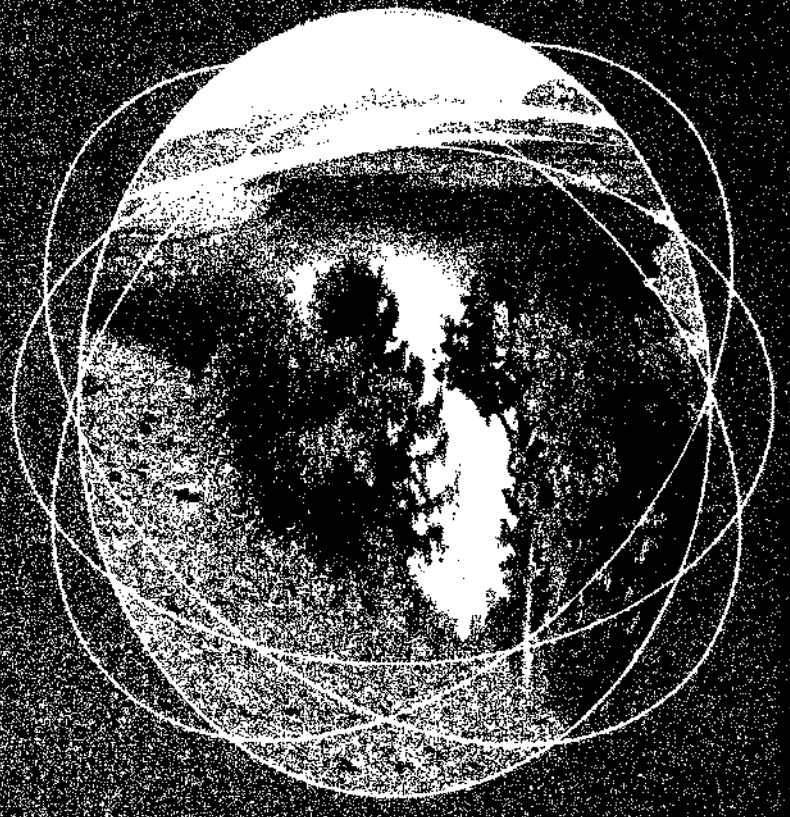
Высших
учебных заведений

В.Н. Башкин

БИОГЕОХИМИЯ



УДК 577
ББК 28.080.3
Б 33

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор Э.Б. Бухгалтер (ВНИИГАЗ);
д-р географ. наук *Р.В. Галиулин* (Институт фундаментальных проблем биологии РАН)

Башкин В.Н.

Б 33 Биогеохимия. Учеб. пособие/В.Н. Башкин. — М.: Высш. шк., 2008. — 423 с.: ил.

ISBN 978-5-06-005753-9

В учебном пособии рассмотрены приоритетные направления биогеохимических исследований от количественной параметризации биогеохимических циклов до взаимодействия с биотехнологией. Этот учебник в определенной степени представляет собой обобщение как последних научных результатов различных исследователей, так и лекций по биогеохимии, читаемых автором в течение последних 5—10 лет в отечественных и зарубежных университетах.

Для широкого круга научных сотрудников, преподавателей, студентов и практических работников в самых различных областях экологии, химии, географии, почвоведения, биологии, медицины и наук об окружающей среде.

УДК 577
ББК 28.080.3

ISBN 978-5-06-005753-9 © ОАО «Издательство «Высшая школа», 2008

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа» и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время интерес к биогеохимии растет во всем мире. Биогеохимия — один из основных предметов высшего образования наряду с экологией, географией, геологией, биологией, химией, различными науками по изучению окружающей среды, медициной и др. Усиливающееся антропогенное воздействие на окружающую среду на локальном, региональном и глобальном уровнях требует понимания механизмов, определяющих устойчивость биосферы и ее основных компонентов. Идеи основателя биогеохимии В.И. Вернадского о всеобщей универсальности биогеохимических циклов, определяющих обмен химических элементов между организмами и окружающей их средой на поверхности Земли, стали очень продуктивными в этой приоритетной образовательной и научной дисциплине. В биогеохимических циклах определяющая роль отведена биоте, глобальная биологическая и геологическая активности которой постепенно изменяют составляющие биосферы. Однако и сама окружающая среда заставляет эволюционировать живые организмы.

Биогеохимия изучает как биологическое воздействие на химический состав окружающей среды, так и геохимическое регулирование структуры и функций экологических систем. Хотя термин «биогеохимия» был впервые использован В.И. Вернадским около 90 лет назад, гносеологические корни этой дисциплины можно проследить в естественных науках еще до их подразделения на биологию, химию и геологию. Сегодня наблюдается противоположный процесс — биогеохимия выступает в качестве силы, вновь объединяющей многие направления этих дисциплин.

В данном учебнике автор обобщает основные достижения современной биогеохимии. В книге изложены различные проблемы биогеохимии, начиная от эволюционной биогеохимии и до практического приложения биогеохимических идей.

В ч. I автор знакомит читателей с историей биогеохимии, которая очень важна для понимания данной, сравнительно молодой

науки. Рассмотрен вклад В.И. Вернадского, Ф. Кларка, А.П. Виноградова, Г. Хатчинсона, А.П. Ферсмана, В. Голдшмидта, В.В. Ковальского, Е. Дегенса, В.А. Ковды, Д. Аткинсона, Г. Ликенса, С. Миллера и многих других ученых, проводивших биогеохимические исследования в различных странах.

В течение последних 3,5 — 3,8 млрд лет эволюция Земли и биогеохимических циклов происходила взаимосвязанно и соответственно идеи эволюционной биогеохимии служат ключом к пониманию состава современной атмосферы, гидросферы и биосферы. Велика роль биогеохимических процессов в формировании биогенных отложений, происходящем в разные периоды геологической истории также при активном участии биогеохимических циклов (ч. II).

Обсуждению современных биогеохимических циклов биофильных элементов посвящена ч. III, в которой основное внимание уделено описанию природных особенностей глобальных биогеохимических циклов. Рассмотрены концептуальные пути взаимодействия циклов отдельных элементов, такие как стехиометрические аспекты поглощения питательных веществ (и лимитирование продуктивности), стехиометрические вопросы их рециклирования, термодинамика и моделирование биогеохимических циклов; описаны региональные аспекты биогеохимии.

Большое внимание уделено роли микроорганизмов в биогеохимических циклах, протекающих в различных регионах Земли. Как дополнение к биогеохимии природных экосистем биогеохимия окружающей среды рассматривает процессы загрязнения как обратимое или необратимое нарушение природных биогеохимических циклов и воздействие современных биогеохимических условий на организм человека. Исследования в области биогеохимии человека развиваются быстро во многих странах и являются очень важными для понимания различных болезней человека, его адаптации к природным условиям, для составления оптимальных пищевых диет и рационов (ч. IV). В заключительной части изложены представления о биогеохимических стандартах и нормативах, базирующиеся на понимании и моделировании механизмов биогеохимических циклов различных элементов. Эти стандарты активно разрабатываются во многих странах. Расчеты и картографирование критических нагрузок, основанные на биогеохимических стандартах, широко используют в Европе, Северной Америке и Азии для развития стратегии сокращения эмиссий различных поллютантов.

Данная книга в определенной степени представляет собой обобщение как последних научных результатов различных исследователей, так и лекций по биогеохимии, читаемых автором в течение ряда лет в различных университетах мира. Автор выражает благодарность профессору Н.С. Касимову, внесшему значительные дополнения и благожелательные предложения, а также студентам и коллегам за критические замечания, давшими возможность улучшить этот курс и подготовить учебник.

ЧАСТЬ I. ВВЕДЕНИЕ В БИОГЕОХИМИЮ

Глава 1. Базовые концепции биогеохимии

Биогеохимия представляет собой междисциплинарную науку, возникшую в XX в. в пограничной области между биологией, геологией и химией. Биогеохимия концентрирует свое внимание на изучении роли живых организмов в миграции и перераспределении химических элементов в земной коре. Термин «биогеохимический цикл» используется для качественного и количественного понимания трансформации и перемещения вещества как в природной, так и антропогенно-модифицированной окружающей среде.

Теоретической основой биогеохимии является концепция живой материи и биосферы, предложенная российским ученым В.И. Вернадским в начале XX в.

Концепция живого вещества. Известно, что характерной чертой всех живых организмов независимо от их размера, морфологических и физиологических признаков является трансформация окружающей среды в процессе их жизнедеятельности. Масса этих организмов составляет очень незначительную часть от массы всех остальных составляющих земной коры, однако трансформирующий эффект биоты проявляется в глобальном масштабе и затрагивает все биогеохимические циклы. Живые организмы в соответствии со своими физиологическими потребностями поглощают селективно такие химические элементы, как углерод, водород, кислород, азот, фосфор, калий, сера, кремний, кальций, магний и железо, которые необходимы в наибольшей степени для построения структурных органов, роста и размножения. Эти же элементы составляют основу химического состава океана, атмосферы и горных пород. Их поглощение живыми организмами приводит к биогенной трансформации земных оболочек и дифференциации элементов в окружающей среде. Более того, выделяемые в атмосферу газообразные метаболиты постепенно изменяют газовый состав атмосферы, и появление в ней кислорода является самым характерным примером. Жидкие метаболиты и продукты распада вовлекаются в кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные процессы в природных водах, которые, просачиваясь через почвы и подстилающие геологические породы, трансформируют их минералогический и химический состав. Далее происходит изменение химического состава воды в морях и океанах, что сказывается на формировании осадочных пород.

Такое воздействие, начавшееся около 3,5—3,8 млрд лет назад, оказало огромное влияние на формирование многих геологических отложений. Биогеохимические циклы и живое вещество играют особенно большую роль в формировании биогенных горючих ископаемых (см. гл. 5).

Концепция биосферы. Термин «биосфера» впервые предложен австрийским геологом Е. Зюссом. По его определению биосфера представляет собой внешнюю оболочку Земли, населенную живыми организмами. В начале XX в. В.И. Вернадский определил биосферу как внешнюю сферу Земли, в которой не только существует жизнь, но которая в той или иной форме видоизменена или сформирована под воздействием жизни и биогеохимической активности. Существенное отличие такого определения заключено в том, что Вернадский понимал биосферу не только как место сосредоточения живых организмов, но и как глобальную систему взаимодействия живого и неживого веществ. Живое вещество включает в себя все разнообразие живой материи и различных форм жизни, а косное — материю твердой, жидкой и газовой фаз. Примерами образующихся биокосных тел являются почвы, морская, речная и озерная воды, нефть, битумы. Следовательно, биосфера — это единение живой материи и внешней части земного шара [Вернадский, 1926]. Живое вещество невозможно без биосферы, так же как понятие биосферы бессмысленно без понятия живой материи. Биосфера включает в себя слои тропосферы, гидросферы и литосферы суммарной мощностью около 40 км.

Биокосные системы — это системы, образованные живыми организмами и средой их обитания, включают обмен химическими элементами между живыми организмами и окружающей их средой. Термин был введен В.И. Вернадским в 1944 г. Обмен химическими элементами в биокосных системах составляет биогеохимическую организованность биосферы. Вернадский обозначил процессы, яв-

ляющиеся по сути геохимическими (например, природная геохимическая миграция элементов), но находящиеся под воздействием двух мощных факторов — геологическим и биологическим — как биогеохимические процессы. Таким образом, предмет биогеохимии связан с изучением биогеохимических процессов.

Биогеохимические циклы представляют собой универсальное свойство биосферы, основанное на том, что процессы биологического обмена являются цикличными по своему характеру. Заслуга В.И. Вернадского состоит в том, что он превратил это представление в теорию биогеохимических циклов химических элементов. В биогеохимических циклах происходит динамический обмен массами химических элементов, который поддерживает химический состав как живых организмов, так и основных слагаемых биосферы: геологические породы, почва, вода и воздух.

Универсальность биогеохимических циклов зиждется на универсальности природы в целом. Круговороты химических элементов в организмах и их сообществах отражают круговорот Земли вокруг своей оси и Солнца, природную эволюцию солнечной энергии, местоположение солнечной системы в нашей Галактике и место Галактики во Вселенной. Таким образом, пространственные и временны́е циклы массообмена структурируют биосферу.

Миграция химических элементов в термодинамически открытой системе тем не менее не приводит к хаосу. Огромное разнообразие живых организмов предопределяет направленность и равновесие биогеохимических циклов, так же как открытость этой системы сама по себе зависит от разнообразия организмов.

Среди основных биогеохимических принципов В.И. Вернадского находится и положение об *обратимости и необратимости* биогеохимических циклов. Ученый обосновал, что история большинства химических элементов, составляющих 99,7 % массы биосферы, определяется в рамках концепции биогеохимических циклов. Однако необходимо помнить, что эти циклы не являются полностью обратимыми. Неполная обратимость биогеохимических циклов различных элементов и их незамкнутость отражают геохимическую неоднородность Земли и пределы адаптации живых организмов к варьированию содержания химических элементов (см. ч. III).

Кроме того, концепция *биогеохимической пищевой цепи* (трофической цепи) может быть определена как взаимоотношения между организмами, через которые в экосистеме происходит трансформа-

ция вещества и энергии. В состав пищевых цепей входят группы особей, связанных друг с другом отношениями «пища — потребитель», следовательно, пищевые цепи представляют собой сочленение звеньев, в которой каждое предыдущее звено служит пищей для каждого последующего звена. Пищевая цепь обычно включает в себя от двух до пяти звеньев. Например, фото- и хемосинтезирующие организмы (продуценты), создающие первичную продукцию в виде органического вещества → растительноядные животные (фитофаги) как первичные потребители (консументы) → плотоядные животные как вторичные потребители (хищники, включая человека) → организмы, разрушающие отмирающее органическое вещество (микроорганизмы).

Примером глобального биогеохимического цикла является цикл воды, схематически представленный на рис. 1.1, на котором показаны масса воды в различных резервуарах, потоки масс воды при обмене между этими резервуарами и скорости массообмена. Наибольшая масса воды сосредоточена в Мировом океане. В процессе испарения под воздействием солнечной радиации вода переходит в атмосферу, из которой она может обратно выпадать на поверхность океана или суши. В дальнейшем вода за счет поверхностного стока и/или испарения возвращается обратно в океан.

Представленный круговорот воды типичен для глобальных биогеохимических циклов (см. гл. 7—16).

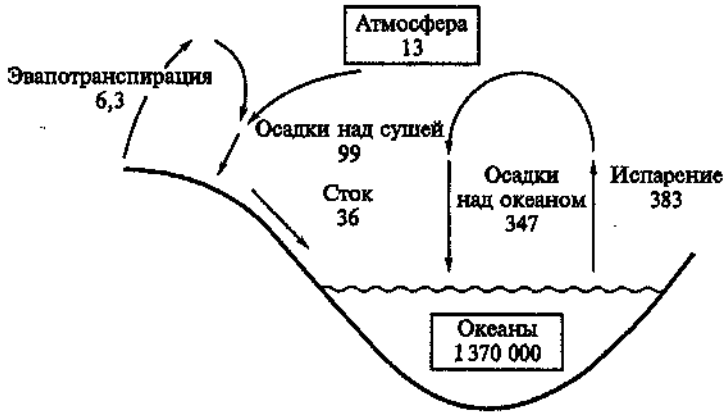
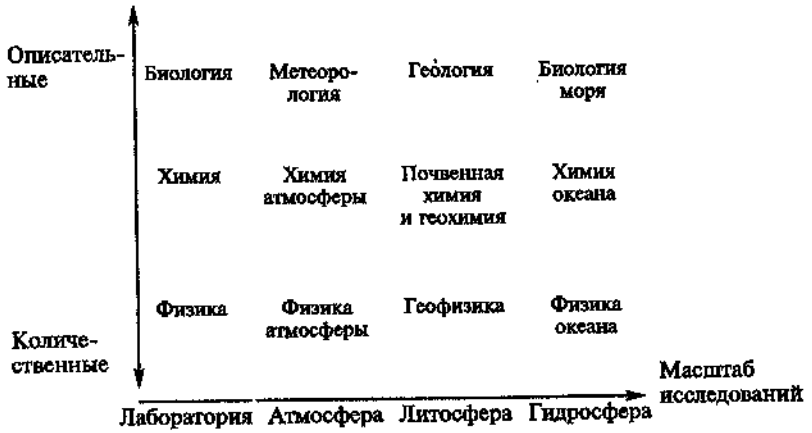


Рис. 1.1. Гидрологический цикл как пример глобального биогеохимического цикла. Размерность: 10^{12} т H_2O (баланс) и 10^{12} т H_2O/год (потоки) (по Butcher et al., 1992)

Современное взаимодействие биогеохимии с другими научными дисциплинами

Биогеохимия возникла в начале XX в. как типичная междисциплинарная наука. Появление таких пограничных научных дисциплин давало возможность более широких научных исследований и в конечном итоге предопределило более детальное изучение отдельных слагаемых и их пересечений. Схематическое описание различных естественных наук, в наибольшей степени переплетающихся с биогеохимией, представлено на рис.1.2.

Базовые естественные дисциплины — химия, биология и геология. Эти и другие науки расположены на рис. 1.2 в зависимости от преобладания качественных или количественных подходов при описании сложных природных процессов. Кроме того, граница между качественной и количественной областями нечетко выражена и не может быть легко описана для многих дисциплин, например биофизика, биохимия, геохимия и сама биогеохимия. Пространственная область применения методов различных наук также очень важна при оценке их взаимосвязи с биогеохимией, что особенно заметно при полевых наблюдениях, относящихся к изучению глобальной гидросферы (гидрология), атмосферы (метеорология), литосферы (геология) и почвенного покрова (почвоведение). В то же время эти различия стираются при рассмотрении используемых лабораторных методов, например для химического анализа различных компонентов биосферы. Изучение пространственных субъектов различных наук могут быть интегрированы с использованием математических, физических, биологических, химических и географических приемов и методов, что позволяет выделять уже комплексные субъекты исследований, где применяются методы атмосферной физики, морской биологии, биогеографии, геохимии или почвенной химии.



Р и с. 1.2. Схематическое описание взаимопроникновения биогеохимии и других естественных наук

В лабораторных экспериментах по изучению поведения живых систем в пробирке и чашке Петри (*in vitro*) можно удачно моделировать поведение некоторых природных экосистем (*in vivo*). Для многих других экосистем экстраполяция результатов, полученных в модельных лабораторных условиях, на полевые условия не приводит к адекватным оценкам в силу слишком большого количества упрощений, необходимым для работы в лаборатории. Тем не менее многие исследования в области таких сложных наук, как биология, химия, биогеохимия уже проводятся в основном с использованием лабораторных методов. В последние годы разработаны также многие полевые приемы, позволяющие исследовать биогеохимические процессы в модельных природных условиях — это исследования, проводимые на малых естественных водосборах и экспериментальных полевых площадках в агроэкосистемах.

Глава 2. История развития биогеохимии

Биогеохимия как наука возникла в 20-х годах XX в. на стыке биологии, химии и геологии, сконцентрировав исходно свое внимание на роли живого вещества в миграции химических элементов. Первые истоки биогеохимии уже видны в работах известных химиков, биологов и геологов XVIII—XIX вв. Так, знаменитый французский химик А. Лавуазье (1743—1794), изучавший реакции обмена окисла углерода и кислорода в растениях, доказал, что углерод как важнейший элемент органического вещества поглощается растениями из воздуха и выделяется в атмосферу в процессах гниения и разложения органических соединений. Он заложил основы современной геохимии углерода в биосфере, показав универсальность обмена веществ растений и животных со средой обитания.

Концепция круговорота газов в системе живые организмы — атмосфера была далее развита в работах французских химиков Ж. Дюма (1800—1884), основателя органической химии, и Ж. Буссинго (1802—1887), одного из основателей агрохимии. В дальнейшем

эти идеи развивались знаменитым немецким химиком Ю. Либихом (1802—1887), показавшим, что поглощение химических элементов происходит не только из воздуха, но и из почвы, причем селективно. С точки зрения современной биогеохимии его работы были одними из первых, рассматривающих круговорот элементов в различных системах «почва — растения — почва». Ю. Либих также открыл закон минимума питательных элементов, согласно которому продуктивность растений определяется питательным элементом, который находится в относительном минимуме в почвенном растворе.

На стыке XIX и XX столетий начала размываться видимая прежде граница между традиционными естественными науками, такими как геология, химия и биология, и многие исследования стали выполняться в пограничных областях, что привело к появлению новых междисциплинарных наук. Появление в России генетического почвоведения в 1880 годах является характерным примером таких исследований.

Основателем генетического почвоведения был знаменитый российский ученый В.В. Докучаев (1846—1903). В его понимании генезис почвы представляет собой комбинацию многих почвообразующих факторов: геологические породы, биологическая активность растений и животных, климатические условия, рельеф, грунтовые воды, физическое и химическое выветривание. В результате почва, будучи биокосным телом, представляет единение двух различных компонентов — живого (биотического) и неживого (абиотического). Это отличает почву от других сходных природных тел, например, геологических пород. К числу биокосных тел принадлежит также кора выветривания и илы.

Другое научное направление, интенсивное развитие которой началось в XIX в., связано с геохимическими исследованиями, осуществляемыми на стыке химии и геологии. Основной целью геохимии в то время было установление химического состава различных природных объектов в виде составляющих элементов и их соотношения. Это позволяло ученым проводить сравнительный анализ различных природных тел и сопоставлять разнообразные их трансформации.

Геохимия развивалась различными путями в разных странах. Например, в США во второй половине XIX столетия были установлены статистические закономерности распределения химических элементов в геологических породах. В течение 1880 годов Ф. Кларк определил содержания десяти основных химических элементов в преобладающих геологических породах, природных водах и других средах с использованием имеющихся в то время аналитических возможностей. В настоящее время термин «кларк», предложенный А.П. Ферсманом, широко используют для характеристики среднего содержания различных химических элементов в геологических породах Земли. В Европе геохимия развивалась как раздел минералогии, науки, изучающей условия природного формирования и распространения различных минералов. Такие исследования по глобальному распределению химических элементов были выполнены в университете г. Осло В.М. Голдшмидтом (1888—1947).

В России В.И. Вернадский (1863—1945) проводил минералогические исследования в Московском университете. Исследуя происхождение минералов, он изучал миграцию химических элементов, роль изоморфизма в распределении элементов в земной коре, формы химических минералов и их присутствие в различных породах.

Эти исследования во многом определили возникновение биогеохимии. Базовым ядром научной концепции В.И. Вернадского, положенным в основу генетической минералогии, геохимии и в дальнейшем биогеохимии и науки о биосфере, была научная идея о тесном переплетении всех природных факторов и о преобладающей роли живого вещества в формировании биосферы в целом. В 1918—1919 гг. он организовал первые биогеохимические исследования в Крымском (Таврическом) университете. В начале 1920 годов В.И. Вернадский пропагандировал свои биогеохимические идеи в Санкт-Петербурге и Праге, а затем и в Сорбонне, где он читал первый курс по биогеохимии в 1926—1927 гг.

В книге «Биосфера» В.И. Вернадский указывал, что для корректной оценки геохимической роли живых организмов и ее выражения в количественных терминах необходимо знать, во-первых, средний химический состав всех организмов живой материи и, во-вторых, вес живой материи. Этот состав и вес должны коррелировать с весом и составом среды, в которой эти организмы существуют.

В 1928 г. была организована Биогеохимическая лаборатория Академии наук СССР, и В.И. Вернадский возглавил эту лабораторию вплоть до его кончины в 1945 г. Научная программа лаборатории по количественной оценке химического состава живых организмов начала выполняться в СССР в начале 30-х годов XX в. Эта программа послужила основой широких биогеохимических исследований как в России (СССР), так и во многих странах мира во второй половине XX в.

Методологически биогеохимические подходы тесно переплетаются с геохимическими, особенно теми, что используются в органической геохимии. Обе дисциплины изучают распределение химических элементов в пространстве и во времени, включая возникновение элементов в различных условиях, их трансформацию, миграцию и рассеивание. Идеи В.И. Вернадского о планетарной роли живого вещества были положены в основу геохимической теории формирования горючих ископаемых.

Биогеохимия тесно переплетена с другими науками о Земле, особенно изучающими состав геологических пород, минералов, природных вод и газов, а также с биологическими науками, исследующими взаимосвязи между организмами и средой их обитания, например экологией. При изучении экосистем основное внимание уделяется массообмену и миграции элементов в биогеохимических пищевых цепях. Известными исследователями в области биогеохимии океана являются А.П. Лисицын и Е.А. Романкевич.

Принципы биогеохимии нашли широкое применение и в микробиологии. Состав микроорганизмов и среды тесно взаимозависим, поэтому биогеохимические исследования широко используются многими микробиологами. Бактериальная биогеохимия служит наглядным примером применения биогеохимических подходов для оценки воздействия бактерий на состав атмосферы, природных вод и почв, процессы миграции и глобальные биогеохимические циклы различных элементов Принципы биогеохимии интенсивно развивались в науках о почвах и ландшафтах. Широко известны работы Б.Б. Полынова (1877—1952), основателя геохимии ландшафтов. Его последователи: В.А. Ковда, Б.Г. Розанов, А.И. Перельман, М.А. Глазовская, В.В. Добровольский и др. — обусловили дальнейший прогресс биогеохимии. А.И. Перельман внес большой вклад в понимание геохимии биосферы. В его книгах дано детальное описание биогеохимических условий в различных регионах Земли, им разработана биогеохимическая классификация ландшафтов. В книге В.А. Ковды «Биогеохимия почвенного покрова» (1985 г.) описаны многие вопросы миграции и трансформации элементов в почвах, особое внимание уделено биогеохимии кремния. В работе Б.Г. Розанова «Учение об окружающей среде» (1984 г.) дано систематическое описание биогеохимических подходов в почвенных исследованиях. В.В. Добровольский в книге «Biogeochemistry of the World's Land» (1994 г.) показал, что наземные биогеохимические процессы очень обширны и играют важнейшую роль в поддержании динамического равновесия всей биосферы. В то же время именно эти процессы подвержены наибольшей трансформации и деградации вследствие интенсивного антропогенного воздействия; их сохранение будет чрезвычайно важным для устойчивого развития планеты в целом. В связи с этим большой интерес представляют работы М.А. Глазовской по биогеохимии техногенеза (1970—2000 гг.).

Практическое приложение биогеохимических идей и методов развивается в геологии, геохимической экологии и биотехнологии. Среди этих направлений наибольшее развитие получили:

— применение биогеохимических методов при поиске полезных ископаемых;

— количественная характеристика геохимических условий для оценки здоровья животных и человека;

— применение биогеохимических стандартов для минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.

Биогеохимические методы поисков рудных тел включают в себя идентификацию геоботанических зон, где растения и их метаболиты и экссудаты содержат повышенные количества тех или иных рудных металлов. Площади с повышенным содержанием металлов в растениях и верхних почвенных слоях представляют биогеохимические аномалии и предполагают наличие руд на глубине. Этот метод стали использовать в геологоразведке в СССР в 1930 годах. Сподвижник В.И. Вернадского А.П. Виноградов был в числе первых, кто его использовал. В 50—60-х годах XX в. такие работы в Швеции и Финляндии проводились Н. Брундином. В дальнейшем биогеохимические методы поиска полезных ископаемых стали развиваться в Канаде, Австралии, Новой Зеландии, Индонезии, Шри Ланке, Гвинее и других странах.

Вторым важным направлением в применении биогеохимических исследований является геохимическая экология, изучающая биогеохимические аномалии, в которых наблюдается дефицитное или избыточное содержание жизненно важных элементов в пищевых цепях, приводящее к нарушениям здоровья животных и проживающего населения. Ученый В.В. Ковальский в своих работах показал, что продуктивность скота коррелирует с содержанием в кормах бора, кобальта, меди, молибдена, селена и ряда других элементов. Аналогичные исследования были проведены учеными в США (J. Webb, 1964, 1966), в Англии и Ирландии (R. Ebens, 1973).

Установлено, что содержание микроэлементов в местных питьевых водах и продуктах питания влияет на здоровье проживающих людей. Такие исследования были проведены в Канаде (Warren, 1961), США (Shakklette, 1970) и Финляндии (Salmi, 1963). С 1950 г. эти биогеохимические подходы развивались в России (СССР) под

руководством В.А. Ковды и Н.Г. Зырина. В начале 80-х годов была опубликована монография А.Л. Ковалевского «Биогеохимия растений», в которой рассмотрен химический состав многих растений в зонах геохимических аномалий. Эти данные важны как для поиска рудных тел, так и для понимания биогеохимических механизмов миграции элементов по пищевым цепям. В 1993 г. автором с соавторами в книге «Биогеохимические основы экологического нормирования» были обсуждены проблемы экологического нормирования с биогеохимических и физиологических позиций.

Важным направлением прикладной биогеохимии являются также исследования в области микробной биогеохимии, направленные на повышение нефтеотдачи скважин, предотвращение метанообразования в шахтах и микробную экстракцию металлов из геологических пород (биометаллургия). В данной области известны работы М.В. Иванова и его учеников: А.Ю. Леин, С.С. Беляева, В.Ф. Гальченко и др.

Знаменитый немецкий биогеохимик Э. Дегенс в книге «Перспективы в биогеохимии» (1989) представил оригинальное, последовательное историческое описание различных научных школ в биогеохимии и особенно в изучении биогеохимических циклов. Первое место в описании занимает русская школа с именами таких известных ученых, как В.И. Вернадский, А.П. Ферсман, М.М. Кононова, А.Опарин и А.В. Ронов, которые более 70 лет назад распознали значимость биогеохимических процессов в экзогенном круговороте веществ. Второй следует немецкая школа с наиболее известными именами: В.М. Голдшмидт, Р. Бринкманн и А. Трейбс. Далее британская и американская школы: ученые Г. Хатчинсон, Л. Полинг, Г. Бриндли и Дж. Бернал.

Необычайно яркое развитие биогеохимии происходило во второй половине XX в. с именами таких исследователей, как Ф. Абелсон (Philip H.Abelson), И. Брегер (Irving A.Breger), Д. Харт (John M.Hart), С. Миллер (Stanley L. Miller), Р. фон Гернер (Rudolph von Gaerner), М. Тейчмюллер (Marleis Teichmuller), А.П. Лисицын, Е.А. Романкевич, Б.Г. Розанов, В.В. Ермаков, Т. Нелем (Tony Hallam), Д. Аткинсон (David R.Atkinson), Д. Этингтон (Geoffrey Eglington), П. Альбрехт (Pierre Albrecht), Б. Тиссо (Bernard Tissotand), М. Блюмер (Max Blumer), У. Шлезингер (W.H. Schlezinger), Р. Ховарт (R.H. Howarth), Э. Дегенс (E.T. Degens).

Огромное внимание уделяют ученые вопросам современной биогеохимии. В 2002 г. автором данного учебника была издана книга «Современная биогеохимия» на английском языке, второе издание которой посвящено биогеохимическим механизмам экологического риска (опубликована в Германии в 2006 г.).

В настоящее время биогеохимия известна как очень продуктивная и высоко приоритетная научная дисциплина, объединяющая многие естественные науки, такие как биология, геология и химия по определению, математику и физику по используемым методам, медицину и социальные науки по сфере применения научных результатов и практическим выводам.

Биогеохимия — одна из наиболее динамично развивающихся дисциплин. Выпускники университетов, прослушав соответствующие курсы и проведя биогеохимические исследования, внесут и свой вклад в развитие биогеохимии.

Вопросы и задания к ч. I

1. Что является объектом биогеохимии? Дайте определение биогеохимических циклов и биогеохимической структуры биосферы.
2. Обсудите концепцию живого вещества. Осветите взаимосвязь между этой концепцией и развитием биогеохимии.
3. Дайте определение биосферы и покажите ее роль в устойчивом развитии Земли. Используйте современные представления о параметрах биогеохимических циклов и их нарушениях. Обсудите вклад В.И. Вернадского в развитие биосферной науки.
4. Дайте определение глобального биогеохимического цикла и приведите примеры.
5. Представьте обзор исторического развития биогеохимии. Каков вклад химиков и геологов в понимание живой материи? Обсудите научные открытия таких ученых, как А. Лавуазье, Ж. Дюма, Ж. Буссинго и Ю. Либиха в понимании биогеохимических циклов.
6. Какова роль междисциплинарных исследований в развитии биогеохимии. Уделите внимание происхождению генетического почвоведения как предтечи научной биогеохимии.
7. Какова роль геохимии и выдающихся геохимиков в развитии биогеохимии? Приведите примеры.
8. Что известно о В.И. Вернадском как создателе современной биогеохимии и его вкладе в науку?
9. Обсудите теоретическое и практическое приложение результатов биогеохимических исследований. Приведите примеры.

ЧАСТЬ II. ЭВОЛЮЦИОННАЯ БИОГЕОХИМИЯ

Эволюционная биогеохимия изучает происхождение и эволюцию биогеохимических циклов в течение геологической истории Земли. Тщательный анализ, направленный на рассмотрение происхождения живых организмов, активностью которых определяется круговорот большинства химических элементов, должен ответить на следующие вопросы:

- Как происходил синтез элементов во Вселенной?
- В каком виде существовали геохимические циклы до возникновения жизни?
- Как возникла жизнь на Земле?
- Как живые организмы изменили качественно и количественно циклы отдельных элементов?
- Какие геохимические принципы были использованы в метаболических процессах живых организмов?
- Как произошло формирование биогенных отложений нефти и газа?

Принято считать, что еще 4,5 млрд лет назад формирование различных соединений химических элементов на планете Земля происходило полностью за счет физических и химических процессов. Результаты исследований последних лет Заварзина (1984) и Фенхеля с соавторами (1998) показывают, что первые признаки жизни отмечены более 3,5—3,8 млрд лет назад. С тех пор постоянно возрастает роль биологических процессов в перераспределении химических элементов и их соединений.

Рассмотрим происхождение элементов в контексте формирования общего химического состава Земли. Термодинамика энергетических потоков определила рамки, в пределах которых солнечная радиация снабжает энергией химические реакции, геохимические и биогеохимические циклы в различных сферах в процессе эволюции биосферы Земли. В рамках этих ограничений жизнь с большой вероятностью могла возникнуть в последовательности геохимических и фотохимических реакций. Возникнув, живые организмы стали

изменять химический состав протобиотической Земли. Это было связано и с изменением метаболизма живых организмов и его адаптацией к разнообразной окружающей среде.

Глава 3. Происхождение элементов и эволюция минеральных циклов

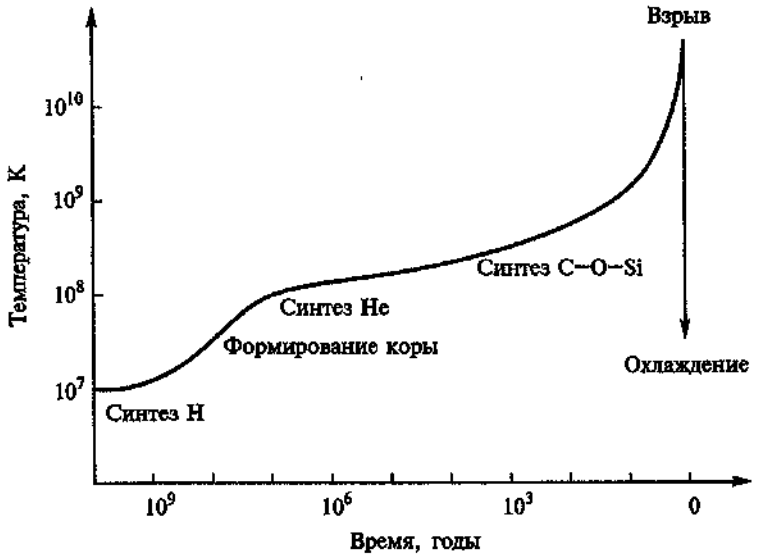
3.1. ПЕРВИЧНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Ядра атомов любого элемента состоят из двух основных компонентов: протонов и нейтронов. Объединение этих составляющих в различных пропорциях ведет к формированию различных элементов и их изотопов. Достаточное для синтеза химических элементов количество протонов и нейтронов было образовано всего за несколько секунд жизни Вселенной. Нейтроны исключительно реакционноспособны по отношению к другим ядрам, особенно быстро они реагируют с протонами, которые поглощают нейтроны. Учитывая существующую в то время температуру, около 10^{10} K, современные расчеты показали, что в течение первых трех минут возникли стабильные ядра дейтерия, гелия-3, гелия-4 и гелия-7.

Следовательно, тяжелый изотоп водорода и изотопы гелия были синтезированы в плазме в несколько первых секунд с массовым соотношением как 3:1. Остальные 90 элементов были синтезированы на определенных звездах и энергетических уровнях, обеспечиваемых в течение жизни звезды и ее смерти. Обоснованным является предположение о том, что элементы произошли из водорода, поскольку в отличие от нейтрона протон стабилен. Более того, водород является преобладающим элементом. Источники энергии звезд обсуждались в течение многих лет, и в настоящее время большинство ученых согласно с гипотезой о существовании подобия «космического реактора» в теле звезд. Такие реакторы могут генерировать не только энергию, но и полный спектр химических элементов.

Последовательность формирования элементов может быть наилучшим образом прослежена при движении по температурной шкале от «умеренных» нескольких миллионов к нескольким миллиардам градусов. На рис. 3.1 это показано схематически. Здесь кривая дает температуру центра Вселенной как функцию времени для звезды с массой, соответствующей солнечной.

Результаты звездных реакций ядерного синтеза приведены в табл. 3.1 в виде серий распада урана-238 (^{238}U). Радиоактивные



Р и с. 3.1. Временна́я шкала синтеза различных элементов в звездах

ядра распадаются под воздействием α-, β- и γ-излучения. Периоды полураспада изменяются от долей секунды до миллиардов лет.

Т а б л и ц а 3.1. **Последовательность распада ^{238}U (по Degens, 1989)**

Элемент	Период полураспада	Излучение	Наименование
Уран ($_{92}U^{238}$)	$4{,}5 \cdot 10^{9}$ лет	α	Уран I
Торий ($_{90}Th^{234}$)	24 дней	β	Уран X1
Протактиний ($_{91}Pa^{234}$)	1.2 мин	β	Уран X2
Уран ($_{92}U^{234}$)	$248 \cdot 10^{3}$ лет	α	Уран II
Торий ($_{90}Th^{230}$)	$80 \cdot 10^{3}$ лет	»	Торий
Радий ($_{88}Ra^{226}$)	1,622 лет	»	Радий
Радон ($_{86}Rn^{222}$)	3,8 дней	»	Радон
Полоний ($_{84}Po^{218}$)	3,0 мин	»	Радий A
Свинец ($_{82}Pb^{214}$)	26,8 мин	β	Радий B
Висмут ($_{83}Bi^{214}$)	19,7 мин	β	Радий C
Полоний ($_{84}Po^{214}$)	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$ с	α	Радий C′
Свинец ($_{82}Pb^{210}$)	21 год	β	Радий D
Висмут ($_{83}Bi^{210}$)	5,0 дней	»	Радий E
Полоний ($_{84}Po^{210}$)	138,4 дней	α	Полоний
Свинец ($_{82}Pb^{206}$)	Стабильный	—	Свинец

Время, необходимое для синтеза элементов в космическом пространстве, простирается от секунд до миллиардов лет. Температурная шкала колеблется в пределах нескольких порядков (см. рис. 3.1). Химический состав Вселенной, за исключением вещества «нейтронных звезд» и «черных дыр», может быть охарактеризован в виде следующей пропорции. Из 1 000 000 атомов водородом представлены 924 400; 74 000 — гелием; 830 — кислородом; 470 — углеродом; 84 — азотом; 82 — неоном; 35 — магнием; 33 — кремнием; 32 — железом; 18 — серой; 8 — аргоном; 3 — алюминием; 3 — кальцием и оставшиеся 2 атома — для всех остальных элементов.

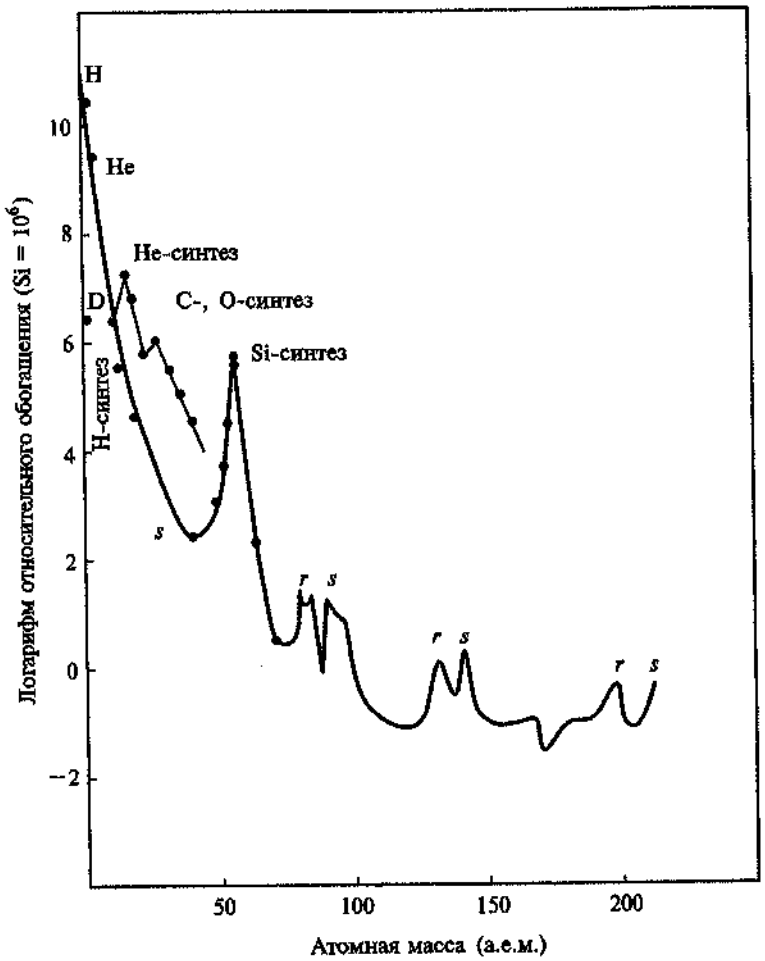
Присутствие наиболее распространенных элементов (относительно Si) видно из рис. 3.2. Ниже показано относительное обогащение солнечной атмосферы наиболее распространенными элементами (по Cameron, 1982).

Химический элемент*	Относительное обогащение (атомы/10^{6} атомов Si)
H (1)	$3{,}18 \cdot 10^{10}$
He (2)	$2{,}21 \cdot 10^{9}$
C (6)	$1{,}18 \cdot 10^{7}$
N (7)	$3{,}74 \cdot 10^{6}$
O (8)	$2{,}15 \cdot 10^{7}$
Ne (10)	$3{,}44 \cdot 10^{6}$
Mg (12)	$1{,}06 \cdot 10^{6}$
Si (14)	$1{,}00 \cdot 10^{6}$
S (16)	$5{,}00 \cdot 10^{5}$
Ar (18)	$1{,}17 \cdot 10^{5}$
Fe (26)	$8{,}30 \cdot 10^{5}$

* В скобках указан атомный номер.

Остальные химические элементы присутствуют лишь в следовых количествах. Используя химические термины, можно сказать, что Вселенная состоит из водорода и гелия с примесями всех других элементов.

Таким образом, формирование элементарных частиц и элементов подчиняется логическому порядку, который, в свою очередь, может быть использован учеными для ранжирования космических событий и временных датировок. Формирование кислорода и углерода происходит относительно легко при делении водорода, дейтерия и гелия. Следовательно, их распространенность характеризуется сходными величинами.



Р и с. 3.2. Схематическая кривая распространения атомов (относительно Si = 10^6) как функция атомного веса

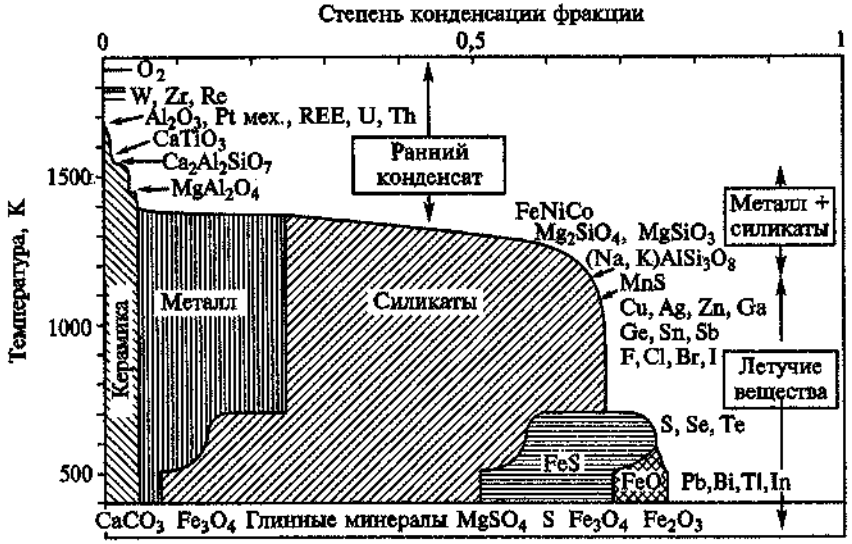
3.2. ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕМЛИ

Эволюция Земли настолько сложна, что в рамках данного раздела невозможно рассмотреть ее целиком. Рассмотрим лишь наиболее существенные моменты формирования основных компонентов протобиотической Земли: литосферы, атмосферы и гидросферы.

Эволюция литосферы

В настоящее время доказано, что Солнечная система развивалась из вращающейся дисковидной небулы (stellisk). Температура и давление во внутренней части были около 1400 К и 10 Па (10^{-4} атм). В соответствии с существующими теориями на первых стадиях конденсации происходило формирование окислов кальция, алюминия, титана и силикатов, металлов платиновой группы, железа и никеля. Эта конденсация началась при температуре около 1360 К. При снижении температуры до 1200 К происходил синтез силикатов в форме $MgSiO_3$.

