

смеси и выраженный в %. Спектральные цвета имеют значение $P=100\%$.

Если насыщенность определяется долей белого цвета, то *яркость* - долей черного цвета. Чем больше доля черного цвета, тем менее яркой кажется его окраска, так как тем меньше отражается цветовых лучей.

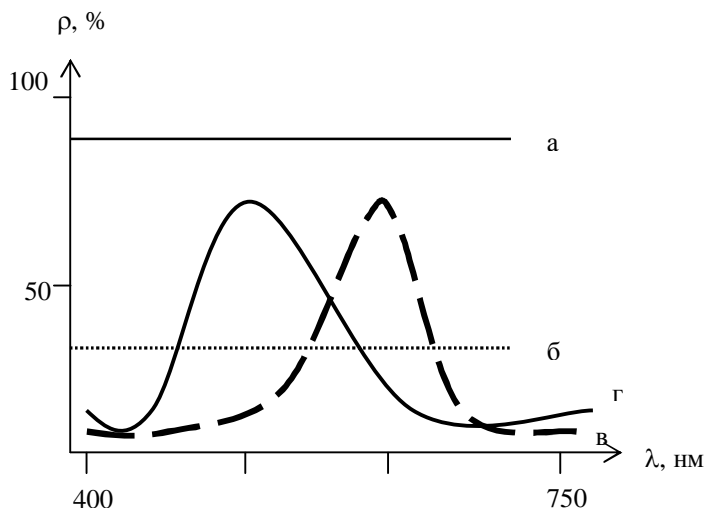


Рис. 18. Спектры отражения тел, окрашенных в ахроматические (а, б) и хроматические (в, г) цвета (по [2])

Восприятие цвета зависит и от многих других причин [3]. Заметное значение имеют, в частности, следующие факторы.

1. Освещенность. Восприятие цвета в сумерках меняется: чем слабее освещенность, тем меньше лучей отражает объект. Таким образом, снижается яркость восприятия цвета.

2. Спектральный состав источника света. В зависимости от спектрального состава падающего света, восприятие цвета объекта меняется. Если в падающем свете отсутствуют какие-либо цветовые лучи, их не будет и в отраженном потоке. Например, в солнечном свете присутствуют все спектральные света, а в электрическом практически отсутствуют синие и фиолетовые лучи. Поэтому при освещении голубых тел электрической лампой, они воспринимаются, как более зеленые, а фиолетовые, как более красные (пурпурные).

3. Условия освещения (интенсивность и угол) могут менять чувствительность глазных рецепторов, а, следовательно, способность цветоделения.
4. Яркость фона. Черный фон усиливает яркость, но снижает насыщенность цвета, поэтому гамма цветовосприятия расширяется на более светлом фоне. Поэтому, в частности, телевизор рекомендуют смотреть не в полной темноте, а при слабом освещении.
5. Цвет фона - чередование цветов в более сложном орнаменте вызывает ощущение большей модификации цветов.
6. Текстура поверхности - отражение от гладкой поверхности больше, чем от шероховатой (где образуются микротени), поэтому гладкие поверхности воспринимаются, как более ярко окрашенные по сравнению с шероховатыми. Кроме того, отражение света шероховатой поверхностью сильно зависит от угла падения света. Последнее явление актуально для почвенных систем и будет более подробно рассмотрено ниже.

3.2. Визуальные определения и измерения цвета почв

Визуальные *определения* цвета почв проводят в поле при описании разрезов или в камеральных условиях, при этом образцы почв часто не сопоставляют с цветовыми эталонами. Такие определения очень субъективны и условны, поскольку отсутствуют какие-либо критерии оценки. Название цвету дается в соответствии с традиционным, принятым для данного почвенного типа, наименованием.

Визуальные *измерения*, в отличие от визуальных определений, предполагают сопоставление цвета данного образца с некоторым цветовым эталоном. В отечественном почвоведении наиболее крупными попытками создания цветовых шкал были работы С.И. Тюремнова [51] и Н.А. Архангельской [1], за рубежом широко используется известная шкала Манселла [76]. Рассмотрим принципы составления и использования некоторых из наиболее известных видов данных шкал.

С.И. Тюремнов при создании цветовой шкалы исходил из следующих положений .

1. Основным хромофором почвы являются соединения окисного железа, которые в зависимости от степени гидратированности, обеспечивают все разнообразие желто-красных тонов окраски в почвах.

2. Гумус является основным компонентом, определяющим яркость цветового тона .

3. Остальные почвенные компоненты, в том числе, большинство минеральных соединений (карбонаты, алюмосиликаты, кремнезем, легкорастворимые соли) влияют, в основном, на насыщенность цвета.

Исходя из этих положений, автор использовал для создания шкалы следующие красители: хромовокислый барий BaCrO_4 (эталон желтого цвета), прокаленный оксид железа Fe_2O_3 (эталон красного цвета), сажу (эталон черного цвета) и углекислый кальций CaCO_3 (эталон белого цвета).

Первые два эталона смешивали в разных весовых отношениях желтого к красному, формируя 8 различных цветовых оттенков или ступеней (соотношения красителей в смесях изменялись от 100:0 до 10:90). Эти смеси, с порядковыми номерами от 1 до 8, получили название *тональных*. Затем каждую тональную смесь, то есть каждый из оттенков, разбавляли белым красителем, добавляя CaCO_3 , получая при этом 6 ступеней насыщенности цвета. Насыщенность выражали цифрами 1,2,4,8,16,32. Полученные смеси назвали *основными* смесями. Наконец, к основным смесям в различной пропорции добавляли сажу, создавая различную яркость окрасок, формируя 13 ступеней. Каждая ступень яркости также нумеровалась цифрой от 1 до 13. Всего, таким образом, было получено 624 смеси. Полученное цветовое разнообразие должно было, по мнению автора, полностью охватить все возможные почвенные окраски. Цвета каждой смеси характеризовали смешанной дробью, в числителе которой - цветовой тон, в знаменателе - насыщенность, а целое число характеризует яркость ($Y \frac{T}{H}$). Для пользования шкалой было предложено формировать из полученных смесей и из почвенных образцов небольшие цилиндрики и, сопоставляя их цвет, характеризовать окраску почвы той или иной цифровой величиной.

Шкала Тюремнова считается одной из первых попыток количественного измерений и выражения цвета почв, и, несмотря на ее громоздкость и определенные неудобства применения, особенно в полевых условиях, внесла свой пионерский вклад в способы оценки цветности.

Шкала Н.А. Архангельской [1] базировалась на учении о цветах В. Оствальда и его атласе цветов. Архангельская установила, что из 680 цветовых накрасок, разработанных Оствальдом, для почв характерна лишь небольшая часть. Поэтому она рекомендовала использовать для характеристики цвета почв лишь часть шкалы Оствальда, но ввести в

нее еще и ряд промежуточных тонов. Для определения цвета рекомендовалось измельчить почву, пропустить ее через сито 0.5 или 0,25 мм, поместить в черные стандартные кюветы и на черном же фоне сравнить цвет почвенного образца с соответствующей окрашенной бумажной карточкой, на обороте которой указан индекс цвета. Сопоставление проводится до тех пор, пока не будет достигнуто максимальное соответствие с одним из стандартов. При определенном навыке шкала позволяла различить до 200 цветов.

Еще один оригинальный метод количественной оценки цвета почв, основанный на применении *вращающегося диска* был предложен Хаттоном [по: 19]. Для получения шкалы цветовых эталонов на диск по секторам наносили в различном процентном соотношении красители красного, желтого, черного и белого цвета. При быстром вращении диска достигался условный эффект смешения основных цветов и получение новых. Было получено 59 цветов, каждый из которых имел свой номер и характеризовался определенным процентным отношением четырех исходно использованных цветов. Данный метод в различных модификациях употреблялся в практике западных почвоведов в 30-40-е годы. Например, к таким модификациям относятся шкала, предложенная Ч. Шоу (1937), содержащая 11 цветов, характеризовавшихся определенными интервалами содержания 4-х основных цветов; а также шкала Д. Тейлора (1943), состоявшая из 23 цветов, каждый из которых характеризовался определенным соотношением содержания красного и желтого цвета к желтому и определенными интервалами черного и белого цвета. Эти подходы не получили более широкого распространения из-за трудностей, связанных с подготовкой почвенных образцов для анализа по данному методу (то есть с нанесением их на диск).

Оценка окраски почв с помощью атласа Манселла [76] - наиболее распространенный сегодня и одновременно наиболее экспрессный способ определения цвета почв. Атлас представляет собой серию бумажных накресок, имитирующих 7 различных цветовых тонов, в различной степени разбавленных черным и белым цветами. Построен атлас по следующему принципу. Каждая отдельная страница атласа посвящена одному спектральному тону (hue). Спектральный тон характеризуется цифрой (2,5; 5; 7,5 и 10) и буквой R (red), Y (yellow) или YR (yellow-red). Например, цвет 10R соответствует оранжево-красному цветовому тону, 2,5YR - красновато-оранжевому, 5YR - оранжевому, 10YR - оранжево-желтому, 5Y - желтому. В некоторых версиях в атласе еще представлены страницы, посвященные голубым

(В) и зеленым (G) цветам. На каждой странице тон представлен в различной степени разбавления (насыщенности) - chroma и яркости (или светлоты) - value. Насыщенность цвета возрастает по горизонтали слева направо (и измеряется цифрами от 1 (0 - для ахроматических цветов) до 8), а яркость возрастает снизу вверх и выражается цифрами от 2 до 8. Цвет изображается, таким образом, сложной буквенно-цифровой формулой вида $10R \frac{2}{3}$, где целая часть дроби \square спектральный тон, числитель дробной части соответствует светлоте, а знаменатель - насыщенности цвета ($\Gamma \frac{Я}{H}$). Если цвет ахроматический - то вместо целой части ставят букву N.

На базе атласа Манселла создано большое количество других атласов цветов, в том числе в Японии и Германии, различающихся количеством промежуточных тонов, наличием страницы, посвященной голубовато-зеленым тонам, характерным для глеевых и иных гидроморфных почв и почвенных горизонтов и, соответственно, общим количеством накрасок.

Метод МКО, предложенный в 1931 году Международным колориметрическим обществом, основывается на измерении спектра отражения объекта и на определении долевого участия основных условий цветов (красного, зеленого и синего) в данном цвете[2]. Красный, зеленый и синий взяты в качестве так называемых *взаимно независимых* цветов. *Взаимно независимые* цвета - это такие три цвета, каждый из которых не может быть получен путем смешения двух других, а при смешении в определенных соотношениях они дают ахроматический белый цвет. Поскольку белый цвет может быть разложен на любые цветные составляющие, следовательно, из взаимно независимых цветов, также можно получить всю гамму цветов, смешивая их в разных пропорциях.

Доли красного, синего и зеленого цветов обозначаются как X, Y, Z, где $Z= 1-(X+Y)$, так как сумму всех трех цветов - белый цвет – принимают за целое (единицу). Полный расчет цвета по системе МКО сложен [2], поэтому в почвоведении применяют упрощенную схему по методу Харди (1936) с использованием избранных длин волн. Этот метод описан в монографии И.И. Карманова [19], и состоит в следующем. Для расчета величин X, Y, Z - координат цвета - снимают спектр отражения, измеряют величины коэффициентов отражения ρ для определенных (различных для каждой координаты цвета) длин волн и определяют их сумму (10 точек для каждой координаты цвета):

$$X = \sum \rho_i \quad (9)$$

$$Y = \sum \rho_j \quad (10)$$

$$Z = \sum \rho_k \quad (11)$$

Затем рассчитывают относительную долю данного цвета, которую обозначают буквами x , y , z (малыми) в общем составном цвете:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (12-14)$$

Получив величины координат x , y находят положение данного цвета (точка Ц) на цветовом графике (рис.19). Цветовой график представляет собой поле цветов в координатах $y - x$. По периметру цветового поля нанесены длины волн λ , соответствующие спектральным цветам, а центр его - точка Е - соответствует белому цвету. По мере приближения к точке Е чистота Р каждого спектрального цвета уменьшается, так как он все больше разбавляется белым.

Цвет, таким образом, может быть выражен как в виде двух координат x и y , так и в виде соответствующих данной точке Ц показателей доминирующей длины волны λ и чистоты цвета Р. Для того, чтобы перейти к показателям λ и Р, от центральной точки Е с координатами $x=y=z=0.333$ на цветовом графике проводят вектор через точку Ц(x ; y) до пересечения с линией спектральных цветов, ограничивающей периметр цветового графика. Точка пересечения К соответствует спектральному тону λ . Расстояние от точки Е до точки Ц соответствует разбавлению спектрального цвета белым, то есть его чистоте Р. Линии равной чистоты цвета часто бывают сразу нанесены на стандартном графике. Таким образом, цвет может быть выражен как через координаты (x , y), так и через показатели λ , Р. Расчеты, проведенные для большинства почв, показали, что доминирующие длины волн варьируют от 580 до 595 нм, а величины чистоты цвета достигают 60-70% , то есть лежат на относительно небольшом участке цветового поля.

3.3. Количественное выражение цвета через спектрофотометрические коэффициенты

Принципы расчета коэффициентов цветности предложены И.И. Кармановым [19], и основываются на следующих положениях.

1. Цветность почв зависит от доли данного цветового тона в общем цвете, и, следовательно, должна рассчитываться не как разность величин отражения при различных длинах волн, а как их частное. Поэтому степень изменения отражения ρ на некотором участке спектра должна рассчитываться, как частное абсолютных величин

коэффициентов отражения, характеризующих соответственно конец и начало данного участка:

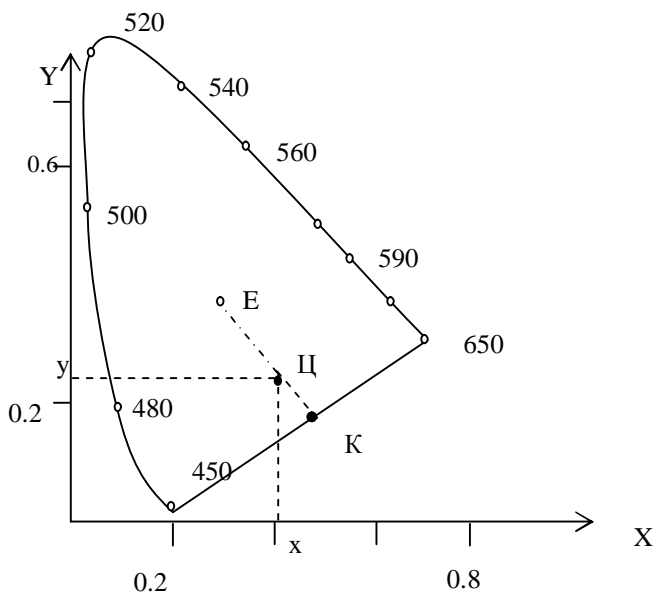


Рис. 19. Цветовой график (диаграмма цветности) в системе МКО (по [2])

$$\rho, \% = ((\rho_2/\rho_1) \cdot 100) - 100 \quad (15)$$

2. Для расчетов цветности почв целесообразно использовать не некоторые стандартные длины волн, которые рекомендуются по методу МКО, а некоторые интервалы длин волн, в которых коэффициенты отражения для изучаемых объектов изменяются максимально и минимально. Такие области были определены для различных форм соединений железа - основного почвенного носителя цветности. Для бурой гидроокиси железа они составляют 520 -580 нм и 450-488 нм, соответственно; для красноцветных маловодных гидратов окиси железа - 554-596 нм (область максимальных изменений); для желтых высокогидратированных - 500-540 нм (область максимальных изменений); для закисных форм, в частности серовато-голубоватого вивианита, область максимумов лежит в интервале 440-470 нм, а минимума в интервале 520-580 нм.

3. В международной системе цвета (рис. 19) цвет выражается в виде точки на цветовом графике с координатами (x, y). По аналогии, в предложенной автором системе, цветовой график изображен в виде круга, ось Y которого проходит через 590 нм, то есть примерно через

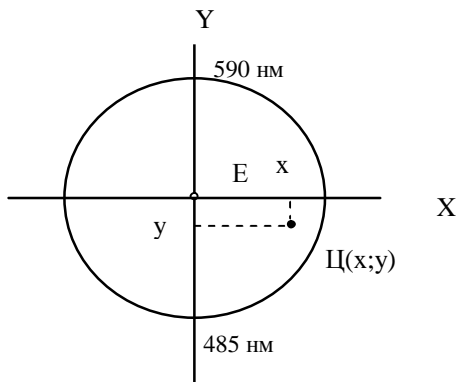


Рис. 20. Коэффициенты цветности Карманова ЦХ и ЦУ (по [19])

оранжевый тон, ахроматическую точку белого цвета Е к зеленовато-синему цвету с длиной волны около 485 нм (рис.20). Ось Х проходит также через точку Е и перпендикулярна оси Y. Любой цвет выражается в виде точки Ц с координатами (x, y), которые могут быть как положительными, так и отрицательными, при этом направление вектора от точки Е к точке Ц определяет цвет образца, а расстояние между точкой Е и точкой Ц - насыщенность цветового тона.

Чтобы оценить цветность почвенного образца, снимают спектр его отражения и рассчитывают две координаты цвета - ЦУ и ЦХ. Для определения цветовой координаты ЦУ рассчитывают разность в степени изменения спектрального отражения в интервалах волн 520-580 нм и 450-488 нм (как показательные участки кривой для наиболее близкой к оранжевому цвету бурой гидроокиси железа):

$$\text{ЦУ} = [((100\rho_{580}/\rho_{520})-100) - ((100\rho_{488}/\rho_{450})-100)] - \Delta, \quad (16)$$

где Δ - величина ЦУ для условно белого эталона.

Для показателя цветности по оси Х рассчитывают коэффициент ЦХ, используя области максимального изменения коэффициентов отражения в спектре высоко- и низко-гидратированных окисей Fe.

$$\text{ЦХ} = \frac{3}{2} [((100\rho_{540}/\rho_{500})-100) - ((100\rho_{596}/\rho_{554})-100)] - \Delta \quad (17)$$

где Δ - величина ЦХ для условно белого эталона. Коэффициенты ЦУ и ЦХ могут принимать как отрицательные, так и положительные значения. Откладывая от центральной точки Е цветового круга величины ЦХ и ЦУ, оценивают направление, определяющее данный цветовой тон, а квадратный корень из суммы квадратов ЦХ и ЦУ - определяет насыщенность цвета.

$$H = \sqrt{ЦХ^2 + ЦУ^2} \quad (18)$$

Сопоставление цветности и насыщенности цвета почв, определяемых с помощью коэффициентов ЦУ и ЦХ, с результатами определения цвета по Манселлу показало их удовлетворительное совпадение.

И.И. Кармановым [19] были предложены также дополнительные спектрофотометрические коэффициенты, производные от ЦУ и ЦХ. К ним относятся коэффициент относительного поглощения света (ОПС); коэффициент относительной чистоты цвета ОЧ и коэффициент дифференциации профиля КД.

Коэффициент ОПС был разработан исходя из того, что в реальных почвенных и других природных объектах величины коэффициентов отражения изменяются от 5 до 91,5% (а не в пределах абсолютной теоретической шкалы от 0 до 100). Автором было принято, что ОПС - величина, обратная коэффициенту отражения, которая равномерно убывает от 100 до 0 при изменении коэффициентов отражения от 5 до 91,5%.

$$ОПС = 500/КО - 6КО/100, \quad (19)$$

где КО – интегральный коэффициент отражения. Эта величина изменяется от 1-2 у белого известняка, до 8-12 у гор. А2 дерново-подзолистой почвы и 85-95 у гор. А1 горно-луговой черноземовидной почвы.

Коэффициентом ОЧ называют отношение величины насыщенности цвета к величине ОПС:

$$ОЧ = \frac{10H}{ОПС} \quad (20)$$

Самой высокой относительной чистотой цвета характеризуются некоторые тропические ферралитные почвы (до 70-80), тогда как гор. А1 серых лесных почв, черноземов имеют величины ОЧ около 1-4, для гор. В дерново-подзолистой почвы $ОЧ \approx 20$, для краснозема $ОЧ \approx 40$.

Расчет коэффициента дифференциации КД основывается на положениях о том, что в процессе аккумуляции железа в почвенном профиле коэффициенты цветности возрастают, а коэффициент

отражения убывает. Следовательно, величина КД должна быть прямо пропорциональна цветности и обратно пропорциональна КО:

$$КД = \frac{10ЦУ + 3ЦХ}{КО} \quad (21)$$

Величины КД максимальны для наиболее сильно ожелезненных почвенных горизонтов (50) и минимальны — в оподзоленных горизонтах (КД≈1-2).

Помимо спектрофотометрических коэффициентов Карманова, существует еще два метода оценки спектральных свойств почв, основанные также на измерении спектров отражения и его обработке. Получаемые показатели не направлены непосредственно на выражение цветовых характеристик почвы, хотя и могут применяться в сравнительных целях, поскольку различно окрашенные почвы различаются по набору спектральных параметров. К этим методам относятся интегрально-дифференциальный метод анализа спектров отражения [24] и система базисных показателей СОС [34], предложенные Д.С. Орловым с соавторами.

Интегрально-дифференциальный метод рассматривает спектр с точки зрения физики отражения, и позволяет определить общее количество отраженной энергии и ее качественный состав. Величина,

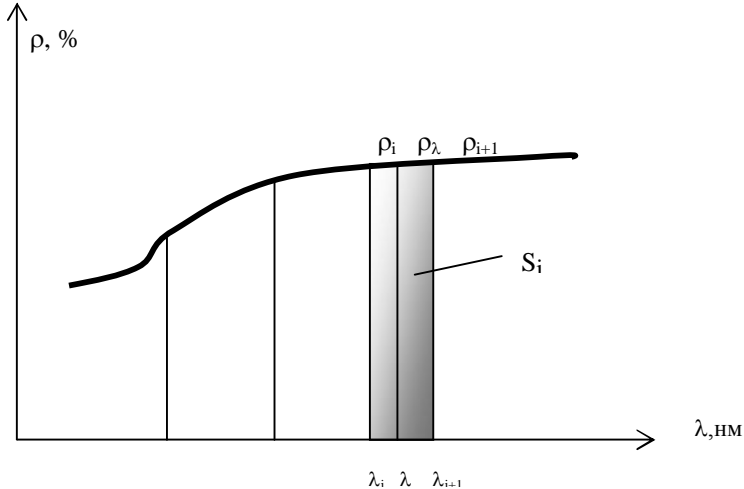


Рис. 21. Графический расчет величины интегрального отражения (по [24])

условно называемая *интегральным отражением* ρ , или интегральным коэффициентом отражения, вычисляется как площадь, ограниченная спектрофотометрической кривой и осями координат, то есть рассчитывается как интеграл функции $\rho=f(\lambda)$ (рис. 21). Для простых кривых расчет интеграла можно заменить нахождением среднего арифметического отражения в исследуемом интервале длин волн. Для этого суммируются величины коэффициентов отражения, взятые с шагом 40 нм, начиная с $\lambda=420$ нм: $\rho_{\varepsilon}=\frac{\sum\rho_{\lambda}}{n}$, где n - число суммируемых коэффициентов. Помимо интегрального отражения иногда рассчитывают максимумы и минимумы отражения, а также определяют точки перегиба спектральной кривой, для чего рассчитывают первую производную $\frac{d\rho}{d\lambda}$, и определяют длины волн, соответствующие точкам экстремума функции $\rho'=f'(\lambda)$.

В систему *базисных показателей спектральной отражательной способности* (СОС) почв, предложенной в 1995 г. Орловым с соавторами [34], входят следующие показатели:

- 1) спектральный коэффициент отражения при $\lambda=750$ нм, ρ_{750} ,
- 2) интегральный коэффициент отражения, ρ_{ε} ,
- 3) абсолютная величина перегиба, расположенного в средней части спектральной кривой, $\Delta\rho= \rho_{650}-\rho_{480}$.
- 4) высота перегиба, h ,
- 5) положение перегиба (длина волны полуперегиба), $\lambda_{1/2}$
- 6) угол наклона спектральной кривой и отдельных ее участков.

Величина интегрального коэффициента отражения рассчитывается, как упоминалось выше, для пологих кривых путем суммирования величин ρ (через 40 нм) и нахождения среднего арифметического значения отражения в диапазоне длин волн от 400 до 750 нм:

$$\rho_{\varepsilon}=\frac{\sum\rho_{400}+\rho_{440}+\rho_{480}+\rho_{520}+\dots+\rho_{680}+\rho_{720}}{9} \quad (22)$$

В некоторых работах отмечалось, что интегральное отражение позволяет получить ту же информацию о спектре, что и величина ρ_{750} , и для многих почв это справедливо. Однако есть случаи, когда почвы имеют одинаковое отражение в области 750 нм, но сильно различаются по форме спектра (рис. 22). Например, почва, богатая соединениями окисного железа, имеет высокое отражение в области 750 нм, однако, оно совсем не свидетельствует о высоком содержании гумуса, как это можно было бы заключить, исходя из величины ρ_{750} .

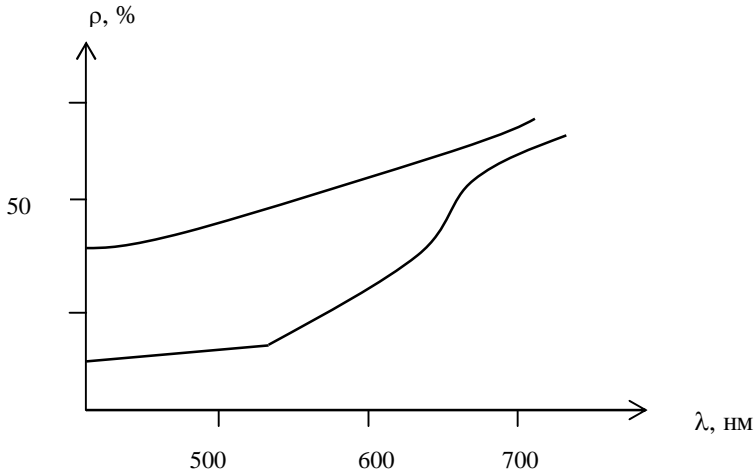


Рис. 22. Спектры отражения почв с равными величинами ρ_{750} и разными уровнями отражения ρ_e (по [34])

Поэтому величина ρ_e была включена в систему базисных показателей отражательной способности почв, тем более что определение ее важно для расчетов теплового баланса.

Высоту и положение перегиба h и $\lambda_{1/2}$ определяют следующим образом (рис. 23). Величину h находят, проводя касательные вдоль перегиба и участков, предшествующих и последующих перегибу. Через точки пересечения A и B касательных проводят прямые, параллельные оси абсцисс, и находят расстояние BC между ними по вертикали (в единицах длины или отражения). Если разделить высоту перегиба пополам, и на этом уровне провести еще одну прямую, параллельную оси абсцисс, то ее пересечение со спектральной кривой показывает длину волны полуперегиба $\lambda_{1/2}$. Для характеристики крутизны спектра предложено использовать тангенс угла наклона, то есть величину, равную отношению разности коэффициентов отражения при двух длинах волн на данный диапазон $\Delta\lambda$:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\rho_{\lambda_2} - \rho_{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (23)$$

Почвы с серой и темно-серой окраской имеют практически постоянный наклон спектра во всем видимом диапазоне длин волн,

поэтому могут характеризоваться величиной $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\rho_{750} - \rho_{400}}{750 - 400}$. Если спектральная кривая имеет перегибы, то есть неравномерный градиент $d\rho/d\lambda$, то для различных участков спектра целесообразно использовать свои значения тангенсов угла наклона ($\operatorname{tg} \alpha_i$).

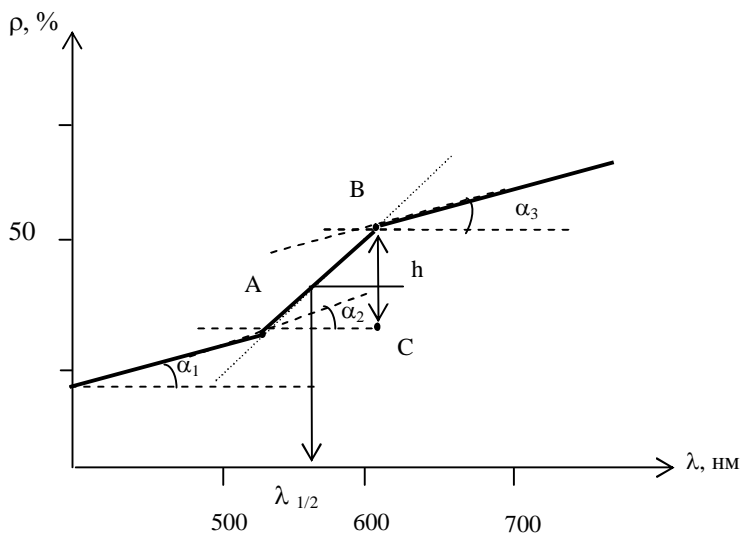


Рис. 23. Измерение высоты перегиба (h), длины волны полуперегиба ($\lambda_{1/2}$) и углов наклона (α) для разных участков спектра отражения (по [34])

Набор базисных показателей спектров отражения может быть использован для сравнительной характеристики почв, в том числе, характеристики их окраски. Однако, помимо характеристики цвета почв, спектральные показатели несут многообразную информацию о ее вещественном составе, физической структуре и свойствах. Различные компоненты почв, сами почвы и почвенные горизонты характеризуются своими особенностями спектральных показателей, которые можно использовать как качественные и количественные критерии. Для этого необходимо понимать, какая информация содержится в спектрах, а значит, знать, вследствие чего и каким образом трансформируется исходное электромагнитное излучение при взаимодействии с почвой.

