

ОСНОВЫ БИОГЕОХИМИИ

Курс лекций

Составитель: А.А. Белохвостов

Лекция 1

БИОГЕОХИМИЯ КАК НАУКА

План лекции

1. Основные понятия и представления
 - 1.1 Живое вещество
 - 1.2 Биосфера
 - 1.3 Биогеохимические процессы
 - 1.4 Цикличность биогеохимических процессов
2. Из истории развития идей биогеохимии
3. В.И. Вернадский и создание биогеохимии
4. Соотношение биогеохимии с геохимией, биологией и почвоведением
5. Практическое значение биогеохимии

Биогеохимия – наука, изучающая жизнедеятельность организмов в качестве ведущего фактора миграции и распределения масс химических элементов на Земле. Основоположник биогеохимии – выдающийся естествоиспытатель и мыслитель XX в. В.И. Вернадский – созданием этой науки открыл совершенно новый и важный аспект познания сложного феномена жизни. Предметом изучения биогеохимии служат процессы миграции и массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой.

1. Основные понятия и представления

Биогеохимия часть геохимии, изучающая геохимические процессы, происходящие в **биосфере** при участии организмов. Миграция химических элементов на Земле не может быть понята без учёта влияния организмов. Отражение биогеохимических процессов находит место на геологических картах. Впервые задачи Б. были сформулированы в СССР академиком В. И. Вернадским и разрабатывались в специально созданной биогеохимической лаборатории (ныне институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР). Проблемы Б. широко изучаются в СССР и за рубежом.

Б. рассматривает не отдельные особи или виды организмов, а всю их совокупность, т. е. живое вещество, выраженное в массе, химическом составе и энергии, которую оно приносит в биогеохимические процессы. Живое вещество неравномерно распределяется по поверхности Земли. Известны области его скопления, или сгущения, например планктона в океанах и морях, лесов на суше, гумуса, торфяника в почвах; плотность населения неравномерна и в значительной степени зависит от почвенно-климатических зон. Растительные организмы составляют главную массу живого вещества (около 1% падающей солнечной энергии поглощается растениями, что эквивалентно $3 \cdot 10^{14}$ кг углерода: это примерно соответствует массе живого вещества на земном шаре; см. **фотосинтез**). Одна масса живого вещества не даёт правильного представления об интенсивности участия его в биогеохимических процессах. Огромное значение имеет скорость размножения организмов, т. е. общая продукция органического вещества, образуемая за определённое время. Особенно это относится к низшим организмам - бактериям, грибкам, водорослям и др., обладающим высокой скоростью размножения. В состав живого вещества входят все известные химические элементы и их изотопы. Но основную массу любого организма составляет ограниченное число известных химических элементов (см. табл.), которые в условиях биосферы образуют легкоподвижные и легкорастворимые соединения, например газы CO_2 или NH_3 , H_2O , ионы H^+ , OH^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также тяжёлые металлы, образующие высокоокисленные комплексные ионы.

Химические элементы, не образующие, подобно, например, Ti, Zr, Th, в биосфере растворимых и легкоподвижных соединений, несмотря на их заметное количество в породах земной коры, в организмах содержатся лишь в очень малых количествах. Организмы не повторяют полностью химический состав среды, а активно выбирают те или иные соединения. Нередко тот или иной вид организмов накапливает определённый химический элемент, т. е. химический состав организмов является характерным признаком для определённого вида. Т. о., организмы выполняют геохимическую функцию, участвуя в **биогенной миграции** того или иного химического элемента. Например, кальций издавна использовался организмами для образования

скелета в виде CaCO_3 . Эта очень древняя геохимическая функция была характерна для многих низших организмов. Позже, наряду со скелетом из CaCO_3 , появились организмы со скелетом из фосфата кальция (в первую очередь среди брахиопод), который утвердился и у всех высших организмов. У многих древних низших организмов (включительно до морских губок) встречается также скелет из кремнекислоты. Это указывает на направление эволюции организмов.

Участие живого вещества в биогеохимических процессах проявляется прямо либо косвенно. Так, после гибели организмов живое вещество непосредственно участвует в образовании диатомита, известняков, углей, нефтей и др. Зелёные растения в результате фотосинтетической деятельности создают всю массу кислорода современной атмосферы Земли. Морские водоросли концентрируют значительные количества иода; после их гибели в морских илах происходят захоронение и процесс превращения органического детрита в вещество нефтей. В результате выpressовывания из захороненных илов жидкой нефти в пористые породы (пески и другие коллекторы) выдавливаются иловые воды, содержащие большое количество иода.

Среднее содержание некоторых химических элементов в земной коре, почвах и организмах (% по массе, данные на 1968)

Химические элементы	Земная кора (осадочные породы)	Почвенный покров	Организмы (растения)
B	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
C	1,0	2,0	18,0
N	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
O	52,8	49,0	70
F	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Na	0,66	0,63	$2 \cdot 10^{-2}$
Mg	1,34	0,63	$7 \cdot 10^{-2}$
Al	10,45	7,1	$2 \cdot 10^{-2}$
Si	23,8	33,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$
P	$7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
S	$3 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Cl	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
K	2,28	1,36	$3 \cdot 10^{-1}$
Ca	2,53	1,37	$3 \cdot 10^{-1}$
Ti	0,45	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mn	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Fe	3,3	3,8	$2 \cdot 10^{-2}$
Cu	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Sr	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
Zr	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
I	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ba	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
U	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Ещё более разнообразно косвенное влияние организмов и продуктов их жизнедеятельности на геохимические процессы. Микроорганизмы участвуют, например, в окислении соединений железа, марганца и других элементов, что ведёт к выпадению их из природных растворов и отложению в осадках. Микроорганизмы восстанавливают сульфаты, образуя биогенные месторождения серы и т.д. Под влиянием живого вещества изменяются во времени геохимические процессы. Так, когда на Земле ещё не было биосферы, уран, германий и ванадий концентрировались в осадочных железных рудах, а с её появлением уран, ванадий и германий накапливаются и в некоторых ископаемых углях и битумах.

Исключительную роль живое вещество наряду с H_2O и CO_2 играет в процессах выветривания и образования осадочных пород (биогенных осадков в морях и океанах). Представляет интерес участие организмов в процессах разделения близких по свойствам пар химических элементов, например Si/Ge , Fe/Mn , K/Na , Ca/Sr и т.д. В свою очередь среда обитания отражается на составе организмов. В пределах т. н. **биогеохимических провинций** возникают формы организмов, накапливающие иногда значительные количества химического элемента, т. е. имеет место интенсивная биогенная миграция. Известно также, что организмы участвуют в нарушении изотопного состава ряда лёгких химических элементов (углерода, кислорода, серы). Как правило, в биогенных процессах организмами поглощаются преимущественно более лёгкие изотопы.

Огромную биогеохимическую роль выполняет в результате своей геологической деятельности человек. Ежегодно из недр Земли извлекается до нескольких десятков *т* горной породы на душу населения. Человек влияет на химический и изотопный состав атмосферы, биосферы и земной коры, и это влияние с каждым столетием непрерывно растёт.

1.1 Живое вещество

Теоретическую основу биогеохимии составляет учение о живом веществе и биосфере, разработанное В.И. Вернадским.

При великом разнообразии размеров, морфологии и физиологии живых организмов общим условием их существования является обмен веществ со средой обитания. Несмотря на то, что живые организмы составляют ничтожную часть массы наружных оболочек Земли, суммарный эффект их геохимической деятельности с учетом фактора времени имеет важное планетарное значение. Организмы, поглощая химические элементы селективно, в соответствии с физиологическими потребностями, вызывают в окружающей среде биогенную дифференциацию элементов. Не менее существенное значение имеет геохимия метаболизма. Газообразные метаболиты, поступая в газовую оболочку, постепенно изменяют ее состав. Жидкие метаболиты и продукты отмирания влияют на кислотно-щелочные и

окислительно-восстановительные условия природных вод, которые закономерно преобразуют верхнюю часть литосферы: извлекают из нее определенные химические элементы, вовлекают их в водную миграцию и в итоге способствуют формированию химического состава Мирового океана и осадочных горных пород.

Индивидуальный организм смертен, но жизнь в форме продолжающихся поколений бесконечна. Воздействие организмов на окружающую среду, не прерываясь ни на мгновение, продолжалось около 4 млрд. лет, на протяжении всей геологической истории. Поэтому постоянно существующая планетарная совокупность организмов с позиций геохимии может рассматриваться как особая форма материи – *живое вещество*. Его главное свойство – постоянный и непрерывный массообмен химических элементов с окружающей средой. По этой причине живое вещество играет роль ведущего фактора геохимической эволюции наружной части Земли.

Учение о живом веществе – одна из областей соприкосновения естествознания и философии. В феномене живого вещества много неясного и загадочного. Образование живого только из живого не получило пока научного объяснения и дает основание рассматривать жизнь не только как земное, но и как космическое явление. Опираясь на труды Л. Пастера и П. Кюри, В.И. Вернадский считал, что живое вещество существует в особом пространстве, геометрия которого отличается от геометрии земных небιοгенных тел. В.И. Вернадский был близок к взглядам другого выдающегося ученого и мыслителя XX в. – П. Тейяра де Шардена и разделял его идею о том, что «наличие жизни предполагает существование до беспрельдно простирающейся преджизни». Не углубляясь в эти проблемы, можно уверенно констатировать весьма важное значение живого вещества для существующего химического состава наружных оболочек нашей планеты.

Характеристики живого вещества

В состав живого вещества входят как органические (в химическом смысле), так и неорганические, или минеральные, вещества. Вернадский писал: Идея о том, что явления жизни можно объяснить существованием сложных углеродистых соединений – живых белков, бесспорно опровергнута совокупностью эмпирических фактов геохимии... Живое вещество – это совокупность всех организмов.

Масса живого вещества сравнительно мала и оценивается величиной $2,4-3,6 \cdot 10^{12}$ т (в сухом весе) и составляет менее 10-6 массы других оболочек

Земли. Но это одна «из самых могущественных геохимических сил нашей планеты».

Живое вещество развивается там, где может существовать жизнь, то есть на пересечении атмосферы, литосферы и гидросферы. В условиях, не благоприятных для существования, живое вещество переходит в состояние анабиоза.

Специфика живого вещества заключается в следующем:

1. Живое вещество биосферы характеризуется огромной свободной энергией. В неорганическом мире по количеству свободной энергии с живым веществом могут быть сопоставлены только недолговечные незастывшие лавовые потоки.
2. Резкое отличие между живым и неживым веществом биосферы наблюдается в скорости протекания химических реакций: в живом веществе реакции идут в тысячи и миллионы раз быстрее.
3. Отличительной особенностью живого вещества является то, что слагающие его индивидуальные химические соединения – белки, ферменты и пр. – устойчивы только в живых организмах (в значительной степени это характерно и для минеральных соединений, входящих в состав живого вещества).
4. Произвольное движение живого вещества, в значительной степени саморегулируемое. В.И. Вернадский выделял две специфические формы движения живого вещества: а) пассивную, которая создается размножением и присуща как животным, так и растительным организмам; б) активную, которая осуществляется за счет направленного перемещения организмов (она характерна для животных и в меньшей степени для растений). Живому веществу также присуще стремление заполнить собой все возможное пространство.
5. Живое вещество обнаруживает значительно большее морфологическое и химическое разнообразие, чем неживое. Кроме того, в отличие от неживого абиогенного вещества живое вещество не бывает представлено

исключительно жидкой или газовой фазой. Тела организмов построены во всех трех фазовых состояниях.

6. Живое вещество представлено в биосфере в виде дисперсных тел – индивидуальных организмов. Причем, будучи дисперсным, живое вещество никогда не находится на Земле в морфологически чистой форме – в виде популяций организмов одного вида: оно всегда представлено биоценозами.
7. Живое вещество существует в форме непрерывного чередования поколений, благодаря чему современное живое вещество генетически связано с живым веществом прошлых эпох. При этом характерным для живого вещества является наличие эволюционного процесса, т.е. воспроизводство живого вещества происходит не по типу абсолютного копирования предыдущих поколений, а путем морфологических и биохимических изменений.

Значение живого вещества

Работа живого вещества в биосфере достаточно многообразна. По Вернадскому, работа живого вещества в биосфере может проявляться в двух основных формах:

- а) химической (биохимической) – I род геологической деятельности; б) механической – II род транспортной деятельности.

Биогенная миграция атомов I рода проявляется в постоянном обмене вещества между организмами и окружающей средой в процессе построения тела организмов, переваривания пищи. Биогенная миграция атомов II рода заключается в перемещении вещества организмами в ходе его жизнедеятельности (при строительстве нор, гнезд, при заглублении организмов в грунт), перемещении самого живого вещества, а также пропускание неорганических веществ через желудочный тракт грунтоедов, илоедов, фильтраторов.

Для понимания той работы, которую совершает живое вещество в биосфере очень важными являются три основных положения, которые В.И. Вернадский назвал биогеохимическими принципами:

- Биогенная миграция атомов химических элементов в биосфере всегда стремится к максимальному своему проявлению.
- Эволюция видов в ходе геологического времени, приводящая к созданию устойчивых в биосфере форм жизни, идет в направлении, усиливающем биогенную миграцию атомов.
- Живое вещество находится в непрерывном химическом обмене с космической средой, его окружающей, и создается и поддерживается на нашей планете лучистой энергией Солнца.

Выделяют пять основных функций живого вещества:

Энергетическая. Заключается в поглощении солнечной энергии при фотосинтезе, а химической энергии – путем разложения энергонасыщенных веществ и передаче энергии по пищевой цепи разнородного живого вещества.

Концентрационная. Избирательное накопление в ходе жизнедеятельности определенных видов вещества. Выделяют два типа концентраций химических элементов живым веществом: а) массовое повышение концентраций элементов в среде, насыщенной этим элементом, например, серы и железа много в живом веществе в районах вулканизма; б) специфическую концентрацию того или иного элемента вне зависимости от среды.

Деструктивная. Заключается в минерализации небиогенного органического вещества, разложении неживого неорганического вещества, вовлечении образовавшихся веществ в биологический круговорот.

Средообразующая. Преобразование физико-химических параметров среды (главным образом за счет небиогенного вещества).

Транспортная. Перенос вещества против силы тяжести и в горизонтальном направлении.

Живое вещество охватывает и перестраивает все химические процессы биосферы. Живое вещество есть самая мощная геологическая сила, растущая с ходом времени. Воздавая должное памяти великого основоположника учения о биосфере, следующее обобщение А.И. Перельман предложил назвать «законом Вернадского»:

«Миграция химических элементов на земной поверхности и в биосфере в целом осуществляется или при непосредственном участии живого вещества (биогенная миграция) или же она протекает в среде, геохимические особенности которой (O_2 , CO_2 , H_2S и т.д.) преимущественно обусловлены живым веществом как тем, которое в настоящее время населяет данную систему, так и тем, которое действовало на Земле в течение всей геологической истории».

1.2 Биосфера

Термин *биосфера* был введен в научный лексикон австрийским геологом Эдуардом Зюссом (1831–1914) в 1875 г. Этим термином Э. Зюсс обозначил сферу обитания организмов. В.И. Вернадский разработал представление о биосфере как о наружной оболочке Земли, охваченной геохимической деятельностью живого вещества.

В современном понимании биосфера не среда жизни, а глобальная система, где в неразрывной связи существуют, с одной стороны, инертное вещество в твердой, жидкой и газовой фазах, а с другой – разнообразные формы жизни и их метаболиты. Биосфера представляет собой единство живого вещества и пронизанной им наружной части земного шара. Живое вещество так же немыслимо без биосферы, как последняя без живого вещества.

1.3 Биогеохимические процессы

Ответственное место в изложенной системе представлений занимают процессы взаимодействия между живым веществом и инертной материей Земли. Это взаимодействие происходит в форме массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой. Именно процессы массообмена элементов объективно характеризуют геохимическую деятельность организмов, благодаря им биосфера имеет и поддерживает определенную, как ее называл В.И. Вернадский, «геохимическую организованность». Эти процессы, геохимические по существу (как закономерные миграции химических элементов), но осуществляемые не под воздействием геологических факторов, а в результате жизнедеятельности организмов, были названы Вернадским *биогеохимическими*. Очевидно, что биогеохимические процессы и их результаты должны служить главным предметом изучения биогеохимии.

1.4 Цикличность биогеохимических процессов

С момента научного изучения взаимодействия живых организмов с окружающей средой было обнаружено, что процессы биогенного массообмена имеют циклический характер.

Исследования последних десятилетий показали, что жизненные циклы отдельных организмов и их групп сочетаются с циклическими процессами, обусловленными геофизическими и космическими причинами: вращением Земли вокруг своей оси и вокруг Солнца, закономерностями эволюции солнечного вещества, перемещением солнечной системы в Галактике и др. Циклы массообмена различной протяженности в пространстве и неодинаковой длительности во времени образуют динамическую систему биосферы.

В И. Вернадский считал, что история большинства химических элементов, образующих 99,7% массы биосферы, может быть понята лишь с учетом круговых миграций. Он специально отметил, что «эти циклы обратимы лишь в главной части атомов, часть же элементов неизбежно и постоянно выходит из круговорота. Этот выход закономерен, т.е. круговой процесс не является вполне обратимым».

Неполная обратимость мигрирующих масс и несбалансированность миграционных циклов допускают определенные пределы колебания концентрации мигрирующего элемента, к которым организмы могут адаптироваться, но в то же время обеспечивают вывод избыточного количества элемента из данного цикла.