Объем прото-Земли образовался в течение ранних стадий конденсации солнечной небулы. В результате произошло подразделение прото-Земли на относительно затвердевшие слои железа, расположенные над мантией из силикатов магния. Более поздние стадии конденсации происходили, когда небула остыла до относительно низкой температуры около 400 К. Образовавшийся равновесный конденсат содержал железо, сульфиды железа, гидратированные силикаты магния и некоторые летучие вещества. Смесь этих веществ с конденсатами, образовавшимися при более высоких температурах, как полагают, существовала на Земле в течение долгого времени (10^5 — 10^7 лет) до образования системы «верхняя мантия — кора» (рис. 3.3). Три типа пыли конденсировались из сол-



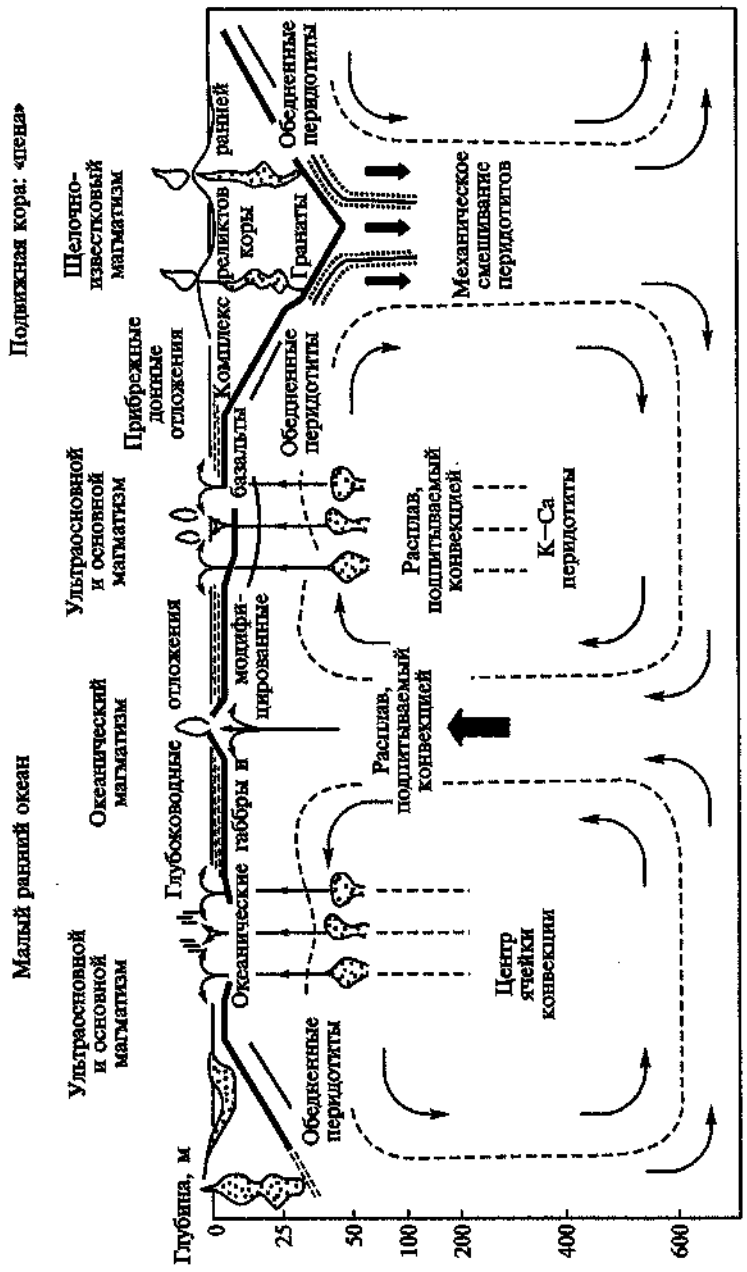
Р и с. 3.3. Конденсация солнечного газа при 10^{-4} атм (10 Па)

нечного газа: окислы, металлические никель — железо и силикаты магния. При остывании железо реагировало с H_2S и H_2O, образуя FeS и FeO. Дальнейшие изменения происходили при температуре ниже 400 К.

Дегазацию Земля испытывала 4 млрд лет назад, что привело к образованию протоатмосферы и прото-гидросферы. Последующая эволюция литосферы Земли была связана с температурными изменениями, что выразилось в конвективных режимах потоков и мантии. Рассеянный материал коры и гидротермически образованные обогащенные железом глины аккумулировались в эфемерной коре океана, состоявшей из обедненных щелочами базальтов и габбров, которые произошли из магмы при плавлении восходящих потоков перидотитов. Последовательность магматизма и остывания показана схематически на рис. 3.4.

Ранее 4 млрд лет назад интенсивный вулканизм, резкие перемещения полигональных клеток (рис. 3.5) и огромные тектонические давления препятствовали появлению континентоподобных образо-

Р и с. 3.4. Магматизм и остывание ранней Земли (по Degens, 1989)



Р и с. 3.5. Схематическое представление полигональной тектоники на ранней Земле (по Degens, 1989)

ваний коры. В то время могли возникать лишь небольшие «лужайки» до нескольких сотен километров в поперечнике как протоконтиненты.

Наиболее старые сохранившиеся породы имеют возраст около 3,8 млрд лет и по ним можно изучать эволюцию земной коры (бокс 3.1).

Б о к с 3.1. **Послойная структура Земли (по Degens, 1989)**

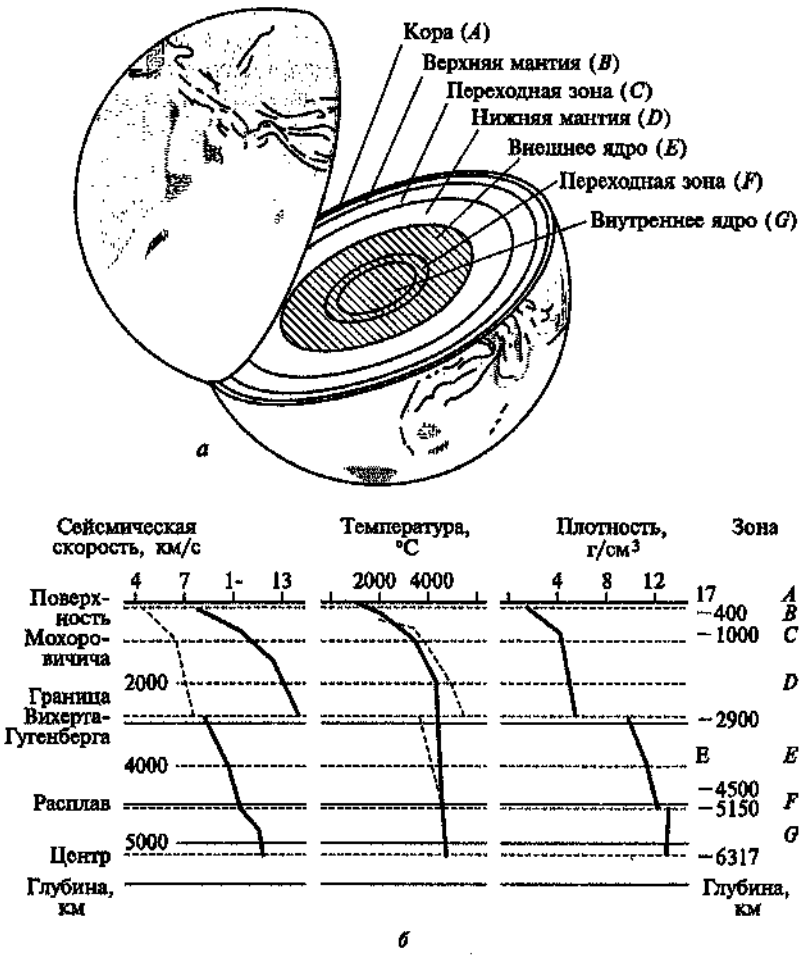
Геологи подразделяют земной шар на кору, мантию и ядро. На основании современных геохимических данных предложена следующая модель строения Земли. Глубины измерений даны в км:

A — кора — от 10 до 70;
B — верхняя мантия — до 400;
C — транзитная зона — от 400 до 1000;
D — нижняя мантия — от 1000 до 2900;
E — жидкое внутреннее ядро — до 4600;
F — транзитная зона — от 4600 до 5150;
G — твердое внутреннее ядро — от 5150 до 6371.

Самый тонкий слой — кора, имеющая среднюю толщину только 17 км и состоящая из двух силикатных слоев: сиалического, обогащенного алюминием, и симатического, обогащенного магнием и железом. Континенты в основном сложены сиалическими материалами, подстилаемыми симатическим субстратом (рис. 3.6, *а*).

Земную кору и верхнюю часть подстилающей ее верхней мантии называют *литосферой*; она представляет собой внешнюю сферу «твердой» Земли. Слой ниже литосферы (80—100 км) — *астеносфера*, которую геофизики определяют как слой пониженной твердости, прочности и вязкости в верхней мантии Земли. Вещество астеносферы считается частично расплавленным и представляет собой «смазку», по которой перемещаются геологические платформы. Нижняя мантия состоит из железомагниевых силикатов, тогда как ядро считается состоящим из железа и никеля. Более легкие элементы, такие как сера и кремний, также входят в астеносферу. Структурные свойства земных слоев схематически показаны на рис. 3.6, *б*.

Примитивная кора Земли была сложена основными породами. Массивные бомбардировки коры метеоритами и связанные с этим разрушения стерли геологические датировки старше 3,9—4,2 млрд лет. В дальнейшей эволюции земной литосферы можно выделить,



Р и с. 3.6. Структурные свойства Земли и соответствующие физические параметры (по Degens, 1989)

по крайней мере, три цикла между 4 и 2,5 млрд лет назад. Наиболее древние геологические породы — гнейсы западной Гренландии — содержат включения метабазальтовых и метаседиментационных пород, которые имеют возраст около 4 млрд лет и которые могут быть интерпретированы как реликты ранней коры. По-видимому, первые 500—700 млн лет геологической истории Земли не имеют стратиграфических записей.

Глобальная стабилизация континентальной коры, называемая *кратонизацией*, произошла примерно от 3,0 до 2,5 млрд лет назад.

Эволюция атмосферы

После дифференциации литосферы на кору и мантию и охлаждения, вызвавшего формирование гидросферы, дальнейшее регулирование температуры на прото-Земле происходило вследствие тектонических циклов и абиотического выветривания.

В конце периода отвердения земного шара большая часть водяных паров, находящихся в атмосфере, была сконденсирована в форме примитивного протобиотического океана. Это привело к формированию атмосферы с преобладанием молекулярного азота (N_2) и соединений углерода, в основном двуокиси (CO_2) и окиси (CO) (бокс 3.2). Молекулярный водород (H_2) был важным следовым компонентом. По-видимому, его содержание было результирующим между вулканическими выбросами и улетучиванием в космическое пространство. Свободный молекулярный кислород (O_2) в основном отсутствовал. Его накопление в виде тонкого слоя могло происходить в верхних слоях атмосферы вследствие фотодиссоциативных реакций двуокиси углерода и воды.

Бокс 3.2. **Содержание CO_2 в протобиотической атмосфере (Заварзин, 1984; Будыко и др., 1985; Fenchel et al., 1998)**

Содержание и степень окисления углерода в ранней атмосфере Земли до сих пор вызывает много споров. Современные модели предполагают существование атмосферы, обогащенной CO_2, со следами метана и несколько большими количествами окиси углерода. Известно, что в настоящее время вулканическая активность вносит наибольший вклад в поступление CO_2 из мантии; логично предположить это и для прошлых геологических эпох. Столь же вероятно предположение, что окислительные процессы в верхней мантии были такими же, как и в наши дни. Более того, побочные продукты гидролиза воды были способны окислять как CH_4, так и CO. Возможная реакционная последовательность при этом выглядит следующим образом:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$$

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$$

$$CH_3 + OH \rightarrow H_2CO + H_2$$

$$H_2CO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$$

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$

Продуцируемый водород мог улетучиваться в космическое пространство, оставляя углерод в состоянии полного окисления.

Истинные величины содержания CO_2 в ранней атмосфере не могут быть точно оценены. Один из способов оценки основан на определении величин углерода в карбонатных породах. Современные исследования дают величину его содержания в 10^{17} т. Этого достаточно, чтобы обеспечить атмосферное давление углерода на уровне 60 бар, если бы он весь был переведен в газообразную форму CO_2. Если бы только треть этого количества присутствовала в атмосфере в момент отвердевания Земли, то это бы обеспечило давление около 20 бар, что могло бы создать среднюю температуру на Земле в пределах 80 °C. Длительность существования такой CO_2-насыщенной атмосферы зависит от скорости трансформации силикатных пород в карбонаты, которая в свою очередь изменялась в зависимости от поверхностной температуры на ранней стадии развития Земли и от размера площади континентов, подверженной выветриванию.

Физические модели эволюции Солнца показывают, что освещение земной поверхности возрастало с течением времени, вызывая пропорциональные изменения в радиационном балансе Земли для поддержания стабильного, биологически приемлемого климата. Такие изменения могли приводить к обеднению атмосферной двуокиси углерода в основном из-за происходящих процессов выветривания согласно следующему упрощенному уравнению реакции:

$$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$$

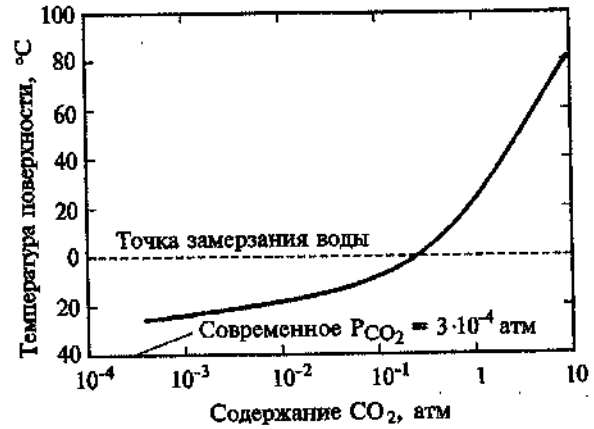
Этот процесс мог бы уменьшить содержание двуокиси углерода в древней атмосфере, степень улавливания тепловой радиации, а также тепличный эффект. Логично предположить, что и в то время тепличный эффект был вызван двуокисью углерода. Выветривание силикатов с образованием карбонатов также можно рассматривать как основной механизм поглощения этого газа с обратным эффектом. Это связано с тем, что возрастающее потепление приводит к более высоким скоростям удаления CO_2 и последующему охлаждению при уменьшении содержания этого газа в атмосфере. Атмосфера с 10-барным содержанием CO_2 могла быть устойчивой в течение нескольких сотен миллионов лет, если вся поверхность Земли в то время была покрыта океаном. Поскольку рассчитанная величина солнечного освещения в то время была на 30 % меньше по сравнению с нашими днями, то атмосфера с такой концентрацией могла бы привести к средней температуре около 85 °C (рис. 3.7).

Наличие такой теплой, насыщенной CO_2 атмосферы не может быть подтверждено геологическими данными, поскольку, как было уже отмечено, все имеющиеся записи в геологических осадочных породах моложе 3,8 млрд лет были стерты последующими процессами. Однако описанные процессы могли бы контролировать содержание CO_2 в атмосфере в периоды более 10^7 лет (рис. 3.8).

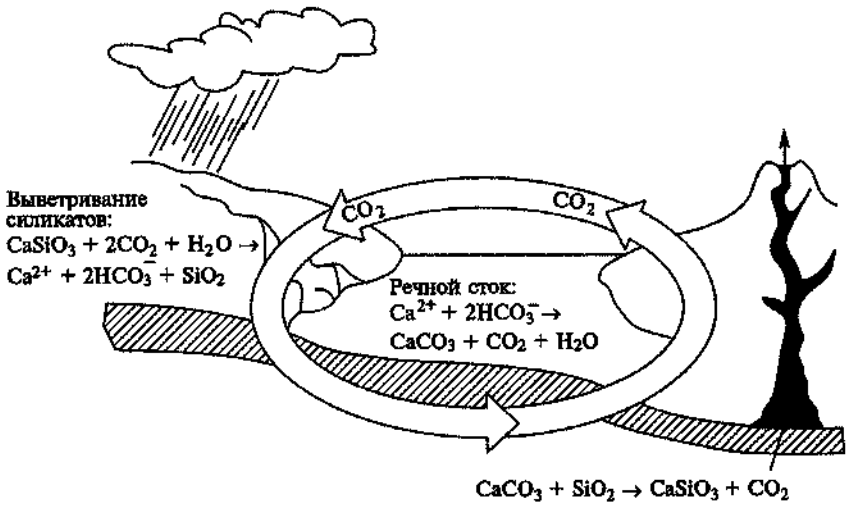
Другим важным экологическим параметром, определяющим состояние ранней Земли, был поток ультрафиолетовой (УФ) радиации. В настоящее время УФ-радиация с длиной волны 200—300 нм адсорбируется в стратосферном озоновом слое, который защищает биоту от ее губительного воздействия. В ранней атмосфере озон отсутствовал и УФ-радиация могла достигать поверхности Земли без всякой адсорбции, что препятствовало формированию больших комплексных молекул и возникновению жизни.

Одна из гипотез, объясняющих снижение УФ-радиации, основана на фотохимии серы. Сера в виде сероводорода (H_2S) и двуокиси серы (SO_2) могла попасть в атмосферу при вулканических извержениях. Под воздействием интенсивной солнечной радиации эти газы могли быть фотохимически трансформированы в различные химические вещества.

Большая часть попавшей в атмосферу серы должна быть окислена до сульфатов в реакциях с атомарным кислородом (O) и гидроксилрадикалом (OH) или растворена в океанической воде в виде SO_2. Однако существенная часть вулканической газообразной серы могла быть конвертируема в пары элементарной серы, состоящей из S_8 наряду с другими газообразными молекулами серы S_n, $2 \leq n \geq 12$. S_8 представляет собой кольцевую молекулу, способную поглощать коротковолновой ультрафиолет в равной или даже большей степени по сравнению с озоном (рис. 3.9).



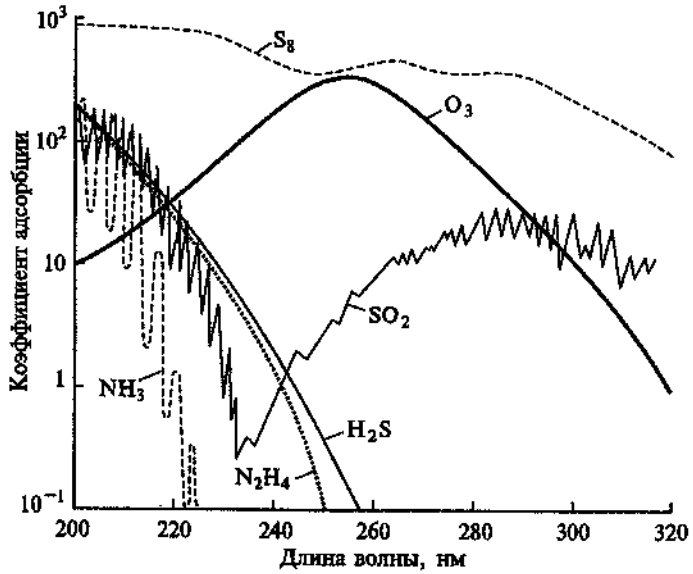
Р и с. 3.7. Средняя поверхностная температура на ранней стадии Земли как функция содержания CO_2 в атмосфере при предположении, что солнечное освещение было на 30 % меньше современного (по Engel, Macko, 1993)



Р и с. 3.8. Схематическое изображение влияния континентального выветривания, отложения карбонатов и тектонической активности на содержание CO_2 в ранней атмосфере (по Fenchel et al., 1998)

Концентрация паров серы в примитивной атмосфере могла быть ограничена только давлением ее насыщенного пара, строго зависящим от температуры. При отмеченной выше температуре того периода (около 85 °С) пары серы должны быть представлены в значительном количестве в атмосферной оболочке, чтобы защитить земную поверхность от вредного воздействия солнечной УФ-радиации. Таким образом, теплая, обогащенная CO_2 древняя атмосфера могла быть благоприятной для ранней жизни.

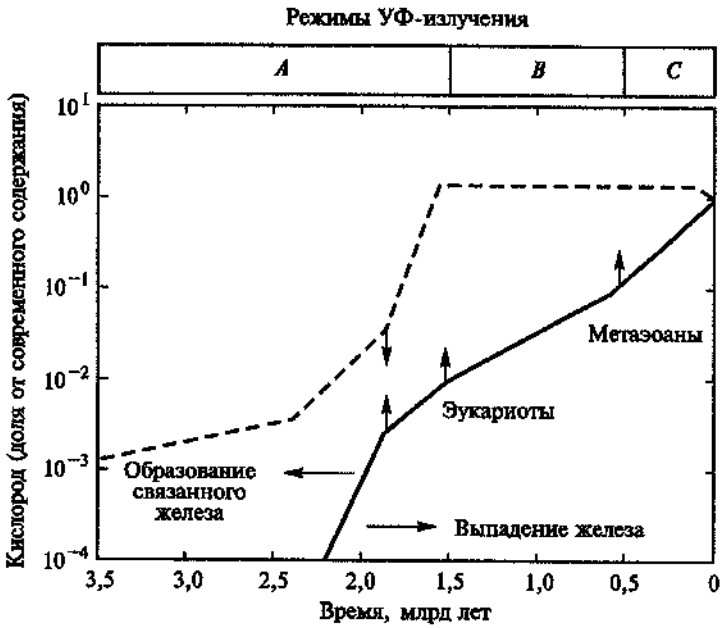
Присутствие газообразной серы могло предотвращать фотолиз аммония (NH_3). Аммоний рассматривается как очень важный компонент во всех моделях предбиотического синтеза органических молекул. Адсорбция УФ-молекулами аммония происходит при длине волны меньше 225 нм. Следовательно, в отсутствие поглощения УФ-радиации другими молекулами аммоний быстро разлагался до N_2 и H_2. В присутствии молекул серы, таких как SO_2, H_2S и особенно S_8, аммоний и продукт его фотодиссоциативной реакции гидразин (N_2H_2) могли быть защищены от распада. Относительно высокая концентрация аммония в предбиотической атмосфере могла облегчить возникновение жизни и биогеохимических циклов.



Р и с. 3.9. Коэффициенты адсорбции различных газов в области коротковолновой УФ-радиации (по Engel, Macko, 1993)

Возникновение и развитие жизни послужило дополнительным фактором, определяющим состав атмосферы на временной шкале $10^0 - 10^7$ лет (рис. 3.10). Пунктирные и сплошные линии на рис. 3.10 характеризуют верхние и нижние пределы содержания кислорода, основанные на геологических и биологических ограничениях; стрелки показывают вероятную связь с кислородом. УФ-режим: *A* — глубокое проникновение волн длиной 210—285 нм; *B* — проникновение до поверхности только волн длиной 210—285 нм; *C* — инсоляция поверхности только волнами с длиной 230—290 нм.

Механизмы биологического воздействия на климатический гомеостазис разнообразны. Отражение от поверхности Земли (альбедо) определяет радиационный баланс, поскольку скорость расселения растений на суше сильно зависит от величин альбедо. Уменьшение содержания CO_2 в атмосфере происходит быстрее вследствие биологически ускоренного выветривания в окислительных условиях. Обеднение CO_2 сопровождалось снижением средней температуры до 20 °С, предопределяя среду, благоприятную для дальнейшего развития организмов, что в свою очередь усилило солнечное освещение в течение последнего милиарда лет.



Р и с. 3.10. Историческая реконструкция трендов атмосферного кислорода и режимов УФ-радиации на поверхности Земли (по Frenchel et al., 1998)

Окислы азота, озон и особенно кислород также сильно влияли на развитие биоты. Единственное исключение составляют благородные газы: Ar, He, Cr. В течение геологической истории Земли наибольшее воздействие на состав атмосферы по сравнению с другими видами оказали микроорганизмы, особенно на ранних стадиях развития биосферы.

В течение раннего архея (> 3,0 млрд дет назад) состав атмосферы, вероятно, был нейтральным или со слабым проявлением восстановительных процессов. Динамика состава атмосферы определялась активностью вулканов и фотохимическим окислением. С развитием метаногенных археобактерий в атмосфере мог аккумулироваться в значительных количествах метан (CH_4). Несомненно, это усилило парниковый эффект и воздействие климата на взаимовлияние биосферы и атмосферы.

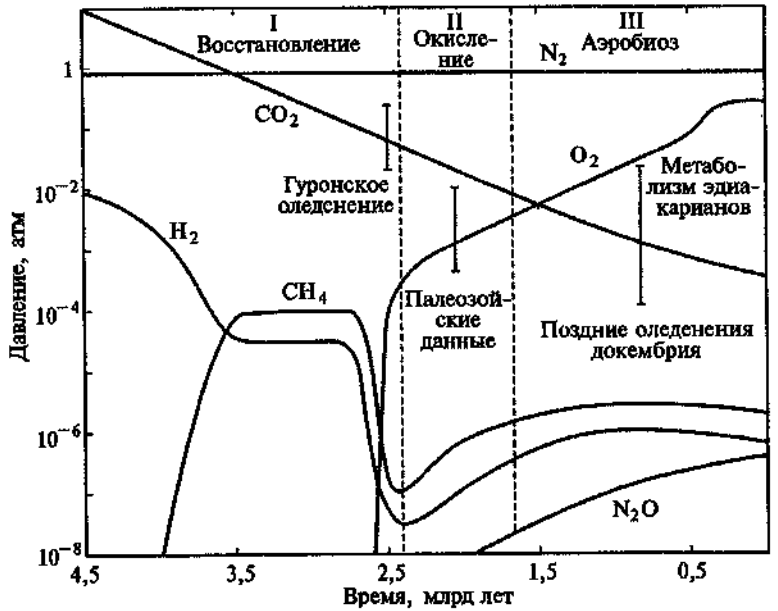
Около 3,5 млрд лет назад начал развиваться анаэробный фотосинтез. Это и дальнейшее развитие окислительного фотосинтеза положило начало коренным изменениям в биосфере Земли. Проте-

кание химических реакций и состав предбиотической атмосферы были изменены коренным образом за счет продуцирования микроорганизмами кислорода. Прежде всего это было связано с формированием гидроксилрадикалов, которые ответственны за протекание окислительных реакций в атмосфере. Окислительные реакции в свою очередь способствовали возникновению механизмов формирования озона. Озоновый слой защитил биоту на поверхности Земли, особенно в наземных системах, и благоприятствовал дальнейшему развитию биосферы. Оксигенация атмосферы, так же как и предшествующая оксигенация океана, привела к возникновению новых биогеохимических циклов элементов. Примитивные бескислородные циклы были существенно реорганизованы с появлением биогеохимических цепей и звеньев, что привело к полному окислению различных восстановленных соединений, таких как закись железа и сульфид. Примером появления этих изменений свидетельствует появление геологических отложений окиси железа в течение среднего протерозоя. Эволюция других биогеохимических процессов также являлась последствием насыщения кислородом атмосферы. Другим примером может служить аэробное окисление метана и окисление аммония до нитрата с последующей нитратредукцией до закиси азота и молекулярного азота. Все последние процессы были связаны с активностью бактерий. В дополнение к воздействию этих биогеохимических процессов на состав атмосферы изменялось поглощение тепличных газов, о котором детально говорится в работах Г.А. Заварзина (1984).

Активность микробов также оказывала воздействие на содержание в атмосфере других газов, таких как CO, NO и H_2. Возможные изменения состава атмосферы с течением времени показаны на рис. 3.11.

Две отметки на кривой CO_2 показывают верхний и нижний пределы концентрации двуокиси углерода (pCO_2) в течение периода обледенения, рассчитанные с использованием 1-D климатической модели. Отметки на кривой O_2 показывают верхний и нижний пределы концентрации кислорода (pO_2) от 1,5 до 2,5 млрд лет назад, основанные на комбинации палеопочвенных данных и теоретически выведенных из кривой pCO_2. Кривые для H_2, CH_4 и N_2O полностью основаны на теоретических предпосылках.

Следовательно, независимо от последовательности циклов самой микробной эволюции ясно, что микробная активность изменила химический состав атмосферы. Хотя эти изменения в химическом составе атмосферы были громадными, они происходили очень медленно и постепенно, в течение сотен миллионов или даже миллиардов лет.



Р и с. 3.11. Возможные изменения состава атмосферы с течением времени (по Engel, Macko, 1993)

Эволюция гидросферы

Возраст Земли, как уже упоминалось выше, в настоящее время принимается в 4,6 млрд лет. Первоначально поверхность планеты не имела воды и была покрыта реголитом, как, например, поверхность Луны. Согласно данным А.П. Лисицына (1989), в период от 4 до 3,8 млрд лет назад появилась вода, которая пропитала реголит, а затем стала заполнять пониженные участки планеты (с океанической корой). Для возникновения океана должны совпасть следующие условия:

- наличие большого объема жидкости;
- элементы, которые могут заполнить океан, должны быть в изобилии;
- вещество должно быть в преимущественно жидком состоянии при стандартных температуре и давлении (СТД);

- наличие понижений рельефа;
- гравитация Земли должна быть достаточной для удержания океана.

Наиболее распространенные элементы (за исключением инертных He и Ne) — H, O, C и N. Рассмотрим величины СТД водорода и его химических соединений. Водород плавится при – 259,2 °C и закипает при – 252,8 °C (1 атм.); таких условий не было на поверхности Земли 4,5 млрд лет назад. Обратимся к другим соединениям водорода и остальных преобладающих элементов: H_2O, NH_3 и CH_4. Физические свойства этих соединений при СТД представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. **Стандартные величины температуры для различных физических состояний химических соединений водорода при 1 атм**

Химические соединения	Физическое состояние, °C		
	Твердое	Жидкое	Газ
H_2O	0	100	> 100
NH_3	– 77	– 44	– 33
CH_4	– 187	– 174	– 164

Таким образом, вода представляется единственным кандидатом для заполнения океана на земной поверхности. Современные изотопные данные показывают, что это произошдо более 3,3 млрд лет назад, а современная гидротермическая активность на суще и под морем в основном связана с рециркуляцией древней воды.

Первоначально вода появилась у полюсов, где температура была ниже 100 °C. Объем океана и его глубина составляли в то время не более 1/5 от современных величин. В это же время появились и первые осадочные породы.

Протоокеан напоминал современный океан; ионы натрия (Na^+) и хлорида (Cl^-) были основными ионами, тогда как калий (K^+), магний (Mg^{2+}), кальций (Ca^{2+}) и бикарбонаты (HCO_3^-) присутствовали в меньших количествах. Сульфаты (SO_4^{2-}) отсутствовали, поскольку не было окислительной атмосферы. В тот период эта реакция воды могла соответствовать высокому давлению атмосферной CO_2. Близка этой точке зрения и разработанная концепция содового океана для объяснения древней абиотической химии воды (бокс 3.3). Эта концепция предполагает, что карбонат натрия мог быть основным химическим соединением в первичном океане.

Бокс 3.3. **Концепция содового океана (по Degens, 1989)**

Эта концепция основана на трех предположениях:

- весь современный объем воды, равный $1{,}350 \cdot 10^9$ млн т, присутствовал с самого начала (> 3,3 млрд лет);
- весь углерод коры был спонтанно освобожден как CO_2, составляя в целом $65{,}5 \cdot 10^9$ млн т C;
- выветривание могло происходить с высокой скоростью при существующих в то время концентрациях CO_2 в атмосфере.

Считается, что весь CO_2 был связан вследствие поверхностного выветривания в течение примерно 100 млн лет. Щелочи, в наибольшей степени натрий и калий, служили контрионами для бикарбонатов и хлоридов, тогда как высвобождаемые при выветривании кальций и магний оставались свободными. Конечным химическим продуктом был ранний *содовый океан*, по химическому составу напоминающий озеро Ван в Восточной Анатолии (Турция) — четвертое наибольшее замкнутое озеро на Земле и многие другие озера, возникшие в вулканических кратерах. Литр за литром эти растворы могли вымывать карбонаты и приводить к их накоплению в количествах, превышающих содержание бикарбонатов в морской воде более чем в 10^3 раз, прежде чем карбонат натрия (Na_2CO_3) начинал осаждаться.

Карбонаты натрия были основными солями, хотя могли существовать и другие, например бикарбонат натрия ($NaHCO_3$). При максимальной растворимости при 35 °C 320 г Na_2CO_3 растворимы в 1 кг раствора, что соответствует 470 г Na_2CO_3 на кг воды или 53,3 г углерода на кг воды. Это показывает, что первичный океан мог сохранять любые количества карбоната натрия, не будучи перенасыщенным. При высоких pH (около 9) наличие соды в растворе сопровождается его щелочностью в пределах 0,05—0,1 мэкв/л. Для углерода это соответствует 0,5—1 г на кг воды. Принимая во внимание огромные запасы углерода и натрия в литосфере, такие концентрации могли иметь место в первичном океане.

При рассмотрении модели раннего содового океана необходимо обосновать дальнейшую эволюцию химии воды, поскольку в современной морской воде преобладают хлориды. Наиболее подходящее объяснение основано на постепенном удалении растворимого Na_2CO_3 из океана вследствие трех причин:

— накопления вод в порах донных отложений;

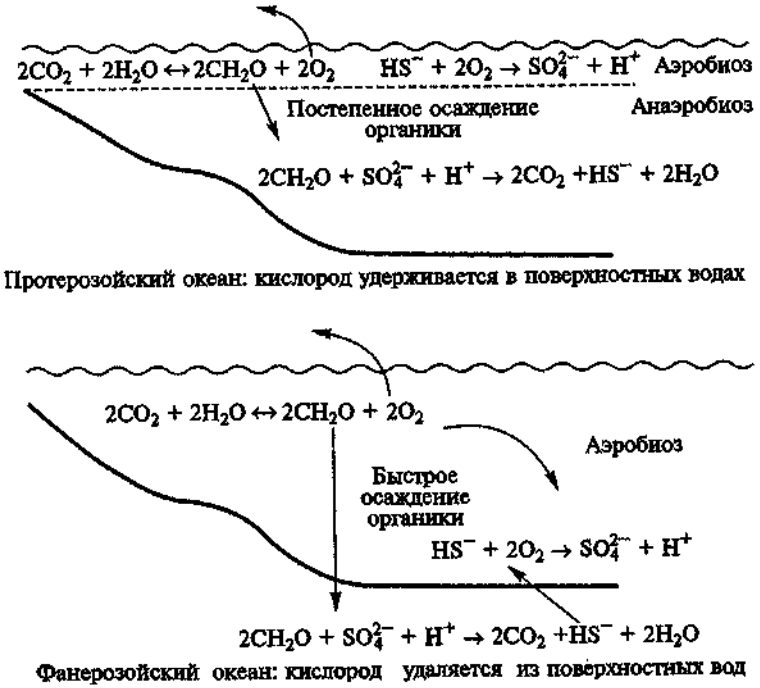
— миграции морской воды в кору;

— биогенного восстановления до органического углерода с последующим захоронением в донных отложениях.

После многих регрессий и трансгрессий Мирового океана в течение геологической истории щелочноземельные металлы стали частью континентальной коры с отложением карбонатов. Около

1 млрд лет назад примитивный содовый океан был превращен в современные соленые морские воды. Изменения pH и, возможно, *Eh* существенно изменили морскую среду. Это относится как к карбонатной системе, которая была смещена от натрия к кальцию, так и к управляемому магнием минеральному равновесию.

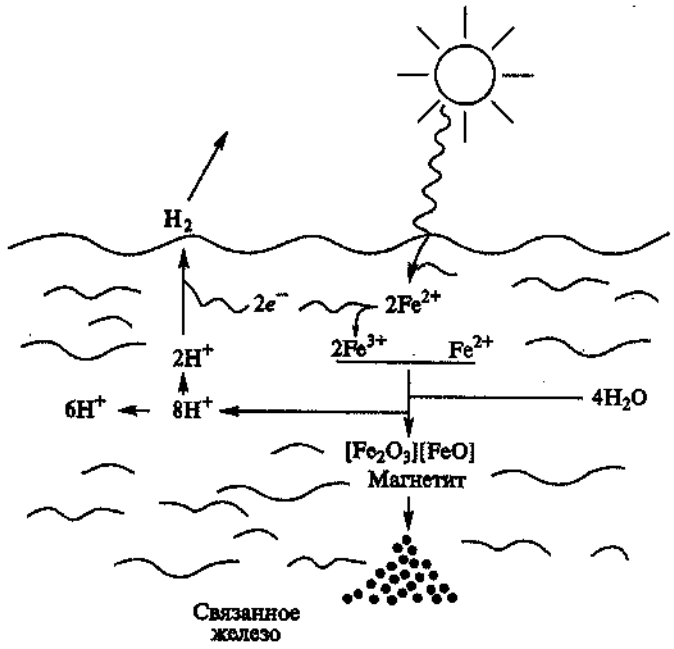
Сульфатная система появилась и развивалась после возникновения анаэробного и затем аэробного фотосинтеза. На рис. 3.12 представлена схема реорганизации биогеохимических циклов в связи с увеличением содержания кислорода в течение протерозоя—фанерозоя. Можно видеть, что в протерозойском океане (верхняя часть рисунка) происходило медленное накопление органической массы вследствие замедления процесса сульфатредукции в преимущественно анаэробной водной толще. Увеличение содержания кислорода привело к развитию зоопланктона (нижняя часть) и быстрому накоплению продуктов его жизнедеятельности в донных отложениях, что способствовало оксигенации воды и уменьшению анаэробного разложения органической массы.



Р и с. 3.12. Предполагаемая схема реорганизации биогеохимических циклов в связи с увелчением содержания кислорода в течение протерозоя—фанерозоя (по Logan et al., 1995)

Последующее изменение содержания атмосферного кислорода и соответственно эволюция химического состава океана продолжались в период приблизительно от 2,4 до 1,7 млрд лет назад. В течение этого времени атмосфера, по-видимому, становилась окисленной, но в глубоких водах океана еще преобладали восстановительные процессы. Подтверждением этому служит формирование связанных железных отложений (Banded Iron Formations, BIFs), которые в русскоязычной геологической литературе называют *осадочными железистыми кварцитами* или *джеспилитами*, что свидетельствует о наличии в глубоком океане растворимой закиси железа (рис. 3.13).

Отсутствие новых связанных железных отложений (BIFs) около ~ 1,7 млрд лет назад указывает на окончание предыдущей стадии и начало третьей и конечной стадии эволюции атмосферы и соответственно эволюции химического состава океана. Как только глубокие океанические воды освободились от закисного железа, содержание атмосферного O_2 могло быстро приблизиться к его совре-



Р и с. 3.13. Фотопродуцирование водорода и окисление железа, сопровождающиеся формированием связанных отложений железа (джеспилитов) в течение ранней истории Земли (по de Duve, 1991)

менному содержанию. Углеродный цикл в то время функционировал примерно как и сейчас.

Замечательным природным самописцем изменений состава солей океана геологического прошлого являются отложения эвапоритов. Особенно большие их количества накапливались в течение раннего кембрийского и пермского геологических периодов. В дальнейшем, на протяжении фанерозоя, выделяются пять этапов грандиозного накопления эвапоритов. Химический анализ этих эвапоритов позволяет заключить, что с началом фанерозоя, т.е. около 600 млн лет назад, химический состав Мирового океана и его соленость были близки к современным величинам. Это подтверждается и палеонтологическими данными: за все это время не происходило изменений солености от пределов, считающихся летальными для морских организмов (снижение до 30 ‰ или повышение до 35—36 ‰).

Накопление в составе эвапоритов наряду с хлоридами натрия также и сульфатов кальция приводило к захвату большого количества кислорода из атмосферы, что было связано с окислением сульфидной серы до сульфатной. Из воды удалялось очень значительное количество кальция. Первые сульфаты появились только в протерозое, что отражает изменение состава атмосферы, когда содержание кислорода стало достаточным для окисления сульфидов.

Переломный период в развитии Мирового океана начался около 2,6—2,2 млрд лет назад, когда воды стали проникать в рифтовые долины срединных хребтов протоконтинента Земли. Вода с этого момента стала расходоваться на процессы гидратации океанической коры, а из срединных хребтов поступало в океан огромное количество различных металлов. Начиная с 1 млрд лет назад, объем воды в океане и ее состав практически не менялись. Происходила лишь трансформация поверхности суши и соответствующее перераспределение воды.

3.3. ПРЕДБИОТИЧЕСКАЯ ЗЕМЛЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ

Итак, в течение ранних периодов развития Земли круговорот минеральных элементов зависел напрямую от происхождения планеты и ее геологической эволюции. Существование системы активной мантии и коры свидетельствует о наличии на ранней предбиотической Земле активного обмена элементами между атмосферой, литосферой и гидросферой. Важность минерального обмена в системе «мантия—кора» может быть оценена при сравнении нашей планеты с другими планетами, имеющими сходную космическую

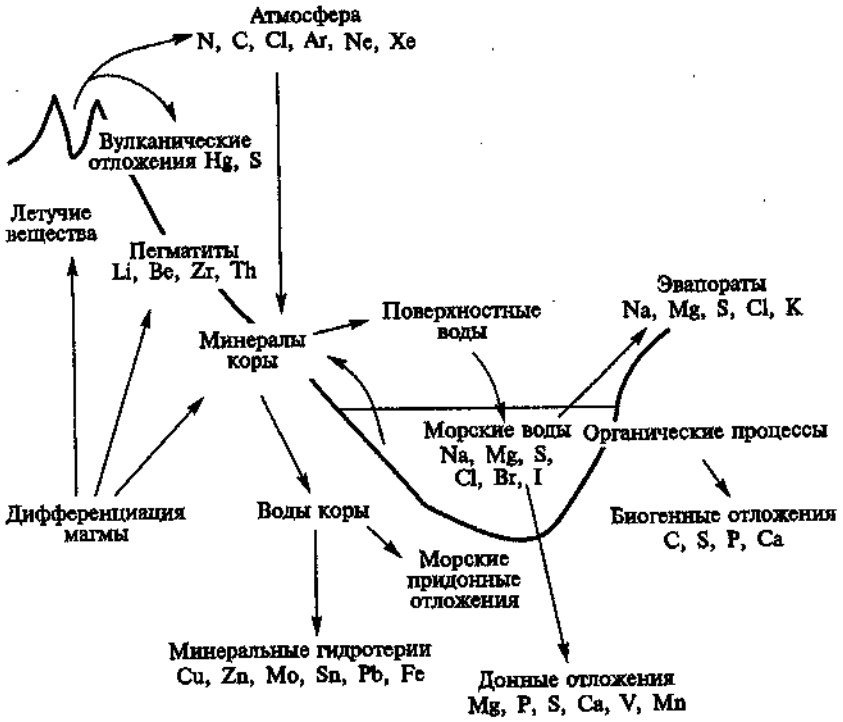
историю, такими как Марс и Венера. Быстрое остывание Марса вследствие его малого диаметра существенно уменьшило тектоническую активность и соответственно абиотический круговорот элементов в массе этой планеты, тогда как на Венере периодическая и катастрофическая реформация коры могла бы усилить круговорот элементов, но одновременно исключить развитие жизни.

Геохимический цикл двуокиси углерода между атмосферой, литосферой и гидросферой (см. подразд. 3.2) представляет собой хороший пример абиотического (но температурно-зависимого) цикла на ранней Земле с изменением формы нахождения химических элементов. Например, CO_2 (газовая форма) периодически превращался в карбонаты (твердое вещество), хотя окислительно-восстановительный статус углерода сохранялся.

Круговорот галогенов, различных металлов и металлоидов (железо, марганец, натрий, магний, цинк, ртуть), азота и фосфора также протекал в основных сферах прото-Земли вследствие вулканизма, гидротемальных выходов и тектонических подвижек земной коры. Более детальное рассмотрение предбиотических циклов биофильных элементов (элементов, необходимых для жизни) дано ниже (см. гл. 7—12). Схемы предбиотических циклов других элементов показаны на рис. 3.14.

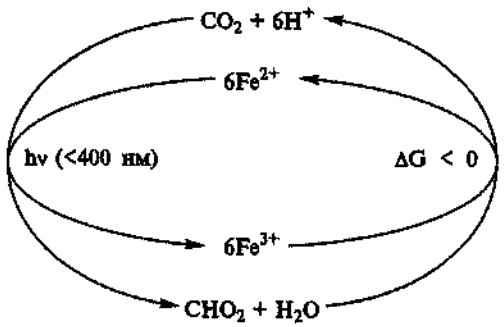
Основные процессы, которые определяли абиотичекие циклы на ранней Земле, могли быть следующими:

- — тектонические и термальные изменения в перераспределении элементов и их соединений среди различных минеральных фаз в коре и мантии;
- — временные изменения доступности элементов и их химических соединений для обмена в системе «литосфера — атмосфера — гидросфера»;
- — реакции адсорбции, осаждения, агрегации и обмена, что в различной степени определяет удержание и иммобилизацию элементов в гидросфере, например формирование глин в донных отложениях;
- — кислотно-основное выветривание выходящих на поверхность материалов коры под воздействием двуокиси углерода;
- — водный и воздушный транспорт элементов и соединений, высвобождаемых при выветривании;
- — выборочные изменения в составе выветриваемых и перемещаемых минералов вследствие изменений химического состояния входящих в них элементов;
- — абиотическая редокс-трансформация.



Р и с. 3.14. Обобщенное представление об источниках и поглотителях отдельных элементов для иллюстрации основных сфер (литосфера, гидросфера и атмосфера) и ведущих геохимических процессов, изменяющих миграцию элементов (по Cox, 1995)

Рассмотрим эти процессы более детально. Например, при термальной дифференциации системы «ядро — мантия — кора» ранней Земли многочисленные реакции могли привести к появлению окисленных форм железа, серы и углерода. Эти окисленные соединения влияли на окислительно-восстановительные процессы на раннем этапе развития планеты. Эмиссия диоксида серы (SO_2) при вулканической и гидротермальной активности сопровождалась поступлением окислов в атмосферу и гидросферу. Фотодиссоциация водяных паров в атмосфере, несомненно, приводила к образованию хотя и малых, но очень существенных количеств молекулярного кислорода. Более того, вызываемое УФ-окисление восстановленного железа было сопряжено с восстановлением различных соединений, например CO_2 (рис. 3.15). Из рис. 3.16 видно, что свободная энергия Гиббса ΔG для окислительных реакций меньше



Р и с. 3.15. Индуцированный светом цикл железа: закисное железо фотоокисляется с образованием окисного железа и водорода; водород используется как восстановитель для образования простых органических соединений из двуокиси углерода.

нуля. Это дает энергетическую возможность для других процессов, например органической полимеризации.

Последнее представляется даже более важным, чем появление малых количеств кислорода. Этот процесс дает объяснение формирования связанного железа и эволюции бактериального фотосинтеза, основанного на закиси железа.

К числу важных геохимических абиотических процессов, происходящих на предбиотической Земле, относят и временные изменения доступности элементов и их химических соединений для обмена в системе «литосфера — атмосфера — гидросфера». Это связано с изменением фазового состояния вещества, как, например, переход углекислого газа из атмосферы в состав карбонатов геологических пород. Дальнейшее включение карбонатов в геохимический круговорот возможно только после их крайне медленного растворения (даже в геологическом смысле) в просачивающихся водах и поступления в гидросферу.

При осадконакоплении были значимыми реакции адсорбции, осаждения, агрегации и обмена. Эти реакции в различной степени определяли удержание и иммобилизацию элементов в гидросфере, например в процессах формирования глин в донных отложениях абиотических морских водоемов. В наибольшей степени эти реакции оказывали воздействие на геохимические циклы таких элементов, как фосфор, сера, натрий, магний и галогенов (см. рис. 3.14).

В боксе 3.2 описана схема кислотно-основного выветривания выходящих на поверхность пород коры под воздействием двуокиси углерода. Этот процесс был особенно выражен в ранние периоды геохимической истории нашей планеты. Последствия данного про-

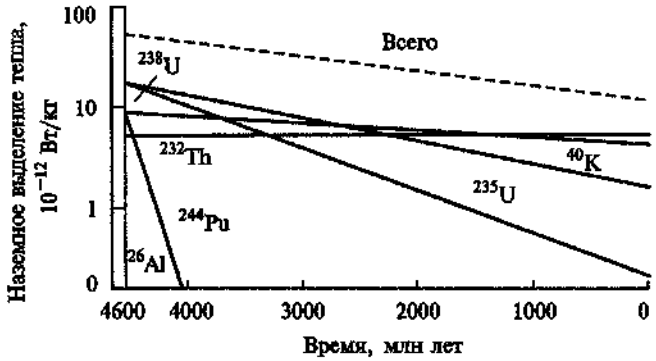
цесса сказались как на изменении состава атмосферы (уменьшение содержания углекислоты и возрастание содержания кислорода), так и на возникновении и эволюции биогеохимических циклов.