Глава 4. Взаимодействие света с почвой

Падающий на поверхность почвы световой поток по законам оптики подвергается различным превращениям: могут происходить отражение, поляризация, рассеяние, преломление света и т. д. Почва в процессе взаимодействия со световым излучением также может изменяться с физико-химической точки зрения - изменяются энергетические запасы, происходят фотохимические процессы, изменяется скорость различных реакций, биологическая активность и пр. Результат взаимодействия зависит от оптических свойств почвенной среды, то есть способности отражать, поглощать, пропускать ЭМ колебания оптического диапазона. Как для любого процесса обмена энергии между системой и излучением, можно записать уравнение баланса [3], которое имеет следующий вид:

$$I = R + T + A, \quad (24)$$

где R - отраженная энергия, T - пропущенная энергия, A - поглощенная поверхностным слоем почвы, I - падающая на поверхность почвы ЭМ энергия. Поток отраженных лучей - составляющая R уравнения (24) - обуславливает видимую освещенность и цвет почвы, T - обеспечивает освещенность на определенной глубине, A - идет на нагрев почвы. Каждая из составляющих уравнения (24) характеризуется соответствующим коэффициентом: r - коэффициент отражения, a - коэффициент поглощения, t - коэффициент пропускания. Коэффициенты определяют долю данной составляющей от общего исходного потока, выраженную в процентах:

$$a = (A/I) \cdot 100\%, \quad (25)$$

$$t = (T/I) \cdot 100\%, \quad (26)$$

$$r = (R/I) \cdot 100\% \quad (27)$$

Сумма коэффициентов поглощения, пропускания и отражения равна 100%.

4.1. Пропускание

Для подавляющего большинства почв пропускающая компонента уравнения (24) довольно мала и составляет не более нескольких процентов, а чаще - доли процента. Глубина, на которую пропускаются световые лучи, называется *оптически активным слоем* (1). По данным разных авторов [3, 21] оптически активный слой составляет 3-100 мм. Пропускание зависит от сложения почвы, размера составляющих ее частиц, влажности, содержания гумуса, поглотительной и отражательной способности.

По данным Комякова [20,21], чем тяжелее механический состав почвы и чем больше содержание гумуса, тем меньше пропускание (рис.24). Понятно, что повышенное содержание гумуса увеличивает поглощение почвами световой энергии, поэтому пропускание снижается. Утяжеление механического состава обуславливает, с одной стороны, более плотное сложение почвы, и с другой, - более плотное закрепление гумусовых веществ и соединений Fe на поверхности почвенных частиц. Последнее связано с образованием более прочных глино-гумусовых и железисто-глиногумусовых комплексов. Плотное

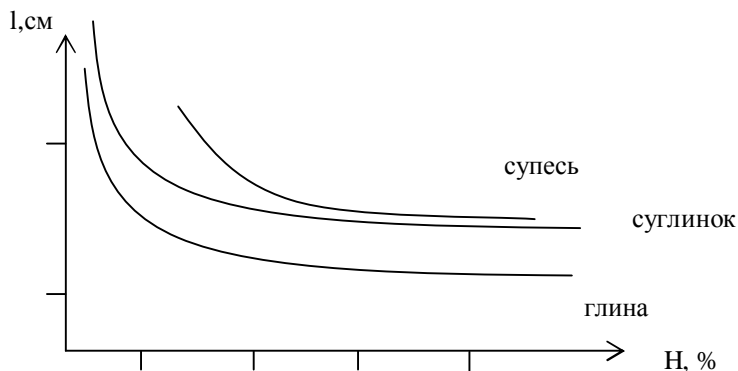


Рис.24. Влияние содержания гумуса и механического состава почвы на величину оптически активного слоя, l (по [20])

сложение почвенных частиц чисто механически препятствует проникновению световых лучей в почву, а состав поверхности микроагрегатов увеличивает поглощение, а, следовательно, уменьшает пропущенную составляющую.

Главным фактором, определяющим пропускание, является, безусловно, сложение почвы и размер частиц. Чем крупнее частицы, слагающие почву, тем более значительны промежутки между ними и тем больше глубина пропускания. При этом если поглощение мало, например, если частицы светло окрашены, свет, дополнительно отражаясь внутри почвы, проникает еще на большую глубину. Это явление типично для песков или песчаных почв. По данным Baumgardner (1953) (цит. по: [3]) в крупный кварцевый песок с частицами диаметром 4-6 мм свет проникает на глубину 2 см, а в мелкий песок (0,1-0,5 мм диаметр частиц) - на 2 мм. Всего доля пропущенного света составляет примерно 0.001 % от падающего.

Более высокое пропускание - до нескольких процентов и на глубину до 10 см, характерно для почв с трещиноватым сложением, например, такыров или вертисолов.

А. Комяковым [20,21], исследовавшим зависимость между глубиной оптически активного слоя и степенью дисперсности почв и минералов, было показано, что по мере уменьшения размеров частиц, мощность их оптически активного слоя уменьшается. Для темно окрашенных минералов влияние этого фактора проявляется в меньшей степени по сравнению с более светлыми минералами. Для почв и почвообразующих пород также было показано, что с утяжелением механического состава толщина оптически активных слоев уменьшается по экспоненциальному закону (рис.25), что объясняется усилением отражения света от более плотно сложенной поверхности, которая образуется при уменьшении размера частиц. Для рыхлых песков автор приводит величины оптических слоев порядка 0,2 см, для средних суглинков – 0,05 см, для глин – 0,03 см.

Влияние влажности на величину пропускания может проявляться по-разному, в зависимости от минералогического и механического состава почвы. По данным Комякова в светлых малогумусных почвах увлажнение может повышать пропускание света, так как световые лучи могут многократно отражаться и преломляться в пленках воды. Для многогумусных и глинистых почв, напротив, увлажнение ослабляет пропускание, так как повышенное содержание воды резко увеличивает плотность сложения и поглощение ЭМ энергии.

Пропускание света зависит от длины волны. По данным Feher, Frank (1936) (цит. по: [3]), чем больше длина волны падающего света, тем больше величина пропускания его почвой. Так, пропускание инфракрасных лучей в песчаную почву на глубину 0,5 см составляет 0,58%, а оранжевых лучей - на 2 порядка меньше. От спектрального состава зависит не только сама величина, но и глубина пропускания. Чем больше длина волны, тем глубже пропускание. Светопропускание измеряют различными способами. Например, с помощью фотобумаги или фотоэлементов, зарытых в почву на разную глубину, спектрофотометрически или по косвенному признаку - содержанию автотрофных микроорганизмов, например, сине-зеленых водорослей, изменению интенсивности фотохимических реакций, по усилению выделения CO_2 (последнее стимулируется при проникновении инфракрасных лучей).

4.2. Поглощение

Поглощающая составляющая уравнения энергетического баланса значительно преобладает практически для всех почв зонально-генетического ряда [25,39,49 и др.] и составляет от 50% у сероземов, до 95% у черноземов, черноземно-луговых почв и торфов, что понятно, поскольку поглощение электромагнитной энергии телом тем больше, чем темнее его окраска. Благодаря тому что, черноземы и черноземовидные почвы поглощают в 2-3 раза больше энергии, чем каштановые и темно-серые лесные почвы, при примерно равном количестве поступающей солнечной радиации, тепловой режим черноземов отличается рядом особенностей, благоприятствующих процессам гумусообразования и гумусонакопления.

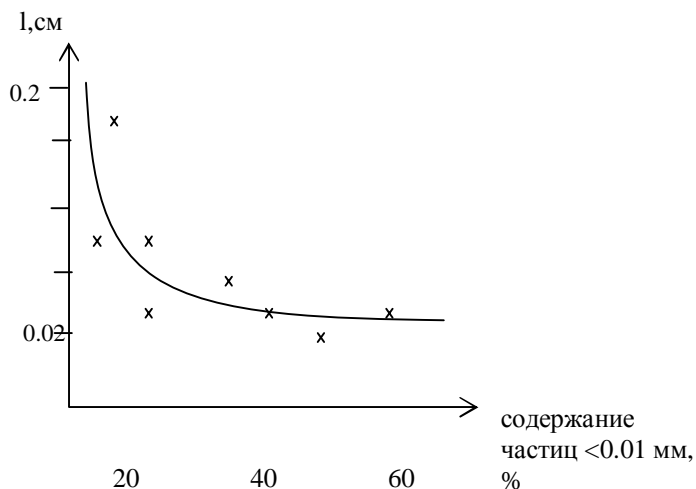


Рис.25. Зависимость толщины оптически активного слоя почвообразующих пород (l) от содержания тонкодисперсных фракций (по [21])

Темноокрашенные северные почвы также имеют более благоприятный тепловой режим, благодаря более сильному поглощению ЭМ световой энергии. С целью увеличить поглощение,

даже используют мульчирование почвы темноокрашенными материалами, покрывают черной пленкой и. т. д.

Главными компонентами почвы, определяющими поглощение света, являются гуминовые вещества, соединения железа и марганца, темно окрашенные минералы [24]. Частично поглощение света происходит в водяных пленках, покрывающих почвенные частицы, а также растительными остатками. При этом поглощение света почвенными пигментами селективно. Если ограничиться видимой частью спектра, то гумусовые вещества интенсивнее поглощают коротковолновую часть солнечных лучей, соединения окисного железа — синие и зеленые лучи, закисное железо — красные, а вода имеет сильные полосы поглощения в длинноволновой зоне - красном и ближнем инфракрасном (БИК) диапазонах. В ИК зоне происходит очень интенсивное поглощение электромагнитного излучения практически всеми почвенными компонентами. В первую очередь, поглощение в этой зоне характерно для органических веществ, имеющих сопряженные двойные связи, и, следовательно, способных к возбуждению даже при поглощении квантов невысокой энергии, то есть лучей длинноволновой области спектра. Однако и минеральные компоненты - глинистые минералы, кварц, карбонаты - имеют специфические полосы поглощения в ИК зоне.

Для оценки оптических свойств красящих компонентов почв применяются как спектры поглощения их растворов, так и ИК спектры, снимаемые для сухих порошков. Спектр поглощения, как упоминалось выше, представляет собой кривую изменения коэффициента поглощения вещества в зависимости от длины волны падающего излучения, на которой в большей или меньшей степени выражены максимумы. Участки спектра с повышенным поглощением световой энергии образуют полосы поглощения шириной $\lambda_2 - \lambda_1$. Для характеристики полосы используют длину волны максимального поглощения λ_{max} , соответствующую ей величину D_{max} (или $\varepsilon_{\lambda, max}$). Дополнительно применяют величину полуширины полосы поглощения $\Delta\lambda_{1/2}$, равную интервалу длин волн, соответствующему половине максимальной величины оптической плотности - $1/2D_{max}$ (или $1/2\varepsilon_{max}$) (рис. 11).

Количественные закономерности поглощения света веществом выражаются законом Бугера-Бера [54,56]. Закон может быть выражен в экспоненциальной или логарифмической форме:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l} \quad (28)$$

$$\lg I_0 / I_t = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l \quad (29)$$

где I_0 , I_t - потоки электромагнитной энергии до и после прохождения через раствор, C - концентрация поглощающего свет вещества в растворе или среде, поглощающей излучение, l - толщина поглощающего слоя, ϵ_λ - коэффициент поглощения, зависящий от длины волны и природы вещества.

В разных методах анализа используют как показатели поглощения раствора D , так и величины пропускания T [54]. Эти две величины взаимосвязаны: $-lg T = D$. Отношение энергии электромагнитных колебаний потока, прошедшего через раствор, I_t , к исходному потоку I_0 , является ничем иным, как пропусканием $T = I_t/I_0$, поэтому $-lg T = D$, где D - оптическая плотность.

Если концентрация вещества выражена в М/л - то величину ϵ_λ называют молярным коэффициентом погашения или молярной экстинкцией (л/М см). Он равен оптической плотности раствора с концентрацией 1М/л при $l=1$ см. Молярный коэффициент погашения характеризует индивидуальные свойства поглощающего свет вещества, и величина его зависит от молекулярного строения вещества, длины волны и температуры. Величину ϵ_λ в максимуме полосы поглощения обозначают $\epsilon_{\lambda, \max}$. Величина $\epsilon_{\lambda, \max}$ составляет несколько единиц для окрашенных единичных ионов или аквакомплексов (меди, никеля, железа (III)), порядка 10^2 - 10^3 - для других неорганических комплексных ионов. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами характеризуются максимальным поглощением $\epsilon_{\lambda, \max}$ порядка $n \cdot 10^4$ - $n \cdot 10^5$. Интенсивность и ширина полос поглощения в спектрах определяется типом электронных переходов, которые реализуются в атомах и молекулах вещества под действием света.

Если концентрация вещества может быть выражена только в весовых единицах (в процентах, %), что бывает для соединений с неопределенным молекулярным строением и весом, то вместо величины молярной экстинкции используют величину удельной экстинкции E . Величина $E_{1\text{см}}^{1\%}$ соответствует оптической плотности 1%-го раствора вещества при толщине светопоглощающего слоя $l=1$ см. Величины E вычисляют и для другой концентрации растворов, тогда в индексе указывается величина 0.01 или 0.001%. Величины оптических плотностей аддитивны (закон Фирордта), то есть оптическая плотность смеси компонентов, не вступающих в химическую реакцию друг с другом, равна сумме оптических плотностей компонентов:

$$\Sigma D = \epsilon_{\lambda,1}C_1l + \epsilon_{\lambda,2}C_2l + \dots + \epsilon_{\lambda,n}C_nl \quad (30)$$

Е-величины используют для характеристики поглощения гумусовых кислот [28,29,54].

4.2.1. Поглощение гумусовыми веществами излучения видимого диапазона

Гумусовые вещества характеризуются интенсивным поглощением в УФ области спектра, а с увеличением длины волны поглощение плавно убывает (рис.3). Специфических полос поглощения в спектре нет, иногда обнаруживаются небольшие максимумы в области 430, 448, 568, и 613 нм [24,28,29,54]. Данные максимумы свидетельствуют о присутствии особой фракции, так называемой P_g, продуцируемой некоторыми почвенными грибами, и впервые выделенной из препаратов гумусовых кислот К. Кумадой и О. Сато. Эта фракция часто встречается в различных почвах дерново-подзолистого ряда и некоторых других гидроморфных почвах. Вещество P_g-фракции представляет собой производное 4,9-дигидроксиперилена-3,10-хинона. В спиртобензольной вытяжке иногда проявляет свое присутствие хлорофилл (в виде максимума в области 660 нм). По С.Н. Алешину оптическая плотность (D) растворов гумусовых кислот может быть выражена, как экспоненциальная функция длины волны λ :

$$D_{\lambda} = k e^{-a\lambda} \quad (31)$$

где k , a — константы, e - основание натуральных логарифмов. Константа a характеризует особенности окраски, и ее нетрудно найти по двум измеренным значениям D_{λ_1} и D_{λ_2} :

$$a = (\ln D_{\lambda_1} - \ln D_{\lambda_2}) : (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (32)$$

Считается, что окраска гумусовых кислот обусловлена системой двойных сопряженных связей в сочетании с кислородсодержащими группировками [28,29], однако, видимо, система сопряжения не распространяется на всю молекулу, а представлена на отдельных ее участках, и каждый такой участок поглощает независимо. Поэтому спектр представляет собой результат сложения абсорбционных кривых изолированных участков. Поскольку алифатические части молекул гумусовых кислот практически не содержат хромофоров (цепочек двойных или сопряженных связей), то значения оптических плотностей в некоторой степени характеризуют соотношение между гидролизуемой и негидролизуемой частью молекул. Интенсивность окраски фульвокислот сильно зависит от pH раствора, что связано с присутствием в молекулах ФК кислых функциональных групп электронодонорной природы. Диссоциация гидроксогруппы, например, способствует усилению делокализации p-электронов,

вследствие чего окраска углубляется, а оптическая плотность растет. Для гуминовых кислот эффект влияния рН практически наблюдать не удается, так как в кислой среде ГК осаждаются. Под действием окислителей и света оптическая плотность растворов гуминовых кислот быстро ослабевает. Это связано, вероятно, с разрушением двойных связей $-C=C-$, соединяющих отдельные циклические фрагменты молекулы, то есть снижением длины цепи сопряжения в молекуле.

Коэффициенты удельной экстинкции гумусовых кислот почв специфичны и связаны с генетическими особенностями почв и самих гумусовых веществ. По E-величинам можно разделить гумусовые кислоты на группы, сравнить гумусовые вещества разного происхождения, условно оценить степень конденсированности молекул. Значения E-величин некоторых почв зонально-генетического ряда [29] приведены в таблице .2

Таблица 2. E-величины гуминовых и фульвокислот некоторых почв (по [29])

Почвы	$E_{465}^{0.001\% \text{ ГК}}$	$E_{465}^{0.001\% \text{ ФК}}$
Дерново-подзолистые	0.049	0.011-0.016
Серые лесные	0.076	0.017
Бурые лесные	0.050	-
Черноземы	0.113	0.010-0.014
Каштановые	0.067	-
Красноцветные	0.073	0.011-0.017
Сероземы	0.080	-
Солонцы, солоды	0.070	-
Засоленные	0.093	-

Е-величины рассчитывают двумя способами. В первом способе величину оптической плотности относят к содержанию углерода в веществе, ее обозначают E^C :

$$E^{0.001\% C} = \frac{D_{465}}{l C_c}, \quad (33)$$

где C_c - концентрация органического углерода в вытяжке (растворе в мг/100 мл). Во втором случае ее относят к концентрации вещества (гуминовой или фульвокислоты) и сравнивают растворы с равным содержанием вещества, такие Е-величины обозначают индексом ГК или ФК ($E^{ГК(ФК)}$):

$$E^{0.001\%ГК(ФК)} = \frac{D_{465}}{l C_{ГК(ФК)}}, \quad (34)$$

где $C_{ГК(ФК)}$ - концентрация гуминовой (фульвокислоты) в мг/100 мл. Второй способ более объективен и более близок по смыслу к величинам молярного коэффициента погашения. В этом случае Е-величина характеризует вещество в целом, так как оптические свойства молекулы гумусовой кислоты зависят от ее строения, а не только от содержания углерода. Величины E^C чаще рассчитывают для растворов, получаемых в ходе группового и фракционного анализа гумуса почв, для которых известна концентрация углерода. Для растворов препаратов гумусовых кислот рассчитывают величины $E^{ГК(ФК)}$. При равенстве молекулярных масс значения $E^{ГК}$ гумусовых веществ различного происхождения могут заменять молярные коэффициенты погашения, так как по смыслу:

$$E^{ГК} = \frac{\varepsilon}{100MM} \quad (35)$$

Н.К. Ларина и В.И. Касаточкина (1966) предлагали использовать Е-величины, рассчитанные первым способом, для сравнения степени ароматичности гумусовых кислот. Однако при этом допускается, что при равном содержании углерода в растворах, оптическая плотность обусловлена соотношением количеств углерода, входящего в конденсированные ароматические ядра, поглощающие свет, и углерода алифатических радикалов, прозрачных в видимой области. Такое допущение не вполне правомерно. Гидролизат гуминовых кислот также бывает окрашенным, что свидетельствует о том, что и периферические цепи вносят некоторый вклад в общее поглощение молекул. Кроме того, нет оснований отвергать возможность сопряжения между ароматическими и алифатическими фрагментами, также оказывающего влияние на окраску [28,29,54].

Для характеристики ГК применяют также коэффициенты цветности, предложенные Шпрингером, и равные отношению E-величин (или самих величин оптических плотностей D, так как отношение не зависит от концентрации раствора) при 465 и 650 нм. Обозначают коэффициенты цветности как E₄₆₅:E₆₅₀ (или E₄:E₆). Это менее надежные величины, по сравнению с E-величинами, так как поглощение гумусовых веществ в области 650 нм мало, и измеренная плотность несет большую ошибку.

4.2.2. Поглощение гумусовыми веществами излучения ИК-диапазона

Поглощение электромагнитного излучения инфракрасного диапазона характерно в первую очередь для органических компонентов почв, обладающих системами сопряженных связей в молекулах. Происхождение полос поглощения в ИК зоне связано с колебаниями отдельных атомов или атомных групп, и вращением молекулы в целом, поэтому, как уже говорилось выше, такие спектры относят к *колебательно-вращательным* спектрам. Иногда их называют просто молекулярными спектрами, подчеркивая их отличие от спектров поглощения в видимой и УФ областях, происхождение которых обусловлено электронными переходами.

Если в видимой спектрофотометрии обычно строят спектры в координатах D-λ, то в ИК-спектрометрии используют другие единицы. По оси абсцисс откладывают волновые числа, выраженные в обратных см (показывающие, какое число длин волн укладывается на отрезке длиной 1 см):

$$\nu, \text{ см}^{-1} = 10^4 / \lambda, \mu\text{м}. \quad (36)$$

По оси ординат откладывают или пропускание T, или поглощение D. Иногда используют и логарифмы D, или E-величины (а для веществ с известным молекулярным весом - коэффициенты молярного погашения).

Инфракрасная область спектра условно разделяется на ближнюю (0,770-2,5 мкм), среднюю (2,5-50 (30) мкм) и дальнюю (50 - 2000 мкм). В почвенных исследованиях используют часть средней ИК области - от 2,5 до 12-15 мкм. В этой области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул [28,29,54].

ИК колебания поглощаются гумусовыми веществами селективно, поэтому спектр состоит из набора специфичных полос поглощения (рис.26). По набору полос судят о качественном составе вещества, структуре молекул, типах связей и атомных группировок, а по степени

поглощения - о количестве вещества. При расшифровке спектров используют специальные таблицы или атласы для стандартных веществ. Идентификация индивидуальных веществ производится с помощью информационно-поисковых систем путем автоматического сравнения спектра исследуемого вещества со спектрами различных других веществ, хранящихся в памяти ЭВМ. Идентификация и оценка строения неизвестных веществ производится с помощью систем искусственного интеллекта. Сначала на основе экспериментальных спектроструктурных и других данных строятся различные гипотетические молекулы, затем генерируют их теоретические спектры и сравнивают последние с собственными спектрами. Количественный анализ смесей веществ основан на действии закона Бугера-Бера. Если число компонентов невелико, то удастся математически выделить их спектры, даже при значительном перекрывании, и тогда ошибка количественного определения сводится к долям процента.

Главными функциональными группами, обуславливающими поглощение ИК лучей разных длин волн, являются гидроксильные, карбонильные, карбоксильные группы, двойные С=C связи алифатических и ароматических группировок, С-Н связи, амидные группы и другие. Наиболее характерные полосы поглощения гуминовых веществ приведены в таблице 3. Поскольку многие типы связей проявляют себя в виде нескольких частот в разных частях

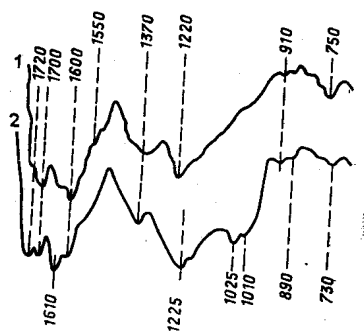


Рис. 26. Инфракрасные спектры гуминовых кислот в интервале волновых чисел $2000-700 \text{ см}^{-1}$: 1 – серая лесная почва, 2 – чернозем типичный (по [29])

спектра, для успешных и корректных интерпретаций необходимо всегда анализировать возможно более полный спектр. Иногда нет

Таблица 3. Важнейшие полосы поглощения в ИК спектрах гумусовых веществ (по: [28]).

Максимум полосы поглощения		Интенсивность	Группа
см ⁻¹	мкм		
3600	2.8	средняя или слабая	несвязанная группа ОН
3500-3300	2.8-3.0	сильная	группа ОН, связанная межмолекулярными водородными связями, частично NH
2920 и 2860	3.4-3.5	средняя или слабая	СН ₂ ,СН ₃
1725-1700	5.8-5.9	сильная	С=О в СООН. частично другие С=О и сложные эфиры
1650	6.0	переменная	амид-I
1610-1600	6.2	средняя или сильная	С=C (ароматические). возможно участие карбониллов
1590-1580 и 1400-1390	6.3 и 7.1-7.2	Переменная, зависит от степени замещения водорода карбоксильных групп	-[COO]-
1540	6.5	переменная	амид II
1510-1500	6.6-6.7	слабая	С=C (ароматические)
1460-1440	6.8-6.7	слабая или средняя	СН в СН ₂ (или СН ₃)
1260-1200	8.0-8.2	переменная	карбоксильная (С-О. частично ОН)
1150-1050	8.7-9.5	переменная	третичные. вторичные или первичные спирты
1080-1050	9.3-9.5	средняя или сильная	полисахариды
860-730	11.6-13.7	слабая	СН ароматические при двух и более незамещенных Н
730-720	13.7-13.9	слабая	-(СН ₂) _n при n>4

необходимости в полной расшифровке спектра, например, когда требуется установить изменения, произошедшие в результате каких-либо физико-химических воздействий на пробу.

Для неорганических компонентов почв ИК спектроскопия также является инструментом анализа. Для минеральных соединений почв характерны колебания связей $-Si-O-$ или $O-Si-O-$, или $Si-O-Al$, характеристические полосы поглощения имеют карбонаты, нитрат-ионы, ионы аммония. Чистые минералы имеют ряд специфических особенностей, как правило, достаточных для их диагностики, однако анализ смесей нескольких минералов, как это характерно для почв и почвенных коллоидов, более сложен.

Спектры почв имеют характерный набор общих полос и некоторые специфические для отдельных типов полосы. Основу спектров составляют полосы силикатов, кварца, полосы поглощения ОН-групп и воды. В карбонатных почвах в спектре присутствуют специфические карбонатные полосы [54].

4.3. Рассеяние света

Помимо поглощения и пропускания в почве могут происходить и другие явления: например, рассеяние света в водяных пленках, покрывающих почвенные частицы. В пленках воды, прозрачных кристаллах частиц почвенных минералов могут происходить процессы преломления, поляризация, интерференция солнечных лучей. Доля этих процессов, однако, довольно мала, и возникающие вторичные потоки световой энергии либо, в конечном счете, поглощаются красящими компонентами почв, либо сливаются с отраженным от поверхности почвы световым потоком. Значимого влияния на спектральный состав отраженного света или его количество вторичные световые потоки не оказывают. Тем не менее, можно хотя бы в общих чертах описать природу явления, поскольку при дистанционных измерениях рассеяние от облаков, атмосферных компонентов, растительности может играть заметную роль в общем энергетическом балансе. Рассеивание света в его классическом виде было изучено Релеем. Падающая электромагнитная волна вызывает возмущение в среде, куда она попадает. По принципу Гюйгенса-Френеля каждая точка волнового фронта, распространяющегося в некой среде, является источником вторичных волн [55]. В результате возникают вторичные световые волны. В однородной среде (атомарное строение тоже создает неоднородность, но размеры атомов малы по сравнению с длиной волны) волны от разных атомов взаимно

гасятся и рассеяние минимально. В неоднородной среде, где неоднородности больше длины волны, они являются источником длин волн различной интенсивности, более или менее усиливают друг друга в каком-либо направлении. Поэтому и рассеяние света проявляется отчетливо в каком-либо одном направлении. По закону Релея интенсивность рассеянного света I обратно пропорциональна четвертой степени длины волны: $I \sim 1/\lambda^4$, из чего следует, что преимущественно рассеиваются короткие волны. Причиной голубого цвета неба является именно Релеевское рассеяние, происходящее при рассеянии белого света солнечных лучей частицами пыли, влаги, молекулами газов, содержащихся в атмосфере. Проходящий через мутное вещество белый свет, напротив, кажется красноватым из-за обеднения его коротковолновыми лучами. Мандельштамом было показано, что рассеяние может происходить и на поверхности жидкости, так как из-за теплового движения молекул она не представляет собой идеально ровного зеркала, и, действительно, имеет несколько матовый вид. В обычных условиях эта матовость выражена довольно слабо, из-за сил поверхностного натяжения, но на границе сред с близкими значениями коэффициентов поверхностного натяжения рассеяние света довольно интенсивно. Как уже было сказано, при дистанционных измерениях рассеяние может играть значительную роль, как компонент уравнения энергетического баланса, а внутрпочвенное рассеяние статистически значимых вкладов в трансформацию потока электромагнитного излучения не создает. Основную долю баланса составляет отраженный поток солнечного излучения, который регистрируется при различного рода лабораторных и дистанционных исследованиях почв.

4.4. Отражение света почвами

Почвы отражают от 5-10 до 90% падающей солнечной (световой) энергии [24,25,27,41,45]. Отражение света почвами подчиняется основным законам оптики, но при этом имеет свою специфику. Из оптики и кристаллооптики известно, что существует несколько видов отражения [по: 44].

Зеркальное отражение свойственно отполированным поверхностям и подчиняется правилу: угол падения равен углу отражения (рис 27,а). Падающие лучи отражаются под определенным углом. Такое отражение свойственно из природных объектов водным поверхностям, дорогам со свежим асфальтовым покрытием, отложениям минералов, солей.

Диффузное отражение наблюдается при падении лучей на ортотропную матовую поверхность - в этом случае световые лучи отражаются более или менее равномерно во всех направлениях, вне зависимости от того, под каким углом они падали (рис. 27,в). Отражающие свойства поверхности в этом случае характеризуют *индикатриссой рассеяния*, то есть изображают в виде векторных диаграмм, показывающих количество отраженной в разных направлениях световой энергии. Вид индикатриссы рассеяния неортотропной поверхности зависит от того, под каким углом расположен прибор, фиксирующий отраженный поток, и от угла падения лучей. В случае классического диффузного отражения индикатрисса рассеяния близка к сфере. В природе диффузное отражение характерно для развеваемых песков.