2. Из истории развития идей биогеохимии

Контурсы биогеохимии вырисовывались постепенно на фоне общего развития естествознания и, главным образом, химии. Как показано выше, основные идеи биогеохимии ориентированы на оценку явлений жизни, деятельности живого вещества с научных позиций, т.е. «числом и мерой». Вместе с тем они невольно касались сферы исконных интересов религии, философии и, следовательно, идеологии. Это обстоятельство во все времена требовало незаурядных качеств личности исследователя. Хотя развитию идей биогеохимии способствовали работы многих ученых, наиболее заметный след в истории этих идей оставили весьма неординарные фигуры, являвшиеся не только крупными учеными, но и яркими личностями.

В конце XVIII в. благодаря открытию кислорода, азота, диоксида углерода (углекислого газа) и расшифровке химического состава воздуха в научных кругах Парижа и Лондона активно обсуждалось значение газов в жизни растений. В это время один из основателей химии Антуан Лавуазье решил задачу количественной оценки химических элементов, участвующих в реакции, и изучил явление эквивалентного обмена кислорода и углекислого газа растениями. Этими работами он заложил основу современных представлений о геохимии углерода в биосфере. Убедившись в том, что главный химический элемент органического вещества – углерод – растения получают из воздуха, а при разложении растительных остатков углерод в составе углекислого газа вновь возвращается в атмосферу, А. Лавуазье

пришел к выводу об универсальности механизма круговорота при взаимодействии живых организмов с природой.

Незадолго до трагической гибели от революционного террора А. Лавуазье написал трактат «Кругооборот элементов на поверхности земного шара», где обосновал идею циклического обмена химических элементов между тремя царствами природы: минеральным, растительным и животным. В этом трактате он поставил вопрос, на который спустя двести лет стремится дать ответ биогеохимия: «Какими путями осуществляет природа этот изумительный круговорот веществ между тремя своими царствами?»

После работ А. Лавуазье стало очевидно, что живые организмы в основном состоят из элементов, образующих на поверхности Земли газы, и что в химии жизни исключительно важное значение имеет взаимосвязь организмов с газами атмосферы. Эта проблема продолжала оставаться в центре внимания в начале XIX в. В 1841 г. два выдающихся французских ученых – знаменитый химик, один из основателей органической химии Жан-Батист Дюма и Жан-Батист Буссенго, основатель агрохимии, путешественник и натуралист, – окончательно сформулировали идею циклического круговорота газов в системе живые организмы – атмосфера, изложив ее в яркой и несколько парадоксальной форме: «...мы видим, что первичная атмосфера Земли подразделилась на три большие части: одна из них образует современный атмосферный воздух, вторая представлена растениями, третья – животными... Таким образом, все, что воздух дает растениям, растения уступают животным, животные же возвращают воздуху; вечный круг, в котором жизнь трепещет и выявляется, но где материя только меняет свое место».

Как ни велико значение круговорота газов, этим обмен веществ между живыми организмами и окружающей средой не ограничивается. Следующий шаг в познании биогеохимических циклов на суше связан с исследованиями выдающегося немецкого химика Ю. Либиха. Он показал, что химические элементы поступают в растения двумя путями: одни как углерод из воздуха, другие – в виде водных растворов из почвы. Ю. Либих провел широкие исследования, последовательно определив состав почв и содержание минеральных веществ в разных органах растений и животных, продуктах их жизнедеятельности. По существу, он впервые применил метод сопряженного анализа, широко используемый в современной геохимии ландшафтов. Многочисленными экспериментами он доказал, что растения избирательно поглощают из почвы химические элементы. На основании этого открытия Ю. Либих разработал широко известную *теорию минерального питания растений* и положил начало изучению циклической миграции элементов в системе почва–растения–почва, получившей позже название *биологического круговорота*.

Значение работ Ю. Либиха для биогеохимии трудно переоценить. Он наметил пути экспериментального изучения биогеохимических циклов большей части химических элементов, перевел проблему взаимодействия

живых организмов и минеральной природы из области философских построений в плоскость конкретных научных исследований и практической деятельности. После его работ биологический круговорот химических элементов приобрел осязаемую реальность. Либих показал, как человек может им управлять, искусственно вводя в миграционные циклы дополнительные массы элементов. В его знаменитой книге «Химия в приложении к земледелию и физиологии растений», изданной в Германии в 1840 г., впервые была предпринята попытка рассмотреть судьбу народов и стран в связи с нарушением естественного массообмена отдельных химических элементов. Аналитическое мастерство, широкая эрудиция, научная целеустремленность покоряют и современного читателя его трудов.

В 80-х гг. XIX в. в России возникло генетическое почвоведение. Его основатель – яркий и оригинальный ученый, профессор Петербургского университета В.В. Докучаев рассматривал образование (генезис) почвы как результат взаимодействия многих факторов-почвообразователей: почвообразующей горной породы, растений и животных, климатических условий, форм рельефа, грунтовых вод.

Учение В.В. Докучаева углубило и конкретизировало представления великих химиков о деятельности живых организмов на примере широко распространенного природного образования – почвенного покрова суши. Одновременно впервые было показано неразрывное единство живых организмов с другими компонентами природной системы и невозможность существования этой системы без явлений жизни.

Таковы основные вехи развития научной мысли о планетарном значении жизнедеятельности организмов и их тесной взаимосвязи с неживым веществом окружающей среды. Многочисленные, но разрозненные и трудно сопоставимые факты и гипотезы нуждались в обобщении на новой методологической основе. Эту основу предоставила геохимия.

Согласно принципам этой науки, любой объект можно охарактеризовать соотношением образующих его атомов химических элементов. Геохимический подход позволяет сопоставлять и сравнивать самые различные природные тела и процессы. В частности, определив средний суммарный состав живых организмов Земли и сопоставив его со средним составом земной коры, можно оценить направленность геохимической деятельности живого вещества во времени. Определив массы химических элементов, ежегодно захватываемых приростом растительности Мировой суши, и массы этих же элементов, выносимых с годовым стоком всех рек, можно получить представление о значимости каждого из планетарных процессов. Геохимический подход дает возможность объективно, на строго научной основе оценить планетарный эффект деятельности живого вещества или отдельных групп живых организмов.

Развитие геохимии в разных странах шло различными путями. В США было положено начало статистическому изучению распределения химических элементов. Химик геологической службы США Ф.У. Кларк с целью установления средних значений концентрации десяти главных

химических элементов в основных типах горных пород, природных водах и других объектах в 80-х гг. XIX в. приступил к обобщению имевшихся аналитических данных. С 1889 г. по 1924 г. он несколько раз публиковал все более обоснованные сведения о среднем содержании химических элементов. Книга Ф. Кларка «The Data of Geochemistry» явилась первым объективным обоснованием закономерностей распределения главных химических элементов в земной коре.

В Европе геохимия складывалась на базе минералогии – науки о природных химических соединениях и процессах их образования. По этой причине главное внимание уделялось процессам, определявшим распределение химических элементов.

В Норвегии при университете в Осло сложилась сильная научная школа минералогов и химиков, представители которой изучали распределение и соотношение элементов в связи с физико-химическими процессами рудо- и породообразования. В недрах этой научной школы сформировался как ученый выдающийся геохимик В.М. Гольдшмидт. Он разработал учение о глобальных закономерностях распределения химических элементов в зависимости от строения их атомов и ионов.

В России становление геохимии происходило на кафедре минералогии Московского университета. Возглавлявший кафедру В.И. Вернадский читал оригинальный курс генетической минералогии, где внимание акцентировалось не только на внешних свойствах и признаках минералов, что было свойственно классической описательной минералогии, но и на динамике их образования. Проблемы истории образования минералов привели В.И. Вернадского к изучению природных процессов на атомном уровне. В дальнейшем он разработал основополагающие положения геохимии о миграции химических элементов, о значении изоморфизма для распределения элементов в земной коре, о формах нахождения элементов и явлениях их рассеяния.

Перечисленные направления геохимии сыграли важную роль в формировании биогеохимии.

3. В.И. Вернадский и создание биогеохимии

В.И. Вернадский – одна из наиболее выдающихся личностей в истории науки XX в. Его разносторонняя деятельность оставила глубокий след в истории отечественной науки. Он является основателем нескольких крупных научных направлений в современном естествознании. Вершина его научного творчества – создание учения о живом веществе, его планетарной геохимической роли и уникальной оболочке Земли, порожденной живым веществом, – *биосфере*.

В.И. Вернадский получил высшее образование на естественном отделении физико-математического факультета Петербургского университета в 1881–1885 гг. В эти годы в столичном университете был представлен цвет российской науки. Наибольшее впечатление на юного студента произвел В.В. Докучаев. В 1904 г. В.И. Вернадский писал о своем

учителе: «Это была крупная своеобразная фигура, резко выделявшаяся на фоне бледной русской общественности; и всякий, кто с ним сталкивался, чувствовал влияние и осознавал силу его своеобразной индивидуальности. В истории естествознания России в течение XIX в. немного найдется людей, которые могли бы быть поставлены наряду с ним по влиянию, какое они оказывали на ход научной работы, по глубине и оригинальности их обобщающей идеи».

Идеи В.В. Докучаева о всеобщей взаимосвязи компонентов природы и живых организмах как неотъемлемой составной части почвы и одновременно важнейшем факторе ее образования явились отправной научно-философской основой, на которой сформировались разработанные В.И. Вернадским генетическая минералогия и геохимия, а затем биогеохимия и учение о биосфере.

Концепция живого вещества создавалась на рубеже XIX–XX вв. В.И. Вернадский указывал, что биогеохимические проблемы начали его интересовать с 1891 г., когда он приступил к работе над созданием курса генетической минералогии в Московском университете. Но можно предполагать, что мысли о направленном воздействии живых организмов на неживую природу возникли еще раньше под влиянием лекций Докучаева о факторах почвообразования.

С 1916 г. В.И. Вернадский начинает многолетнюю работу по созданию «науки о жизни». Прежде всего, необходимо было разработать подход к объективной оценке живого вещества и эффекта его деятельности. Пути решения этой совершенно новой задачи Вернадский наметил в 1918–1919 гг., когда под его руководством проводились первые биогеохимические исследования на Украине, где он возглавлял только что организованную Украинскую академию наук. В начале 20-х гг. он излагает свои идеи в докладах в Петрограде, Праге, а затем в курсе лекций, прочитанных в Сорбонне. В.И. Вернадский считал: «...чтобы правильно оценить геохимическое значение живого вещества, мы должны знать для этого, во-первых, средний элементарный химический состав всех организмов, живого вещества и, во-вторых, выразить его количественно, знать вес живого вещества. Этот состав и этот вес мы должны связать с весом и составом среды, в которой земное вещество находится».

В результате настойчивых усилий В.И. Вернадского в 1928 г. была создана Биогеохимическая лаборатория АН СССР, которую он возглавлял до конца своих дней. К сожалению, по причине малочисленности сотрудников лаборатории и недостаточности средств экспериментальные исследования были ограничены определением содержания химических элементов в разных организмах. Большая и весьма трудоемкая работа по определению масс живых организмов осталась неосуществленной. Эта работа была широко развернута после смерти В.И. Вернадского во второй половине XX в. экологами, почвоведом, океанологами. Полученные данные о динамике живого вещества полностью подтвердили мысли В.И. Вернадского о

биогеохимических циклах миграции химических элементов как основе существования биосферы.

В.И. Вернадский был убежден в перспективности биогеохимических исследований не только для познания фундаментальных законов жизни, но и для решения конкретных производственных задач. Для оказания практической помощи народному хозяйству он настойчиво добивался постановки биогеохимических исследований на различных производственных объектах. Его предложения не вызвали интереса у руководителей сельского хозяйства страны, но получили поддержку геологической службы. По инициативе Вернадского в середине 30-х гг. XX в. была начата работа по созданию биогеохимического метода поисков месторождений руд.

4. Соотношение биогеохимии с геохимией, биологией и почвоведением

Биогеохимия методологически тесно связана с геохимией. Эти науки изучают распределение химических элементов в пространстве и во времени, возникновение и трансформацию разных форм нахождения элементов, процессы их миграции, проявления рассеяния и аккумуляции в разных природных условиях. Различие двух наук заключается в том, что геохимия преимущественно изучает поведение элементов в природных растворах, расплавах и продуктах кристаллизации, состояние и взаимопереходы которых определяются законами термодинамики, физической химии и кристаллохимии, а биогеохимия изучает миграцию и распределение химических элементов в биосфере, где главной движущей силой является деятельность организмов. Это различие такое же глубокое, как различие между неорганической и молекулярной химией. Разумеется, существуют природные обстановки и процессы, в которых действие законов геохимии и биогеохимии тесно переплетаются. Идеи В.И. Вернадского о планетарной роли живого вещества обогатили теорию геохимии и создали основу для выяснения некоторых важных геологических процессов, в том числе процессов осадочного рудообразования.

Биогеохимия связана и с другими науками о Земле, особенно с теми, что изучают состав горных пород, минералов, природных вод и газов, а также развитие природной среды на протяжении геологической истории.

Своеобразно складывались взаимоотношения идей Вернадского с биологическими науками. В.И. Вернадский полагал, что изучение живого организма изолированно от среды обитания методологически ошибочно, ибо и то, и другое неразрывно связаны. Он считал, что, изучая живые организмы, биологи в большинстве своих работ оставляют без внимания неразрывную связь, тончайшую функциональную зависимость, существующую между окружающей средой и живым организмом, заменяют сложные явления природы упрощенными моделями.

В то же время известно критическое отношение к биогеохимии представителей физико-химической биологии, которые не видели смысла в

определении содержания химического элемента в организме без изучения его конкретных органических соединений, расшифровки их молекулярной структуры, изучения типа связей данного элемента с другими. Здесь уместно еще раз вспомнить, что главной задачей биогеохимических исследований является изучение массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой. Эта задача не входит в сферу интересов комплекса наук физико-химической биологии (биохимии, молекулярной и биоорганической химии), но близка к целям биологических наук, изучающих связи между организмами и средой их обитания: геоботаники, биоценологии и особенно экологии. Идеи и подходы биогеохимии весьма перспективны для развития экологии. Изучению массообмена в экосистемах уделяется большое внимание при экологических исследованиях.

Благодаря очень непродолжительным жизненным циклам микроорганизмов геохимический эффект их деятельности наглядно свидетельствует о справедливости главного положения биогеохимии: глубокой взаимозависимости состава окружающей среды и живого вещества. По этой причине принципы биогеохимии были органично восприняты микробиологией. С одной стороны, микробиологи установили закономерное преобразование химического состава воды замкнутых бассейнов под влиянием микробиологической деятельности и важную роль микроорганизмов в глобальном газовом режиме. С другой стороны, было обнаружено, что микроорганизмы, обитающие в илах и почвах (бактерии и актиномицеты), могут адаптироваться к сильно различающимся уровням концентрации кобальта, молибдена, меди, ванадия, урана, селена и бора. Эта способность передается по наследству, благодаря чему адаптация сопровождается перестройкой популяций микроорганизмов.

Важное место в развитии идей В.И. Вернадского о живом веществе и биосфере занимают его работы по геохимии почв. Ясно представляя, что ни в одном из природных образований нет такого тесного взаимопроникновения и взаимодействия живых организмов и неживого вещества, как в почве, Вернадский называл ее биокосным телом. Можно предполагать, что именно углубленное изучение почвы как части биосферы, максимально насыщенной жизнью, было одним из первых шагов в разработке В.И. Вернадским концепции живого вещества. Понятие о живом веществе было впервые им изложено в статье, написанной в 1919 г. и посвященной роли организмов в почвообразовании.

В.И. Вернадский рассматривал почву как центральное звено биосферы, где сходятся разнообразные миграционные циклы химических элементов. «С каждым годом... все яснее становится значение почвы в биосфере – не только как субстрата, на котором живет растительный и животный мир, но как области биосферы, где наиболее интенсивно идут разнообразные химические реакции, связанные с живым веществом».

В 1936 г. В.И. Вернадский ввел в науку понятие о *педосфере*, которое в настоящее время широко используется при глобальных геохимических построениях. Он отмечал, что химический состав Мирового океана тесно

связан с мобилизацией химических элементов в педосфере и с планетарным миграционным циклом почвы – воды рек – воды океана. Не менее ответственную роль играет педосфера в газовом обмене. В.И. Вернадский считал, что многие химические элементы поступают в почву не столько из почвообразующих пород, сколько осаждаются из атмосферы и вновь уходят в нее, захватываясь ветром. Предположение Вернадского о циклической миграции химических элементов в системе почва – атмосфера подтвердилось спустя несколько десятилетий при изучении динамики аэрозолей, их «времени жизни» и дальности переноса.

Принципы биогеохимии оказались весьма перспективными для генетического почвоведения. Крупный почвовед, геохимик и географ Б.Б. Полынов, опираясь на идеи В.И. Вернадского, разработал *учение о геохимии ландшафта*. Последователи Б.Б. Полынова геохимики-почвоведы и геохимики-ландшафтоведы своими исследованиями способствовали развитию биогеохимии. В настоящее время разграничение биогеохимических, эколого-геохимических, почвенно-геохимических и ландшафтно-геохимических исследований весьма условно.

5. Практическое значение биогеохимии

По причине того, что основные виды производственной деятельности людей – сельское хозяйство и промышленность – осуществляются на суше, направленность практического использования биогеохимии также связана с изучением процессов, протекающих в пределах Мировой суши. До последних лет основное практическое применение биогеохимии было связано с деятельностью геологической службы, с так называемым биогеохимическим методом поисков месторождений полезных ископаемых. Сущность этого метода заключается в выявлении участков повышенных концентраций рудообразующих элементов в растениях, продуктах их отмирания и метаболизма. Участки повышенных концентраций металлов в растениях и верхнем горизонте почвы – *биогеохимические аномалии* – дают основание предполагать наличие на глубине залежей руд, не выходящих на поверхность. В этом случае биогеохимические аномалии могут рассматриваться как ореолы рассеяния рудных аккумуляций. Они образуются в результате вовлечения металлов в биологический круговорот и накопления их в растительности и почве. Применение биогеохимического метода поисков месторождений полезных ископаемых в труднопроходимых лесных районах или на территориях, перекрытых рыхлыми аллохтонными отложениями, облегчает обнаружение месторождений и способствует удешевлению комплекса геолого-поисковых работ.