В раннюю геологическую историю Земли водно-воздушный перенос элементов и их соединений, высвобождаемых при химическом и физическом выветривании, играл преобладающую роль. Перенос продуктов выветривания в течение геологической истории предбиотической Земли происходил как в направлении суша — океан, так и в обратном направлении. По А.П. Лисицыну (1989), изучение изотопного состава ниобия и стронция наряду с другими геохимическими материалами свидетельствует, что рост континентов имел место в период от 4 до 1,5 млрд лет назад и с тех пор площадь материков осталась практически неизменной. Площадь континентов за последние 2,5 млрд лет увеличилась всего на 20 %, что связано с размывом континентальных блоков, особенно их наиболее древних участков. Соотношение площади океанического водосбора и площади океана (общая площадь поверхности Земли минус площадь континентального блока) оставалось на протяжении последних 2—2,5 млрд лет таким же, как и в течение ранних предбиологических периодов, т.е. динамическое равновесие океан — континент установилось еще в докембрии. Эта составляющая абиотического круговорота была выражена для всех химических элементов (см. рис. 3.14).

Другие детали геохимического круговорота элементов на предбиотической Земле приведены в боксе 3.4.

Б о к с 3.4. **Влияние температуры остывающей Земли на активность геохимических процессов (по Fenchel et al., 1998)**

Во время абиотической истории Земли существующие циклы элементов оставались зависимыми и были связаны с происходящими сильными геохимическими процессами, такими как постоянный вулканизм, гидротермальные выходы и тектонические трансформации. Главным источником внутренней энергии Земли является процесс гравитационной дифференциации, протекающий во внутренних оболочках. По математической модели зонного плавления Земли зоны плавления неоднократно возникали в верхнем 500-километровом слое с интервалами времени 170 — 100 млн лет, т.е. с интервалами, соответствующими наибольшим возрастам океанической коры. Очевидно, что значимость процессов, определяющих эволюцию геохимических циклов на предбиотической Земле и последующее развитие жизни, уменьшалась со временем по мере охлаждения Земли (см. рис. 3.16).



Р и с. 3.16. Продуцирование тепловой энергии при распаде радионуклидов (по Fenchel et al., 1998)

Из рис. 3.16 видно, что более 4 млрд лет назад значительно сократился вклад в обеспечение тепловой энергии Земли за счет радиоактивного распада алюминия и плутония. Относительно стабильным был вклад отдельных изотопов тория (^{232}Th) и урана (^{238}U), тогда как вклад радиоактивного изотопа К (^{40}K) и особенно одного из изотопов урана (^{235}U) существенно сокращался в течение геологического времени развития Земли.

Таким образом, геохимический круговорот элементов на предбиотической Земле был достаточно сложным, что связано с наличием разнообразных соединений химических элементов, наличием среди них восстановителей и окислителей, включая различные формы органического углерода. Сами геохимические условия были также очень разнообразными. По-видимому, отдельные слагаемые существующего на ранних стадиях геологического развития геохимического абиотического круговорота элементов имеют аналоги с известными в настоящее время реакциями. Например, при современных условиях известна фиксация CO_2 в течение абиотически сопряженных реакций, например при синтезе пирита.

Глава 4. Происхождение жизни и эволюция биогеохимических циклов

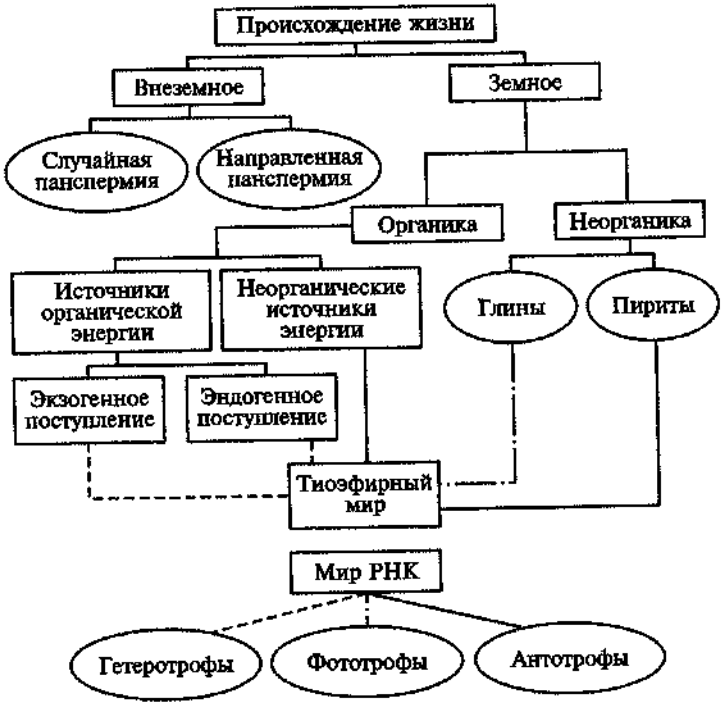
Происхождение жизни и эволюция биогеохимических циклов органично связаны и взаимозависимы. Для понимания эволюции биогеохимических циклов необходимо понять, когда и как происходило зарождение жизни на Земле.

4.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

Когда возникла жизнь?

В настоящее время существует множество различных теоретических подходов к проблеме возникновения жизни. Схематический обзор различных теорий приведен на рис. 4.1.

Последние достижения биохимии и других наук резко изменили представления о возникновении жизни. Однако существующая неопределенность в интерпретации изотопных данных, недостаточная надежность геологических датировок, основанных на присутствии органических веществ в породах, и особенно наличие темных пятен в геологической истории Земли старше 3,8—4,0 млрд лет оставляют свободное пространство для дискуссий и альтернативных предложений. В настоящее время консенсус достигнут только относительно вероятного источника событий, включая микробную филогению. Остальные вопросы, например о слагаемых ранней жизни и времени начала филогении, до сих пор являются дискуссионными.



Р и с. 4.1. Взаимосвязи между различными теоретическими и концептуальными моделями возникновения жизни. Пунктирные и сплошные линии соединяют механизмы с предполагаемым метаболитическим путем у первых организмов (по Fenchel et al., 1998)

Современные изотопные данные, полученные для метаморфических пород Гренландии, свидетельствуют о возникновении жизни около 3,8 млрд лет назад. Затем в течение очень короткого (с геологической точки зрения, конечно), возможно, не более чем 600 млн лет, периода жизнь возникла, дифференцировалась и начала развиваться.

За это относительно короткое геологическое время произошло глобальное распространение первичного живого вещества (прогенотов или их генетических последователей). Последние анализы генного материала показывают, что значительная дифференциация между бактериальной, архейной и эукариотной линиями могла произойти в течение периода около 200 млн лет. Геологические записи также подтверждают быстрое и успешное филогенетическое разностороннее развитие. Это подтверждается многочисленными микрофоссильными, геохимическими и изотопными данными из знаменитых и хорошо изученных Варавуунских пород Австралии, возраст которых составляет около 3,5 млрд лет. Можно считать, что быстрая эра эволюции жизни началась 3,8—3,5 млрд лет назад (бокс 4.1).

Б о к с 4.1. Достаточно ли Земля стара для возникновения жизни?

Рассмотрим несколько теоретических оценок периода возникновения жизни на Земле, основываясь на определенных требованиях ко времени, необходимому для эволюции белковых молекул.

Около 100 лет назад С. Аррениус первым выдвинул идею панспермии, полагая, что жизнь возникла во Вселенной и была занесена на Землю. Такая возможность подтверждается обнаружением микрофоссильных включений в составе метеоритов. Сторонники концепции панспермии указывают, что период в 3,5 млрд лет и менее является слишком коротким для возникновения жизни. Отсутствие возможности для эволюции жизни на Земле также поддерживается расчетами, показывающими чрезвычайно низкую вероятность ($4 \cdot 10^{-83}$) случайной сборки из пула 20 различных аминокислот фермента со специфической последовательностью 100 аминокислотных остатков в длину. Предполагая одну абиотическую реакцию такой сборки в секунду в 1 $см^3$ воды современного океана, необходимо до $6 \cdot 10^{51}$ лет для синтеза простого фермента. Поскольку бактерии содержат порядка тысячи ферментов или других белков и возраст Вселенной состав-

ляет около 10^{10} лет, случайная сборка на Земле представляется невозможной.

Однако возникает вопрос: если не на Земле, то где и когда возникла жизнь и была привнесена на нашу планету? Поскольку считается, что возраст Земли составляет от одной трети до половины возраста Вселенной, то и возраст Вселенной недостаточен для происхождения жизни.

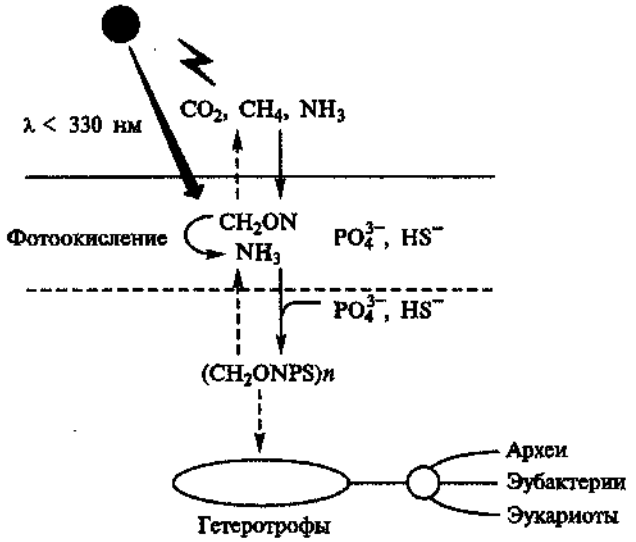
Для разрешения поставленного вопроса существует ряд предположений, связанных с признанием ограничений, изложенных выше, но подчеркивающих, что потребность в экстраординарном продолжительном «инкубационном» периоде может быть уменьшена.

Например, если предположить, что примитивные ферменты состояли только из 10—20 остатков, в их синтезе принимало участие ограниченное количество аминокислот (скажем, 10), характер абиотических реакций был не случаен и т.д., тогда менее 1 млн лет было бы достаточно для возникновения комплексных органических систем.

«Первичный бульон»

В начале XX столетия незыблемым было предположение о возможности перехода от химической к биологической эволюции. Согласно этому предположению химический синтез при определенных условиях приводил к появлению первых живых клеток. Знаменитый русский биохимик А.И. Опарин в конце 1920-х годов выдвинул первую обоснованную модель о химическом синтезе необходимых биологических молекул, в которой предполагалось, что в протоатмосфере с высоким восстановительным потенциалом могли быть синтезированы низкомолекулярные простые органические молекулы типа аминокислот или сахаров. Накопление и взаимодействие этих продуктов в океане приводило к формированию полимеров в так называемом «первичном органическом бульоне» (рис. 4.2). Под воздействие УФ-излучения или каких-либо других источников энергии произошел синтез органической материи из химических веществ, находящихся в атмосфере с высоким восстановительным потенциалом. Некоторые фотоокислительные реакции могли происходить в первичном океане с включением фосфатов и серы; последующая полимеризация могла иметь место в нижних слоях воды. Эта эволюция вела к происхождению гетеротрофов при наличии неопределенности относительно дальнейшего филогенетического развития.

В соответствии с моделью Опарина жизнь первоначально возникла из указанных веществ. Следует отметить, что несколько позднее сходную теорию выдвинул американский ученый Дж. Холдейн.



Р и с. 4.2. Упрощенное представление концептуальной модели А.И. Опарина о возникновении жизни

В течение нескольких десятилетий рассматриваемая модель оставалась практически неизменной. Более того, были проведены экспериментальные работы, показывающие возможность синтеза в моделируемой первичной атмосфере под воздействием электрических разрядов, ионизирующих частиц и/или УФ-излучения аминокислот, низкомолекулярных пептидов, сахаров, гетероциклических соединений и других биохимических молекул.

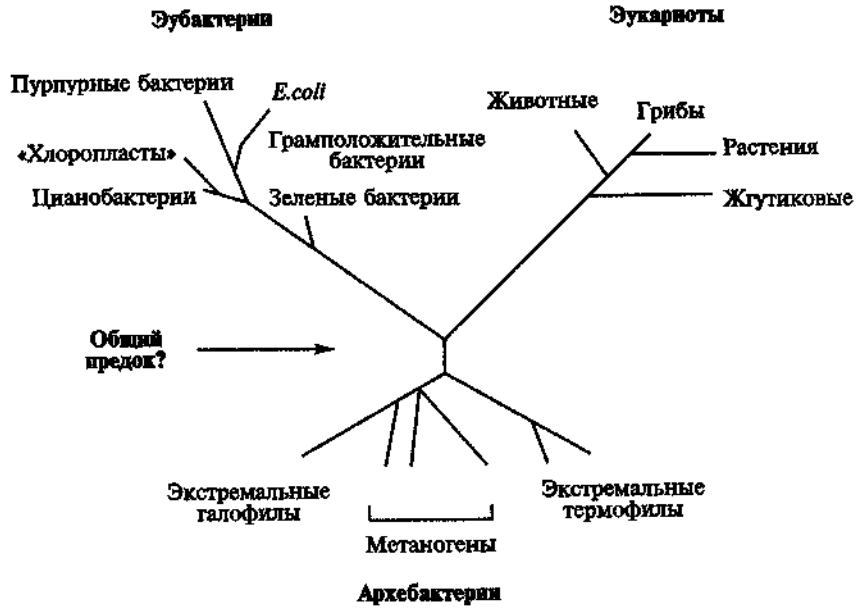
Гипотеза А.И. Опарина оказала сильнейшее влияние на представления о системе низших организмов, особенно в связи с углублением знаний об их биохимии. Используя многообразие биохимических функций бактерий, было построено множество графов генеалогических деревьев, согласованных с предполагаемой последовательностью событий.

Однако эта гипотеза о происхождении жизни на Земле и последовательном затем усложнении прокариот, как и ее последующие модификации, не были способны объяснить принятые ныне филогенетические и биохимические представления о дифференциации архейных, бактериальных и эукариотных организмов и предполагаемые термофильные характеристики их более ранних предшественников. Не поддавалось объяснению и происхождение оптической изомерии (хиральность — *chirality*). Рассмотрим эти филогенетичекие взаимодействия (бокс 4.2).

Б о к с 4.2. **Классификация живых организмов (по Summons, 1993)**

В соответствии с их физиологическими и биохимическими характеристиками, их морфологией и местами обитания (фенотипическими признаками) все живые организмы подразделяют на большие таксономические группы. Основные проявления данных взаимодействий, или филогения, определяются с использованием современных генных анализов и фиксируется генетическое сродство. Полученные в последнее время новые данные о последовательности нуклеиновых кислот форсировали пересмотр многих филогенетических взаимоотношений и ревизию классической таксономии, особенно в отношении микроорганизмов. При этом выделяют три основных царства организмов, или три основные исходные ветви жизни. Изображенное на рис. 4.3 дерево жизни еще не имеет корней из-за отсутствия надежных знаний о предшественниках.

Простейшие клеточные организмы, *прокариоты*, представляют два из трех царств — эубактерии и археи. Прокариоты представляют собой очень мелкие объекты, их типичные сфероиды в диаметре равны 1 мкм или менее. Они существуют в одноклеточном виде или в простых колониях. Эти микробы имеют неразвитую субклеточную структуру с минимальной организованностью. Другое основное царство, *эукариоты*, представляет собой объединение больших по размеру в основном многоклеточных организмов



Р и с. 4.3. Филогенетические взаимоотношения в трех царствах организмов, полученные путем расшифровки последовательностей нуклеиновых кислот (по Engel, Macko, 1993)

с клетками до 10 мкм в диаметре. Эукариоты содержат клеточные ядра и дискретные внутриклеточные органеллы, такие как митохондрии и хлоропласты. Эти и другие морфологические характеристики отличают их от прокариот. Хотя данные по последовательностям нуклеиновых кислот подтверждают различия в генетическом материале ядер эукариотов, генетический материал митохондрий и хлоропластов отличен от ядерного с более выраженной принадлежностью к прокариотической группе. Это дает основание для существования гипотезы, согласно которой эукариоты произошли в процессе эволюции более ранних симбиозов между прокариотами и предшественниками эукариотов как организмом-хозяином.

Одноклеточные, или организованные колонии эукариотов, известны как простейшие (*protists*), тогда как сложные и дифференцированные растения и животные — как метафиты и метазоаны соответственно (*metaphytes* и *metazoans*).

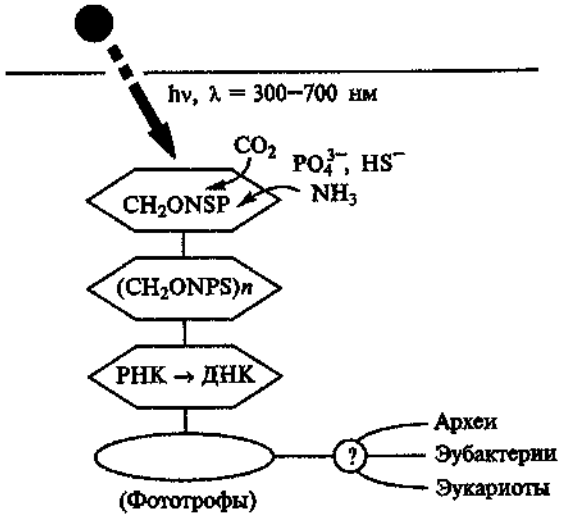
Микроорганизмы растут и размножаются быстрее, чем высшие организмы, и могут жить в более разнообразных условиях. Микробиальные ископаемые образования (микрофоссилии) и строматолиты обнаружены в отложениях, имеющих, по крайней мере, возраст 3,5—3,8 млрд лет из 4,6 млрд лет истории Земли. Наиболее ранние из этих записей плохо сохранились и иногда замаскированы последующими отметинами. Наиболее древние из сохранившихся ископаемых записей имеют возраст 3,5 млрд лет и напоминают современные эубактерии. Наиболее древние эукариоты найдены в отложениях, имеющих возраст около 2,1 млрд лет. При сравнении отмечено, что метазоаны и метафиты представлены в ископаемых отложениях, возраст которых насчитывает около 0,6 млрд лет.

Археи являются третьим основным царством организмов. Они преимущественно развиваются в экстремальных условиях и представляют собой разнообразную таксономическую группу с отличающимися биохимическими процессами. Следы их жизнедеятельности практически не сохранились и наблюдаются лишь нечеткие аномалии по изотопному составу углерода в некоторых архейских и ранних протезойских отложениях. Информация по нуклеокислотной последовательности ДНК показывает, что это царство имеет, по крайней мере, такой же возраст, как и эубактерии и эукариоты. Археи распознаваемы на основании их химических ископаемых следов в некоторых наиболее древних богатых органикой отложениях. Некоторые обладают анаэробным метаногенезисом, продуцируя метан из CO_2 и других простых углеродных соединений и восстановитель, например H_2. Галофильные археи представлены аэробными гетеротрофами, которые способны существовать только при высоком содержании солей. Термофильные серозависимые археи представлены одновременно аэробными и анаэробными формами и могут заселять богатые серой термальные источники. В современных аэробных условиях с высоким содержанием кислорода сульфиды нестабильны, но на ранних этапах истории Земли эти химические соединения могли играть значительную роль.

Глины и жизнь

В начале 1980-х гг. Кайрнс-Смит высказал предположение, что глины, образованные в процессе выветривания коренных пород, могли ускорить биохимическую эволюцию. Ранее эти предположения были высказаны Б.Б. Полыновым. Соответствующая модель схематически изображена на рис. 4.4, из которой видно, что простой органический синтез имел место на поверхностях глин под воздействием фотовозбуждающей системы. Глины служили своеобразной «генетической» матрицей, позволяющей протекание реакции полимеризации органических веществ. Синтез рибозы и затем нуклеиновых кислот мог привести к возникновению рибонуклеинового мира, переходу к ДНК как генетическому материалу и, возможно, к образованию фототрофов.

Модель основана на предположении о формировании глинистых минералов или «кристаллических генов» с возобновляемыми нарушениями в их кристаллических структурах. В ходе неорганической эволюции накапливались те «кристаллические гены», которые обладали способностью ускорять множественный синтез и размножать полученные продукты путем формирования «комплексных жизненных сгустков». Под воздействием атмосферных электрических разрядов происходил синтез простых органических



Р и с. 4.4. Упрощенное представление модели Кайрнс-Смита происхождения жизни (по Fenchel et al., 1998)

соединений, ведущих в конечном итоге к многоступенчатому сложному синтезу. Более детальное описание этой теории дано в боксе 4.3.

Б о к с 4.3. Сильные и слабые стороны теории Кайрнс-Смита (по Fenchel et al., 1998)

Модель Кайрнса-Смита обладает рядом сильных сторон. Так, на предбиотической Земле было реальным наличие разнообразных глинистых минералов и источников энергии. Быстрое поглощение УФ-радиации в глинах донных отложений мелководных лагун или высыхающих грязевых выходах минимизировало фотохимическое окисление органической материи, тогда как в водной толще именно УФ-радиация препятствовала аккумуляции этих продуктов. Способность глин концентрировать катионы и фосфаты облегчало включение металлических катализаторов в состав ферментов и способствовало эволюции ферментной активности, так же как фосфора в процессы метаболизма биосинтеза и энергии.

Оптическая изомерия возникла, по-видимому, на этом этапе, происходя из оптической изомерии (хиральности) самих глинных минералов. Продолжающиеся изменения минералогического состава глин и сочлененного с ними ассоциативного синтеза постепенно привели к возникновению структурных полимеров, включая полинуклеотиды. В течение дальнейшей эволюции полинуклеотиды создали вторичную генетическую систему, приведшую к частичному контролю отдельных составляющих систем органического синтеза, например синтеза пептидов. Эволюция ферментов и образование клеток с липидными мембранами способствовали развитию современных механизмов органического синтеза и генного контроля. Считается, что на данной стадии могла быть потеряна зависимость от глинистых минералов. Дальнейшая эволюция, вероятно, привела к ранним предшественникам жизни, так называемым прогенотам. Более того, циклы элементов могли бы развиваться параллельно с развитием жизни, основанным на глинах, следовательно, приводя к возникновению протобиогеохимических циклов различных элементов.

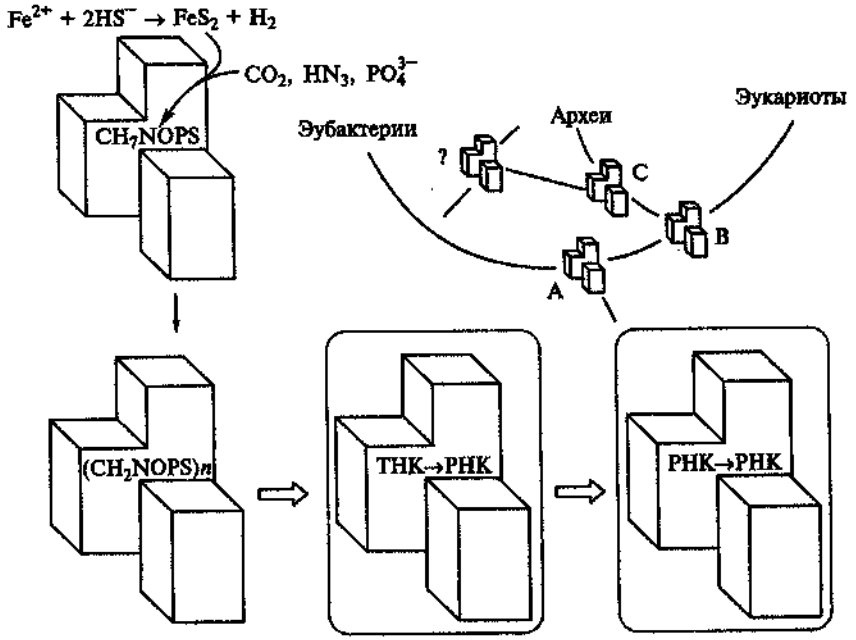
Однако эта теория имела и много слабых сторон. Так, весьма неопределенно объяснение размножения «генетических» участков глин при поступлении световой энергии. Нет информации о глинах, существующих на Земле ранее 3,5 млрд лет назад, в то время как именно их свойства могли сыграть критическую роль в органическом синтезе, поскольку не все глины имеют структуру, пригодную для формирования кристаллических генов.

Как и теория А.И. Опарина, эта модель не способна объяснить микробную филогению, например возникновение термофилии, серного метаболизма и дифференциацию бактерий и архей. Имеется также и ряд других специфических ограничений в теории Кайрнса-Смита.

Пиритовая модель возникновения жизни

В конце 1980-х гг. Г. Вёхтершойзер (G. Wächtershäuser) предложил наиболее детальную биохимическую модель возникновения жизни. Несмотря на подробное описание биохимических процессов, эта модель проста для понимания (рис. 4.5). Можно видеть, что синтез органического вещества вполне возможен на основе синтеза пирита. Синтез пирита управлял синтезом органического вещества; поверхность пирита служила для стабилизации и защиты реакционных продуктов, приводя одновременно к комплексной полимеризации и возникновению клеточной организации за счет вкрапления зерен пирита. Развитие тририбонуклеиновой кислоты (ТНК) предшествовало возникновению системы, основанной на ДНК.

Синтез пирита снабжал энергией соответствующие реакции образования органического вещества, и формирующаяся поверхность пиритовых кристаллов служила первоначальной «средой» для роста и дальнейшей трансформации органических молекул. Предполага-



Р и с. 4.5. Упрощенное представление модели Вёхтершойзера, основанной на синтезе пирита (по Fenchel et al., 1998)

ется, что сульфид железа, двуокись углерода, аммоний и фосфат также могли участвовать в этих взаимодействиях. Более детальное описание биохимических процессов показано в боксе 4.4.

Б о к с 4.4. Биохимический механизм теории Вёхтершойзера (по Fenchel et al., 1998).

Ключевым биохимическим механизмом, объясняющим эволюцию жизни в теории Вёхтершойзера, являются автокаталитические циклы, основанные на метаболитах, которые известны сейчас как коферменты. Эти циклы быстро развивались и сопровождались как вертикальным, так и горизонтальным расширением синтезированных систем, т.е. пространственное расширение становилось возможным. Оптимизация скорости и эффективности достигалась за счет конкуренции с другими продуктивными системами. Процесс возникновения клеточной организации жизни проходил с использованием изопреноидных мембран, которые позволяли эффективный транспорт неионных субстратов. Настоящие клетки возникли позднее, вместе с инкорпорацией пиритовых кристаллов в тела ранних организмов. Дальнейшее развитие метаболических процессов привело к появлению процитоплазмы. Эволюция растворимых коферментов привела к отказу от пиритовых поверхностей как носителей синтеза органических веществ, что сопровождалось появлением белков, облегчающих соответствующие механизмы транспорта через мембрану. Эволюция тририбонуклеиновых кислот позволила проводить накопление информации и осуществлять генетический контроль. Эти кислоты, сначала представленные в виде триозооснóвных полимеров на пирите, были затем вовлечены в синтез рибозы, рибонуклеиновых кислот, пиримидинов, предшественников тРНК, рРНК и мРНК и в конечном итоге ДНК.

В отличие от двух предшествующих теорий пиритовая модель еще не нашла достаточного экспериментального подтверждения. Однако следует отметить уже существующее подтверждение основного механизма генерации водорода как восстановительного агента. Кроме того, был продемонстрирован связанный амидный синтез, причем при температуре, близкой к существующей в гидротермальных выходах (100 °С). Получены также и доказательства синтеза амидов, основанного на участии сульфидов и полимеризации из простых молекул. Формирование уксусной кислоты активированного тиоэфира из окиси углерода, метанотиола и различных комбинаций сульфидов железа и никеля было тоже экспериментально доказано. Однако необходима дальнейшая верификация для доказательства типов и скоростей реакций органического синтеза.

Пиритовая теория включает также и анализ дифференциации бактерий, архей и эукариотов (см. рис. 4.2), отмечая среди них генетические сходства. Более того, она показывает принципиальные

различия между археальными изопреноидными липидами и жирнокислотными липидами двух других групп организмов, бактерий и эукариотов. Центральная роль возрастающей температуры в органическом синтезе наряду с формированием пирита также дает логичное объяснение для появления характерного генотипа, способного к термофильному метаболизму серы в течение раннего развития жизни.

Несмотря на необходимость детальной проверки, следует признать, что пиритовая модель имеет много сильных сторон. Эта модель, например, раскрывает возможность формирования РНК и ДНК (см. бокс 4.5).

Имеются, несомненно, и слабые стороны этой теории. К ним относится потребность в гидротермальных системах, что будет сопровождаться нестабильностью биологических молекул при этих температурах. Кроме того, не объясняется происхождение фосфатов, необходимых для синтеза сложных органических молекул. Современные гидротермальные выходы, как известно, обеднены фосфатами.

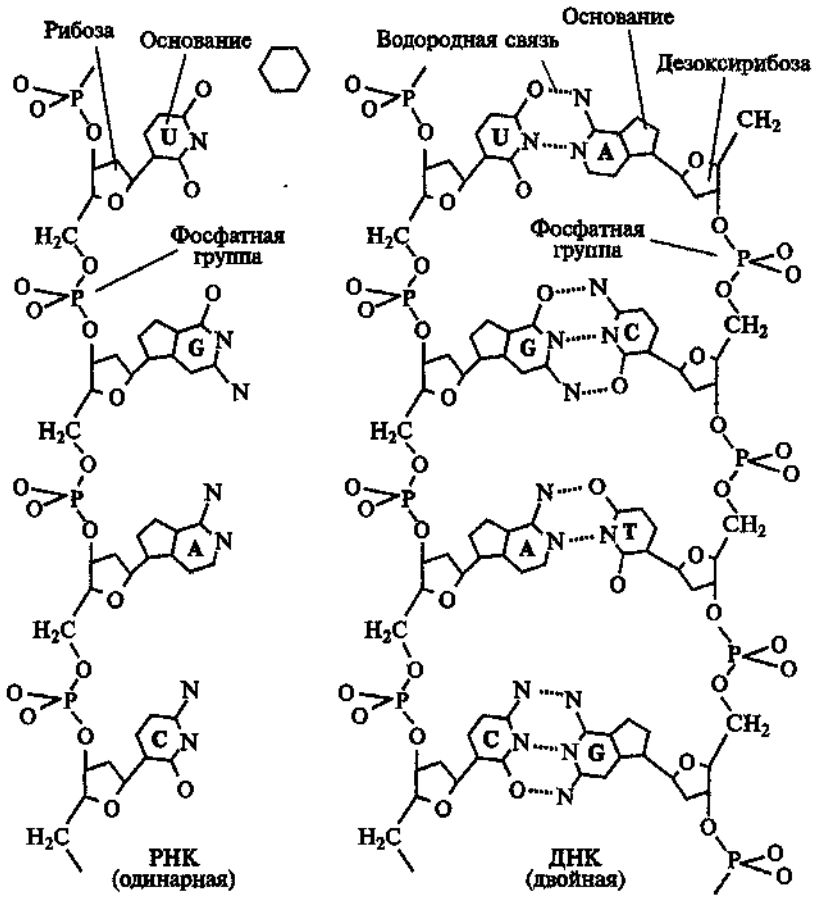
Б о к с 4.5. **ДНК и РНК (по Leeuw, Largeau, 1993)**

Биополимеры ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и РНК (рибонуклеиновая кислота) находятся во всех живых клетках и содержат или передают генетическую информацию. Они состоят из пуриновых (аденин, гуанин) и пиримидиновых оснований (цитозин, урацил, тимин), связанных либо с 2-дезокси-D-рибозой (ДНК), или D-рибозой (РНК). Указанные нуклеозиды связаны вместе через фосфаты (рис. 4.6, 4.7).

Вне живых клеток ДНК и РНК быстро биодеградируют. Относительно стабильные основания были обнаружены в современных отложениях. Ясно, что незначительные количества ДНК, РНК или азотистые основания могли бы сохраняться в донных отложениях и литосферы при их консервации.

Тиоэфирный мир

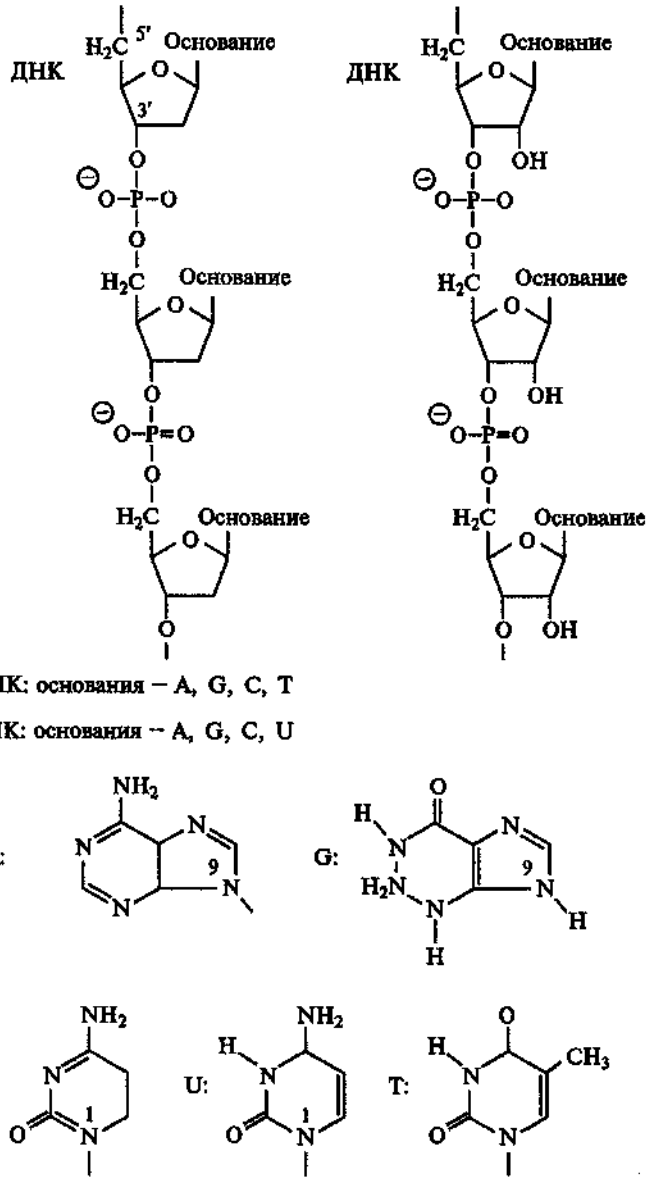
В начале 90-х годов XX в. С. де Дув предложил тиоэфирную теорию возникновения жизни, основанную на сере. Тиоэфиры представляют собой органические сульфиды. В данной теории тиоэфирный мир рассматривается как предшественник рибонуклеинового мира (рис. 4.8).



Р и с. 4.6. РНК и ДНК как носители генной информации. Основная:

А — аденин; Т — тимин; G — гуанин; С — цитозин; U — урацил. РНК содержит U там, где ДНК — Т (по Butcher et al., 1992)

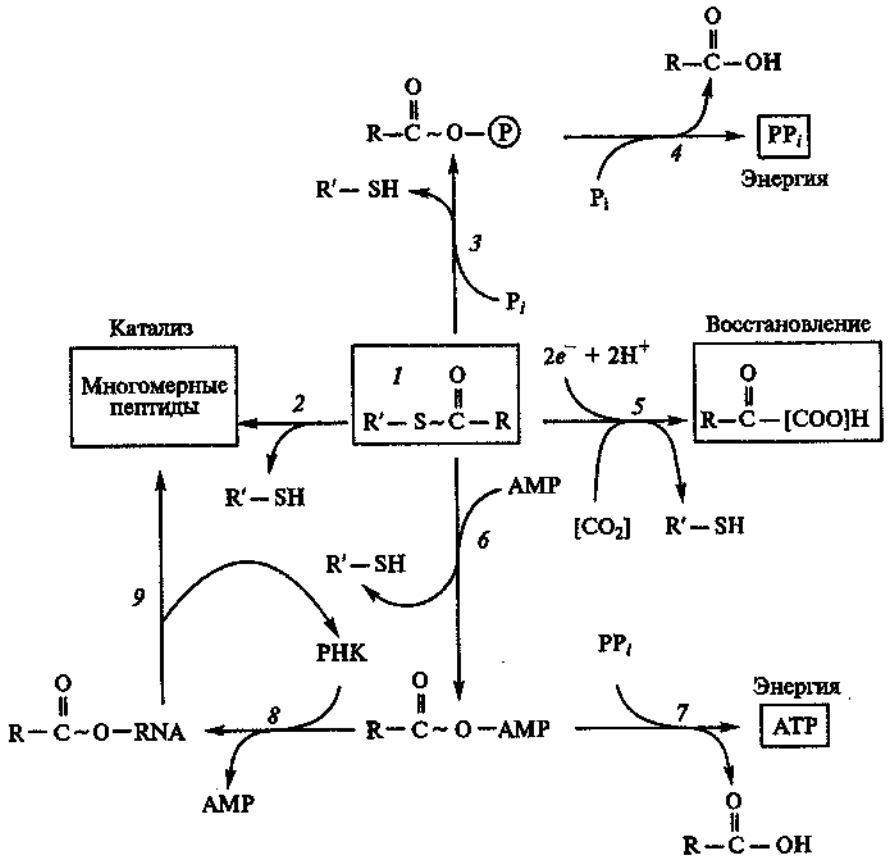
Эта теория являлась попыткой устранения неопределенности в предбиотических механизмах, связанной с объяснением возникновения РНК из первичного бульона. Она основана на предположении, что каталитические полипептиды (короткие последовательности аминокислот) могли спонтанно возникнуть из тиоэфирных производных аминокислот. Сами аминокислоты могли сформироваться или путем предбиотического синтеза в атмосфере и океане, или поступать с метеоритами. Возможные источники водорода и окиси железа показаны на рис. 3.14. Дальнейшее вос-



ДНК: основания – A, G, C, T

РНК: основания – A, G, C, U

Р и с. 4.7. Структурные единицы ДНК и РНК (по Butcher et al., 1992)

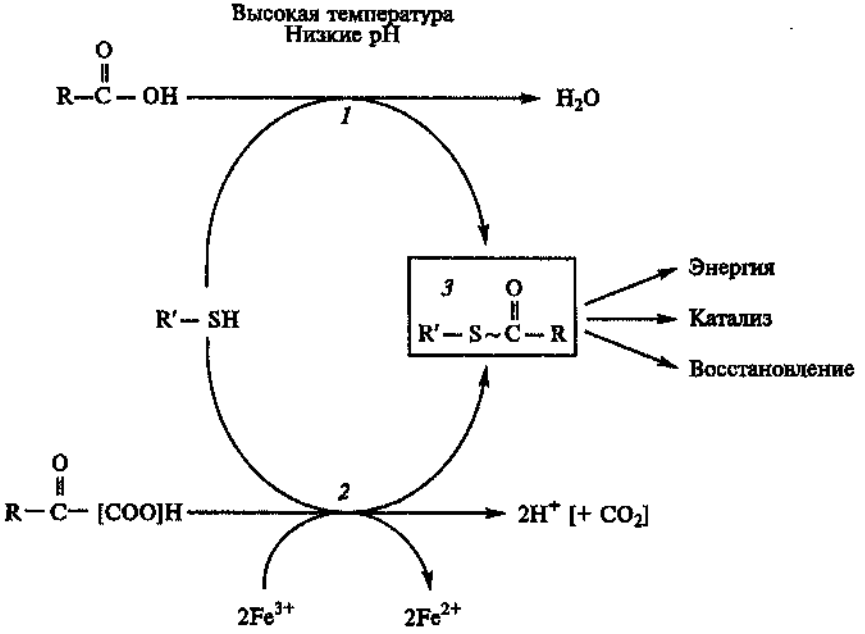


Р и с. 4.8. Химические трансформации в тиоэфирном мире, иллюстрирующие:

1 — пул тиоэфиров; *2* — полимеризация протоферментов; *3* — генерация макроэргических фосфатных эфиров; *4* — возникновение пирофосфатов, примитивных носителей энергии; *5* — реакции органического синтеза, основанные на тиоэфирах; *6* — формирование высокоэнергетических производных аденилатов; *7* — синтез АТФ; *8* — возникновение ацил-РНК комплексов (например, аминоацил-тРНК); *9* — образование пептидов (по de Duve, 1995)

становление окиси железа в механизмах тиоэфирного синтеза показаны на рис 4.9.

Фосфоролитическая атака тиоэфиров неорганическими соединениями обеспечивает механизм для внедрения высокоэнергетических фосфатных эфиров в процесс метаболизма, ведущий к синтезу пирофосфатов как первой энергетической единице. Синтез АМФ и АТФ следует за этим шагом (см. детали в боксе 4.6).



Р и с. 4.9. Механизмы синтеза тиоэфиров:

1 — при высокой температуре и низких pH в результате спонтанного синтеза из тиолов и органических кислот; *2* — окислительный синтез из тиолов и α-кетоорганических кислот, основанный на восстановлении окисного железа (по de Duve, 1995)

Б о к с 4.6. **Сильные и слабые стороны теории тиоэфирной модели (по Fenchel et al., 1998)**

Смесь различных каталитических полимеров, подобных тиоэфирам и фосфорилированным органическим молекулам, дает основу для «протометаболизма» в теории тиоэфирного мира. Последовательность протометаболитических реакций быстро формирует необходимые связи. Эта последовательность могла включать циклические массопотоки, стабилизированные при взаимодействии метаболитов. Такие реакционные последовательности предположительно происходили с ассоциациями пирита, глин или двуокиси железа, формируемыми при УФ-фотоокислении.

Логично предположить, что повсеместно распространенные в то время оксиды железа включались в процессы развития жизни, но следуя за синтезом простых аминов и органических кислот. Возможность диффузии сульфидов через примитивные мембраны также выглядит разумно для теории тиоэфирного мира. Внутриклеточный восстановительно-окислительный цикл железа, возможно, управляемый светом и сульфидами, мог бы поддерживать хемосинтез. Железозависимое дыхание и фотометаболизм могли протекать на внешних поверхностях везикул. Это могло быть связано с направленным транспортом тиоэфиров и протонов внутрь везикул и соответственно с развитием ранней протонной транспортной системы.

Можно разделить точку зрения некоторых авторов (например, Fenchel et al., 1998), что теория тиоэфирного мира как предшественника мира РНК является достаточно убедительной. Более того, ее привлекательность подтверждается рядом таких соображений, как включение в модель очень раннего глобального геохимического круговорота углерода, серы и железа. Это могло инициировать ранние взаимодействия между атмосферой и биохимическими процессами, например вклад продуцированного в реакциях с тиоэфиром водорода в формирование восстановленных соединений, которые необходимы для любого атмосферного органического синтеза.

Несмотря на эти и некоторые другие сильные стороны (например, взаимосвязи между динамикой различных тиоэфиров и синтезом полипептидов и метаболизмом высокоэнергетических фосфатов), теория тиоэфирного мира все же оставляет без ответа ряд базовых вопросов возникновения жизни. Среди них проблемы, несовместимые с современным пониманием микробной филогении, показанной на рис. 4.3; неопределенности, связанные с каталитической активностью малых мультимеров при ограниченном наборе доступных аминокислот; нечеткое объяснение образования клеток — источников продуцирования липидов и их состава, так же как происхождение оптической изомерии аминокислот и сахаров.

Таким образом, теории возникновения жизни на Земле, выдвинутые в XX в., требуют экспериментального и концептуального объяснения. Далее представлены экспериментальные подтверждения выдвинутых гипотез с использованием последних достижений современных естественных наук.

4.2. ЭВОЛЮЦИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

Считается, что геологические события на Земле 3,8—4,2 млрд лет назад препятствовали выживанию даже прокариотных организмов. В дальнейшем эволюция геологических и геохимических циклов привела к зарождению жизни. Начало развития жизни и соответственно начало эволюции биогеохимических циклов можно соотнести с возрастом самых ранних осадочных пород, образованных в водной среде. Первые осадочные породы сохранились в районах Лимпопо (Южная Африка), Исуа (Гренландия), Варавууна (Австралия) и Алдан (Азия). Рассмотрим дальнейшую эволюцию геологических пород и связанное с ней возникновение и усложнение жизни.

Около 3,8—3,6 млрд лет назад началось излияние базальтов из астеносферы вследствие радиоактивного разогрева и выпячивания над протоокеаном материковых щитов. К 3 млрд лет сокращение радиуса Земли достигло максимума. Под древними щитами вследствие их декомпрессии происходило плавление и наращивание литосферы. Около 2,8—2,6 млрд лет назад наблюдалось интенсивное развитие метаморфических процессов и продолжался разогрев недр. В период до 2 млрд лет назад происходило отложение джеспилитов, или железистых кварцитов. Древнейшие железистые кварциты обнаружены в Гренландии. Их возраст близок к древнейшим осадочным породам на нашей планете. Огромный резервуар сульфидного железа образовался в океанах при его геохимическом выщелачивании из изверженных пород зеленокаменных поясов. Как отмечено выше, около 1,4—1,7 млрд лет назад формирование джеспилитов прекратилось. По данным Г.А. Заварзина (1984), это было связано с появлением эукариот и возможным участием железобактерий в формировании этих отложений железа путем окисления подвижного двухвалентного закисного железа сульфидов до трехвалентных малоподвижных окислов. Такой процесс окисления требовал больших количеств кислорода, что препятствовало росту содержания кислорода в атмосфере.

Рассеянный органический углерод обнаружен в докембрийских горных породах. Многие ученые полагают, что этого углерода было вполне достаточно, чтобы обеспечить необходимое количество кислорода для окисления железорудных формаций. Следующий по значимости резервуар для связанного кислорода — это сульфаты морских эвапоритов, которые обнаруживаются в самых древних осадочных породах. Происхождение этих сульфатов может быть связано с ранними фотохимическими реакциями, хотя в настоящее время их формирование происходит и биогенным путем.

Как было показано выше, начало жизни оказало существенное влияние на ранние предбиотические геохимические циклы. Важные сведения о таких трансформациях получены при изучении соотношения изотопов.

Применение изотопных методов для изучения биогеохимических циклов

Передвижение биофилов по биогеохимическим пищевым цепям очень часто сопровождается фракционированием стабильных изотопов вследствие влияния равновесных и кинетических эффектов. Первый из этих эффектов может быть отнесен к равновесию

CO_2/HCO_3^-, а второй — к ферментной дискриминации. Углерод, кислород, сера, азот и водород демонстрируют заметную гетерогенность изотопов для органического и неорганического пула (бокс 4.7). Анализ изотопов представляет собой информативный и эффективный метод для расчета реакций массообмена в течение геологического времени. Примером могут служить доказательства взаимозависимости глобальных циклов углерода и серы в течение протерозоя, полученные с использованием изотопного состава морских карбонатов и сульфатов. Катастрофическое вымирание фауны в пермский период могло быть связано с быстрыми и обширными нарушениями в глобальном биогеохимическом цикле углерода. Свидетельством этому являются стратиграфические изотопные определения углерода в карбонатных и фоссильных отложениях древних океанов.