Стеклянное отражение наблюдается, когда поглощение практически отсутствует, а поверхность прозрачна. Изменения, происходящие со световым потоком - это главным образом

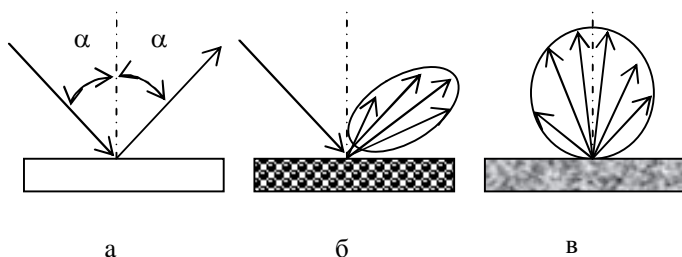


Рис. 27. Отражение световых лучей от различных поверхностей
а – зеркальное, б – направленно-рассеянное, в – диффузное [24]

преломление лучей. Характерно для наста, льда, ряда минералов.

Наиболее часто встречается смешанный тип отражения, складывающийся из диффузного и зеркального. Индикатрисса рассеяния является в этом случае результатом смещения сферической и вытянуто-эллипсоидальной форм, то есть в каком-либо направлении отражение выражено сильнее, чем в других (рис 27, б). Другое название такого типа отражения - направленно-рассеянное. Направленно-рассеянное отражение характерно для почв, большинства горных пород, других природных объектов.

Показатели отражения различаются в зависимости от способа их измерения. Характеристикой отражательной способности является

альbedo - это величина светового потока F , отраженного поверхностью во всех направлениях, и отнесенная к величине падающего на эту поверхность исходного потока F_0 [44].

Таким образом, для расчета альbedo необходимо знать величины падающего и отраженного потока лучистой энергии. Измеряют величины альbedo в лабораторных условиях с помощью спектрофотометров с интегрирующей сферой (СФ-14, СФ-18), позволяющей уловить и зарегистрировать весь поток отраженного излучения. В этом случае вместо более широкого понятия “альbedo” применяют такую характеристику, как *коэффициент отражения*. Коэффициентом отражения называют величину, равную отношению интенсивности отраженного от поверхности объекта во всех

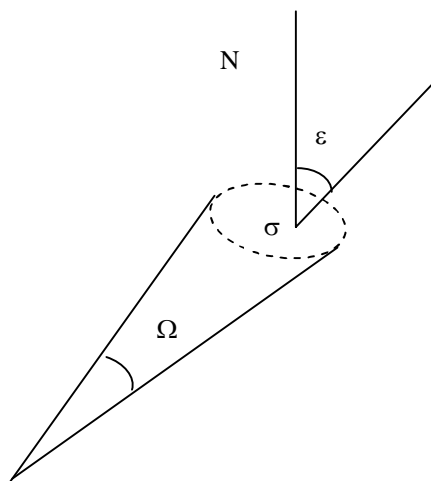


Рис. 28. Измерение потока излучения, отраженного от площади σ и ограниченного телесным углом Ω (по [55])

направлениях излучения R к интенсивности отраженного от идеально рассеивающей поверхности (эталона) излучения R_0 . В данном случае R_0 соответствует F_0 : так как поглощение эталона практически равно нулю, поэтому отражение от него равно величине исходного падающего потока. Коэффициент отражения принято обозначать символом ρ :

$$\rho = (R/R_0)100\%. \quad (37)$$

В случаях, если измеряется не весь поток, отраженных излучений, а лишь его часть, ограниченная некоторым телесным углом Ω , речь идет о коэффициентах яркости γ [44,55]. Яркостью объекта B называют

величину, равную отношению величины F_0 падающего светового потока к величинам площади отражения (σ), телесного угла (Ω) и косинуса угла наклона (ε) между направлением, в котором измеряется световой поток, и перпендикуляром N (рис. 28):

$$B = \frac{F_0}{\sigma \Omega \cos \varepsilon} 100\% \quad (38)$$

Коэффициентом яркости (r) называют величину, равную отношению интенсивностей потока излучения B , отраженного поверхностью объекта в каком-либо направлении, к интенсивности потока B_0 , отраженного в том же направлении, но от идеально рассеивающей поверхности (эталоны):

$$r = (B/B_0)100\% \quad (39)$$

Коэффициенты яркости измеряют в лабораторных или полевых условиях и дистанционно - с помощью фотометров и спектрофотометров без интегрирующей сферы [54]. Эталоном обычно служат поверхности, покрытые оксидом или сульфатом Ba или Mg , отражение которых близко к 100%. Понятие "*спектральный*" в применении к словосочетанию коэффициент отражения или яркости означает, что отражение или яркость измеряются при какой-либо определенной длине волны λ , то есть поток излучения монохроматичен. Монохроматизация потока осуществляется с помощью различного рода диспергирующих элементов - призм, светофильтров, дифракционных решеток. Полная монохроматизация практически не достигается, однако, наиболее совершенные интерференционные светофильтры позволяют выделить из потока излучения узкий пучок шириной $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$. Обозначают спектральные коэффициенты отражения (СКО) и спектральные коэффициенты яркости (СКЯ) соответствующими символами с указанием длины волны - ρ_{750} , r_{500} и. т. д. В почвенных исследованиях также часто используются понятия *интегральное отражение* или интегральный коэффициент отражения [24, 41, 54]. Интегральное отражение ρ_ε - это общее количество световой энергии, отраженной объектом в интервале длин волн от 400 до 750 нм, выраженное в процентах от общего количества исходно падающей энергии в этом же интервале длин волн. Проще говоря, это усредненное отражение объекта в видимом диапазоне. Для пологих кривых без большого количества максимумов и минимумов рассчитывается по формуле:

$$\rho_\varepsilon = \frac{\sum \rho_{\lambda, i}}{n} \quad (40)$$

где $\rho_{\lambda,i}$ - спектральные коэффициенты отражения при i -тых длинах волн, расположенных через равные промежутки, n - число суммируемых коэффициентов (рис.21)

Почва, как окрашенное природное тело, поглощает световую энергию избирательно, то есть спектральный состав отраженного света отличается от состава падающего светового потока [24,39]. В частности, для почв характерно несколько большее отражение лучей длинноволновой зоны спектра по сравнению с коротковолновой. Однако почвы нельзя отнести к объектам с типичным селективным или неселективным отражением. Селективно отражающие поверхности (иначе говоря, окрашенные в хроматические цвета) характеризуются спектром с ярко выраженным одним или несколькими экстремумами - полосами поглощения (рис.18 в, г), а неселективные (окрашенные в ахроматические цвета) - характеризуются постоянными значениями СКО для разных длин волн (рис. 18. а, б). В спектрах отражения почв СКО возрастают по мере увеличения длины волны излучения (рис.22), градиент изменений величин отражения зависит от типа почвы и ее вещественного состава.

Как уже было сказано, спектры отражения почв снимают с помощью спектрофотометров. Существует большое количество разных их модификаций, позволяющих измерять отражение как в видимой, так и в УФ и ближней ИК областях спектра. Для съемки спектра отражения на спектрофотометре СФ-18 подготовленный образец почвы помещают в кювету для спектрофотометрирования, последняя устанавливается в интегрирующую сферу прибора (шар Тейлора), покрытую веществом с 100% отражением, после чего измеряют отраженный поток для излучения разных длин волн.

Подготовка почвы к съемке спектра нужна для приведения образца к некоторому стандартному состоянию, что необходимо для получения сравнимых величин коэффициентов отражения. Дело в том, что на результаты спектрофотометрирования существенное влияние оказывают различные условия: как состояние пробы, так и условия съемки. Так, сильное влияние оказывает различная влажность почв. Пробы с разной влажностью различаются по уровням отражения, т.к. вода усиливает поглощение света во всем диапазоне длин волн и отражение резко снижается. Кроме того, влияет величина частиц, складывающих почву, то есть степень измельчения пробы. С уменьшением размера частиц, последние образуют более плотную упаковку (см. ниже), поверхность становится более гладкой, уменьшается количество микротеней, создаваемых неровностями поверхности. Эти факторы увеличивают уровень отражения. Наконец,

при измерениях СКЯ большую роль играют условия съемки. Во-первых, это угол падения исходного светового потока. В природных условиях - это высота стояния солнца. При углах стояния солнца менее 46 градусов нарушается ортотропность отражения эталона, поэтому измерения проводить нужно при положении солнца, близком к зениту. Во-вторых, показатели яркости различаются в зависимости от угла съемки (положения прибора), поскольку, как говорилось выше, индикатрисса рассеяния поверхности объекта, скорее всего, имеет не сферическую форму, а значит, и количество световой энергии, отражаемой и измеряемой под разными углами, может различаться. Наконец, на результаты измерения влияет неоднородный характер поверхности: трещины, глыбы, комья изменяют количество отраженной энергии. При дистанционных измерениях к перечисленным факторам добавляются показатели состояния атмосферы: дымка, туман и прочие.

Поэтому для стандартизации лабораторных условий спектрофотометрирования образцы предварительно высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают, не нарушая микростроения почвенных микроагрегатов, и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Иногда целесообразно измерять спектры отражения фракции 0,25-1 мм для получения более воспроизводимых результатов.

Поскольку влажность и размер частиц оказывают наиболее заметное из всех показателей физического состояния почвы на их светоотражение, характер их влияния заслуживает более детального рассмотрения.

Глава 5. Влияние вещественного состава и физического состояния почв на их спектральную отражательную способность

5.1. Влияние структурного состояния почв на величины спектральных коэффициентов отражения

Влияние размера структурных отдельностей на отражение почвами солнечной энергии было показано в 1928 году А. Скворцовым, исследовавшим отражение подгорного глинистого светлосема. Автор установил, что в зависимости от степени шероховатости поверхности почвы ее альbedo различается. Для почвы с выровненной поверхностью отражение составило 30-31%, для почвы, покрытой мелкими комьями – 25%, а для свежевспаханной, покрытой крупными

комьями - 17% (данных о размере комьев автор не приводит). Далее, в 60-е годы в лабораторных условиях было показано, что при измельчении почвы, с уменьшением размера частиц, складывающихся поверхность, ее отражение возрастает. По данным Орлова с соавторами [24,25,30,39,41] измельчение сказывается на изменениях спектральных коэффициентов отражения почв, начиная с размера частиц 2-3 мм, а фракции с более крупными размерами частиц практически не различаются по уровню отражения. В естественном состоянии почвы отражают примерно так же, как их фракции с размером частиц 1-5-7 мм, что связано с преобладанием их на поверхности отражения, наряду с присутствием более крупных агрегатов. Ю.Н. Садовников [39,46] также показал для разных типов почв, что границей размера агрегатов, после которой отражение почв резко возрастает, является диаметр 2-3 мм. По другим данным, например, Рачулика и Ситниковой [43], изучавших сероземы, в интервале от 7 до 0,25 мм отражение фракций почвы практически не различается, и только измельчение мельче 0,25 мм приводит к возрастанию коэффициентов отражения. В естественных условиях по данным Федченко, Кондратьева [53] почвы с размерами комьев около 5 см и 20-25 см практически не различаются по отражению. Рачулик, Ситникова [43] также установили в модельных опытах, что почвы с преобладанием на поверхности комьев диаметром 2-3, 5 и 5-10 см не различаются по уровню отражения (различия между вариантами не превышают 2%).

Функциональная и количественная зависимость между величинами коэффициентов отражения и размером частиц была впервые выведена Д.С. Орловым в 1966 г. [30] Им было исследовано изменение величин спектрального коэффициента отражения при 700 нм (ρ_{700}) в зависимости от размера агрегатов (d) для разных типов почв: дерново-подзолистой, темно- и светло-каштановой, обыкновенного чернозема [24]. Из образцов почв методом сухого просивания были выделены фракции агрегатов разного размера и сняты спектры их отражения, затем величины ρ_{700} соответствующих фракций сопоставили с размером частиц. Было показано, что зависимость имеет вид экспоненциальной функции (рис.29):

$$\rho_{700} = k \cdot 10^{-ld} + \rho_{700, \max} \quad (41)$$

где k , l - константы, выражающие форму кривой, $\rho_{700, \max}$ - коэффициент отражения агрегатов максимального размера, эмпирический коэффициент, специфичный для каждого изученного типа почв и генетического горизонта. Так, для дерново-подзолистой почвы величина $\rho_{700, \max}$ имеет наиболее низкое значение для горизонта В,

максимальное - для горизонта А2. Коэффициенты l, k также заметно различаются (в 5 и более раз) для разных почв и горизонтов (табл. 4).

Полученные из уравнения (41) расчетные (теоретические) величины ρ_{700} хорошо согласовывались с экспериментально полученными значениями коэффициентов отражения фракций разного размера, за

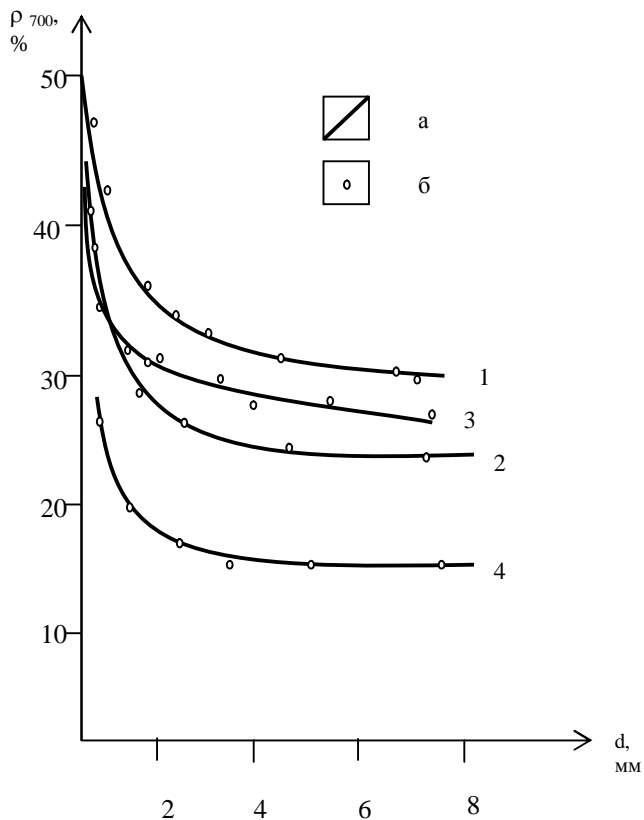


Рис.29. Зависимость отражательной способности от размера агрегатов; 1-3 – дерново-подзолистая почва, 1-гор.Е, 2- гор. В, 3 –гор. А1; 4 – темно-каштановая почва; а – теоретическая кривая, б-экспериментальные данные (по [24])

исключением фракций менее 0.25 см дерново-подзолистой и светло-каштановой почвы. Их реальные величины оказались выше, чем теоретически рассчитанные, что объясняется, по-видимому, накоплением в этих фракциях остаточных продуктов выветривания – например, кремнезема с собственными высокими коэффициентами отражения.

Таблица. 4. Отражательная способность почвенных агрегатов (по [24])

Почва, горизонт	ρ_0	ρ_{\max}	l	k
Дерново-подзолистая:				
A1	43.0	33.0	0.22	10.0
E	50.5	38.5	0.27	12.0
B1	41.5	35.5	0.26	6.0
Мощный чернозем, A1	17.5	15.5	0.60	2.0
Обыкновенный чернозем, A1	16.6	13.0	1.22	3.6
Темно-каштановая, A1	22.0	18.0	0.38	4.0
Светло-каштановая, A1	26.5	20.0	0.52	6.5

Причинами изменения отражательной способности почв с уменьшением размера агрегатов являются как изменения формы и строения поверхности самих агрегатов, так и изменение их взаимного расположения (упаковки) на поверхности отражения. Это влияние можно проиллюстрировать графически (рис.30). Агрегаты неправильной формы неплотно прилегают друг к другу, что способствует большему проникновению лучей внутрь почвы, при этом часть их там гасится, многократно преломляясь и поглощаясь внутри почвы, часть – проникает в более глубокие слои. Искусственное дробление агрегатов ведет к более полному заполнению поверхности, так как форма частиц приближается к шарообразной. Если крупные агрегаты имеют более сложную и неправильную форму и, следовательно, создают более сложную поверхность с большим количеством межагрегатных промежутков, то в идеальном случае сферической формы частиц образуется более плотная упаковка. Практически гладкая поверхность отражает максимальное количество лучистой энергии. Величину $\rho_{700,0}$ - значение коэффициента

отражения, если размер частиц условно равен 0, предлагается использовать для сравнительной характеристики отражательной

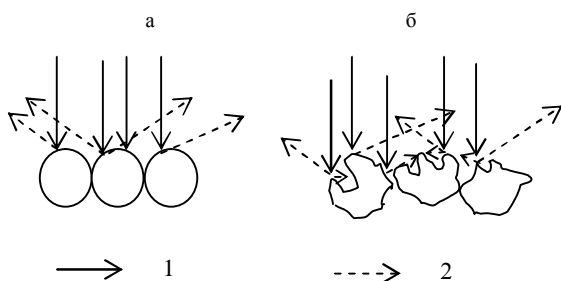


Рис. 30 Схема отражения световых лучей от поверхности агрегатов сферической (а) и неправильной (б) формы: 1 - падающие лучи, 2 – отраженные лучи (по [24])

способности агрегатов почв разных типов. Коэффициенты отражения крупных фракций одной и той же почвы часто могут заметно отличаться, тогда как более мелкие фракции имеют практически одинаковые значения отражения.

Параметры l и k уравнения имеют следующее значение. Чем больше k , тем больше разница в форме и упаковке агрегатов крупных и мелких фракций, чем больше l , тем постепеннее меняются эти показатели по мере их укрупнения.

Таким образом, измельчение почвы приводит к увеличению ее интегрального отражения, спектральный состав отраженных излучений в большинстве случаев от измельчения практически не зависит.

В естественных условиях, помимо размера почвенных микроагрегатов, существенное влияние на измеряемые показатели отражения оказывает текстура поверхности. Толчельников [48,50], Ashburn, Weldom [60], изучавшие ячеистые пески, такыры и другие почвы и геологические объекты со сложной поверхностью, показали, что чем больше неровностей на поверхности и чем ниже при этом высота стояния солнца, тем больше образуется теней на поверхности, тем меньше ее отражение. Если на поверхности есть бороздки и гребни, то тон изображения такой почвы на фотоснимке будет сильно зависеть от того, параллельно или перпендикулярно солнечным лучам эти неровности расположены. Кроме того, на отражение почвы в

естественных условиях значительное влияние оказывает вспашка - коэффициент отражения вспаханной почвы почти в 2 раза меньше, чем необработанной. Сглаженные дождем комья отражают на 10-15% (относительные величины) больше, чем свежие комья.

Таким образом, обсуждая влияние размеров частиц, слагающих почву, на ее спектральную отражательную способность, можно резюмировать, что измельчение до размера агрегатов 2-3 мм, а особенно до 0,25 мм - увеличивает ее отражение, и зависимость выражается уравнением экспоненты. В природных условиях на коэффициенты яркости заметное влияние оказывает текстура поверхности. Вспашка снижает их почти в 2 раза, тогда как другие виды обработок влияют незначительно, так как тогда на поверхности почвы преобладают комья размером от нескольких см до 0,5-1 мм. Отражение поверхности в естественных условиях зависит от условий освещения и особенностей спектрофотометрирования.

5.2 Влияние неоднородности окраски

На макроуровне неоднородность почвенной окраски проявляется не очень часто - в болотных почвах, латеритах и некоторых других специфических почвах, как правило, с переменным окислительно-восстановительным режимом [24]. На микроуровне поверхность каждого почвенного микроагрегата почти всегда состоит из двух и более компонентов: наиболее распространены сочетания между собой таких компонентов, как алюмосиликатная основа, различные легкорастворимые соли, гумус, железо. Совокупное восприятие окраски и ее измерение на спектрофотометре, определяется соотношением площадей, которые занимают на поверхности микроагрегатов каждый из окрашенных компонентов.

Если s_1 и s_2 - доли площади, занимаемые компонентами 1 и 2, ρ_1 и ρ_2 - их коэффициенты отражения (в долях единицы), то коэффициент отражения смеси ρ [24,41]:

$$\rho = \rho_1 S_1 + \rho_2 S_2 \quad (42)$$

Если смесь двухкомпонентная, т.е. $S_1 + S_2 = 1$, то площадь, занимаемую одним из них, можно выразить относительно другого как $S_1 = 1 - S_2$, откуда предыдущую формулу (42) можно записать в виде:

$$\rho = \rho_1 (1 - S_2) + \rho_2 S_2 = \rho_1 - \rho_1 S_2 + \rho_2 S_2 = S_2(\rho_2 - \rho_1) + \rho_1 \quad (43)$$

Из такого уравнения можно, зная коэффициенты отражения индивидуальных компонентов и отражение смеси, найти занимаемые ими площади поверхности. Уравнение справедливо для любого числа

компонентов (тогда число слагаемых будет равно числу компонентов), и хорошо совпадает с экспериментальными данными. Д.С. Орловым для многокомпонентных смесей были рассчитаны доли площадей, занимаемых гипсом и карбонатами на поверхности микроагрегатов чернозема [24].

Однако в почвенных исследованиях часто более актуально оценить не соотношение площадей, а соотношение объемных или весовых долей компонентов в составе конкретного образца почвы. В идеальном случае, если частицы двух неодинаково окрашенных компонентов имеют кубическую форму и образуют плоскую поверхность отражения, то зависимость между объемными долями компонентов (в долях единицы) V_1 и V_2 и соответствующим коэффициентом отражения их смеси ρ выразится аналогично уравнением:

$$\rho = \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 \quad (44)$$

Однако реальные почвы сложены агрегатами неправильной формы, и отражение происходит не с условной плоской поверхности, а с более сложной; часть светового потока претерпевает 2-кратное и даже многократное отражение. Для учета всех этих факторов вводятся ряд поправочных показателей, и тогда уравнение (44) приобретает вид:

$$\rho = \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 - 1.5 V' \alpha (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (45)$$

где ρ - коэффициент отражения смеси, ρ_1 и ρ_2 - коэффициенты отражения чистых компонентов, V_1 и V_2 - объемные доли компонентов ($V_1 + V_2 = 1$), V' - объемная доля компонента, содержащегося в меньшем количестве, 1,5 - эмпирический коэффициент, α - доля площади сечения потока, соответствующая двукратному отражению света. Приближенное значение коэффициента $\alpha = 0.59$, если допустить, что все агрегаты касаются соседних частиц по всему периметру.

Если удельный вес компонентов близок, то объемные доли можно заменить на весовые. Уравнение было проверено в сериях модельных экспериментах и было показано, что оно дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Чистый кварцевый песок смешивали в разных отношениях с ожелезненным песком или с тем же песком, окрашенным разными красителями, и коэффициенты отражения смесей использовали для расчета объемных долей компонентов. Аналогичные опыты проводили с пробами горизонтов А и С чернозема. Полученные результаты подтвердили правильность теоретически выведенного уравнения, то есть возможность оценки соотношения объемов двух окрашенных компонентов в смеси по коэффициентам отражения.

5.3. Влияние влажности

Увлажнение почв всегда приводит к их потемнению и, следовательно, снижению отражения [7,20,39,50,60 и др.]. Однако в зависимости от механического состава каждая почва по-разному меняет свои коэффициенты отражения при увеличении влажности. Наиболее заметно влияние увлажнения сказывается на светлых почвах легкого механического состава, в меньшей степени - на тяжелых глинистых почвах [50,62]. Большое значение имеет диапазон изменения влажности. В интервале от абсолютной сухости до максимальной гигроскопической влажности и после достижения полной влагоемкости коэффициенты отражения почв почти не меняются (рис.31). По данным разных авторов [7,46,50] наиболее сильно отражательная способность изменяется в промежутке от максимальной гигроскопической влажности (МГ) до 2МГ или до полной полевой влагоемкости (ППВ) - в 1,5- 2,5 раза.

По данным Толчельникова [50] влажность оказывает максимально заметное влияние на коэффициенты отражения почв в разных диапазонах, в зависимости от механического состава. Так, эти диапазоны составляют: для супесчаных почв - 0,3-2-3%, легкосуглинистых - 0,4-10%, тяжелосуглинистых - 2-12%, для глинистых - 4-5-25%. Наиболее заметно изменяется отражение света слабогумусированными почвами по сравнению с многогумусными.

Для математического описания влияния влажности на величины коэффициентов яркости почв Б.В. Виноградовым [7] была предложена математическая модель, выражающаяся уравнением:

$$r_{\varepsilon} = r_z + (r_0 - r_z) \exp(-\alpha W^c) + dW^n, \quad (46)$$

где r_{ε} - интегральный коэффициент яркости почв в интервале 580-720 нм, r_0 - коэффициент яркости почвы при влажности $W=0$, r_z - коэффициент яркости почвы при влажности, равной наименьшей полевой влагоемкости, α , d , $n < 1$, $c > 1$ - коэффициенты уравнения. Исследования проводили на такыровидном солонцеватом сероземе (слой 0-2(5) см). По данным автора уравнение позволяет дистанционно различать почвы с грациями влажности 2-4%.

Данные об отрицательном характере корреляционной зависимости коэффициентов яркости и отражения почв от влажности приводят и многие другие авторы [46, 62, 65, 66, 79]. При этом предлагается для диагностики влажности использовать, помимо интегрального отражения, разные диапазоны спектра, в том числе, в ИК зоне (1430 нм, 1990 нм, 2350 нм).

В некоторых случаях зависимость между содержанием воды в почве и ее спектральными коэффициентами отражения имеет более простой характер. Так, линейное уравнение зависимости коэффициентов отражения от влажности было получено Ю.Н. Садовниковым [39,46]. Автор считает, что в диапазоне от 5 до 20% содержания воды, что в изученных им почвах соответствовало диапазону от гигроскопической влажности до влажности, соответствующей полной капиллярной влагоемкости, аппроксимируется линейной функцией вида:

$$\rho_{\varepsilon} = A - b W, \quad (47)$$

где ρ_{ε} - интегральное отражение почвы, A, b - константы, характерные для конкретного почвенного типа. Нужно отметить, что уравнение (46)

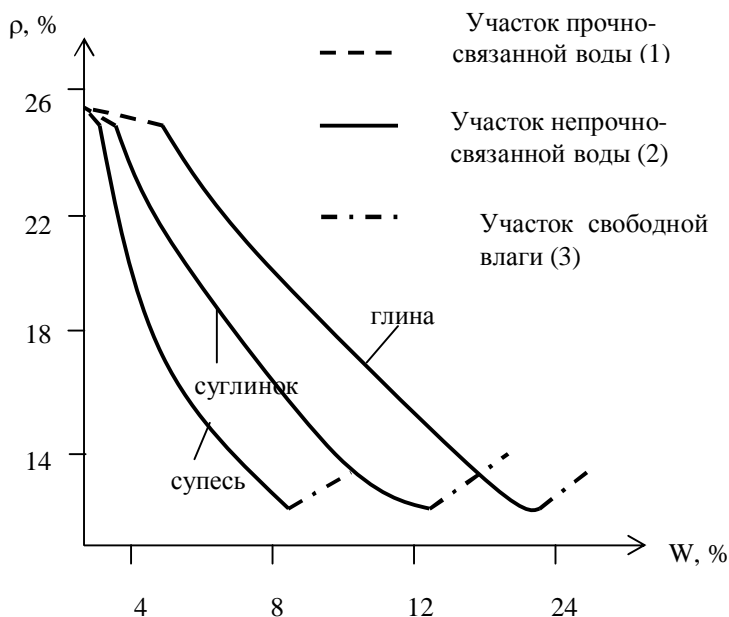


Рис. 31. Влияние влажности на коэффициенты отражения почв (по [7])

практически включает в себя уравнение (47), так как в диапазоне влажности от максимальной гигроскопической до минимальной влагоемкости (участок 2 на рис. 31) зависимость, описанная Б.В. Виноградовым, также близка к линейной. В исследованном им

сероземе суглинистого механического состава – этот диапазон влажности соответствовал содержанию влаги в почве примерно 4-16%.

Ерема [65,66] указывает, что хотя для разных почв и диапазонов увлажнения зависимость между отражением света и влажностью может быть описана линейным, квадратным и экспоненциальным уравнениями, в большинстве случаев, достаточно точные результаты дает линейная аппроксимация. Автор приводит уравнение, предложенное Menetti (1984), согласно которому зависимость альbedo от содержания влаги есть линейный график, параметрами которого являются альbedo влажной (α_{wet}) и сухой (α_{dry}) почвы, а также порозность (P):

$$\alpha = \alpha_{dry} \left(\frac{P-W}{P} \right) + \alpha_{wet} \left(\frac{W}{P} \right), \text{ при } W \leq W^* \quad (48)$$

где W - влажность, W* - влажность, соответствующая полному насыщению почвы водой. По данным Ерема [66] наиболее информативны для оценки влажности длинноволновые участки спектра, в частности, область 1174-1334 нм. Использование величин уровней отражения в этом диапазоне позволило автору определять влажность более 80% различных почвенно-геологических объектов ландшафтов Южного Туниса. Автор также отмечает, что для засоленных территорий изменения влажности сопровождаются и динамикой содержания солей, поэтому изменение уровней отражения является результатом совокупного действия двух данных факторов.

Влияние воды, помимо увеличения поглощающей составляющей уравнения энергетического баланса (24) почвы и излучения, может проявляться по-разному. Например, вода может сглаживать поверхность почвы тяжелого механического состава, в результате чего при высыхании почвы отражение возрастает. В промежутке от максимальной гигроскопической влажности (или влаги завядания) почвы до наименьшей влагоемкости на поверхности почвенных частиц образуются пленки рыхло- и прочно связанной воды. В результате отношение коэффициентов преломления поверхности почвы и окружающей его среды снижается, и световые лучи, многократно преломляясь, поглощаются в водяных оболочках - отражение снижается. При влажности, большей полной влагоемкости, вся поверхность покрыта гладкой пленкой воды - капиллярной и гравитационной, способной к зеркальному отражению, вследствие чего при увеличении влажности почвы свыше величины наименьшей влагоемкости отражение может даже слабо возрасти (рис.31, участок 3) [7,50].