Опыт применения биогеохимического метода в нашей стране обобщен в трудах А.П. Виноградова (1954), Д.П. Малюги (1963), А.Л. Ковалевского (1984).

Биогеохимические исследования сыграли важную роль в открытии многих месторождений руд цветных и редких металлов, сырья для атомной промышленности и других полезных ископаемых. В настоящее время

биогеохимический метод значительно усовершенствован, имеются его различные варианты, разработанные с учетом достижений биогеохимии и современных технических возможностей.

Второе направление биогеохимии, важное в практическом отношении, заключается в изучении влияния содержания химических элементов в окружающей среде на организмы животных и человека. Подчеркнем, что речь идет о концентрации химических элементов, обусловленной исключительно природными факторами. В отдельных районах геохимические отклонения настолько велики, что вызывают ответные, часто патологические реакции организмов. Такие районы получили название *биогеохимических провинций* (Виноградов А.П., 1962).

В.В. Ковальский и его сотрудники (1974) обнаружили связь между продуктивностью сельскохозяйственного скота и избытком и недостатком бора, кобальта, меди, молибдена, селена. Аналогичные исследования в 1973 г. были выполнены в Англии и Ирландии под руководством Дж. Уэбба (1964, 1966), в США – Р. Ибинсом и др.

В некоторых местах установлено влияние содержания микроэлементов в питьевой воде и местных продуктах на здоровье человека. Одним из первых за рубежом к этой проблеме привлек внимание канадский биогеохимик Х. Уоррен (1961). Помимо широко известных примеров заболевания щитовидной железы от недостатка иода необходимо отметить интересное исследование о связи содержания микроэлементов в почвах и растениях с сердечнососудистыми заболеваниями в Джорджии (США), проведенное Х. Шаклеттом (1970). Финский геохимик М. Сальми (1963) обнаружил связь между содержанием свинца в горных породах и заболеванием рассеянным склерозом. Для организации методико-гигиенических мероприятий была разработана методика картографирования природных геохимических условий (Добровольский В.В., 1967).

Во второй половине прошлого столетия было развернуто изучение микроэлементов в связи с проблемами сельского хозяйства и медицины. Одним из инициаторов этих исследований стал крупный отечественный почвовед В.А. Ковда. В нашей стране начиная с 1950 г. систематически проводились научные конференции по проблемам микроэлементов: в Москве (1950), Баку (1954), Риге (1958), Киеве (1962), Улан-Удэ (1966), Ленинграде (1970), Риге (1975), Ивано-Франковске (1978), Кишиневе (1981), Чебоксарах (1986) и Самарканде (1990). Биогеохимики принимали активное участие в этой деятельности. Информация о результатах изучения биогеохимии микроэлементов в разных научных центрах публиковалась в ежегодных сборниках в форме систематических обзоров. Наиболее значительны достижения в изучении микроэлементов в системе почва – растения. Под руководством В.А. Ковды и Н.Г. Зырина впервые были составлены карты содержания бора, марганца, цинка, меди и молибдена в почвах на обширной территории Восточно-Европейской равнины.

Рассмотренные выше направления существуют длительное время и стали традиционными в биогеохимии. Третье направление начало

складываться в конце 1960-х – начале 1970-х гг. и окончательно определилось в 1972 г. после Стокгольмской конференции ООН, посвященной проблемам состояния и охраны окружающей среды.

Мировое сообщество серьезно озабочено тем, что производственная деятельность достигла опасного уровня и стала отрицательно сказываться на состоянии природы. Предпринимаются усилия по координации исследований в области изучения содержания и распределения опасных загрязнителей и разработке национальных и международных программ, направленных на организацию контроля за загрязнением окружающей среды, изучением закономерностей, поддерживающих нормальное состояние биосферы. Были созданы программы ООН по окружающей среде (UNEP – United Nation Environment Programme), глобального мониторинга (GEMS – Global Environmental Monitoring System), «Человек и биосфера» (MAB – Man and the Biosphere), «Глобальные изменения» (Global Changes). Программы курируют ЮНЕСКО и Научный комитет по проблемам окружающей среды Международного союза научных обществ (SCOPE – Scientific Committee on Problems of the Environment).

Биогеохимия, предметом изучения которой служат процессы миграции и массообмена химических элементов, связывающих в единое целое окружающую среду и живые организмы, может стать теоретической основой для комплексных биосферных исследований и осуществления упомянутых выше программ. Биогеохимики принимают самое активное участие в изучении современного геохимического состояния природных систем и их трансформации под воздействием хозяйственной деятельности человечества.

На Стокгольмской конференции ООН среди приоритетных загрязнителей были названы тяжелые металлы. Их воздействие на живые организмы привлекло пристальное внимание ученых. Результаты исследований в этой области были рассмотрены на серии конференций, посвященных проблеме «Тяжелые металлы в окружающей среде» («Heavy metals in the Environment»). Первая конференция была проведена в Торонто (Канада) в 1975 г., затем в Амстердаме (Нидерланды) в 1991 г., в Гейдельберге (Германия) в 1983 г. и в Афинах (Греция) в 1985 г.

По инициативе Доми С. Адриано, руководителя отдела биогеохимической экологии Саванакской экологической лаборатории США, были предприняты усилия по консолидации исследований в области биогеохимии рассеянных элементов на международном уровне в форме регулярных международных конференций: International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements – ICOBTE. Первая конференция ICOBTE состоялась в г. Орландо (США) в 1990 г., вторая – в Тайбее (Тайвань) в 1994 г., третья – в Париже (Франция) в 1995 г., четвертая – в г. Беркли (США) в 1997 г., пятая – в Вене (Австрия) в 1999 г., шестая – в г. Гуэлф (Канада) в 2001 г., седьмая предполагается в г. Упсала (Швеция) в 2003 г.

Результаты биогеохимических исследований публикуются в периодической научной литературе многих стран. Среди отечественных журналов – это «Почвоведение», «Вестник МГУ» (серии почвоведения и

географии), «География и природные ресурсы». Ценные материалы печатаются в трудах биогеохимической лаборатории Российской Академии Наук.

Следует обратить особое внимание на актуальность преподавания основ биогеохимии для подготовки специалистов естественного профиля в высшей школе. Знание теоретических основ биогеохимии необходимо для предотвращения экологически негативных последствий хозяйственной деятельности людей и нейтрализации уже возникших экологических обострений.

Литература

1. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 241 с.
2. Вернадский В.И. Очерки геохимии // Избр. соч.: В 5 т. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1.
3. Вернадский и современность / Под ред. Б.С. Соколова и А.Л. Яншина. — М.: Наука, 1986. — 232 с.
4. Вернадский В.И. Труды по биогеохимии и геохимии почв. — М.: Наука, 1992. — 437 с.

Лекция 2

Миграция веществ

План лекции

1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ КАК ФАКТОР БИОСФЕРЫ	22
1.1. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ.....	22
1.2. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ ...	23
2. ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО	25
3. БИОЛОГИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	25

1. Химический состав земной коры как фактор биосферы

Три наружные оболочки Земли, различающиеся фазовым состоянием, — твердая земная кора, жидкая гидросфера и газовая атмосфера — тесно связаны между собой, а вещество каждой из них проникает в пределы других. Подземные воды пронизывают верхнюю часть земной коры, значительный объем газов находится не в атмосфере, а растворен в гидросфере и заполняет пустоты в почве и горных породах. В свою очередь, вода и мелкие твердые минеральные частицы насыщают нижние слои атмосферы.

Наружные оболочки связаны не только пространственно, но и генетически. Происхождение оболочек, формирование их состава и его дальнейшая эволюция взаимосвязаны. В настоящее время эта связь в значительной мере обусловлена тем, что наружная часть планеты охвачена геохимической деятельностью живого вещества.

1.1. Формы нахождения химических элементов в земной коре

Для образования любого химического соединения требуется концентрация исходных компонентов не меньше минимальной, ниже которой реакция невозможна. Поэтому в земной коре преобладают химические соединения главных элементов с высокими кларками. Несмотря на то, что общее количество природных химических соединений — *минералов* — составляет 2 — 3 тыс. видов, число минералов, образующих распространенные горные породы, невелико. Более 80 % массы земной коры представлено силикатами алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия; около 12 % составляет оксид кремния. Все эти минералы имеют кристаллическое строение, которое и определяет общие особенности

кристаллохимии земной коры.

1.2. Особенности распределения химических элементов в земной коре

Варьирование содержания элемента в разных пробах обусловлено многими независимыми причинами. Когда распределение величины определяется достаточно большим числом примерно равнодействующих и взаимно независимых причин, то оно подчиняется так называемому нормальному закону Гаусса. Его графическим выражением является кривая с симметричными ветвями по обе стороны максимальной ординаты. При нормальном распределении наиболее вероятным значением служит *среднее арифметическое x* , которое совпадает с наиболее часто встречающимися значениями — *модой*. Растяннутость симметричной кривой по оси абсцисс, т.е. разброс значений в большую и меньшую стороны от моды, характеризуется *средним квадратичным отклонением a* .

Нормальное распределение может также проявляться не для самой величины, а для ее логарифма (логарифмически нормальный, или логнормальный, закон распределения). В этом случае мода совпадает со средним геометрическим, а разброс значений характеризуется логарифмом a .

В 1940 г. Н.К.Разумовский эмпирическим путем обнаружил, что содержание металлов в рудах соответствует логарифмически нормальному распределению. Л.Х.Арене в 1954 г., обработав обширный материал, независимо от Разумовского установил, что распределение рассеянных элементов в магматических породах аппроксимируется логарифмически нормальным законом. Многочисленные факты указывают на то, что распределение элементов с высокими кларками обычно подчиняется нормальному закону, а рассеянных — логнормальному. Это еще раз подтверждает принципиальное различие главных и рассеянных элементов.

С высокой вариабельностью низкокларковых элементов связана их способность к высокой степени концентрации. Максимальная степень концентрации главных элементов составляет 10 — 20 раз по отношению к их кларку, а для рассеянных элементов — в сотни и тысячи раз больше. Например, в рудах промышленных месторождений степень концентрации свинца, никеля, олова, хрома составляет $1000 \cdot n$.

Говоря об огромных массах тяжелых металлов, сосредоточенных в месторождениях руд, следует помнить, что эти массы — ничтожная часть общего количества металлов, рассеянных в земной коре. В частности, общемировые запасы руд цинка, меди, свинца, никеля составляют всего лишь тысячные доли процента от масс этих металлов, рассеянных в верхнем километровом слое земной коры континентов.

Залежи руд связаны с окружающими горными породами постепенными переходами. Рудные тела находятся как бы в чехле постепенно убывающей концентрации металлов. Такие образования получили название *ореолов рассеяния*. Первичные, сингенетические рудные ореолы возникают

одновременно с рудными телами и в результате одних и тех же процессов. Они имеют разнообразную конфигурацию, зависящую от геологического строения, состава вмещающих пород и условий рудообразования.

В рудах наряду с одним или несколькими главными рудообразующими элементами присутствуют сопутствующие элементы, концентрация которых также повышена, но не настолько, как главных. Элементы-спутники часто образуют изоморфные замещения главных. Например, в цинковых рудах постоянно содержится кадмий, в меньшем количестве — индий, галлий, германий. В медно-никелевых рудах присутствует значительная примесь кобальта, в меньшем количестве — селена и теллура. Все сопутствующие элементы также рассеиваются вокруг рудных тел. Обладая неодинаковой геохимической подвижностью, они образуют переходные зоны разной протяженности. В итоге состав и строение ореолов рассеяния очень сложны.

Среднее содержание химического элемента представляет собой норму — *геохимический фон* — для данного типа пород в определенном районе. На геохимическом фоне выделяются *геохимические аномалии* — участки горных пород с повышенной концентрацией рассеянных элементов. Если они связаны с залежами руд, то это ореолы рассеяния. Если же концентрации металлов не достигают кондиции руды, то такие аномалии называют *ложными*. Используя статистическую обработку массовых аналитических данных, можно обнаружить закономерные изменения величины геохимического фона в пространстве и выявить *геохимические провинции*. В пределах провинций горные породы одного типа обладают выдержанными статистическими параметрами, в первую очередь значениями среднего содержания одного или нескольких рассеянных элементов. Среднее содержание некоторых элементов в однотипных породах разных геохимических провинций может сильно различаться (в несколько раз). При этом химический состав этих пород, определяемый содержанием главных элементов, остается одинаковым или имеет очень слабые отличия. Например, в гранитах разных провинций, имеющих практически одинаковое количество кремния, алюминия, железа, калия, содержание олова, свинца, молибдена, урана может различаться в 2 — 3 раза.

Изложенный материал свидетельствует о неравномерности распределения рассеянных элементов в земной коре. Поэтому наряду с определением кларков, т.е. величины средней концентрации элементов в земной коре в целом, необходимо учитывать их способность концентрироваться или рассеиваться в различных объектах — разных типах горных пород или в однотипных породах, но находящихся в разных геохимических провинциях, в рудах и др. Чтобы количественно оценить неоднородность химических элементов в земной коре, В.И.Вернадский ввел специальный показатель — *кларк концентрации* K_K . Его числовое значение характеризует отклонение содержания элемента в данном объеме от кларка:

$$K_K = A/K,$$

где A — содержание химического элемента в горной породе, руде, минерале и др.;

K — кларк этого элемента в земной коре. Если кларк концентрации больше единицы, это указывает на обогащение элементом, если меньше — означает снижение его содержания по сравнению с данными для земной коры в целом.

Изменение концентрации химических элементов в пространстве, отклонение от глобальной или местной геохимической нормы — не отдельные случаи, а характерная черта геохимической структуры земной коры. Это имеет очень важное значение для состава фотосинтезирующих организмов суши, которые образуют основную часть массы живого вещества Земли.

2. Живое вещество

Обоснование В.И.Вернадским представления о живом веществе Земли как о планетарной совокупности всех организмов, характеризуемой массой и химическим составом, открывает возможность для сравнения состава носителя жизни — живого вещества — с составом инертного вещества наружных оболочек Земли: земной коры, гидросферы и атмосферы. Для этого необходимо установить массу живого вещества и его химический состав, т. е. средние значения концентраций (кларки) слагающих его химических элементов. Но значения кларков не исчерпывают характеристики состава живого вещества. Этот состав не статичен и находится в непрерывном обновлении в результате взаимодействия с инертным веществом Земли. Поэтому наряду с определением кларков необходимо выяснить главные черты геохимического взаимодействия: установить селективность и интенсивность захвата живым веществом химических элементов из окружающей среды, количественно определить массообмен отдельных элементов между живым веществом и инертной средой и на этой основе выявить направленность массообмена.

3. Биологический круговорот химических элементов

Живое вещество постоянно находится в состоянии самообновления. Возобновляются отмирающие клетки и ткани; одни поколения организмов сменяются другими. Жизнь циклична по своей природе. Цикличность процесса жизни особенно наглядно проявляется в динамике высших растений, образующих основную массу живого вещества. Ежегодное отмирание и возобновление растительности сопровождается циклической миграцией огромных масс химических элементов. Наиболее важной стороной геохимической деятельности растений является синтезирование органического вещества и вследствие этого перераспределение газов на поверхности Земли. Одновременно в миграцию вовлекаются многочисленные химические элементы из почвы, остающиеся после сжигания в составе золы. Циклическая миграция зольных элементов в системе почва — растения, открытая Ю.Либихом, получила название

биологического круговорота.

Годовой прирост растительного покрова Мировой суши до нарушения его человеком оценивается в $172 \cdot 10^9$ т сухого органического вещества. Исходя из имеющихся данных, можно определить количество главных элементов, ежегодно захватываемых наземной растительностью. Среднепланетарные показатели нивелируют значительные колебания концентрации, которые обнаруживаются в многообразных растительных объектах. Цель таких расчетов — оценить порядок масс разных химических элементов, вовлекаемых в годовой глобальный биологический цикл. Результаты приведены в табл. 2.4 в двух вариантах: в расчете на суммарную площадь суши (за исключением площадей, занятых ледниками, абсолютными пустынями и внутриконтинентальными водами) и на площадь в 1 км^2 этой территории.

Общая масса зольных элементов, ежегодно вовлекаемая в биологический круговорот на суше, составляет около 8 млрд т. Это в несколько раз превышает величину ионного стока с континентов или массу продуктов извержений всех вулканов мира на протяжении года. Биологический круговорот кальция и калия на суше превышает 1 млрд т каждого, кремния, фосфора, серы, магния, натрия, хлора измеряется сотнями миллионов тонн в год.

