

УДК 631.4+621.039.85

## ЯВЛЕНИЕ НЕОБРАТИМОЙ СОРБЦИИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПОЧВАМИ И МАТЕРИАЛАМИ

В. В. РАЧИНСКИЙ, А. С. ПЕЛЬТЦЕР, Т. А. ХЕГАЙ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Ранее нами было описано явление необратимой сорбции меченной  $^{14}\text{C}$  двуокиси углерода почвами, неорганическими и органическими веществами, минералами, а также органическими веществами в твердом и растворенном состоянии [1—18]. По-видимому, оно имеет достаточно универсальный характер, широко распространено в природе и занимает определенный, хотя и небольшой, удельный вес в круговороте углерода. В настоящей статье обобщаются результаты проведенного нами изучения этого явления.

Прежде всего отметим, что, несмотря на известную сравнительную химическую инертность, двуокись углерода с точки зрения электронной теории химического строения способна вступать в координационную ковалентную связь с другими химическими элементами, что подтверждается немногочисленными литературными данными. В целом реакционная способность  $\text{CO}_2$  в химии сравнительно мало изучена, что можно объяснить пока еще малой перспективностью этого направления химии и химической технологии. Однако нужно иметь в виду, что в природе в гигантских масштабах происходят процессы фотосинтетической и гетеротрофной ассимиляции  $\text{CO}_2$  растениями и микроорганизмами. В сущности это и есть процессы химической фиксации  $\text{CO}_2$ , протекающие с участием ферментных, каталитических систем.

Необратимая сорбция (фиксация)  $\text{C}^*\text{O}_2$  почвами и различными материалами была обнаружена и могла изучаться нами благодаря применению высокочувствительного метода радиоактивных индикаторов.

Хотя эффект необратимой сорбции  $\text{C}^*\text{O}_2$  почвами и материалами невелик ( $10^{-4}$ — $10^{-1}$  масс %), однако в глобальном природном масштабе им пренебрегать нельзя. Этот эффект важно учитывать при изучении почвенных процессов, экологии, биогеохимии.

Рассмотрим кратко всю совокупность фактов о необратимой сорбции  $\text{C}^*\text{O}_2$  почвами. Большой интерес представляет определение размеров различных видов сорбции  $\text{C}^*\text{O}_2$  почвами. Из полученных нами данных следует, что сорбционная емкость в отно-

шении обратимой молекулярной и химической сорбции может составлять  $10$ — $10^3$  мг  $\text{C}^*\text{O}_2$  на  $100$  г почвы. Кинетика десорбции имеет многоступенчатый характер. Наиболее быстро десорбируется на открытом воздухе молекулярно сорбированная  $\text{C}^*\text{O}_2$ , затем обменная химически связанная часть сорбированной  $\text{C}^*\text{O}_2$ . Десорбция обратимо сорбированной  $\text{C}^*\text{O}_2$  полностью заканчивается через  $30$  сут. Размеры необратимой сорбции  $\text{C}^*\text{O}_2$  дерново-подзолистой почвой —  $1$ — $10$  мг  $\text{C}^*\text{O}_2$  на  $100$  г.

Кинетика необратимой сорбции  $\text{C}^*\text{O}_2$  очень медленная. Для воздушно-сухой почвы она подчиняется экспоненциальному закону с периодом полуравновесия около  $8$  сут, что соответствует времени установления равновесия примерно около  $50$  сут.

Влажность оказывает существенное влияние на необратимую сорбцию  $\text{C}^*\text{O}_2$  не только почвами, но и другими веществами. Как правило, влажная почва, увлажненный материал или растворенные вещества необратимо поглощают или связывают примерно на порядок больше  $\text{C}^*\text{O}_2$ , чем те же вещества в воздушно-сухом состоянии. По всей вероятности, вода каким-то образом активизирует необратимую сорбцию  $\text{C}^*\text{O}_2$ . Механизм этой активации также требует специального изучения. Можно высказать предположение о том, что гидролитические процессы играют в данном механизме значительную роль.

Кинетика необратимой сорбции  $\text{C}^*\text{O}_2$  влажной нестерильной почвой существенно отличается от этого процесса в воздушно-сухой почве. Для влажной дерново-подзолистой почвы она близка линейной. Выход на линейную кинетику наблюдался и для других почв во влажном состоянии — темно-серой лесной и чернозема. Это, по-видимому, объясняется тем, что в нестерильных почвах при увлажнении оживляется микробиологическая деятельность и большое значение приобретает биологическое поглощение — фиксация  $\text{C}^*\text{O}_2$  почвенными микроорганизмами. В последнем случае, естественно, не могут создаться равновесные условия в системе почва—газовая фаза  $\text{C}^*\text{O}_2$ .