5.4. Влияние компонентного состава почв на отражательную способность

5.4.1. Влияние гумуса

Помимо физических свойств и состояния почвы, то есть влажности, структурного состояния, размера частиц, важную роль в формировании окраски и уровня отражения почв играет компонентный состав почв [19,24,41]. Влияние большинства компонентов минеральной основы сводится, главным образом, к повышению уровня отражения во всем диапазоне длин волн. Такое влияние оказывают кварц, кальцит, гипс, светло окрашенные гидроокиси алюминия: гиббсит, диаспор, боксит, аморфная кремнекислота, светлые слюды (мусковитовая группа). Снижают отражение - селективно или неселективно (по всему спектру длин волн) - соединения несиликатного железа, марганца, слюды группы биотита, некоторые темно окрашенные алюмосиликаты (роговая обманка), гумусовые вещества. Наиболее сильным фактором, оказывающим влияние на уровень отражения света, из всех перечисленных компонентов, являются, конечно, гумусовые вещества, содержание которых, особенно в поверхностных горизонтах, наиболее высоко. Влияние гумуса на спектральные коэффициенты отражения почв выражается уравнением экспоненты (рис. 32), впервые предложенным Г.И. Покровским в 1927 г. [по 41]. В дальнейшем оно широко применялось другими авторами [5,6,16,24,33] в форме:

$$\rho_{750} = \rho_{750,h} + A e^{-kH} \quad (49)$$
 где ρ_{750} - спектральный коэффициент отражения (или яркости) почвы, $\rho_{750,h}$ - спектральный коэффициент отражения многогумусной почвы, $\rho_{750,0} = (\rho_{750,h} + A)$ - спектральный коэффициент отражения безгумусной почвы (породы), H - содержание гумуса, k - коэффициент, определяющий крутизну экспоненциального графика. Уравнение (49) позволяет объяснить характер изменений коэффициентов отражения почв по мере возрастания содержания гумуса. На начальном участке экспоненциальной зависимости, то есть, обычно, при содержании гумуса менее 1%¹, кривая наиболее крутая (градиент $d\rho/dH$ составляет 7-8). В таких почвах поверхность частиц практически не покрыта гумусом, поэтому отражение почвы близко к отражению

¹ Приведенные величины содержания гумуса приближительны и различаются в зависимости от типа почв и качественного состава гумуса

минеральной основы $\rho_{750,0}$, и увеличение содержания гумуса даже на 0,5% очень сильно сказывается на величинах отражения. Постепенное нарастание содержания гумуса – диапазон от 1 до 4% – сопровождается постепенным заполнением поверхности частиц, и на этом участке градиент экспоненциальной кривой уже меньше (порядка 4-5), кривая более пологая. При содержании гумуса 5-6% и более уже практически вся поверхность почвенных частиц покрыта гумусовыми пленками, и дальнейшее возрастание его содержания на поверхности не влияет заметно на величины коэффициентов отражения. Поэтому последний участок кривой практически параллелен оси абсцисс, а величины dp/dH не превышают 1-2. На этом участке устанавливаются значения коэффициентов отражения, близкие к $\rho_{750,h}$. Они характеризуют уровень оптического насыщения почвы по отношению к гумусу.

Характер экспоненциального графика и соответствующего уравнения свидетельствует, что по коэффициентам отражения ρ_{750} наиболее точно можно диагностировать количество гумуса в почвах при низких величинах его содержания (в среднем, менее 3%), поскольку именно на начальном участке градиент dp/dH наиболее высок. Однако следует учесть и то обстоятельство, что, как правило, именно на начальном участке наиболее сильна и дисперсия связи ρ - H , т.е. велик разброс значений коэффициентов отражения, соответствующих данному содержанию гумуса (H). Минимальное варьирование величин наблюдается в диапазоне от 4 до 6-7% гумуса, но, поскольку и градиент dp/dH здесь минимален, следовательно, и диагностика не может быть точной. При съемке яркостных характеристик почвы в полевых условиях дополнительный вклад в варьирование отражения почвы при одинаковом содержании гумуса вносят различная влажность, условия обработки, в аридной зоне – засоление. Кроме того, во всех случаях влияние оказывают состав почвообразующих пород и состав гумуса. Приведенные выше для описания характера уравнения экспоненты численные величины приближительны, и все параметры уравнения (49), в том числе градиент изменений dp/dH различны для разных почв (табл. 5). Соответственно, и интервалы содержания гумуса, в которых его можно оценить количественно по величинам ρ , будут разными для разных почв.

Анализируя характер экспоненциальных кривых, выведенных для разных типов почв, можно заметить ряд закономерностей. Так, абсолютные величины коэффициента k уравнения (49) уменьшаются от зоны типичных черноземов на север - к дерново-подзолистым почвам, и на юг - к засушливым степным и полупустынным почвам, чему соответствует уменьшение крутизны кривых зависимостей ρ - H

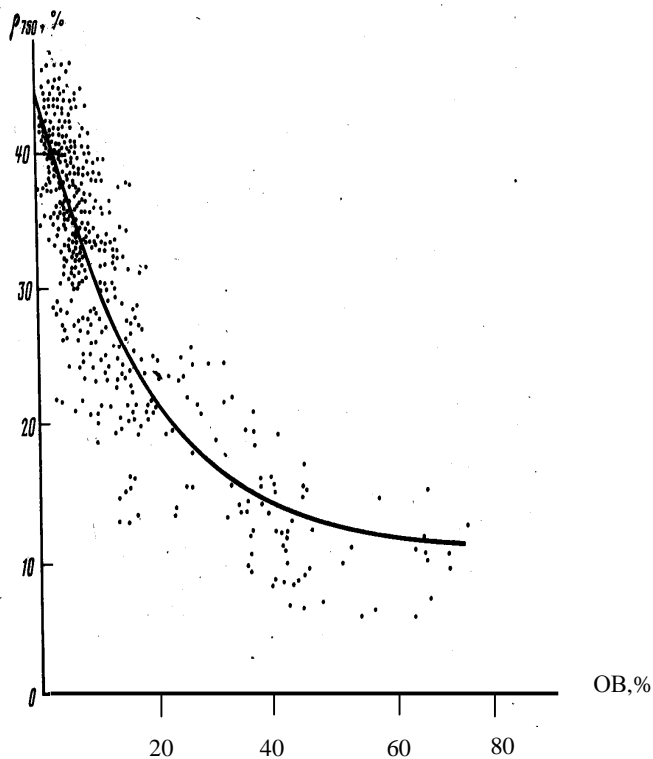


Рис. 32. Зависимость спектрального коэффициента отражения при длине волны 750 нм от содержания органического вещества в почве (по [24])

(табл. 5). Для почв дерново-подзолистой зоны характерен большой диапазон колебаний органического вещества: от десятков процентов в болотно-торфяных почвах до долей процента в подзолах. Широкому

диапазону гумусированности соответствует и широкий диапазон спектральных коэффициентов отражения, поэтому на экспоненциальной кривой четко выражены как линейный участок зависимости, так и выположенная часть (рис 32). Для черноземов кривые зависимостей представлены, в основном, выположивающимися участками экспоненциальных кривых (рис.33), что можно объяснить меньшим диапазоном колебаний содержания гумуса в этих почвах, а также его высокой красящей способностью. Далее к югу, для засушливых степных и полупустынных почв становятся снова характерными значительные колебания в количестве и качественном составе гумуса, его микроморфологии и распределении по поверхности почвенных микроагрегатов (для почв в пределах одной почвенной зоны), что снова приводит к дифференциации линейного и выположенного участков на экспоненциальных кривых. Таким образом, можно утверждать, что для почв таежной зоны, также как и аридной, где даже незначительные изменения такого, например, фактора, как микрорельеф, приводят к различиям в количестве и качественном составе гумуса, возможна диагностика содержания гумуса по показателям спектрального отражения в линейной области зависимости ρ -H. Почвы этих зон различаются более контрастно по величинам СКО, и, в ряде случаев, могут быть даже диагностированы на уровне генетического типа [14,17]. На экспоненциальной кривой почвы разных типов (подтипов) занимают разные "уровни". Помимо коэффициента k другим важным параметром уравнения (49) являются величины $\rho_{750,h}$. Величина $\rho_{750,h}$ характеризует предел оптического насыщения почвы, который достигается при разном содержании органического вещества - в зависимости от его свойств, так как именно качественный состав гумуса определяет его красящую способность. Так, величина $\rho_{750,h}$ для почв дерново-подзолистой зоны достигается при содержании органического вещества около 70%, для почв лесостепной зоны - всего при 20%. На абсолютную величину $\rho_{750,h}$ оказывает влияние содержание светлоокрашенных компонентов в почве, например, карбонатов. Для почв, не содержащих карбонатов в верхних горизонтах, величины $\rho_{750,h}$ практически одинаковы и составляют 6-9%, а для почв сероземной зоны и дерново-карбонатных - 22-35% и 16%, соответственно (рис.33).

Таблица 5. Параметры уравнения экспоненты для почв разных генетических типов (по [16])

Почвы	Величины коэффициентов уравнения экспоненты			Автор, год
	$\rho_{750,h}$	A	k	
Дерново-подзолистые - под лесом - пахотные	8,4 9,0	50,1 35,5	0,063 0,043	Орлов, Суханова, 1983 То же
Серые лесные (Башкортостан)	8,5	40,5	0,155	Орлов, Караванова, Хазиев, 1986
Черноземы: - оподзоленные, выщелоченные, лугово-черноземные почвы; - выщелоченные, обыкновенные, типичные, лугово- черноземные почвы; - типичные (Курская обл.); - черноземы южные, темно-каштановые почвы	8,5 8,0 8,0 8,0	19,1 29,1 31,0 22,0	0,149 0,170 0,480 0,360	То же Караванова (по данным Щербенко, 1989) Виноградов, 1988 Виноградов, 1981
Каштановые (Сев. Казахстан); - темно-каштановые, лугово-каштановые, солонцы лугово- каштановые	6,0 8,0	52,0 49,6	0,250 0,171	Виноградов (по данным Толчельникова, 1960) Караванова (по данным Щербенко, 1989)
Сероземы, лугово- сероземные, луговые, солончаки луговые, лугово-болотные глеевые, корковые - весной - осенью	22,0 35,0	32,3 19,9	0,054 0,096	Караванова, 1991 То же
Дерново-карбонатные	16,0	35,1	0,260	Розанова, 1986

Величина коэффициента A уравнения экспоненты вносит свой вклад в величину $\rho_{750,0}$. Ее значения в исследованном зональном ряду почв возрастают от зоны черноземов на север и на юг. В зоне дерново-подзолистых почв значения $\rho_{750,0}$ составляют 44-58%, что соответствует величине отражения подзолистого горизонта, обогащенного кремнеземом, а в зоне сероземов $\rho_{750,0} = 54-55\%$, что соответствует уровню отражения карбонатных лессовых пород.

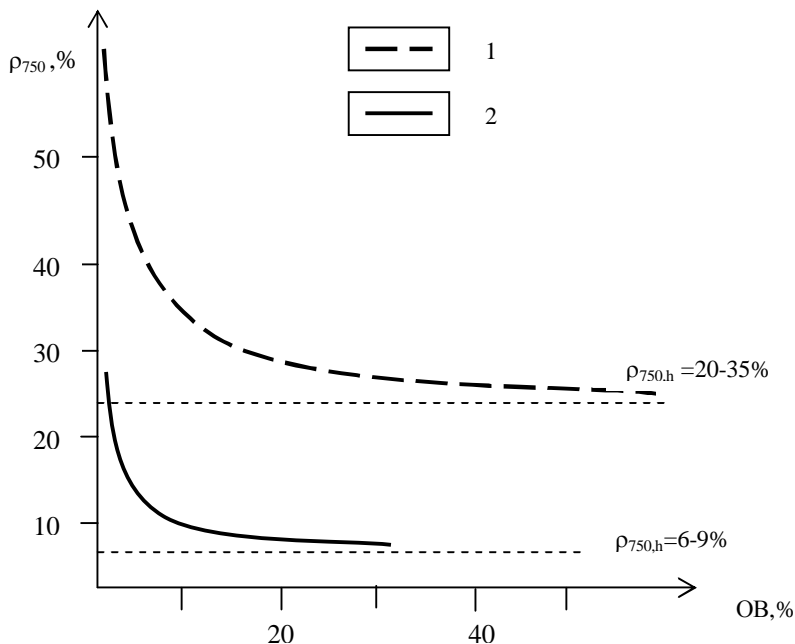


Рис. 33. Различия экспоненциальных кривых зависимостей величин ρ_{750} сероземов (1) и черноземов (2) от содержания органического вещества (по [15])

Влияние почвообразующих пород на коэффициенты отражения почвы, как говорилось выше, проявляется особенно заметно на начальных участках уравнения экспоненты, когда содержание гумуса невелико, и значительная площадь поверхности отражения представлена минеральной основой. Это воздействие приводит к

существенному варьированию величин СКО при одном и том же содержании гумуса, если почвы сформированы на разных почвообразующих породах. Поэтому достаточная теснота корреляционной связи между СКО и содержанием гумуса сохраняется в пределах одного типа/подтипа почв, и даже при этом снижается при смене пород. Поэтому в практических исследованиях рекомендуется использовать графики экспоненциальных зависимостей, построенные для выборок почв, сформированных на одной почвообразующей породе [7].

Закономерности влияния гумуса на коэффициенты отражения почвы, то есть параметры уравнения экспоненты, зависят не только от его количества, но и качественного состава [9,17,19,29,33,41,59,61].

Влияние состава гумуса, главным образом, сводится к влиянию гуминовых и фульвокислот [9,33,41]. Д.С. Орловым [28,29] показано, что красящая способность гуминовых кислот больше, чем ФК. Это объясняется особенностями молекулярного строения этих групп гумусовых веществ. Чем выше степень ароматичности вещества, тем большее количество сопряженных связей имеет молекула, тем более интенсивно происходит поглощение света, тем темнее окраска. По данным Глебовой [9] красящая способность гуминовых кислот бурых лесных почв Смоленской области в 3-6 раз больше, чем ФК, несмотря на абсолютное преобладание последних в составе гумуса. Аналогично, красящая способность ГК черноземов сильнее, чем подзолистых почв, даже если содержание их в почвах одинаково. В этом можно убедиться, если разрушить часть гумуса черноземов перекисью водорода и сопоставить почвы с одинаковым содержанием органического вещества. Это связано с более высокой степенью конденсированности и зрелости ГК черноземов. Для количественной оценки красящей способности гумусовых кислот Глебовой [9] был

предложен показатель суммарного светопоглощения: $D_s = \frac{E^{0.001\%C} \cdot a}{0,001}$,

где E - коэффициент экстинкции ГК, a - содержание углерода ГК в г/100 г почвы, 0.001 - концентрация углерода в растворе ГК (г/100мл). Этот коэффициент D_s для ГК в 4-20 раз больше, чем для ФК, например, для черноземов он составляет соответственно 108 и 6. Фульвокислоты не только отражают больше света, они, в отличие от почти ахроматических ГК, поглощают и отражают свет селективно - в оранжево-красной области характеризуются повышенным отражением света (рис. 34). В области 400 нм ФК отражают в 1,5-2 раза, а красной области - в 3-4 раза больше света, чем ГК. Таким образом, при сравнении светопоглощения почвами, даже с

одинаковым содержанием гумуса необходимо помнить, что одни и те же уровни отражения могут создаваться при разной степени гумусированности, если качественный состав гумуса различен. Кроме того, как свойства гумуса, так и условия почвообразования могут сказываться на характере заполнения поверхности почвенных частиц. При одном содержании органического вещества, но разным характере его распределения по поверхности отражения, коэффициенты отражения почвы могут быть различны. Влияние этого фактора может быть проанализировано на примере рассмотрения разных типов гумуса, по-разному взаимодействующих с минеральной основой почвы. Так, **мор** – это “сырой” гумус, для которого характерно наличие плохо разложившихся растительных остатков, заметны лишь начальные стадии образования специфических гумусовых веществ, практически отсутствует связь с минеральной основой. Такое органическое вещество типично для высокогорных, тундровых почв с заторможенными процессами гумусообразования. Коэффициенты отражения почвы близки к значениям, характерным для почвообразующей породы, $\rho_{750,0}$. **Модер** – это гумус с более высокой степенью разложения растительного материала, гумусовые вещества более сложноорганизованы, встречаются как отдельные органические агрегаты, так и покрытые органическими пленками минеральные зерна. Чистая минеральная основа составляет по данным Л.А. Гришиной около 20%. Такой гумус характерен для лесных почв - подзолистых, дерново-подзолистых, бурых лесных почв. Наиболее высокой степенью разложения растительных остатков отличается **мюль** - все органическое вещество хорошо переработано почвенной фауной и микроорганизмами, прочно связано с минеральной основой. При содержании в почве гумуса такого типа более 4%, он пропитывает даже межагрегатные промежутки, поэтому отражение почвы близко к пределу оптического насыщения. Характерен для таких почв, как черноземы, черноземно-луговые и луговые. Величины коэффициентов отражения близки к значениям $\rho_{750,h}$.

Влияние условий почвообразования может проявляться через влияние кислотности среды. Например, в солонцах, где $pH > 7$, гумусовые вещества пептизированы, образуют натечки на поверхности почвенных микроагрегатов и даже заполняют межагрегатные промежутки. При общей невысокой гумусированности и невысокой степени зрелости гумуса солонцы, таким образом, имеют почти такие же низкие коэффициенты отражения, как черноземные почвы.

Влияние качественного состава гумуса на величины коэффициентов отражения подтверждается математически [14,16,47].

Введение показателя $C_{ГК}:C_{ФК}$, наряду с общим содержанием гумуса, в уравнение множественной регрессии повышает величину коэффициента детерминации и снижает стандартную ошибку определения КО. Таким образом, влияние гумуса на спектральную отражательную способность почв зависит от его количества, качественного состава и характера связей с минеральной основой почв. При этом важную роль играют условия почвообразования.

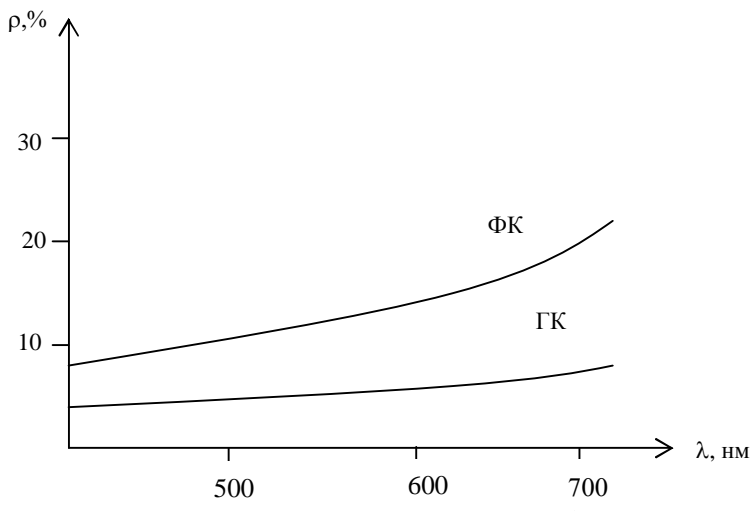


Рис. 34. Спектры отражения препаратов гуминовой кислоты и фульвокислоты (по [50])

5.4.2. Влияние оксидов железа

Соединения железа придают почве сизые, голубые, зеленоватые тона (восстановленные формы) или желтые, красноватые, бурые (окисленные формы разной степени гидратации). Несмотря на очевидное проявление влияния Fe на окраску, статистически значимо это влияние не всегда удается оценить. Это связано с более сильным контрастирующим и маскирующим влиянием гумусовых веществ [49,50,62]. Исключение составляют субтропические и тропические почвы, содержащие большое количество окисных форм железа. Для

таких почв удается [46] получить линейные корреляционные связи между величинами перегиба $\Delta\rho = \rho_{650} - \rho_{480}$ в оранжево-красной области спектра на кривых отражения и содержанием несиликатных форм соединений железа $Fe_{\text{нес}}$:

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 + kFe_{\text{нес}}, \quad (50)$$

где $\Delta\rho_0$ – величина перегиба на спектрах отражения почвы, лишенной несиликатного железа. Изученный автором интервал количества железа в почвах Западной Грузии составлял 1,5-4% (рис. 35, а). Однако по величине $\Delta\rho$ можно судить лишь о свободных соединениях железа, находящихся на поверхности почвенных частиц. Железо, химически связанное с гумусовыми веществами или механически покрытое

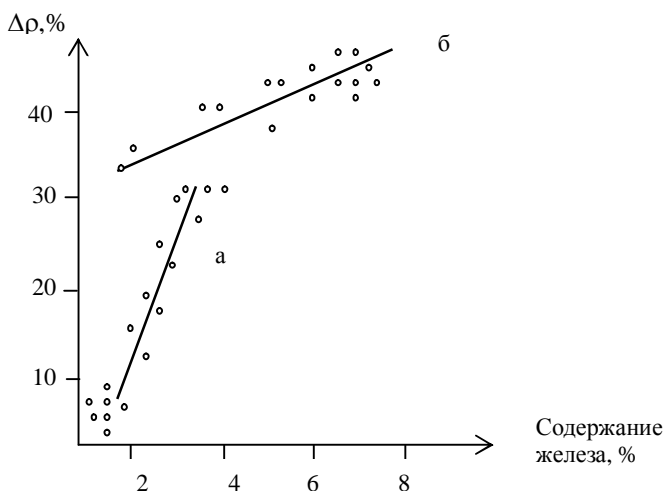


Рис.35. Зависимость величины перегиба $\Delta\rho$ на спектрах отражения субтропических почв от содержания в них несиликатного (а) и валового железа (б) (по [41])

гумусовыми пленками, в спектрах не проявляется, не создавая заметного вклада в величины $\Delta\rho$. Чтобы разрушить связи железа с гумусовыми веществами, образцы почв прокаливают при температуре 700-800⁰, в результате железо переходит в форму оксида Fe_2O_3 . В

этом случае содержание валового Fe коррелирует с величинами $\Delta\rho$ прокаленных образцов почв линейно (рис.35,б):

$$\Delta\rho = a + bC_{\text{Fe вал}} \quad (51)$$

Последовательно обрабатывая почву разными химическими реагентами, например, вытяжкой Тамма, Мера-Джексона, раствором перекиси водорода и пр., и снимая спектры отражения, по разности величин перегибов на спектрах до и после обработки можно судить об изменении содержания разных соединений Fe.

Использование величины перегиба для оценки содержания железа в почве ограничивается тем обстоятельством, что крутизна спектра, а значит, и абсолютная разница отражения при двух длинах волн, $\Delta\rho$, зависит от общего уровня отражения почвы, то есть в значительной степени - от величины содержания гумуса [24,41,48-51]. В некоторой степени учесть это обстоятельство можно двумя способами. Во-первых, можно использовать в корреляциях вместо величины содержания железа показатель отношения $\text{Fe}_{\text{нec}}/\text{гумус}(=V)$, то есть нормировать величину содержания железа на количество гумуса. В этом случае удается получить статистически значимые связи между содержанием гумуса и содержанием несиликатного железа, выражающиеся степенной функцией [18,38]:

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{max}} - a 10^{-k(\text{Fe}/\text{гумус})} \quad (52)$$

В интервале величин отношения $\text{Fe}_{\text{нec}}/\text{гумус}$ от 0,5 до 1,5 зависимость (51) близка к линейной, а при более высоких значениях ($>1,7-2$) кривая выходит на плато (рис.36), то есть дальнейшее увеличение содержания железа не изменяет величины перегиба.

Удовлетворительную положительную корреляцию линейного вида между содержанием железа и показателями отражения можно получить, нормируя не содержание железа, а величину перегиба, то есть, используя показатели $\Delta\rho/\rho_{750}$ или $\Delta\rho/(\rho_{750}-\rho_{400})$ [18,38].

5.4.3. Влияние гипса, карбонатов, легкорастворимых солей

Присутствие солей в большинстве случаев способствуют повышению уровней отражения света почвами [5,35,37,49,65,80 и др.]. Однако в реальных природных условиях присутствие этих веществ может вызывать изменение других свойств почв, и, следовательно, оказывать опосредованное влияние на окраску. Например, гигроскопические соли, такие как хлориды магния и кальция, вызывают поглощение влаги, тем самым способствуя повышению влажности почвы. Следовательно, в их присутствии почва имеет более темную, а не более светлую, как того можно было ожидать, окраску. В

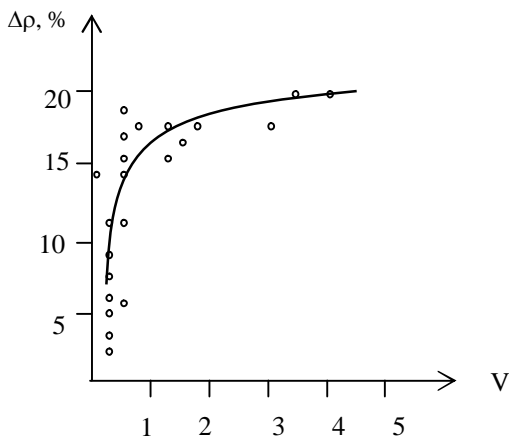


Рис. 36. Зависимость коэффициента $\Delta\rho$ от величины отношения $V = [\text{Fe}_{\text{неспл}}]/[\text{гумус}]$ (по [38])

других случаях крупные кристаллы могут играть роль световых ловушек, способствуя преломлению и поглощению попавших внутрь почвы световых лучей. Этот фактор также приводит к снижению доли отраженного света. Гидролитически щелочные соли, например, сода, могут вызывать изменение pH, что способствует пептизации органических коллоидов и также понижает отражение. Кроме того, влияние светлоокрашенных компонентов может маскироваться из-за более сильного контрастного действия других почвенных пигментов [5]. Например, увеличение содержания гипса в гидроморфных почвах сероземно-лугового ряда часто сопровождается увеличением степени гумусированности [14,15]. Зависимость между содержанием гипса и коэффициентами отражения почв имеет линейный характер, однако, корреляция показателей отрицательная (рис.37,а)

$$\rho_{750} = \rho_{750,0} - k \cdot C_{\text{CaSO}_4}, \quad (53)$$

где $\rho_{750,0}$ и k - константы, C_{CaSO_4} - содержание гипса, %. Такая корреляция является опосредованной и объясняется наличием связи между содержанием гипса и гумуса. В засушливых условиях недостаток влаги является основным фактором, тормозящим гумусообразование и гумусонакопление, поэтому степень гумусированности почв тесно связана со степенью их гидроморфизма. С другой стороны, гипс имеет в этих почвах также гидроморфное происхождение, и его количество коррелирует со степенью

гидроморфизма. Таким образом, содержание обоих компонентов - противоположным образом влияющим на отражательные свойства почвы - растет с увеличением степени гидроморфизма. Гумус оказывает более сильное влияние, чем гипс, при этом содержание обоих компонентов изменяется параллельно, поэтому наблюдаемая зависимость между величинами отражения почв и содержанием гипса имеет отрицательный коэффициент корреляции и фактически является проявлением влияния степени гидроморфизма на отражательную способность почвы. В то же время, если присутствие гипса не связано с современными условиями увлажнения почв, то зависимость между коэффициентами отражения и его содержанием положительная, что имеет место, например, для песков пустыни Кара-Кумы [5] разной степени гипсоносности или для тех же солончаков Джизакской степи в осенний срок наблюдений [14,15] (рис. 37,б):

$$\rho_{750} = \rho_{750, 0} + kC_{CaSO_4} \quad (54)$$

Влияние карбонатов, как правило, сводится к линейному увеличению коэффициентов отражения почв с ростом содержания в них соли. Получены линейные уравнения, вида $\rho_{750} = \rho_{750, 0} + kC_{CaCO_3}$, или выполаживающиеся степенные зависимости (рис 38), причем форма и коэффициенты уравнений зависят от типа почв и морфологии

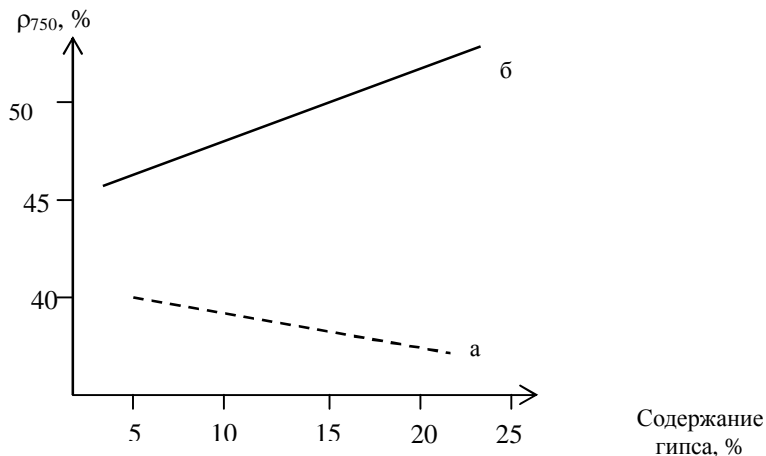


Рис. 37. Связь между содержанием гипса и коэффициентами отражения солончаков Джизакской степи в весенний (а) и осенний (б) период (по ([15])

карбонатных новообразований. Почвы разных типов [4,5,13,14,38,41]

характеризуются величинами отражения бескарбонатной основы $\rho_{750,0} = 15-18-26\%$, $k=1,2-1,8$, в то время как для пород (лессов), графики зависимостей величин коэффициентов отражения от содержания карбонатов более пологи: $\rho_{750,0}=48.5$, $k=0.37$ [4]. Более высокий градиент изменений отражения на единицу содержания карбонатов $d\rho_{750}/dC_{CaCO_3}$ в почвах по сравнению с породами объясняется тем, что в почвах увеличение содержания светлоокрашенного компонента происходит на более темной основе (из-за гумусированности почвы), и поэтому заметнее. Формы зависимостей величин коэффициентов отражения почв от содержания карбонатов, по мнению Шрайера (по [5]), определяется как формой, в которой присутствуют карбонаты в почве, так и их количеством. Для зрелых хорошо развитых почв, где карбонаты присутствуют в виде новообразований на поверхностях агрегатов, характерны нелинейные связи, а если соли представлены отдельными микрокристаллами, обломками, унаследованными от породы, то есть механически не связаны с частицами почвы, то зависимость линейна. Выполяживание линейной зависимости может происходить при высоких уровнях содержания карбонатов, что также связано с изменением характера строения отражающей поверхности. Интересно, что в сильно засоленных почвах связь с карбонатами почти не выражена [14,15]. Это объясняется, по-видимому, тем обстоятельством, что более легкорастворимые соли, откладываясь в твердой фазе почвы, перекрывают карбонаты, не давая им проявиться в спектре. Карбонаты кальция и магния имеют значительно меньшие величины произведений растворимости по сравнению с сульфатами и хлоридами, поэтому осаждаются на поверхности почвенных частиц раньше, чем легкорастворимые соли. Последние осаждаются при высыхании почвы, то есть значительно позднее оказываются на поверхности, и поэтому именно они определяют количество отражаемого света. При этом нужно отметить, что маскирующее влияние легкорастворимых солей зависит от сезона. В весенний период, когда их содержание в почве невелико, так как почва промыта осадками, выпавшими за зимне-весенний сезон, легкорастворимые соли могут не оказывать никакого влияния на коэффициенты отражения. Изменения коэффициентов отражения коррелируют тогда с содержанием в почвах гипса и (или) карбонатов. Осенью, когда почва подсыхает, соли подтягиваются к поверхности и, выпадая в осадок, маскируют проявление в спектре карбонатов.