Бокс 4.7. Изотопное фракционирование

Идентификация источников углерода, азота, серы, кислорода и других биофилов при прохождении этих элементов через биогеохимические круговороты и включении в биомассу может осуществляться путем расчета изотопного фракционирования. Если элементы существуют в виде смеси стабильных изотопов, как в случае C, H, S, N и O, биохимические и химические трансформации происходят при небольшом преимущественном участии одного из изотопов. Ниже показан изотопный состав серы в различных резервуарах.

Резервуары	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)
Сульфаты отложений	~ + 17 ± 2
Сульфиды отложений	~ – 18 ± 6
Океанические сульфаты	~ + 20,0
Живое вещество биосферы	~ 0
Мертвое вещество биосферы	~ 0
Метаболитические процессы	Изотопное фракционирование
Ассимиляторная сульфат-редукция	~ 0
Диссимиляторная сульфат-редукция	+ 5 — –46
Окисление сульфатных соединений	+ 2 — –18

Большинство биохимических изменений происходит при участии более легких изотопов. Это может быть установлено путем измерения отношения различных изотопов в субстрате и образующихся продуктах. Данное отношение выражается в относительных величинах с использованием промилей (‰) и основано на системе международных стандартов. Эти стандарты подобраны таким образом, чтобы их состав был наиболее близок к изотопному составу элемента в больших резервуарах (например, в океане),

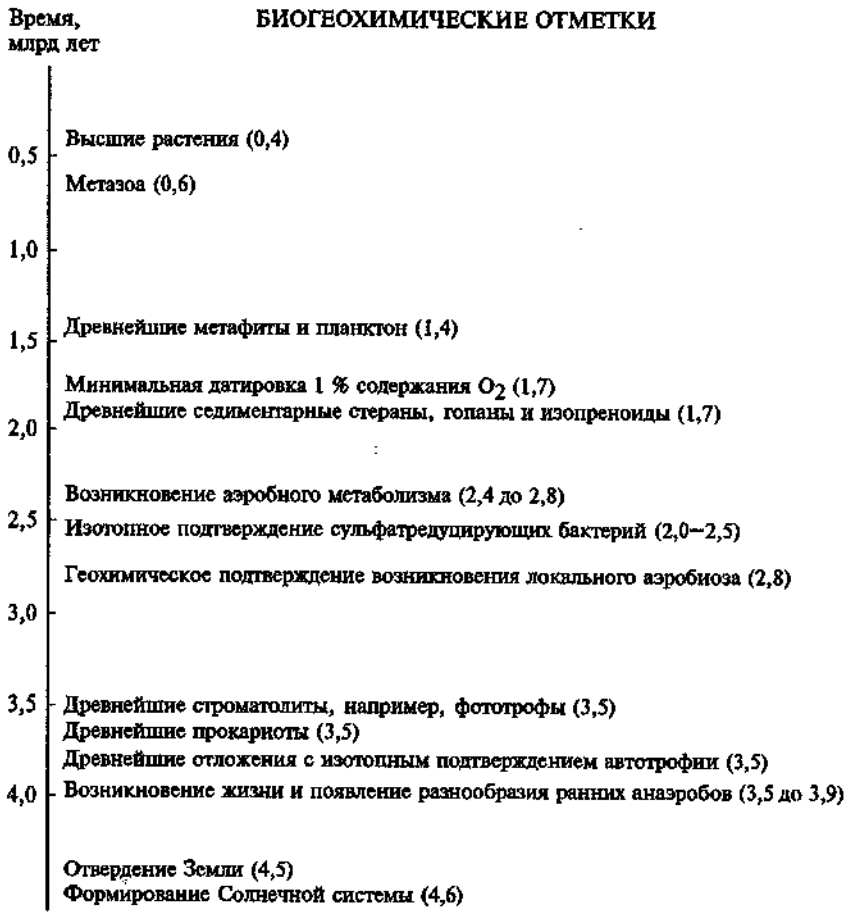
или вещество стандарта существовало с начала геологической истории Земли. Например, троилит — метеоритный минерал сульфида железа — (троилит Каньона Дьявола, CDT) используют в качестве международного стандарта, и все анализы изотопного состава серы выражаются в следующем виде:

$$\delta^{34}S(‰\ CDT) = \{[^{34}S/^{32}S_{образец}]/^{34}S/^{32}S_{стандарт}] - 1\} \cdot 10^3.$$

Аналогично состав изотопов углерода ($^{13}C/^{12}C$) выражается через отношение к составу белемнита из месторождения области Пи Ди (Pee Dee Belemnite, PDB) как стандарту.

В течение геологической истории Земли океанические циркуляции, тектонические деформации и климатические явления в очень сильной степени влияли на пространственное и временное распределение органической массы и ее осаждение. Поскольку двуокись углерода, присутствующая в системе «океан — атмосфера», предопределяет поверхностную температуру, то вполне вероятно, что глобальные изменения климата и цикла углерода в истории Земли были взаимозависимы. Определение таких взаимосвязей между геохимическими и биогеохимическими явлениями, как седиментационные флуктуации изотопного состава и пониженное содержание кислорода, с одной стороны, и отмеченные явления биологической эволюции — с другой, были рассмотрены в работе М.И. Будыко и соавторов (1985). Биогеохимические циклы возникли на ранних стадиях эволюции жизни и были отражением различных стадий этой эволюции.

Доказательства таких взаимовлияний могут быть получены при анализе строматолитов. Строматолиты, т.е. слоистые, часто карбонатные, осадочные структуры, достигающие иногда многометровой толщины, были сформированы микроорганизмами, затем перекрыты морскими отложениями в течение геологической истории нашей планеты. Постройки строматолитов определенного типа четко коррелируют со стратиграфическим положением, т.е. определенной эпохой в развитии Земли. Строматолиты протерозоя и рифея, изученные на территории северной Евразии (бывшего СССР), позволили построить биостратиграфическую шкалу. Позднее эти данные были использованы для стратиграфии Америки, Азии, Австралии и Африки и теперь служат основой для глобальной корреляции возраста древних геологических пород и эволюционных процессов (рис. 4.10).



Р и с. 4.10. Временная шкала истории Земли, основанная на современных фоссильных данных

Эволюция биогеохимического цикла кислорода

Морфология древнейших фоссильных строматолитов (около 3,5 млрд лет) напоминает современную, созданную фотосинтетическими микробами. Важно, что современные цианобактериальные сообщества аналогичны таким же образованиям геологического прошлого. Например, изотопные различия между органическими и неорганическими соединениями углерода в древнейших осадочных породах характеризуются величинами, сходными с измеренными для современных цианобактериальных матов, т.е. фотоавтотрофия

имеет приблизительно тот же возраст, что и древние живые организмы (около 3,5 млрд лет). Анализ геологических данных показывает, что фотосинтез мог начать функционировать с периода 2,7 млрд лет назад. В настоящее время невозможно сделать точное заключение, был ли древний фотосинтетический процесс основан на сульфиде водорода (бескислородный; фотосистема I, бокс 4.8), воде (оксигенный, фотосистемы I + II, бокс 4.9) или каких-либо других субстратах как донорах электронов. С большей вероятностью, однако, можно предполагать первый тип фотосинтеза (см. бокс 4.8).

Бокс 4.8. **Ранний фотосинтез [по Заварзину, 1984; Staley, Orians, 1992]**

Эволюция фотосинтеза была одним из наиболее значимых событий в ранней истории Земли. Анаэробные фотосинтетические бактерии, подобные современным зеленым и пурпурным серобактериям, могли быть первыми фотосинтетическими организмами. Пока нет достоверных данных о развитии этих организмов ранее 3,0—3,5 млрд лет назад, однако представляется, что процесс анаэробного фотосинтеза мог происходить и до этого времени. Подтверждением этой гипотезы может быть следующее.

Анаэробные фотосинтетические бактерии не могут продуцировать кислород в аэробной атмосфере. Они могли бы продуцировать кислород за счет анаэробного окисления восстановленных соединений серы H_2S и S с соответствующим формированием S и SO_4^{2-}:

$$2H_2S + CO_2 \rightarrow (CH_2O) + 2S^0 + H_2O$$

$$2S^0 + 3CO_2 + 5H_2O \rightarrow 3(CH_2O) + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

Органическая материя, получаемая в этом процессе, была представлена CH_2O. Кислород не образуется в процессе этого типа фотосинтеза в отличие от оксигенного фотосинтеза, осуществляемого другими организмами, включая цианобактерии, высшие водоросли и растения. Возможно, наилучшим доказательством существования фотосинтеза ранее 3,0—3,5 млрд лет назад с участием анаэробных бактерий было открытие сульфатных минералов в отложениях того времени. Хотя малые количества кислорода могли быть продуцированы при абиотическом фотолизе воды, приводя к окислению восстановленных серных соединений, однако основную роль должен был играть анаэробный фотосинтез в соответствии с вышепредставленными реакциями.

Несмотря на начало фотосинтеза 2,7 млрд лет назад (см. бокс 4.9), содержание кислорода в атмосфере и океане в архее и раннем протерозое было много ниже современного атмосферного уровня. Постепенно уровень кислорода в атмосфере повысился до содержания, достаточного для дыхания животных. Доступность молекулярного кислорода определяла протекание многих биохимических реакций в течение развития жизни, особенно биосинтез ненасыщенных жирных кислот и стеролов у эукариотов. Молекулярный кислород был также предшественником для формирования озонового слоя.

Бокс 4.9. **Оксигенный фотосинтез [по Заварзину, 1984; Staley, Orians, 1992]**

Будучи противоположным неоксигенному фотосинтезу (см. бокс 4.8), оксигенный фотосинтез продуцирует кислород. Этот процесс также может осуществляться цианобактериями, но эти бактерии способны утилизировать и воду вместо сульфида водорода с выделением кислорода. Данный тип фотосинтеза характерен для всех цианобактерий, водорослей и высших растений:

$$H_2O + CO_2 \rightarrow CH_2O + O_2$$

Обратная реакция ($CH_2O + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$) описывает процесс дыхания.

Следовательно, для развития живых организмов на суше и в поверхностных водах требовалась близкая к современной концентрация кислорода в атмосфере (15—20 %). Кислородная атмосфера Земли была сформирована в течение фанерозоя и затем уже существенно не менялась. При достижении этой концентрации эукариоты широко распространились на земной поверхности и их биогеохимия стала играть важную роль в цикле углерода.

Оксигенный фотосинтез согласно признанным геологическим датировкам имеет возраст около 2,0 млрд лет. Во второй половине раннего архея некоторые группы организмов перешли к оксигенному фотосинтезу и стали главными продуцентами. Их ежегодная продукция была близка к современной в схожих экосистемах. Интенсивное образование джеспилитов, датированное 2,0—2,5 млрд лет, служит подтверждением развития процесса фотосинтеза. В настоящее время железо существует в форме почти чистой окиси и силикатов и образование железных формаций объясняется окислением закиси железа в воде, обогащенной кислородом, который мог быть продуцирован только в процессе оксигенного фотосинтеза. Единственные фотосинтетические организмы, существовавшие в геологические периоды, предшествующие кембрию, были цианобактерии. Это подтверждается наличием многочисленных фоссильных записей в геологических породах того возраста.

Рассмотрим более детально динамику содержания кислорода в течение верхнего протерозоя и фанерозоя, т.е. в течение последних 2 млрд лет, на основании данных М.И. Будыко и соавторов (1985). Вплоть до 2 млрд лет тому назад масса кислорода в атмосфере была незначительной, так как кислород, образованный в процессе фотосинтеза, целиком расходовался на окисление органического и неорганического вещества, поступление которого происходило из глубин Земли за счет вулканической деятельности или за счет выветривания геологических пород. Только после снижения вулканической деятельности, а также завершения формирования джеспилитов, когда вся масса недоокисленных соединений могла быть окислена имеющимся кислородом, начался процесс быстрого роста массы атмосферного кислорода, которая в позднем протерозое достигла уровня, составляющего 15—20 % массы кислорода в современной атмосфере.

Процесс возрастания массы кислорода, начавшийся около 2 млрд лет назад, не был непрерывным. Как видно из табл. 4.2, в фанерозое (570 млн лет назад) тенденция к росту массы кислорода в значительной мере маскировалась крупными, сравнительно короткопериодичными колебаниями этой массы. Такие колебания протекали и на протяжении позднего протерозоя, хотя пока нет детальных данных о составе геологических пород для датировки и характеристики этих изменений.

Основная причина эволюции массы кислорода в атмосфере связана с продуктивностью фотосинтеза, которая определялась структурой растительного покрова (его распространением и видовым составом), количеством углекислого газа в атмосфере и климатическими условиями. Другая причина связана с изменениями глобальных условий для захоронения органического углерода, которые для большей части фанерозоя существенно зависели от условий увлажнения на континентах. По данным М.И. Будыко и др. (1985), влияние этих факторов было особенно заметно в периоды наиболее крупных колебаний массы кислорода, которые происходили с начала девона до конца мезозоя. Повышение количества углекислого газа в атмосфере в течение карбона привело к значительному повышению глобальной продуктивности фотосинтеза, особенно за счет колонизации растительностью континентов. Распространение влажного климата на основной части поверхности суши сопровождалось как увеличением продуктивности фотосинтеза, так и возрастанием массы захороненного органического углерода в отложениях. Все это обеспечило максимум количества кислорода в карбоне.

Таблица 4.2. **Оценка содержания количества кислорода в атмосфере на протяжении последних 570 млн лет (по Будыко и др., 1985)**

Стратиграфический интервал	Длительность интервала, млн лет	Масса кислорода в атмосфере, 10^8 млн т
Кембрий	80	0,59
Ордовик	55	0,84
Силур	33	0,66
Девон	56	0,95
Карбон	64	1,46
Пермь	36	0,70
Триасс	50	0,46
Юра	53	1,41
Мел	66	1,91
Палеоген	9	1,03
Эоцен	21	0,93
Олигоген	12	0,94
Миоцен	16	1,06
Плиоцен	7	1,22

Резкое понижение массы кислорода в поздней перми — триассе было связано с аридизацией суши, что снизило и продуктивность растений и ухудшило условия захоронения их биомассы в отложениях. В то же время возросла площадь распространения эвапоритов.

Аналогично можно объяснить рост массы кислорода в течение мелового периода. Менее значительное уменьшение содержания кислорода в последние периоды объясняется главным образом относительным снижением продуктивности фотосинтеза в связи с понижением концентрации углекислого газа в атмосфере.

Роль кислорода в эволюции биогеохимических циклов на Земле чрезвычайно высока вследствие его химизма, проявляющегося в окислительно-восстановительных реакциях, на которых основано большинство этих циклов.

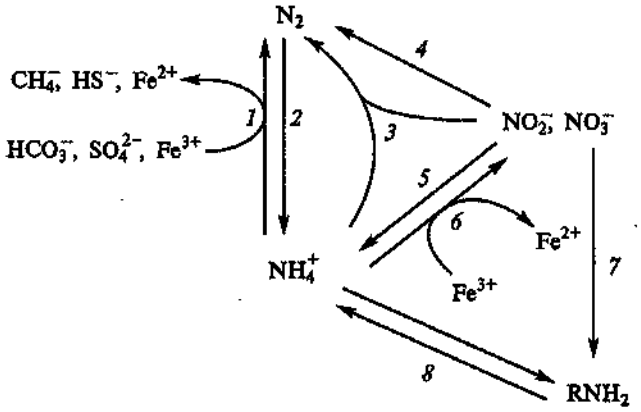
В настоящее время кислород является одним из наиболее распространенных элементов (по массе после водорода и гелия) на земной поверхности. Этот элемент существует в виде окислов, среди которых превалируют оксиды железа, алюминия и кремния. Основные запасы связанного кислорода находятся в океане (около $1{,}2 \cdot 10^{12}$ млн т кислорода). Атмосфера содержит молекулярный кислород (около $1{,}2 \cdot 10^{9}$ млн т). Оценено, что биосферные круговороты кислорода между атмосферой и гидросферой протекают относительно быстро — около 5 тыс. и 5 млн лет соответственно.

Изменения в скорости и направленности циклов многих других элементов в течение геологической истории Земли были связаны с кислородом.

Эволюция биогеохимического цикла азота

В бескислородной атмосфере замкнутый цикл азота может быть представлен следующими термодинамически возможными реакциями (рис. 4.11):

- трансформацией аммония до молекулярного азота в реакциях с двуокисью углерода, сульфата или окисного железа;
- фиксацией молекулярного азота различными органическими и неорганическими восстановительными агентами;
- окислением аммония до нитритов и нитратов с выделением молекулярного азота;
- денитрификацией;
- нитритным или нитратным дыханием;
- окислением аммония до нитритов или нитратов окисью железа;



Р и с. 4.11. Гипотетический анаэробный цикл азота, основанный на следующих термодинамически возможных реакциях:

1 — окисление аммония до молекулярного азота посредством двуокиси углерода, сульфата или окисного железа (неизвестно); *2* — фиксация молекулярного азота различными органическими и неорганическими редуктантами (известна); *3* — окисление аммония до нитритов и нитратов с выделением молекулярного азота (известно); *4* — денитрификация (известна); *5* — нитритное или нитратное дыхание (известно); *6* — окисление аммония до нитритов или нитратов окисью железа (неизвестно); *7* — ассимиляция нитратов (известна); *8* — ассимиляция и диссимиляция аммония (известна) (по Fenchel et al., 1998)

- ассимиляцией нитратов;
- ассимиляцией и диссимиляцией аммония.

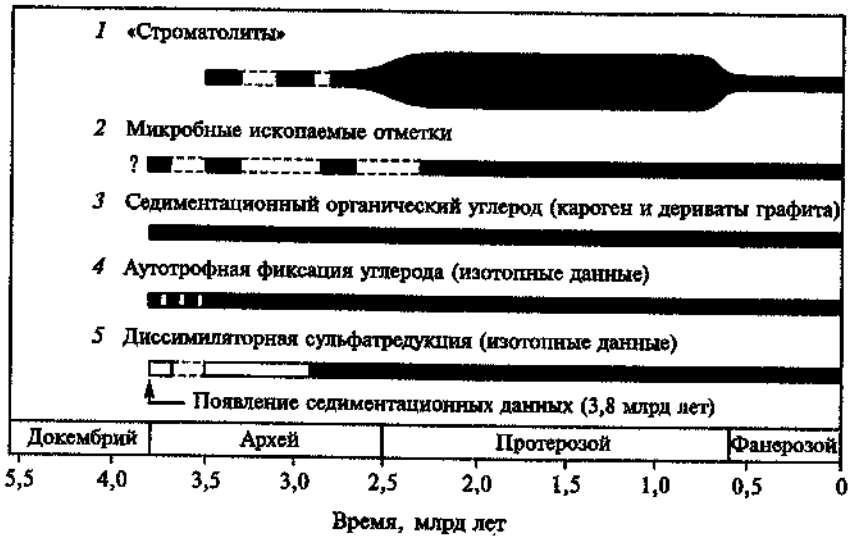
В настоящее время первые три реакции считаются филогенетически древними, и они известны для ряда сохранившихся организмов. Остальные окислительно-восстановительные трансформации термодинамически возможны, но их протекание в анаэробных условиях того времени еще не подтверждено экспериментально, возможно, вследствие ограничений, связанных с химической кинетикой. Кроме того, если даже эти реакции действительно имели место на ранней Земле, их распространенность была бы ограничена электронно-акцепторным рециклированием. В качестве предположения можно рассматривать вулканические извержения SO_2 как способ поддерживать замкнутость, но величина этого процесса остается неясной. Азот мог бы теряться из бескислородной атмосферы и аккумулироваться в океанах.

Известно, что современный природный замкнутый цикл азота базируется на микробной денитрификации и двух обязательных аэробных процессах, связанных с окислением нитритов и аммония (см. гл. 8). Эта замкнутость могла быть достигнута только тогда, когда началось возрастание содержания кислорода в атмосфере. Рост содержания кислорода способствовал замкнутости азотного цикла и ускорял эволюцию микробов, окисляющих аммоний и нитриты. Развитие денитрификаторов также должно быть упомянуто в связи с эволюцией дыхания, а нитрификаторов — с окислительным звеном азотного цикла и образованием пула нитратов океана, которые ранее могли формироваться только за счет фотохимических реакций.

Эволюция биогеохимического цикла углерода

Достоверные геологические записи в породах старше 4,5 млрд лет на Земле не сохранились, чтобы подтвердить существование возможных предбиотических органических химических процессов. Следовательно, ранняя химическая эволюция была почти полностью привязана к эре докембрия, датированной с момента возникновения твердой Земли (~ 4,5 млрд лет назад). Записи в седиментационных породах проявляются с возраста около 3,8 млрд лет (рис. 4.12).

Архей и протерозой объединены и представлены вместе как докембрий с отсутствием следов геологических отложений. Строматолитическая диаграмма (*1*) отражает общирное распространение



Р и с. 4.12. Записи фоссильной микробной жизнедеятельности (*1*, *2*) и различные биогеохимические процессы (*3*—*5*) в течение 4,55-миллиардного временного периода истории Земли

микробных экосистем на сформированных морских шельфах в течение протерозоя и их внезапное уменьшение, следующее за ростом планктона на заре фанерозоя. Изотопные данные автотрофной фиксации углерода (*4*), достаточно равномерно отмечаемые для органического углерода в седиментационных породах на протяжении всей истории Земли, показывают достоверные метаморфические наслоения для $t > 3,5$ млрд лет (пунктирная линия). Линия соответствующего изотопного индекса для диссимиляторной сульфатредукции (*5*) не прослеживается между 2,7 и 2,8 млрд лет, вероятно, из-за камуфляжа либо геохимическими процессами, либо экологическими, которые периодически проявлялись в течение ранней истории Земли.

Данные по изотопному составу соединений углерода в древнейших отложениях позволяют заключить, что эволюция геохимического цикла углерода в биогеохимический происходила во время формирования этих пород. Таким образом, полностью развитый биогеохимический цикл углерода может быть датирован от ~ 3,8 млрд лет назад. Также фоссильные морфологические записи микробной (прокариотной) жизни были показаны для периода более 3,5—3,8 млрд лет геологической истории.

Расчеты масс-баланса, основанные на составе изотопов и оценке соответствующих размеров пулов углерода и серы, демонстрируют сочленение этих циклов в течение фанерозоя с колебаниями содержания кислорода в атмосфере.

По данным М.И. Будыко (1985), геохимический баланс углерода резко менялся в течение девона и карбона, в периоды, когда происходила основная эволюция высших наземных растений, включая развитие корневой системы, морфологического состава стеблей, листового и репродуктивного аппарата, что приводило к заселению новых экологических ниш. В условиях влажного климата, благоприятного для фотосинтеза, это заселение и накопление биомассы сопровождалось отложением и захоронением больших количеств органического углерода. Наземное происхождение этого углерода подтверждается изотопным составом как серы, так и углерода.

В циклах серы и углерода, так же как и в концентрациях атмосферного кислорода, не было показано заметных изменений в течение позднего протерозоя. При этом сочленение биогеохимических циклов углерода и серы подтверждается систематическими ковариациями в их изотопном составе в осадочных породах в течение всего фанерозоя.

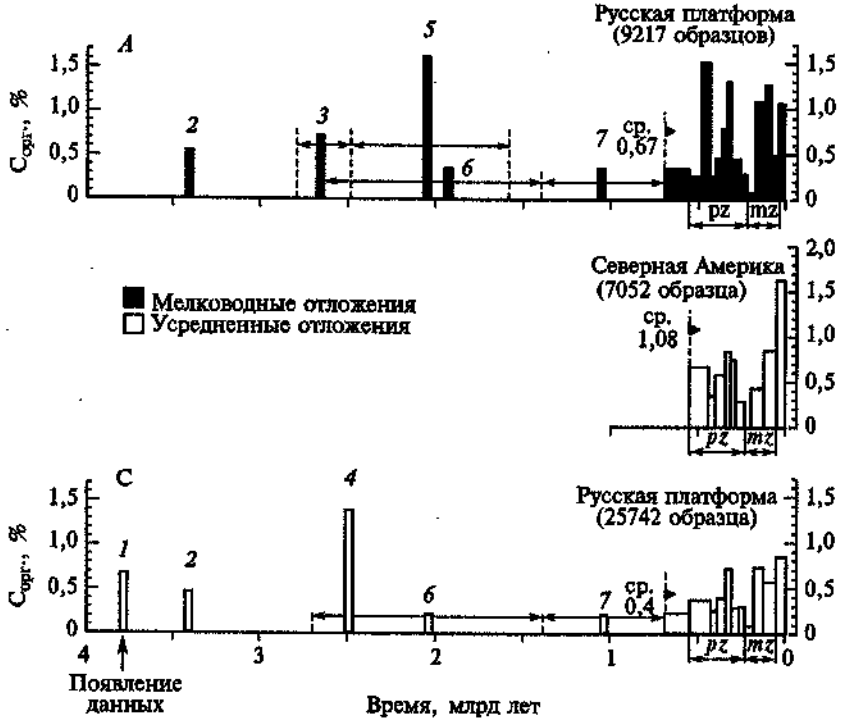
Распространение CO_2-фиксаторов в наземных экосистемах оказало громадное влияние на цикл углерода, поскольку вследствие биофильности углерода происходило формирование второго пула для стока атмосферной CO_2 и включение углерода в состав биомассы растений. Как карбонаты (известняки, доломиты и др.), так и углерод биологического происхождения (восстановленные формы) присутствуют в больших количествах в осадочных породах. Органический углерод в древних отложениях представлен в виде фоссильных остатков исходных биологических веществ, составляя в среднем от 0,5 до 0,6 %. Углерод находится преимущественно в форме керогена, кислотно-нерастворимого поликонденсированного конечного продукта диагенеза органических детритов, имеющих биологическое происхождение (сами организмы или продукты их метаболизма). Более детально этот вопрос рассмотрен в гл. 5. При общей массе осадочных пород около $2,4 \cdot 10^{18}$ т содержание органического углерода будет составлять $(1,2—1,4) \cdot 10^{16}$ т. Отложения карбонатов примерно в пять раз больше, т.е. $\sim 5,0 \cdot 10^{16}$ т. Отношение массы органического углерода к массе карбонатного непостоянно. Его значение минимально в резервуаре пелагических осадков океанов; для резервуаров континентального блока

(континентов и континентальных окраин) оно в шесть раз больше и составляет 1:7.

Карбонаты формировались путем осаждения из водных растворов равновесной гетерогенной системы CO_2(газ) — HCO_3^-(вода) — CO_3^{2-}(осадок). Пул наземного органического углерода начал формироваться за счет фотосинтеза (см. боксы 4.8 и 4.9).

Оба типа углерода, в особенности органический углерод, могут быть прослежены в осадочных породах практически до появления первых записей 3,8 млрд лет назад (рис. 4.13).

База данных для $t > 0{,}6$ млрд лет еще остается недостаточной по сравнению с более ранним периодом, но картина изменений C_{org} в докембрии, по-видимому, была такой же, как во время фанерозоя.

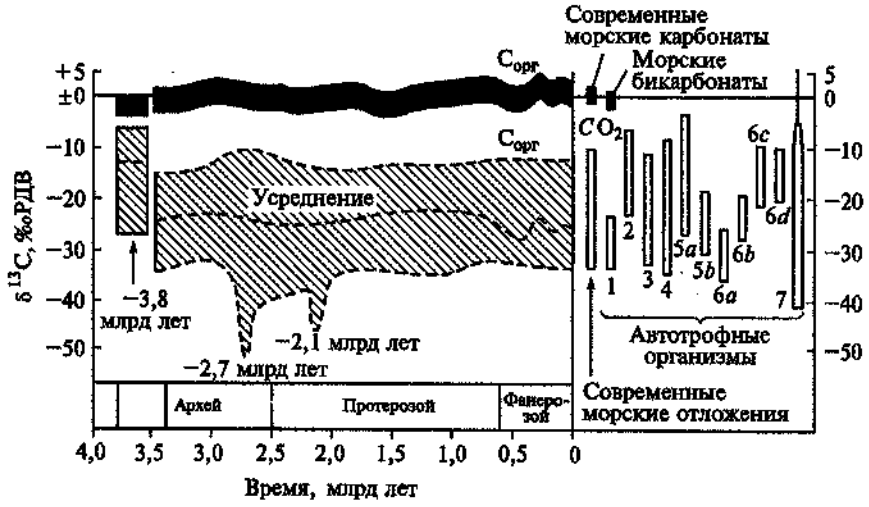


Р и с. 4.13. Содержание органического углерода в сланцах *A* и в усредненных осадочных породах *B*, *C* в течение геологического времени (по Будыко и др., 1985). Породы докембрия:

1 — раннеархейские метаседименты из Усуа, Западная Гренландия; *2* — свазилендская система, Южная Африка; *3* — архейские пелитовые отложения, Канадский щит; *4* — хамерслитовая группа, Австралия; *5* — протерозойские пелитовые отложения, Канадский щит; *6* — протерозойские породы *1* — *2* Русской равнины (по Engel, Macko, 1993)

Систематические оценки содержания органического углерода, выполненные в протерозойских породах, как и наблюдаемые временные колебания его изотопного состава, указывают, что скорость отложения органического углерода лишь незначительно изменялась на протяжении геологического времени с возможным отклонением от средней величины в пределах 0,5 ‰ (рис. 4.14).

Изотопный состав дан в $\delta^{13}C$ величинах, показывающих либо относительное увеличение (+), либо уменьшение (–) в отношении $^{13}C/^{12}C$ соответствующих веществ (в промилях) по сравнению со стандартом белемнита (Peedee Belemnite, PDB), имеющим $^{13}C/^{12}C = 88{,}99$, который обозначен как нулевая линия на промильной δ-шкале. Отметим, что $\delta^{13}C_{орг}$ записи биомассы отслеживаются в современных морских отложениях и в предшествующих до возраста 3,8 млрд лет. В блоках, показывающих ископаемый органический углерод, приведены дополнительные современные данные в среднем для 150 докембрийских керогеновых провинций и доступные фанерозойские записи. Отрицательные отклонения около 2,7 и 2,1 млрд лет назад показывают крупномасштабное вовлечение метана в формирование соответствующих предшественников керогена. Автотрофные организмы того времени отмечены как С3 растения *1*, С4 растения *2*, САМ растения (crassulacean acid metabolism, CAM) *3*, эукариотные водоросли *4*, природные и культивируемые



Р и с. 4.14. Кривая изотопного состава органического углерода ($C_{орг}$) на протяжении 3,8 млрд лет установленной истории Земли по сравнению с изотопным составом вещества их прогенотов в современной окружающей среде; правая панель

цианобактерии (*5a, 5b*), другие фотосинтетические бактерии *6* и метаногены *7*. Величины интервала $\delta^{13}C_{орг}$ в современных морских отложениях базируются на 1600 образцах (черная линия) внутри столбцов, что покрывает > 90 % базы данных (по Engel, Macko, 1993).

В то же время скорость образования органического углерода, по данным М.И. Будыко и др. (1985), существенно менялась на протяжении различных геологических периодов в различных глобальных структурах. Для осадочной оболочки в целом эти величины колебались от $0{,}12 \cdot 10^8$ до $0{,}54 \cdot 10^8$ млн т.

Дополнительным подтверждением биогенности фракций органического углерода в обычных осадочных породах, включая и наиболее ранние образцы, является фракционирование $^{13}C/^{12}C$ между двумя видами осадочного углерода. Известно, что при трансформации неорганического вещества в биологические происходит обогащение последних легким изотопом (^{12}C), тогда как тяжелый изотоп (^{13}C) преимущественно остается в субстратах и в конечном итоге осаждается в виде карбонатов. В δ-терминах усредненные $\delta^{13}C$ величины для биомассы представлены в пределах 20—30 ‰. Они имеют большие абсолютные величины, чем отмеченные для морских карбонатов, являющихся преимущественной формой окисленного углерода на Земле (см. правую панель рис. 4.14). Исходное фракционирование изотопов между восстановленным и окисленным углеродом, наблюдаемое во время формирования осадочных пород, затем было сохранено. Состав изотопов углерода как в исторической растительной продукции, так и в современных морских бикарбонатах и карбонатах выглядит практически одинаковым: наблюдаются небольшие отклонения, до возраста 3,5, если не 3,8, млрд лет (см. рис. 4.14). Следовательно, подтверждается вывод о том, что органический углерод и углерод карбонатов произошли практически из одного и того же пула и были захоронены в осадочных породах с несущественными изменениями в изотопном составе.

Незначительные временны́е колебания C_{carb} предполагают, что величины $\delta^{13}C$ бикарбонатных предшественников древних морских карбонатов были близки к нулю в течение 3,8 млрд лет земной истории.

Соответствующая кривая для $C_{орг}$ показывает, что интервал $\delta^{13}C$ величин, наблюдаемый в современных морских отложениях (см. правую часть рис. 4.14), отражает относительные колебания величин $\delta^{13}C$ в биомассе тех растений и микробов, что были распространены в соответствующее время. Это также иллюстрирует, что и последующие диагенитические наслоения на первичные величины скорее ограничены и зачастую теряются внутри широких колебаний первичных величин, отмечаемых в течение геологического прошлого. За последние 3,5 млрд лет в неметаморфизированных горных породах фракционирование изотопов между органическим и карбонатным углеродом было, по-видимому, таким же, как и в современное время, с характерной разницей $\delta^{13}C$ величинах в пределах — 20—30 ‰ и соответствующим обогащением легким изотопом в биогенной фазе. Скрытое ^{12}C обогащение, показанное в блоке для фоссильного органического углерода, дает четкий сигнал об автотрофной фиксации углерода в течение 3,8 млрд лет геологической истории Земли, возникшей одновременно с процессами, приведшими к появлению биологических организмов (см. рис. 4.14).

Эволюция биогеохимического цикла серы

Возникновение диссимиляторной сульфатредукции в бактериальном фотосинтезе было важным шагом в ранней эволюции биогеохимического цикла серы. Поскольку основанный на H_2S бактериальный фотосинтез (см. бокс 4.8) предшествовал современному фотосинтезу, основанному на расщеплении воды, сульфат-ион должен был возникнуть задолго до свободного кислорода. В свою очередь, наличие соединений окисленной серы было необходимо для увеличения скорости процесса диссимиляторной сульфатредукции, энергетически богатого обратимого процесса в первичной фотосинтетической реакции, сочленяющей восстановление сульфатов до сульфида водорода с окислением органических веществ.

Упрощенное представление этих процессов, управляемых солнечным светом, может быть следующим:

$$H_2S + 2HCO_3^- \underset{\leftarrow \text{диссимиляция}}{\overset{\text{фотосинтез} \rightarrow}{\longrightarrow}} 2CH_2O + SO_4^{2-}$$

Поскольку сульфат служит оксидантом вместо кислорода для органических соединений типа CH_2O в этой обратимой реакции, диссимиляторный процесс может рассматриваться как анаэробное, или сульфатное, дыхание. В течение ранней истории Земли эта реакция, возможно, играла ключевую роль, поскольку могла быть от-

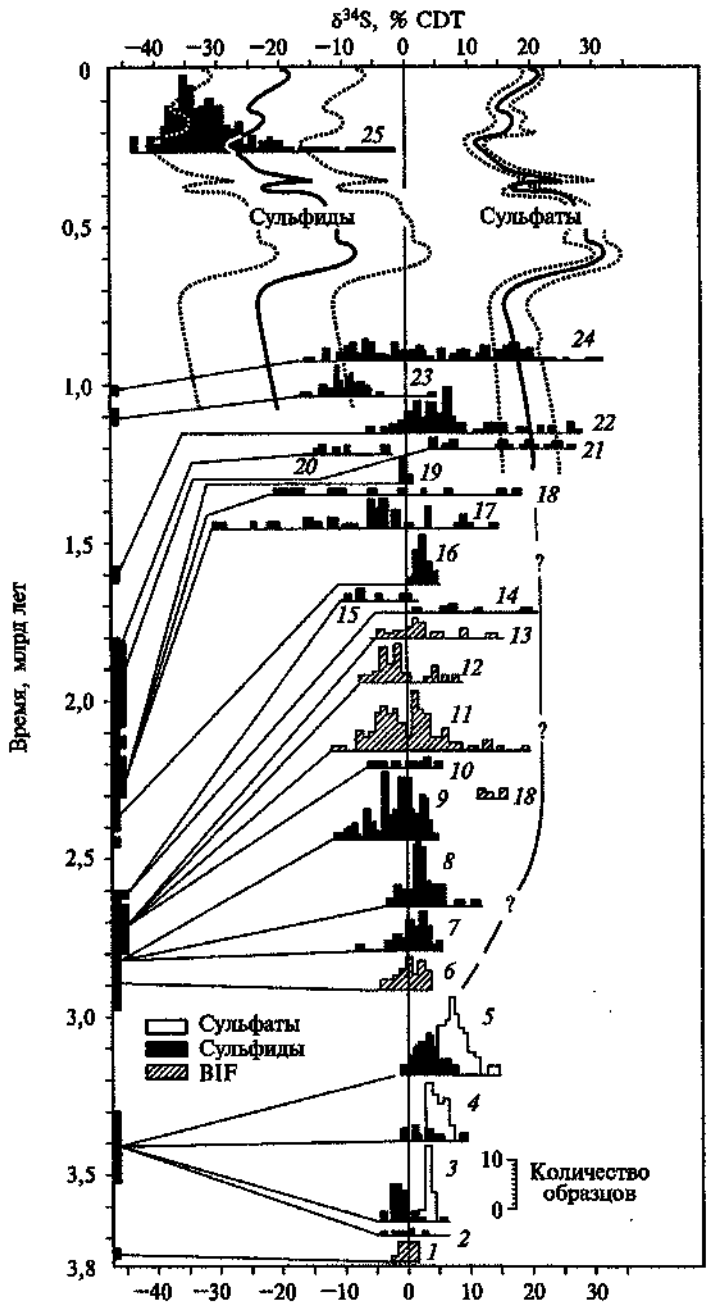
ветственной за крупномасштабную трансформацию сульфидов в сульфаты в биологически управляемом цикле серы.

Записи изотопов сульфатной серы становятся редкими в геологических породах старше 1,2 млрд лет. Однако даже эти сохранившиеся записи, простирающиеся до возраста 3,8 млрд лет, дали возможность геохимикам идентифицировать начало биогенной продукции сульфидов временем около 2,5 млрд лет назад. Образование сульфатов хорошо документировано в древнейших строматолитах Южной Африки и Западной Австралии. В их основании находятся слои барита, заместившего гипс, что указывает на наличие сульфатов уже 3,5 млрд лет назад. В Западной Австралии сохранилась геологическая летопись осадков в архейском бассейне. Этот бассейн находился в аридном климате, в нем шли и чисто химическое осаждение, и биогенные процессы. Основу этих отложений составляли карбонаты, но важным компонентом был также гипс.

Состав изотопов серы в диагенитическом пирите определяется рядом параметров, среди которых можно выделить прежде всего наличие и доступность источников серы и их изотопный состав. Около 2 млрд лет назад накопление O_2 делает возможным биогенное образование сульфатов и соответственно сульфатредукцию. Об этом свидетельствует изотопный состав сульфатов.

В осадочных отложениях, имеющих возраст около 2,0—2,5 млрд лет, отмечены преимущественно негативные величины $\delta^{34}S$ (0—50 ‰ CTD), что указывает на бактериальную сульфатредукцию. Восстановление серы с участием анаэробных микроорганизмов включает глубокую деструкцию органических остатков. С другой стороны, в этих отложениях сульфаты имеют положительные величины $\delta^{34}S$ (от + 10 до + 50 ‰ CTD). В геологических породах старше 2,5 млрд лет состав изотопов как сульфидов, так и сульфатов колеблется около 0 ‰ CTD — величины, считающейся близкой к составу первичной серы на Земле.

Бактериальная сульфатредукция продуцирует очень важные для биогеохимических процессов количества сульфида водорода, $\delta^{34}S$-величины которого сдвинуты примерно на 40 ‰ в отрицательный интервал по отношению к морским сульфатам как субстрату. Часть этих сульфидов, обогащенных легким изотопом серы



Р и с. 4.15. Изотопная эволюция осадочных сульфидов и сульфатов в течение 3,8 млрд лет геологической истории (по Engel, Macko, 1993)

(^{32}S), осаждалась как сульфиды металлов. В настоящее время геохимики используют эти данные для определения периода, когда могла бы начаться биологическая сульфатредукция.

Основываясь на современных изотопных данных, можно заключить, что бактериогенная картина изотопов серы в сульфидах отложений появилась около 2,0—2,8 млрд лет назад (рис. 4.15).

Дифференциация изотопов между двумя видами серы, обусловленная активностью микроорганизмов, становилась неразличимой после $t > 1{,}3$ млрд лет как следствие низкой сохранности геологических записей в эвапоратах морских сульфатов. Следовательно, наиболее старые изотопные подтверждения бактериальной сульфатредукции исходно базируются на типичной картине $\delta^{34}S$ распределений в бактериогенных сульфидах, которая характеризуется увеличением разброса значений в конце положительного интервала, отражая влияние исходных резервуаров (например, для пермского периода в Центральной Европе, № 25). Применяя эти критерии к ранним записям, можно предположить, что первичная картина бактериогенных сульфидов могла появиться около 2,7—2,8 млрд лет назад (Оленье озеро в Миннесоте, № 8), железистые кварциты в р-не Женской реки и оз. Ламби и Финлейсон в Канаде, № 11—13; $\delta^{34}S$ величины сульфидных составляющих из Усуайских связанных отложений железа (№1) колеблются около нуля промилей относительно стандартного изотопного отношения троилита из Каньона Дьявола с $^{34}S/^{32}S = 22{,}22$.

Отметим, что процесс фотосинтеза начался около 1 млрд лет ранее. В качестве объяснения можно предположить, что ранние тренды в геохимических изотопных записях были либо стерты, либо закамуфлированы различными геологическими процессами, которые еще не известны. Любые крупномасштабные изменения равновесия между морскими сульфатами и первичными резервуарами серы ранней океанической коры, возможно, приводили величины $\delta^{34}S$ как сульфидов, так и сульфатов в зоне, близкой к нулю промилей. Это отражено в раннеархейских записях (см. *1—5* на рис. 4.15). Следуя известным данным, логично предположить, что наиболее древняя картина распределения бактериогенных изотопов проявляется в записях возраста ~ 2,8 млрд лет. Однако этот возраст можно считать минимальным для функционирования сульфатредукции как биогеохимического и биоэнергетического процессов.

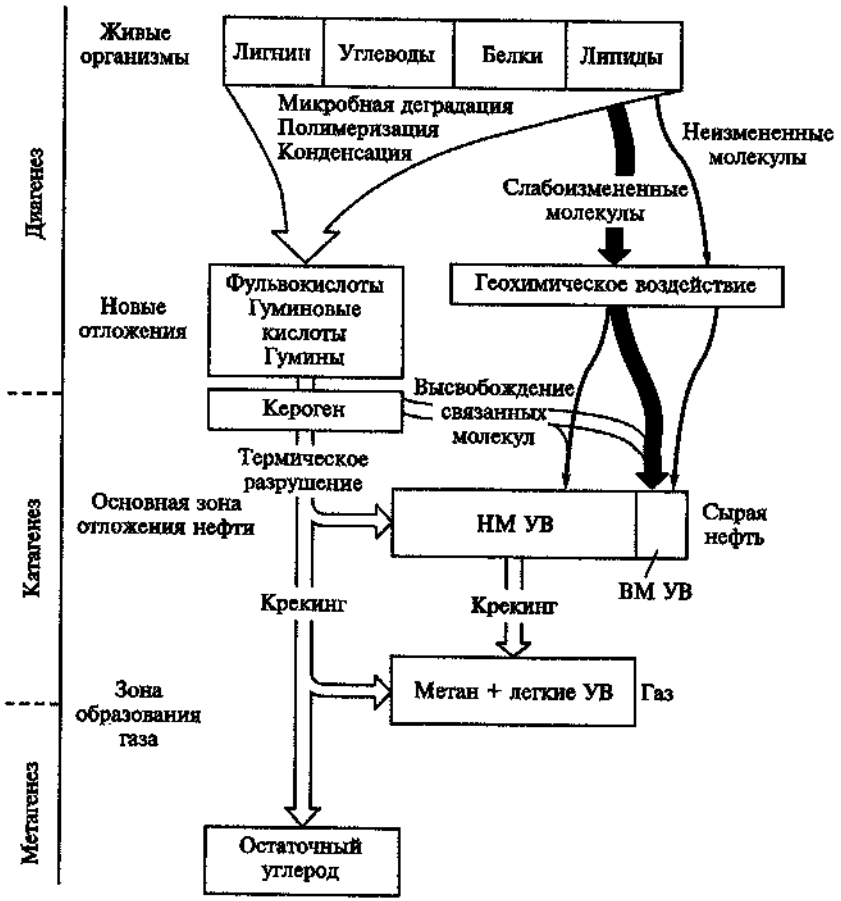
Глава 5. Роль биогеохимических циклов в формировании биогенных отложений

Трансформация геологических и геохимических циклов различных элементов в их биогеохимические циклы была напрямую связана с формированием различных биогенных отложений — нефть, газ и уголь. Кероген был основным стартовым материалом для большинства месторождений нефти и газа в процессе геохимического разогрева отложений в подповерхностных грунтах. Кероген представляет собой комплексное высокомолекулярное органическое вещество, рассеянное в осадочных породах. До настоящего времени кероген является наиболее распространенной формой органического углерода на Земле. Расчеты показывают, что запасы керогена примерно в 1000 раз больше, чем углей, которые исходно сформировались из остатков высших наземных растений. Кероген состоит из трансформированных остатков морских и озерных микроорганизмов, растений и животных с различными включениями терригенных детритов в донных отложениях. Структурные наземные (например, древесные) составляющие керогена имеют элементный состав, схожий с углями. Соответственно основное внимание в этом разделе уделено формированию газа и нефти в различных биогеохимических процессах.

5.1. ФОРМИРОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ КЕРОГЕНА

В течение геологической истории Земли кероген формировался как комплексное высокомолекулярное вещество при конденсации более простых химических веществ — мономеров, которые, как полагают, были образованы при первоначальной деструкции молекул полимерных биологических предшественников при погребении отложений и их трансформации в различных биогеохимических процессах. Поскольку кероген был сформирован из остатков различных морских и наземных организмов, он содержит информацию о геологической, геохимической и биогеохимической истории осадков и их повторной трансформации в биогенные образования.

Эволюцию осадочной органической и неорганической массы под воздействием возрастающих давления и температуры обычно подразделяют на три стадии — диагенез, катагенез и метагенез (рис. 5.1).