Значительная часть данных о содержании рассеянных химических элементов в растениях относится к их ежегодно возобновляемым и отмирающим органам: надземной части травянистых растений, молодым побегам, листьям и хвое деревьев и кустарников

Таблица 2.4

Захват и интенсивность биологического поглощения главных химических элементов растительностью Мировой суши

Химический элемент	Концентрация в сухой фитомассе, % (по Х Боуэну, 1966)	Захват приростом растительности		Коэффициент биологического поглощения
		на всей площади суши, $1 \cdot 10^6 \text{ т/год}$	на 1 км^2 , т/год	
N	2,00	3450 (2587)	28,78(21,5)	—
Ca	1,80	3105(2329)	25,9(19,4)	14,4
K	1,40	2415(1801)	20,1 (15,0)	10,4
Si	0,50	862 (840)	7,2 (7,0)	0,3
S	0,34	586 (440)	4,9 (3,6)	170,0
Mg	0,32	552(414)	4,6 (3,5)	5,3
P	0,23	397 (297)	3,3(2,5)	57,3
Cl	0,20	345(259)	2,9(2,1)	235,3
Na	0,12	207(145)	1,7(1,2)	1,0
Al	0,05	86 (65)	0,7 (0,5)	0,1
Fe	0,02	34(26)	0,3 (0,2)	0.1

Примечание В скобках указана масса элементов, захватываемая природной растительностью, уменьшенной на 25 % под воздействием хозяйственной деятельности людей

Вместе с тем из-за нестандартизованных приемов отбора проб и подготовки их к анализу, разных методов анализа обширная аналитическая

информация с трудом поддается обобщению, поэтому средние значения концентраций рассеянных элементов в ежегодном приросте растительности континентов следует рассматривать как ориентировочные, которые должны в дальнейшем корректироваться. Приведенные в табл. 2.5 данные отражают уровень знаний о содержании рассеянных элементов в приросте растительности Мировой суши и могут использоваться для теоретических расчетов и эколого-биогеохимических прогнозов.

Как следует из приведенных данных, растительность поглощает рассеянные элементы не пропорционально их содержанию в земной коре. Г.Хатчинсон (1943) высказал предположение, что аккумуляция элементов в растениях определяется величиной ионных потенциалов элементов. Ионный потенциал, равный отношению аряда (валентности) иона к его радиусу, характеризует плотность заряда на поверхности иона и степень его гидратируемости, или растворимости в воде. Согласно Г.Хатчинсону элементы с низкими ионными потенциалами, образующие хорошо растворимые катионы, и с высокими потенциалами, образующие хорошо растворимые анионы, легко поглощаются растениями. Углубленное изучение проблемы показало, что легкорастворимые соединения могут легко поступать в растения, но их закрепление в фитомассе прямо не зависит от величины ионного потенциала.

Таблица 2.5

Концентрация рассеянных элементов в ежегодном приросте растительности суши

Химический элемент	Средняя концентрация, мкг/г		
	в золе	в сухой фитомассе	в живой фитомассе
Mn	4100	205,0	82,0
Zn	600	30,0	12,0
Sr	700	35,0	14,0
Ti	650	32,5	13,0
B	500	25,0	10,0
Ba	450	22,5	9,0
Cu	160	8,0	3,2
Zr	150	7,5	3,0
Rb	100	5,0	3,0
Br	80	4,0	1,6
F	70	3,5	1,4
N1	40	2,0	0,8
Cr	35	1,8	0,7
V	30	1,5	0,6
Li	30	1,5	0,6
Pb	25	1,25	0,5
Co	10	0,5	0,2
La	15	0,8	0,3
Y	15	0,8	0,3
Mo	10	0,5	0,2
I	6	0,3	0,12
Sn	5	0,25	0,10
As	3	0,12	0,06

Cs	3	0,12	0,06
Be	2	0,10	0,04
Se	1	0,05	0,02
Ga	1	0,05	0,02
Cd	0,7	0,035	0,014
Ag	0,6	0,03	0,012
U	0,4	0,02	0,008
Hg	0,25	0,012	0,005

«Геохимический отбор» элементов растительностью суши обусловлен многими факторами. Один из наиболее важных — способность элементов к образованию стойких комплексных органических соединений. Щелочные металлы наименее склонны к этому. Они находятся в растениях главным образом в форме простых ионов, их концентрации в клетках растений и водном растворе внешней среды очень близки. Тяжелые металлы, наоборот, легко образуют прочные комплексные соединения и поэтому могут относительно накапливаться в клетках. Следовательно, присутствие ионов легкорастворимых соединений в клеточном соке еще не означает, что эти ионы концентрируются растением. Избирательная аккумуляция определенных рассеянных элементов происходит в растительных клетках благодаря комплексообразованию. Эти микроэлементы накапливаются не клеткой вообще, а ее определенными компонентами. Установлено, что концентрация хрома в нуклеопротеидах семян выше примерно в 100 раз, чем в общей массе растительной клетки, меди в пластоцианине — в 800 раз, а кобальта в витамине В₁₂ — в десятки тысяч раз (Бойченко Е.А., 1974).

Для живого вещества океана характерны иные закономерности биологического круговорота элементов, чем на суше. Как отмечено выше, биомасса Мирового океана значительно меньше биомассы суши. Преобладающую часть первично синтезируемого органического вещества океана обеспечивает фитопланктон, сухая масса которого составляет около $3,4 \cdot 10^9$ т. В то же время благодаря быстрой воспроизводимости планктонных организмов скорость биологического круговорота в океане намного больше, чем на суше. Преобладающая часть солнечной энергии проникает в морскую воду до глубины 100 м; в этих пределах сосредоточена основная масса планктона. Поверхностный слой океана — область его наибольшей биогенной насыщенности и интенсивности биогеохимических процессов. Оборот вещества фитопланктона происходит в течение суток (Добродеев О.П., Суетова И.А., 1976), что обусловлено низкой концентрацией многих элементов в поверхностном слое океана.

Несмотря на небольшую фитомассу (сравнительно с сушей), в результате быстрой воспроизводимости планктонных организмов годовая продукция фотосинтеза Мирового океана весьма велика и близка к фитомассе суши. Это обеспечивается максимально возможным использованием элементов питания, находящихся в небольшом количестве. По этой причине большая часть растворенных в воде химических элементов, необходимых для морских организмов (азот, фосфор, кремний,

микроэлементы), захватывается и в значительной мере не выпускается из системы биологического круговорота. На рис. 2.2 показана схема биологического круговорота кремния в планктонном слое океана и его частичный выход из этого цикла в воду и осадок на дно. За счет выходящих из круговорота масс элементов их концентрация ниже планктонного слоя возрастает. В слое до 100 м глубиной почти вся масса кремния связана в организмах и в свободном состоянии (в растворе) он практически отсутствует.

Приспособившиеся на протяжении геологического времени к дефициту многих элементов в среде обитания морские организмы, очевидно, не имеют механизмов, препятствующих поступлению рассеянных элементов, и активно поглощают их, в том числе токсичные. Концентрация этих элементов постепенно возрастает в трофических цепях, достигая опасных для человека значений в конечных членах цепи и некоторых организмах-фильтраторах. Известны случаи отравления людей рыбой, моллюсками и другими морскими продуктами при загрязнении морской воды неочищенными производственными стоками.

Интенсивность биологического поглощения. Захват рассеянных элементов растительностью знаменует их вовлечение в особую форму движения — *биологическую миграцию*. Учитывая неодинаковое физиологическое значение разных элементов, можно предположить, что интенсивность их вовлечения в этот процесс также неодинакова. Сведения об относительном содержании (концентрации) элементов в живом веществе сами по себе не дают возможности судить об интенсивности их биологического поглощения. Действительно, какой элемент сильнее поглощается растительностью суши: титан, содержание которого в сухой фитомассе $32,5 \cdot 10^{-4} \%$, или молибден, которого всего $0,5 \cdot 10^{-4} \%$?

Чтобы оценить интенсивность биологического поглощения элемента, надо сравнить его содержание в растениях и источнике, откуда этот элемент поступает. В глобальном плане источником как титана, так и молибдена служит земная кора. Следовательно, необходимо численно сравнить кларки этих металлов в фитомассе и земной коре. Такой подход практически одновременно и независимо друг от друга был применен Б. Б. Шлыковым (1945), С.Тиссенем (1942) и Г.Хатчинсоном (1943). Два последних исследователя в своих расчетах использовали данные по содержанию элементов в сухом органическом веществе. Это не совсем верно, так как концентрацию элемента в минеральной массе земной коры правильнее сопоставлять с его концентрацией в минеральной части растений, т.е. в золе. Исходя из этого, Б.Б.Полынов предложил характеризовать интенсивность биологического поглощения химического элемента частным от деления его содержания в золе и горных породах. Этот параметр А.И.Перельман (1975) назвал *коэффициентом биологического поглощения* K_6 . Расчеты коэффициентов показывают, что молибден в несколько десятков раз интенсивнее аккумулируется растительностью, чем титан.

Глобальные значения K_6 растительности континентов приведены в табл. 2.6. Они иллюстрируют значительную дифференциацию рассеянных элементов в процессе их вовлечения в биологи-ескую миграцию. Интенсивность поглощения растительностью меняется в пределах трех математических порядков. При расчетах использованы данные табл. 2.5 и средние содержания элементов в гранитном слое континентов (см. табл. 1.1).

Таблица 2.6

**Интенсивность биологического поглощения и ежегодный захват
рассеянных элементов растительностью суши**

Химический элемент	Коэффициент биологическог о поглощения	Захват годовым приростом фитомассы	
		на всей площади суши, тыс. т	на 1 км ² , кг
Mn	6,86	41 400,0	345,00
Zn	11,76	5160,0	43,00
Sr	3,04	6020,0	50,10
Ti	0,20	5590,0	46,60
B	50,00	4300,0	35,80
Ba	0,66	3870,0	32,30
Cu	2,27	1376,0	11,50
Zr	0,88	1290,0	10,80
Rb	0,56	860,0	7,20
Br	36,36	688,0	5,70
F	0,10	602,0	5,00
N1	1,54	344,0	2,87
Cr	1,03	309,0	2,58
V	0,39	258,0	2,15
Li	1,00	258,0	2,15
Pb	1,50	215,0	1,79
La	0,33	137,6	1,15
Y	0,42	137,6	1,15
Co	1,37	86,0	0,72
Mo	9,69	86,0	0,72
I	12,00	51,6	0,43
Sn	1,85	43,0	0,36
As	1,58	20,6	0,17
Cs	0,79	20,6	0,17
Be	0,80	17,25	0,14
Se	7,Н	8,60	0,072
Ga	0,05	8,60	0,072
Cd	4,40	8,60	0,072
Ag	12,50	5,16	0,043
U	0,15	3,44	0,029
Hg	7,58	2,06	0,017
Sb	0,50	0,86	0,007

Все элементы можно разделить по интенсивности биологического поглощения на две большие группы. К первой относятся те, концентрация которых в золе больше, чем в земной коре. Особенно активно захватываются бор, бром, иод, цинк и серебро ($K_5 > 10$). Меньше 10, но больше единицы K_6 для значительной части рассеянных элементов: меди, молибдена, марганца, стронция, свинца, кобальта, никеля и других металлов. Их важная физиологическая роль твердо установлена или предполагается. Наряду с ними растения активно поглощают ртуть, селен, мышьяк и некоторые другие

элементы, являющиеся ядовитыми для животных даже в небольших дозах. Это обстоятельство требует дальнейшего изучения и объяснения.

Ко второй группе относятся элементы с низкой интенсивностью поглощения, имеющие $K_5 < 1$. Некоторые из них присутствуют в земной коре преимущественно в формах, трудно доступных для растений (галлий, цирконий, титан, иттрий, лантан), другие токсичны и поэтому поглощаются ограниченно (фтор, уран).

Интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов не зависит от их содержания в земной коре. Циркония в гранитном слое континентов в несколько раз больше, чем цинка, но интенсивность биологического поглощения циркония в 13 раз меньше. Причина — его слабое участие в биологических процессах и преобладание форм, трудно доступных для растений. Отмеченные глобальные геохимические закономерности растительности суши, по-видимому, имеют глубокое физиологическое и эволюционное обоснование. Приведенные автором результаты изучения рассеянных элементов в зональных типах растительности на территории бывшего СССР показали, что интенсивность их поглощения выдерживается с удивительным постоянством, хотя имеются колебания величины K_5 отдельных элементов (Добровольский В.В., 1969).

Специфика зональных типов растительности сказывается на степени выраженности общих закономерностей. Так, в таежной растительности обнаружен резкий контраст интенсивности поглощения рассеянных элементов, достигающий 4 — 5 математических порядков, в то время как в тундровой растительности этот контраст не превышает 1 — 2 порядков (рис. 2.3).

Числовое значение K_6 химических элементов у разных видов растений также имеет свои отличительные особенности. Элементы с K_5 немногим больше или меньше единицы могут переходить из I группы во II, и наоборот. Наиболее изменчивы числовые значения K_6 для стронция. В одних растениях K_5 этого элемента опускается до 0,1 и ниже, в других достигает 20 — 30. Интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов изменяется не только в зональных типах растительности равнин, но и по вертикальным поясам растительности горных районов.

А. Л. Ковалевский (1974, 1975), обобщив большой фактический материал, предположил, что в одних растениях (определенных органах и тканях) концентрация микроэлементов может возрасть очень сильно, без каких-либо определенных пределов. При этом накопление элемента вначале стимулирует жизнедеятельность растения и его продуктивность, затем угнетает и в итоге вызывает его гибель. В других растениях при достижении определенного уровня концентрации элементов начинают действовать механизмы, препятствующие его дальнейшему поглощению. Исследователь назвал эти предельные уровни *физиологическими барьерами поглощения* и выделил *барьерный* и *безбарьерный* типы поглощения.

Ограниченное поглощение, по-видимому, характерно преимущественно для зеленых опадающих частей и репродуктивных органов

растений, а неограниченное — для корней, узлов стеблей злаков, коры и иногда древесины стволов деревьев. На рис. 2.4 показано изменение концентрации свинца в разных частях растений в зависимости от нарастания его содержания в почве. В корнях отмечен прогрессирующий рост концентрации от 0,001 до 0,1 % под влиянием увеличивающегося содержания этого элемента в почве, ветвях деревьев и надземной части травянистых растений концентрация возрастает очень незначительно, а затем остается постоянной, несмотря на увеличение содержания свинца в почве.

Распределение микроэлементов в разных растениях имеет свои особенности. В деревьях, произрастающих на юге Армении в пределах молибденовой аномалии, распределение молибдена оказалось неодинаковым. У граба и клена концентрация молибдена в корнях больше, чем в листьях, у дуба и калины наоборот. В некоторых случаях контрастность распределения по органам и тканям растений увеличивается параллельно с возрастанием содержания элемента в окружающей среде. Разница в концентрации микроэлементов в различных частях растений на фоновых участках редко превышает 10, а в условиях биогеохимических аномалий может достигать 100 и более (Ковалевский А. Л., 1979).

Концентрация микроэлементов в растениях зависит от большого числа факторов: содержания элементов в почвообразующих породах, их минералогического состава, типа почв, рельефа и глубины уровня грунтовых вод, морфологических особенностей растений, особенностей их вегетации и др. Поэтому распределение концентраций в образцах растительности определяется статистическими законами. По мнению как биохимиков (Боуэн Х., 1966), так и геологов (Ковалевский А.Л., 1975), наиболее часто распределение приближается к логарифмически нормальному. На геохимических аномалиях усиливается контраст содержания рассеянных металлов в разных растениях и их частях, что отражается на возрастании вариабельности концентраций. Это явление было предложено использовать при биогеохимических поисках руд (Добровольский В.В., Ржаксинская М.В., 1975).

Биогеохимические аномалии могут образовываться под влиянием любых природных факторов, способствующих значительному повышению содержания одного или нескольких элементов в окружающей среде. Известны биогеохимические аномалии тяжелых металлов, возникшие благодаря выходу на поверхность горных пород с повышенной концентрацией металлов, в местах выклинивания подземных вод, обогащенных этими же металлами, а также на участках систематического выпадения из воздуха металлосодержащих вулканических выбросов. На рис. 2.5 показана биогеохимическая аномалия, обнаруженная в графстве Лимерик (Ирландия). Повышенная концентрация молибдена и селена в травянистой растительности связана с выходами сланцев, обогащенных указанными металлами. Их концентрация в травах, особенно на пойменных лугах, оказалась причиной заболевания сельскохозяйственных животных.

При изучении биогеохимических аномалий А. П. Виноградов обратил

внимание на два обстоятельства. Во-первых, в пределах аномалии все растения (в разной степени) характеризуются повышенным содержанием рассеянных элементов. Во-вторых, определенные виды отличаются очень высокими концентрациями. Образование таких растений-концентраторов свидетельствует о том, что приспособление к аномальным условиям может развиваться. Не только в виде ограничения концентрации избыточных микроэлементов, но также их усиленного использования. Адаптация разных видов растений идет неодинаковыми путями. По данным В.В.Ковальского (1974), в засушливых ландшафтах Армении в условиях молибденовой аномалии распространенные растения ромашка (*Pyrethrum parthenifolium*) и зверобой (*Hypericum perforatum*) слабо аккумулируют молибден. При этом в золе более 60 % экземпляров ромашки содержание молибдена оказалось меньше, чем в почве, и лишь в 29 % — несколько выше. В то же время пониженное содержание молибдена обнаружили всего в 12% экземпляров зверобоя, а повышенное — более 70 %. Очевидно, что адаптация рассмотренных видов происходит не одинаково, хотя и однотипно, по пути ограниченного поглощения избыточного рассеянного металла. Наряду с этими растениями на этом же участке произрастают бобовые, которые являются типичными концентраторами молибдена.

Типичные концентраторы могут образовывать эндемичные виды, которые нуждаются в большом количестве определенных химических элементов, и поэтому приурочены к участкам, сильно обогащенным этими элементами. Продукты выветривания ультраосновных пород выделяются повышенными концентрациями кобальта, никеля, меди, хрома. На таких породах развивается специфическая *серпентиновая флора*, в состав которой входят некоторые виды сосны, рододендрона, травянистые растения. Все они отличаются высоким содержанием указанных элементов. Наряду с металлофильной флорой, концентрирующей сразу несколько металлов, имеются растения с узкой геохимической специализацией.