В зависимости от сезона может меняться и характер зависимостей коэффициентов отражения почв от содержания карбонатов или гипса. Например, как отмечалось выше, для некоторых гидроморфных почв сероземно-луговой зоны весной характерна отрицательная корреляция уровня отражения с содержанием гипса. Осенью в тех же почвах связь между величинами коэффициентов отражения и количеством гипса выражается линейной зависимостью с положительным коэффициентом корреляции [14,15]. Одной из возможных причин наблюдаемой инверсии связи ρ_{750} - гипс может быть изменение соотношения красящих компонентов на поверхности отражения. Поскольку в осенний сезон в почвенном растворе значительно

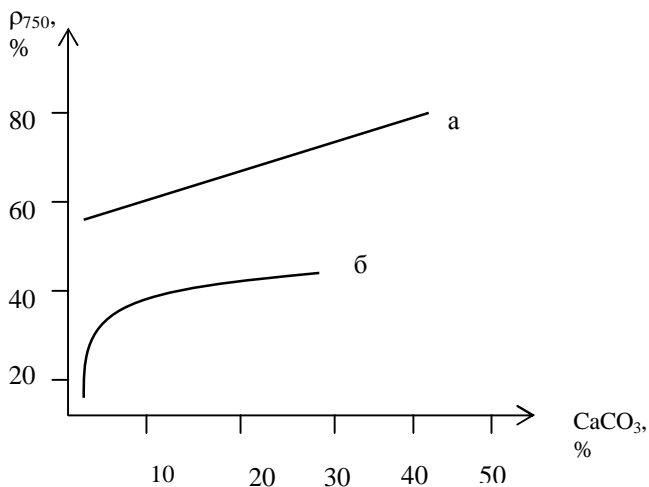


Рис. 38. Формы зависимостей между коэффициентами отражения и содержанием карбонатов; а – лессы, (б) - почвы (по [5])

увеличивается концентрация ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , в почвах создаются дополнительные потенциальные условия для новообразования гипса. Содержание гипса в почвах от весны к осени возрастает. Одновременно, может, теоретически, происходить и новообразование карбонатов. Однако в связи с тем, что их растворимость меньше, чем гипса карбонаты должны выпадать в осадок раньше, поэтому гипс оказывается на поверхности почвенных микроагрегатов. Рост его

содержания в почве сопровождается линейным ростом коэффициентов отражения.

Влияние легкорастворимых солей в большинстве случаев сводится к увеличению спектральных и интегрального коэффициентов отражения почв. Полученные разными авторами [5,15,35,36,37] зависимости описываются линейной или экспоненциальной функцией. Характер зависимости, как и в случае с карбонатами, по-видимому, определяется морфологией солевых новообразований и степенью засоления почвы. Для почв Азербайджана Орловым с соавторами [35] были выведены линейные уравнения, связывающие величины интегральных коэффициентов отражения почв и показатели засоления:

$$\rho_e = 0,333 (\text{плотн. ост., \%}) + 30 \quad (55)$$

$$\rho_e = 0,892 (\text{K+Na, \%}) + 32 \quad (56)$$

$$\rho_e = 0,614 (\text{Cl, \%}) + 32 \quad (57)$$

Полученные уравнения имеют близкие величины свободного члена — коэффициента $\rho_{e,0}$, характеризующего отражение почвы в отсутствие солей. Линейность уравнений объясняется в данном случае тем, что образцы почв представляли собой практически смесь двух независимых компонентов: минеральных частиц почвы и кристаллов солей. Увеличение засоления сопровождалось увеличением доли кристаллов солей в составе этой смеси, и, следовательно, сопровождалось линейным ростом коэффициентов отражения. Б.В. Виноградов [5] считает, что влияние засоления на СОС почв в широком диапазоне засоления описывается экспоненциальным или степенным уравнением. При этом, по-видимому, до определенного уровня влияние солей не проявляется, затем - до некоторой пороговой концентрации их содержания - сопровождается линейным ростом отражения, а после того как поверхность почвенных частиц полностью заполняется солевыми частицами, дальнейшее засоление не оказывает влияния на коэффициенты отражения почвы. Это предположение подтверждается математическими расчетами и экспериментально полученными [15,37] для почв разной степени засоления зависимостями между показателями отражения и уровнями содержания солей. Для пахотных почв сероземной зоны, засоление которых не превышает 1,5%, такая зависимость выражается линейными уравнениями (рис. 39, а). В то же время, для почв аналогичного генезиса, но целинных, характеризующихся разной степенью засоления (величина суммы солей (по данным водной вытяжки) — до 16%), зависимость криволинейна (рис.39, б). Выполаживание кривой зависимости наступает при суммарном

содержании легкорастворимых солей около 2%, или при уровне содержания в составе водной вытяжки около 90 мг-экв Na^+ /100г и 150 мг-экв SO_4^{2-} /100 г. До этого уровня содержания солей зависимость линейна, хотя и характеризуется большим варьированием, а после достижения критического порога судить об уровне засоления по величинам коэффициентов отражения становится невозможно. В этих случаях при дистанционной оценке степени засоления почвы пользуются другими критериями, например, размером участков, на которых проявляется засоление, рисунком их изображения на фотоснимках.

Влияние солей на показатели светоотражения зависит от их качественного состава [5]. Несмотря на то, что большинство легкорастворимых солей, типичных для почв, имеет в чистом виде коэффициенты отражения, близкие к 90-100%, их появление в почвах сопровождается различным характером изменений спектральных коэффициентов отражения. Это подтверждает приведенный выше

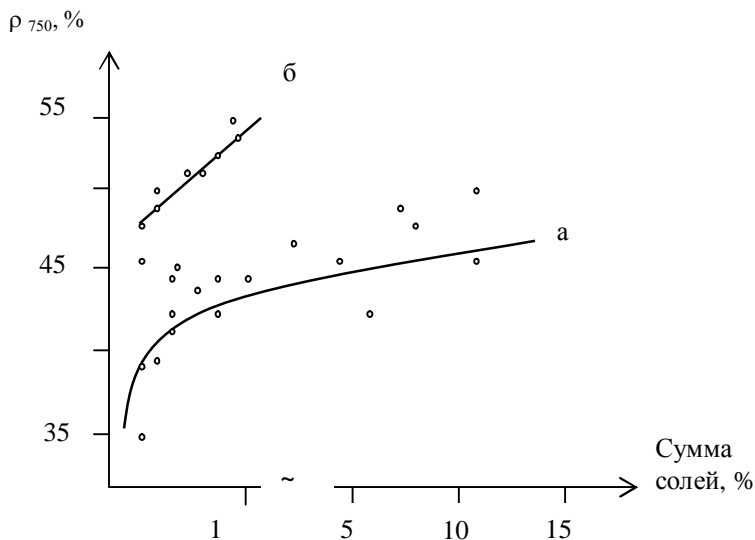


Рис. 39. Зависимость коэффициентов отражения ρ_{750} от уровня засоления почв; а - солончаки, луговые и лугово-болотные почвы (осень), б – пахотные сероземные почвы (по [37])

пример о влиянии присутствия в почвах соды (гидрокарбоната натрия) и сульфата кальция. Данные соли содержатся в содовых и мокрых солончаках, и эти почвы характеризуются аномально темной окраской, нетипичной для их степени гумусированности. Влияние качественного состава солей на изменения уровней отражения почвы может быть рассмотрено на примере некоторых модельных экспериментов [15,68]. К навескам серозема добавляли возрастающие количества трех различных солей: карбоната кальция, сульфата кальция (имитировавшего гипс), хлорида натрия (как типичного представителя легкорастворимых солей), и снимали спектры отражения смесей с разным соотношением почвы и соли. Хотя исходные соли имели коэффициенты отражения близкие к 100%, их внесение в почву, особенно небольших начальных доз, вызывало разные изменения СКО. В случае с карбонатом и сульфатом происходило увеличение уровня отражения смесей, пропорциональное возрастанию массовой доли соли. Добавление NaCl приводило, напротив, сначала к некоторому снижению коэффициентов отражения почвы, затем уровень отражения оставался неизменным (то есть близким к уровню отражения почвы, не содержащей соли) до тех пор, пока содержание соли в смеси не достигало примерно 50-70%. Лишь после превышения этого порога отражение смеси начинало возрастать. Таким образом, почва, не содержащая хлорида натрия и содержащая 50-70% соли (!), практически не различались по величинам коэффициентов отражения. Отсутствие роста коэффициентов отражения почвы при добавлении к ней хлористого натрия объясняется несколькими причинами. Кристаллы хлорида натрия способствуют снижению отражающей составляющей уравнения энергетического баланса почвы (24). Будучи прозрачными, они играют роль своеобразных световодов — переводят часть падающего на поверхность образца светового потока вглубь почвы, где он частично поглощается. Второй причиной является гигроскопичность данной соли. Поглощая влагу из окружающей среды, соль способствует повышению общей влажности почвы, а значит, увеличению поглощения и снижению отражения ею света. Кроме того, гигроскопичность вызывает проявление специфических эффектов на поверхности отражения. Электронное микрофотографирование смесей, содержащих почву и хлорид натрия, позволяет установить, что поверхность отдельных кристаллов NaCl за счет поглощения ими паров воды из атмосферы как бы оплачивается, приобретая сферическую форму. За счет более высокой влажности каждая такая гранула покрывается слоем тонкодисперсной фракции почвы (рис.40). Таким образом, поверхность отражения смеси,

содержащей почву и соль, оказывается представленной практически одной только почвой, причем с более высокой влажностью по сравнению с исходным воздушно-сухим образцом “чистой” почвы. Поэтому при переходе от “чистой” почвы к смесям с хлоридом натрия, отражение изменяется в сторону понижения. По мере дальнейшего увеличения концентрации соли, и превышения ее количества над количеством почвы, на поверхности отражения оказываются и кристаллы соли, не покрытые почвенными частицами (рис. 41). Тогда коэффициенты отражения постепенно начинают возрастать.

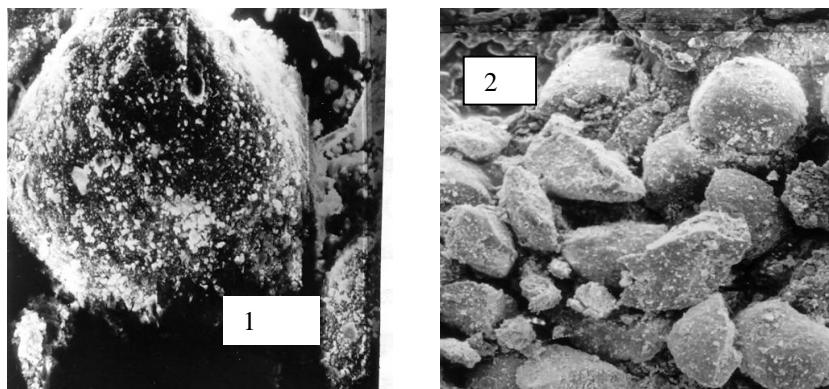


Рис. 40. Гранулы хлорида натрия, покрытые частицами почвы (увеличение: 1- в 300 раз, 2- в 100 раз) (по [15])

Коэффициенты отражения смесей, содержащих различные количества сульфата кальция, изменяются иначе. В случае с CaSO_4 поверхность отражения при небольшом содержании соли представляет собой почти целиком сплошную почвенную массу, среди которой встречаются отдельные удлиненные игольчатые и таблитчатые кристаллы соли (рис. 42). По мере увеличения доли соли в смеси, ее кристаллы занимают все большую долю поверхности, при этом из-за своей формы, они не создают плотной упаковки, и частицы почвы “просыпаются” в промежутки между ними. За счет этого коэффициенты отражения довольно резко возрастают.

Перечисленные выше примеры показывают, что оценка содержания солей в почвах по показателям их отражения представляет собой сложную проблему, поскольку связь эта многофакторна и зависит от целого ряда условий. Помимо собственно количества солей,

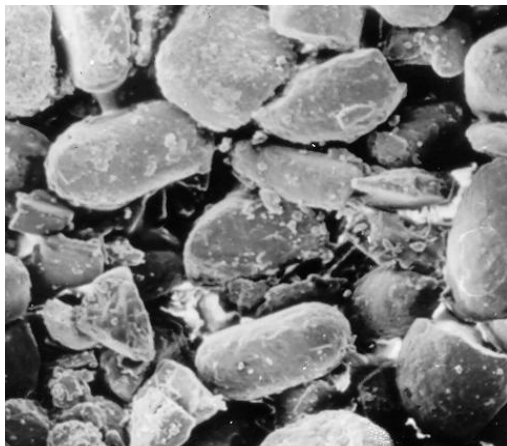


Рис.41. Поверхность частиц NaCl при содержании почвы в смеси 10% (по [15])

то есть степени засоления почвы, на коэффициенты отражения влияют качественный состав солей, степень и формы их кристаллизации и выделения, влажность почвы и режим увлажнения, в том числе, динамика поливов или выпадения осадков, колебания уровня минерализации и режима грунтовых вод и т.п. Кроме того, влияние солей может маскироваться и трансформироваться под влиянием присутствия других красящих компонентов почвы (гумуса, соединений несиликатного железа, гипса, карбонатов) [5].

Сказанное выше, относится не только к влиянию легкорастворимых солей на коэффициенты отражения почв, но и в большей или меньшей степени, к влиянию других красящих компонентов: спектральные коэффициенты отражения всегда являются многофакторной функцией, величина которой складывается под влиянием не одного, а многих показателей вещественного состава и состояния почв. Поэтому делались неоднократные попытки применения математического аппарата, в том числе регрессионных моделей, для уточнения диагностики тех или иных свойств почв по показателям СКО. Уравнения множественной регрессии, рассматривающие измеряемый показатель, как функцию n -переменных, позволяют оценить долю вклада каждого фактора в формирование величины коэффициента отражения, а также определить — по величине коэффициента детерминации — насколько

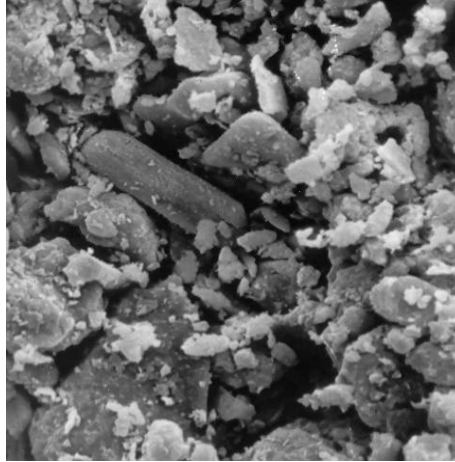


Рис. 42. Игольчатые и пластинчатые кристаллы гипса в смеси с почвой (по [15])

полно рассматриваемые компоненты определяют величины СКО. Так, Н. П. Сорокиной [47] было показано, что величина отражения типичного чернозема на 96% определяется тремя факторами: содержанием гумуса, карбонатов и глубиной взятия образца, где последний показатель, очевидно, отражает изменения каких-то свойств почвы (например, минералогического состава) с глубиной. Для сероземов нами [68-70] было показано, что гумус, соединения несиликатного железа, гипс, карбонаты и легкорастворимые соли определяют величины уровня отражения примерно на 52%. При этом максимальный вклад в варьирование величин коэффициентов отражения (ρ_{750}) вносят гумус и соединения железа: они определяют 32-34% варьирования величин СКО из 52%. Доля вклада гипса — 5,2%, суммы легкорастворимых солей — 6,5%, карбонатов — 5,6%. В данных почвах, таким образом, варьирование величин ρ_{750} лишь наполовину связано с вышеперечисленными факторами, и наполовину обуславливается неучтенными признаками (например, различиями минералогического состава) исследованных почв. Для дерново-карбонатных почв и выщелоченных черноземов Башкирии [16] было оценено влияние количества (Н) и качественного состава (Сгк/Сфк) гумуса, количества карбонатов и количества соединений несиликатного железа на СКО почв ρ_{750} . Перечисленные факторы

определяют варьирование величин спектральных коэффициентов отражения на 90%, при этом максимальный вклад вносят гумусовые вещества и карбонаты. Содержание гумуса определяет варьирование СКО на 41%, содержание карбонатов - на 36%, качественный состав гумуса - на 13,8%, а соединения железа - всего на 1%. Исключение из расчетов последнего показателя практически не влияет на тесноту связи, в то время как исключение любого из трех остальных факторов понижает величину r^2 . Коэффициент детерминации однофакторной связи ρ_{750} - гумус достаточно высокий ($r^2 = 0.78$), но при этом стандартная ошибка определения количества гумуса H по величинам ρ_{750} составляет 5,7, а в случае многофакторной связи - 4,1. Интересно, что в приведенном примере влияние гумуса и карбонатов на уровни отражения сопоставимо, что объясняется высоким содержанием карбонатов в изученных почвах. Для засоленных и карбонатных почв Египта (по [16]) оценивали влияние на коэффициенты отражения содержания гумуса, уровня засоления (по величине электропроводности водной вытяжки), карбонатов, гипса и механического состава (по содержанию ила и глины). Перечисленные факторы определяют величины коэффициента спектральной яркости при 750 нм на 95,6%. Наибольший вклад в отражение вносят величины содержания гумуса и гипса - эти два компонента определяют варьирование величин ρ_{750} на 88%.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что применение множественных регрессионных моделей позволяет в ряде случаев уточнить оценку диагностируемого свойства почвы по показателям отражения и снизить величину стандартной ошибки такого определения. Вместе с тем, применяемые модели зачастую лишены смыслового содержания, а их практическое применение ограничивается строгими пространственными и временными рамками.

Глава 6. Спектральная отражательная способность почв разных генетических типов

Окраска почвенных горизонтов определяется компонентным составом и физико-химическими свойствами почв, и, следовательно, зависит от характера и направления почвообразовательных процессов. Поэтому каждый почвенный тип характеризуется своими особенностями спектральных свойств: уровнями и селективностью светоотражения, формами спектральных профилей, т.е. закономерностей изменения СКО с глубиной.

6.1. Типы спектральных кривых

Для большинства почв и их генетических горизонтов характерны 3 типа спектров отражения [24,28]. Первый (рис.42,а) представляют пологие кривые, медленно и равномерно поднимающиеся от синей к красной части спектра без каких-либо перегибов. Они характерны для гумусово-аккумулятивных горизонтов почв, величины СКО при 400 нм составляют порядок 8-15%, в области 750 нм - определяются содержанием гумуса и могут быть порядка 15-20% у черноземов, или 30-45% - у малогумусных подзолов. Спектры отражения второго типа характеризуются также кривыми без перегибов, но, в отличие от спектров первого типа, величины СКО более резко возрастают от 400 до 750 нм, и уровни отражения составляют 20-25% (при 400 нм) и 50-60% (при 750 нм). Это заметно выше по сравнению с уровнями отражения почв, относящихся к I группе. За счет неравномерного градиента изменений величин коэффициентов отражения $dp/d\lambda$, спектры отражения II типа имеют несколько выпуклый характер (рис. 42,б). Характерны такие спектры для элювиальных, подзолистых горизонтов. Спектры третьего типа характерны для иллювиальных и других горизонтов, обогащенных соединениями несиликатного окисного железа. Для них типичным признаком является наличие так называемого перегиба в области 500-660 нм. Этот перегиб образован в результате резкого возрастания градиента $dp/d\lambda$ и фактически представляет собой участок спектра, характеризующийся ярко выраженным подъемом спектральной кривой в желто-красной области спектра (рис. 42, в).

Данная классификация спектров отражения почвенных горизонтов была разработана Д.С. Орловым [24,28] для почв территории бывшей территории СССР. Аналогичная классификация спектров отражения почв предложена Condit [63] для американских почв. Данная

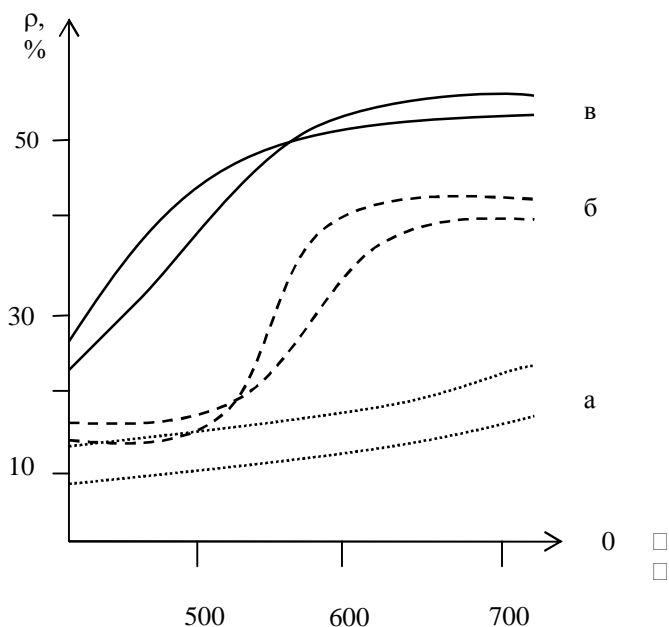


Рис. 42. Типы спектров отражения разных генетических горизонтов почв

классификация базируется на более детальном анализе изменений градиента $d\rho/d\lambda$ в разных областях спектра. Несмотря на иной состав выборки изученных почв и то обстоятельство, что спектры отражения почв были сняты в более широком диапазоне длин волн - от 300 до 1000 нм, то есть с захватом УФ и ИК-областей спектра, автор также выделил три типа спектральных кривых. В первую группу входят пологие спектры с постоянным и слабым градиентом спектральных коэффициентов отражения $d\rho/d\lambda$, и такие кривые характерны для черноземов и черноземовидных почв. Вторую группу образуют спектры с более резким и переменным градиентом $d\rho/d\lambda$, когда величины СКО возрастают резко в областях от 320 до 450 нм и от 480 до 580 нм, а после 780 нм остаются практически постоянными. Такие спектры отражения характерны для карбонатных горизонтов, кварцевого и гипсового песка, почв порядка педокали, глин. Спектры третьей группы характеризуются практически постоянными

коэффициентами отражения от 300 до 530 нм, далее от 530 до 580 нм они резко возрастают (иногда спектр становится на этом участке почти параллелен оси ординат). После 580 нм коэффициенты отражения почвы продолжают возрастать, но градиент постепенно снижается, на кривой выделяются участки от 620 до 740 нм и после 740 нм, где величины $dp/d\lambda$ близки к нулю. Характерны спектры третьей группы для почв порядка педальферы, песка с включениями гематитовых зерен и латеритов. Condit [63] провел исследование информативности коэффициентов отражения при различных длинах волн, и пришел к выводу, что используя величины СКО при 440, 540, 640, 740 и 860 нм можно воссоздать полностью форму спектральной кривой и отнести ее с достаточной точностью к одному из трех перечисленных выше типов.

Почвы характеризуются не только различными формами спектральных кривых, но и разными величинами коэффициентов отражения, что может быть использовано для диагностики как типовой принадлежности почв или генетических горизонтов, так и оценки показателей их вещественного состава. Возможности и ограничения применения коэффициентов отражения в этих целях связаны с пределами природной варибельности показателей СОС, потому что именно этот фактор лимитирует достоверность получаемых оценок [5,17, 43,48-50,73-78].

В этой связи наиболее интересным и важным с прикладной точки зрения является исследование варьирования показателей спектральной отражательной способности *поверхностных* горизонтов почв, поскольку именно эти горизонты являются объектом исследования при дистанционном мониторинге.

6.2. Характеристика природного варьирования величин коэффициентов отражения света поверхностными горизонтами почв

Как уже упоминалось, наиболее заметно почвы разных типов различаются по величинам ρ_e , или ρ_{750} . Если изобразить на одном графике спектральные кривые разных типов почв, в синей части спектра они практически совпадают, а в красной - расходятся, что связано, главным образом, с сильным действием гумусовых веществ в длинноволновой части спектра [19,24]. Таким образом, почвы, различающиеся по содержанию гумуса, чаще всего имеют и различные уровни отражения света.

Анализ характера распределения величин коэффициентов интегрального отражения гумусовых горизонтов почв в пределах зонально-генетического ряда, проведенный Ю.Н. Садовниковым [27,39,46], показал, что они изменяются закономерно. От тундровых до подзолистых и светло-серых лесных почв коэффициенты отражения возрастают, затем до черноземов падают, а далее на юг снова возрастают (рис. 43). Максимальным отражением в пределах зонально-генетического ряда почв обладают сероземы, минимальным - типичные черноземы. Несмотря на значительное внутритиповое варьирование КО почв, межтиповые различия достаточно велики, и по средним значениям ρ_{Σ} почти все граничащие между собой типы почв различаются достоверно. Исключение составляют пары: "тундровые почвы-торфа", "темно-серые лесные почвы-типичные черноземы", "типичные и обыкновенные черноземы".

Аналогичные исследования были проведены Заварзиной, Розановой, Сухановой [11] на основании анализа величин коэффициента ρ_{750} , при этом были использованы как собственные данные, так и ранее опубликованные другими исследователями. Эти авторы также изучали вариабельность коэффициентов отражения для почв зонального ряда. Полученные ими данные отличались от выводов, сделанных ранее Ю.Н. Садовниковым. Было установлено, что достоверно различаются по отражению поверхностных горизонтов лишь некоторые пары почв: дерново-подзолистые почвы от черноземов, серые лесные почвы от солонцов и серо-бурых пустынных почв, черноземы от солонцов, светло-каштановых и бурых пустынных почв. В то же время многие другие почвы, ареалы распространения в природе реально граничат друг с другом, например, черноземы и серые лесные почвы - по отражению их поверхностных горизонтов достоверно не различались. Такие результаты объясняются, вероятно, тем, что расчеты доверительных интервалов СКО проводились по выборкам почв, куда часто объединяли почвы, хотя и относящиеся к одному типу, но распространенные в разных географических областях и районах. В этой ситуации региональная, фациальная специфика почв оказалась достаточно мощным фактором, раздвигающим границы рассчитанных доверительных интервалов и усиливающим внутритиповое варьирование коэффициентов отражения почв.

В то же время диапазоны колебаний величин спектральных коэффициентов отражения почв разных генетических типов и подтипов, сформированных в одном районе и геохимически сопряженных ландшафтах, на однотипных породах, оказываются

более узкими. Это подтверждается соответствующими экспериментальными данными [15,17].