Нами установлено, что концентрация  $C^*O_2$  в газовой фазе, влажность почвы и температура существенно влияют на необратимую сорбцию  $C^*O_2$  дерново-подзолистой почвой. При этом зависимость от концентрации  $C^*O_2$  в газовой фазе описывается кривой, очень похожей на изотерму сорбции типа Ленгмюра. Сорбционное «насыщение» достигается при концентрации  $C^*O_2$  примерно 20 % об. При малых ее концентрациях (меньше 1 %) эта зависимость близка линейной.

Свойством необратимо сорбировать  $C^*O_2$  обладает даже абсолютно сухая почва, однако с увеличением ее влажности интенсивность процесса увеличивается: при влажности до 25 % ПВ — примерно линейно, а при влажности более 25 % — кривая становится выпуклой. Оптимальная необратимая сорбция  $C^*O_2$  достигается при влажности почвы 100 % ПВ. Это еще раз подтверждает существенную роль водной среды в механизме необратимой сорбции  $C^*O_2$  почвами и составляющими ее компонентами.

Для кривой зависимости необратимой сорбции  $C^*O_2$  дерново-подзолистой почвой от температуры характерны экстремальные (концевые) части. Экстраполируя их, можно прийти к заключению, что при  $-10^\circ$  необратимая сорбция  $C^*O_2$  почвой прекращается, а при  $30^\circ$  она достигает оптимума. Указанные температуры являются экстремальными и для большинства почвенных микроорганизмов. Конечно, этот факт не может служить доказательством того, что температурная зависимость необратимой сорбции  $C^*O_2$  определяется исключительно температурной зависимостью деятельности почвенных микроорганизмов и поглощением ими  $C^*O_2$ . Однако, несомненно, последнее в какой-то мере должно влиять на рассматриваемую зависимость.

Как показали наши исследования, образцы дерново-подзолистой, темно-серой лесной почв и чернозема существенно не различаются по характеру кинетических кривых сорбции и по масштабу этой сорбции. Размеры сорбции для трех типов почв на различных стадиях кинетики находятся в пределах одного порядка. Взятые почвы по сорбционной способности можно расположить в следующий ряд: дерново-подзолистая > темно-серая лесная > чернозем. Любопытно, что сорбционная способность этих почв находится в обратной корреляционной связи с содержанием в них гумуса. Из чего следует, что содержание гумуса в почве не является решающим или доминирующим фактором, определяющим значение необратимой сорбции  $C^*O_2$ . Видимо, на размеры сорбции влияют содержание в почве других сорбирующих компонентов и их активность. Кроме того, возможно, важную роль играет не количество гумуса в почве, а его качество. Например, известно, что «свежий» гумус обладает большими химической активностью и способностью к самообновлению, чем «старый». В дерново-подзолистых почвах содержится более «молодой» гумус, чем в черноземах.

Необратимую сорбцию (фиксацию)  $CO_2$ , видимо, следует рассматривать как весьма

распространенное явление. Иначе говоря, в необратимом связывании  $CO_2$  в той или иной степени участвуют различные вещества и материалы.

Можно предположить ряд механизмов этого связывания.

Во-первых, если вещество находится в твердом состоянии, то возможно медленное диффузионное проникновение  $CO_2$  в структуру твердого тела, например, в межплоскостные пространства некоторых кристаллических веществ, микротрещины и свободные микропространства микрокристаллических или аморфных тел.

Во-вторых, возможен захват молекул  $CO_2$  при формировании твердой фазы, например, при ее осаждении или кристаллизации.

В-третьих, могут быть чисто химические механизмы необратимой сорбции  $CO_2$ . Молекула  $CO_2$  может войти в состав, например, органического соединения через реакцию изотопного обмена углерода, а далее прочно закрепиться в соединении через процессы внутримолекулярного изотопного обмена.

Известно, что атомы углерода в органических соединениях, особенно в углеродных цепочках, практически не вступают в реакции изотопного обмена. Однако в силу статистической природы всех химических реакций вероятность последних не равна нулю, и очень медленный изотопный обмен имеет какую-то малую вероятность.