Еще в XVII — XVIII вв. горняки Саксонии, добывавшие металлы в Рудных горах, передавали из поколения в поколение как профессиональный секрет сведения о том, что некоторые растения указывают на близость руд. Так, известны растения, сигнализирующие о рудах цинка. Это так называемая *галмейная флора*. Ее наиболее распространенные представители — галмейная фиалка (*Viola lutea*, var. *calaminaria*), галмейная ярутка (*Thlaspi calaminare*). В их золе содержится 13 — 21 % оксида цинка, в 150 раз больше его среднего содержания в растительности суши. Эндемичные виды, которым необходима высокая концентрация олова, образуют *оловянную флору* (*Trietaris europaea*, *Gnaphallium snaveolens* и др.). Первое из указанных растений произрастает только на отвалах старых оловянных рудников. В Кататанге (Республика Заир) на выходах медно-кобальтовых руд были обнаружены эндемики-кобальтофилы. В принадлежащему этой группе бурачке (*Alyssum bertolini*) обнаружено 7,86 % никеля. Это в 100 раз больше среднего содержания никеля в растениях. Известны растения с очень высокой концентрацией меди. Таковы растущие на отвалах меднорудных

разработок в Африке *Cyanotis cuprtcola* и *Sopubitametallomm*, «медные мхи» *Dryoptodon atratos* и *Mieiich noferia* в Швеции, качим (*Gypsophilla patrinii*) на Рудном Алтае.

У неадаптированных растений под влиянием высоких концентраций развиваются тератологические (уродливые) и угнетенные формы. По наблюдениям Н. С. Петруниной (1974), обычно поражаются около 10 — 20 % экземпляров, но в некоторых случаях отмечалось до 50 % и более. Угнетенные и уродливые формы не дают семян или образуют невсхожие семена. Морфологические изменения обнаруживаются и у адаптированных растений. У них генеративные органы развиваются нормально и последующие поколения могут сохранять приобретенные признаки.

На рис. 2.6 и 2.7 представлены примеры изменения морфологии растений и их отдельных органов под влиянием высоких концентраций рассеянных элементов в окружающей среде.

Воздействие избыточного содержания микроэлементов сопровождается также изменениями анатомического строения растений. Чаще всего поражается проводящая система. Наиболее заметные нарушения обнаруживаются у растений, лишенных механизмов, регулирующих повышенную концентрацию элементов. Н.С.Петрунина (1974) отмечает, что избыточное содержание хрома сказывается на уменьшении размеров клеток и общем недоразвитии проводящей системы. Высокое содержание никеля в угнетенных формах грудницы татарской отражается на строении листа, в клетках которого разрушаются хлоропласты. Под влиянием высокой концентрации свинца и цинка в стеблях мака проводящие сосуды и млечники сдавлены и искривлены.

При рассмотрении геохимии земной коры отмечено, что одной из ее важных экогеохимических особенностей является неравномерность распределения концентраций химических элементов (см. разд. 1.3). Наиболее сильно эта неравномерность выражена для рассеянных элементов. Часть их, а именно элементы с переменной валентностью (главным образом тяжелые металлы), играет важную роль в организмах, входя в состав регуляторов и активизаторов весьма ответственных биологических процессов. Следовательно, развитие организмов на суше происходило в условиях неодинаковой концентрации биологически активных элементов на разных участках суши. Воздействие разных уровней концентрации тяжелых металлов и близких им поливалентных элементов в процессе освоения организмами Мировой суши несомненно стимулировало изменчивость организмов. Возможно, это явилось одним из факторов ускорения эволюции организмов на протяжении последних 0,5 млрд лет.

Можно предположить, что участки земной коры с высокой концентрацией рассеянных элементов играли определенную роль в видообразовании. В горных странах такие участки более распространены, чем на равнинах. Возможно, это в некоторой мере повлияло на усиленное видообразование в горных странах, что было установлено отечественным генетиком Н.И.Вавиловым.

Участки земной коры, различающиеся уровнями концентрации рассеянных элементов, достаточно устойчивы во времени, а находящиеся на них организмы адаптированы к данным условиям. Иная картина возникает при быстром увеличении содержания металлов в результате хозяйственной деятельности людей, к которому организмы не адаптированы. В такой ситуации при сравнительно небольших изменениях концентраций начинаются внут-рипопуляционные изменения; дальнейшее возрастание концентраций приводит к выпадению отдельных видов и уменьшению видового разнообразия. При очень высокой концентрации происходит гибель большей части организмов. С учетом сказанного изучение реакции организмов на возрастание концентрации тяжелых металлов и близких им элементов с переменной валентностью, а также тщательный контроль за состоянием видового разнообразия организмов являются важной задачей как экологов, так и биогеохимиков.

Лекция 3

Понятие о биогенных и абиотических глобальных циклах элементов

План лекции

1. ЦИКЛЫ МАССООБМЕНА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАСС ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОСФЕРЕ	38
2. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ВАЖНЕЙШИХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО КРУГОВОРОТА ВЕЩЕСТВ.	39
3. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА.....	42
5. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ АЗОТА	46
6. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ СЕРЫ	48
7. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.	51

1. Циклы массообмена и распределение масс химических элементов в биосфере

Биогенизация исходно абиогенных циклов повлекла за собой трансформацию их структуры и, как следствие — объединение трех разнофазных наружных оболочек Земли в единую систему биосферы. При этом существенно изменился состав атмосферы и гидросферы и закономерно менялся состав постепенно нараставшей земной коры континентов.

Указанные преобразования стали возможны благодаря фундаментальному свойству циклов массообмена химических элементов в биосфере — их незамкнутости, которая сложилась в результате, с одной стороны, постоянного, но не равномерного поступления масс определенных веществ из недр земли, с другой — фотохимической диссоциации молекул водяного пара в верхней атмосфере с последующей диссипацией водорода и вымыванием окисленных соединений атмосферными осадками. Следовательно, моделью биосферных циклов массообмена химических элементов должен служить не замкнутый кругооборот постоянных масс, а циклическая система миграционных потоков, в которых мигрирующие массы могут перемещаться из одного массопотока в другой, а избыточное количество тех или иных химических элементов частично выводиться из миграции в одну из фазовых оболочек.

Главным фактором направленного изменения глобальных циклов массообмена и преобразования исходной системы фазовых оболочек в современную систему биосферы было живое вещество. Встраиваясь в систему циклов и выполняя те же функции, что абиогенные химические процессы, живые организмы одновременно продуцировали продукты метаболизма и отмирания. Накопление этих продуктов на протяжении длительного времени сильно изменяло геохимические условия окружающей среды, что в свою очередь стимулировало эволюцию организмов применительно к новым условиям.

Жизнь посредством непрерывного циклического массообмена формировала среду обитания. Наиболее ярким примером служит образование педосферы, порожденной жизнедеятельностью наземной биоты и вместе с тем обеспечивающей существование и воспроизводство главной части биомассы Земли — растительности Мировой суши.

Фракционирование химических элементов в биогеохимических циклах наложило глубокий отпечаток на состав осадочной оболочки, Мирового океана, атмосферы. Посредством непрерывного циклического массообмена жизнь формировала среду обитания. Наиболее ярким примером служит образование педосферы, порожденной жизнедеятельностью наземной биоты и вместе с тем обеспечивающей существование и воспроизводство главной части биомассы Земли — растительности Мировой суши.

Расчеты распределения масс химических элементов в биосфере и масс, участвующих в процессах биогенной миграции, основываются на двух группах данных. Во-первых, необходимы сведения о средних значениях концентраций элементов в компонентах биосферы: биомассе растительности Мировой суши, воде рек, педосфере и др. Во-вторых, должны быть сведения о массе каждого из компонентов биосферы.

В настоящее время известны лишь ориентировочные данные о массах компонентов биосферы. Еще более ориентировочны значения средних концентраций химических элементов, определение которых затруднено многими факторами, где главный — сильная вариация концентраций элементов в конкретных объектах исследования: образцах растений, воды, почв. В предыдущих главах показано, что сильная вариация содержания элементов во всех природных объектах является характерной чертой геохимии биосферы и обусловлена биогеохимическими процессами, способствующими не только аккумуляции, но в еще большей мере — рассеянию химических элементов. По указанным причинам результаты расчетов глобальных циклов массообмена химических элементов условны, и данные разных авторов могут не совпадать. По мере поступления новой научной информации выводы о массах элементов в разных природных объектах будут уточняться, а наши представления о структуре глобальных циклов массообмена соответственно изменяться.

Массы химических элементов поступали в глобальные циклы из двух источников. Это можно обнаружить, рассматривая динамику существующих циклов массообмена в биосфере ретроспективно, учитывая особенности распределения масс элементов в наружных оболочках Земли. С этой целью рассмотрим глобальные циклы натрия и хлора, геохимия которых в биосфере весьма тесно связана.

2. Биогеохимические циклы важнейших химических элементов. Общие закономерности биогеохимического круговорота веществ.

В отличие от энергии, которая однажды использованная организмом, превращается в тепло и теряется для экосистемы, вещества циркулируют в биосфере, что и называется биогеохимическими круговоротами. Из 90 лишним элементов, встречающихся в природе, около 40 нужны живым организмам. Наиболее важные для них и требующиеся в больших количествах: углерод, водород, кислород, азот. Кислород поступает в атмосферу в результате фотосинтеза и расходуется организмами при дыхании. Азот извлекается из атмосферы благодаря деятельности азотфиксирующих бактерий и возвращается в неё другими бактериями.

Круговороты элементов и веществ осуществляются за счёт саморегулирующих процессов, в которых участвуют все составные части экосистем. Эти процессы являются безотходными. В природе нет ничего бесполезного или вредного, даже от вулканических извержений есть польза, так как с вулканическими газами в воздух поступают нужные элементы, например, азот.

Существует закон глобального замыкания биогеохимического круговорота в биосфере, действующий на всех этапах её развития, как и правило увеличения замкнутости биогеохимического круговорота в ходе сукцессии. В процессе эволюции биосферы увеличивается роль биологического компонента в замыкании биогеохимического круговорота. Ещё большую роль на биогеохимический круговорот оказывает человек. Но его роль осуществляется в противоположном направлении. Человек нарушает сложившиеся круговороты веществ, и в этом проявляется его геологическая сила, разрушительная по отношению к биосфере на сегодняшний день.

Когда 2 млрд. лет тому назад на Земле появилась жизнь, атмосфера состояла из вулканических газов. В ней было много углекислого газа и мало кислорода (если вообще был), и первые организмы были анаэробными. Так как продукция в среднем превосходила дыхание, за геологическое время в атмосфере накапливался кислород и уменьшалось содержание углекислого газа. Сейчас содержание углекислого газа в атмосфере увеличивается в результате сжигания больших количеств горючих ископаемых и уменьшения поглотительной способности «зелёного пояса». Последнее является результатом уменьшения количества самих зелёных растений, а также связано с тем, что пыль и загрязняющие частицы в атмосфере отражают поступающие в атмосферу лучи.

В результате антропогенной деятельности степень замкнутости биогеохимических круговоротов уменьшается. Хотя она довольно высока (для различных элементов и веществ она не одинакова), но тем не менее не абсолютна, что и показывает пример возникновения кислородной атмосферы. Иначе невозможна была бы эволюция (наивысшая степень замкнутости биогеохимических круговоротов наблюдается в тропических экосистемах – наиболее древних и консервативных).

Таким образом, следует говорить не об изменении человеком того, что не должно меняться, а скорее о влиянии человека на скорость и направление изменений и на расширение их границ, нарушающее правило меры преобразования природы. Последнее формулируется следующим образом: в ходе эксплуатации природных систем нельзя превышать некоторые пределы, позволяющие этим системам сохранять свойства самоподдержания. Нарушение меры как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения приводит к отрицательным результатам. Например, избыток вносимых удобрений столь же вреден, сколь и недостаток. Это чувство меры утеряно

современным человеком, считающим, что в биосфере ему всё позволено.

Надежды на преодоление экологических трудностей связывают, в частности, с разработкой и введением в эксплуатацию замкнутых технологических циклов. Создаваемые человеком циклы превращения материалов считается желательным устраивать так, чтобы они были подобны естественным циклам круговорота веществ. Тогда одновременно решались бы проблемы обеспечения человечества невозполнимыми ресурсами и проблема охраны природной среды от загрязнения, поскольку ныне только 1 – 2% веса природных ресурсов утилизируется в конечном продукте.

Теоретически замкнутые циклы превращения вещества возможны. Однако полная и окончательная перестройка индустрии по принципу круговорота вещества в природе не реальна. Хотя бы временное нарушение замкнутости технологического цикла практически неизбежно, например, при создании синтетического материала с новыми, неизвестными природе свойствами. Такое вещество вначале всесторонне апробируется на практике, и только потом могут быть разработаны способы его разложения с целью внедрения составных частей в природные круговороты.

Процессы фотосинтеза органического вещества из неорганических компонентов продолжается миллионы лет, и за такое время химические элементы должны были перейти из одной формы в другую. Однако этого не происходит благодаря их круговороту в биосфере. Ежегодно фотосинтезирующие организмы усваивают около 350 млрд т углекислого газа, выделяют в атмосферу около 250 млрд т кислорода и расщепляют 140 млрд т воды, образуя более 230 млрд т органического вещества (в пересчёте на сухой вес).

Громадные количества воды проходят через растения и водоросли в процессе обеспечения транспортной функции и испарения. Это приводит к тому, что вода поверхностного слоя океана фильтруется планктоном за 40 дней, а вся остальная вода океана – приблизительно за год. Весь углекислый газ атмосферы обновляется за несколько сотен лет, а кислород за несколько тысяч лет. Ежегодно фотосинтезом в круговорот включается 6 млрд т азота, 210 млрд т фосфора и большое количество других элементов (калий, натрий, кальций, магний, сера, железо и др.). существование этих круговоротов придаёт экосистеме определённую устойчивость.

Различают два основных круговорота: большой (геологический) и малый (биотический).

Большой круговорот, продолжающийся миллионы лет, заключается в том, что горные породы подвергаются разрушению, а продукты выветривания (в том числе растворимые в воде питательные вещества) сносятся потоками воды в Мировой океан, где они образуют морские напластования и лишь частично возвращаются на сушу с осадками.

Геотектонические изменения, процессы опускания материков и поднятия морского дна, перемещения морей и океанов в течение длительного времени приводят к тому, что эти напластования возвращаются на сушу и процесс начинается вновь.

Малый круговорот (часть большого) происходит на уровне экосистемы и состоит в том, что питательные вещества, вода и углерод аккумулируются в веществе растений, расходуются на построение тела и на жизненные процессы как самих этих растений, так и других организмов (как правило животных), которые поедают эти растения (консументы). Продукты распада органического вещества под действием деструкторов и микроорганизмов (бактерии, грибы, черви) вновь разлагаются до минеральных компонентов, доступных растениям и вовлекаемых ими в потоки вещества.

Круговорот химических веществ из неорганической среды через растительные и животные организмы обратно в неорганическую среду с использованием солнечной энергии и энергии химических реакций называется биогеохимическим циклом. В такие циклы вовлечены практически все химические элементы и прежде всего те, которые участвуют в построении живой клетки. Так, тело человека состоит из кислорода (62,8%), углерода (19,37%), водорода (9,31%), азота (5,14%), кальция (1,38%), фосфора (0,64%) и ещё примерно из 30 элементов.

3. Биогеохимический цикл углерода

Циклические процессы массообмена углерода имеют особо важное значение для биосферы. Распределение масс этого элемента следующее. В атмосфере, по данным Г. В. Войткевича (1986), находится $2450 \cdot 10^9$ т углекислого газа, что соответствует $668 \cdot 10^9$ т углерода; по данным К. И. Кобак (1988), масса углерода в атмосфере по состоянию на 1983 г. составляла $728 \cdot 10^9$ т. В океане углерод (помимо его содержания в живых организмах) присутствует в двух главных формах: в составе органического вещества (растворенного в воде и отчасти находящегося в виде взвешенных дисперсных частиц) и в составе взаимосвязанных ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и CO_2 .

Самый интенсивный биогеохимический цикл – круговорот углерода. В природе углерод существует в двух основных формах – в карбонатах (известняках) и углекислом газе. Содержание последнего в 50 раз больше, чем в атмосфере. Углерод участвует в образовании углеводов, жиров, белков и нуклеиновых кислот.

Основная масса аккумулирована в карбонатах на дне океана (10^{16} т), в кристаллических породах (10^{16} т), каменном угле и нефти (10^{16} т) и участвует в большом цикле круговорота.

Основное звено большого круговорота углерода – взаимосвязь

процессов фотосинтеза и аэробного дыхания (рис. 1).

Другое звено большого цикла круговорота углерода представляет собой анаэробное дыхание (без доступа кислорода); различные виды анаэробных бактерий преобразуют органические соединения в метан и другие вещества (например, в болотных экосистемах, на свалках отходов).

В малом цикле круговорота участвует углерод, содержащийся в растительных тканях (около 10^{11} т) и тканях животных (около 10^9 т).

Закономерности распределения углерода в земной коре показывают, что существуют две главные группы форм нахождения углерода: карбонатные и органические соединения. Следует подчеркнуть, что и те и другие биогенны. Карбонаты небиогенного происхождения — довольно редкое исключение из общего правила (например, вулканические карбонатиты). Связующим звеном между карбонатами и органическими соединениями служит CO_2 , который является необходимым исходным материалом как для фотосинтеза органического вещества, так и для образования карбонатов организмами.

Более подробная схема круговорота представлена на рис. 2.