Изучение варьирования величин интегральных коэффициентов отражения почв разных типов в пределах небольших почвенных контуров (площадки 30х30 м) показывает, что межтиповые различия покрывают внутритиповое варьирование [39]. Из изученных Садовниковым пяти типов почв, среди которых были дерново-луговая, серая лесная, темно-серая лесная, типичный чернозем и темно-

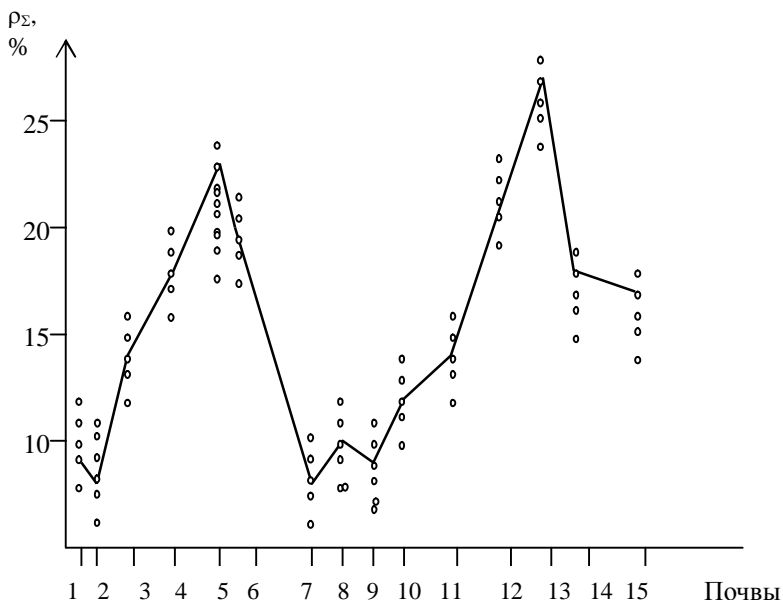


Рис. 43. Среднее интегральное отражение и вероятные границы колебаний отражательной способности главных типов почв
 Почвы: 1– тундровые, 2 – торфа, 3 – дерново-болотные, 4– дерново-подзолистые, 5 – светло-серые лесные, 6 – серые лесные, 7– темно-серые лесные, 8– типичные черноземы, 9– обыкновенные черноземы, 10– предкавказские черноземы, 11– каштановые, 12– светло-каштановые, 13 – сероземы, 14– красные, 15– желтоземы [по [46)]

каштановая почва, недостоверны различия в величинах СКО всего у трех пар почв: “дерново-луговые - темно-серые лесные”, “дерново-луговые - темно-каштановые” и “темно-каштановые - темно-серые лесные”. Численность исследованной выборки почв для каждого типа составляла 10 образцов, при этом достоверность полученных различий уровня отражения составила 0,95.

Аналогичные данные получены [15,17] для поверхностных горизонтов почв сероземной зоны Узбекистана. Исследованные сероземы, сероземно-луговые, луговые, лугово-болотные торфяные почвы и солончаки трех типов: луговые, лугово-болотные глеевые и корковые, - различались по средним величинам ρ_{750} верхнего 0-3 см слоя с достоверностью от 0,95 до 0,999, а по доверительным интервалам отдельных значений ρ_{750} - с достоверностью 0,90-0,99. При этом достоверность различий коэффициентов отражения почв в весенний период оказывается, в целом, более высокой, чем осенью. Это связано с тем, что главным фактором, определяющим различия коэффициентов отражения аридных почв, является содержание в них гумуса - большее в гидроморфных почвах, меньшее - в аутоморфных. Осенью соли, выступающие на поверхности почв, заметно усиливают варьирование показателей отражения и сводят на нет проявившиеся ранее различия, обусловленные разницей в степени их гумусированности. При этом типовая специфика коэффициентов отражения почв перекрывается видовой (засолением). В то же время, почвы, для которых именно содержание солей является главным типовым свойством - например, корковые солончаки - наиболее четко отличаются по уровням отражения от сероземов (в которых солей нет) именно осенью. Следовательно, необходимо иметь в виду, что в ряде случаев комбинирование результатов измерений показателей СОС почв в разные сезоны позволяет более уверенно диагностировать почвенные типы и подтипы. Это особенно актуально для почв засушливых областей (семиаридной и аридной зон), слабо различающихся по показателям СОС. В то же время, выборки, характеризующие рассмотренные выше почвенные типы, но включающие пробы почв из разных районов Средней Азии, то есть учитывающие все разнообразие оро-климатических и геохимических условий территории, характеризуются значительно более широкими диапазонами колебаний величин отражения. Абсолютные различия коэффициентов отражения почв, относящихся к одному типу, но отобранных в разных районах, достигают 25-40%, что позволяет уверенно диагностировать лишь одни шоровые солончаки.

Существует большое количество литературных данных и экспериментальных свидетельств влияния региональных особенностей на отражательные характеристики почв. Например, отражение серых лесных почв Тульской области более высокое, чем почв того же типа, но распространенных на территории Башкортостана [17,18]. Причиной этого являются следующие факторы. Для почв Предуралья, в целом, характерна более высокая гумусированность, что является их фациальной особенностью. В среднем эти различия составляют 2,5 раза и более. Кроме того, для них характерно и более высокое содержание гуминовых кислот в составе гумуса. Вторым фактором, обуславливающим различные уровни отражения, являются интенсивные эрозионные процессы и выпаханность серых лесных почв Тульской области в связи с более чем 200-летним их сельскохозяйственным использованием. Это с одной стороны, приводит к потере органического вещества, а с другой - сопровождается обнажением, выходом на поверхность нижних малогумусных генетических горизонтов почв. Третий фактор - различия почвообразующих пород, то есть минеральной основы сравниваемых почв. Изученные почвы Тульской области сформированы на более светлых покровных суглинках, тогда как почвообразующими породами для башкирских почв служит элюво-делювий коренных пермских пород, коэффициенты отражения которых на 10-20% ниже по сравнению с покровными суглинками.

Таким образом, если ограничиваться локальными условиями, почвами конкретных территорий или регионов, можно считать, что диагностика типов почв по величинам коэффициентов отражения их поверхностных горизонтов принципиально возможна. Анализ выборок, объединяющих пробы почв из разных регионов, с одной стороны не имеет достаточного методического обоснования, поскольку такие распределения скорее всего не будут иметь нормального характера, а следовательно, не могут быть описаны с помощью таких показателей, как среднее арифметическое и дисперсия. Кроме того, это не имеет прикладного значения, поскольку, как правило, при решении на практике задач распознавания почв, например при автоматическом дешифрировании спектральных показателей, полученных при дистанционной съемке, всегда анализируются и сопоставляются почвы конкретного региона, а не вообще все почвы данной страны или земного шара. Следует также иметь в виду, что при дистанционной съемке измерение ведется с большой высоты, и в поле зрения прибора попадает не единичная точка, а некоторая площадь, размеры которой обусловлены

разрешающей способностью прибора. Поэтому измеренный показатель спектральной яркости почвы является уже усредненной величиной. Если сложность почвенного покрова не очень высока, возможно осуществление мелкомасштабного картографирования структуры почвенного покрова на основании дистанционных измерений СОС.

Таким образом, уровни отражения значительного числа почвенных типов достаточно различаются для того, чтобы можно было отличить один тип почв от другого даже по величинам коэффициентов отражения их поверхностных горизонтов. Но помимо данных различий, между почвами существует заметная разница и в параметрах отражения света другими генетическими горизонтами. Иными словами, разные почвы характеризуются различиями *спектральных профилей*. Под спектральным профилем понимается профильная закономерность изменения параметров отражения света генетическими горизонтами почвы.

6.3. Спектральные профили почв разных генетических типов

Морфологические различия почвенных горизонтов, как и различия их физических и химических свойств, в первую очередь, связаны с вещественным составом почвы. Распределение по профилю соединений железа, карбонатов, легкорастворимых солей, изменения содержания гумуса, смена минералогического состава сопровождается соответствующими изменениями величин спектральных коэффициентов отражения. Спектральные свойства генетических горизонтов разных почвенных типов достаточно широко изучены. Несмотря на весьма широкие диапазоны варьирования количественных параметров спектральной отражательной способности горизонтов почв, относящихся к одному типу или подтипу, могут быть выделены наиболее общие закономерности их профильных изменений [13,36,41,45,46]. Рассмотрим спектральные профили почв главных генетических типов в порядке их смены с севера на юг (рис.44).

Тундровые, торфяно-глеевые, глеевые почвы имеют монотонный спектральный профиль, величины ρ_e слабо (на 3-5%) возрастают с глубиной. Величина перегиба $\Delta\rho$, обусловленного присутствием свободных форм окисного железа, составляет от 8 до 15%, достигая максимальных значений в иллювиально-железисто-глеевых почвах.

Подзолистые, дерново-подзолистые почвы имеют четко дифференцированный спектральный профиль (рис.44,2) с выраженным перегибом в средней его части, появление которого

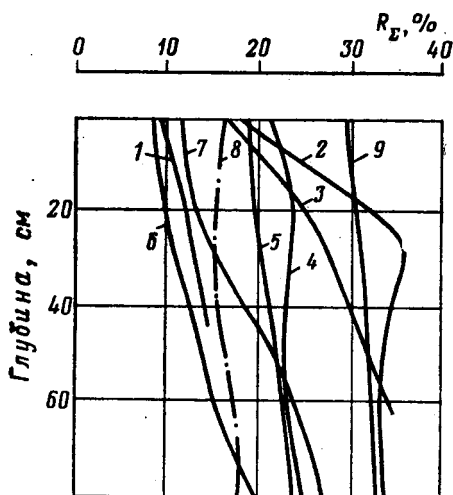


Рис.44. Изменения спектральных коэффициентов отражения по профилям некоторых почв: 1 - тундровая, 2 - дерново-подзолистая, 3 - бурая лесная, 4 - светло-серая лесная, 5 - серая лесная, 6 - чернозем, 7 - каштановая, 8 - солонец, 9 - серозем (по [45])

обусловлено элювиально-иллювиальным характером распределения ряда красящих компонентов почвы. Величины ρ_λ возрастают от горизонтов A_d и A_1 (17-20%) к горизонту E (35-45%), затем снова снижаются к горизонту B , после чего продолжают постепенно снижаться, оставаясь при этом выше по сравнению с гор. A_1 . Величина перегиба $\Delta\rho$ растет с глубиной и достигает в гор. B 23-29%.

Бурые лесные почвы характеризуются повышением величин ρ_λ от гор. A_1 до гор. B примерно от 17-20 до 40%, однако, в отличие от тундровых почв с аналогичной закономерностью изменения отражения по профилю, здесь СКО возрастают более резко (рис. 44, 3).

Серые лесные почвы в зависимости от подтипа имеют профиль, схожий с дерново-подзолистыми почвами или выщелоченными черноземами. В светло-серых почвах (рис.44, 4) величины ρ_λ от гор. A_1 к гор. A_1E возрастают резко - на 10-12%, а далее меняются слабо, убывая на 3-4 %. Серые и темно-серые лесные почвы характеризуются слабым возрастанием значений интегрального коэффициента отражения вниз по профилю, общий прирост величины ρ_λ может

составлять порядка 3-5%. При переходе к породе коэффициенты отражения могут возрастать более резко.

В выщелоченных черноземах коэффициенты ρ_e постепенно увеличиваются вниз по профилю (рис.44, б): в среднем от 8-9 до 15% в пределах верхнего метрового слоя (в черноземах Зауралья – в пределах 0,5 м). Более резкое возрастание ρ_e отмечается в карбонатных горизонтах и наиболее ярко выражено в южных черноземах. В них при переходе к карбонатному горизонту коэффициенты отражения возрастают на 8-10%, а в целом, в пределах профиля изменяются в среднем от 18 в гумусовом горизонте до 60% - в карбонатном [36].

В каштановых почвах коэффициенты отражения почти не меняются с глубиной или слабо возрастают (на 2-3%) в пределах верхних 30-50 см, далее - в иллювиально-карбонатном горизонте возрастают сразу на 8-10% и глубже растут плавно по мере возрастания содержания солей в почве (рис. 44, 7).

Солонцы имеют дифференцированный профиль (рис. 44, 8), в котором коэффициенты отражения снижаются от гумусового горизонта к иллювиально-гумусовому, а в подсолонцовом горизонте, где появляются соли и карбонаты - возрастают.

В красноземах величины интегрального отражения света возрастают с глубиной от 13-22% в гумусовом горизонте до 35-45% в коре выветривания С. Уровни отражения света сильно зависят от состава пород.

В сероземах (рис. 44, 9, рис.45, А, Б) коэффициенты отражения вниз с глубиной возрастают от 30-32% в гумусовом горизонте до максимальных значений - около 50% - в средней части профиля (в гор. V_{CaCO_3}), а далее снова чуть снижаются до 35-30% [15,17]. У полугидроморфных разновидностей - сероземно-луговых почв максимум отражения смещен вниз по профилю до гипсового горизонта. Коэффициенты отражения возрастают от 30% в гумусовом горизонте до 50-55% в горизонте максимального накопления гипса, а ниже могут или возрастать или падать, в зависимости от проявления или отсутствия ожелезнения. При этом отражение поверхностного горизонта зависит от того, происходит ли поверхностный застой влаги, и выражено ли поверхностное оглеение. В последнем случае отражение поверхностного слоя (0-2 см) несколько повышено (на 1-3%). Величина $\Delta\rho$ максимальна в ожелезненных нижних горизонтах, где составляет 15-18%.

Солончаки шоровые имеют вполне специфический профиль (рис. 45, Г), обусловленный проявлениями влияния легкорастворимых солей, гипса и оглеения. В корковых солончаках отражение верхней

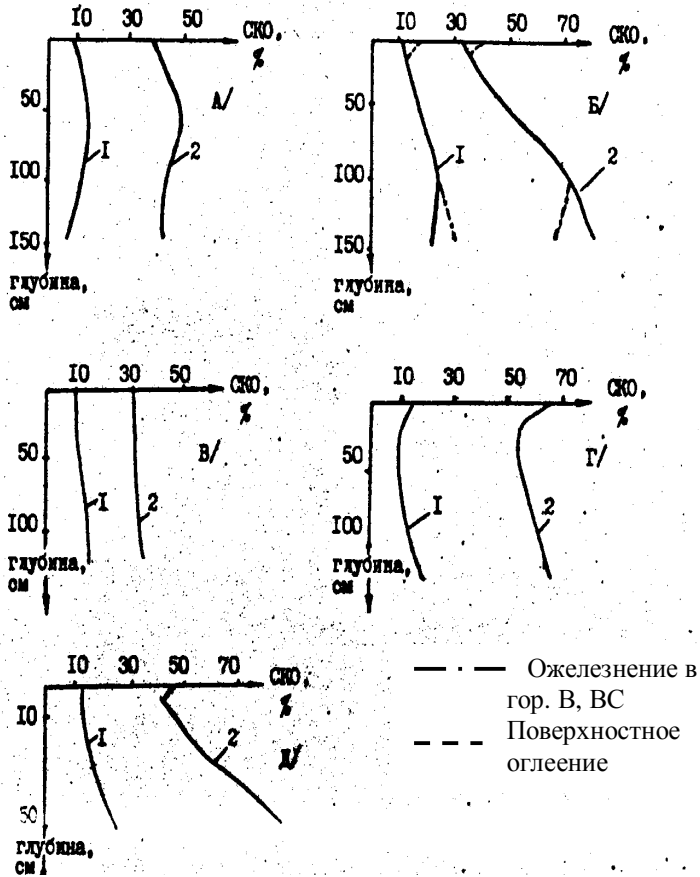


Рис.45. Изменения спектральных коэффициентов отражения (SKO) ρ_{750} (2) и $\Delta\rho = \rho_{650} - \rho_{480}$ (1) по профилям некоторых почв аридных и семиаридных областей: А - серозем, Б - сероземно-луговая почва, В - песчаная пустынная почва, Г - шоровый солончак, Д - серо-бурая пустынная почва (по [15,17])

корки и нижнего глеевого горизонта практически одинаково высоко - порядка 55-60%, а отражение подкоркового слоя - ввиду консервации гумусового горизонта или скопления темноокрашенных сульфидов, напротив, относительно мало - 35-40%

Специфический вид имеет спектральный профиль серо-бурых пустынных почв (рис. 45, *Д*). Отражение поверхностной корки составляет примерно 50%, затем в гумусо-элювиальном горизонте коэффициенты отражения снижаются, составляя 35-40%, а ниже резко возрастают - до 70% и более - в горизонте шестоватого гипса. Если в данном горизонте выражено ожелезнение, это сопровождается высокими величинами $\Delta\rho$ - порядка 20%.

Песчаные пустынные почвы (рис. 45, *В*) характеризуются очень монотонным профилем, величины отражения изменяются по профилю не более, чем на 1-2%. Уровень отражения света зависит от минералогического состава песчаных отложений.

В целом, спектральные профили почв зонально-генетического ряда могут быть объединены в 4 группы.

Первую группу составляют почвы, в которых профильные изменения коэффициентов отражения соответствуют элювиально-илювиальному характеру распределения красящих компонентов. Коэффициенты отражения с глубиной то возрастают, то снижаются, что внешне проявляется перегибом на кривой спектрального профиля, приуроченным к средней его части. К данной группе могут быть отнесены дерново-подзолистые и светло-серые лесные почвы, солонцы, шоровые солончаки).

Во *вторую* группу входят почвы, в профиле которых коэффициенты отражения более или менее равномерно возрастают с глубиной, при этом максимальными величинами отражения характеризуется почвообразующая порода. Это темно-серые лесные почвы, черноземы выщелоченные и типичные, темно-каштановые почвы, красноземы.

Для почв, формирующих *третью* группу, характерно неравномерное возрастание величин коэффициентов отражения с глубиной: слабое - в верхней части профиля и резкое - в нижней, при переходе к горизонтам В, содержащим гипс или карбонаты. Максимум отражения приурочен к нижней части профиля: гор. В, ВС или С (но не всегда к собственно почвообразующей породе, как это типично для почв предыдущей группы). Такие профили типичны для черноземов южных карбонатных, светло-каштановых почв, сероземов и сероземно-луговых, серо-бурых пустынных почв.

Четвертую группу оставляют почвы со слабо дифференцированным профилем, где коэффициенты отражения меняются с глубиной незначительно. Это тундровые, песчаные пустынные почвы.

Специфические различия параметров отражения света разными горизонтами почв позволяют в ряде случаев успешно решать различные прикладные задачи, в частности, диагностировать разные почвы и почвенные горизонты по набору информативных коэффициентов отражения, оценивать степень смывости почв (см. гл.8).

И. Илиевым [13,41] была разработана классификационная таблица для диагностики почв и почвенных горизонтов различных почв Болгарии. Основным показателем, по которому производилось разделение почв, являлся спектральный коэффициент отражения ρ_{750} . При группировке почв по этому показателю было получено 14 классов почвенных горизонтов с интервалом значений ρ_{750} от 11 до 50%. Далее было проведено деление на группы по величинам $\Delta\rho = \rho_{640} - \rho_{480}$; так было выделено 12 групп почвенных горизонтов; и по величине ρ_e – почвенные горизонты также разделились на 12 групп. Далее автор использовал классификационную таблицу, в которой каждой группе почвенных горизонтов с данным интервалом ρ_{750} соответствовали определенные группы почвенных горизонтов с соответствующими диапазонами величин ρ_e и $\Delta\rho$. Для диагностики неизвестного образца почвы снимали его спектр, измеряли значения $\Delta\rho$, ρ_e и ρ_{750} , после чего находили по таблице почву и горизонт, в диапазоны спектральных показателей которых попадают коэффициенты отражения неизвестного образца. Таблица позволила удовлетворительно диагностировать различные горизонты выщелоченных черноземов, карбонатных черноземов, темно-серых и серых и бурых лесных почв, горно-луговых, коричневых и некоторых других почв.

Таким образом, спектральные коэффициенты отражения света поверхностными горизонтами почв и спектральный профиль в целом являются информативными диагностическими характеристиками, интерпретация которых позволяет достоверно определять почвенный тип и уточнять границы почвенных горизонтов. С другой стороны, спектральные коэффициенты отражения являются параметром, который можно измерять дистанционно. Эти два обстоятельства предопределяют практическую значимость использования показателей СОС для дистанционного изучения почвенного покрова.

• Глава 7. Применение спектральной отражательной способности почв в дистанционных методах исследований

7.1. Взаимодействие солнечного излучения с поверхностью земли.

Поступающая в атмосферу и на поверхность почвы солнечная энергия I претерпевает многочисленные трансформационные процессы (рис. 46). Некоторая ее часть - в зависимости от состояния атмосферы и степени проективного покрытия почвы растительностью - непосредственно достигает поверхности почвы, и носит название прямой солнечной радиации – I_d (*direct –прямой*). Другая часть рассеивается в атмосфере, как под влиянием облачности и запыленности атмосферы, так и за счет релеевского рассеяния, это рассеянная радиация I_s (*scattered – рассеянный*). Рассеянная радиация также может достигать поверхности почвы, но ее спектральный состав существенно отличается от спектра исходной солнечной радиации, в нем могут преобладать или наиболее коротковолновое излучение (именно оно обуславливает голубой свет неба), или, напротив, длинноволновое излучение. Часть радиации (преимущественно УФ и ИК диапазонов спектра) адсорбируется атмосферой – это поглощенная энергия I_a (*absorption- поглощение*). Некоторые авторы выделяют в качестве отдельной составляющей длинноволновое (тепловое) излучение атмосферы Π (*long wavelength – длинноволновый*), представляющее собой излучение нагретых солнцем облаков, водяных паров, пылевых частиц и т. д. В свою очередь, почва частично поглощает все эти виды излучения и частично отражает их (в виде диффузного рассеяния ρ), а часть длинноволновой радиации излучается обратно в атмосферу в виде теплового излучения Π_e (*emitted – излучаемый*). Уравнение радиационного баланса для поверхности почвы [8] тогда может быть записано в виде:

$$I = (I_s + I_d)(1 - \rho) + (\Pi - \Pi_e) - I_a \quad (58)$$

Рассеяние света в атмосфере происходит из-за присутствия в ней жидких, твердых и газообразных частиц, которые, в зависимости от своего размера, вызывают или классическое релеевское рассеяние света - в случае если размер частиц меньше длины волны (это рассеяние молекулами газов, воды и др.); или рассеяние Ми, когда излучение взаимодействует с частицами, размеры которых сопоставимы с размером длин волн (рассеяние пылинками, водяными каплями) [12].

Поглощение электромагнитного излучения преобладает в УФ и ИК частях спектра (в дальней ИК зоне происходит практически полное поглощение), а в видимой части спектра абсорбция очень слаба и, главным образом, характерна для диапазонов около 0,6 мкм, 0,69-0,76 мкм, вследствие полос поглощения озона и молекулярного кислорода. Участки спектра, где поглощение практически отсутствует, называют *атмосферными окнами*, и при дистанционных измерениях используются именно эти диапазоны длин волн, поскольку они позволяют зафиксировать наибольшее количество электромагнитной энергии и с наименьшим искажением.

Таким образом, электромагнитное излучение, регистрируемое при дистанционной съемке датчиками, находящимися на борту самолета или спутника, претерпевает по крайней мере три этапа трансформаций. Это изменения, происходящие при прохождении исходного

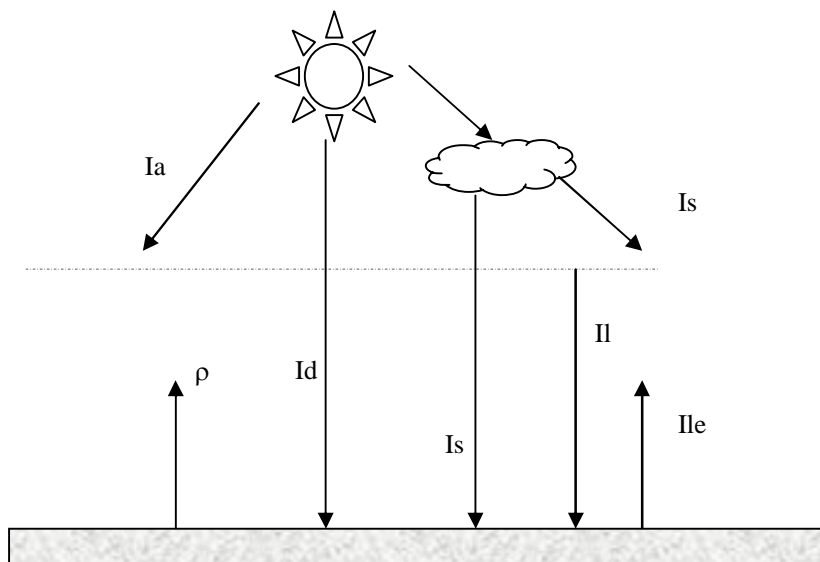


Рис. 46. Трансформация солнечной энергии при взаимодействии с атмосферой и земной поверхностью (по:[12])

солнечного излучения через атмосферу до поверхности Земли;

изменения, имеющие место при взаимодействии падающего потока с поверхностью Земли; наконец, это изменения, происходящие при повторном прохождении уже рассеянного и отраженного изучаемой поверхностью света обратно через атмосферу до регистрирующего устройства. Достоверность и точность получаемых данных зависит от разрешения съемки, которое выражается в трех аспектах: пространственное, спектральное и временное разрешение. **Пространственное разрешение** – характеризует возможность различать при съемке объекты, находящиеся на некотором расстоянии друг от друга. Оно оценивается, как минимальное расстояние между двумя соседними объектами, или минимальный размер самих объектов, которые могут быть обнаружены и измерены. **Спектральное разрешение** – характеризует возможности системы измерительной аппаратуры регистрировать спектральную информацию в как можно большем количестве узких полос спектра (степень монохроматизации) и в как можно более широком диапазоне спектра. **Временное разрешение** - характеризует оперативность работы измерительной системы, т.е. способность ее как можно быстрее регистрировать и передавать информацию.

Полученная в результате дистанционной съемки информация подлежит специальной обработке с целью убрать искажения и максимально снизить ошибку измерений.

7.2. Способы и методы дистанционных исследований поверхности Земли

Существуют различные типы дистанционных методов и способы их классификации. Подходы к классификации могут базироваться на способе регистрации измеряемого потока спектральной энергии, и в этом случае, выделяют **визуально-фотографические** (аэро- и фотосъемка в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра) и **нефотографические** методы. Разделение может производиться также в зависимости от характера источника энергии – тогда дистанционные методы подразделяются на **активные** и **пассивные**. В активных методах съемки (радар) используется аппаратура, генерирующая собственное излучение разных частот, в результате взаимодействия которого с поверхностью Земли, образуется ответный сигнал, видоизмененный относительно исходного, который и регистрируется спектрометрической аппаратурой, находящейся на борту самолета или спутника. Основой пассивных методов является регистрация излучения, отражаемого или излучаемого объектами

поверхности Земли в обычном состоянии. К этим методам относятся фотосъемка, многозональное сканирование. Дистанционные методы разделяют на группы в зависимости от конечного продукта, которым может быть изображение изучаемого объекта (фотоснимок) или его числовая характеристика (в виде графиков или регистрограмм). При этом все, что передается в числовой форме, может быть представлено и виде изображения - после соответствующей обработки на ЭВМ (оцифровки). Наконец, в зависимости от того, каково расстояние дистанционной съемки, существует деление на наземные, аэро и космические методы.

В почвенных исследованиях наиболее распространенными являются дистанционные методы пассивного типа, основывающиеся на измерении отраженной поверхностью земной поверхности естественной солнечной радиации. К ним относятся фотосъемка и многозональное сканирование.

7.2.1. Фотосъемка

Фотоснимок представляет собой изображение земной поверхности в центральной проекции, в которой построение изображения происходит через центральную точку объектива. В результате по краям снимка возможны некоторые искажения изображения. Искажения могут быть вызваны и другими причинами, например, различиями рельефа территории, отклонениями оптической оси фотоаппарата от вертикального положения при съемке [12]. Перед применением снимков искажения по возможности устраняют, приводя снимок к одному масштабу и проводя геометрическую трансформацию изображения. Сегодня существуют специальные автоматизированные программы, позволяющие осуществить эти процедуры с высокой скоростью и точностью. Для получения максимума информации съемку обычно проводят в нескольких диапазонах спектра, для чего используют либо разные пленки (изопанхроматические, инфрахроматические, спектрзональные, цветные), либо светофильтры, а затем полученную в нескольких спектральных интервалах информацию можно объединить путем построения объединенного (композитного) трехмерного снимка (*color composite*). Разрешающая способность снимка зависит как от качества пленки (размера зерен фотоэмульсионного слоя), так и условий съемки (высоты съемки, угла стояния Солнца и др.). Важную роль играет тип объектива: чем больше его фокусное расстояние, тем меньше угол поля зрения аэрофотоаппарата. Для повышения информативности

получаемых материалов и в зависимости от задач съемка производится в разное время года.

Аэро- и космические снимки используются широко для изучения факторов почвообразования (рельеф, растительный покров, производственная деятельность человека), несколько хуже с их помощью диагностируются свойства почв (содержание гумуса в верхнем слое, влажность, цветовые характеристики). Использование снимков максимально полезно при решении задач картографирования, инвентаризации земельных ресурсов, а также для уточнения результатов почвенных исследований. Комбинирование данных дистанционной съемки с наземными полевыми исследованиями позволяет уточнять границы почвенных контуров, сокращает время картографических работ, повышает точность карт. По некоторым данным, в сухостепной зоне среднемасштабное картографирование с использованием аэроснимков позволяет повысить полноту карт в 2-3 раза, а их точность - на 60% [12].

Информация на снимке интерпретируется по плотности и рисунку изображения (учитывается размер и форма контуров, особенности взаимных переходов, светотени), а также по стереоэффектам, для получения которых необходимы снимки одного залета, перекрывающиеся в среднем на 60%.. На черно-белом снимке объекты, характеризующиеся более высокими коэффициентами отражения, имеют более светлый тон изображения, а объекты с низкими уровнями отражения – более темный. Человеческий глаз может различить до 9 оттенков серого тона, что в совокупности с рисунком изображения уже дает хорошие результаты, например, при определении границ почвенных контуров. Использование приборов повышает возможности дешифрирования на порядки, например, ЭВМ позволяет диагностировать 256 оттенков серого тона. Черно-белые снимки имеют наиболее широкое применение, поскольку качество спектрональных и цветных снимков, в том числе, их разрешающая способность значительно ниже. Поэтому последние, как правило, служат лишь дополнением к черно-белым материалам.

Другим широко используемым методом дистанционного зондирования является многозональное сканирование.