Р и с. 5.1. Стадии трансформации керогена и пути формирования углеводородов в геологической истории: НМ УВ — низкомолекулярные углеводороды; ВМ УВ — высокомолекулярные углеводороды. Прямое формирование низкомолекулярных соединений показано стрелками (по Engel, Macko, 1993)

Рассмотрим эти стадии для органической массы. *Диагенез* представляет собой микробную и химическую трансформацию органической материи при низких температурах и начинается в недавно погребенных отложениях. *Катагенез* включает формирование нефти и газа из термально разрущаемого керогена при возрастании температуры при захоронении осадков. Последнюю стадию эволюции органического вещества в осадочных бассейнах при высоких температурах называют *метагенезом.*

Трансформация остатков живых организмов начиналась в водной толще и верхних слоях донных отложений древних морей. Реакции случайной полимеризации и конденсации разрушаемых биополимеров приводили к формированию первоначально геополимеров, содержащих гумины, фульвокислоты и гуминовые кислоты. Эти вещества очень схожи по элементному составу с почвенным гумусом, хотя их молекулярный состав до сих пор не идентифицирован. Классифицируют данные вещества по их растворимости в кислотах и щелочах.

В процессе формирования нефти и газа термальная деструкция керогена имела место на стадии катагенеза (см. рис. 5.1). Под воздействием возрастающей температуры, обычно > 50 °С, и в течение геологического времени происходило образование из керогена жидких и газообразных углеводородов. Химически это связано с расщеплением С—С-связей. Так же формировались и другие органические соединения, содержащие гетероатомы: O, S и N. В дальнейшем нефть могла трансформироваться в газ при достижении более высокой температуры.

В течение последней стадии — метагенеза — происходило формирование газа метана из первоначально образованных жидких углеводородов в основном вследствие высокотемпературного разложения керогена.

Тот интервал катагенеза, когда происходит эффективное формирование нефти из керогена, называют «нефтяными окнами», показанными на рис. 5.2 в виде колоколообразной кривой.

Формирование нефти из керогена представляет собой реакцию диспропорционирования, связывающую обогащенную водородом жидкую фазу и обедненный водородом углеродный остаток. После кристаллической реорганизации обедненной водородом фазы в конечном итоге может сформироваться графит на стадии позднего метагенеза. Эта элементная эволюция керогена обычно представляется как диаграмма H/C — O/C атомного соотношения или диаграммы Ван Кревелена (рис. 5.3).

На этой фигуре различные типы керогена подразделяются в зависимости от содержания водорода и кислорода в предшествующих материалах (типы I—II—III). Основные направления эволюции, показанные на рис. 5.1, предполагают первоначальное уменьшение атомного отношения O:C в связи с уменьшением содержания кислородгенерирующих молекул (CO_2, H_2O) в течение диагенеза. В дальнейшем, на стадии раннего катагенеза происходит высвобождение фракций битумов, обогащенных гетероатомными соедине-

Р и с. 5.2. Формирование углеводородов в зависимости от времени погребения пород (по Engel, Macko, 1993)

Р и с. 5.3. Общая схема эволюции керогена в виде диаграммы Ван Кревелена (по Engel, Macko, 1993)

ниями. Значительное уменьшение атомного отношения H:C продолжается в течение катагенеза и метагенеза, пока кероген не будет превращен в инертный углеродный остаток.

5.2. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТИ

Среди наиболее важных факторов, определяющих состав сырой нефти, можно назвать условия захоронения пород, содержащих предшествующие органические материалы и остатки живых организмов, их термальную эволюцию и вторичные преобразующие процессы.

Физические свойства и химический состав характеризуют состав сырой нефти. Дистилляция сырой нефти показывает профильное распределение фракций нефти в зависимости от температуры кипения. Сырая нефть и фракции ее дистилляции характеризуются такими показателями, как плотность, вязкость, индекс рефракции,

содержание серы и другими физическими параметрами. Сырая нефть может быть разделена на различные фракции с использованием колоночной или тонкослойной жидкостной хроматографии.

На рис. 5.4 показан состав образцов сырой нефти, включая содержание насыщенных углеводородов плюс изоалканов (парафинов), циклоалканов (нафтены) и ароматических углеводородов плюс полярные гетероатомные соединения. Показанное подразделение по группам применяют при классификации нефти.

Состав любой нефти зависит от комбинации разных факторов. Среди факторов, связанных с окружающей средой, важнейшими являются те, что определяют природу органической материи в осадочных породах и ее минеральный состав.

Хотя все осадочные породы, в которых содержатся предшественники углеводородов, формируются в аквальных условиях, они могут содержать различные количества органической массы наземного происхождения. Наземные биогеохимические циклы могут определять размер этого вклада, особенно в межконтинентальных бассейнах и дельтах больших рек, которые зачастую простираются далеко в открытое море. Наземная органическая материя обычно обогащена такими фракциями, как целлюлоза и лигнин, которые

Р и с. 5.4. Диаграмма, показывающая состав шести классов сырой нефти на основании усредненных результатов анализа 541 вида нефти (по Engel, Macko, 1993)

не могут рассматриваться в качестве предшественников нефти из-за их окислительного статуса. Напротив, липидные фракции вместе с биомассой микроорганизмов, иммобилизованные в состав осадочных пород, продуцируют сырую нефть. Эти виды нефти обогащены алифатическими группами, происходящими из восков, жиров, алифатических биополимеров, и представлены линейными и разветвленными алканами (парафинами). Полициклические нафтены, особенно стераны, присутствуют в следовых количествах.

Морская органическая масса обычно рассматривается в качестве керогена типа II (см. рис. 5.1). Эта органическая масса продуцирует нефти парафинонафтенового или ароматическо-промежуточного типа (см. рис. 5.4). Количество насыщенных углеводородов в них невысокое, но изопреноидные и полициклические алканы (подобные стеранам из стероидов водорослей) представлены в бóльших количествах, чем в нефти из терригенной органической массы. Морской кероген, особенно обогащенный серой, способен продуцировать смоло- и асфальтообогащенные сырые нефти на очень ранней стадии катагенеза.

Содержание серы в сырой нефти очень тесно связано с минералогическим составом осадочных пород. Обычно нефть обогащалась серой, когда осадочные породы включали в себя карбонатные (например, динофлагелаты или фораминиферы) или силикатные (например, диатомовые или радиолярии) фрагменты ракушек разлагающихся планктонных организмов и одновременно содержали обогащенную органическую массу. Это происходит в анаэробных условиях, которые способствуют консервации органической массы. При этих условиях сульфатредуцирующие бактерии формировали сульфиды водорода или другие неорганические соединения серы. После реакции с органическим веществом и серой образовавшиеся соединения были включены в состав керогена и в дальнейшем в нефть. Такие виды нефти обнаружены в Калифорнии, на Северном Каспии и Ближнем Востоке.

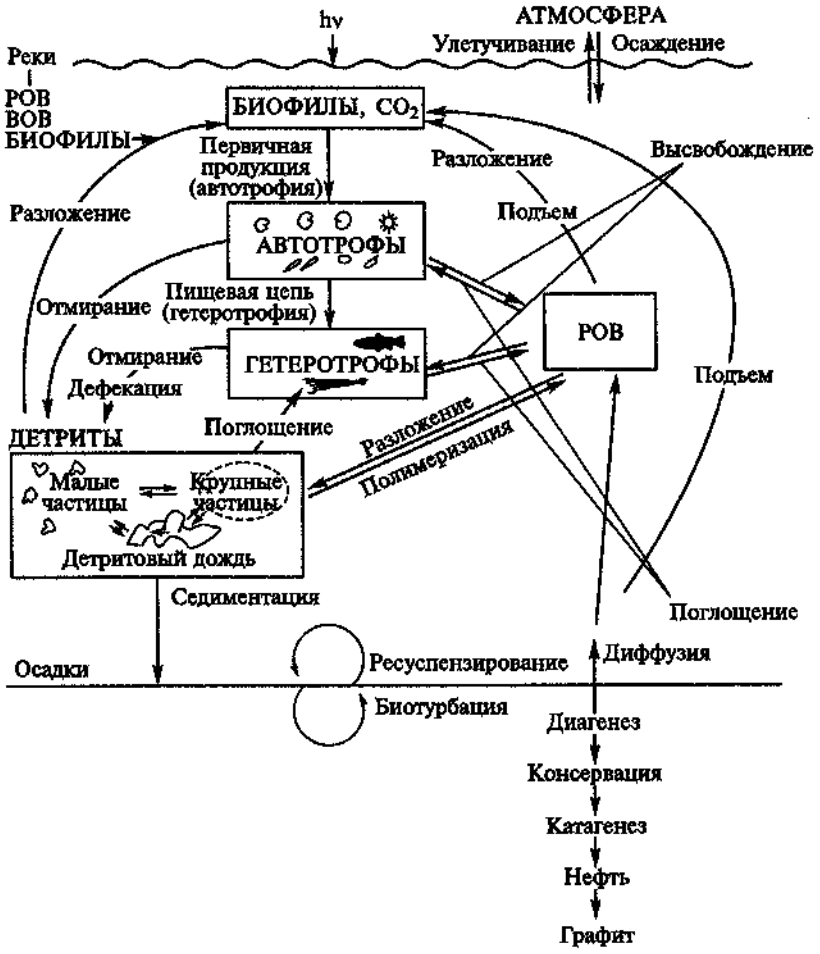
Однако эта сера могла быть удалена из нефти, когда вмещающие породы содержали высокие количества детритовых глинных минералов с обильным содержанием железа. При этих условиях большая часть H_2S, образованного сульфатредуцирующими бактериями, реагировала с железом, приводя к осаждению сульфата железа. Поскольку терригеновая органическая масса обычно осаждалась вместе с детритовым минеральным материалом (например, в дельтах больших рек), нефть, образованная из керогена типа III, обычно обеднена серой.

Различные физические, химические и биогеохимические процессы влияли на состав растворимой и взвешенной органической материи в течение ее нахождения в водной толще (рис. 5.5).

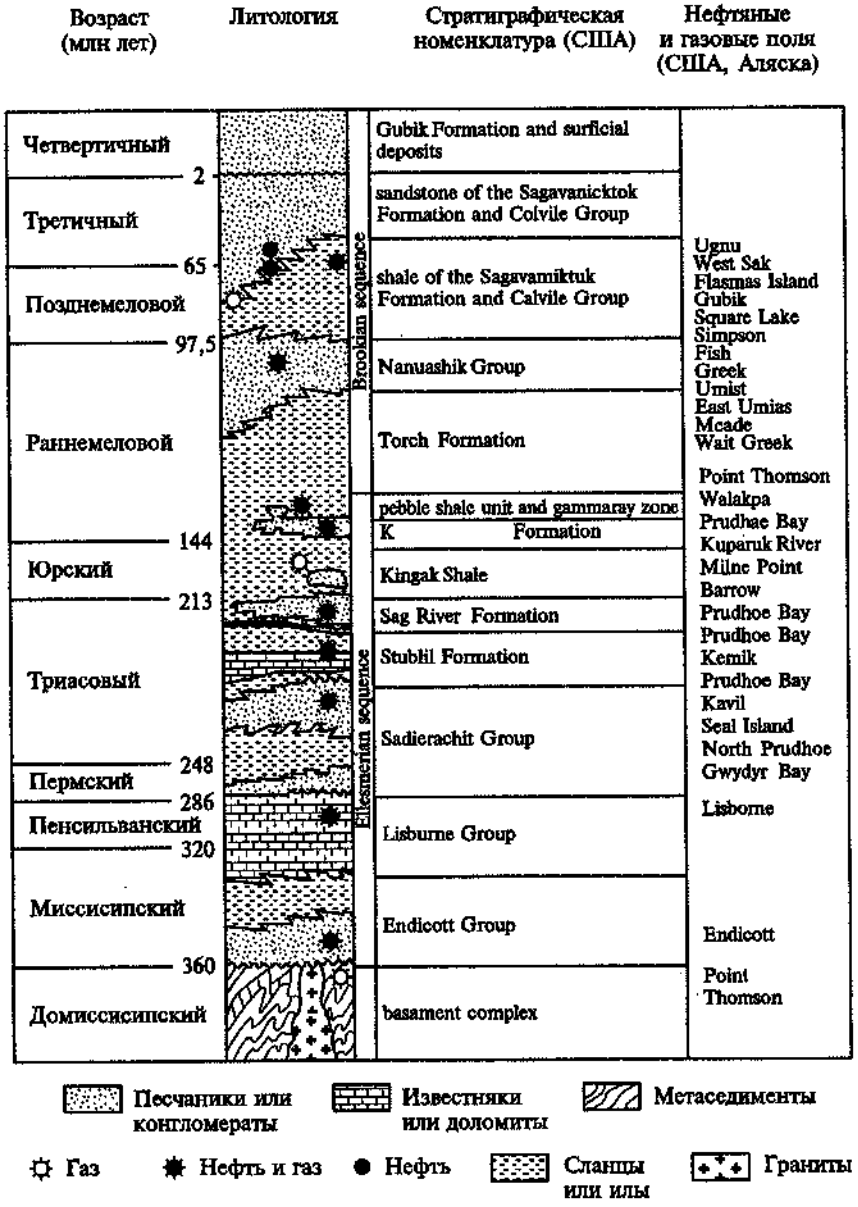
Ряд факторов имеют особое значение:

— количество и состав органической материи, транспортируемой с поверхности суши или биосинтезированной в поверхностных водах;

— вовлеченный механизм транспорта;



Р и с. 5.5. Схематическое представление цикла органического вещества в океане. РОВ — растворимое органическое вещество; ВОВ — взвешенное органическое вещество (по Engel, Macko, 1993)



Р и с. 5.6. Стратиграфический разрез центральной части северного склона Аляски (Engel, Macko, 1993)

— структура биологических сообществ, управляющая механизмами трансформации;

— физические характеристики воды: глубина водной толщи, окислительно-восстановительный потенциал, температура и др.

Итак, рис. 5.6 дает представление о возрасте содержащих нефть геологических пород. На рис. 5.6 показан северный склон Аляски, где большие запасы нефти и соответствующие нефтяные поля были открыты в 1968 г. Насыщенные нефтью осадочные породы северного склона состоят из миссисипских и четвертичных песчаников, конгломератов, сланцев и карбонатов, возраст которых изменяется от ~ 65 до 360 млн лет.

Вопросы и задания к ч. II

1. Дайте краткое описание основных процессов образования элементов в Солнечной системе. Каковы процессы, влияющие на возникновение и распределение элементов? На примере урана покажите схему радиоактивного распада.

2. Дайте характеристику наиболее ранних стадий развития земной коры. Какие типы геологических материалов были представлены на земной поверхности в докембрии?

3. Какова структура земного шара? Обозначьте основные составляющие и приведите их физические и химические характеристики.

4. Представьте хронологию эволюции литосферы и осветите основные геологические и геохимические изменения в земной коре.

5. Назовите основные этапы и стадии эволюции атмосферы. Обратите особое внимание на содержание CO_2 в предбиотической атмосфере и его изменения.

6. Каковы физические и химические параметры процессов выветривания на абиотической Земле? Какова роль двуокиси углерода в этих процессах?

7. Поток ультрафиолетовой радиации был одним из важнейших экологических параметров на ранней Земле. Как понимаете этот феномен? Опишите основные химические процессы в предбиотической атмосфере.

8. Каково влияние парниковых газов на древнюю атмосферу? Выделите сходства и различия с современными процессами.

9. Представьте схематическое описание фотохимии серы в бескислородной примитивной атмосфере.

10. Около 3,5 млрд лет назад начал развиваться анаэробный фотосинтез. Вместе с последующим развитием окислительного фотосинтеза это привело к глубоким изменениям в биосфере Земли. Каковы основные результаты этих изменений в современной атмосфере?

11. Назовите основные черты эволюции гидросферы. Почему именно вода стала основной жидкостью на Земле?

12. В чем заключается содовая концепция эволюции океана? Представьте химическое описание водной химии в течение периода, когда сода была основным компонентом океанической воды.

13. Назовите минеральные циклы на предбиотической Земле. Осветите движущие силы геохимической трансформации в то время.

14. Каковы основные условия, необходимые для возникновения жизни на Земле? Какой смысл вкладывается в понятие «первичный бульон»?

15. Теория Опарина была впервые предложена для объяснения возникновения жизни. Опишите сильные и слабые стороны этой теории.

16. Какова роль глины и пиритов в соответствующих теориях возникновения жизни с биохимической и филогенетической точек зрения?

17. Опишите основные биохимические реакции и их последовательности в теории тиоэфирного мира. Почему эта теория может рассматриваться как одна из наиболее успешных? Дайте понимание применимости различных теорий возникновения жизни.

18. Поскольку Земля была исходно анаэробной, анаэробные микроорганизмы были вовлечены в эволюцию планеты и процесс возникновения жизни. Представьте доказательства за и против анаэробного возникновения жизни.

19. Опишите эволюцию биогеохимических циклов. Что послужило причиной резких изменений круговорота элементов в течение ранней земной истории?

20. Расскажите об эволюции цикла кислорода и опишите динамические изменения его массы в атмосфере Земли.

21. Обсудите теоретические возможности существования цикла азота в бескислородной атмосфере. Как был изменен этот цикл с появлением кислорода в атмосфере?

22. Каково значение изотопных исследований для понимания биогеохимической эволюции? Приведите примеры изотопных записей в геологической истории Земли.

23. В чем заключается сходство в эволюции биогеохимических циклов углерода и серы? Дайте примеры биологических процессов, участвовавших в этих циклах.

24. Каковы основные особенности эволюции биогеохимического цикла углерода? Представьте сведения об изотопных записях этой эволюции в различных фоссильных породах.

25. Расскажите об основных закономерностях эволюции биогеохимического цикла серы. Покажите изотопные записи процесса сульфатредукции и опишите его роль в эволюции цикла серы.

26. Кероген считается основным предшественником нефти и газа. Опишите основные стадии трансформации керогена. Какова роль температуры в этом процессе?

27. Какие химические изменения происходили во время трансформации керогена? Приведите пример диаграммы Ван Кревелена.

28. Обсудите геологические и биологические факторы формирования состава нефти. Каким образом можно использовать диаграммное представление о химическом составе нефти?

29. Опишите причины происхождения серы в сырой нефти. Что вызвало развитие нефтяных полей с различным содержанием серы в нефти?

30. Как понимаете возраст различных нефтяных полей? Приведите биогеохимические доказательства.

ЧАСТЬ III. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 6. Биогеохимический круговорот элементов в различных средах биосферы

Развитие Земли в течение ее геологической истории сопровождалось одновременной эволюцией биогеохимической структуры биосферы. На стадии первичного развития планеты происходила дифференциация элементов между жидкой, твердой и газовой фазами. В дальнейшем происходило формирование биогеохимических циклов элементов в биосфере.

Преобладающими химическими элементами как в биосфере, так и любой слагаемой ее экосистеме являются углерод, водород, кремний, кислород, азот, кальций, фосфор, железо и сера. Происходит постоянный обмен этих элементов между живыми организмами и их отмирающими органическими остатками, между организмами и окружающей средой. Вследствие спонтанных химических и биохимических реакций осуществляется циклическое перераспределение элементов между различными средами. Такое же перераспределение может быть вызвано физическими, биологическими и/или геологическими процессами. Эти превращения, как известно, называют *биогеохимическими циклами*, которые происходят в газовой (атмосфера), твердой (литосфера и педосфера) и жидкой (воды суши и моря) фазах. Выделяют также *эндогенные* циклы (в литосфере или породах) и *экзогенные* (в биосфере, как месте обитания живых организмов). Эндогенные циклы являются в основном предметом геохимии, а экзогенные — биогеохимии.

Основные биогеохимические циклы тесно взаимосвязаны и управляются солнечной энергией в процессе фиксации углерода в фотосинтетических реакциях. Исключения составляют отдельные среды, такие как гидротермальные источники, где фиксация углерода или восстановление железа происходит за счет энергии, образующейся в восстановительных реакциях соединений, присутствующих в горных породах и воде. Любые превращения соединений осуществляются в окислительных и восстановительных реакциях, которые ответственны за взаимосвязи между циклами. В качестве примера приведен цикл углерода органической массы (рис. 6.1).

В цикле углерода его неорганические запасы представлены в виде окисленных соединений, таких как CO_2, находящегося в атмосфере или растворенного в воде, HCO_3^- и CO_3^{2-}, в основном растворенных в водах суши и моря, и карбонатов в геологических породах, почвах и донных отложениях. В органических материалах углерод присутствует в восстановленной форме, в основном в биомассе живых организмов, в виде захороненных в осадочных породах органических отложений (кероген, уголь, нефть, природный газ) и современной мертвой органической материи, растворенной или взвешенной в водах и в поверхностных слоях донных отложений.

Рис. 6.1. Экзогенный и эндогенный циклы обмена веществ между биосферой, океаном, атмосферой и горными породами (по Engel, Macko, 1993)

Соответствующие примеры запасов углерода в различных средах и усредненные величины времени пребывания в этих средах показаны в табл. 6.1. В литосфере представлены основные глобальные запасы углерода, причем около 20 % — в виде органических топлив.

Таблица 6.1. **Запасы углерода в различных средах: время пребывания и изотопный состав**

Компартменты	Масса С, 10^{12} т	Время пребывания, лет	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)
Атмосферная CO_2	0,72	4	~ – 7,5
Осадочные карбонаты	62,400	342 000 000	– 0
Осадочный органичсский С	15,600	342 000 000	~ – 24
Океанический неорганический С	42	385	~ + 0,46
Мортмасса	4,0	20—40	– 27
Живая наземная биомасса	0,56	16	~ – 27
Живая морская биомасса	0,007	0,1	~ – 22

Более детально цикл углерода рассмотрен в гл. 7, но некоторые детали цикла представлены на рис. 6.2, из которого можно видеть, что восстановление 1 моля CO_2 в процессе оксигенного фотосинтетического образования органического вещества и одновременное расщепление 1 моля H_2O реализует 1 моль O_2. Этот кислород, в свою очередь, принимает участие в процессах окисления, например дыхании. Следовательно, для поддержания современного уровня кислорода в атмосфере (~ 21 %) необходим быстрый круговорот углерода в атмосфере, гидросфере и биосфере.

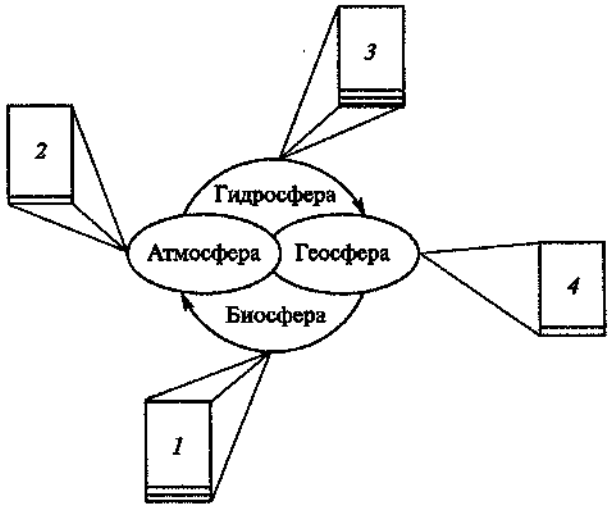
Наиболее эффективно минерализация органического вещества происходит в процессе дыхания живых организмов. Следовательно, сохранение и аккумуляция органической массы в донных отложениях и почвах свидетельствует о временном исключении углерода из экзогенного цикла и переводе его в эндогенный. Очень важна количественная оценка продуктивности экосистем в накоплении органического вещества. Общепризнанно, что суммарно в наземных экосистемах накапливается больше органического вещества, чем в морских, несмотря на то, что площадь океана в два раза превышает площадь суши (см. табл. 6.1).

Рис. 6.2. Упрощенное представление о взаимодействии основных компонентов цикла углерода (по Engel, Macko, 1993)

Атмосфера, гидросфера и литосфера представляют три основные среды, где сосредоточены все известные на Земле химические элементы. Биосферу можно рассматривать как сферу взаимодействия различных сред, химических элементов и их соединений (рис. 6.3).

Отметим, что в литогеосфере, атмосфере и гидросфере азот присутствует практически полностью в неорганических формах. Поглощение этого неорганического азота живыми организмами биосферы превращает его в органические формы. Суммарные запасы азота в биосфере существенно меньше, чем в других средах. Однако именно в биосфере азот включается в биогеохимические циклы.

Сходные примеры могут быть приведены и для других элементов при взаимодействии различных сред. Кроме того, сами среды в определенной степени включены в биосферу и являются ее составной частью, где также происходит биогеохимический круговорот элементов.



Р и с. 6.3. Схематическая иллюстрация перекрывания различных сред на примере азота (по Fenchel et al., 1998):

1 — $1{,}35 \cdot 10^4$ млн т: 94 % — растения; 4 % — микробы; 2 % — животные; *2* — $3{,}9 \cdot 10^9$ млн т: 99,9 % — N; < 0,1 % N_2O; *3* — $2{,}3 \cdot 10^7$ млн т: 95,2 % N_2; 2,3 % — отмершая органика; 2,5 % — неорганика; < 0,002 % — живое вещество; *4* — > 99,9 % неорганический NH_4, ≪ 0,1 % — органика

6.1. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В АТМОСФЕРЕ

Биогеохимическая история формирования состава атмосферы дает хороший пример воздействия живых организмов на окружающую среду и многие эволюционные аспекты этих процессов уже рассмотрены в ч. II. Современные данные свидетельствуют о том, что существующий состав атмосферной оболочки Земли представляет собой последнюю стадию долговременного процесса, в котором важнейшая роль принадлежала биогеохимической активности живой материи.

Масса атмосферы составляет около $(5{,}14 - 5{,}27) \cdot 10^{15}$ т. Основная часть газовой массы (около 80 %) находится в тропосфере, верхняя граница которой достигает в тропиках 17 км и снижается на полюсах до 8—10 км. Тропосфера ограничена тропопаузой, характеризующейся резким падением температуры и отсутствием паров воды. Именно в тропосфере, где сосредоточена основная масса водных паров и взвешенных частиц, происходит активное взаимодействие физических, химических и биогеохимических процессов. Хорошо известно, что многие важнейшие биосферные фотохимические реакции также протекают в тропосфере.

Выше тропосферы, в стратосфере и мезосфере, давление и плотность газов уменьшаются, а температурные условия резко различаются как во временном, так и пространственном аспектах. На высоте 25—35 км молекулы кислорода расщепляются под воздействием солнечной УФ-радиации с формированием озона. Эти реакции ответственны за поглощение примерно 97 % вредной ультрафиолетовой солнечной радиации. Без этого защитного озонового щита жизнь на Земле не могла бы развиваться.

До высоты 80—100 км от поверхности Земли расположена ионосфера, высокоразреженная зона ионизированных газовых молекул. Экзосфера, самая верхняя часть газовой оболочки Земли, может простираться до высоты 1800 км. В экзосфере происходят потери легчайших газов — водорода и гелия — из земной атмосферы в космическое пространство.

В табл. 6.2 показан усредненный по сезонам состав атмосферы Земли.

Т а б л и ц а 6.2. **Химический состав атмосферы (по Войтович, 1986)**

Химические соединения	Химическая формула	Содержание, % по объему	Общая масса, 10^9 т
Атмосфера в целом	—	—	$5{,}27 \cdot 10^6$
Водные пары	H_2O	Различное	$0{,}017 \cdot 10^6$
Сухой воздух	—	100	$3{,}87 \cdot 10^6$
Молекулярный азот	N_2	78,08	$3{,}87 \cdot 10^6$
Молекулярный кислород	O_2	20,95	$1{,}18 \cdot 10^6$
Озон	O_3	Различное	~ 3,3
Аргон	Ar	0,93	$6{,}59 \cdot 10^4$
Двуокись углерода	CO_2	0,032	$2{,}45 \cdot 10^3$
Неон	Ne	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$	6,48
Гелий	He	$5{,}24 \cdot 10^{-4}$	2,02
Криптон	Kr	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	1,69
Ксенон	Xe	$1{,}87 \cdot 10^{-6}$	2,02
Метан	CH_4	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	~ 4,3
Молекулярный водород	H_2	$\sim 5{,}0 \cdot 10^{-5}$	~ 1,8
Закись азота	N_2O	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	~ 2,3
Окись углерода	CO	$\sim 1{,}2 \cdot 10^{-5}$	~ 0,59
Аммоний	NH_3/NH_4^+	$\sim 1{,}0 \cdot 10^{-6}$	~ 0,03
Двуокись азота	NO_2	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	~ 0,0081
Двуокись серы	SO_2	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	0,0023
Сульфид водорода	H_2S	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	0,0012

Химический состав атмосферы Земли в существенной степени определяется активностью живых организмов и поддерживается благодаря системе биогеохимических циклов. В настоящее время 99,8 % газовой массы представлено азотом, кислородом и аргоном. Содержание воды сильно варьирует и не может быть охарактеризовано одной средней величиной. Лишь содержание азота и кислорода почти неизменно, тогда как содержание других газов сильно изменяется как в пространстве, так и во времени.

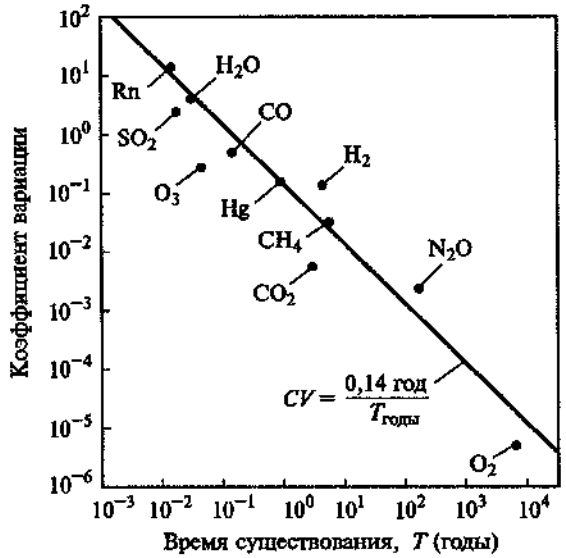
Фотохимические реакции и многие биологические процессы ответственны за содержание ряда газов, находящихся в атмосфере в следовых количествах. В малых количествах в атмосфере обнаруживаются и инертные газы. Геохимия инертных газов представляет особый интерес для исторической реконструкции состава атмосферы. Относительно высокое содержание изотопа аргона ^{40}Ar связано с распадом широко распространенного ^{40}K. Напротив, содержание атмосферного гелия примерно в 1000 раз меньше ожидаемого, что может быть объяснено постоянно протекающими процессами утечки этого легкого газа в экзосферу. Анализ изотопного состава ксенона позволяет сделать заключение, что этот газ возник в течение короткого геологического периода времени отвердения Земли.

Время жизни химических соединений в атмосфере

При анализе глобальных и региональных биогеохимических циклов полезно использование величин средней продолжительности жизни соединений в атмосфере (Mean Residence Time, MRT). Эти величины могут быть рассчитаны в виде отношения массы соединения в атмосфере к его временному потоку, чаще всего годичному:

$$MTR = \text{масса/поток.}$$

Величины массы различных атмосферных соединений приведены в табл. 6.2, а соответствующие потоки оцениваются отдельно для каждого соединения в конкретный временной период или в среднем за год. Пример расчета может быть дан для закиси азота N_2O, среднее содержание которой в атмосфере составляет около 300 ppb. Перенося эту концентрацию на массу всей атмосферы, получаем величину $2{,}3 \cdot 10^9$ т для массы закиси азота в глобальной атмосфере. Современные оценки источников N_2O дают величину годовых потоков, по крайней мере, в $20 \cdot 10^6$ т/год, а средняя продолжительность существования в атмосфере этого соединения составляет немногим более 100 лет. В течение этого периода N_2O будет относительно равномерно распределена во всей атмосфере Земли с наиболее высокими концентрациями около источников эмиссии.



Р и с. 6.4. Варьирование концентраций атмосферных газов, выраженное в виде коэффициентов вариации измеренных значений, относительно рассчитанных величин их средней продолжительности существования в атмосфере (Schlesinger, 1997)

Среднее содержание воды в атмосфере составляет ~ 13,000 км^3, что соответствует 25-мм. слою в любой точке Земли. Усредненные дневные осадки на Земле могли бы быть около 2,7 мм. Следовательно, MRT для H_2O в атмосфере равно

$$MTR = 25 \text{ мм}/2{,}7 \text{ мм/день} = 9{,}3 \text{ дня.}$$

В сравнении с периодом глобальной и региональной циркуляции воздушных масс это очень короткое время, поэтому содержание водных паров сильно варьирует в атмосфере Земли. Величины MTR для других атмосферных газов показаны на рис. 6.4.

Современное состояние химического состава атмосферы

Биогеохимические процессы, контролирующие содержание кислорода и двуокиси углерода в атмосфере, играют очень важную роль в поддержании нормальных условий окружающей среды на

Земле. Свободный кислород жизненно необходим для большинства организмов, а двуокись углерода, будучи основным строительным материалом для фотосинтеза, еще является и преобладающим тепличным газом, определяющим температурные и в целом климатические условия на нашей планете.

Основные атмосферные газы: N_2, O_2, Ar и CO_2 — проявляют относительно низкую реакционную активность. Их содержание практически постоянно с длительными средними величинами продолжительности существования в атмосфере. Аргон — инертный газ. С биогеохимической точки зрения молекулярный азот также практически полностью инертен, и за исключением симбиотических бактерий все организмы могут потреблять только связанные формы, такие как аммоний или нитраты. Лишь небольшая часть общего O_2, продуцированного в процессе фотосинтеза за геологический период, содержится в настоящее время в атмоефере, и она мало зависит от современной активности фотосинтетического процесса. Если предположить мгновенное сгорание всей накопленной на поверхности суши биомассы, это могло бы уменьшить содержание кислорода в атмосфере только на 0,035 %. Будыко и соавторы (1985) высказали предположение о том, что атмосферный кислород контролирует запасы восстановленного углерода, а не наоборот. Однако, несмотря на потенциально высокую реактивность молекулярного кислорода (см. гл. 3), скорости реакции с восстановленными соединениями относительно низкие, и содержание O_2 относительно стабильно со средней величиной существования около 10 000 лет (см. рис. 6.4).

Содержание CO_2 в атмосфере определяется различными процессами, продолжительность которых очень сильно варьирует. В число этих процессов входят взаимодействие с циклом кремния (см. гл. 3), растворение в морских водах, ежегодные циклы фотосинтеза и дыхания. Степень влияния этих процессов более детально описана ниже при рассмотрении биогеохимического цикла углерода в целом и биогеохимии окружающей среды. Отметим, что двуокись углерода не реагирует с другими атмосферными газами; ее MRT равна трем годам (см. рис. 6.4). Эта величина в основном определяется процессами обмена океана с атмосферой (см. подразд. 6.2).

Что касается других соединений, отмеченных в табл. 6.2, их природные источники связаны с вулканической деятельностью (H_2S, NH_3, H_2 и др.). Типичный состав вулканических газов представлен в табл. 6.3.

Таблица 6.3. **Состав газов при извержении вулкана Большой Толбачинский, Камчатка (по Добровольскому, 2003)**

Соединения	Содержание, % по объему	
	С включением водных паров	Дегидратированные
H_2O	78,56	—
N_2	11,87	55,36
CO_2	4,87	22,71
H_2	3,01	14,04
HCl	0,57	2,66
CO	0,39	1,86
CH_4	0,44	2,05
H_2S	0,16	0,75
NH_3	0,11	0,51
HF	0,06	0,26
Ar	0,06	0,30
SO_2	0,03	0,14
O_2	0,01	0,05
He	0,001	0,005

В настоящее время содержание многих следовых газов, например азота, в тропосфере определяется величинами, намного превышающими предсказанные на основании их равновесной геохимии (табл. 6.4).

Таблица 6.4. **Содержание соединений азота на поверхности Земли (по Schlesinger, 1991)**

Соединения	Равновесные концентрации, моль/л	Действительное содержание
Морские воды		
NO_3^-	$A_{NO_3^-} = 10^{5,7}$	$(0—28) \cdot 10^6$ моль/л
Атмосфера, ppm		
NO_2	$10^{-3,8}$	0,001 ppm
NH_3	$10^{-51,5}$	0,006—0,020 ppm
N_2O	$10^{-12,7}$	0,33 ppm
NO	$10^{-9,6}$	0,001 ppm

В большинстве случаев наблюдаемые концентрации тропосферных соединений поддерживаются вследствие жизнедеятельности живой материи, прежде всего микробов. Природные биогеохимические циклы азота и серы управляются биотой; однако в настоя-

щее время эти циклы нарушаются под воздействием антропогенной активности. В отличие от других основных атмосферных газов многие соединения серы и азота реактивны, имеют короткое время существования и их содержание сильно варьирует как во времени, так и пространстве (см. рис. 6.4). Окислительные реакции и вымывание с дождями контролируют удаление этих соединений из тропосферы. В настоящее время содержание почти всех следовых соединений серы и азота в тропосфере возрастает как следствие антропогенной активности и загрязнения атмосферы в глобальном масштабе.

6.2. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ СУШИ

Известно, что две трети поверхности Земли покрыты водой. Приведенные ниже данные свидетельствуют о том, что большая часть воды относится к океану. Кроме того, имеются подземные или грунтовые воды.

Тип воды	Содержание, моли
Океаны	$9{,}5 \cdot 10^{19}$ (> 99 %)
Озера и реки	$1{,}7 \cdot 10^{15}$
Атмосфера	$7{,}2 \cdot 10^{14}$

Рассмотрим общие вопросы биогеохимии элементов в различных природных водах. Особое внимание уделим наземным водоисточникам. Вопросы биогеохимии океана здесь не будут детально рассмотрены, так как они описаны в работах А.П. Лисицына, Е.А. Романкевича, В.С. Савенко, М.В. Иванова, Р. Ховарта (R. Howarth) и других российских и зарубежных ученых.

Взаимодействие между живой материей и гидросферой является одним из глобальных биосферных процессов. Живые организмы на Земле содержат в своей биомассе до 60 % воды. Все биохимические реакции и физиологические процессы протекают в жидкой фазе. Огромные количества воды подвергаются расщеплению при работе фотосистемы II в фотосинтетическом процессе (см. ч. II).

Химический состав атмосферных осадков определяет виды и скорости биогеохимических реакций в тропосфере. Химический состав осадков сильно изменяется при реакциях с гумусовыми кислотами почв, метаболитами высших растений и почвенных микробов. Двуокись углерода, конечный продукт распада любого органического материала, растворяется в воде с формированием угольной кислоты H_2CO_3, диссоциация которой делает реакцию водного раствора слабокислой. Эти процессы играют наиболее важную роль в растворении минеральной массы земной коры в поверхностных водах. Одновременно стекающие поверхностные воды захватывают частицы почвы и переносят их в водотоки (водная эрозия). При этом биогеохимические процессы влияют на состав как растворимых соединений, так и взвешенной массы.

Растворимость газов в природных водах

Многие газообразные химические соединения включаются в биогеохимические циклы в системе «атмосфера — природные воды». При достижении любым газом равновесия в растворителе масса растворенного газа пропорциональна парциальному давлению газа или его содержанию в атмосфере (см. бокс 6.1). Это определение, известное как закон Генри, может быть представлено математически в следующем виде:

$$K_H = [X,\text{solv}]/p(X, g),$$

где K_H — константа пропорциональности (или константа Генри); X,solv — масса химического соединения X, растворенного в воде; $p(X, g)$ — парциальное давление газа в атмосфере, находящегося в равновесии с атмосферой.

Бокс 6.1. **Термодинамические принципы, объясняющие растворимость газа в воде (по Bunce, 1994).**

Растворимость газов снижается с увеличением температуры и соответственно снижается величина K_H. Для понимания этого процесса рассмотрим термодинамические принципы, управляющие растворением газов. Отметим, что переход из газовой фазы в раствор представляет собой процесс, в котором отрицательны обе величины ΔH° и ΔS°. Растворение стабилизирует энтальпию, а растворенное состояние является более упорядоченным, чем газовое. Рост температуры, следовательно, способствует пребыванию вещества в газовом состоянии (абсолютные величины $-T\Delta S^\circ$ для растворения становятся меньшими).

Низкая растворимость в воде газов, состоящих из полярных молекул, таких как метан, может быть также объяснена с использованием термодинамических принципов. Процесс $CH_4(g) \rightarrow CH_4(aq)$ является экзотермическим (ΔH° отрицательна), и низкая растворимость связана с фактором энтропии. Сильно отрицательная величина ΔH° для этого процесса вызывается более высокой внутренней организованностью конденсированной

фазы по сравнению с газовой. Кроме того, молекулы воды конденсируются вокруг полярной молекулы растворяемого вещества. Последнее свойство благоприятствует формированию миниатюрных айсбергов вокруг растворяемой молекулы, уменьшая тем самым свою энтропию. Однако имейте в виду, что рассматривается система в целом, а не отдельные молекулы метана.

Константа Генри, или константа равновесия, обычно выражается в моль/л. Ниже приведены примеры величин константы Генри при 25 °С и давлении 1 атм:

Газ	K_H, моль/(л · атм)
H_2	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
N_2	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
CO_2	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$
CO	$9 \cdot 10^{-4}$
O_2	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
O_3	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
NO_2	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$
HO_2	$2{,}0 \cdot 10^{3}$
SO_2	1,2
CH_2O	$6{,}3 \cdot 10^{3}$
NO	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$
NO_3	15,0
H_2O_2	$7{,}4 \cdot 10^{4}$

Миграция вещества с природными водами

Речные воды следует рассматривать как сложные системы, содержащие растворенные соединения и твердое взвешенное вещество. Химические элементы могут содержаться в воде в следующих формах:

— простые и комплексные ионы;

— нейтральные молекулы, в основном существующие в виде лигандов с неорганическим комплексным ионом;

— коллоидные частицы от 0,001 до 0,1 μм с различными адсорбированными на поверхности ионами;

— тонкодисперсные частицы в основном из глинных минералов размером 0,5—2 μм;

— крупные взвешенные частицы от 2—3 до 10 μм.

Содержание взвешенных частиц отделяют путем пропускания воды через фильтры различного диаметра или центрифугированием при различных оборотах и в течение различного времени.

В речных водах основные, или типоморфные, соединения представлены анионами HCO_3^-, SO_4^{2-} и Cl^- в количествах 48,8, 10,0 и 5,3 % от общей суммы растворенных соединений. Среди катионов типоморфными являются кальций (10,8 %), магний (2,7 %) и калий (1,2 %). Остальные элементы обычно присутствуют в следовых количествах. Во многих природных водных экосистемах содержится *растворенное органическое вещество* (РОВ), образующееся в основном в процессе разложения растительных остатков. При этом происходит и синтез новых специфических высокомолекулярных соединений темного цвета — *гумусовых веществ*. По составу и свойствам они резко отличаются от органических соединений живого вещества. Гумус почв и вод изучается более 200 лет, однако состав и процессы образования его еще не совсем понятны. В.И. Вернадский подчеркивал, что это очень устойчивые тела в биосфере, изменяющиеся химически лишь медленно и с большим трудом, которые не могут быть изучены обычными методами химии, созданными в ином порядке идей. Многие природные воды содержат и РОВ нефтяного ряда — различные углеводороды и их производные. Обнаружены в водах также белки, аминокислоты, углеводы, уксусная, масляная и другие кислоты, жиры, эфиры, альдегиды, т.е. соединения, характерные для живых организмов. Реки и озера влажного климата содержат до 100 мг/л РОВ гумусового типа, в основном фульвокислот. Воды приобретают цвет крепкого чая (реки тундр и тайги Западной Сибири, лесисто-болотистых низменностей Амазонии и др.). РОВ часто преобладает над минеральными соединениями — в реках Амазонии, например, его содержание составляет до 70 % растворенных веществ. Среднее содержание органического углерода ($C_{орг}$) в грунтовых водах гумидных ландшафтов составляет 35 мг/л, в степях и пустынях — 20 мг/л.

А.И. Перельман (1975) предложил использовать *коэффициент водной миграции* (K_x), который определяет отношение концентрации элемента в сухом остатке водной пробы к его концентрации в горной породе. Оценивая степень вовлеченности элемента в водную миграцию в глобальном масштабе, необходимо знать среднее содержание элемента в сухом остатке речных вод и содержание этого элемента в континентальных гранитах.

Используя тысячи анализов, С.Л. Шварцев (1999) вычислил среднее содержание элементов в подземных водах зоны гипергенеза. В основном это кислородные грунтовые и трещинно-грунтовые

воды, т.е. воды ландшафта. В данном случае при расчете K_x в качестве средней величины содержания элемента были использованы кларки земной коры.

Использование K_x позволило модернизировать ряды водной миграции, составленные Б.Б. Полыновым (1957), дополнить их редкими элементами, выразить результаты в более контрастной форме (табл. 6.5).

Таблица 6.5. **Ряды миграции элементов в кислородных водах биосферы (по Перельману и Касимову, 1999)**

Тип миграции	Степень миграции	Величина K_x	Элементы
I	Очень сильная	$n \cdot 10 - n \cdot 100$	S, Cl, B, Br, J
II	Сильная	$n - n \cdot 10$	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se, Au
III	Средняя	$0, n - n$	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra
IV	Слабая и очень слабая	0,0 n и менее	Al, Fe, Ti, Zr, Th и др.

Для вод с активной циркуляцией K_x характеризует интенсивность миграции элементов, а для застойных вод — интенсивность накопления, так как он представляет собой кларк концентрации элементов (КК) в минеральном остатке вод. Поэтому K_x используют для определения степени концентрации элементов в озерных и болотных водах, глубоких горизонтах подземных вод.

Определяя K_x, можно сравнивать интенсивность водной миграции элементов в разных ландшафтах. Отсюда следует понятие о *контрастности миграции*, т.е. о различии поведения элементов в разных частях ландшафта или разных ландшафтах. Одни элементы обладают высокой контрастностью (Zn, U), другие — низкой. Малоконтрастные элементы везде или энергично (S, Cl), или очень слабо (Zr, Th и т.д.) мигрируют. Мерой контрастности служит отношение K_x разных процессов.

Большинство растворенных и взвешенных веществ в речных водах принимают активное участие в биогеохимических процессах. На основании многочисленных данных различных авторов (Гордеев, 1983; Лисицын, Демина и Гордеев, 1983; Артемьев, 1993 и др.) В.В. Добровольский рассчитал глобальный сток растворимых веществ и коэффициенты водной миграции (табл. 6.6). Количество твердых растворенных веществ в речных водах сильно варьирует. Величины, показанные в табл. 6.7, можно считать средними для

речных и морских вод, хотя речные воды более варьируют по своему составу.

В зависимости от генезиса грунтовые воды содержат различное количество растворенных солей, которое в отдельных случаях достигает > 1000 мг/л.

За исключением Ca^{2+} и HCO_3^-, имеется взаимоувязанность между значениями средних концентраций веществ в речных и морских водах. Относительное обогащение речных вод Ca^{2+} и HCO_3^- связано с гидрохимическими и биогеохимическими процессами, например речные воды растворяют древние геологические породы, содержащие $CaCO_3$, тогда как в океанах происходит осаждение $CaCO_3$, входящего в состав скелетов морских организмов.

Таблица 6.6. **Растворимые формы макроэлементов в речных водах и коэффициенты их миграции (по Добровольскому, 1994)**

Соединения	Средняя концентрация		Глобальный речной сток, 10^3 т/год	Коэффициент водной миграции K_x
	в воде, мг/л	% от общей суммы солей		
Cl^-	6,4	5,33	262 400	313,0
SO_4^{2-}	12,0	10,00	492 000	—
S	3,96	3,30	162 360	82,5
HCO_3^-	58,5	48,75	2 398 500	—
Ca^{2+}	13,0	10,80	533 000	4,6
Mg^{2+}	3,3	2,75	135 300	2,3
Na^+	4,5	3,75	184 500	1,7
K^+	1,5	1,25	61 500	—
NO_3^-	1,0	0,83	41 000	0,5
SiO_2	13,1	10,9	537 100	—
Si	5,7	4,78	233 700	0,15

Примечание: «—» — запасы в горных породах несущественны.