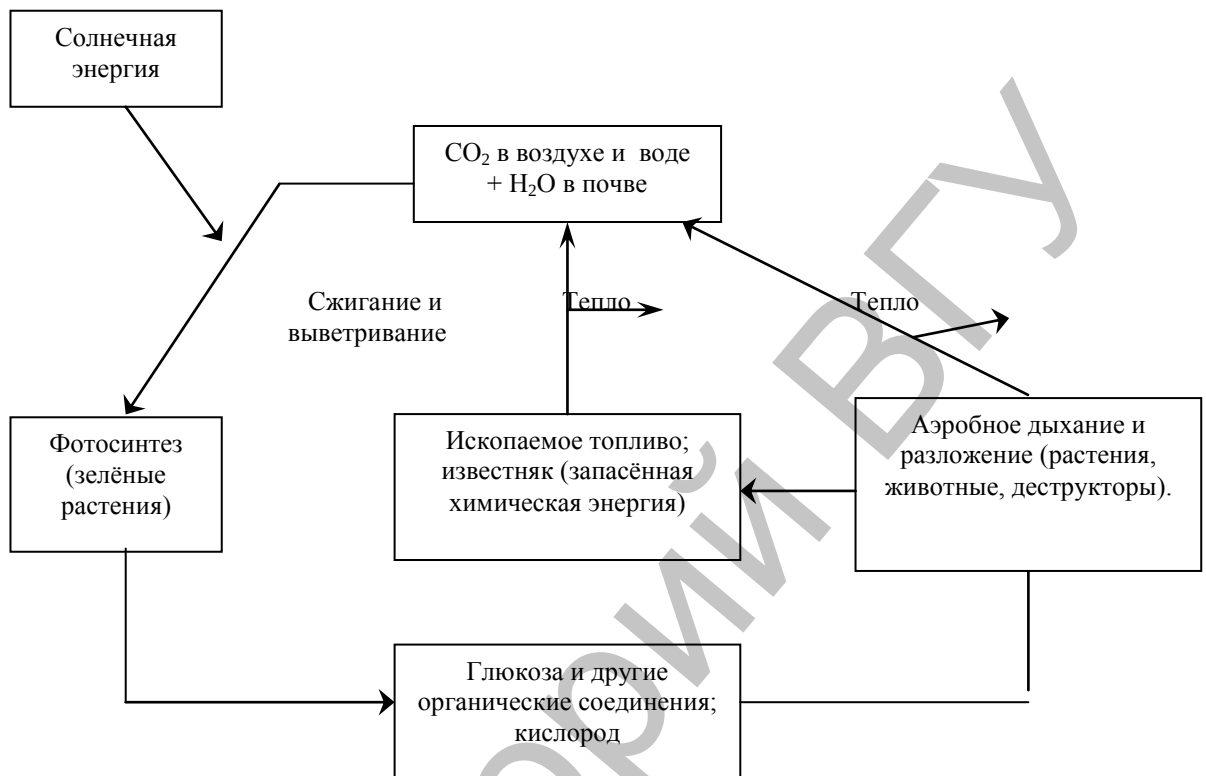


Рис. 1. Круговорот углерода в процессах фотосинтеза и аэробного дыхания.

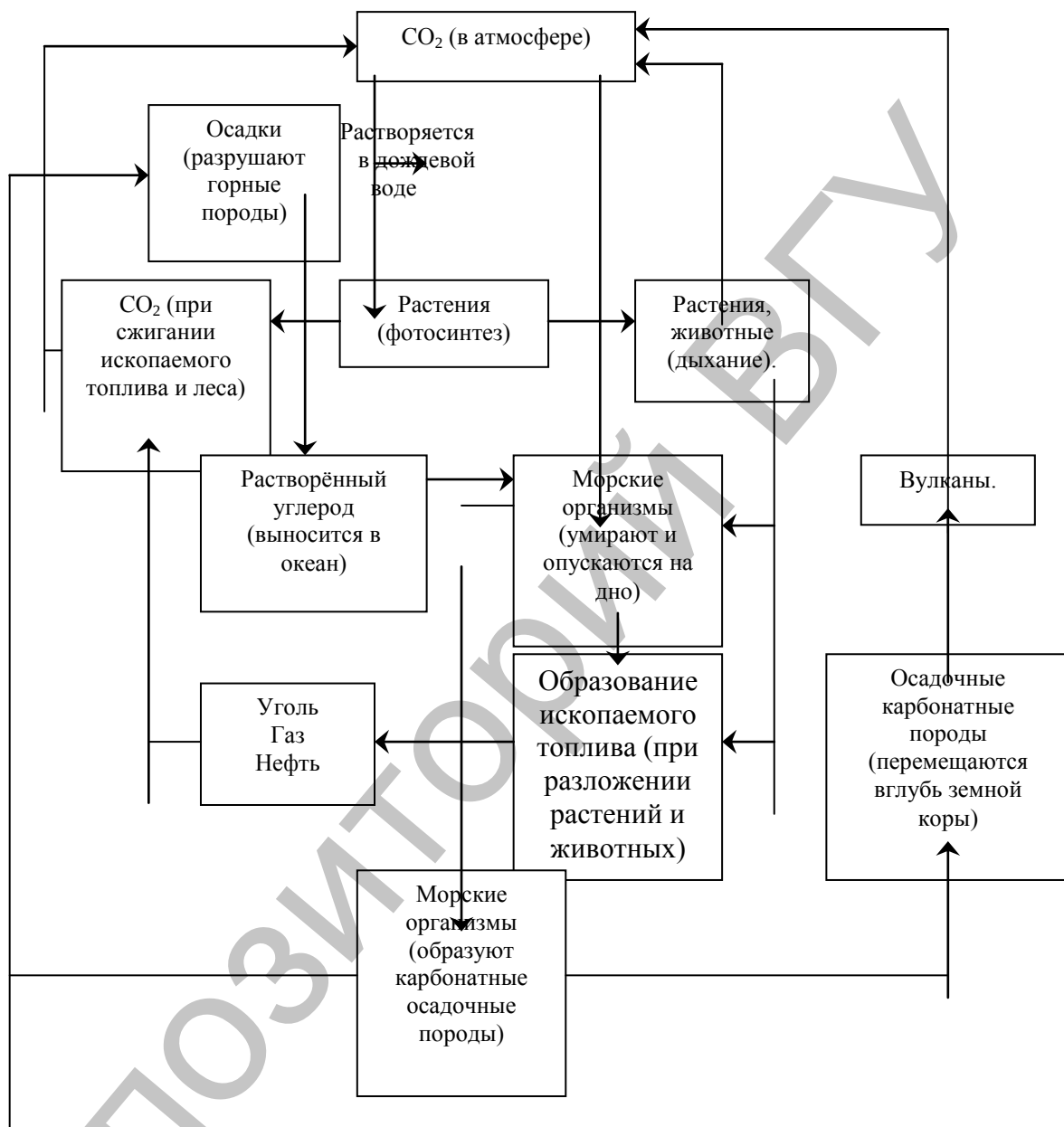


Рис. 2. Круговорот углерода.

4. Биогеохимические циклы кислорода

В количественном отношении главной составляющей живой материи является кислород, круговорот которого осложнён его способностью вступать в различные химические реакции, главным образом реакции

окисления. В результате возникает множество локальных циклов, происходящих между атмосферой, гидросферой и литосферой.

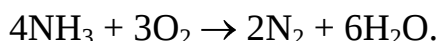
Кислород, содержащийся в атмосфере и в поверхностных минералах (осадочные кальциты, железные руды), имеет биогенное происхождение и должно рассматриваться как продукт фотосинтеза. Этот процесс противоположен процессу потребления кислорода при дыхании, который сопровождается разрушением органических молекул, взаимодействием кислорода с водородом (отщеплённым от субстрата) и образованием воды. В некотором отношении круговорот кислорода напоминает обратный круговорот углекислого газа. В основном он происходит между атмосферой и живыми организмами.

Потребление атмосферного кислорода и его возмещение растениями в процессе фотосинтеза осуществляется довольно быстро. Расчёты показывают, что для полного обновления всего атмосферного кислорода требуется около двух тысяч лет. С другой стороны, для того, чтобы все молекулы воды гидросферы были подвергнуты фотолизу и вновь синтезированы живыми организмами, необходимо два миллиона лет. Большая часть кислорода, вырабатываемого в течение геологических эпох, не оставалась в атмосфере, а фиксировалась литосферой в виде карбонатов, сульфатов, оксидов железа, и её масса составляет $5,9 \cdot 10^{16}$ т. Масса кислорода, циркулирующего в биосфере в виде газа или сульфатов, растворённых в океанических и континентальных водах, в несколько раз меньше ($0,4 \cdot 10^{16}$ т).

Отметим, что, начиная с определённой концентрации, кислород очень токсичен для клеток и тканей (даже у аэробных организмов). А живой анаэробный организм не может выдержать (это было доказано ещё в прошлом веке Л. Пастером) концентрацию кислорода, превышающую атмосферную на 1%.

5. Биогеохимические циклы азота

Газообразный азот возникает в результате реакции окисления аммиака, образующегося при извержении вулканов и разложении биологических отходов:



Круговорот азота – один из самых сложных, но одновременно самых идеальных круговоротов. Несмотря на то что азот составляет около 80% атмосферного воздуха, в большинстве случаев он не может быть непосредственно использован растениями, т.к. они не усваивают газообразный азот. Вмешательство живых существ в круговорот азота подчинено строгой иерархии: только определённые категории организмов могут оказывать влияние на отдельные фазы этого цикла. Газообразный азот непрерывно поступает в атмосферу в результате работы некоторых бактерий, тогда как другие бактерии – фиксаторы (вместе с сине-зелёными водорослями) постоянно поглощают его, преобразуя в нитраты. Неорганическим путём нитраты образуются и в атмосфере в результате электрических разрядов во время гроз.

Самые активные потребители азота – бактерии на корневой системе растений семейства бобовых. Каждому виду этих растений присущи свои особые бактерии, которые превращают азот в нитраты. В процессе биологического цикла нитрат-ионы (NO_3^-) и ионы аммония (NH_4^+), поглощаемы растениями из почвенной влаги, преобразуются в белки, нуклеиновые кислоты и т.д. Далее образуются отходы в виде погибших организмов, являющихся объектами жизнедеятельности других бактерий и грибов, преобразующих их в аммиак. Так возникает новый цикл круговорота. Существуют организмы, способные превращать аммиак в нитриты, нитраты и в газообразный азот. Основные звенья круговорота азота в биосфере представлены схемой на рис. 3.

Биологическая активность организмов дополняется промышленными способами получения азотосодержащих органических и неорганических веществ, многие из которых применяются в качестве удобрений для повышения продуктивности и роста растений.

Антропогенное влияние на круговорот азота определяется следующими процессами:

1. сжигание топлива приводит к образованию оксида азота, а затем реакциям:
2. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$,
3. $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{HNO}_3$,
4. способствуя выпадению кислотных дождей;
5. в результате воздействия некоторых бактерий на удобрения и отходы животноводства образуется закись азота – один из компонентов, создающих парниковый эффект;

6. добыча полезных ископаемых, содержащих нитрат-ионы и ионы аммония, для производства минеральных удобрений;
7. при сборе урожая из почвы выносятся нитрат-ионы и ионы аммония;
8. стоки с полей, ферм и из канализаций увеличивают количество нитрат-ионов и ионов аммония в водных экосистемах, что ускоряет рост водорослей и других растений; при разложении последних расходуется кислород, что в конечном счёте приводит к гибели рыб.

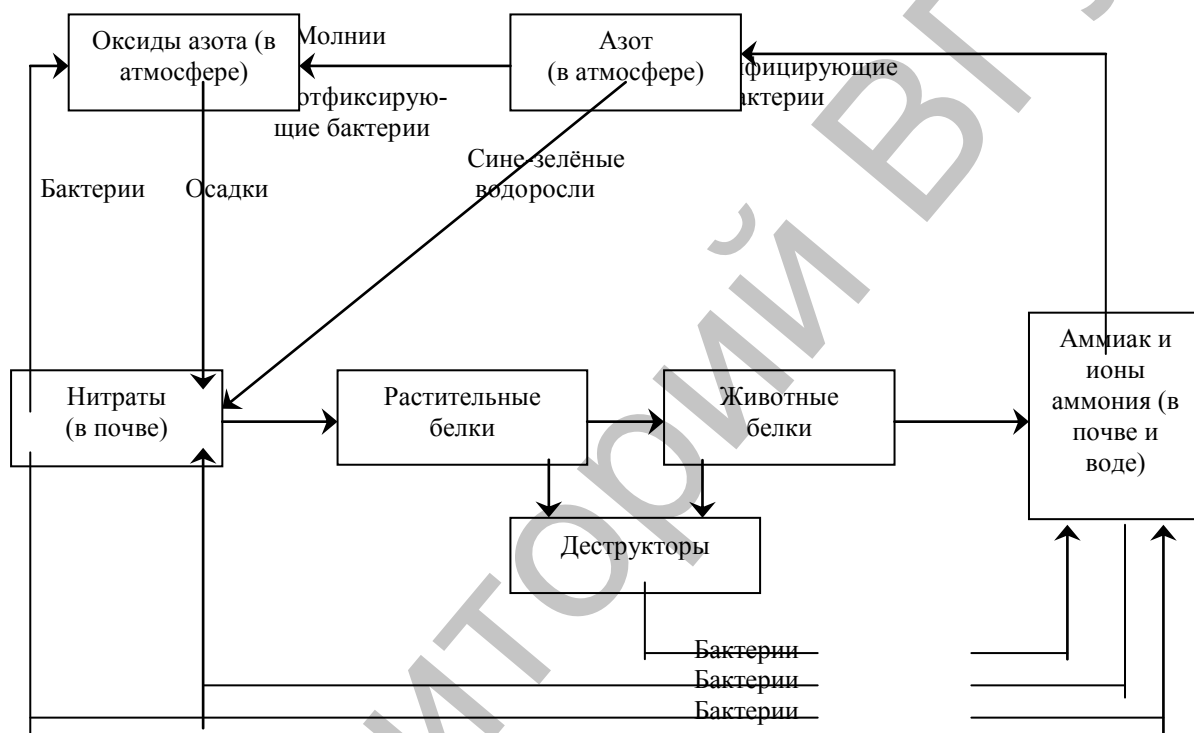


Рис. 3. Круговорот азота.

6. Биогеохимический круговорот серы

Сера — характерный представитель группы активно дегазируемых элементов. В то же время поступление серы в атмосферу по сравнению с инертными газами или CO_2 сильно затруднено. Это связано со следующими обстоятельствами. Среди газообразных соединений серы, выделяющихся с вулканическими газами, наиболее обычными являются диоксид серы (IV) и сероводород. В процессе активного дегазирования мантии и прохождения через толщи горных пород газы растворяются в подземных водах. При этом H_2S активно восстанавливает тяжелые металлы, образуя труднорастворимые сульфиды, главным образом дисульфид железа (пирит), а SO_2 частично связывается в составе также плохо растворимых сульфатов кальция, бария, стронция. В результате указанных реакций значительная часть дегазируемых соединений серы трансформируется в твердые минералы, среди которых наиболее распространен пирит FeS_2 . Средняя концентрация сульфидной (в

основном пиритной) серы в гранитном слое континентального блока земной коры 0,064%, сульфатной — 0,04%. Исходя из данных А.Б.Ронова и А. А.Ярошевского (1976), можно считать, что в гранитном слое масса сульфидной серы равна $5,3 \cdot 10^{15}$ т, сульфатной серы — $3,3 \cdot 10^{15}$ т.

В процессе фракционирования элементов при магматическом процессе сера вместе с металлами отщепляется от силикатного расплава и уходит в пневматолитово-гидротермальные флюиды, из которых затем выпадает в виде скоплений сульфидов железа, меди, цинка, свинца и некоторых других металлов. Заметим, что месторождения сульфидных руд составляют всего лишь тысячные доли процента от массы сульфидов металлов, рассеянных в верхней части гранитного слоя земной коры континентов мощностью 1 км.

Часть диффундирующих через земную кору газообразных соединений серы, а также сернистые газы вулканических выбросов и газовой-жидких выделений наземных и подводных гидротерм поступает в систему Мирового океана и педосферу. При этом значительная часть газов захватывается бактериями в своеобразный микробиологический круговорот. Таким образом, дегазируемые соединения серы по пути в атмосферу должны преодолеть двойной фильтр: физико-химический в земной коре и биогеохимический на поверхности суши и на дне океана.

Глобальный массоперенос серы в биосфере не ограничен миграцией газообразных соединений и включает также миграцию водорастворимых соединений этого элемента в поверхностных и грунтовых водах. Образование водорастворимых форм серы связано с гипергенной трансформацией нерастворимых сульфидов, содержащихся в горных породах, в хорошо растворимые сульфаты. Сульфиды металлов в зоне гипергенеза подвергаются гидролизу и окислению, в результате чего образуется серная кислота, нерастворимые гидроксиды железа(III), марганца(IV) и легко растворимые сульфаты. Образование сульфатов также происходит в почвах в результате микробиологических процессов. Водорастворимые сульфаты выщелачиваются из выветривающихся горных пород и выносятся с поверхности суши с речным стоком. Концентрация ионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ в морской воде 2,7 г/л. В системе Мирового океана аккумуляровано $3,7 \cdot 10^{15}$ $[\text{SO}_4]^{2-}$, в том числе $1,2 \cdot 10^{15}$ т S.

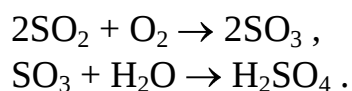
Сера — обязательный компонент живого вещества: она входит в состав белков, в молекулярной структуре которых играет важную роль. В составе живого вещества Мировой суши, образованного в основном высшими растениями, концентрация серы невелика — по данным Х. Боуэна, 0,34 % сухой биомассы. В животных и бактериях из-за большого содержания в биомассе белков концентрация серы значительно выше. Отношение C : S в белках около 16, в углеводах — 80, в наземных растениях — более 200, в животных — около 70. В живом веществе океана среднее содержание серы составляет 1,20 % сухого вещества. Отношение C : S в морских растениях около 50, почти такое же, как у наземных животных.