Наконец, возможны и какие-то химические реакции присоединения  $C^*O_2$  к молекулам органических соединений, приводящие к внутримолекулярным перестройкам и образованию новых соединений. Вероятно, и здесь имеются какие-то косвенные механизмы реакций изотопного обмена, при которых меченая молекула  $C^*O_2$  захватывается в одном месте, а немеченая выделяется в другом месте.

Все эти предположения требуют детальной проверки и проведения специального химического исследования.

Какие факты установлены нами?

Тот факт, что глинистый сильнонабухающий минерал — монтмориллонит — необратимо сорбирует  $C^*O_2$  примерно на порядок больше, чем слабонабухающий минерал — каолинит, свидетельствует о важной роли кристаллической структуры почвенных минералов и их набухаемости в этом процессе. В водной среде возможно диффузионное проникновение  $C^*O_2$  в межслойные пространства набухшего монтмориллонита. Набухаемость последнего, видимо, обуславливает относительно легкую потерю  $C^*O_2$  при обработке минерала водой или перекисью водорода. Вещества с довольно плотной структурой, например кварцевый песок, характеризуются очень низкой необратимой сорбцией  $C^*O_2$ , а покровная глина, содержащая значительные количества глинистых минералов и кремнезема, — относительно высокой.

Необратимое связывание  $C^*O_2$  низкомолекулярными органическими соединениями

имеет примерно одинаковый порядок —  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  мас. %. Связывания  $C^*O_2$  данными соединениями через захват  $C^*O_2$  при формировании твердой фазы в процессе испарения водных растворов этих веществ, как показали опыты, не происходит. Вероятно, имеет место какая-то реакция присоединения  $C^*O_2$  к молекулам органических соединений либо внешнемолекулярный или внутримолекулярный изотопный обмен углерода.

Активными связывающими компонентами почвы являются не только минеральные и низкомолекулярные органические соединения, но и высокомолекулярные органические вещества — фульвокислоты и особенно гуминовые кислоты. Необратимая сорбция  $C^*O_2$  гуминовыми кислотами составляет около 0,4 мас.%, тогда как фульвокислотами — около 0,03 мас. %.

Интересен тот факт, что, хотя низкомолекулярные сахара отличаются довольно высокой способностью к необратимому связыванию  $C^*O_2$  (порядка 0,1 мас. %), полисахарид крахмал обладает низкой сорбционной способностью (порядка  $10^{-3}$  мас. %).

К сожалению, мы располагаем недостаточным экспериментальным материалом по десорбции поглощенной  $C^*O_2$  различными десорбирующими агентами. Имеющиеся данные не позволяют сделать каких-либо существенных выводов и заключений. Несомненно, с помощью экстрагирующих агентов, термической обработки и других способов можно разрушить связи необратимо связанной  $C^*O_2$  почвой или другим сорбирующим материалом. Однако здесь нужно искать соответствующие закономерности, которые помогли бы выяснить прочность связи необратимо поглощенной  $C^*O_2$  и ее химическое состояние.

## Заключение

Полученные результаты рассматриваются нами как начальный этап систематического изучения необратимой сорбции  $C^*O_2$  почвами и другими материалами. Можно отметить следующие аспекты, характеризующие научное значение работы:

— полученные данные имеют важное значение для развития теории почвенных процессов, особенно при изучении газового режима почв;

— при исследовании круговорота углерода в биосфере и, в частности, в почве следует учитывать явление необратимой сорбции  $CO_2$ .

Полученные нами результаты могут заинтересовать химиков; для теоретической химии, несомненно, представляет интерес дальнейшее изучение реакционной способности  $CO_2$ ; для химиков-технологов, работающих в области химического синтеза и защиты окружающей среды, явление необратимой сорбции  $CO_2$  различными материалами может стать началом новых технологических разработок и предложений.