Таблица 6.7. **Типичные концентрации ионов в речных и морских водах (по Bunce, 1994)**

Ион	С (реки), моль/л	С (океан), моль/л
HCO_3^-	9,5	0,0023
Ca^{2+}	3,8	0,010
Cl^-	2,2	0,55
Na^+	2,7	0,46
Mg^{2+}	1,7	0,054
SO_4^{2-}	1,2	0,028
K^+	0,59	0,010

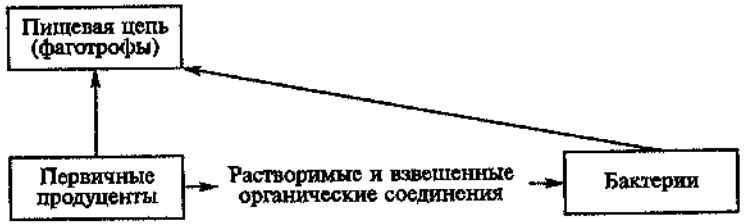
Роль микробов в биогеохимических процессах природных вод

Микробы управляют практически всеми биогеохимическими циклами элементов в природных водах. Однако до сих пор количественная биогеохимическая роль бактерий в водной толще еще не полностью изучена.

Теория «микробной петли» представляет современный взгляд на роль бактерий пищевой цепи планктона или, другими словами, оценивает роль бактерий в биогеохимическом круговороте органического вещества в водах в виде «микробной петли» (рис. 6.5). Суть этой теории состоит в признании доминирующей роли микробов в замыкании биогеохимических циклов элементов в водных экосистемах.

Известно, что значительная часть первичной продукции в водоемах не потребляется прямо фаготрофами (деструкторами мертвого органического вещества), а теряется в виде детритов или растворенного органического вещества, которое включается в пищевые цепи различных бактерий. Образующаяся бактериальная масса потребляется фаготрофами и таким образом включается в классическую планктонную пищевую цепь. Роль микробной петли варьирует во времени и среди различных водных систем. Можно заключить, что ее роль является наибольшей в олиготрофных условиях (при низком содержании питательных веществ) и наименьшей — в эвтрофных (обогащенных питательными веществами), так же как и в начале процесса интенсивного размножения водорослей (цветения водоема), когда они доминируют в составе первичной продукции. Этот процесс имеет большое значение во взаимосвязях между различными формами органического вещества в водных экосистемах.

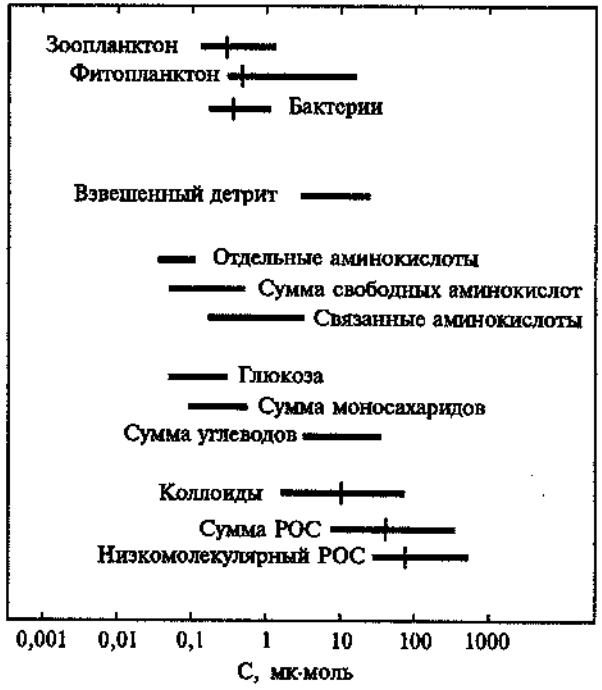
Весовые отношения в водной толще между растворенными органическими веществами, взвешенным органическим веществом и



Р и с. 6.5. Роль бактерий в биогеохимическом круговороте органического вещества в водах в виде «микробной петли» (по Fenchel et al., 1998)

живой биотой (бактерии, фототрофный планктон, простейшие и зоопланктон) выглядят приблизительно как 100:10:2. Вслед за керогеном осадочных пород (см. гл. 5) растворенные органические вещества представляют наибольший пул органической массы на Земле. Предварительные оценки дают величину растворенной органики только для океанов порядка 10^{12} т.

По определению, РОВ представляет собой материал, проходящий через фильтр с порами 0,2 или 0,1 мкм. Частицы > 1 нм (молекулярная масса > 10 000) считаются коллоидными, они составляют 10—40 % от общего пула растворенного вещества. Химические анализы РОВ показывают преобладающее содержание гумусовых кислот до 40—80 % в поверхностных водах, но только 5—25 % — в морских. Гумусовые кислоты представляют остатки растительных биополимеров. Гумусовые вещества почв и донных отложений происходят в основном из лигнинов высших растений и содержат больше ароматических групп, чем гумусовые кислоты из морских



Р и с. 6.6. Концентрации (ммоль/л) различных составляющих растворенного органического вещества. Вертикальные линии показывают типичные значения для прибрежных морских вод (по Fenchel et al., 1998)

вод. Сложные углеводороды, в наибольшей степени устойчивые к гидролизу, составляют около 10 %, сложные аминокислоты (белки и пептиды) — около 1 % от общего количества растворенного органического вещества. Бактерии могут ассимилировать только низкомолекулярные соединения (моносахариды и свободные аминокислоты), которые определяют аналитически с использованием высокочувствительной жидкостной хроматографии. Концентрации отдельных аминокислот и моносахаридов составляют около 10—50 мкг. Содержание различных растворимых органических веществ показано на рис. 6.6.

Как неорганические, так и органические вещества формируют взвеси в реках. В среднем масса взвешенных веществ в 4 раза больше массы растворенных солей (табл. 6.8). Более 50 % элементов в речных водах переносится во взвешенной форме.

Таблица 6.8. **Глобальный речной сток элементов (сводные данные, Добровольский, 1994)**

Элемент	Концентрация, мг/л	Годовой сток взвешенных форм элементов, 10^6 т	Общий годовой сток растворенных и взвешенных соединений, 10^6 т	Взвешенные соединения, % от суммы
P	0,51	20,91	21,73	96,2
Ca	11,50	471,5	1004,5	46,9
Mg	5,75	235,75	371,05	63,5
K	6,9	282,9	344,4	82,1
Na	4,6	188,6	373,1	50,4
Si	117,0	4797,0	5030,7	95,4
Al	38,2	1566,2	1569,3	99,8
Fe	23,5	963,0	991,0	97,2

6.3. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПОЧВ

Почва представляет собой уникальную природную биокосную систему, основное свойство которой проявляется в тесном взаимодействии компонентов живой и неживой природы.

Роль почвы в экосистемах

Состав почвы очень сложен и зависит от многих факторов. Твердая, жидкая и газовая фазы присутствуют в любой почве. Как физическое тело почва представляет собой полидисперсную систему, включающую относительно большие частицы (> 0,001 мм) и тонкодисперсные частицы (< 1 мкм). Почва состоит как из органических, так и неорганических составляющих с известными механическими и физико-химическими свойствами. Минеральная часть очень разнообразна и состоит из глинных минералов почвообразующих пород и различных почвенно-гипергенных образований. Обширное разнообразие живых организмов является неотъемлемой и важнейшей чертой всех почв на Земле.

Почва как система вовлечена в различные взаимоотношения биологической активности многих групп живых организмов, таких как:

— высшие фотосинтетические растения;

— эдафическая мезофауна, призванная перерабатывать растительные остатки;

— микробы, трансформирующие растительные остатки в конечные продукты типа CO_2, H_2O и простые органические соединения.

Неживая, косная, часть почвы представлена различными отмершими остатками органического вещества, фрагментами твердых гипогенных минералов и многочисленными продуктами биогеохимической и геохимической трансформации и выветривания.

Снабжение фотосинтетических организмов элементами почвенного питания соотносится с внутренними свойствами почвенной биогеохимической структуры и связано с двумя основными почвенными составляющими. Первая из них представляет мертвое органическое вещество, вторая — почвенную минеральную массу. Разложение мертвого органического вещества происходит внутри почвенной системы и завершает внутрисистемный биогеохимический цикл при минерализации элементов. Разложение превращает отмершее органическое вещество в более мелкие химические и физические соединения, тогда как минерализация объединяет процессы, в которых элементы высвобождаются в форме простых минеральных соединений типа аммония, ортофосфатов, двуокиси углерода и др. Разнообразные почвенные животные (микро- и мезофауна), включая червей, перемешивают и фрагментируют свежие растительные остатки и образующуюся органическую массу. В настоящее время установлено, что наибольшая роль в биогеохимических циклах трансформации органики в почве принадлежит почвенным микроскопическим грибам и бактериям. Почвенные микробы выделяют внеклеточные ферменты, которые катализируют реакции минерализации и разрушают органическое вещество, синтезируя при этом почвенные гумусовые соединения. Взаимодействие фотосинтезирующих бактерий и гетеротрофных организмов предопределяет биогеохимический круговорот в системе «почва — растения».

Минеральные рассеянные частицы также представляют источник доступных форм питательных веществ для высших растений. Эти частицы имеют очень большую площадь специфической поверхности на единицу объема и содержат значительные количества адсорбированных химических элементов. Адсорбция предохраняет химические соединения от вымывания с просачивающимися водами в глубь почвенного профиля, тогда как корни растений легко их поглощают путем обменных реакций. В конечном итоге дисперсная минеральная и органическая масса играет жизненно важную роль в механизмах биогеохимического круговорота, будучи важнейшим биогеохимическим барьером в циклах многих элементов. Этот барьер способствует аккумуляции питательных веществ и других химических элементов в верхнем гумусовом почвенном слое и определяет продуктивность растений (табл. 6.9).

Таблица 6.9. **Распределение питательных элементов в лесных экосистемах бореального климата, % (по Schlesinger, 1991)**

Процессы	Элементы				
	N	P	K	Ca	Mg
Общее годовое поглощение за счет:	100	100	100	100	100
атмосферы	18	0	1	4	6
выветривания	0	13	11	34	37
почвы	25	24	4	0	1
минерализации*	57	63	84	62	56

* Включая проникающие сквозь крону воды.

Микроморфологические параметры почв имеют большое значение для биогеохимического круговорота любых элементов. Агрегирование почвенных частиц облегчает консервацию элементов в почвенном слое и способствует регулированию снабжения питательными соединениями. Поровая система почвы благоприятствует свободному газовому обмену между почвой и атмосферой.

Биогеохимическая роль гумуса

Распространение наземных живых организмов способствует формированию биогеохимической структуры на суше (см. ч. II). Возникновение почвы как биолатентного тела отражало специфическую фазу развития живой материи на Земле, одним из основных признаков которой было всевозрастающее возобновление живой

массы во всех доступных экологических нишах. Почвенная органическая масса играет важную роль в формировании почвенного гумуса. С одной стороны, гумус — источник азота и других питательных элементов, необходимых для роста всех высших растений. Эти питательные вещества высвобождаются при минерализации гумуса под воздействием микробов. Следовательно, гумус определяет почвенное плодородие и продуктивность растений. С другой стороны, гумусовые кислоты и их производные, обладая огромной поглотительной способностью, оказывают активное воздействие на миграцию и аккумуляцию элементов в биогеохимических циклах. Поверхность гумусовых веществ достигает 800—900 $м^2/г$, что позволяет адсорбировать около 1,50—3,00 мэкв/г (150—300 сантимоли (р+)/кг).

Состав почвенной органической массы обычно классифицируется по степени ее растворимости в кислотах и щелочах и фракционируется как:

— гуминовые кислоты (ГК), растворимые в основаниях, но осаждаемые при подкислении щелочного раствора до pH 2;

— фульвокислоты (ФК), растворимые как в щелочах, так и кислотах;

— гумин, нерастворимый в кислотах и щелочах остаток.

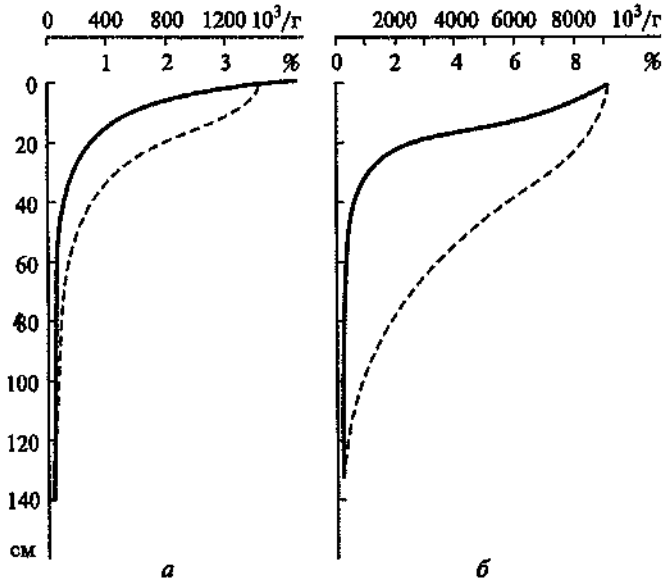
Будучи схожими по структуре, фракции гумуса различаются по молекулярной массе и химическому составу (табл. 6.10).

Таблица 6.10. **Аналитические характеристики ГК, ФК и гумина из горизонта A1 подзолювисолей (по Butcher et al., 1992)**

Химический состав	ГК	ФК	Гумин
Элементарный состав, % на сухой обеззоленный остаток			
C	56,4	50,9	55,4
O	32,9	44,8	33,8
H	5,5	3,3	5,5
N	4,1	0,7	4,6
S	1,1	0,3	0,7
Кислородсодержащие функциональные группы, мэкв/г сухого обеззоленного остатка			
Общие кислотные	6,6	12,4	5,9
Карбоксильные	4,5	9,1	3,9
Общие гидроксильные	4,9	6,9	—
Фенилгидроксильные	2,1	3,3	2,0
Алкогольгидроксильные	2,8	3,6	—
Общие карбонильные	4,4	3,1	4,8
Хиноновые	2,5	0,6	—
Кетогидроксильные	1,9	2,5	—
Метоксильные	0,3	0,1	0,1

Фульвокислоты содержат меньше H, N и S, но больше O, чем гуминовые кислоты и гумин; отношение функциональных карбоксильных групп к фенольным гидроксильным группам около 3 для ФК, но около 2 — для двух других фракций.

В биогеохимических процессах наибольший интерес представляют водорастворимые фульвокислоты и низкомелекулярные гуминовые кислоты, играющие важную роль в природном выветривании горных пород. Эти соединения ускоряют выветривание через процессы комплексообразования, растворения и транспорта исходных геологических материалов. Биогеохимическая трансформация органического вещества в почвах не сводится только к формированию гумуса. Под воздействием микробов происходит также полное разрушение органических веществ с выделением CO_2 как конечного процесса. С использованием ^{14}C изотопа показано, что обновление гумуса в верхних горизонтах современных почв происходит за 300—500 лет. В нижних горизонтах почв процессы обновления гумуса идут намного медленнее, и возраст органической массы может составлять до нескольких тысяч лет, что, возможно, связано с



Р и с. 6.7. Распределение численности микроорганизмов (сплошная линия) и гумуса (пунктирная линия) в почвенном профиле подзола (*а*) и чернозема (*б*) (по Орлову и др., 1999)

более низкой активностью микробов в нижних слоях почвенного профиля. Количество гумуса также снижается с уменьшением численности микроорганизмов (рис. 6.7).

Почва как открытая биокосная система

С биогеохимической точки зрения почва представляет собой открытую систему, в которую поступают многие биофильные элементы, в частности C, N, Ca, Mg, Si, P и K. Первичная продуктивность наземных экосистем в основном зависит от почвенного плодородия. Дождевые воды с растворенными химическими соединениями, стекая по почвенной поверхности и просачиваясь сквозь почву, формируют поверхностный, внутрипочвенный и грунтовый стоки. Почва при этом служит регулятором геохимической и биогеохимической миграции многих элементов. Таким образом, почва занимает ключевое место и играет исключительно важную и комплексную роль в биогеохимическом цикле любого элемента. Для иллюстрации этого положения рассмотрим несколько примеров.

Количество углерода, присутствующее в почве, во многом зависит от содержания CO_2 в атмосфере, однако само атмосферное содержание CO_2 в основном регулируется океаном, а не почвой (см. гл. 7). Количество азота в почве не влияет на содержание азота в атмосфере, поскольку там сосредоточены его огромные запасы в молекулярной форме. В то же время почва оказывает несомненное и решающее влияние на сток как органического вещества, так и нитратов в реки, а затем и в Мировой океан (см. гл. 7 и 8).

Аналогично воздействует почва на сток таких элементов (см. подразд. 6.1.2), как Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, P и Na, содержащихся в почве и образующихся при выветривании горных пород. На первый взгляд, можно предсказать состав речного стока на основании почвенного химического состава, однако в реальности эта взаимосвязь осложняется биогеохимическими процессами, происходящими в системе «атмосфера — почва — растение — вода». Например, гидрохимический состав поверхностных вод Фенноскандии и Африки может быть близким, хотя почвы и экосистемы сильно разнятся. Более детально эти биогеохимические взаимосвязи рассмотрены в ч. IV.

Глава 7. Биогеохимия углерода

Циклические процессы круговорота углерода имеют важнейшее значение как для глобальной биосферы, так и ее наземных и водных экосистем.

7.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В БИОСФЕРЕ

По современным оценкам, в атмосфере содержится $6160 \cdot 10^9$ т или $1{,}4 \cdot 10^{16}$ молей CO_2 ($1680 \cdot 10^9$ т С). Основное поступление двуокиси углерода в атмосферу осуществляется в результате процессов дыхания, горения и разложения. Напротив, основной источник кислорода — процесс фотосинтеза, который, в свою очередь, ответствен за основное поглощение CO_2 (около $66 \cdot 10^9$ т/год или $1{,}5 \cdot 10^{15}$ моль/год). Поскольку двуокись углерода в определенной степени растворима в воде ($K_H = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ моль/(л · атм)), должен учитываться обмен с глобальным океаном. Приблизительное поглощение CO_2 в системе «атмосфера — океан» составляет $7 \cdot 10^{15}$ моль/год ($308 \cdot 10^9$ т/год) и высвобождение $6 \cdot 10^{15}$ моль/год ($264 \cdot 10^9$ т/год). Время существования CO_2 в атмосфере — около двух лет, что достаточно для относительно равномерного распределения этого газа в глобальной атмосфере. В наземных экосистемах оценки поглощения двуокиси углерода в настоящее время пересматриваются в сторону их увеличения.

В Мировом океане, наряду с присутствием в живых организмах, углерод представлен также в виде растворенного и взвешенного органического вещества и неорганических соединений, таких как ионы HCO_3^-, CO_3^{2-} и CO_2:

$$CO_2(g) \leftrightarrow H_2CO_3(aq) \leftrightarrow -H^+/+H^+ \leftrightarrow HCO_3^-(aq) \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow -H^+/+H^+ \leftrightarrow CO_3^{2-} \leftrightarrow +Ca^{2+} \leftrightarrow CaCO_3(s).$$

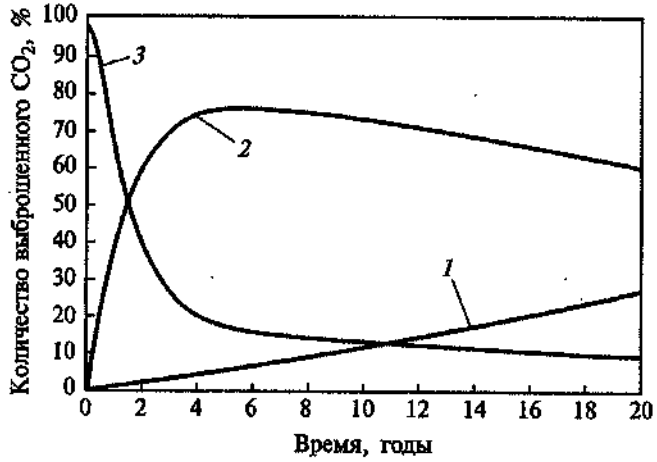
Количество $CO_2(aq)$ в океане в 6 раз превышает его количество в атмосфере Земли, что делает логичным предположение о возможном дополнительном поглощении избыточной двуокиси углерода и в дальнейшем при росте ее содержания в атмосфере. Однако поглощение CO_2 в поверхностных водах океана (0—100 м) происходит

относительно медленно ($t_{1/2} = 1{,}3$ года), а сами поверхностные воды очень медленно перемешиваются с глубинными слоями ($t_{1/2} = 35$ лет). Следовательно, поверхностные слои Мирового океана способны только частично поглощать накапливаемую в атмосфере антропогенную CO_2 (рис. 7.1).

Многолетний мониторинг содержания CO_2 в атмосфере проводится в обсерватории Мауна Лоа на Гавайях, расположенной вдали от источников загрязнения двуокисью углерода (рис. 7.2). Пики в содержании двуокиси углерода наблюдаются в апреле и октябре каждого года, что свидетельствует об отсутствии полной гомогенности распределения этого соединения в атмосфере.

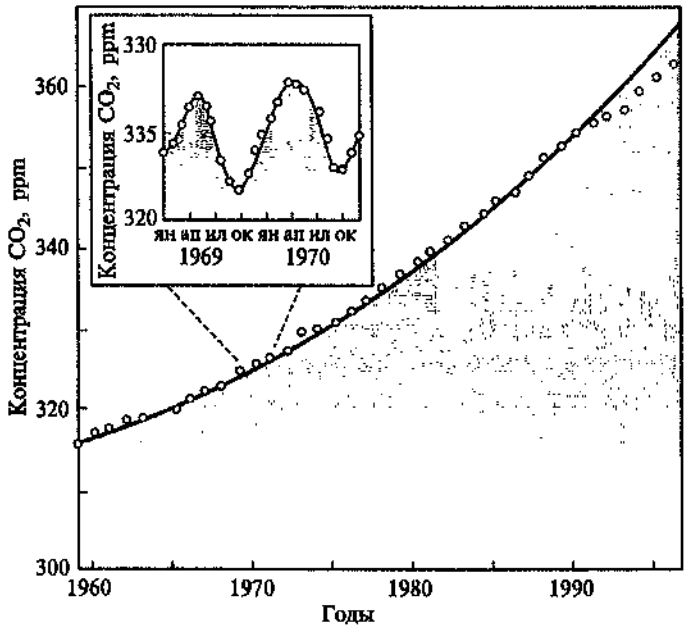
Гавайи находятся в северном полушарии, где фотосинтетическая активность растительности достигает максимума в летнее время (май—сентябрь). В это время CO_2 удаляется из атмосферы немного быстрее, чем поступает. Обратная картина наблюдается в течение зимы. Это подтверждается соответствующими данными в южном полушарии, где наивысшие концентрации CO_2 наблюдаются в октябре и наименьшие — в апреле.

Постепенное возрастание парциального давления двуокиси углерода наблюдается в течение последних десятилетий (см. рис. 7.2).



Р и с. 7.1. Рассчитанное поглощение CO_2 из атмосферы в поверхностные и глубинные слои Мирового океана:

1 — CO_2, поглощенный глубинными водами; *2* — CO_2, поглощенный поверхностными водами; *3* — CO_2, выброшенный в атмосферу (100 ppm) (по Bunce, 1994)



Р и с. 7.2. Многолетний мониторинг содержания CO_2 в атмосфере в Мауна Лоа (Гавайи) в течение 1958—1999 гг.

Величина $p(CO_2)$ была приблизительно равна 315 ppmv в 1958 г., достигла 350 ppmv в 1988 г. и 368 ppmv — в 1999 г. Если этот тренд сохранится, то удвоение концентрации CO_2 в атмосфере Земли произойдет в конце XXI в.

Однако некоторые ученые считают, что увеличение содержания CO_2 в атмосфере скорее является следствием глобального потепления, чем его причиной. Статистический анализ долговременных рядов наблюдений, выполненный Куо, и недавние оценки А.П. Капицы (2000) и К.Я. Кондратьева (2002) показывают, что хотя и имеется корреляция между величинами $p(CO_2)$ и глобальной температурой, но изменения в $p(CO_2)$ отстают от изменений температуры примерно на 5 мес. Такое объяснение, возможно, связано с тем, что колебания температуры воздуха на Земле приводят к изменениям температуры воды в Мировом океане, где сосредоточено около 90 % общей массы CO_2 на планете. В свою очередь, это ведет к увеличению потока CO_2 из более теплой воды океана в атмосферу как следствие закона Генри (см. бокс 6.1).

7.2. КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА В НАЗЕМНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Процессы, контролирующие содержание CO_2 в атмосфере (растворение в океане, фотосинтез и формирование карбонатов), играют важную роль в поддержании равновесия в системе «биосфера—атмосфера—гидросфера». Для растений и микроорганизмов важнейшим является фотосинтез. Разница между общим фотосинтезом и дыханием определяется как «чистая первичная продуктивность», и распределение ее величин в основных экологических зонах показано в табл. 7.1.

На суше процесс фотосинтеза часто ограничен дефицитом питательных веществ, но в большей степени это ограничение определяется дефицитом воды и низкими температурами. Поэтому субтропические и тропические экосистемы вносят в величины глобальной продуктивности намного больший вклад, чем относительная доля их площади на поверхности Земли.

Количество ежегодно разлагаемого мертвого органического вещества еще не поддается строгой количественной оценке, но некоторые расчеты могут быть сделаны. Например, только в наземных экосистемах в виде гумуса аккумулируется около 70 % углерода, содержащегося в атмосфере как CO_2. В устойчивых фракциях гумуса сосредоточено около 30 % того углерода, что ежегодно поступает в почву с отмершими остатками растений, а время полного обновления гумуса составляет $(0{,}3—1{,}0) \cdot 10^3$ лет.

Таблица 7.1. **Чистая первичная продуктивность в основных экологических зонах Земли (по Родину и др., 1975)**

Глобальные экосистемы	Площадь, $\times 10^6$ км^2	Биомасса, $\times 10^9$ т	Годовой прирост, $\times 10^9$ т
Полярная	8,1	13,8	1,3
Хвойные леса	23,2	439,1	15,2
Умеренная зона	22,5	278,7	18,0
Субтропики	24,3	323,9	34,6
Тропики	55,9	1347,1	102,5
Общая суша	133,9	2402,1	171,6
Озера и реки	2,0	0,04	1,0
Ледники	13,9	0	0
Всего на континентах	149,3	2402,5	172,6
Океаны	361,0	0,2	60,0
Земля в целом	510,3	2402,7	232,6

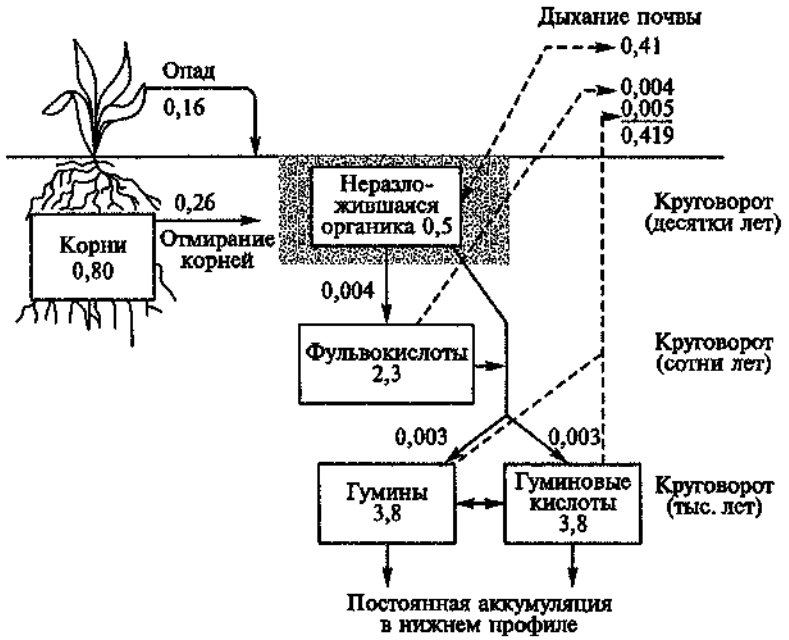
Лесные экосистемы

Лесные экосистемы содержат 90 % углерода всей биомассы на суше, но величина их чистой первичной продукции составляет только 60 % от общей величины биомассы. Около половины первичной продукции в лесных экосистемах образуется за счет веток, листьев, кустарников и трав, что составляет только 10 % от общей биомассы этих экосистем. Время круговорота углерода древесины оценивается в 50 лет, тогда как для листьев, цветов, плодов и мелких корней — всего в несколько лет. После отмирании фитомассы углерод переходит в *растительный опад или лесную подстилку, которая определяется как слой мертвой растительной массы на поверхности почвы в лесных экосистемах.* Лесная подстилка может быть представлена в виде переходного слоя без четко выраженных границ между свежими неразложившимися растительными остатками и вновь образованным аморфным органическим веществом. Отмирающие корни, как правило, не учитываются из-за сложностей с определением различий между живыми и отмершими корнями в полевых условиях. Ежегодный опад оценивается в $40 \cdot 10^9$ т, а запасы углерода в лесной подстилке — в $60 \cdot 10^9$ т. Среднее время круговорота углерода лесной подстилки составляет около 1,5 лет, хотя в тропических лесных экосистемах при средней температуре воздуха 30 °С и высокой влажности скорость разложения даже выше, чем скорость опада, и образование подстилки не происходит вовсе. В холодном и влажном климате скорость образования чистой первичной продукции выше скорости разложения ее остатков в почве, поэтому из неразложившейся органической материи происходит образование торфа. Глобальные запасы углерода в торфах могут быть оценены в $165 \cdot 10^9$ т. Установлено, что средняя температура, при которой устанавливается равновесие между продуцированием опада и его разложением, должна быть около 25 °С.

Гумус представляет собой своеобразный тип сохранения органической материи в наземных экосистемах. Гумус устойчив, время его разложения и соответственно период сохранения запасенного в нем углерода составляет от 300 до 1000 лет.

Травянистые экосистемы

Рассмотрим круговорот углерода в травянистых экосистемах умеренного климата (прерии США), где гумус играет существенную роль (рис. 7.3).



Р и с. 7.3. Динамика углерода в 0—20-см. слое лугового чернозема. Полказаны запасы углерода, кг С/м^2, и ежегодные потоки, кг С/(м^2 · год). Общее содержание углерода в 20-сантиметровом слое составляет 10,4 кг С/м^2 (по Schlesinger, 1991)

Время круговорота неразлагаемой подстилки (4 % общего углерода почвы) оценивается десятками лет, углерода фульвокислот (22 %) — сотнями лет, углерода гуминовых кислот и гуминов (наибольшая фракция — 74 %) — тысячами лет.

7.3. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Вклад океана в глобальные величины продуктивности намного меньше, чем суши, несмотря на значительно большую площадь поверхности. Причина определяется большим дефицитом питательных веществ в поверхностных водах, что ограничивает процесс фотосинтеза. Продукция океана в основном концентрируется в прибрежных водах, особенно там, где происходит аппвелинг глубинных вод, обогащенных питательными веществами, прежде всего соединениями Р и N.

Процессы синтеза и деградации органической массы в океане существенно отличаются от аналогичных процессов на суше. Фитопланктон продуцирует основную часть фотосинтезированной органической массы. Сухая масса фитопланктона на три порядка меньше, чем вся глобальная наземная биомасса, тогда как ежегодная продукция — только в три раза меньше. Это объясняется большими скоростями жизненных циклов фитопланктона по сравнению с наземной растительностью.

Основываясь на данных М.Е. Виноградова, Е.А. Романкевича и В.В. Добровольского, рассмотрим процессы регенерации наземной и океанической органической массы. Общая сухая биомасса на суше оценена в $(2400—2500) \cdot 10^9$ т и ежегодная продукция в $(170—175) \cdot 10^9$ т, что свидетельствует о полной регенерации органической массы за 13—15 лет.

Современные оценки позволяют считать, что ежегодная продукция фотосинтеза в океане варьирует от $(20—30) \cdot 10^9$ до $100 \cdot 10^9$ т органического углерода со средними величинами порядка $(50—60) \cdot 10^9$ т. Можно также предположить, что почти вся синтезированная фитопланктоном органическая продукция полностью ассимилируется в последующих пищевых цепях и осаждение органической массы не превышает $0{,}1 \cdot 10^9$ т. Следовательно, ежегодное поглощение организмами суши и океана составляет около $440 \cdot 10^9$ т CO_2 или $120 \cdot 10^9$ т Со. Большая часть этого количества рециклируется в системе «океан — атмосфера».

Накопление органического углерода в пелагиали Мирового океана составляет 2,71 мг/см^2 донных отложений за 1000 лет. Годовые потоки органического углерода оценены в 2,29 млн т для Тихого океана, в 3,68 — для Атлантического океана, 1,96 — для Индийского. В донных осадках арктических морей России накапливается в целом 9,0 млн т $C_{орг}$ в год, т.е. более 50 % от накопления в пелагиали всего Мирового океана — около 17 млн т.

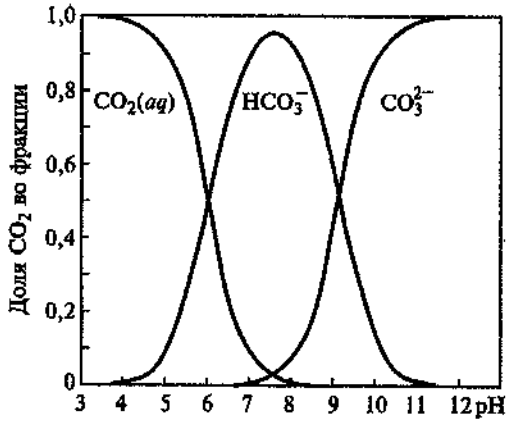
Трансформация двуокиси углерода в системе «атмосфера—морские воды»

Понимание трансформации двуокиси углерода в системе «атмосфера — гидросфера» дает ключ к оценке всего глобального цикла углерода. Как отмечалось, газы в тропосфере и поверхностном слое океана находятся в состоянии динамического равновесия. В отличие от атмосферы, где углерод в основном находится в форме CO_2, в морских водах существуют четыре формы углерода: растворимый

неорганический углерод, растворимый органический углерод, взвешенный органический углерод и углерод самой морской биоты.

Концентрации растворимого неорганического углерода в морских водах изучаются со времени появления точных аналитических методов, что позволило накопить огромное количество экспериментальных данных. При растворении CO_2 в воде происходит образование $H_2CO_3(aq)$, которая, в свою очередь, диссоциирует до HCO_3^- и CO_3^{2-}. Этот процесс зависит от pH и спецификация растворимых соединений углерода приведена на рис. 7.4.

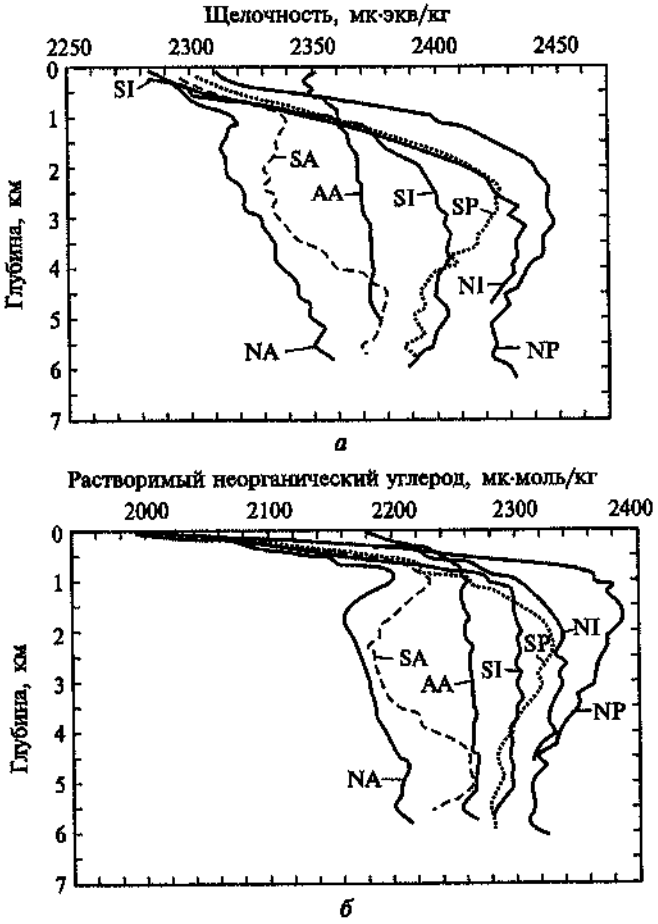
Кислотно-основная буферность морских вод определяется парами HCO_3^-/CO_3^{2-} и $B(OH)_3/B(OH)_4^-$. Вследствие доминирования HCO_3^- в морской воде при pH 8,2 карбонатная система становится неустойчивой, ее роль проявляется лишь при высоком содержании растворимого неорганического углерода (~ 120 мг/л или 2 мкмоля). В соответствии с законом Генри морские воды находятся в равновесии с атмосферой по содержанию двуокиси углерода и это равновесие определяется скоростью обмена поверхностных и более глубоких морских вод (см. выше). При pH морских вод около 8,2 большая часть растворимого неорганического углерода присутствует в форме HCO_3^- и CO_3^{2-} с незначительным содержанием H_2CO_3. Хотя содержание H_2CO_3 будет изменяться в зависимости от содержания $CO_2(g)$, концентрации ионных форм практически не будут меняться при достижении нового кислотно-основного равновесия.



Р и с. 7.4. Распределение растворимых соединений углерода в морской воде как функция pH при 15 °С и солености 35 ‰. Средняя величина pH в морских водах около 8,2 (по Holten, 1992)

На основании спецификации водных форм углерода может быть рассчитана щелочность воды, как ее кислотно-нейтрализующая способность (Alk = alkalinity):

$$Alk = [OH^-] - [H^+] + [B(OH)_4^-] + [B(OH)_3] + 2[CO_3^{2-}].$$



Р и с. 7.5. Профильное распределение величин щелочности (*а*) и растворимого неорганического углерода (*б*) в Мировом океане: NA (North Atlantic) — Севверная Атлантика; SA (South Atlantic) — Южная Атлантика; AA (Antarctic) — Антарктика; SI (South Indian) — Южный Индийский; NI (North Indian) — Северный Индийский; SP (South Pacific) — Южный Тихий и NP (North Pacific) — Северный Тихий (по Holten, 1992)

Средние концентрации растворенного неорганического углерода и щелочности в Мировом океане показаны на рис. 7.5.

При средних величинах растворимого неорганического углерода 2,35 мкмоль/кг морской воды и объеме Мирового океана в $1370 \cdot 10^6$ км^3 запасы этой формы углерода оценивают в $37\,900 \times \times 10^9$ т C, причем в поверхностных водах содержится только $\sim 700 \cdot 10^9$ т C. Однако именно эти поверхностные воды играют важную роль в обмене между атмосферой и более глубокими водами океана (см. выше).

Поверхностный сток играет важную роль в глобальном круговороте углерода. Континентальный сток HCO_3^- составляет $2{,}4 \cdot 10^9$ т/год, что дает $0{,}47 \cdot 10^9$ т/год углерода. Кроме того, среднее содержание растворимого органического вещества в речном стоке составляет 6,9 мг/л, и годовой сток равен $0{,}28 \cdot 10^9$ т/год. Среднее содержание взвешенной нерастворенной органической массы в речных водах составляет 5 мг/л, что эквивалентно стоку $0{,}2 \cdot 10^9$ т/год. Большая часть этих взвесей не попадает в открытый океан и осаждается на шельфах и в дельтах крупных рек. Можно видеть, что примерно равные количества C_c и C_o ($0{,}5 \cdot 10^9$ т для каждого вида) ежегодно теряются на поверхности суши.

Формирование карбонатов и накопление органической массы характерно не только для океана; эти процессы происходят и на суше, особенно в почвах засушливых областей.

Осаждение органического углерода в морских экосистемах

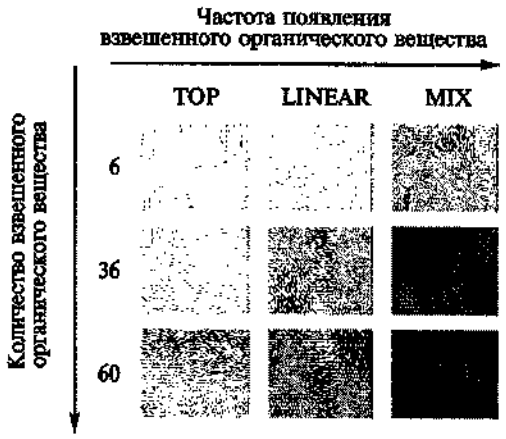
Океанические воды повсеместно перенасыщены в отношении двух видов твердого карбоната кальция — кальцита и арагонита. Однако осаждение кальция практически полностью контролируется биологическими процессами, связанными с формированием раковин, скелетов и других твердых частей морских организмов. Только в отдельных регионах Мирового океана, например в районе Багамских островов Карибской гряды, отмечено спонтанное осаждение неорганического $CaCO_3$(s).

Осаждение углеродсодержащих частиц (пелитовый, или детритовый «дождь») связано с осаждением твердых частиц, содержащих кальцит и арагонит, и мягких образований, содержащих органический углерод. Состав мягких тканей показывает средние соотношения биофилов P:N:C:Ca:S = 1:15:131:26:50 при отношении C_c:C_o как 1:4.

Как в озерных, так и морских донных отложениях цикл углерода является преимущественно гетеротрофным, хотя и с отдельными элементами автотрофии. Растворимые органические соединения продуцируются при гидролизе тонкодисперсного взвешенного органического вещества, и этот процесс управляется рядом окислительных и ферментативных реакций в водной фазе осадков. Окислители представлены O_2, NO_3^-, NH_4^+, Fe^{3+}, SO_4^{2-} и CO_2; значимость этих соединений возрастает при увеличении глубины осадков. Возможны два пути для растворимого органического углерода как компонента растворимого органического вещества: или быть окисленным в реакциях с одним из перечисленных окислителей, или удаленным из слоя осадка в восстановленной форме. Это заключение не вызывает сомнений, однако есть ряд дополнений к этому положению: например, какая часть углерода будет окислена в реакциях с O_2 и каковы факторы, определяющие эту часть. Ясно, что в существенной степени это зависит от глубины проникновения O_2 и степени участия O_2 в окислении углерода по сравнению с другими окислителями. Другим важным фактором является глубина, на которой происходит гидролиз тонкодисперсного органического вещества до растворимого органического углерода: чем глубже зона гидролиза, тем более вероятно протекание бескислородного процесса. В морских седиментах важное значение имеет и скорость диффузии HS^-, поскольку если HS^- может диффундировать в поверхностные слои и реагировать с O_2, то глубина проникновения самого O_2 в осадки будет ограничена.

Эти простые взаимосвязи могут быть показаны при моделировании растворенного органического углерода при различных условиях в морских отложениях. На рис. 7.6 показаны скорости, при которых происходит гидролиз тонкодисперсного органического вещества в количествах 6, 36 и 60 мкмоль/м^2 в день либо на поверхности осадка (TOP), либо с линейным градиентом от поверхности вниз (LINEAR), либо в равных количествах во всех слоях отложений до 5 см (MIX). Матрица на рис. 7.6 представляет донные отложения, получающие возрастающие количества растворимого органического вещества (стрелка вниз) при возрастающей частоте (поперечные стрелки).

При указанных ограничениях оба процесса будут способствовать росту численности донной макрофауны и возрастанию степени перемешивания осадков за счет жизнедеятельности этих донных животных (биотурбации). Однако при поступлении избыточных количеств органической массы происходит интенсивное по-



Р и с. 7.6. Процессы, происходящие в донных отложениях при добавлении тонкодисперсного органического вещества. Количество добавляемого вещества возрастает сверху вниз, а частота добавления — слева направо. Степень затемнения представляет скорость биотурбации (по Fenchel et al., 1998)

требление кислорода на окисление, снижение его количества с возникновением гипоксии и снижением численности макрофауны. Такая схема в определенной степени дает представление о разнообразии условий, которые могут возникать в различных регионах Земли на различных глубинах и при различных продукционных условиях. Эти гипотетические типы показаны для установленных уровней продуцирования растворимого органического углерода, однако при возможном определении разнообразных типов донных отложений на Земле в терминах количества, качества и частоты поступления тонкодисперсной органической массы подобное моделирование могло бы предсказывать скорости биогеохимических процессов и условия образования питательных веществ в донных отложениях. Чем продолжительнее сезон продуцирования органической массы, тем больше период поступления тонкодисперсного органического вещества в донные отложения. Напротив, в холодных арктических и антарктических морях, где вода бывает свободной от льда очень непродолжительное время, поступление органического вещества происходит однократно и характеризуется распределением на поверхности донных отложений с незначительным перемешиванием или за счет движения вод, или биотурбации. При низких скоростях образования растворимого органического углерода развитие макрофауны будет ограничено. Образование больших количеств растворимого органиче-

ского углерода в этих условиях также не наблюдается. Распределение линейного (LINEAR) типа могло бы наблюдаться при множественном поступлении органического вещества при умеренном развитии донной макрофауны, которая будет перемешивать верхний пятисантиметровый слой донных отложений с одновременным перемешиванием поступающей свежей органики. Распределение смешанного (MIX) типа может происходить при очень активной донной макрофауне или при очень эффективном перемешивании донных отложений за счет волн и приливов/отливов.

Оценки величин C_c и C_o, ежегодно удаляемых из биогеохимического цикла углерода, пока еще весьма неопределенны. Карбонатно-гидрокарбонатная система включает в себя осаждение карбоната кальция в виде осадка:

Атмосфера	CO_2
	$\uparrow\downarrow$
Поверхностный слой	$H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} + Ca^{2+}$
$\uparrow\downarrow$	
Глубинные слои	$CaCO_3$

Осаждение карбонатов связано с жизнедеятельностью живых организмов. В существенной степени этот процесс зависит и от поверхностного стока ионов Ca^{2+}, потоки которого приблизительно могут быть оценены как $0{,}53 \cdot 10^9$ т/год, что может дать скорости ежегодного осаждения $CaCO_3$ около $1{,}33 \cdot 10^9$ т/год. Это будет соответствовать потере $0{,}57 \cdot 10^9$ т CO_2 или $0{,}16 \cdot 10^9$ т С из карбонатно-гидрокарбонатной системы.

7.4. ГЛОБАЛЬНЫЕ ПОТОКИ УГЛЕРОДА

Запасы углерода в биосфере

В наземных экосистемах происходит основное поглощение двуокиси углерода из атмосферы в процессе фотосинтеза. Современная масса живых организмов на суше составляет около $1880 \cdot 10^9$ т в пересчете на сухое вещество. Среднее содержание углерода в сухой массе наземной растительности равняется 46 % и соответственно масса углерода в наземной растительности оценивается в $865 \cdot 10^9$ т.