Количество серы, находящейся в биомассе суши, равно $8,5 \cdot 10^9$ т, в

фотосинтетиках океана — $0,07 \cdot 10^9$ т, в консументах океана — $0,09 \cdot 10^9$ т. Концентрация серы в неживом органическом веществе суши (лесных подстилках, торфе, гумусе почв), очевидно, близка к 0,5 % сухого вещества. Если эта цифра верна, то масса серы, находящаяся в органическом веществе педосферы, близка к $25 \cdot 10^9$ т.

Из природных источников сера попадает в атмосферу в виде сероводорода, диоксида серы и частиц сульфатных солей (рис. 5).

Около одной трети соединений серы и 99% диоксида серы – антропогенного происхождения. В атмосфере протекают реакции, приводящие к кислотным осадкам:



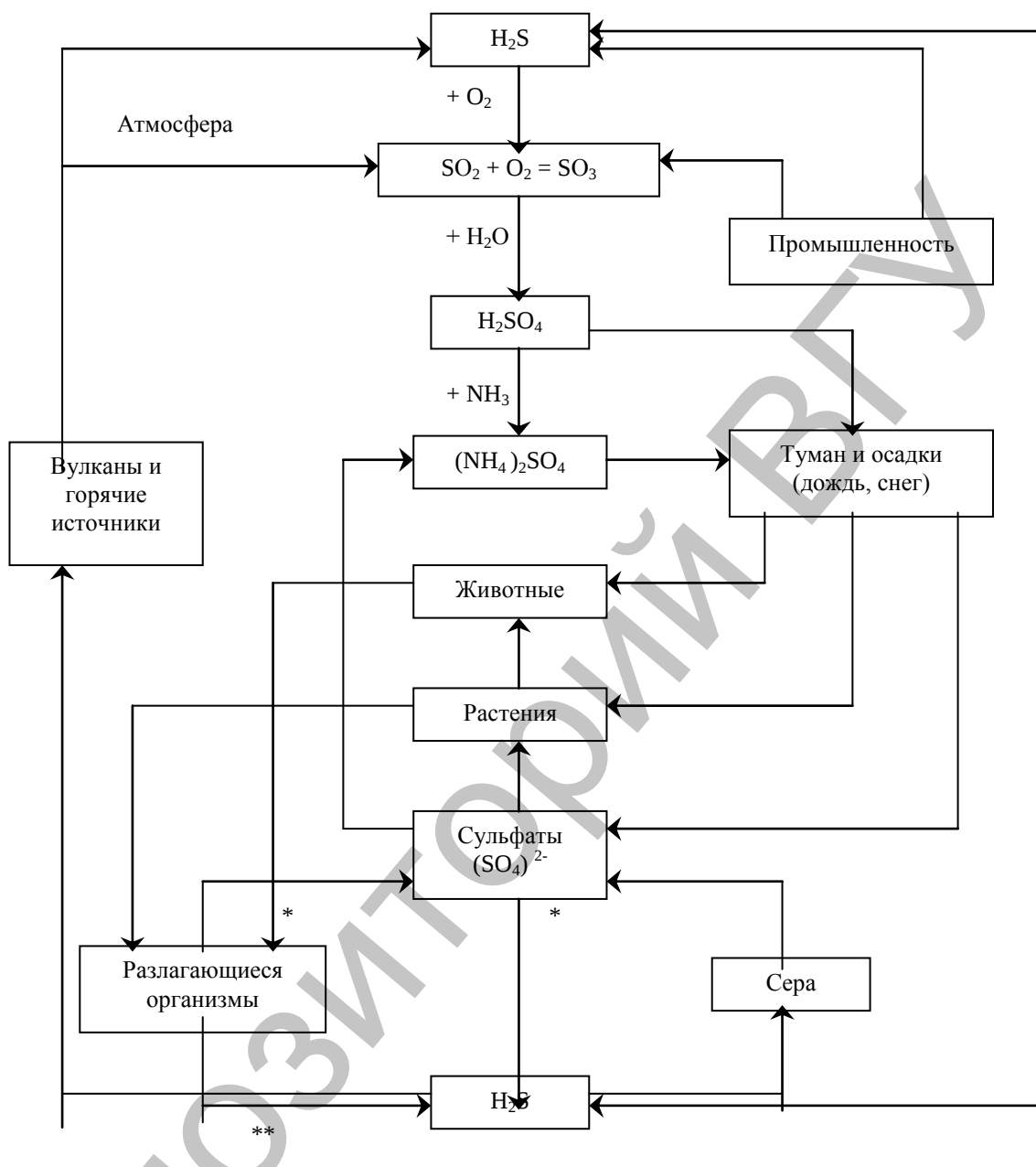


Рис. 5. Круговорот серы.

7. Антропогенные воздействия на окружающую среду.

Проблемы народонаселения и ресурсов биосферы тесно связаны с реакциями окружающей природной среды на антропогенные воздействия. Естественное экологически сбалансированное состояние окружающей среды обычно называют нормальным. Это состояние, при котором отдельные группы организмов биосферы взаимодействуют друг с другом и с абиотической средой без нарушения равновесия круговоротов веществ и потоков энергии в пределах определённого геологического периода, обусловлено нормальным протеканием природных процессов во всех геосферах.

Природные процессы могут иметь катастрофический характер, например извержения вулканов, землетрясения, наводнения, что, однако, также составляет «норму» природы. Эти и другие природные процессы постепенно, с геологической скоростью, эволюционируют и в то же время в течение тысячелетий (на протяжении одного геологического периода) остаются в квазистатическом сбалансированном состоянии. При этом квазистатически протекают малый (биологический) и большой (геологический) круговороты веществ и устанавливаются квазистатические энергетические балансы между различными геосферами и космосом, что объединяет природу в единое целое. Круговороты веществ и энергии в биосфере характеризуются определёнными количественными параметрами, которые квазистатичны и специфичны для данного геологического периода и для

Эти параметры состояния окружающей среды могут быть количественно определены экспериментальным путём для каждой точки, района, крупного региона, природной зоны или ландшафтно-географического пояса, наконец, для земного шара в целом; они количественно характеризуют состояние и пространственную неоднородность среды.

Геохимический параметр состояния окружающей среды также существенно изменился, особенно в отношении биологического и геологического круговоротов. Под влиянием человеческой деятельности происходят большие изменения в распределении химических элементов в биосфере, природная и антропогенная трансформация веществ, а также переход химических элементов из одних соединений в другие. Природный биологический круговорот веществ нарушен человеком на площади, достигающей почти половины всей поверхности суши: антропогенные пустыни, индустриальные и городские земли, пашни, сады, вторичные низкопродуктивные леса, истощённые пастбища и т.д.

Нарушению геологического круговорота веществ способствовали такие факторы:

1. Эрозия почвенного покрова и возрастания твёрдого стока в океан;
2. Перемещение огромных масс земной коры;
3. Извлечение из недр значительных количеств руд, горючих и других ископаемых;
4. Перераспределение солей в почвах, грунтовых и речных водах под влиянием орошаемого земледелия;
5. Применение минеральных удобрений и ядохимикатов;
6. Загрязнение среды сельскохозяйственными, промышленными и коммунальными отходами;
7. Поступление в природную среду энергетических загрязнений.

Лекция 4
Биогеохимические циклы важнейших химических элементов
поступившие в биосферу из земной коры

Оглавление

1. ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ КАЛЬЦИЯ	54
2. ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ КАЛИЯ	56
3. ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ КРЕМНИЯ	58
4. ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ ФОСФОРА	59
5. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ЦИКЛОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАСС ВЫЩЕЛОЧЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	62

Большая часть химических элементов была вовлечена в миграцию в результате гипергенной трансформации алюмосиликатного вещества земной коры.

Согласно наиболее точным определениям (Ронов А. Б. и Яро-шевский А. А., 1976), верхний, гранитный слой континентального блока земной коры имеет массу $8,24 \cdot 10^{18}$ т, осадочная оболочка (за исключением эффузивов) — $2,4 \cdot 10^{18}$ т. Масса солей, растворенных в Мировом океане, исходя из средней солености морской воды 35 ‰, составляет около $50 \cdot 10^{15}$ т. Если сумму масс гранитного слоя и осадочной оболочки принять за 100 %, то масса осадочных пород в процентном выражении может дать представление об интенсивности гипергенного преобразования верхней части континентального блока земной коры на протяжении фанерозойского этапа развития биосферы. Напомним, что к началу этого этапа живые организмы имели различную геохимическую специализацию, а состав океана и атмосферы соответствовал их современному составу. За отрезок времени в 0,5 млрд лет было мобилизовано и трансформировано более $\frac{1}{5}$ всей массы верхнего слоя земной коры континентального типа. Большая часть этого вещества вошла в состав осадочных пород, около 0,5 % составляют растворимые неорганические соединения, находящиеся в воде морей и океанов. Некоторое количество вещества горных пород, трансформированных процессами выветривания и древнего почвообразования (элювиальные коры выветривания и переотложенные продукты выветривания), находятся на суше. Оценка их масс пока отсутствует.

1. Глобальный цикл кальция

Кальций относится к главным элементам земной коры, его кларк 3,6 %. Содержание этого элемента уменьшается от глубин к гранитному слою литосферы. В базальтовом слое средняя концентрация 5,8 %, в гранитном — 2,7%. Кальций выпадает в осадок на ранних стадиях кристаллизации магмы, но содержится и в остаточных после кристаллизации растворах. Высокое содержание кальция в земной коре обуславливает многочисленные минералы (385 видов), около половины которых относится к гипогенным силикатам. В то же время из-за своих размеров катион Ca^{2+} не может войти в структуру гипергенных силикатов. Поэтому при выветривании и трансформации гипогенных силикатов в глинистые минералы освобождается большое количество этого элемента. Его водорастворимые соединения, главным образом бикарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ поступают в природные воды и мигрируют с ними в океан. Этот процесс развивается на протяжении более 3 млрд лет, но концентрация элемента в океанической воде всего лишь в 30 раз больше по сравнению с водами рек. Это обусловлено ограниченной растворимостью карбоната кальция, а главное — активным поглощением элемента планктонными организмами-фильтратами и выведением в виде пеллетов в

осадок. Указанные процессы способствуют обильному накоплению кальция в составе мощных толщ известняков, доломитов, мергелей, известковых глин и др. Средняя концентрация СаО в осадочной толще, по А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому (1976), равна 15,91%, в гранитном слое земной коры — 3,79 %. Масса кальция в осадочном слое континентальной коры равна $272,8 \cdot 10^{15}$ т, в гранитном слое — $222,8 \cdot 10^{15}$ т. Из приведенных данных следует, что количество кальция в осадочной оболочке превышает его концентрацию в гранитном слое земной коры. Выяснение причины несбалансированности масс кальция в биосфере представляет одну из нерешенных проблем в геохимии.

Кальций играет ответственную роль в физиологии организмов. В растениях он участвует в углеводном и азотном обмене, для животных элемент необходим при построении наружного или внутреннего скелета. Он принимает участие во многих других физиологических процессах, в частности, в свертывании крови. Средняя концентрация кальция в наземной растительности по данным разных авторов составляет от 0,9% (Базилевич Н.И., 1974) до 1,80 % (Боуэн Х., 1966). Масса кальция, содержащаяся в живом веществе суши, равна $(22,5 — 45) \cdot 10^9$ т. Это количество на три порядка больше количества кальция, находящегося в биомассе фотосинтетиков океана ($34 \cdot 10^6$ т). Приняв среднюю концентрацию элемента в мертвом органическом веществе около 0,5%, можно подсчитать, что масса кальция, содержащаяся в растительных остатках, торфе и гумусе педосферы, близка к $25 \cdot 10^9$ т, т. е. имеет тот же порядок, что и масса элемента во всем живом веществе Мировой суши. Очень ориентировочно можно принять среднюю концентрацию кальция в растворимом органическом веществе океана равной 0,5 % сухого вещества, а общую массу — $20 \cdot 10^9$ т.

Благодаря динамическому равновесию между углекислым газом атмосферы и анионами $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ океанической воды в океане содержится огромная масса растворенных катионов кальция. Средняя концентрация кальция в океане 408 мг/л, общая, масса $559 \cdot 10^{12}$ т. Эта масса на четыре математических порядка превышает количество элемента, связанного в живом и мертвом органическом веществе планеты.

Для процесса глобального массообмена кальция главное значение имеют биологический круговорот и водная миграция ионов в системе суша—океан. В биологический круговорот на суше вовлекается $(1,5 — 3,1) \cdot 10^9$ т/год кальция, в среднем $2,3 \cdot 10^9$ т/год; в первичной биологической продукции океана в 2 раза меньше — $1,1 \cdot 10^9$ т/год. Таким образом, кальций — характерный элемент живого вещества суши. Масса вовлеченного в годовой биологический круговорот кальция составляет $3,4 \cdot 10^9$ т/год. С континентальным стоком выносится в форме катионов Ca^{2+} несколько более $0,5 \cdot 10^9$ т/год. Меньшее количество удаляется с твердым стоком — $0,471 \cdot 10^9$ т/год. Кроме того, с поверхности суши в океан с ветровой пылью выносится $0,048 \cdot 10^9$ т/год кальция.

Средняя концентрация кальция в океанических атмосферных осадках,

согласно В. С. Савенко (1976), равна 0,36 мг/л. В осадках, образующихся в течение года над Мировым океаном, содержится $164 \cdot 10^6$ т. С учетом 20 % сухих осаджений ($32,8 \cdot 10^6$ т) общая масса кальция, поступающая на протяжении года из океана в атмосферу, составляет около $197 \cdot 10^6$ т. Примерно $22 \cdot 10^6$ т переносится с океаническими воздушными массами на сушу, а остальные вновь возвращаются в океан. Средняя концентрация кальция в атмосферных осадках над сушей 3 мг/л. Следовательно, в осадках, выпадающих на протяжении года на поверхность Мировой суши, содержится $339 \cdot 10^6$ т. С учетом 20 % на сухое осаджение ($68 \cdot 10^6$ т) общая масса кальция, участвующая в годовом обмене суша—атмосфера, составляет $407 \cdot 10^6$ т.

2. Глобальный цикл калия

Калий вместе с другими щелочными и щелочно-земельными химическими элементами аккумуляровался в земной коре в процессе ее выплавки. Основная масса элемента включается в кристаллическое вещество на последних стадиях магматической кристаллизации. Калий входит в состав наиболее распространенных силикатов: полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, слюд. В гранитном слое континентального блока земной коры средняя концентрация K_2O равна 2,89 %, масса — $198 \cdot 10^{15}$ т, в осадочном слое средняя концентрация K_2O равна 2,00 %, масса — $38,5 \cdot 10^{15}$ т.

При гипергенной перестройке кристаллохимических структур силикатов значительная часть калия остается в составе «переходных» новообразованных глинистых минералов, обладающих мутабельным составом, и освобождается постепенно, на протяжении длительного времени по мере образования конечных продуктов выветривания силикатов. Свободные ионы вовлекаются в водную миграцию, а также активно адсорбируются дисперсным минеральным веществом и поглощаются высшими растениями.

По этим причинам калий более прочно удерживается в пределах Мировой суши, чем кальций и натрий.

Калий играет важную роль в жизни растений и животных. Он принимает участие в фотосинтезе, влияет на обмен углеводов, азота, фосфора. В растениях он концентрируется в плодах, семенах и интенсивно растущих органах. При недостатке калия в почве урожай сельскохозяйственных культур резко снижается. В силу изложенного калий активно поглощается растениями и включается в биологический круговорот. Его кларк в живом веществе такой же высокий, как у азота, 0,3 %. Средняя концентрация калия в сухом веществе фитомассы суши оценивается от 0,7 % (Базилевич Н.И., 1974) до 1,4% (Боуэн Х., 1966). В сухом веществе морских водорослей содержится 5,2 % калия (Боуэн Х., 1966). Можно предполагать, что в растительности Мировой суши до активного воздействия на нее человека содержалось около $25 \cdot 10^9$ т калия, в сухой биомассе

фотосинтетиков океана — $0,176 \cdot 10^9$ т. В мертвом органическом веществе педосферы средняя концентрация калия близка к 0,1—0,2%. Следовательно, содержащаяся в органическом веществе масса калия в несколько раз меньше, чем в живом веществе, и ориентировочно составляет около $(5-10) \cdot 10^9$ т.

Часть освобождающегося при выветривании калия захватывается растительностью суши и частично сохраняется в мертвом органическом веществе. Некоторое количество солей калия и весьма крупные его массы, связанные в глинистых минералах, образуют главный запас этого элемента в педосфере.

К сожалению, обоснованная оценка масс калия в настоящее время затруднительна. Несмотря на то что живое вещество суши и высокодисперсные продукты выветривания прочно удерживают значительную часть освобождающегося калия на суше, некоторая его часть вовлекается в водную миграцию и поступает в океан, где содержится $0,53 \cdot 10^5$ т элемента в форме растворенных ионов. В осадочной оболочке находится $38,2 \cdot 10^{15}$ калия.

Если суммировать все количество калия, содержащееся в гранитном слое, осадочной толще, океане и других резервуарах, то оно составит $236,7 \cdot 10^{15}$ т. Это значение должно характеризовать исходную массу калия в гранитном слое литосферы. Нетрудно подсчитать, что на протяжении фанерозоя в процессе развития биосферы из гранитного слоя было извлечено примерно 16 % калия. Вынос этого элемента осуществлялся с большим трудом, чем натрия, которого за тот же период времени было извлечено большее количество.