7.2.2. Многозональное сканирование

Многозональное сканирование относится к оптико-механическим способам получения информации [12,65,72]. *Сканированием* называют непрерывное упорядоченное поэлементное просматривание

объекта или пространства. По сравнению с фотосъемкой многозональное сканирование имеет ряд важных преимуществ. Во-первых, при сканировании происходит регистрация измеряемых характеристик в дискретной форме, что обеспечивает возможность их обработки на ЭВМ и оперативную передачу со спутника на Землю сразу на несколько принимающих устройств. Во-вторых, сканирование характеризуется более высокой радиометрической и геометрической точностью материалов, что обусловлено, в том числе, и возможностями многоступенчатой коррекции исходных числовых данных с применением ЭВМ и обеспечивает получение снимков с более высоким разрешением. В третьих, сканирование дает возможность непрерывного получения данных о состоянии изучаемой поверхности на протяжении длительного времени, в разных зонах спектра, включая ИК-диапазон.

Сканирование осуществляется с помощью специальных сканирующих устройств - сканеров. Наиболее известны сканеры МСС, установленные на космических спутниках Ландсат (США), первый из которых был выведен на орбиту Земли в 1972 г., и SPOT (Франция), работающий с 1986 г. Первые модели сканеров на спутнике Ландсат (до 3-й включительно) имели всего 4 спектральных канала (500-600 нм, 600-700 нм, 700-800 нм и 800-1100 нм). Эти сканеры носили названия LANDSAT-MSS с соответствующими номерами. С 1982 г. сканеры Ландсат, начиная с 4 модели, носят название Ландсат-ТМ (Thematic Mapper) и имеют 7 спектральных полос, из них 4 в видимом диапазоне спектра (452-518 (1), 528-609 (2), 626-692 (3), 776-905 (4) нм), три - в инфракрасном (1567-1784 (5), 2097-2349 (7) нм и 10,4-12,5 (6) мкм). Каждый канал имеет свою информативность. Так, канал (3) наиболее информативен для распознавания растительности, так как в данной области спектра лежит полоса поглощения хлорофилла; канал (4) используется для определения биомассы растительности и выделения водных тел и. т. д [12].

Разрешение на местности, то есть площадь, с которой производится однократное измерение излучения, определяется моментальным углом зрения сканирующего прибора и чувствительностью детекторов излучения. Такому элементу разрешения на снимках соответствует единица измерения один пиксель. Для Ландсат-МСС один пиксель соответствует площади на местности примерно 0,5 га (56x79 м), для Ландсат-ТМ – 0,09 га (30x40 м). В тепловых каналах разрешение ниже - примерно 1,2-1,4 га, то есть 120x100 м). Разрешение сканера, установленного на SPOT, выше: размер пикселя составляет площадь приблизительно 10-20 м в

зависимости от спектрального диапазона. Сканеры спутника Ресурс-Ф обеспечивают разрешение съемок до 2х3 м, спутников серии «Космос» также около 2 м, американского спутника Word View - 3х3 м в видимой зоне и 15х15 - в ближней ИК- зоне; Marsat - около 5-10 м.

Регистрация спектральной информации при сканировании осуществляется с помощью оптической системы, основным

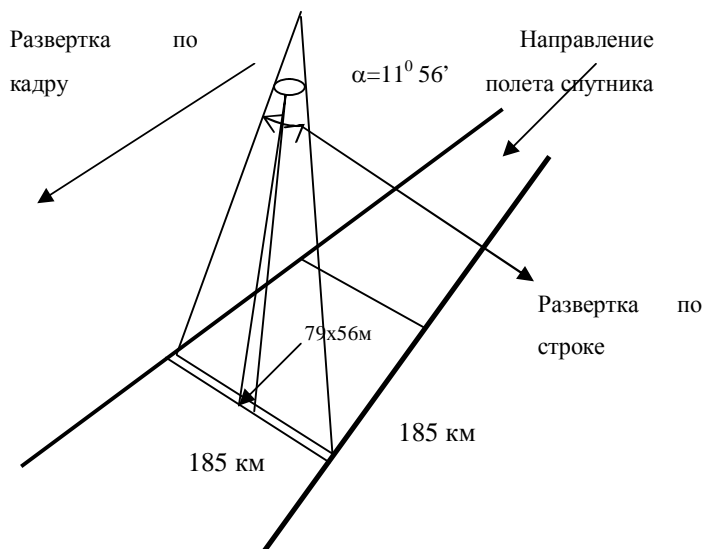


Рис. 47. Сканирование земной поверхности со спутника системы Ландсат (по [72])

компонентом которой является сканирующее зеркало. Сначала поступающее от сканируемых участков, то есть от каждого элемента разрешения на местности (пикселя), естественное отраженное излучение всего диапазона длин волн “концентрируется” или собирается. Для этого сканирующее (осциллирующее) зеркало, качаясь или вращаясь, улавливает поступающее с каждого участка отраженное излучение и передает его на собирающие линзы. Построчная развертка изображения по кадру осуществляется за счет поступательного движения летательного аппарата, а поэлементная - по строке - в результате качания зеркала. Ширина полосы сканирования определяется общим углом зрения сканера, который составляет $11^{\circ} 56'$, что соответствует на местности (для Ландсат) 185

км. Каждый снимок Ландсат-МСС (или его иначе называют image, поскольку это “виртуальное” изображение) охватывает площадь 185x185 км, и время, необходимое для этого составляет 25 сек (рис. 47). Далее (рис. 48) поток излучения с каждого элемента разрешения попадает на призму, где расщепляется на 4 или 7 спектральных потоков (в зависимости от модели сканера, если речь идет о LANDSAT), в соответствии с теми диапазонами, на которые настроена оптика [72]. После этого каждый спектральный пучок улавливается расположенными за призмой детекторами излучения. Для каждого из спектральных каналов устанавливается несколько детекторов (от 6 до 16), и каждый детектор регистрирует свою линию сканирования. Это делается для того, чтобы обеспечить статистическую повторность и повысить надежность измерений, поскольку при запуске и во время работы спутника на орбите возможны повреждения аппаратуры. Поступающий сигнал сравнивается с эталонной мерой - сигналом, создаваемым с помощью искусственного или естественного излучения, и записывается в виде непрерывного графика. Непосредственно на орбите далее данный сигнал квантуется на дискретные величины в диапазоне от 0 до 255 единиц. Эта операция называется переводом данных из аналоговой в числовую форму (рис. 49). Такой продукт конверсии представляет собой числовую матрицу, где линии сканирования соответствуют направлению полета, а столбцы - последовательности точек вдоль линии сканирования. Полученные данные, благодаря дискретной цифровой форме, удобны тем, что могут быть подвергнуты любым видам математического анализа и коррекции, но имеют тот недостаток, что не являются абсолютными величинами, соответствующими уровню спектральной отражательной способности объектов, от которых они происходят. Это связано с многочисленными радиометрическими и геометрическими коррекциями, которые проводятся для учета ошибок, связанных с условиями полета спутника, разницей в условиях освещенности, работой аппаратуры и влиянием атмосферы. К радиометрическим факторам, требующим учета и коррекции, относятся, например, различия чувствительности приемников излучения. Как говорилось выше, каждый канал оснащен 6 (-16) приемниками излучения, каждый из которых записывает свою линию сканирования. Таким образом, одна и та же полоса сканирования характеризуется 6 (-16) линиями. Хотя детекторы тщательно калибруются перед запуском спутника на орбиту, во время запуска или уже во время работы могут возникать различные неполадки или отклонения в их работе. Это может быть пропуск одной из линий

(если детектор вообще перестает работать) или искажение в большую или меньшую сторону показаний, периодически возникающие шумы и др. Решают возникающие проблемы путем применения разных статистических оценок. Источниками геометрических ошибок могут быть такие факторы, как отклонения в положении аппаратуры, изменения орбиты спутника, вращение Земли и другие. Для коррекции этих отклонений их делят на 2 группы: систематические (их исправляют математическими методами) и случайные (для их коррекции изучают наземные контрольные точки, которыми могут быть пересечения крупных дорог, реки, другие водные источники и пр.). В процессе геометрической коррекции космические снимки приводятся к соответствующей картографической проекции. Полученные после предварительной коррекции изображения могут оставаться недостаточно четкими и контрастными. Поэтому конкретным пользователем проводится дополнительная их корректировка с целью повысить качество изображения. Для этого существуют многочисленные автоматизированные программы обработки данных.

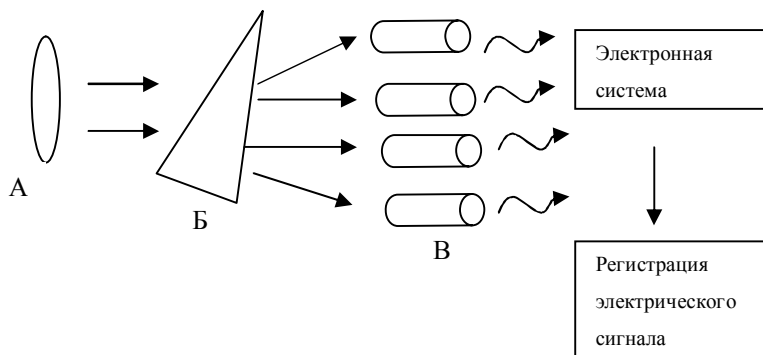


Рис. 48. Обработка и преобразование отраженного от земной поверхности потока излучения. А – линза, Б - расщепляющая призма, В – детекторы излучения (по [72])

Следующим этапом обработки данных сканирования является составление синтезированного снимка, для чего “накладывают” друг на друга три снимка, полученных на одну площадь, но в разных спектральных каналах, условно представляющих синий, зеленый и

красный участки спектра. В результате этой операции получают 3-х мерную числовую матрицу, каждый элемент которой определяет некоторый участок на местности и характеризуется, во-первых, своими географическими координатами, во-вторых, величинами спектральной яркости в трех каналах. Составление синтезированного снимка – это первый этап классификации дистанционно полученных данных. Следующим этапом является спектральная классификация снимка.

Собственно спектральная классификация объектов бывает двух видов: классификация с применением *обучающих статистик* (с обучением) или без их применения (*без обучения*). Обучающие статистики представляют собой эталонные характеристики спектральных свойств классов объектов, которые необходимо выделить на снимке. Для их получения выбирают на снимке наиболее представительные и наиболее хорошо известные исследователю участки территории, представленные разными типами объектов, например: поля, засеянные пшеницей, водные поверхности, хвойный лес, лиственный лес, открытые поверхности, занятые разными типами почв. Для того, чтобы наиболее точно определить данные эталонные территории, применяют более крупномасштабные снимки, даже аэрофотоснимки, имеющиеся карты. Определив с максимально возможной точностью местоположение на изучаемом снимке эталонных территорий, с них осуществляют "набор" спектральных данных (sampling). При этом численные характеристики спектральных показателей каждого участка записываются в память компьютера. Каждому классу выделенных объектов придается имя, и - в соответствии с произведенным набором данных и существующим природным варьированием –приписывается определенный диапазон значений спектральной яркости в каждом из используемых трех спектральных каналов.

После получения "обучающей" выборки, можно приступить к классификации пикселей всего снимка. Для этого программа кластерного анализа сравнивает значения каждого нового пикселя с имеющимися для каждого из эталонных классов значениями и приписывает неизвестный участок к одному из этих классов (или оставляет не определенным). Такая операция проводится со всем изображением, в результате чего получают новое изображение, на котором вся территория разделена на ранее определенные пользователем классы объектов.

Если территория мало изучена, проводят предварительную классификацию "без обучения". В этом случае производится кластерный анализ данных на основе выбранного пользователем числа

классов и определенных им же некоторых математических критериев их разделения (например, наименьшее Евклидово расстояние). В результате производится объединение объектов с наиболее близкими спектральными характеристиками, таким образом, что обеспечивается минимальное варьирование этих величин внутри классов, и максимальное - между разными классами.

Результатом классификации является новый “снимок” - карта, на которой разграничены объекты, различные по спектральным свойствам. Например, классифицированный снимок содержит 5 видов объектов - мелколесье, лиственный лес, вода, пашня, посеы ячменя, посеы картофеля. Для оценки точности полученной карты результат классификации сопоставляется либо с имеющимися картами, либо количественно оценивается число неверно классифицированных пикселей на тестовых участках и для каждого класса объектов. Например, если из 100 пикселей эталонного участка неправильно классифицированы 10, значит, точность классификации равна 90%. Окончательная оценка точности классификации производится после проверки полученной карты в поле.

Все описанные операции используют относительные величины

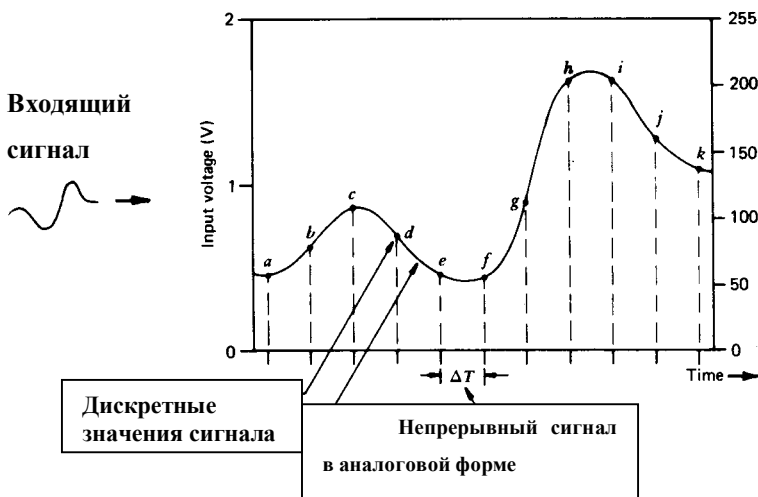


Рис.49. Перевод сигнала из аналоговой в числовую форму (по [72])

яркости, многократно трансформированные в ходе предварительной обработки снимков. Для целей картографирования это удобно, поскольку необходимо лишь разделить объекты по разной яркости. Поэтому и возможны любые манипуляции с исходными величинами яркости, направленные на усиление контрастов. Однако в некоторых случаях бывает нужно не просто разграничить различные классы объектов, но и количественно оценить какие-либо показатели их свойств. В этом случае относительные цифровые величины (от 0 до 255 единиц) характеризующие спектральную яркость, применимы в меньшей степени, и существуют способы их обратной трансформации в величины, соответствующие истинному спектральному отражению исследуемых объектов. Для получения информации об абсолютных величинах отражения предложено два подхода. Первый включает в себя введение поправок на абсорбцию и рассеяние электромагнитных волн атмосферой и многочисленных опико-геометрических коррекций, связанных с особенностями принимающей аппаратуры, параметрами полета спутника, положением Земли и др. Такое исследование и расчеты были проведены для территории Туниса [64-67]. Сравнение величин спектральной яркости различных объектов пустынных поверхностей, измеренных в полевых условиях и теоретически рассчитанных из дистанционных данных (Ландсат), показали прекрасное сходство. Различия коэффициентов спектральной яркости, измеренных *in situ* и рассчитанных из дистанционно измеренных величин, составили десятые доли процента. К недостаткам рассмотренного метода можно отнести лишь то, что он требует трудоемких математических расчетов, при этом полученные цифры пригодны только для данной конкретной съемки и даже конкретного снимка, так как параметры условий каждой съемки могут существенно различаться. Второй метод перехода к истинным значениям спектральной яркости более прост и требует меньших затрат. Сущность его заключается в том, что на исследуемой территории выбираются тестовые участки, спектральное отражение которых измеряют в полевых условиях. По снимкам для данных участков определяются соответствующие им относительные единицы яркости (ОЯ), и для каждого спектрального канала строится градуировочная шкала соответствия величин ОЯ и величин спектральных коэффициентов яркости. Метод удобен тем, что не требует совпадения времени дистанционной и наземной съемки, а полученная шкала может применяться до тех пор, пока сохраняются неизменными эталонные участки. По данным ряда авторов [73-75] метод дает даже лучшие результаты, чем метод с введением

математических поправок. Определенную трудность представляет лишь точная привязка исследуемых эталонных участков на снимках, имеющих довольно мелкий масштаб. По данным Marsh, Lyon [74] среднеквадратическая ошибка измерений отражения различных типов поверхностей на территории США по величинам преобразованных параметров относительной яркости составляет 4%, при этом ошибка привязки может быть до 1/2 пикселя (для Ландсат-2, разрешение съемки которого 76 м, это довольно значительная величина). Такая ошибка незначительна для составления карт или картосхем в масштабе 1:62 500 и мельче, как отмечают авторы, и такая точность во многих случаях достаточна для успешного проведения мониторинговых наблюдений.

В целом, при использовании Тематического картографа системы Ландсат установлено, что получаемые с его помощью карты имеют характеристики точности, в среднем соответствующие масштабу около 1:250 000, при ошибке положения отдельного объекта около 15 м. Карты, составляемые на основе материалов SPOT, могут иметь масштаб 1:100 000, при ошибке определения положения объекта и высоты около 5 м. Точность материалов, получаемых американской геологической службой в рамках проекта Mapsat, достаточна для картографирования в масштабе 1:50 000, с горизонталями через 20 м. Разрешение системы и точность определения высоты и положения объектов (при осуществлении наземного контроля) составляют около 5 м (без наземного контроля – около 20 м).

Области применения дистанционной съемки это, главным образом, картографирование естественной растительности, состояния и типов сельскохозяйственных культур, типов использования земель (часто сельскохозяйственного назначения), мониторинга [12]. Вместе с тем, применение показателей отражательной способности как в виде относительных единиц яркости, так и трансформированной форме позволяет изучать и определять различные показатели состава и состояния почв. Хотя такие работы до настоящего времени часто носят поисковый, экспериментальный характер, тем не менее, на данный момент выполнен значительный объем исследований по дистанционному изучению и оценке степени засоления и эродированности почв, содержания в них гумуса, запасов влаги и т.д.

Глава 8. Использование спектральной отражательной способности для дистанционной оценки различных свойств почв и форм деградации почвенного покрова

8.1. Оценка содержания гумуса

При дистанционной съемке измеряемыми показателями спектральной отражательной способности почв, как уже говорилось выше (глава 7) являются коэффициенты яркости и производные от них величины (плотность фотоизображения и др.). Функциональная связь между этими параметрами и свойствами почв, которую необходимо оценить по величинам измеряемого спектрального показателя, не всегда известна. Теоретические зависимости, как правило, бывают получены в лабораторных условиях и базируются на измерении коэффициентов отражения почвы, что не позволяет применять их без предварительной коррекции. Поэтому для оценки показателей состава и состояния почв можно, во-первых, использовать непосредственно измеряемые показатели яркости, а во-вторых, применять переходные функции, позволяющие осуществить переход от коэффициентов яркости к коэффициентам отражения почв.

Б.В. Виноградовым [5] была предложена схема определения содержания гумуса в почвах по плотности аэроснимка с помощью таких переходных функций. Предлагаемый автором подход основан на двойной зависимости (рис. 50). Первая функция (f_1) иллюстрирует связь между дистанционно измеряемым показателем спектральной яркости, в данном случае, это оптическая плотность негатива ($D_{\text{neg.}}$), и величинами спектральных коэффициентов отражения почвы ρ , измеренными в лабораторных условиях. Вторая зависимость (f_2) связывает величины спектральных коэффициентов отражения почвы и содержание гумуса H . Обе зависимости объединяются в одну индикационную функцию, в результате чего можно осуществлять непосредственный переход от плотности фотоизображения снимка к содержанию гумуса в почве. Автор указывает, что для большей точности оценок следует применять многофакторный анализ, позволяющий оценить суммарный эффект почвенных пигментов и физических характеристик на измеряемые коэффициенты отражения или яркости. Кроме того, необходимо получение серий градуировочных графиков ρ - H , отражающих разнообразие структуры почвенного покрова, установленное на ключевых участках, и экстраполяция их на ландшафты-аналоги.

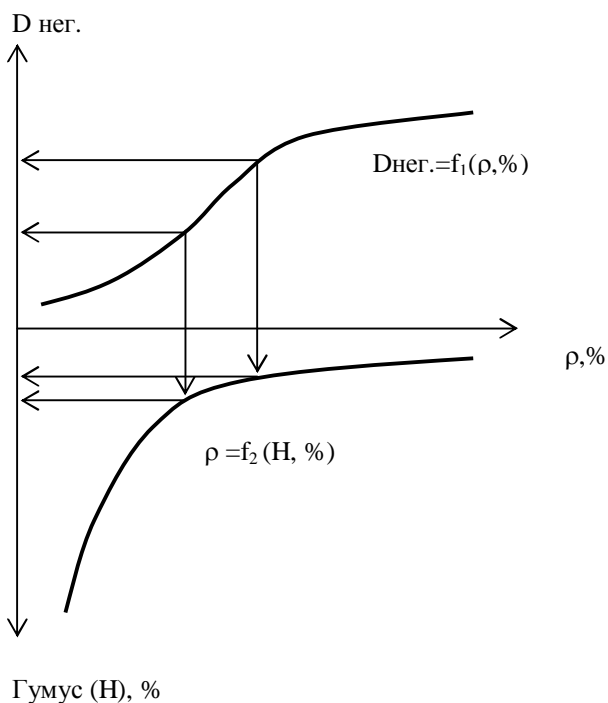


Рис. 50. Определение содержания гумуса в почвах по плотности негативного изображения фотоснимков (по [5])

Кондратьевым и Федченко [53] в серии работ показана возможность оценки содержания гумуса в почвах Украины и Молдавии по данным дистанционных измерений показателей спектральной яркости поверхности почв с самолета. Аэро съемку проводили в период массовой вспашки почв в июле-августе с высоты 100 м, разрешение съемки составляло 38x40 м. Для составления исходной градуировочной модели с изучаемой территории в поле были отобраны образцы почв с разным содержанием гумуса. Для них были также измерены и рассчитаны (в качестве показателя спектральной отражательной способности) координаты цвета, КЦ. Далее для данной эталонной выборки построили зависимость величин координат цвета от содержания

гумуса (3,8-5,8%). Таким образом, была получена первая переходная функция: $KЦ = f_1(H, \%)$. Следующим этапом (на основе привязки мест отбора проб к материалам дистанционной съемки) была получена зависимость величин измеренных показателей спектральной яркости (СЯ) от величин коэффициентов цветности, измеренных в лабораторных условиях. На основе этих материалов была получена вторая переходная функция f_2 : $СЯ = f_2(KЦ)$. Используя обе полученные зависимости и соответствующие им уравнения связей, авторы оценили содержание гумуса в почвах по дистанционно измеренным показателям, то есть фактически получили зависимость: $СЯ = f_3(H, \%)$. Установлено, что максимальная погрешность определения содержания гумуса составляет не более 5% (относительная ошибка). Таким образом, при наличии а) корреляции между величинами коэффициентов яркости почв и содержанием гумуса, б) количественной функциональной зависимости между данными показателями, возможно оценивать гумусированность почв по непосредственно измеряемым с помощью дистанционных методов величинам.

Другой успешный эксперимент по определению содержания гумуса в почвах по данным измерений коэффициентов яркости почв при аэросъемке был проведен американскими исследователями в шт. Индиана [59,71]. Бурые лесные почвы после вспашки и боронования спектрофотометрировали с самолета в 12 каналах спектра, относящимися к видимой и ближней ИК-областям (400-2600 нм). На земле в некотором количестве точек, которые точно привязали к аэроснимкам масштаба 1:25000, отбирали пробы почв и анализировали в них содержание гумуса. Затем рассчитывали переходную функцию (градуировочный график), представлявшую собой линейное многофакторное уравнение регрессии между величинами спектральных коэффициентов яркости (R) почв в разных каналах и содержанием гумуса на примере данной эталонной выборки почв. Наиболее информативными оказались каналы 0,4-0,44(1), 0,46-0,48(2), 0,52-0,55 (3), 0,72-0,8 (8), 1-1,4(10), 1,5-1,8 (11) мкм. В полученном уравнении (58), связывающем содержание гумуса с величинами спектральной яркости поверхности почв, номера спектральных каналов приведены в виде соответствующих индексов:

$$H = 4,28 + 0,02 R_8 - 0,27 R_{11} + 0,17 R_1 - 0,1 R_2 - 0,03 R_{10} - 0,04 R_3, \quad (59)$$

где R_i – яркость в i -том спектральном канале. Максимальная однофакторная корреляция была найдена между содержанием гумуса и спектральной яркостью почвы в области 620-660 нм,

коэффициент корреляции данной связи составил - 0.74. Пользуясь приведенным выше уравнением, авторы выделили почвы со следующими градациями содержания гумуса: <1,5; 1,5-1,99; 2-2,5; 2,5-3,5; 3,5-6; >6%. Диагностика степени гумусированности почвы оказалась наиболее точной при содержании гумуса более 2%, поскольку до этого предела варьирование величин СКЯ очень велико из-за влияния различий пород.

Диагностика содержания гумуса в почвах проводилась с помощью космической съемки. Материалы съемки МСС “Фрагмент” для темно-каштановых и каштановых почв дали возможность диагностировать градации гумусности 2; 2,5; и 3%. Для почв Белоруси установлена тесная корреляционная связь между тоном фотоизображения почв, содержанием в них гумуса, влаги и механическим составом ($r=0,93$). Диагностируются группы почв с интервалами содержания гумуса:<0,5; 0,6-1,1; 1,2-2,2; 2,3-3,4; 3,5-6,3; >6,3 [12].

8.2. Оценка степени эродированности почв по показателям отражение света

Эрозия приводит к смыву поверхностных слоев почвы, постепенному снижению мощности гумусовых горизонтов, потере органического вещества; на поверхность выходят малопродуктивные нижележащие генетические горизонты. Если почва характеризуется хорошо дифференцированным по окраске профилем, коэффициенты спектрального отражения генетических горизонтов различаются и, следовательно, есть основания рекомендовать их для диагностики степени смытости почв. Особенно важны оценки степени смытости пахотных почв. В пахотных смытых почвах верхний горизонт может быть представлен смесью двух и более генетических горизонтов, количественное соотношение которых зависит от мощности горизонтов, степени смытости и глубины вспашки. Как упоминалось выше (глава 5), количественный анализ состава пахотного горизонта и, следовательно, оценка степени смытости почвы, по спектральной отражательной способности возможны, если известны коэффициенты отражения отдельных горизонтов и отношение их объемов (или масс, если удельные веса компонентов различаются несущественно) [24]. В настоящее время наиболее полно исследованы возможности использования спектральной отражательной способности для характеристики степени эродированности дерново-подзолистых почв [22,23,40-42]. В качестве наиболее информативных для определения

смытости были рекомендованы показатели отражения ρ_{750} , $\Delta\rho_1 = \rho_{620} - \rho_{470}$, $\Delta\rho_2 = \rho_{590} - \rho_{540}$.

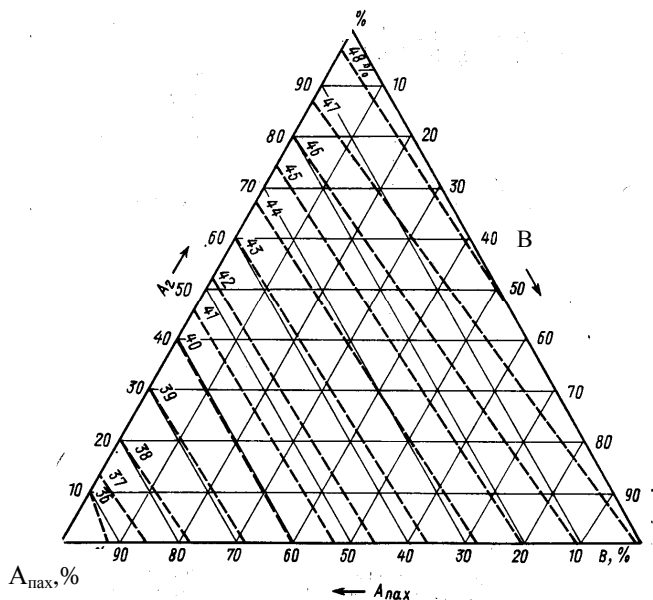
Д.С. Орлов с соавт. [40,41] описывают зависимость между коэффициентом отражения неоднородного по окраске пахотного горизонта и коэффициентами отражения двух составляющих его горизонтов А и В:

$$\rho_{750} = 0.01 X (\rho_{0,750} - \rho_{100,750}) + \rho_{0,750} \quad (60)$$

где X - доля горизонта В, %, $\rho_{0,750}$ - коэффициент отражения ρ_{750} при доле горизонта А=100%, В=0; $\rho_{100,750}$ - коэффициент отражения ρ_{750} при доле А=0, В=100%. Авторы указывают, что аналогичное уравнение справедливо и для коэффициентов $\Delta\rho = \rho_{620} - \rho_{470}$. Для определения степени смытости почвы необходимо знать величины коэффициентов отражения смесей, представляющих различные соотношения горизонтов А и В. Таким образом, решение задачи по оценке степени эродированности пахотной почвы решается в два этапа.

На первом этапе, используя генетические горизонты несмытой почвы, составляют модельные смеси, состоящие из различного соотношения припахиваемых горизонтов. Для этих смесей снимают спектры их отражения и измеряют величины необходимых коэффициентов. Результаты для каждого коэффициента отражения (ρ_{750} и $\Delta\rho$) представляют в виде графиков или диаграмм (рис. 51). Наиболее удобны диаграммы в виде треугольников, где по сторонам отложены долевые содержания масс горизонтов в смеси, а изолинии внутри диаграммы отвечают уровням значений ρ_{750} ($\Delta\rho$), измеренным в модельном опыте для каждого соотношения масс горизонтов. Затем две диаграммы (полученные для обоих коэффициентов отражения ρ_{750} и $\Delta\rho$) накладывают друг на друга (рис. 52). При этом изолинии ρ_{750} и $\Delta\rho$ пересекаются, и образуется сетка четырехугольников, каждый из которых отвечает конкретной смеси с небольшим диапазоном колебаний состава.