В соответствии с данными Е.А. Романкевича (1988) биомасса океанических фотосинтезирующих организмов содержит $1{,}7 \cdot 10^9$ т органического углерода (C_o). Дополнительно следует включить и большое число гетеротрофов, биомасса которых содержит до $2{,}3 \cdot 10^9$ т C_o. Суммарно запасы органического углерода в живой массе океанических организмов равны $4{,}0 \cdot 10^9$ т, или около 0,5 % от соответствующей величины на суше. Другие авторы оценивают эти суммарные величины как $3{,}0 \cdot 10^9$ т.

Более того, заметное количество мертвого органического вещества в виде гумуса, лесной подстилки и торфа также сосредоточено на суше. По современным оценкам, масса лесной подстилки близка к $200 \cdot 10^9$ т, масса торфов — $500 \cdot 10^9$ т и гумуса — $2400 \cdot 10^9$ т, что суммарно дает около $1550 \cdot 10^9$ т органического углерода. Однако в океане сосредоточено огромное количество углерода в форме гидрокарбоната HCO_3^- — около $39\,000 \cdot 10^9$ т, что в 10 раз больше, чем общее содержание углерода в живой материи, атмосфере и почвах.

Таким образом, в наземных экосистемах наименьшее количество углерода находится в живых организмах, больше содержится в мертвой биомассе и еще больше — в атмосфере.

Для понимания биогеохимии углерода очень важно рассмотреть распределение его массы в *земной коре* (табл. 7.2), из которой видно преобладающее содержание углерода карбонатов C_c. Величина отношения углерода карбонатов к углероду органической массы C_c/C_o изменяется от 5 до 7,5 в целом для земной коры, ее отдельных слоев (осадочный, гранитовый и базальтовый) и типов (континентального, субконтинентального и океанического), причем для последнего типа это отношение более высокое.

Основные запасы углерода сосредоточены в осадочной оболочке Земли. Концентрации C_c и C_o в этом слое на порядок выше аналогичных величин для гранитового и базальтового слоев литосферы. Объем осадочной оболочки составляет около 10 % от объема коры, однако она содержит 75 % как карбонатов, так и органического углерода. Рассеянное органическое вещество содержит большую часть органического углерода. Локализированные аккумуляции C_o в месторождениях нефти, газа и углей представляют меньшую массу (см. гл. 5). Так, нефтяные и газовые поля включают $200 \cdot 10^9$ т углерода, а отложения углей — $600 \cdot 10^9$ т, что в целом дает $800 \cdot 10^9$ т: это на три порядка меньше, чем масса углерода рассеянной органической материи в осадочной оболочке. Распределение запасов углерода в биосфере и земной коре показано в выводе на с. 131.

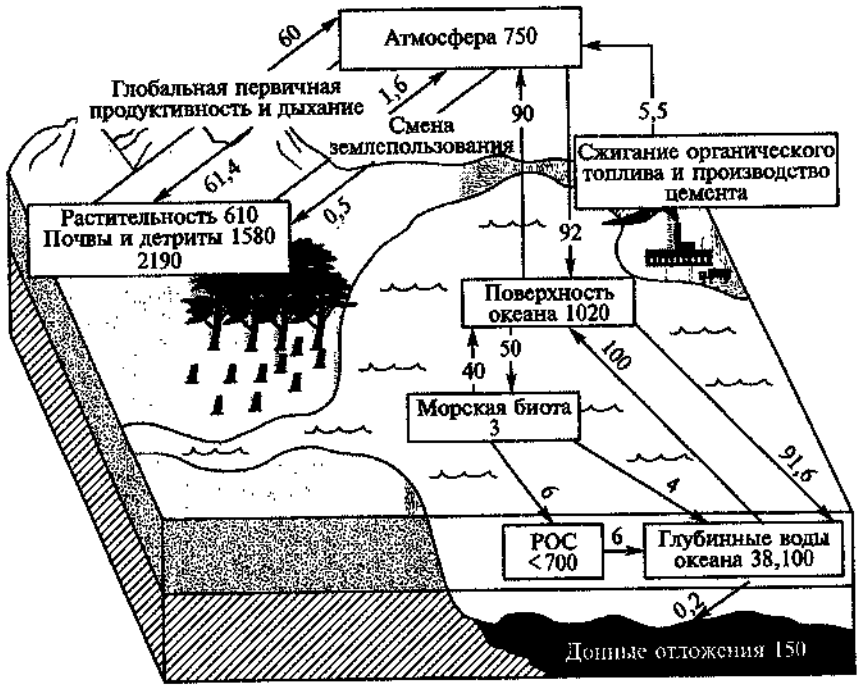
Таблица 7.2. **Распределение массы углерода в земной коре (по Добровольскому, 1994)**

Составляющие	Масса, 10^{18} т	Средняя концентрация, %			Масса, 10^{15} т				Отношение C_c/C_o
		CO_2	C_c	C_o	CO_2	C_c	C_o	$C_c + C_o$	
Земная кора в целом	28,5	1,44	0,38	0,07	409	108	20	128	5,4
Континентальный тип	18,1	1,48	0,40	0,08	267	72	14	86	5,1
Включая слои:									
осадочный	1,8	9,57	2,61	0,50	177	48	9	57	5,3
гранитовый	6,8	0,81	0,22	0,05	55	15	3	18	5,0
базальтовый	9,4	0,37	0,10	0,02	35	9,4	1,9	11	5,0
Субконтинентальный тип	4,3	1,37	0,36	0,07	58	16	3	19	5,3
Океанический тип	6,1	1,35	0,36	0,05	82	21	3	24	7,0
Осадочная оболочка Земли	2,4	12,4	3,37	0,62	297	81	15	96	5,4
Осадочные отложения фанерозоя	1,3	15,0	4,08	0,56	194	53	7	60	7,5

Таким образом, запасы углерода на Земле сосредоточены в основном в виде карбонатов и органических соединений, причем обе эти формы имеют биотическое происхождение. Небиотические карбонаты, например, вулканического происхождения, скорее, исключение из правила. Связующим звеном между карбонатами и органическими соединениями является CO_2, которая служит исходным материалом как для фотосинтеза органического вещества, так и для микробного формирования карбонатов.

Атмосферная CO_2 является производной биологических, физических, химических и антропогенных процессов. Происходит обмен углерода между атмосферой, океаном, наземной биосферой и, более медленно, между донными отложениями и осадочными породами. Первые три звена круговорота, характеризующиеся большей скоростью, показаны на рис. 7.7.

Составляющие круговорота (см. рис. 7.7) представлены в упрощенном виде и их количественные характеристики не являются однозначными. Достаточно неопределенны оценки речного стока, в особенности его антропогенной части. Запасы в поверхностных от-



Р и с. 7.7. Глобальный цикл углерода (10^9 т/год), 1980—1989 гг.

ложениях составляют приблизительно $150 \cdot 10^9$т, тогда как отложения в биопереработанном и потенциально активном слое могут быть оценены как $400 \cdot 10^9$т. Многие ключевые потоки в цикле углерода могут существенно изменяться в зависимости от года (например, накопление в наземной биомассе), поскольку не учитываются факторы, связанные с сезонными, годовыми и многолетними климатическими вариациями. Ниже представлены запасы углерода в биосфере и земной коре:

Запасы	С, 10^9 т
Атмосфера, CO_2	1680
Глобальная суша:	
предантропогенная растительная биомасса	1150
современная природная растительная биомасса	900
Почвенный покров:	
лесная подстилка	100
торфы	250
гумус	1200
Всего	1550

Океан:	
фотосинтезирующие организмы	1,7
гетеротрофы	2,3
растворимое и взвешенное органическое вещество	2,100
гидрокарбонатные ионы в растворе	38,539
Всего	40,643
Земная кора:	
осадочная оболочка, C_o	15 000 000
осадочная оболочка, C_c	81 000 000
континентальный гранитовый слой, C_o	4 000 000
континентальный гранитовый слой, C_c	18 000 000
Всего	118 000 000
Общая глобальная масса углерода	118 044 773

Воздействие живых организмов

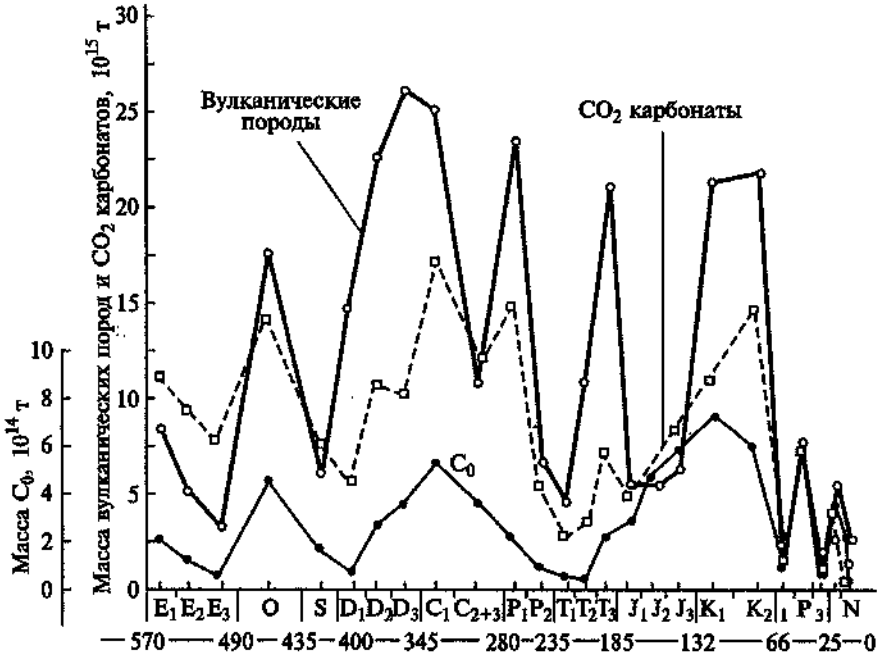
Биотическая активность живых организмов сопровождается фракционированием изотопного состава двуокиси углерода, о чем предсказывал В.И. Вернадский (1926) еще до появления первых экспериментальных данных. Известно, что на суше углерод представлен двумя стабильными изотопами ^{12}C и ^{13}C с включением небольших количеств радиоактивного ^{14}C ($T_{1/2}$ = 5730 лет).

Цикл углерода и процесс фотосинтеза. Процессы фотосинтеза и образования карбонатов следует рассматривать как основные глобальные проявления жизнедеятельности организмов в течение всей геологической истории Земли. Отношение масс C_c/C_o может определить ограничение роста живой материи на последовательных стадиях геологической истории Земли в течение 3,5—3,8 млрд лет. За последние 1,6 млрд лет это отношение имело тенденцию к уменьшению. В осадочных породах позднего протерозойского периода (1600—750 млн лет назад) отношение C_c/C_o было равно 18; в палеозое (570—400 млн лет назад) — 11; в мезозое (235—66 млн лет назад) — 5,2 и в кайнозое (последние 66 млн) — 2,9. Никогда не прерываемое увеличение в относительном содержании органической массы в древнем поверхностном стоке подтверждает рост продуктивности наземных фотосинтезирующих организмов. Это показывает также растущую значимость глобальной наземной экосистемы в поглощении CO_2. Рост продуктивности растительности суши и мог бы компенсировать наблюдаемый рост содержания CO_2 в атмосфере. Однако в этом случае должна рассматриваться и роль азота атмосферных выпадений как питательного элемента, содержание которого в настоящее время лимитирует продуктивность многих наземных экосистем. Более того, в ранние периоды геологической истории (см. гл. 4) формирование карбо-

натов и развитие процесса фотосинтеза сопровождалось уменьшением содержания двуокиси углерода в атмосфере Земли, накопленной за счет первичной эмиссии из мантии. Следовательно, эти процессы могут управлять механизмами, поддерживающими низкое содержание двуокиси углерода и в современных условиях, снижая таким образом парниковый эффект избыточного накопления этого газа в тропосфере Земли.

Депонирование углерода в осадочных породах. Специфической чертой цикла углерода является его открытость, связанная с постоянным удалением части углерода из круговорота в виде мертвого органического вещества и карбонатов. Отложения карбонатов в морях было особенно важно для развития биосферы.

Содержание органического углерода в гранитном слое коры составляет $4 \cdot 10^{15}$ т и неорганического — $18 \cdot 10^{15}$ т, что в четыре раза меньше, чем в осадочной оболочке. Однако углерод не мог поступать в биосферу только при гипергенной трансформации пород гранитового слоя литосферы. Современные расчеты показывают, что в течение последних двух миллионов лет уже атмосфера служи-



Р и с. 7.8. Образование вулканических пород, неорганического и органического углерода в осадочных породах суши (по Ронову, 1976)

ла источником углерода для его биогеохимического цикла. В течение геологических эпох с интенсивными вулканическими эмиссиями газов и вытеканием лавы также происходило отложение как карбонатов, так и рассеянной органической массы (рис. 7.8).

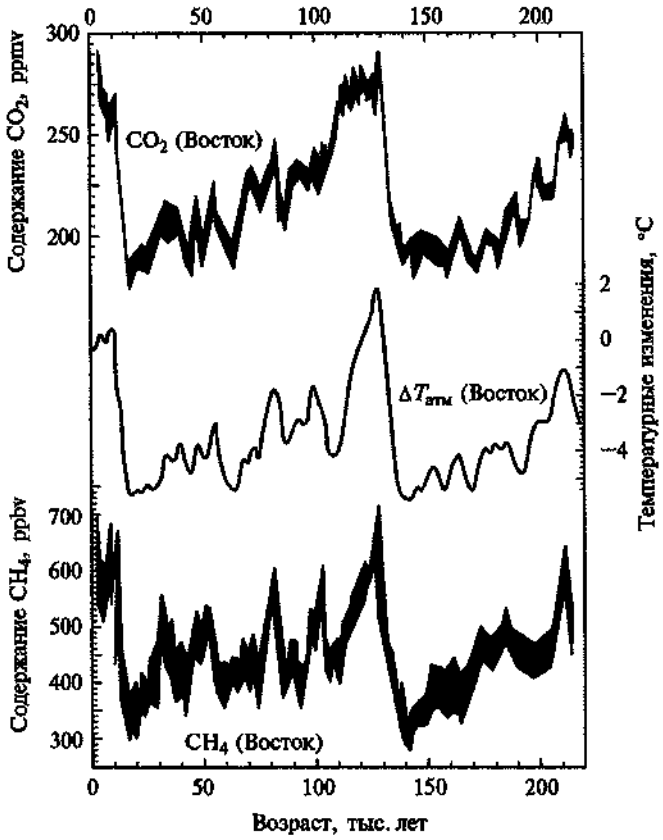
В течение 570-миллионного периода $71{,}3 \cdot 10^{15}$ т углерода карбонатов и $8{,}1 \cdot 10^{15}$ т дисперсной органической массы было захоронено в осадочных породах. Предполагается, что возрастающее выделение двуокиси углерода в периоды активного вулканизма сопровождалось климатическим потеплением и уменьшением температурных различий между высокими и низкими широтами. Чередование ледниковых и межледниковых периодов в плейстоцене было в основном обусловлено колебаниями CO_2 в атмосфере. Широкое распространение ледников и исчезновение лесов с их большой биомассой благоприятствовало росту содержания двуокиси углерода в атмосфере и последующему потеплению климата. В свою очередь, в результате снижения площади ледников и распространения лесов мог происходить рост потребления CO_2 из атмосферы в составе биомассы и почвенного гумуса, что служило причиной последующего похолодания, уменьшения площади лесов и повторению всего цикла.

Исторический радиационный баланс Земли

Рассмотрим вклад соединений углерода в историческом балансе радиационных потоков на Земле. К таким соединениям относят двуокись углерода и метан, т.е. газы с высоким потенциальным вкладом в глобальное потепление. Так, концентрации атмосферного метана растут как следствие его эмиссии из-за роста численности скота, посевов риса, сжигания биомассы и потерь при транспортировке природного газа. В наибольшей степени это проявляется в Азии.

Новые аналитические данные льда со станции Восток в Антарктиде указывают на природные вариации содержания CO_2 и CH_4 в течение последних 220 000 лет. По данным В.М. Котлякова, эти показатели представляют корреляцию между температурой в районе Антарктики, воспроизведенной по изотопному составу льда, и профилями распределения CO_2/CH_4 в ледовой толще (рис. 7.9).

Четкие корреляции между содержанием CO_2 и глобальной температурой также отмечаются и в геологических отложениях. Такие взаимосвязи могут быть использованы для прогнозов изменения



Р и с. 7.9. Температурные аномалии и содержание метана и двуокиси углерода в течение последних 220 000 лет, описанные на основании анализа толщи льда на станции Восток, Антарктида (по Schimel et al., 2000)

климата в будущем, но при этом должны быть учтены и описанные выше процессы, определяющие взаимосвязь между потоками CO_2 и температурным режимом Земли.

Глава 8. Биогеохимия азота

Азот принадлежит к числу важнейших биофильных элементов. Его содержание во всех компонентах биосферы, в живой биомассе и биокосной материи составляет от 0,1 % в почвах до 2—3 % в растительной и животной массе, т.е. по распространенности азот за-

нимает четвертое место в ряду биофильных элементов после углерода, кислорода и водорода. Биофильность азота (отношение содержания в биомассе растений к кларку литосферы) очень высокая, порядка $n \cdot 10^4$. По данным А.И. Перельмана и Н.С. Касимова (1999), такими же величинами оценивается и талассофильность азота (отношение содержания в морской воде к кларку). В связи с высокой биофильностью его биогеохимический цикл принадлежит к числу основных в биосфере. Азотные соединения являются жизненно необходимыми. Аминокислоты, из которых состоят белки, — только один из примеров таких соединений и в их составе азот входит в растительные и животные ткани, ферменты и многие гормоны.

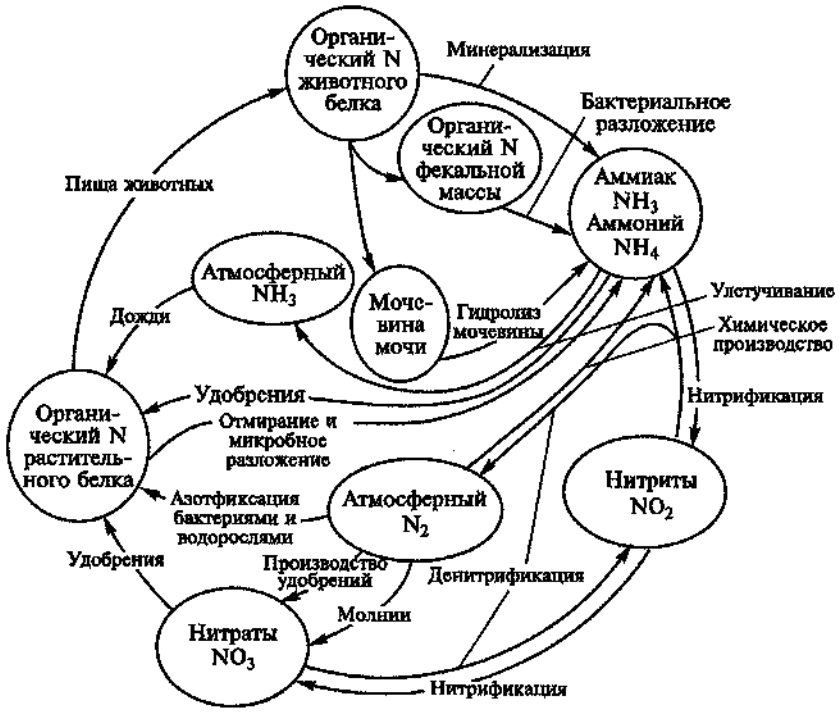
8.1. ПРОЦЕССЫ АЗОТНОГО ЦИКЛА

Биогеохимический цикл азота хорошо изучен в различных экосистемах. *Основные процессы цикла*:

- фиксация — трансформация атмосферного N_2 в органический N;
- минерализация — превращение органического N в неорганический;
- нитрификация — окисление NH_4^+ в нитрит (NO_2^-) и нитрат (NO_3^-);
- денитрификация — трансформация неорганического N в атмосферные N_2O и N_2;
- ассимиляция — превращение неорганического N в органический.

Химия азота и его круговорот в окружающей среде достаточно сложны вследствие наличия большого числа состояний окисленности, что сопровождается большим количеством химических, биохимических, геохимических и биогеохимических превращений, в которых азот меняет валентность от –3 (в аммиаке NH_3) до + 5 (в NO_3^-). Микробы ускоряют эти трансформации и используют высвобождаемую энергию при окислительно-восстановительных реакциях для поддержания жизнедеятельности. В целом эти процессы управляют глобальным биогеохимическим циклом азота (рис. 8.1)

Наиболее распространенная форма азота на Земле представлена наименее реактивным молекулярным азотом N_2. В процессах, показанных выше, атмосферный молекулярный азот превращается в



Р и с. 8.1. Схема трансформации азота в его глобальном цикле

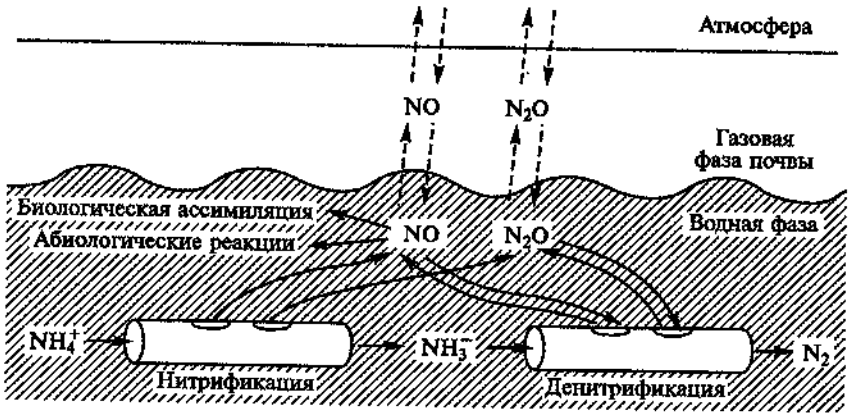
его связанные формы, которые могут ассимилироваться живыми организмами гетеротрофами. Обратный процесс денитрификации возвращает азот в атмосферу в форме N_2.

Азот, содержащийся в атмосфере в количестве 78,1 % (по объему), может рассматриваться в качестве почти инертного наполнителя. Биологические процессы включают его в биогеохимический круговорот.

Атмосфера содержит около $3{,}9 \cdot 10^{15}$ т элементарного азота. Биологические процессы и образование NO при сгорании и молниевых разрядах ответственны за природную трансформацию молекулярного азота. В результате NO выпадает в виде HNO_3 с дождевыми водами. В промышленных производствах N_2 фиксируется в процессе Габера.

Сгорание: $N_2(g) + O_2(g) +$ высокая температура $\rightarrow 2NO(g)$

Процесс Габера: $N_2(g) + 3H_2(g) +$ катализатор, 450 °C $\rightarrow 2NH_3(g)$



Р и с. 8.2. Обобщенная модель формирования N_2O при нитрификации и денитрификации (по Davidson, 1991)

Круговорот азота в наземных и водных экосистемах биосферы в основном осуществляется в форме ионов NH_4^+ и NO_3^-, при этом формируются белки и нуклеиновые кислоты. Под воздействием процессов разложения и денитрифицирующих бактерий азот возвращается обратно в атмосферу в виде N_2 и N_2O. Большая часть азота, связанного в реакции Габера, идет на производство азотных удобрений, увеличивающееся применение которых одновременно способствует ускорению возврата азота в атмосферу при денитрификации. Современные данные показывают, что в среднем около 25 % азота удобрений, применяемых в агроэкосистемах, денитрифицируется. Поскольку основными продуктами денитрификации являются N_2 и N_2O, то наблюдается постепенное возрастание глобальной концентрации N_2O в тропосфере от 0,29 до 0,31 ppmv в течение последних лет. Закись азота N_2O обладает высокой энергией активации реакций; период ее существования в атмосфере ~ 20 лет. Модель формирования закиси азота показана на рис. 8.2.

Большая часть N_2O формируется в процессе биологической денитрификации в анаэробных зонах почв или в системах, промежуточных между аэробными и анаэробными условиями.

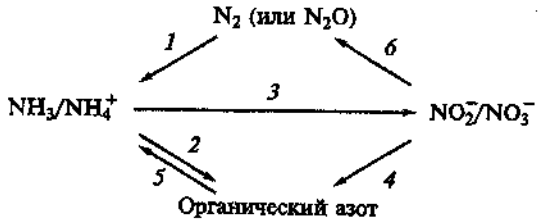
8.2. ОСНОВНЫЕ ГАРАМЕТРЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА АЗОТА

В табл. 8.1 перечислены наиболее распространенные соединения азота, существующие в природе, температуры кипения для каждого соединения, величины его теплоты [$\Delta H^\circ(f)$] и свободной энергии [$\Delta G^\circ(f)$] формирования. Аналогичные данные приведены для воды как сравнение.

Т а б л и ц а 8.1. **Природные соединения азота и их основные свойства**

Виды	Валентность	Точка кипения, °С	Теплота $\Delta H^\circ(f)$, кДж/мол, 298 К	Свободная энергия формирования $G^\circ(f)$, кДж/мол, 298 К
$HN_3(g)$	– 3	– 33	– 46	– 16,5
$NH_4^+(aq)$	– 3	—	– 72	– 79
$NH_4Cl(s)$	– 3	—	– 201	– 203
$CH_3NH_2(g)$	– 3	—	– 28	28
$N_2(g)$	0	– 196	0	0
$N_2O(g)$	+ 1	– 89	82	104
$NO(g)$	+ 2	– 152	90	87
$HNO_2(g)$	+ 3	—	– 80	– 46
$HNO_2(aq)$	+ 3	—	– 120	– 55
$NO_2(g)$	+ 4	21	33	51
$N_2O_4(g)$	+ 4	—	9	98
$N_2O_5(g)$	+ 5	11	115	—
$HNO_3(g)$	+ 5	83	– 135	– 75
$Ca(NO_3)_2(s)$	+ 5	—	– 900	– 720
$HNO_3(aq)$	+ 5	—	– 200	– 108
H_2O		100	– 242	– 229

Различные звенья биогеохимического цикла азота в наземных и водных экосистемах схематически представлены на рис. 8.3, где все процессы осуществляются различными микробами. Некоторые из этих процессов проходят с выделением энергии и осуществляются



Р и с. 8.3. Биологическая трансформация соединений азота:

1 — фиксация азота; *2* — ассимиляция аммония; *3* — нитрификация; *4* — ассимиляторная нитратредукция; *5* — аммонификация; *6* — денитрификация

в симбиозе с другими организмами. Рассмотрение биологической трансформации N следует начать с фиксации, поскольку этот процесс единственный, переводящий азот из атмосферы в экосистемы.

Биологическая фиксация азота — это преобразование N_2 атмосферы в связанные соединения. Процесс катализируется ферментами и способствует восстановлению молекулярного азота до аммиака (NH_3), аммония (NH_4^+) и различных форм органического азота. В природных условиях биологическая азотфиксация является почти единственным источником азота для всех организмов. Ряд симбиотических и несимбиотических микробов как растений, так и водорослей имеют способность к фиксации азота. Симбиотическая фиксация более продуктивна и значима. Имеется два основных ограничения этого процесса. Первое — энергетическое, связанное с поглощением энергии для расщепления тройной связи в N_2, $N \equiv N$. Свободная энергия для формирования NH_3 из N_2 и H_2 (ΔG°) представляет собой отрицательную величину при 25 °С (см. табл. 8.1). Поэтому только некоторые организмы с высоко развитыми каталитическими системами способны фиксировать азот. Второе — биогеохимическое: азотфиксация протекает в анаэробных условиях как восстановительный процесс, и только анаэробные организмы способны фиксировать азот.

В наземных экосистемах симбиотические бактерии, особенно штаммы рода *Rhizobium*, играют наиболее важную роль в фиксации азота. Эти бактерии находятся на корнях многих бобовых растений (соя, клевер, горох и др.). Известны также симбиотические диазотрофы (азотфиксирующие микробы), но до сих пор они менее изучены, чем род *Rhizobium*.

В пресноводных и морских экосистемах основные азотфиксирующие организмы представлены цианобактериями. В пресноводных экосистемах они ответственны за поступление до ~ 80 % общего фиксированного азота. Цианобактерии широко распространены и играют существенную роль в самых разнообразных условиях.

Ассимиляция аммония — процесс, в котором фиксированный из атмосферы аммоний трансформируется в органическую форму. Он наиболее важен для тех организмов, что могут непосредственно использовать азот из NH_3/NH_4^+ формы. Ассимиляция очень выгодна энергетически и позволяет сохранять энергию. Свободный ион аммония не может существовать длительное время в аэробных условиях и легко подвергается нитрификации.

Нитрификация связана с окислением NH_3/NH_4^+ в нитрит и далее в нитрат, которые дают энергию для жизнедеятельности микроорганизмов. Нитраты являются преобладающей формой азота в аэробных условиях почв и вод. Нитрификация включает две последовательные фазы, обе из которых дают выход энергии. На первом шаге происходит окисление аммония до нитрита (кДж/моль) и на втором — нитрита до нитрата со следующими типичными реакциями:

$$NH_4^+ + 3/2O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+, \ \Delta G^\circ = -290$$

$$NO_2^- + 1/2O_2 \rightarrow NO_3^-, \ \Delta G^\circ = -82$$

Первый шаг этой реакционной последовательности в основном осуществляется бактериями рода *Nitrosomonas*, второй — рода *Nitrobacter*. Оба рода представлены автотрофными микроорганизмами, которые используют CO_2 в качестве источника углерода и от окисления аммония получают энергию. Роль гетеротрофных бактерий, использующих скорее органические соединения, чем двуокись углерода в качестве источника углерода, количественно менее значима. Эти бактерии, однако, также могут осуществлять нитрификацию. Некоторые промежуточные продукты были идентифицированы в этих реакциях и среди них такие соединения, как гидроксиламин (NH_2OH), окись (NO) и закись (N_2O) азота. Образование N_2O может создавать определенные экологические проблемы из-за роли этого соединения в процессах глобального изменения климата и обеднения озонового слоя.

В наземных и водных экосистемах нитраты подвергаются ассимиляторной нитратредукции и денитрификации.

Ассимиляторная нитратредукция представляет собой одновременный процесс восстановления нитратов и включения азота в биомассу организмов. Процесс считается доминирующим, когда восстановленные источники азота ограничены, что типично для аэробных условий почв и природных вод. Его можно рассматривать как первичное снабжение азотом различных растений и микроорганизмов. Многие растения имеют возможность использовать обе формы азота, как нитраты, так и аммоний, хотя энергетически использование нитратов гораздо менее выгодно.

Аммонификация, представляющая собой еще один источник восстановленного азота для живых организмов, может быть определена как разложение органических азотсодержащих соединений с поглощением высвобождающихся аммония и аммиака. Разложение почвенной или водной органической массы служит типичным при-

мером этого процесса, осуществляемого в основном гетеротрофными бактериями. В процессе аммонификации микробы получают источник углерода из мертвой растительной или животной биомассы и продуцируют в качестве побочного продукта взаимосвязанную пару NH_3/NH_4^+. Большая часть этого восстановленного азота поглощается в биологическом цикле, но некоторое количество может улетучиваться, особенно в нейтральных или щелочных условиях. Улетучиваются также продукты разложения экскрементов животных, в ряде сельскохозяйственных регионов Европы и Азии значимость процесса улетучивания аммония сравнима со значимостью потерь азота при денитрификации.

Денитрификация представляет собой восстановление нитратов до газообразных соединений азота, в основном N_2 и частично N_2O. Это единственный процесс в биогеохимическом цикле азота, который возвращает связанные соединения азота обратно в атмосферу, замыкая таким образом круговорот. В большинстве случаев N_2 превалирует среди конечных продуктов. Однако в кислых природных почвах или при закислении наземных и в особенности водных экосистем вследствие кислых дождей образование закиси азота значительно возрастает. Микробы используют нитрат как конечный донор электронов (окислитель) в отсутствие кислорода (O_2), т.е. в анаэробных почвах или водах. В целом процесс денитрификации представляет собой как окисление органических соединений, так и восстановление нитрата. Этот процесс используется для получения энергии семнадцатью родами факультативных анаэробных бактерий, для которых нитрат играет роль окисляющего агента. Промежуточными продуктами реакций денитрификации являются нитриты, окись и закись азота. Отношение N_2:N_2O в продуктах денитрификации имеет экологическую значимость (см. выше). Можно считать, что N_2 составляет 80—100 % от суммы выделяемых газов или соотношение N_2:N_2O можно оценивать как 16:1 для расчетов глобального баланса азота.

В природных и сельскохозяйственных наземных экосистемах денитрификация является существенным источником как N_2, так и N_2O (см. рис. 8.2).

8.3. СОВРЕМЕННАЯ БИОГЕОХИМИЯ АЗОТА

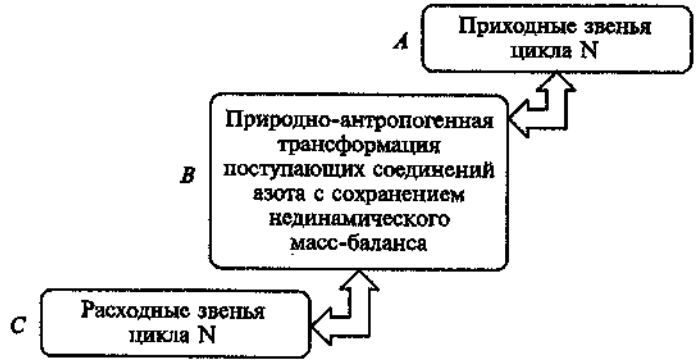
Технофильность азота, т.е. отношение массы азота, вовлеченного в антропогенные процессы, по сравнению с его запасами в земной коре, характеризуется высокими величинами, поскольку многие технологические процессы связаны либо с фиксацией азота

из воздуха в реакции Габера, либо, напротив, с его высвобождением при сжигании органического топлива. Такое интенсивное антропогенное воздействие на природный биогеохимический цикл азота уже привело к его значительной трансформации на локальном, региональном и глобальном уровнях. Ежегодный избыток связанного азота в биосфере Земли оценивается величинами порядка $n \cdot 10$ млн т (9—20 млн т по разным оценкам). Это сопровождается избыточным накоплением связанного азота во многих средах, в первую очередь в грунтовых водах и сельскохозяйственной продукции, что приводит к избыточному поступлению нитратов в организм человека и животных. Установлены канцерогенное, мутагенное и тератогенное воздействия избыточного поступления азота. Следовательно, еще раз подтверждается правило о биогеохимическом оптимуме содержания любого, даже наиболее необходимого биофильного элемента в биосфере.

Ландшафтно-биогеохимический баланс

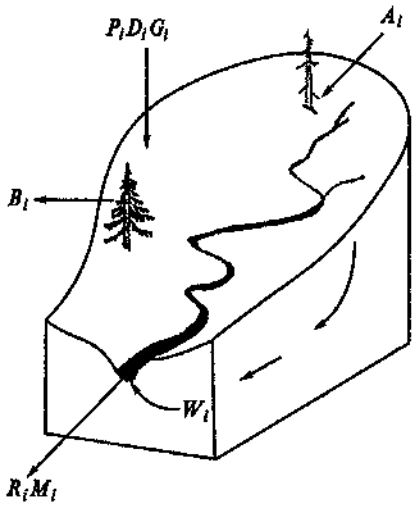
Азот — один из биофильных элементов, глобальный биогеохимический цикл которых в природных условиях практически полностью замкнут. Это значит, что в пределах определенного временного интервала приходные статьи биогеохимического цикла, связанные с фиксацией молекулярного азота, были уравновешены расходными статьями, прежде всего денитрификацией. Биогеохимический цикл азота на региональном и локальном уровнях был практически замкнут. Однако в современных условиях цикл азота является более сложным. Рассмотрим эти изменения на различных уровнях организации биосферы — от локального до глобального. Если под локальным уровнем понимать экосистему, а под региональным водосбор той или иной реки (средней или малой), то описание биогеохимического цикла азота может быть выполнено в виде сопоставления трех блоков его основных звеньев (рис. 8.4).

Очевидно, что процессы внутрисистемного перераспределения (блок *C*) не влияют на общую массу азота, а только изменяют ее величину в различных звеньях биогеохимического цикла. В природных системах, где отсутствуют звенья, связанные с поступлением удобрений и ввозом продукции (блок *A*) и вывозом продукции (блок *B*), сумма приходных статей биогеохимического цикла (масс-баланса) и сумма расходных статей уравновешены, т.е. количественно блок *A* равен блоку *B*.



Р и с. 8.4. Схема звеньев биогеохимического цикла азота на территории водосборного бассейна реки:

A — приходные составляющие (осадки, удобрения, симбиотическая и несимбиотическая фиксация, ввоз промышленных и сельскохозяйственных товаров и сырья, содержащих азот);
B — расходные составляющие (денитрификация, вынос поверхностными речными водами, вывоз промышленных и сельскохозяйственных товаров и сырья, содержащих азот);
C — трансформация составляющих в пределах выбранного водосбора (аммонификация, синтез азотсодержащих органических продуктов, нитрификация, иммобилизация в состав клеток микроорганизмов, поглощение растениями и в дальнейшем животными и человеком и т.д.)



Р и с. 8.5. Схема звеньев биогеохимического цикла азота на территории водосборного бассейна малой реки. Потоки соединений азота *i* между гидрологическим бассейном и окружающей его территорией:

W_i — выветривание аммонийных соединений из пород и минерализация органического азота; P_i — влажные атмосферные выпадения; D_i — сухие выпадения; A_i — поступление с удобрениями; G_i — поступление с азотфиксацией; R_i — поверхностный и внутрипочвенный стоки растворимых соединений; M_i — сток с водной эрозией почвенных частиц; B_i — вывоз с урожаем (агроэкосистемы) и древесиной (лесные экосистемы)

В идеале так должно быть и в антропогенно-модифицированных системах типа рассматриваемого условного водосбора и тогда биогеохимический цикл азота был бы замкнут (рис. 8.5). Однако этого не происходит, так как в промышленно развитых странах с высоким применением азотных минеральных удобрений приходные составляющие биогеохимического цикла существенно превышают расходные, тогда как в развивающихся странах с низким уровнем применения удобрений расход преобладает над приходом.

Роль азота атмосферных выпадений может быть выражена и в промышленных странах, и в развивающихся вследствие регионального трансграничного загрязнения воздуха. Это сопровождается переносом соединений азота в воздушных потоках далеко от источников его эмиссии (бокс 8.1).

Б о к с 8.1. Оценка поступления азота с атмотехногенными выпадениями в Восточной Азии

Оценка поступления азота с атмосферными выпадениями была выполнена на основании данных, полученных с использованием двух современных моделей (HEMISPHERA model — M. Sofiev, 1998; MOGUNTIA model — P. Zimmermann, 1988; F. Dentener & P.Crutzen, 1994) (табл. 8.2).

Т а б л и ц а 8.2. Оценка атмотехногенных выпадений азота в Восточной Азии в 1990-х гг.

Страна/Регион	Площадь, км^2	HEMISPHERE		MOGUNTIA	
		Выпадения, кг/(км^2 · год)	Потоки, т/год	Выпадения, кг/(км^2 · год)	Потоки, т/год
Россия*	1 244 000	140	174 000	200	248 800
Китай	9 600 000	830	8 008 000	1010	9 696 000
Северная Корея	120 410	1490	170 000	800	96 330
Южная Корея	99 390	1070	107 000	1100	109 320
Япония	377 800	1140	429 000	800	302 240
Тайвань	36 000	—	—	600	21 600
Вьетнам	330 000	—	—	500	165 000
Таиланд	511 000	—	—	400	204 400

*Только бассейн р. Амур.

Эти две международные модели дают либо сходные величины выпадений (Китай, Южная Корея), либо относительно близкие (Россия, Япония,

Северная Корея). Однако результаты расчетов с использованием национальных моделей для Южной Кореи и Тайваня значительно отличаются от международных, зачастую результаты выпадений выше в 2—3 раза. Это может быть объяснено использованием более точных региональных входных параметров для национальных моделей, а также различиями в алгоритмах моделей.

Приведенная на рис. 8.4 концептуальная схема биогеохимических потоков азота позволяет рассчитать величины ландшафтно-биогеохимического баланса этого элемента в пределах различных водосборных бассейнов. Сопоставление приходных и расходных статей такого баланса позволяет выявить тенденции к обогащению или обеднению азотом рассматриваемых территорий, а оценка трансформации соединений азота в процессе его внутриландшафтного перераспределения позволяет выявить среды, в которых азот аккумулируется (при положительных величинах баланса) или обедняется (при отрицательных величинах баланса). Использование бассейнового подхода, особенно в случае малых и средних рек, позволяет рассчитать баланс азота в пределах территории, ограниченной природными однонаправленными геохимическими потоками вещества.

8.4. РЕГИОНАЛЬНЫЙ БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС АЗОТА

Водосборы малых и средних рек

Ландшафтно-биогеохимический баланс элемента определяется как его биогеохимический масс-баланс в пределах водосборной территории рек различного уровня.

Основываясь на изложенных выше принципах, были рассчитаны величины ландшафтно-биогеохимического баланса для нескольких бассейнов рек на территории России и США.

Россия. По результатам исследований, проведенных в 1976—1993 гг., величины ландшафтно-биогеохимического баланса были рассчитаны для четырех малых рек, притоков р. Оки, с различной степенью сельскохозяйственного или лесного использования и при незначительном промышленном воздействии: р. Городнянка (Московская обл., серые лесные почвы: площадь бассейна 5 500 га, 55 % территории использовано в сельскохозяйственном производстве и около 40 % территории залесено); р. Скнига (Тульская обл., серые

лесные почвы: площадь бассейна 3 200 га, 60 % земель распаханы и около 35 % находится под лесом); р. Ицка (Орловская обл., чернозем: 28 600 га водосборной площади, 88 % которой находится в сельскохозяйственном использовании) и р. Сохна (Калужская обл., дерново-подзолистые почвы: площадь бассейна 26 800 га, из которых только 12 % распаханы, а остальные залесены). Можно видеть, что территории выбранных бассейнов существенно различаются по интенсивности сельскохозяйственного производства; кроме степени распашки эти водосборы в период исследований (1976—1993 гг.) отличались и количеством применяемых минеральных азотных удобрений в агроэкосистемах. В бассейне р. Городнянка средние дозы удобрений составляли 120 кг/га: в бассейнах р. Скнига — 70 кг/га, р. Ицка — 30 кг/га и р. Сохна — 65 кг/га. Различным было и количество азота, поступающего в бассейны с атмосферными выпадениями, максимальное — в бассейне р. Городнянка (15—20 кг/га в зависимости от года наблюдений) и минимальное — в бассейнах р. Ицки и Сохны (5 кг/га).

В структуре севооборотов доля бобовых культур также значительно различалась, что приводило к неравномерному поступлению биологически фиксированного азота (табл. 8.3).

Условия трансформации азота зависят от почвенно-гидрологических условий внутри бассейнов: на легких песчаных почвах бассейна р. Сохна происходило интенсивное вымывание азота в грунтовые и поверхностные воды, тогда как этот процесс был существенно заторможен в бассейне р. Ицка с распространением тяжелосуглинистых черноземов с ограниченной фильтрацией воды и растворенного в ней азота, прежде всего в нитратной форме. На более водопроницаемых серых лесных почвах этот процесс выражен в промежуточной форме.

Увеличение дозы сельскохозяйственных земель способствует как большему поступлению азота в агроэкосистемы с минеральными удобрениями, так и большим их потерям при вымывании и денитрификации по сравнению с лесными экосистемами, где естественные биогеохимические циклы элементов, в том числе и азота, практически замкнуты. Поступление азота в лесные экосистемы происходит в основном с атмосферными выпадениями и в меньшей степени за счет биологической фиксации (деревья-симбионты типа ольхи и бобовые дикорастущие травы). Удаление азота происходит с поверхностным речным стоком.

Таблица 8.3. **Сравнительная характеристика водосборных бассейнов для изучения ландшафтно-биогеохимического баланса азота**

Параметры	Водосборные бассейны рек			
	Городнянка	Скнита	Ицка	Сохна
Площадь бассейна, га	5 500	32 000	28 600	26 800
Преобладающие почвы	Серая лесная	Серая лесная	Чернозем	Дерново-подзолистая
Сельскохозяйственный тип землепользования, %	55	60	88	12
Лесной тип землепользования, %	40	35	2	87
Средние дозы азотных удобрений, кг/га	120	70	30	65
Поголовье с/х животных, гол./100 га с/х угодий	300	1250	870	150
Насыщенность бобовыми культурами, %	60	50	30	25
Поступление азота с атмосферными осадками, кг/(га × × год)	20	15	5	5
Численность населения, тыс. чел.	2	6	5	4

В бассейнах изученных рек население в основном проживает в сельских поселках, где количество азотсодержащих отходов и сточных вод незначительно и утилизируется в пределах поселков в виде органических удобрений и компостов. Животноводческие отходы (навоз и жидкие стоки) складируют и используют непосредственно на территории водосборов. Следовательно, эти источники азота включаются во внутриландшафтное перераспределение азота, хотя они в определенной степени и влияют на вымывание азота в природные воды (поверхностные и грунтовые).

Во всех изучаемых бассейнах в течение 15-летнего периода складывался положительный баланс азота. Максимальное превышение отмечено в бассейнах рек Городнянка — + 75 %, Скнига — + 20 %, Ицка — + 9 % и Сохна — около 6 %. Эти величины говорят о том, что на водосборных территориях всех изученных рек происходила аккумуляция азота, в основном связанная с увеличением содержания нитратов в грунтовых водах, куда они поступают с инфильтрационными водами.

Сопоставительный анализ приходно-расходных статей ландшафтно-биогеохимического баланса приведен в табл. 8.4.

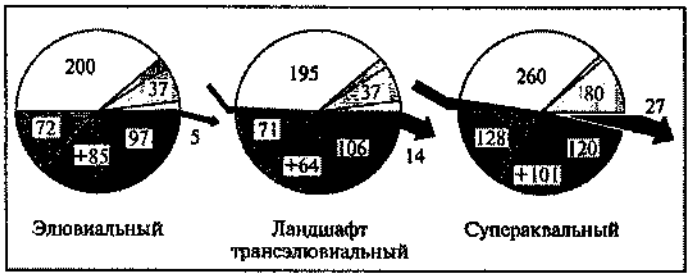
Таблица 8.4. **Ландшафтно-биогеохимический баланс азота на водосборных территориях малых рек (% к сумме приходных статей), средние значения для периода 1976—1991 гг.**

Статьи баланса	Водосборные бассейны рек			
	Городнянка	Скнига	Ицка	Сохна
Приход	100	100	100	100
Расход	25	80	91	94
Разность	+ 75	+ 20	+ 9	+ 6

Максимальная аккумуляция азота происходит в подчиненных ландшафтах. Сравнение величин накопления азота в различных частях агроэкосистемы с севооборотом зерновых, картофеля и овощей было проведено в карбонатно-кальциевой катене серых лесных почв и пойменной почвы на склоне и пойме р. Оки. Исследование было выполнено в пределах Московской обл. в 1980-х гг. (рис. 8.6). В данный период в связи с интенсивным применением удобрений в верхних частях склонов, в элювиальных и трансэлювиальных ландшафтах происходило вымывание неиспользованного растениями азота с поверхностным стоком в аккумулятивный ландшафт. Аккумуляция азота в агроэкосистеме на верхней (элювиальный), средней (трансэлювиальный) и нижней (трансэлювиально-аккумулятивный ландшафт) частях склона составляла 85, 64 и 101 кг/га N в год. Внесение удобрений в элювиальном ландшафте (165—220 кг/(га · год) N) была максимальной приходной статьей в этой агроэкосистеме, а в расходной части — денитрификация в супераквальном ландшафте (71—128 кг/(га · год) N).