В биологический круговорот на суше на протяжении года вовлекается около $1,8 \cdot 10^9$ т калия. В океане через многократно возобновляемую массу фотосинтетиков проходит около $121 \cdot 10^7$ т/год калия. Освобождающаяся из системы биологического круговорота на суше масса калия частично задерживается в мертвом органическом веществе и сорбируется педосферой, частично вовлекается в водную миграцию. Ежегодно с континентальным водным стоком выносятся в океан более $61 \cdot 10^6$ т свободных ионов калия. Значительно большая масса элемента переносится в составе дисперсных, преимущественно глинистых частиц в форме взвесей — около $283 \cdot 10^6$ т/год.

Калий активно мигрирует в системе поверхность океана — атмосфера — поверхность океана в составе аэрозолей. Средняя концентрация элемента в океанических атмосферных осадках над океаном около 0,15 мг/л. На протяжении года с атмосферными осадками на поверхность океана выпадает примерно $65 \cdot 10^6$ т калия. Вместе с 20 % сухого осаждения это составляет $78 \cdot 10^6$ т калия, ежегодно вовлекаемых в обмен между океаном и атмосферой.

Концентрация ионов калия в континентальных атмосферных осадках в среднем близка к 0,7 мг/л, что составляет $0,05 \cdot 10^9$ т/год. С учетом 20 % сухого осаждения ($0,01 \cdot 10^9$ т) в атмосферу с суши захватывается около $0,060 \cdot 10^9$ т ионов калия, а выпадает несколько больше за счет переноса

океанических масс — $0,065 \cdot 10^9$ т. Значительное количество элемента выносится с суши в океан с пылью. Приняв концентрацию калия в пыли равной концентрации в глинистых отложениях, можно ориентировочно оценить пылевой вынос элемента в $0,043 \cdot 10^9$ т.

3. Глобальный цикл кремния

Кремний — второй (после кислорода) по массе элемент земной коры. Он интенсивно накапливался в веществе земной коры в процессе его выплавления. Содержание элемента в верхней мантии около 19 %, в базальтах — 24,0 %, в гранитах — 32,3 % (Виноградов А. П., 1962). Прочное сочетание катиона кремния с четырьмя анионами кислорода является основной структурной единицей кристаллического вещества земной коры. В гранитном слое литосферы SiO_2 составляет 63,08 %, что соответствует $2427,5 \cdot 10^{15}$ т Si.

Кремний повсеместно содержится в природных водах и широко используется растительными и животными организмами для построения оболочек клеток, прочных тканей и скелета. Средняя концентрация кремния в наземной растительности 0,5 % сухого вещества, в планктоне — 5%, что соответствует массе $12,5 \cdot 10^9$ и $0,17 \cdot 10^9$ т. В биологический круговорот ненарушенной человеком растительностью суши ежегодно захватывалось $0,86 \cdot 10^9$ т кремния.

Биологический круговорот кремния в океане обусловлен преимущественно жизнедеятельностью диатомовых и радиолярие-вых планктонных водорослей и последующим растворением их скелетов. Оценки масс кремния, участвующих в биологическом круговороте, весьма разноречивы. При средней концентрации кремния в планктоне 5 % через биологический круговорот проходит $5,5 \cdot 10^9$ т/год этого элемента.

В мертвом органическом веществе суши концентрацию кремния можно ориентировочно принять равной 1 %, а массу около $50 \cdot 10^9$ т.

В природных водах элемент присутствует в виде нейтрального гидрата $\text{Si}(\text{OH})_4$, в меньшем количестве в виде анионов типа $[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$. Для водной миграции кремния характерно преобладающее движение от суши к океану, которое не компенсируется в обратном направлении. С континентальным стоком выносится $0,2 \cdot 10^9$ т растворимых соединений кремния, а в океане их масса составляет $4110 \cdot 10^9$ т. Концентрация элемента в морской воде в 2 раза ниже, чем в речной. Среднюю концентрацию элемента в твердом веществе континентального стока оценить трудно. Она безусловно превышает концентрацию в глинистых отложениях, так как с суши выносится большое количество алевритово-песчаного, преимущественно кварцевого материала. При средней концентрации кремния в речных взвесах 117 мг/л (Гордеев В.В., 1983) масса элемента, выносимая с твердым стоком, равна $4,8 \cdot 10^9$ т/год. С ветровым переносом суша теряет в год около $0,47 \cdot 10^9$ т элемента. Несмотря

на миграцию значительного количества растворимого кремния в составе обломочного материала его выносятся почти в 30 раз больше, а в Мировом океане его растворимые формы составляют менее 0,001 % от массы в осадочных породах. По данным А.Б.Ронов (1976), в толще осадочных пород содержится 44,03 % SiO_2 , что соответствует $493,6 \cdot 10^{15}$ т Si. Суммарное количество кремния в гранитном слое и осадочной оболочке равно $2918 \cdot 10^{15}$ т. Следовательно, на протяжении фанерозоя из земной коры было извлечено около 17 % кремния от его массы, изначально содержащейся в гранитном слое литосферы.

4. Глобальный цикл фосфора

Фосфор, несмотря на невысокий кларк в земной коре (около 0,1 %), играет очень важную роль в биосфере. Этот элемент входит в состав выплавленного вещества земной коры. Его дальнейшая история в литосфере весьма сложна и в некоторых ситуациях противоречива. Концентрация фосфора в базальтах 0,14 %, в гранитах — в 2 раза ниже, что сближает его распределение с кальцием. Минералы фосфора многочисленны (около 200 видов), но из-за невысокого кларка элемента они не являются породообразующими. Суммарная масса элемента в гранитном слое литосферы равна $6,33 \cdot 10^{15}$ т.

Важное значение в биосфере фосфор приобретает не в силу большого содержания, а в результате того, что без этого элемента невозможен синтез белков. Экзотермическая реакция адено-зинтрифосфата с фотосинтезированными углеводами обеспечивает энергией последующие биохимические реакции. Наряду с углеродом, кислородом, водородом, азотом и серой фосфор является элементом, необходимым для существования живого вещества, и одновременно условием, часто определяющим его биомассу и продуктивность. Отношение N : P в растительности суши по данным многих авторов равно 10—15 (Базилевич Н.И., 1974; Романкевич Е.А., 1982; Боуэн Х., 1966), но есть данные, что оно равно 2 (Заварзин Г. А., 1984). В любом случае почти во всех природных биогеохимических системах фосфора меньше, чем азота, и именно он лимитирует массу живого вещества. Хозяйственная деятельность людей изменила соотношения N : P в пользу фосфора, что привело к экологически негативным ситуациям.

Среднюю концентрацию элемента в сухом веществе растительности суши можно принять равной 0,2 %, в биомассе океана она значительно выше — 1,1 % (Боуэн Х., 1966). В живом веществе суши до воздействия человека находилось около $5 \cdot 10^9$ т фосфора, в биомассе фотосинтетиков океана его содержится $(0,03 — 0,04) \cdot 10^9$ т. Значительная часть элемента сохраняется в почвенном органическом веществе педосферы, в котором концентрация фосфора около 0,15%, а масса соответственно около $7 \cdot 10^9$ т. Достоверно оценить массу фосфора, находящегося в минеральной части почв, пока

невозможно.

Огромное количество фосфора растворено в Мировом океане, где элемент находится в виде $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{HPO}_4]^{2-}$ и других анионов, а также в составе органических соединений. В связи с острой необходимостью фосфора для растений и животных этот элемент многократно захватывается организмами и соотношение органического и неорганического фосфора, а также фосфора, находящегося в живом веществе, очень динамично. Поэтому цифры, характеризующие количество разных форм элемента в океане, имеют условное значение, но их сумма достаточно достоверна. Ориентировочно можно считать, что соотношение масс $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{P}_{\text{орг}}$ в океане равно 100: 1. Концентрация фосфора в речных и морских водах довольно близка, хотя в воде рек она ниже (0,04 мг/л), чем в океане (0,088 мг/л). Несмотря на низкую растворимость, фосфор долго удерживается в океане благодаря деятельности живых организмов, стремящихся не выпускать дефицитный элемент из системы пищевых цепей. Тем не менее в толще осадочных пород сосредоточено $1,311 \cdot 10^{15}$ т элемента. Суммарное количество фосфора в осадочной оболочке и гранитном слое континентального блока земной коры равно $7,08 \cdot 10^{15}$ т. Следовательно, за 600 — 700 млн лет было вынесено более 17% всей массы фосфора, находившегося в гранитном слое литосферы. Распределение масс фосфора в биосфере следующее:

<i>Резервуар</i>	<i>Масса, 10^9 т</i>
Мировая суша:	
биомасса растительности (до воздействия человека).....	5,00
органическое вещество педосферы.....	7,00
Океан:	
биомасса фотосинтетиков.....	0,04
растворенные формы.....	120,00
Земная кора:	
осадочная оболочка.....	1 311 000,00
гранитный слой континентального блока.....	5768000,00

Для глобального цикла фосфора главное значение имеет миграция элемента в тесно связанных системах биологического круговорота и континентального стока. До вмешательства человека на суше в биологический круговорот ежегодно вовлекалось более $350 \cdot 10^6$ т фосфора, в настоящее время (с учетом сельскохозяйственных культур) — $345 \cdot 10^6$ т элемента, в океане в биологический круговорот фотосинтетиков вовлекается $1210 \cdot 10^6$ т (табл. 8.1). Фосфор, как и азот, значительно активнее участвует в биологическом круговороте в океане, чем на суше. Это свидетельствует об ограниченности перечисленных элементов в океане, в то время как на суше живое вещество более обеспечено и не ощущает необходимости в столь интенсивном их использовании.

Поступление фосфора в океан обеспечивается континентальным

стоком. В нем фосфор находится в составе комплексных анионов, дисперсного органического вещества и минеральных взвесей. С учетом средней концентрации в ионной форме в океан поступает около $1 \cdot 10^6$ т/год элемента. В дисперсном и частично растворенном органическом веществе содержится примерно 0,5 % фосфора (от сухой массы). С этим веществом в океан выносятся около $2 \cdot 10^6$ т элемента в год, что в 10 раз меньше выноса аналогичной формы азота. Несмотря на небольшие массы, эти формы обладают высокой реакционной способностью и образуют основной резерв для использования в биологическом круговороте.

Количество фосфора, выносимое с взвешенными твердыми частицами, значительно превышает массу растворенных форм фосфора. Средняя концентрация взвешенных форм элемента равна 510 мкг/л (Гордеев В. В., 1983), а выносимая во взвеси масса элемента оценивается в $21 \cdot 10^6$ т/год, что составляет 88 % от общей массы выносимого реками фосфора. Ветровой вынос с континентов существенного значения в балансе не имеет. Следует заметить, что эта масса представляет собой прочносвязанный фосфор. Лишь небольшая его часть может быть освобождена и вовлечена в биологический круговорот.

Выведение масс фосфора в осадочные толщи ориентировочно составляет $(2—10) \cdot 10^6$ т/год.

Таблица 1

Миграция масс фосфора в биосфере

Процессы массообмена	Масса, 10^6 т/год
<i>Мировая суша</i>	
Биологический круговорот	345*
Вынос с речным стоком:	
растворимые неорганические ионы	1,0
растворимые органическое вещество	2,0
минеральная взвесь	21,0
<i>Океан</i>	
Круговорот фотосинтетиков планктона	1210,0

* С учетом сельскохозяйственных культур.

Характерная особенность глобального цикла фосфора — отсутствие постоянно действующего геохимического потока, возвращающего крупные массы элемента на сушу. Перенос его через атмосферу в форме аэрозолей незначителен и не может компенсировать вынос элемента с водным стоком с суши в океан. Медленное, но непрекращающееся осаждение фосфора в океане неуклонно выводит его из миграционных циклов низшего ранга. Глобальный цикл фосфора является наименее замкнутым по сравнению со всеми ранее рассмотренными элементами. Единственный природный источник поступления элемента в глобальный цикл — выветривающиеся горные породы суши. Прогрессирующая потеря фосфора континентами может быть восполнена только поступлением в зону гипергенеза осадочных

пород, в которых был аккумулирован элемент. Учитывая длительный период его выведения из океана (десятки миллионов лет), можно предполагать, что функционирование глобального цикла фосфора поддерживается тектоническими процессами, перемещающими обогащенные фосфором осадочные породы в зону выветривания.

Хозяйственная деятельность человечества вносит существенные изменения в массообмен фосфора в пределах Мировой суши. Прогрессирующее внесение в обрабатываемые почвы фосфорных Удобрений, значительная часть которых смывается, служит одним из главных факторов эвтрофизации озер и мелководных прибрежных участков эпиконтинентальных морей. В производстве фосфорных удобрений используется около $14 \cdot 10^6$ т фосфора в год. Не менее сильное загрязнение соединениями фосфора происходит бытовыми и промышленными стоками. По состоянию на конец XX в. суммарное поступление фосфора из всех источников загрязнения оценивается в $12,15 \cdot 10^6$ т/год.

5. Общие черты циклов и распределения масс выщелоченных элементов

Геохимические циклы рассмотренных в этой главе элементов • имеют общие черты.

Во-первых, все они поддерживаются поступлением вещества из одного источника: земной коры или, точнее, гранитного слоя континентального блока. На протяжении последних 570 млн лет из гранитного слоя земной коры было извлечено калия 16,5%, кремния и фосфора 17 % каждого, натрия 19 %.

Во-вторых, основные мигрирующие массы приурочены к системе континентального стока и биологического круговорота. Атмосферная миграция более ограничена по сравнению с элементами, поступающими в биосферу в результате дегазации мантии. По этой причине элементы рассматриваемой группы интенсивно аккумулируются в осадках Мирового океана. Подавляющая часть массы элементов, вынесенных из гранитного слоя земной коры, находится в осадочных породах, где сконцентрировано более 99 % кремния, фосфора, кальция, около 98 % калия и свыше 60 % натрия от общего количества каждого элемента в биосфере. Такое положение обусловлено сильной незамкнутостью глобальных годовых циклов, которые балансируются лишь на протяжении длительных отрезков времени — миллионов и десятков миллионов лет.

В-третьих, живое вещество Мировой суши, соответствующее биомассе наземной растительности, содержит ничтожную часть — миллионные доли всей массы химических элементов, мобилизованных из твердого вещества континентального блока земной коры при выветривании. Для этих элементов, так же как для поступивших в биосферу посредством дегазации,

живое вещество служит не резервуаром масс, а глобальным биогеохимическим сепаратором.

Наряду с общими чертами обнаруживаются специфические особенности каждого элемента, которые хорошо заметны при сравнении распределения их масс в биосфере (табл. 8.2). Если подсчитать, какая часть каждого элемента находится в глобальной биомассе, то окажется, что в наибольшей мере в биомассе связан фосфор — $38 \cdot 10^{-5} \%$ от общего количества, затем кальций - $16,5 \cdot 10^{-5} \%$; калий - $6,5 \cdot 10^{-5} \%$, натрий - $0,7 \cdot 10^{-5} \%$, кремний — $0,25 \cdot 10^{-5} \%$. Сравнивая данные табл. 7.5 и 8.2, можно заметить, что в глобальной биомассе избирательно удерживаются углерод, азот, сера, фосфор, кальций, калий. Приведенные результаты дают объективное представление об относительной необходимости элементов для живого вещества Мировой суши. Следует отметить, что для этого в равной мере важны представители как дегазированных, так и извлеченных из гранитного слоя элементов.

Столь же неодинаково относительное распределение масс рассматриваемых элементов в Мировом океане. В нем сосредоточено свыше 35 % массы натрия, немногим более 2 % калия, около 0,01 % фосфора и менее 0,001 % кремния. Вне зависимости от этого биологический круговорот на суше больше у кальция, в океане — у фосфора и натрия. Вовлечение масс калия и кремния в биологический круговорот континентов и океана различается незначительно. Элементы, массы которых растворены в океане более 0,1 % от их общего количества в биосфере, активно участвуют в годовом массообмене океан — атмосфера, мигрируют от океана на сушу, частично восполняя годовой вынос с континентальным стоком. Таковы натрий и кальций, 35 и 2 % массы которых находятся в океане.

Таблица 2

**Распределение масс химических элементов, поступивших в биосферу
в результате мобилизации из гранитного слоя
континентального блока земной коры**

Резервуар	Масса элементов, 10 ⁹ т				
	P	K	Ca	Na	Si
<i>Мировая суша</i>					
Растительность	5,0	25,0	45,0	3,0	12,5
Органическое вещество почвы	7,0	5-10	25,0	0,5	50,0
<i>Океан</i>					
Живые организмы	0,04	0,17	0,034	0,09	0,17
Растворенные формы	120,0	530 000	559 000	14740 000	4110
Осадочная оболочка	1 311 000	38 200 000	272 800 000	26 700 000	493 600 000
Масса элемента в биосфере, 10 ¹⁵ т	1,3	38,7	273,4	41,4	493,6

Указанные элементы, так же как сера (11 %) и хлор (80 %) из группы дегазированных, относятся к циклическим, принимая во внимание участие их значительных масс в годовых миграционных циклах в системе суша—океан — атмосфера — суша.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Диви Э. Круговорот минеральных веществ // Биосфера. — М.: Мир, 1972.-С. 120-138.
Ковда В.А. Биогеохимические циклы в природе и их нарушение человеком // Биогеохимические циклы в биосфере. — М.: Наука, 1976. — С. 19-35.
Полынов Б. Б. Кора выветривания // Избр. тр. — М.: Изд-во АН СССР, 1956.-С. 103-255.