Практическое значение полученных результатов пока трудно в полной мере оценить. Можно, например, указать некоторые практические аспекты работы:

— необратимая сорбция и фиксация  $CO_2$  должны учитываться химиками при рассмотрении вопросов хранения и старения материалов и химических реактивов;

— при рассмотрении вопросов плодородия почв следует указывать, что обновление органического вещества почвы происходит частично за счет необратимой сорбции  $CO_2$  из почвенного воздуха;

— явление необратимой фиксации  $CO_2$  почвами можно использовать для разработки метода определения биологической активности почв.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьева Н. Д., Хегай Т. А. Влияние микрофлоры на необратимое поглощение двуокиси углерода почвами. — Изв. ТСХА, 1974, вып. 6, с. 128—133.
2. Пельтцер А. С. Поглощение двуокиси углерода почвой (опыты с  $^{14}CO_2$ ). — Докл. ТСХА, 1969, вып. 154, с. 177.
3. Пельтцер А. С. Включение  $^{14}C$  из  $^{14}C$ -мочевины в органические вещества. — Изв. ТСХА, 1973, вып. 4, с. 98—104.
4. Пельтцер А. С., Рачинский В. В. Исследование включения меченого углерода из  $^{14}C$ -мочевины в состав почвы. — Изв. ТСХА, 1973, вып. 2, с. 106—110.
5. Пельтцер А. С., Хегай Т. А. Необратимое поглощение двуокиси углерода ( $^{14}C$ ) дерново-подзолистой почвой. — Изв. ТСХА, 1974, вып. 5, с. 103—109.
6. Пельтцер А. С., Хегай Т. А. Радиондикаторная методика определения сорбции меченой  $^{14}C$  двуокиси углерода почвой. — Агрохимия, 1979, № 10, с. 115—119.
7. Пельтцер А. С., Хегай Т. А. Доказательство явления необратимой сорбции меченой ( $^{14}C$ ) двуокиси углерода. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 147—148.
8. Пельтцер А. С., Хегай Т. А., Рачин-

- ский В. В. Зависимость необратимой сорбции меченой  $^{14}C$  двуокиси углерода почвами от различных факторов. — Агрохимия, 1980, № 3, с. 125—130.
9. Пельтцер А. С., Хегай Т. А., Рачинский В. В. Извлечение из почвы необратимо сорбированной меченой двуокиси углерода. — Агрохимия, 1980, № 7, с. 108—114.
10. Рачинский В. В., Хегай Т. А., Пельтцер А. С. Необратимая сорбция  $CO_2$  неорганическими и органическими веществами. — Сб.: Ионный обмен и хроматография. — Тез. докл. IV Всесоюз. науч. конф. по теории сорбц. процессов и применению ионообм. матер. (9—11 июня, 1976 г.). Воронеж, 1976. — 11. Рачинский В. В., Хегай Т. А., Пельтцер А. С. Необратимое связывание двуокиси углерода различными неорганическими и органическими веществами. — Изв. ТСА, 1979, вып. 5, с. 145—150.
12. Рачинский В. В., Хегай Т. А., Пельтцер А. С. Природа взаимодействия двуокиси углерода с неорганическими и органическими веществами. — Почвоведение, 1980, № 5, с. 82—90.
13. Хегай Т. А., Ананьева Н. Д. Кинетика необратимого поглощения двуокиси

углерода, меченой  $^{14}\text{C}$ , различными почвами. — Докл. ТСХА, 1975, вып. 208, с. 77—80. — 14. Хегай Т. А., Пельтцер А. С., Рачинский В. В. Необратимая сорбция меченой ( $^{14}\text{C}$ ) двуокиси углерода покровной глиной. — Докл. ТСХА, вып. 253, с. 128—132. — 15. Хегай Т. А., Рачинский В. В. Сравнительная роль физико-химического и микробиологического факторов в необратимой сорбции двуокиси углерода почвами. — Агрохимия, 1980, № 6, с. 109—117. — 16. Хегай Т. А., Рачинский В. В. Кинетика изотопного обмена углерода в составе раствора меченого углекислого

натрия ( $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ ) и меченого глицина ( $\text{I-}^{14}\text{C}$ -глицина) с двуокисью углерода атмосферы. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 144—146. — 17. Хегай Т. А., Рачинский В. В., Пельтцер А. С. Кинетика необратимой сорбции меченой  $^{14}\text{C}$  двуокиси углерода дерново-подзолистой почвой. — Агрохимия, 1979, № 12, с. 112—118. — 18. Хегай Т. А., Рачинский В. В., Пельтцер А. С. Сорбция двуокиси углерода почвами. — Почвоведение, 1980, № 1, с. 62—68.

*Статья поступила 21 января 1981 г.*

#### SUMMARY

Our results of studying the irreversible sorption of carbon dioxide by soils and other matters are summarized in the paper. The ways of further investigation of this phenomenon are indicated. The work was performed with the use of  $^{14}\text{CO}_2$ .