На втором этапе проводится съемка спектра отражения пахотного горизонта дерново-подзолистой почвы неизвестной степени эродированности. Получив величины коэффициентов отражения ρ_{750} и $\Delta\rho = \rho_{620} - \rho_{470}$ данной эродированной почвы, на эталонной диаграмме (рис. 51) находят точку пересечения соответствующих значений ρ_{750} и $\Delta\rho$, определяют состав пахотного горизонта, и относят почву в ту или иную градацию классификации по степени эродированности. Следует, однако, иметь в виду, что применение конкретной диаграммы правомерно лишь для почв с примерно теми же



Серые лесные почвы также характеризуются такой степенью дифференциации профиля, которая дает возможность применения показателей спектральной отражательной способности для оценки степени смытости. Различия форм спектров и уровней отражения отдельных генетических горизонтов почв обусловлены различиями их вещественного состава, в первую очередь, в отношении соединений несиликатного железа и гумуса. С глубиной происходит увеличение уровня отражения (величины ρ_{750}) и угла наклона спектральных кривых ($\text{tg}\alpha = \rho_{750} - \rho_{400} / (750 - 400)$); возрастает величина перегиба $\Delta\rho = \rho_{620} - \rho_{470}$. Для оценки возможностей определения степени смытости серых лесных почв [18] были использованы показатели ρ_{750} , $\text{tg}\alpha$ и $\Delta\rho$. Расчеты доверительных интервалов значений коэффициентов

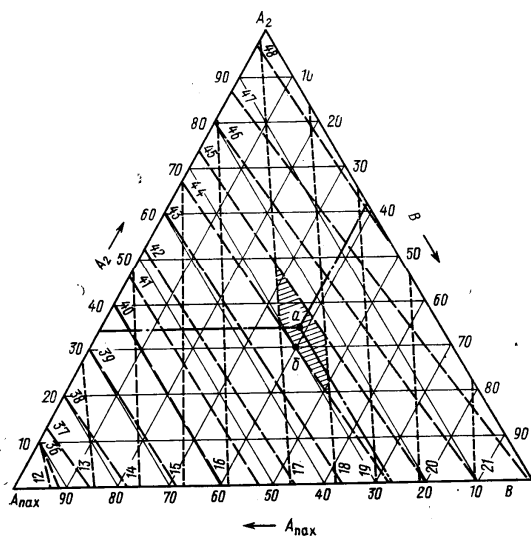


Рис.52. Диаграмма коэффициентов ρ_{750} и $\Delta\rho$ в смеси горизонтов Апах+А2+В (по: [40])

отражения почв, учитывавшие естественное природное варьирование, показали, что слабосмытые почвы отличаются от несмытых по средним величинам ρ_{750} , $\Delta\rho$ и $\text{tg}\alpha$ с достоверностью $p = 0,95$ и $0,90$, соответственно (таблица 6). При этом доверительные интервалы

Таблица 6. Характеристика спектральной отражательной способности серых лесных почв разной степени смытости (по [14])

Степень смытости почвы	Численность выборки	Среднее М, %	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации %	Доверительные границы среднего (с $p=0,95$)
Для величины ρ_{750} , %					
Отсутств.	30	34,6	3,0	8,7	33,5-35,7
Слабая	26	37,8	4,8	12,7	35,9-39,7
Средняя	70	41,2	6,1	14,8	38,1-44,3
Для величины $tg\alpha$, %*					
Отсутств.	30	52,6	5,9	11,3	50,4-54,8
Слабая	26	59,8	9,8	16,3	55,8-63,8
Средняя	17	66,5	12,4	18,7	60,0-72,9
Для величины $\Delta\rho$, %					
Отсутств.	30	8,4	1,3	15,9	7,9-8,9
Слабая	26	9,8	2,1	21,1	9,0-10,7
Средняя	17	11,2	2,7	24,1	9,8-12,6

* При расчете $tg\alpha$ разность $\lambda_2-\lambda_1$ взята в микрометрах для получения масштаба величин, соразмерного с ρ_{750}

коэффициентов отражения, характеризующих несмытые и среднесмытые почвы пересекаются. Относительно широкие диапазоны варьирования уровней отражения смытых почв, обусловлены, в том числе, разной степенью припаханности нижележащих горизонтов, и следовательно, различными величинами их коэффициентов отражения. Моделирование разных степеней смытости путем составления смесей, содержащих различные массовые соотношения генетических горизонтов почв, показало, что среднесмытые почвы достоверно диагностируются по величине $\Delta\rho$, если припахивание горизонта ВЕ составляет не менее 40%. Величины $\Delta\rho$ составляют в этом случае 9,4-14,8%, тогда как для несмытых почв они не превышают 9%. Массовая доля гор. ВЕ в составе пахотного горизонта, равная 60%, является пороговым значением, при котором заметно изменяются все изученные спектральные показатели. По-видимому, этому уровню

соответствует появлению бурой окраски поверхности почв, визуальное отмечаемое в полевых условиях и являющееся одним из дешифровочных признаков степени смытости серых лесных почв. Данные показатели спектральной отражательной способности могут быть использованы в качестве дополнительных дешифровочных признаков, позволяющих уточнять диагностику степени смытости серых лесных почв. Вместе с тем, конкретные диапазоны величин коэффициентов отражения, характерные для почв разной степени смытости, могут быть различными для серых лесных почв разных географических провинций, регионов и даже отдельных хозяйств, и, следовательно, должны быть определены для каждого случая отдельно, с учетом природного варьирования, свойственного данной территории [17].

Таким образом, коэффициенты отражения почв могут служить информативными характеристиками при диагностике степени эродированности. Несмотря на то, что диапазоны естественного природно-географического варьирования показателей светоотражения почв (в пределах одного типа) слишком велики для создания единой унифицированной количественной шкалы для оценки степени эродированности, применение такого рода шкал правомерно для отдельных территорий, когда количественные оценки разработаны с учетом региональных особенностей спектральной отражательной способности данного типа почв.

8.3. Оценка степени нефтезагрязнения почв по показателям отражения

Нефтезагрязнение почв сопровождается изменениями содержания и состава гумуса: увеличивается общее количество органического углерода, уменьшается относительное содержание фульвокислот, гуминовых кислот, возрастает доля негидролизуемого остатка (соотношение суммы гумусовых кислот к негидролизуемому остатку 0,25-0,43). Соответственно, изменяется характер спектров отражения и снижаются величины коэффициентов отражения почв. Д.С. Орловым, Я.М. Аммосовой [31,32] было показано, что если для фоновых серо-бурых почв Азербайджана интегральное отражение составляет 27-30%, то при сильном нефтезагрязнении оно снижается до 10-12%, при этом спектры отражения света почвами становятся практически параллельными оси абсцисс. Иными словами, окраска загрязненной почвы приближается к ахроматической. Аналогичные данные получены для темно-каштановых почв Волгоградской области. Если

коэффициенты отражения фоновой темно-каштановой почвы в синей области спектра составляют от 17 до 25%, а в красной - от 25 до 50%, то для загрязненной почвы эти показатели снижаются, соответственно, до 15-20% и 23%. Величины интегрального отражения почв коррелируют с содержанием в них углеводов нефти по экспоненциальному закону:

$$\rho \varepsilon = \rho \varepsilon_{\text{ув}} + A e^{-k \cdot \text{УВ}} \quad (61)$$

где $\rho \varepsilon$ - интегральное отражение света почвой, $\rho \varepsilon_{\text{ув}}$ - интегральное отражение света почвой, сильнозагрязненной углеводородами нефти, УВ - количество углеводов нефти в почве, определяемое в гексановом экстракте, А и k - коэффициенты уравнения. Специфика отражения света почвами разного уровня загрязнения делает возможной разработку системы количественных шкал для оценки степени загрязнения почв разных типов (и разных генетических горизонтов почв) по величинам их коэффициентов отражения. Соответствующие шкалы (табл.7) были разработаны для оценки уровней нефтезагрязнения дерново-подзолистых и серо-бурых пустынных почв. Такие шкалы могут применяться для оперативной оценки состояния почв в отношении нефтезагрязнения, однако количественные показатели различаются не только для разных типов почв, но и различных видов нефтей.

Таблица 7. Величины интегрального отражения света генетическими горизонтами дерново-подзолистых и серо-бурых пустынных почв разной степени нефтезагрязнения

Почвы, степень загрязнения	Величины интегрального отражения света ($\rho \varepsilon$, %) горизонтами		
	A	Eg	Bg (BCg)
Дерново-подзолистые:			
-незагрязненные	>20	>45	>33
-слабозагрязненные	20- 18	45-35	33-25
-среднезагрязненные	18-16	35-22	25-16
сильнозагрязненные	<16	<22	<16
Серо-бурые пустынные:			
-незагрязненные	>27		
-слабозагрязненные	27-22		
-среднезагрязненные	22-14		
сильнозагрязненные	<14		

8.4. Оценка степени засоления почв по показателям отражения

Несмотря на то, что по всем имеющимся данным легкорастворимые соли оказывают статистически значимое влияние на интенсивность отражения света почвами, задача количественной оценки содержания солей по величинам коэффициентов отражения почв остается очень сложной из-за недостаточной тесноты существующих корреляционных связей. Вместе с тем, задача дистанционной оценки засоления чрезвычайно актуальна. Засоление относится к числу наиболее динамичных параметров почвы и требует, особенно в условиях орошения, проведения повторных солевых съемок каждые 3-5 лет [12].

В естественных природных условиях, спектральная яркость участков ландшафта с засоленными почвами отличается от яркости незасоленных участков [77,78]. Дистанционные измерения позволяют получить усредненные с некоторой площади величины коэффициентов яркости, и такие средние показатели позволяют отличать засоленные почвы от незасоленных, а в некоторых случаях даже осуществлять более детальное разделение. Так, по материалам LANDSAT на территории Центральной Турции были выделены 4 градации почв по засолению [80]; две категории - сильно- и умереннозасоленные почвы выделяются на территории Индо-Гангской равнины [81]. Для разделения засоленных почв авторы [80] рекомендуют области 600-700 и 800-1100 нм. На информативность инфракрасной области спектра и микроволновой тепловой съемки для идентификации и разделения почв разной степени засоления указывают многочисленные данные [77,78,80,81]. Оценка засоления по величинам отражения в этих диапазонах возможна не только для открытой поверхности почв, но и для участков, покрытых растительностью. Так, присутствие растворенных солей в почвенном растворе приводит к повышению осмотического давления почвенной влаги, что делает ее менее доступной для растений, и следовательно, приводит к снижению испарения и повышению температуры листового покрова [77]. Высокую корреляцию между электропроводностью почвенных паст и величинами спектральной яркости почв в ближней инфракрасной области спектра получили [78]. Авторами был выявлен спектральный канал 770-880 нм - (из 13 изученных в диапазоне от 410 до 1250 нм) с максимально выраженным контрастом спектральной яркости между открытой поверхностью почвы (ОПП) и растительным покровом (РП). Степень засоления почвы, выраженная через электропроводность водной вытяжки, для ОПП наиболее хорошо коррелировала со

спектральной яркостью в каналах 1090-1190 нм и 520-550 нм. Для участков с РП наиболее информативными для оценки засоления оказались каналы 690-760, 980-1080, 1200-1300 нм и некоторые другие. При этом для ОПП корреляции между спектральной яркостью и величинами засоления почвы были положительными, а для РП – отрицательными, что связано с изменением состояния растительности при угнетении ее в условиях засоления. На начальных стадиях засоления в вегетативных органах растений хлопчатника повышается концентрация хлорофилла, что приводит к усилению поглощения излучения ИК-диапазона, и, следовательно, более низким величинам отражения света растениями в данной области спектра [77,78].

Количественная оценка засоления по спутниковым данным имеет большое значение в связи с возможностью получения данных на обширные территории. Для орошаемых земель Ферганской долины оценку засоления рекомендуется проводить по данным МСС в диапазонах 0,5-0,6 и 0,6-0,7 мкм в июле-августе, а также в раннеосенний период в ИК-зоне [12]. Для равнинных территорий Туниса с высокими концентрациями галита в почвах, показано [65], что наиболее сильное влияние засоление оказывает на яркость в области 0,452-0,518 мкм (первый канал МСС Ландсат), где в наименьшей степени проявляется влияние различий во влажности почв.

Нами [15,69,70] было показано, что материалы аэрофотосъемки пахотных (под культурой хлопчатника) лугово-сероземных почв Узбекистана, подверженных процессам вторичного засоления, позволяют по величинам суммарной спектральной яркости (в видимом диапазоне) системы "почва+растения" отделять участки солончаков от незасоленных и слабозасоленных почв (с вероятностью $p=0.95$) (табл.8). Достоверность разделения указанных категорий засоления по данным аэрофотосъемки с помощью сканера для этих почв составляет примерно 70%, при этом наиболее информативен диапазон 540-566 нм. Аналогичные данные нами получены и по материалам космической съемки (табл. 8). Здесь наиболее информативны диапазоны длин волн 500-600 и 700-800 нм, при этом спектральная яркость в области 500-600 нм может быть использована в целях мониторинга процессов засоления, поскольку позволяет отличить незасоленные почвы от участков со средним засолением. Спектральная классификация космических снимков позволяет по данным трех спектральных каналов выделить на территории Джизакской степи 5 категорий засоления почв: незасоленные почвы (содержание водорастворимого

Таблица 8. Показатели спектральной яркости засоленных почв сероземной зоны (по [69,70])

Степень засоления почв	Доверительные интервалы ($\bar{X} \pm t_p \cdot m$, $p=0,95$; условн. един.) средних величин		
	плотности изображения панхроматических АФС, видимая часть спектра	спектральных коэффициентов яркости в диапазонах	
		400 - 500 нм	700 - 800 нм
Незасоленные и слабозасоленные	34,5 - 80,7	115,8 - 166,0	133,9 - 174,9
Среднезасоленные	31,5 - 105,7	55,7 - 112,3	96,9 - 153,1
Солончаки	92,3 - 142,1	74,7 - 131,3	90,0 - 133,3

Na^+ в верхнем 1м слое почвы менее 1мг-экв/100 г), почвы со слабым засолением (1-2 мг-экв Na^+ /100г), средним (2-6 мг-экв Na^+ /100 г); смешанные участки со средним и слабым засолением; почвы с высоким (6-12 мг-экв Na^+ /100 г) и очень высоким (более 12 мг-экв Na^+ /100 г) засолением. Точность диагностики незасоленных почв составляет примерно 70%, территорий со средним, высоким и очень высокими (солончаки) уровнями засоления - до 63%. Заметим, что территории с более высокими уровнями засоления характеризуются наиболее низкой спектральной яркостью, что связано с гидроморфным генезисом засоления [65, 70]

Приведенные выше примеры свидетельствуют о том, что показатели спектральной отражательной способности почв и ландшафтов могут служить для полуколичественной оценки засоления почв, например, при проведении мелко- и среднемасштабной солевой съемки. Количественные диапазоны уровней отражения, характерные для почв разной степени засоления, должны быть определены на основании детального исследования спектрального отражения ключевых (эталонных) участков. Точность дальнейших оценок засоления почв конкретной территории и интерпретации дистанционных материалов в большой степени будет зависеть от того, насколько представительна такая "обучающая выборка".

Литература

1. Архангельская Н.А. Опыт классификации цветов почв на основах учения Оствальда. Научн. тр. ин-та Почвоведения им. Докучаева, 1932, вып. 6, стр. 196-306
2. Ашкенази Г.И. Цвет в природе и технике, М. Наука, 1959, 86 с
3. Баскин В.В. Отражение и пропускание света поверхностным слоем почвы. В: Сб. Физика и биофизика почв. Труды по агроном. физике., вып. 9, Колос, Ленинград, 1969, 132-146
4. Бирюкова О.Н О природе окраски лессов и лессовых пород. Вестн. МГУ, сер. Геология, 1978, N 4, стр.139-142
5. Виноградов Б.В. Аэрокосмический мониторинг экосистем. М.:Наука, 1984. - 320 с.
6. Виноградов Б.В. Дистанционная индикация содержания гумуса в почвах. Почвоведение, 1981, N 11, с. 114-123
7. Виноградов Б.В. Количественное выражение функции дистанционной индикации влажности почвы. Докл. АН СССР, 1983, 272, N 1, с. 83-89.
8. Воронин А.Д. Основы физики почв. М. МГУ. 1986, 244 с.
9. Глебова Г.И. К характеристике гумуса бурых лесных почв юго-запада Смоленской области. Вестник МГУ, 1966, N2, с.105-111
10. Драго Р.С. Физические методы в неорганической химии, Мир, Москва, 1967, 464 с.
11. Заварзина А.Г., Розанова М.С, Суханова Н.И. Содержание гумуса и отражательная способность верхних горизонтов почв юга европейской части РФ. Почвоведение, 1995, N 10, с. 1248-1256.

12. Зборищук Ю.Н. Дистанционные методы инвентаризации и мониторинга почвенного покрова. М., МГУ, 1992; 1994, ч.1, 2
13. Илиев И.С. Спектральная отражательная способность почв Болгарии и ее использование для диагностики почв. Автореф. диссерт... к.б.н., Москва, МГУ, 1985, 21 с.
14. Караванова Е.И. Спектральное отражение некоторых почв Средней Азии и факторы, его обуславливающие. В сб. научн. тр. Почвенного Института им. В.В.Докучаева: "Условия формирования и свойства трудномелиорируемых почв Джизакской степи", Москва, 1990, с. 68-74,
15. Караванова Е.И. Спектральная отражательная способность почв аридной зоны. Дисс. .. к.б.н., Москва, МГУ., 1991, 150 с.,
16. Караванова Е.И., Орлов Д.С. Оценка содержания гумуса в почвах по их спектральной отражательной способности. Агрoхимия, 1996, N 1, с. 3-9.
17. Караванова Е.И., Орлов Д.С., Аммосова Я.М. Спектральные свойства почв как результат влияния природных и антропогенных факторов. М. ВИНТИ, сер. Биология, 1997, 59 с.
18. Караванова Е.И., Сорокина Н.П., Куделина Е.А. Спектральная отражательная способность эродированных серых лесных почв Средне-Русской возвышенности. Почвоведение, 1998, N 2, с. 186-192
19. Карманов И.И. Спектральная отражательная способность и цвет почв как показатели их свойств. М., Колос, 1974, 351 с.,
20. Комяков А.К. О возможности определения гумусированности почв по отражательной способности в оптическом диапазоне. Изв-я. Всес. Геогр. общества, 1981, т.113, вып.4б, с. 334-346

21. Комяков А.К. Об оптически активных слоях дисперсных минералов. Сб. Спектрофотометрические исследования почв и горных пород. Ленинград, ЛГУ, 1983, с. 130-139.
22. Лопухина О.В. Влияние химического и минералогического состава почв на спектральную отражательную способность. Автореф.дисс. канд. биол. наук, М., МГУ, 1984, 24 с.
23. Лопухина О.В. Опыт использования спектральной отражательной способности для характеристики эродированных почв. Сб. Спектрофотометрические исследования почв и горных пород. Ленинград, ЛГУ, 1983, с. 91-98.
24. Михайлова Н.А., Орлов Д.С. Оптические свойства почв и почвенных компонентов. М., Наука, 1986, 118 с.
25. Обухов А.И., Орлов Д.С. Спектральная отражательная способность главнейших типов почв и возможность использования диффузного отражения при почвенных исследованиях // Почвоведение, 1964, N 2, с. 83-94.
26. Общая химия (под ред. Е.М.Соколовской, Л.С. Гузея). М., МГУ, 1989, изд. 3, с. 378-385
27. Орлов Д.С, Садовников Ю.Н., Звонарев В.А. Интегральное отражение света гумусовыми горизонтами почв главных типов. Научн.док. высш. шк. Биол. науки, 1976, N 7, с. 128-132
28. Орлов Д.С. Химия почв, М., МГУ, 1992, 2-е изд., стр. 43-48
29. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М. МГУ, 1990. 325 с.
30. Орлов Д.С. Количественные закономерности отражения света почвами. 1. Влияние размера частиц на отражательную способность. Научные доклады высш. школы. Биологич.

- науки, 1966, № 4, с. 206-210.
31. Орлов Д.С., Аммосова Я.М. Методы контроля почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Сб. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв (под ред. Орлова Д.С., Васильевской В.Д.), М., МГУ, 1994, с. 219-232.
 32. Орлов Д.С., Аммосова Я.М., Бочарникова Е.А., Лопухина О.В. Использование отражательной способности нефтезагрязненных почв при аэрокосмическом мониторинге. Сб. Аэрокосмические методы в почвоведении и их использование в сельском хозяйстве, М., Наука, 1990, с.161-165.
 33. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. Количественные закономерности отражения света почвами. Влияние качественного состава гумуса. Научн. докл. высш. шк. Биол. науки, 1989, N4, с.75-82.
 34. Орлов Д.С., Воробьева Л.А., Суханова Н.И. Количественные параметры спектральной отражательной способности почв. Вестник МГУ, сер. Почвоведение, 1995, N 4, 35-42,
 35. Орлов Д.С., Герайзаде А.П., Осипова Н.Н., Лопухина О.В., Мамедов Р.Г., Джафаров А.М. Зависимость между коэффициентами отражения и содержанием солей в почвах. Науч. докл. высш. шк. сер.Биол. науки, 1986, N 5, с. 88-93.
 36. Орлов Д.С., Джиндил А.Р., Шимон Р.Г. Количественные закономерности отражения света почвами. 5. Орошение света орошаемыми южными черноземами. Научные доклады высш. школы. Биологич. науки, 1974, № 1, с. 112-115.
 37. Орлов Д.С., Караванова Е.И., Панкова Е.И. Влияние легкорастворимых солей на спектральную отражательную

- способность почв сероземной зоны // Почвоведение, 1991, N 4, с. 120-134.
38. Орлов Д.С., Розанова (Караванова) Е.И., Хазиев Ф.Х. Количественные закономерности отражения света почвами. 13. Почвы северо-восточной части Башкирской АССР. Научн. докл. высш. школы. Сер. Биологические науки, 1987, N 4, с.95-102,
39. Орлов Д.С., Садовников Ю.Н., Лопухина О.В. Спектрометрический метод характеристики почв и почвенной окраски. Сб. Спектрофотометрические исследования почв и горных пород, Ленинград, ЛГУ, 1983, с. 5-30.
40. Орлов Д.С., Суханова Н.И. Использование спектральных химических характеристик почв и растительности в целях почвенно-экологического мониторинга. Сб. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв (под ред. Орлова Д.С., Васильевской В.Д.), М., МГУ, 1994, с. 127-147.
41. Орлов Д.С., Суханова Н.И., Розанова М.С. Спектральная отражательная способность почв и их компонентов. Москва, МГУ. 2001., 175 с.
42. Орлова В.К., Флесс А.Д. Учет и оценка эрозионноопасных земель Нечерноземной зоны. В сб. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв (под ред. Орлова Д.С., Васильевской В.Д.). М., МГУ, 1994, с. 232-244.
43. Романова М.А. Определение типового состава песчаных отложений с воздуха по спектральной яркости. Ленинград. Гостоптехиздат, 1962, 245 с.
44. Рачкулик В.И., Ситникова М.В. Отражательные свойства и состояние растительного покрова. Ленинград.

- Гидрометеоздат, 1981, 284 с.
45. Садовников Ю.Н. Изменение спектральной отражательной способности по профилям генетических типов почв. Вестник МГУ, сер. Почвоведение, 1980, N 1, с. 45-52.
 46. Садовников Ю.Н. Природные и количественные закономерности отражения света почвами. Дисс. канд. биол. наук, М., МГУ, 1979, 150 с.
 47. Сорокина Н.П. Количественная оценка окраски типичного чернозема. Бюл. Почвенного Ин-та, 1967, N 1, с. 116-125.
 48. Толчельников Ю.С. Дешифрирование по аэроснимкам почв Северного Казахстана. М.-Л., Наука, 1966, 119 с.
 49. Толчельников Ю.С. Оптические свойства ландшафта. Л., Наука, 1974, 252 с.
 50. Толчельников Ю.С. Природные факторы, влияющие на тон изображения почв распаханых массивов на АФС. Тр. лаборат. аэрометодов МГ СССР, 1960., т. 9., с. 101-124
 51. Тюремнов И.С. Об окраске почв. Научн. тр. Кубанск. с.-х. ин-та, 1927, т. 5, с. 63-120
 52. Фадеев Г.Н. Химия и цвет. Изд. 2. М., Просвещение, 1983, 160 с.
 53. Федченко П.П., Кондратьев К.Я. Спектральная отражательная способность некоторых почв, 1981, 231 с.
 54. Физико-химические методы исследований почв (ред. Зырин Н.Г., Орлов Д.С.), М., МГУ, 1980, главы 4-7
 55. Фриш С.Э., Тиморева А.В. Курс общей физики. Т.3, ГИТТЛ, Ленинград, 1951, 796 с.
 56. Химическая энциклопедия. Изд-во БРЭ, т. 1-5, 1988-1998
 57. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии, т.2,

- ГХИ, Москва, 1957, стр. 368-375
58. Шпаусцус З. Путешествие в мир органической химии, М, Мир, 1967, с.118-151
 59. Al-Abbas A. H., Swain P. H., Baumgardner M. F. Relating organic matter and clay content to the multispectral radiance. *Soil Sci.*, 1972, v.114, N. 6, p.477-485
 60. Ashbun E.V., Weldom R.Q. Spectral diffuse reflectance of desert surfaces. *J. of Optical Soc. of America*, 1956, vol. 46, N8, p.583-586
 61. Baumgardner M. F., Kristof S. J., Johansen C.J., Zachary A. L. The effect of organic matter on multispectral properties of soils. - *Proc. of Indiana Acad of Sci.*, 1979, v. 79, p.413-421,
 62. Coleman T.L., Montgomery O.L. Soil moisture, organic matter and iron content effects on the spectral characteristics of selected vertisols and alfisols in Alabama. *Photogramm. Eng. Remote Sens.*, 1987, 53, N 12, p.1659-1663
 63. Condit H.R. The spectral reflectance of American soils. *Photogr. Eng.*, 1970, vol.36, N 9, p. 955-966.
 64. Epema G. F. Atmospheric condition and its influence on reflectance of bare soil surfaces in southern Tunisia. - *Intern. J. of Remote Sens.*, 1992, v.13, N 5, p.853-868
 65. Epema G. F. Spectral reflectance in the Tunisian deserts. *Doct. thesis, Wageningen Agric. Univ. The Netherlands*, 1992, p.150
 66. Epema G. F. Effect of moisture content on the spectral reflectance in a playa area in southern Tunisia. - *Proceed. Intern. Symp. Remote Sensing and Water Resources, Enshede*, 1990b, p.301-308,
 67. Epema G. F., Kroonenberg S. B. Ground reflectance of natural bare and pure surfaces as an aid in interpretation of

- Landsat Thematic Mapper data in southern Tunisia. - Advanced Space Research, 1992a, v. 12, N 7, p.39-42,
68. Karavanova E.I., Orlov D.S. Application of spectral reflectability for monitoring of soils' salinity. SPIE Proceedings series, vol. 2107 "Optical Monitoring of the Environment", 1993, p.314-320.
 69. Karavanova E.I., Orlov D.S. The possibilities of remote diagnostics of soils salinisation in arid regions. 17th International Cartographic Conference, Barcelona, Spain, 3-9 September, 1995, Proceedings, Part 1, p. 1218-1222
 70. Karavanova E.I., Shrestha D.P., Orlov D.S. Application of remote sensing for the study of soil salinity in semi-arid Uzbekistan/ In: Response to Land Degradation. Oxford& IBH Publishing Co. Pvt. Ltd. New Delhi-Calcutta, 2001, p. 261-273
 71. Kristof S. J., Baumgardner M. F., Weismiller K. A., Shirley D. Applications of multispectral reflectance studies of soils: pre-Landsat. - Proceed. 6 th Annu. Symp.: Mach. Proces. Remotely Sensed Data and Soil Inform. Syst. , and Remote Sens. and Soil Surv., Indiana, 1980, p. 52-62.
 72. Lillesand T.M., Kiefer R.W. Remote sensing and image interpretation, 1987, ISBN 0-471-85462-X
 73. Lyon R.J.P. Evaluation of ERTS multispectral signatures in relation to ground control using a nested sampling approach, Stanford Remote Sensing Lab., Fin. Report NAS 5-21884, 1975, 600 p
 74. Marsh S. E., Lyon R. J. P. Quantitative relationships of near surface spectra to Landsat radiometric data.- Remote Sens. of Environment, v. 10, N 4, 1980, p. 242-261,
 75. Marsh S.E. Quantitative relationships of surface geology and

- spectral habit to satellite radiometric data.-Stanford University
Ph. D. Diss. 1978, 225 p.,
76. Munsell soil color charts. Munsell color company. Baltimore.
USA, 1954
 77. Myers V.I. Salinity and Nutrients levels. Manual of Remote
Sensing. Amer. Soc. of Photogrammetry, 1983, v.1, N1, 2180-
2182, p. 2147-2153
 78. Richardson A.I., Gerbermann A.H. Gausman H.W., Cuellar J.A.
Detection of saline soils with skylab multispectral scanner data.
Photogr. Eng. and Remote Sens., 1976, v.42, N 5, p. 679-684
 79. Shield J.A., Paul E.A., Arnaud R.J., Head W.K.
Spectrophotometric measurement of soil color and its relation to
moisture and organic matter. Can. J. S. Sc., 1968, v. 48, N 3, p.
271-280
 80. Thies A.E., Winter R.P. Soils salinisation in semi-arid regions.
14th Congress of Int. Soc. of Photogr., 1980, v.23, p.916-923.
 81. Venkataratnam L. Monitoring of Soil Salinity in Indo Gangetic
plains of north Western India using multivariate Landsat data.// Proc.
17th Int. Symp. Rem. Sens. of Env., 1983, Ann Arbor, Mich., 9-13
May, 1983, vol.1, p.369-377