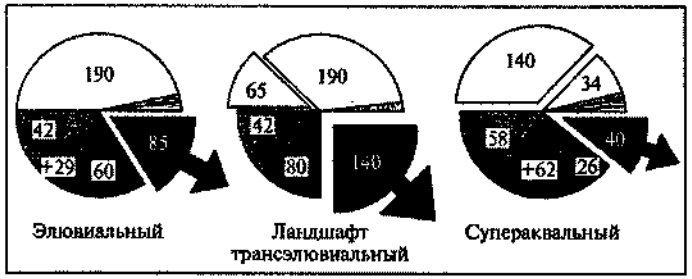
Сходные результаты были получены в катене, состоящей из интенсивно удобряемой агроэкосистемы с выращиванием грейпфрута на желто-красных почвах и экосистемы сухой саванны на тех же почвах о. Пинос (Куба). В условиях гумидного тропического муссонного климата азот вымывался с латеральным стоком из элювиального и трансэлювиального ландшафтов и аккумулировался в водонасыщенной зоне супераквального ландшафта, где впоследствии денитрифицировался.

США. В США аналогичные исследования были выполнены в начале 1970-х гг. в южной части водосбора р. Св. Джеквин (штат Калифорния). Этот водосбор занимает площадь 1 771 750 га, т.е.



а

Карбонатно-кальциевая катена. Долина р. Оки (Россия)



б

Грунтово-водная катена. Пинос (Куба)

Р и с. 8.6. Ландшафтно-биогеохимические потоки азота в различных бассейновых экосистемах:

1 — осадки; *2* — фиксация симбиотическая; *3* — фиксация несимбиотическая; *4* — удобрения; *5* — денитрификация; *6* — урожай; *7* — грунтовые воды; *8* — поверхностный сток; *9* — аккумуляция (кг N/га в год)

представляет собой водосбор средней реки. Из всей площади водосбора в сельскохозяйственном использовании находилось 1 029 300 га, или 58 %. Основные выращиваемые культуры представлены орошаемыми хлопчатниками, садами и зерновыми. Количество проживаемого на данной территории населения составляло около 1 млн чел., в основном сосредоточенных в городах Фреско и Вейкерсфильд, а также их пригородах.

Из табл. 8.5, где представлен общий пул азота в пределах рассматриваемой территории, видно, что основная масса азота, более 99 %, сосредоточена в атмосфере, но этот азот находится в инертной форме. Гораздо подвижнее масса азота в поверхностных и грунтовых водах, хотя составляет всего 0,0007 % от общих

запасов азота на водосборной площади. Однако именно это количество азота и определяло различные экологические проблемы (см. ниже).

Таблица 8.5. **Оценка запасов азота в долине р. Святой Джеквин**

Источник	Азот		
	тыс. т	% от суммы	
		+ атмосфера	– атмосфера
Атмосфера	$1{,}390 \cdot 10^8$	99,70000	—
Растительная и животная масса	$2{,}218 \cdot 10^2$	0,00016	0,040
Почвы	$1{,}878 \cdot 10^4$	0,01350	34,259
Грунты	$3{,}576 \cdot 10^5$	0,25700	65,235
Поверхностные воды	$3{,}807 \cdot 10^1$	0,00003	0,069
Грунтовые воды	$5{,}230 \cdot 10^2$	0,00004	0,954
Всего (+ атмосфера)	$1{,}394 \cdot 10^8$	100	—
Всего (– атмосфера)	$5{,}482 \cdot 10^4$	—	100

В почвах и грунтах сосредоточено около 99 % неатмосферного азота, основная масса при этом находится в форме органического азота (более 90 %), а оставшаяся минеральная масса на 50—60 % представлена необменным аммонием, т.е. ионом NH_4^+, входящим в структурные пакеты глинистых минералов. Следовательно, в подвижной форме, т.е. форме, доступной для поглощения растениями, в почве содержится менее 4—5 % азота. Ежегодно в грунтовые воды в период наблюдений поступало около 80 т азота, что приводило к 10 %-му возрастанию количества нитратов.

Агрогеохимические провинции азота. Возрастающая антропогенная нагрузка на природный биогеохимический цикл азота привела к тому, что приходные статьи и расходные перестали уравновешивать друг друга и цикл перестал быть замкнутым.

Вследствие неэффективного использования азота минеральных удобрений как в бассейнах малых рек центра России, так и в бассейне средней реки в штате Калифорния (США) происходила аккумуляция избыточного азота, сопровождающаяся его поступлением в поверхностные и грунтовые воды и накоплением нитратного азота в овощеводческой продукции и кормовых культурах.

В данных условиях происходит формирование антропогенных азотных биогеохимических провинций — агрогеохимических про-

винций, где концентрация азота в определенных компонентах биосферы (природные воды, сельскохозяйственная растительность) намного превышает фоновые величины, характерные для этого природного региона биосферы.

К числу таких провинций, или биогеохимических районов, можно отнести упомянутые выше бассейны рек Городнянка и Скнига (Россия), а также р. Св. Джеквин (США). Аналогичные провинции были выделены на территориях водосборных бассейнов и в других регионах, например в Центральной и Западной Европе, Центральной и Восточной Азии, в восточных штатах США и других странах с интенсивным применением азотных удобрений и поступлением большого количества азота с атмосферными осадками (Япония, Южная Корея).

Региональный масс-баланс азота

Описанную выше методологию биогеохимического масс-баланса можно использовать в региональном масштабе — от уровня отдельной страны до уровня водосборных бассейнов океана. Точность таких расчетов зависит от доступности соответствующих данных. Наиболее точные расчеты могут быть сделаны для малых водосборов с гомогенным или смешанным типом землепользования. В региональном масштабе точные расчеты невозможны, и малые водосборы используют как модельные регионы для больших регионов.

Методология региональных биогеохимических масс-балансовых расчетов была использована в проекте SCOPE (Scientific Committee on Problems of the Environment — Научный комитет ООН по проблемам окружающей среды) по оценке поведения азота в Северной Атлантике. В числе приходных статей рассмотрено поступление азота в регион с минеральными удобрениями, симбиотической и несимбиотической азотфиксацией, атмотехногенными выпадениями и импорт азота с кормами и продуктами питания. Расходные статьи баланса включают поглощение растениями и экспорт продукции за пределы региона, денитрификацию, улетучивание и речной сток. Для морских экосистем также учитывается и обмен морскими водами (табл. 8.6).

В качестве примера региональных масс-балансов азота рассмотрим бассейн северной части Атлантического океана и восточно-азиатскую часть бассейна Тихого океана.

Таблица 8.6. **Звенья биогеохимического цикла азота, учитываемые для региональных масс-балансов (+ учитывается; — не учитывается)**

Звенья цикла азота	Масштаб агроэкосистем всего региона	Масштаб страны	Масштаб отдельного морского бассейна	Масштаб бассейна океана
Выпадения	+	+	+	+
Удобрения	+	+	—	+
N-фиксация	+	+	+	+
Импорт	—	+	—	—
Речные воды	—	—	+	—
Агропродукция	+	—	—	—
Денитрификация	+	+	+	+
Улетучивание	+	+	+	+
Речной сток	+	+	—	+
Седиментация	—	—	+	—
Морской обмен	—	—	+	—

Региональный масс-баланс азота на территории США. Вследствие применения азотных удобрений произошли значительные изменения в биогеохимическом цикле азота. Так, например, в США азотные удобрения применяют в относительно небольших дозах. После внесения азотных удобрений в почву происходит их трансформация и частичная миграция в поверхностные и грунтовые воды.

В зависимости от почвенных характеристик, климата и севооборота в грунтовые и поверхностные воды попадает от 3 до 80 % внесенного количества удобрений. В среднем для Северной Америки около 20 % внесенного азота смывается в поверхностные воды. Часть азота улетучивается в атмосферу; для США это около 2 % в среднем, хотя в тропических странах она значительно выше, особенно там, где в основном применяют аммонийные удобрения, например в Китае. Большая часть внесенного азота в США поглощается растениями и удаляется с полей с урожаем. Оценки Национальной академии наук дают величину коэффициента использования азота удобрений в среднем для страны в пределах 65 %, хотя другие оценки этого коэффициента несколько ниже. Следовательно, около 13 % должно закрепляться в почве или теряться при денитрификации.

Большая часть азота выносится с урожаем, а значит, в наибольшей степени используется на корм животным (45 % от внесенного с удобрениями). Часть азота напрямую потребляется людьми с овощами и другими съедобными растительными продуктами — в Се-

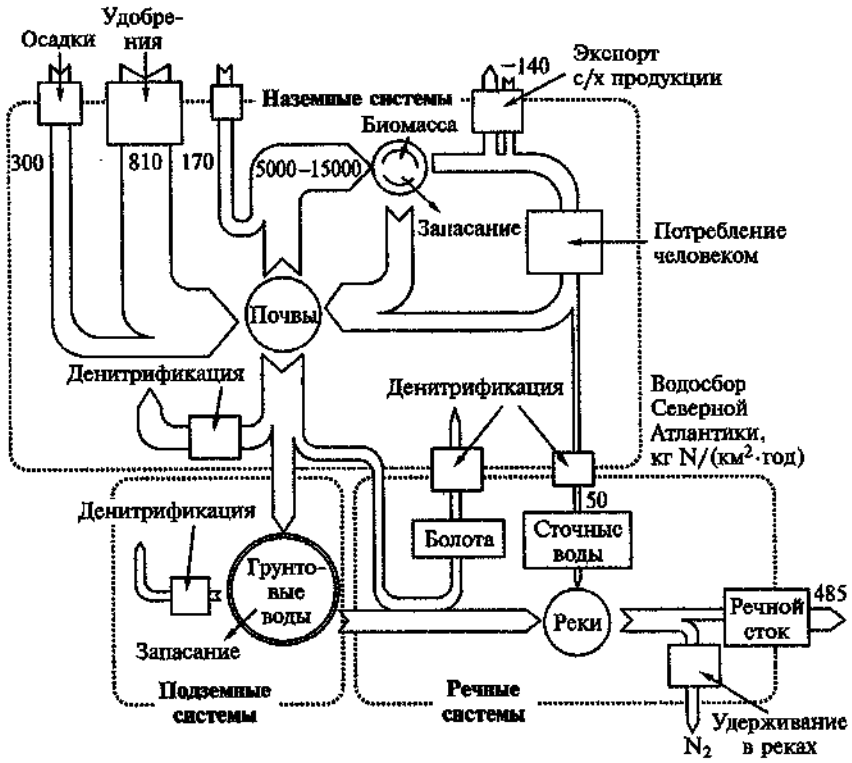
верной Америке это порядка 10 % первоначально внесенного на поле азота удобрений. Неучтенная разница, составляющая также 10 % удобрений, теряется в процессах переработки сырья, попадает на свалки или со сточными водами перерабатывающих предприятий в поверхностные воды.

Большая часть азота, использованного на корм животным, улетучивается в виде аммиака при хранении навоза. В Северной Америке эта величина составляет около одной трети азота, скормленного животным, или 15 % от исходно внесенного на поля азота. Этот аммиак, как правило, выпадает с атмосферными осадками недалеко от мест улетучивания, хотя некоторая часть может переноситься с воздушными массами на большие расстояния, до нескольких сотен и даже тысяч километров. Часть азота животноводческой продукции потребляется людьми, что составляет примерно 10 % от съеденного животными или 4 % от внесенного на поля с удобрениями. Остаток, определенный по разности, — более 25 % от первоначально внесенного с удобрениями — представлен отходами животных, складируемыми в различных местах и со временем попадающими большей частью в поверхностные воды.

Из той части азота, что потребляется людьми с овощами или мясом, определенное количество высвобождается с коммунальными водами. В США эта величина оценена в ~ 5 % от внесенного на поля азота. Остаток размещается в виде пищевых отходов на свалках или подвергается денитрификации при очистке сточных вод.

За счет прямого смыва с полей в поверхностные и грунтовые воды попадает лишь часть азота внесенных минеральных удобрений. По-видимому, значительно больше азота, поступающего в речные и морские воды, высвобождается из пищевых отходов на свалках и при хранении навоза. Значительное количество при этом денитрифицируется и улетучивается в атмосферу. Поскольку продукты питания перемещаются по всей стране, экологические проблемы азота могут возникать вдали от тех мест, где применяются сами азотные удобрения.

Региональный биогеохимический масс-баланс на водосборе Северной Атлантики. Обобщенные потоки азота в североатлантическом бассейне представлены графически на рис. 8.7. Величины потребления азота для построения первичной продукции наземных экосистем этого бассейна изменяются в пределах от 5000 до 15 000 кг/(км^2 · год) N, из которых от 7 до 22 % может быть отнесено за счет антропогенного привноса этого элемента. В числе приходных статей баланса доминирует применение минеральных удобрений,



Р и с. 8.7. Схематическое представление круговорота азота, кг/(км^2 · год), внутри и между наземными экосистемами, подземными водами и речными системами всего бассейна Северной Атлантики (26,9 млн км^2). Размер стрелок отражает относительную значимость соответствующих потоков азота (по Howarth et al., 1996)

на втором месте находится поступление с атмотехногенными выпадениями и за счет азотфиксации.

Поступление азота из наземных в водные экосистемы происходит как за счет поверхностного стока с сельскохозяйственных и природных экосистем, так и прямого сброса сточных вод и отходов. В североатлантическом дренажном бассейне сточные воды и отходы ответственны за 10 % общего речного стока азота. Вымывание из органических удобрений и смыв из навозохранилищ выражается примерно такими же величинами. Несколькими процентами от общей суммы антропогенного азота оценено его поступление в грунтовые воды. С другой стороны, запасание азота в биомассе лесных экосистем достигает 25 % всего антропогенного азота в бассейне Северной Атлантики. При этом перераспределение азота из

сельскохозяйственных в лесные экосистемы также происходит при атмосферном переносе аммония. Тем не менее большая часть антропогенного поступления азота не запасается в лесах и грунтовых водах, а выносится с речным стоком в океан. Разница составляет около 340 кг/(км^2 · год) или 33 % от антропогенного поступления. Этот азот или денитрифицируется в океанических водах, или аккумулируется в прибрежных водно-болотных экосистемах. Экспериментальные данные показывают, что денитрификация в океане является более значимой в этой неучтенной массе азота.

Биогеохимическая трансформация азота в морских экосистемах. По сравнению с наземными экосистемами количественная сторона процессов трансформации азота в водных условиях океанических и морских экосистем еще недостаточно изучена. В наибольшей степени это относится к процессу денитрификации. Не ясно, является ли океан источником или поглотителем закиси азота. Различные данные показывают, что в среднем морские воды перенасыщены в отношении N_2O и существует прямая зависимость между содержанием N_2O и содержанием NO_3^- и обратная — с содержанием O_2. Работы последних лет подтверждают предположение, что денитрификация служит основным поглотителем связанного азота в океанах. Потери азота за счет денитрификации в океане составляют порядка $0{,}13 \cdot 10^9$ т/год ($9{,}2 \cdot 10^{12}$ моль/год N), что превышает известные источники поступления азота в океаны. Более половины денитрификационных продуктов образуется в донных отложениях ($0{,}067 \cdot 10^9$ т/год или $4{,}8 \cdot 10^{12}$ моль/год N), а остальная часть — в зонах пелагели с минимальным содержанием кислорода.

Донные отложения обычно рассматривают как источник азота для морских и озерных вод вследствие протекания процессов минерализации органического вещества. В них происходят потери азота за счет денитрификации минерализованного или поступившего извне. Донные отложения — идеальное место для процесса денитрификации, поскольку в них анаэробная среда наблюдается уже на глубине нескольких миллиметров от поверхности. Нитраты поступают в донные отложения или прямо из водной толщи (прямая денитрификация), или при нитрификации в них аммония, образованного при разложении органического вещества (сопряженная нитрификация/денитрификация).

Денитрификация в донных отложениях Северной Атлантики. Зайтзингером и Гиблином (1996) разработана модель для оценки пространственного варьирования сопряженной нитрификации/денитрификации в донных отложениях континентальных шельфов в бассейне Северной Атлантики. Они показали линейную связь между

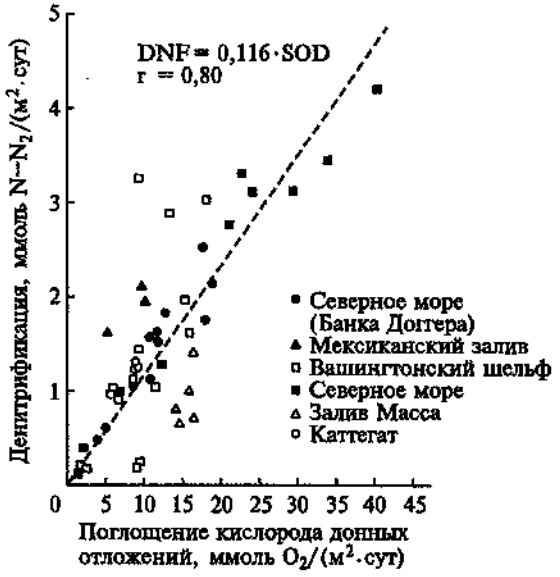
денитрификацией и поглощением кислорода в донных отложениях различных регионов континентального шельфа (рис. 8.8).

Эта зависимость, как и зависимость между поглощением кислорода и первичной продуктивностью в водной толще, была использована для оценки денитрификации в донных отложениях шельфа. Объединение двух процессов позволило рассчитывать скорости денитрификации в зависимоети от величин продукции фитопланктона:

$$DNF_c = 0{,}019 \cdot \text{PhytoProd},$$

где DNF_c — денитрификация, сопряженная с нитрификацией в донных отложениях (мкмоль N как N_2 на м^2/день); PhytoProd — продукция фитопланктона (мкмоль C на м^2/день) в толще перекрывающей воды.

Расчеты показали, что около 13 % поглощенного фитопланктоном азота в водах шельфа постоянно подвергается денитрификации в донных отложениях в сопряженном процессе нитрификации/денитрификации. Соотношение C:N в фитопланктоне предпо-



Р и с. 8.8. Зависимость между скоростью денитрификации, сопряженной с нитрификацией, в донных отложениях и поглощением кислорода в различных регионах континентального шельфа Северной Атлантики. Пунктир — линия регрессии (по Seitzinger, Giblin, 1996)

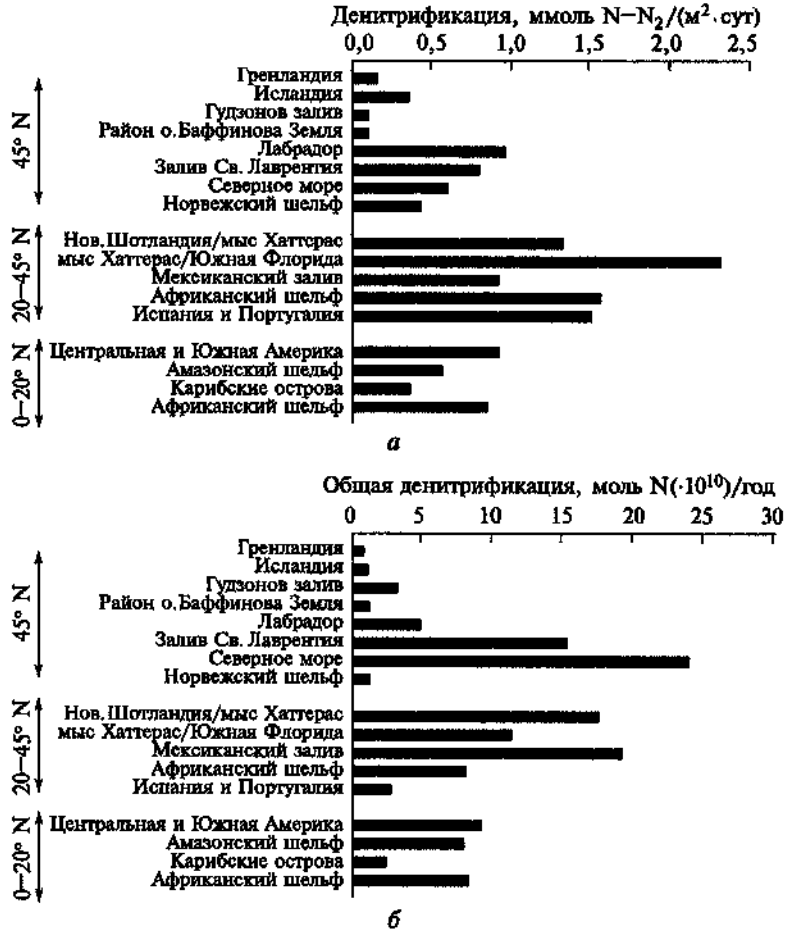
лагается равным 6,625:1. Верификация этой модели, по имеющимся для Северной Атлантики экспериментальным данным, дала вполне удовлетворительные результаты.

Предсказанная моделью средняя скорость денитрификации в донных отложениях континентального шельфа Северной Атлантики равна 0,69 мкмолей N как N_2 на $м^2$/день. В пересчете на единицу площади скорости денитрификации были наибольшими в континентальном шельфе западной части Северной Атлантики между мысом Гаттераса и Южной Флоридой и наименьшими в заливе Гудзона, районе о. Баффина и Гренландии (рис. 8.9 *а*, *б*).

Внутри широтных поясов средние скорости денитрификации были наименьшими в высоких широтах, промежуточными — в тропиках и наибольшими — в средних широтах. Хотя скорости денитрификации в пересчете на единицу площади являются минимальными в высоких широтах, удаление азота при денитрификации ($53 \cdot 10^{10}$ моль N/год) схоже с тем, что отмечено для средних широт ($60 \cdot 10^{10}$ моль N/год) вследствие большой площади континентального шельфа в высоких широтах. В заливе Святого Лаврентия и районе Большой Банки, а также в Северном море происходит 75 % потерь за счет денитрификации в районе высоких широт. Величины денитрифицированного азота в западной части Северной Атлантики ($96 \cdot 10^{10}$ моль N/год) в два раза выше, чем в восточной части бассейна ($47 \cdot 10^{10}$ моль N/год). Различия обусловлены в основном площадями континентального шельфа в рассматриваемых регионах, поскольку скорости денитрификации на единицу площади сопоставимы в западной и восточной частях Северной Атлантики. Для всего региона континентального шельфа Северной Атлантики при сопряженной нитрификации/денитрификации в донных отложениях теряется $143 \cdot 10^{10}$ моль N/год. Эта величина может считаться заниженной, поскольку не учитывается прямая денитрификация нитратов, попадающих в донные отложения из вышележащих вод.

Баланс азота в акватории Северной Атлантики. В акватории Северной Атлантики размер рассчитанной сопряженной нитрификации/денитрификации больше, чем суммарное поступление азота с атмосферными выпадениями и речным стоком (рис. 8.10).

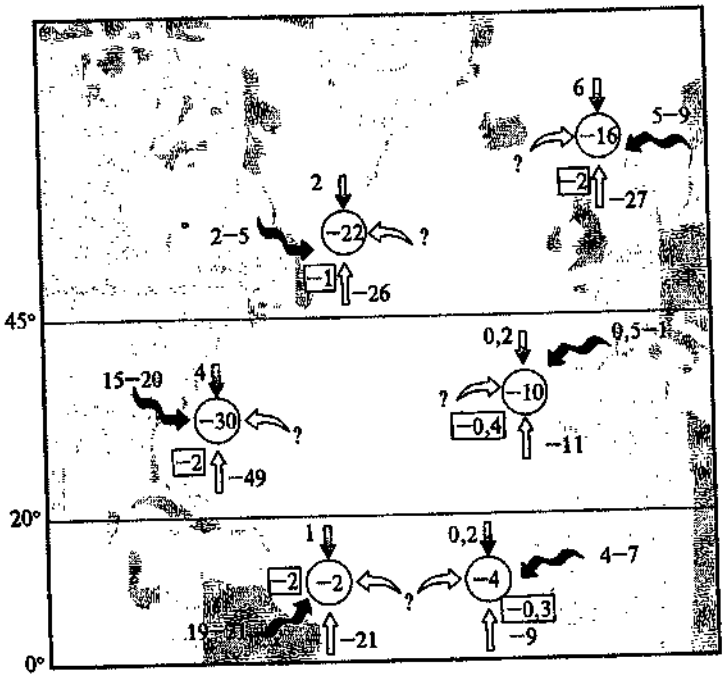
При расчете регионального баланса в северной части океанической акватории также учтено поступление азота в районы континентального шельфа с речным и прямым поверхностным стоками, с атмосферными осадками (сухие и влажные выпадения $NO_y + NO_x$). При оценке захоронения азота в донных отложениях



Р и с. 8.9. Скорости денитрификации, сопряженной с нитрификацией, в донных отложениях для различных регионов континентального шельфа бассейна Северной Атлантики:

а — скорости денитрификации на единицу площади (мкмоль N как N_2 на $м^2$/сут); *б* — удаление N в регионе (моль N (10^{10}/год); например, Новая Шотландия/мыс Хаттерас = $17,8 \cdot 10^{10}$ моль/год N) (по Seitzinger, Giblin, 1996)

шельфа (за исключением дельт больших рек) использованы данные по первичной продуктивности. Происходит захоронение от 0,25 до 1,25 % первичной продукции с мольным соотношением C:N, равным 10. Величины статей баланса источников и поглотителей азота показаны на рис. 8.10 в кружках; при этом использованы средние



Северо-Западная Атлантика	10^{10} моль N/год	Северо-Восточная Атлантика	10^{10} моль N/год
Атмосферные выпадения	7	Атмосферные выпадения	6
Поступление в эстуарии	36–46	Поступление в эстуарии	10–17
Подъем глубинных вод	?	Подъем глубинных вод	?
Захоронение	−5	Захоронение	−3
Денитрификация	−96	Денитрификация	−47
Чистый баланс	−48 до −58	Чистый баланс	−27 до −34

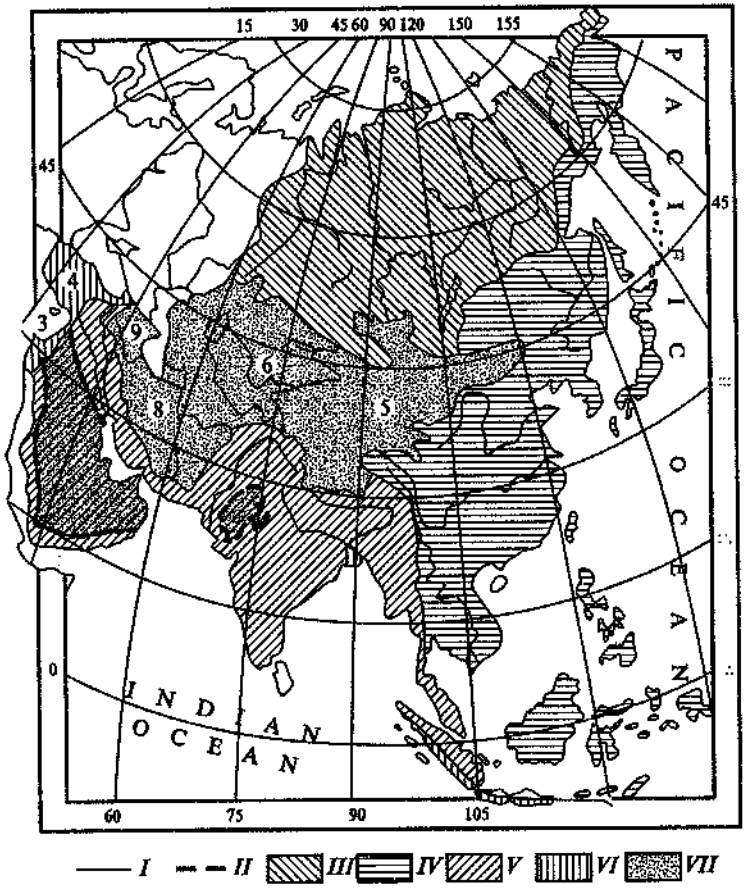
Р и с. 8.10. Баланс азота в зоне континентального шельфа западной и восточной Северной Атлантики (по Seitzinger, Giblin, 1996)

величины поступления с прямым поверхностным и речным стоками. Вклад глубинных вод, обогащенных питательными веществами, при их выходе в поверхностные слои пока не известен точно,

но имеется предположение о том, что эта величина перекрывает разницу между денитрифицированным азотом и его поступлением с атмосферными осадками и речным стоком при расчете баланса.

Показано также, что азот, поступающий с глубинными водами, денитрифицируется на континентальном шельфе. Проведенные измерения подтвердили данное предположение.

Региональный масс-баланс азота в Восточной Азии. Восточная Азия расположена в бассейне Тихого океана площадью 11 905 000 км^2, или 27,4 % от общей территории всей Азии (рис. 8.11).



Р и с. 8.11. Водосборные бассейны различных океанов на территории Азии:

I — реки; *II* — границы бассейнов; *III*—*VI* — бассейны Северного Ледовитого, Тихого, Индийского и Атлантического океанов соответственно; *VII* — бессточные территории

На территории Восточной Азии расположены бассейны четырех крупнейших рек мира: Амура, Хуанхэ, Янтцы и Меконга. Эти реки, как и многие более мелкие, впадают в Японское, Желтое, Восточно-Китайское и Южно-Китайское моря.

Здесь расположены как промышленно развитые страны (Япония, Южная Корея, Тайвань), так и быстро развивающиеся в последнее время Китай и Вьетнам. В этих странах применяют высокие дозы азотных удобрений, особенно под рис. Такие дозы сравнимы с применяемыми в Западной Европе (табл. 8.7).

Таблица 8.7. **Средние дозы применения азотных удобрений (по FAO, 2001)**

Дозы азотных удобрений, кг/га			
> 200	100—200	50—100	0—50
Нидерланды	Южная Корея	США	Россия
Сингапур	Япония	Канада	Колумбия
Бахрейн	Франция	Индонезия	Индия
Египет	Чехия	Мексика	Бангладеш
Бельгия	Китай	Шри-Ланка	Зимбабве
Люксембург	Саудовская Аравия	Фиджи	Филиппины
Великобритания	Суринам	Таиланд	Кения
Германия			Чили

Сравнение приходных и расходных статей биогеохимического масс-баланса для Восточной Азии для периода 1994—1997 гг. показано в табл. 8.8.

Таблица 8.8. **Региональный биогеохимический масс-баланс азота в Восточной Азии (1994—1997 гг.)**

Слагаемые баланса	Килотонн/год	% от суммы прихода
Приход		
Выпадения	8776	26
Удобрения	23 094	68
N фиксация	1947	6
Сумма прихода	33 817	100
Расход		
Речной сток	5577	16
Денитрификация	7512	22
Улетучивание	8652	26
Сумма расхода	21 714	64
Баланс	+ 12 103	+ 36

В приходной части баланса доминируют поступления с удобрениями и выпадения с атмосферными осадками (92 % от суммы прихода), а расходные статьи представлены величинами одного порядка. Баланс азота для территории восточно-азиатской части Тихоокеанского дренажного бассейна был положительным. Величины расходных статей составляли только две трети от суммы приходных статей баланса, более одной трети аккумулировалось в водосборном бассейне. При этом, однако, внутрирегиональное перераспределение азота не учитывалось, хотя только поглощение азота урожаями выращиваемых культур достигает 22 510 килотонн.

Аккумулированный азот подвергается денитрификации, вымыванию в поверхностные и в грунтовые воды. Два последних процесса имеют важное экотоксикологическое значение в различных регионах мира, поскольку накопление нитратов в природных водах сопровождается негативными экологическими последствиями. Для понимания этих последствий рассмотрим более детально цикл азота в системе «почва—грунтовые воды».

8.5. АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ВЫМЫВАНИЕ АЗОТА В ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ

Азот, как уже отмечалось, может поступать в почву с атмосферными осадками, минеральными и органическими удобрениями, со сточными водами при их размещении на полях аэрации, при биологической фиксации, с семенами и растительными остатками. Обычно более 90 % азота в почве находится в органической форме: либо в виде растительной и животной биомассы, либо в виде гумуса, образующегося при разложении растительных и животных остатков в почве. Содержание нитратов в основном низкое, 3—10 мг $N - NO_3^-$ на 100 г почвы, поскольку они активно поглощаются корнями растений и микроорганизмами, включаясь в процессы синтеза; вымываются водой, просачивающейся сквозь почву, и подвергаются воздействию микробов-денитрификаторов и улетучиваются в виде N_2 и N_2O. Однако первый процесс и последний редко удаляют все нитраты, поступающие в почву, особенно при положительных величинах масс-баланса азота. Соответственно нитраты вымываются в грунтовые воды, где их концентрация существенно возрастает.

Источники азота в грунтовых водах

Источники азота в грунтовых водах могут быть подразделены на следующие виды:

— природные источники;
— коммунальные, животноводческие и промышленные отходы;
— богарное (неорошаемое) земледелие;
— орошаемое земледелие. Ниже представлены примеры всех категорий.

1. *Природно-антропогенные источники:*

— геологические залежи азотных солей, растворяющихся под воздействием просачивающихся оросительных вод и поступающих в грунтовые воды;
— вырубка лесов, приводящая к интенсивной минерализации накопленного органического вещества в почве и на ее поверхности (лесная подстилка).

2. *Коммунальные, животноводческие и промышленные отходы:*

— размещение осадков сточных вод на полях, в лесных парках, лесах, газонах и т.д.;
— использование полей аэрации для очистки сточных вод;
— использование животноводческих отходов (твердых и жидких) для удобрения;
— стоки со свалок;
— атмосферные осадки с высоким содержанием соединений азота.

3. *Неорошаемое земледелие:*

— применение избыточно высоких доз азотных удобрений;
— применение низких и средних доз удобрений при низкой культуре земледелия, когда потребление азота растениями лимитируется другими агротехническими приемами (особенно в развивающихся странах);
— стимулирование минерализации почвенной органической материи под воздействием вносимого минерального азота;
— выпадение большого количества осадков в течение вегетации растений;
— использование дренажных систем.

4. *Орошаемое земледелие:*

— увеличение вымывания азота при избыточном применении удобрений и неэффективной практике ирригации (избыточные дозы орошения);
— вымывание азота из почвенной толщи совместно с другими солями в течение зимних промывок.

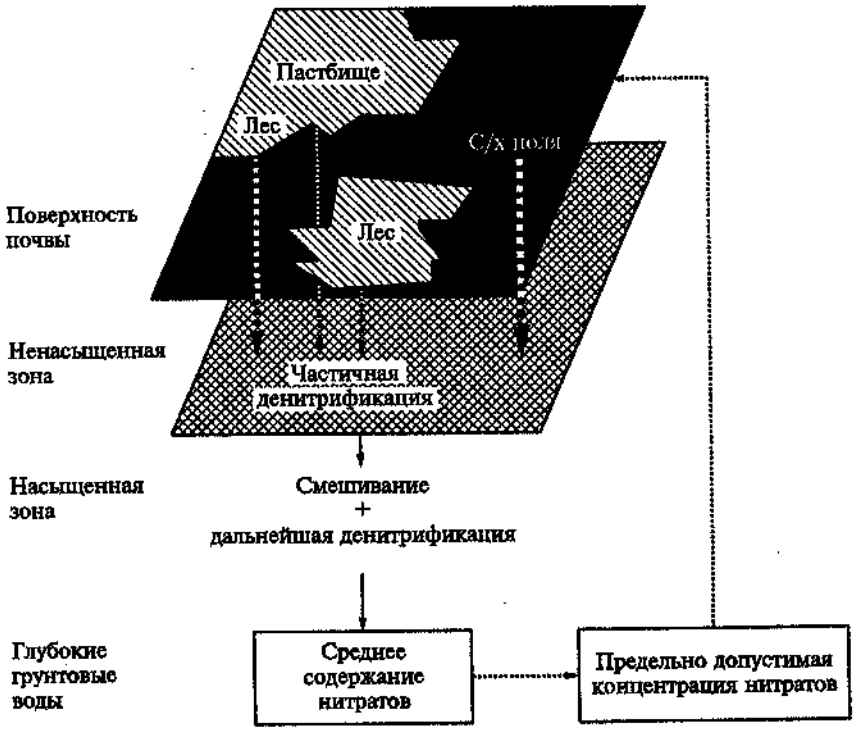
К числу основных источников относят животноводческие стоки, применение удобрений (особенно при орошении) и поступление нитратов с атмосферными осадками. Минеральный азот, поступающий в почву в виде нитратов и аммония, вызывает усиление азотминерализующей способности самой почвы, связанное со стимулирующим действием этого азота на развитие микроорганизмов, разлагающих почвенное азотсодержащее органическое вещество.

Большинство сельскохозяйственных производителей применяют минеральные удобрения, включая, в первую очередь, азотные удобрения для увеличения продуктивности выращиваемой продукции. Уровень применения минеральных удобрений отличается в зависимости от страны и региона, достигая 200—500 кг/га N в интенсивных сельскохозяйственных системах Западной Европы, Японии, Южной Кореи, в хлопководческих регионах США, Египта, Центральной Азии. Высокие дозы удобрений (до 150 кг/га N) применяют при выращивании риса и ряда овощных культур (см. табл. 8.6).

Во многих регионах мира, включая регионы с высоким количеством осадков или в условиях орошения, применяют также высокие дозы удобрений (100 кг/га), что сопровождается вымыванием нитратов в грунтовые воды.

Существует ряд природных и антропогенных факторов, усиливающих воздействие тех или иных источников поступления азота в грунтовые воды: гидрогеологические характеристики территории, механический состав почв и подстилающих пород. Очевидно, что тяжелые глинистые и суглинистые почвы и породы будут в существенной степени ограничивать просачивание воды и растворенных в ней нитратов до уровня подземных вод. Наоборот, при легком песчаном и супесчаном составе промывание нитратов проиеходит практически полностью. Закарстованность территории также усиливает скорость водообмена между различными водоносными горизонтами и увеличивает вероятность загрязнения их нитратами.

Физико-химические свойства почв также влияют на скорость и величину промывания нитратов. Так, при низких величинах окислительно-восстановительного потенциала в почве создаются условия, благоприятные для процесса денитрификации. Этому же способствует наличие большого количества органического вещества, играющего роль энергетического субстрата для микроорганиз-



Р и с. 8.12. Схема вымывания нитратов в грунтовые воды (по Joosten et al., 1998)

мов-денитрификаторов. Процесс денитрификации, как было отмечено выше, превращает нитраты в молекулярный азот и закись азота и уменьшает их вымывание в грунтовые воды. При низких величинах pH денитрификация значительно замедляется, и это также влияет на аккумуляцию нитратов в нижележащих водных слоях (рис. 8.12).

Влияние низких величин pH, однако, двояко. Известно, что в большинстве почв не происходит сорбции нитратов в состав почвенно-поглощающего комплекса из-за отсутствия соответствующих контранионов на обменных позициях. В кислых почвах (pH < 3,5) возможен такой обмен, поскольку анионы SO_4^{2-} появляются в достаточном количестве, и они могут обмениваться на NO_3^- анионы. Такое физико-химическое поглощение нитратов отмечено на кислых почвах Пермской обл. (Россия), в Австралии и некоторых тропических и субтропических регионах.

Содержание нитратов в грунтовых водах

Приведенный выше анализ ландшафтно-биогеохимического баланса азота в различных регионах мира показал, что во многих случаях превышение приходных составляющих цикла азота над расходными достигает 20—50—75 кг/(га · год). При условиях, благоприятствующих вымыванию азота из почвенной толщи, этот избыточный азот в значительной степени оказывается в грунтовых водах, увеличивая содержание в них нитратов.

Среднее содержание нитратов в геологических грунтовых водах, не подверженных современному антропогенному загрязнению, составляет от 2 до 10 мг/л. Значительно более высокими величинами характеризуются грунтовые воды верхних водоносных горизонтов (2—20 м), подвергающиеся постоянному загрязнению азотом из различных источников.

Многолетний мониторинг содержания нитратов в грунтовых водах, служащих основным источником водоснабжения для жителей сельских населенных пунктов и дачных поселков на территории Московской обл. (Россия), показал, что в более 30 % всех проб содержание нитратов превышало 45 мг/л, т.е. установленную величину ПДК (табл. 8.9). Более детальные исследования, выполненные в пределах водосборов малых рек центра России, позволили установить наличие достоверной корреляционной связи между содержанием нитратов в грунтовых питьевых водах, механическим составом почв и дозами применяемых минеральных удобрений.

Т а б л и ц а 8.9. **Содержание нитратов в грунтовых водах бассейнов малых рек центра России, мг/л NO_3^-**

Бассейн реки	Область	Число образцов	Средняя концентрация	Процент проб, превышающих 45 мг/л NO_3^-
Городнянка	Московская	170	70,5	90
Сторожевка	»	25	65,0	75
Ялма	»	25	55,7	45
Скнига	Тульская	265	35,5	20
Ицка	Орловская	310	20,7	12
Сохна	Калужская	125	40,4	55

Показано, что в бассейне р. Городнянка с применением в 1970—1980 гг. высоких, избыточных для потребностей растений доз азотных удобрений более 90 % всех проб грунтовых вод содер-

жали более 45 мг/л нитратов. В бассейне р. Скнига, сходном с бассейном р. Городнянка, по многим геологическим, почвенным и геохимическим условиям, но характеризующимся меньшими дозами применяемых удобрений, содержание нитратов в грунтовых водах было значительно более низким: средние величины в конце 1980-х гг. составляли около 35 мг NO_3^-/л, хотя около 20 % проб содержали нитраты, величины которых превышали установленный ПДК.

Относительно низкими величинами характеризовалось содержание нитратов в грунтовых водах р. Ицка (средние величины — 20 мг/л), где низкие величины применения азотных удобрений сочетались с тяжелым механическим составом черноземов. Однако в легких песчаных дерново-подзолистых почвах бассейна р.Сохна вымывание нитратов было облегчено и, несмотря на невысокие дозы применяемых азотных удобрений (см. табл. 8.2), содержание нитратов в грунтовых водах было высоким (средние величины были равны 40 мг/л, а 45 % всех проб превышали уровень установленного ПДК).

Результаты мониторинга содержания нитратов в грунтовых водах различных штатов США, проведенного в конце 80-х — начале 90-х годов, показаны в табл. 8.10, откуда видно, что в зависимости от штата среднее содержание нитратов в грунтовых водах изменялось от 3,7 до 25,5 мг/л при наличии проб, превышающих установленный национальный стандарт (45 мг/л NO_3^-), от 0,8 до 20,9 %.

Таблица 8.10. **Усредненные данные о содержании нитратов в грунтовых водах различных штатов США, мг/л NO_3^-**

Штат	Количество обследованных графств (районов)	Число образцов	Средняя концентрация	Процент проб, превышающих 45 мг/л NO_3^-
Иллинойс	8	288	25,6	20,9
Индиана	33	5 685	4,1	3,5
Кентукки	90	4 559	11,1	4,6
Луизиана	23	997	5,3	0,8
Нью Джерси	5	1 108	11,6	6,8
Огайо	80	18 202	5,9	3,0
Вирджиния	24	1 054	13,0	7,1
Зап. Вирджиния	13	1 208	3,7	0,8

Средние величины содержания нитратов в грунтовых водах штата Иллинойс связаны во многом с более высоким применением удобрений. Аналогично среди обследованных регионов России

(бывшего СССР) выделялась Московская обл., где средняя величина содержания нитратов составляла 30 мг/л, а 35 % проб превышали уровень ПДК.

Сравнивая среднее содержание нитратов в различных регионах США и России, применение минеральных азотных удобрений в которых характеризовалось в конце 80-х годов примерно одинаковыми величинами (около 70 кг/га N), отмечено, что среди обследованных регионов средние величины нитратов в грунтовых водах в России в основном были выше (см. табл. 8.9, 8.10). Это объясняется более низким поглощением азота из удобрений при значительно более низких урожаях всех выращиваемых сельскохозяйственных культур, т.е. значительно более высокая доля азота удобрений на российских полях не усваивалась растениями и поступала в грунтовые воды, вызывая их загрязнение. В целом такая ситуация связана с низкой культурой земледелия в России, что приводило к 5 — 10-кратной разнице в урожаях выращиваемых культур при внесении одних и тех же доз удобрений.

Однако общая картина относительного благополучия содержания нитратов в грунтовых водах США не должна скрывать ряд регионов с большим локальным загрязнением вод нитратами. Так, например, в северо-западных областях Техаса среднее содержание нитратов было в основном выше 45 мг/л, а максимальные величины достигали даже 150—200 мг/л. Это связано с применением высоких доз азота под орошаемые культуры (хлопчатник и др.), когда значительная часть азота неминуемо вымывается за пределы корнеобитаемого слоя. Аналогичная картина наблюдалась в центральных азиатских республиках бывшего СССР (Узбекистан, Таджикистан), где дозы азотных удобрений под орошаемый хлопчатник составляли в 70—80-е годы до 500 кг/га, а содержание нитратов в грунтовых водах повсеместно превышало ПДК в 2—5 раз.

В качестве других примеров мониторинга содержания нитратов в грунтовых водах можно привести данные, полученные в Западной Европе, в таких развитых странах, как Дания, Франция, Испания и Великобритания.

В результате мониторинга 11 000 скважин, проведенного в Дании в 80-х годах, установлено, что в 8 % проб содержание нитратов превышало установленные в странах ЕС предельно допустимые концентрации в размере 50 мг/л NO_3. При этом средняя по стране величина содержания нитратов утроилась в течение последних 20—30 лет и в 36 % обследованных скважин грунтовых вод она постоянно возрастала. Выявлена зависимость содержания нитратов в

грунтовых водах как от уровня сельскохозяйственной активности, так и от литологической структуры местности.

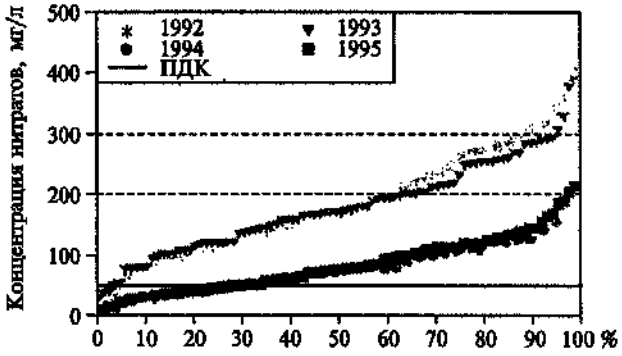
Исследования, проведенные во Франции, выявили, что 81 % населения потребляет воду с содержанием нитратов менее 25 мг/л, 96—98 % населения — с содержанием нитратов ниже 50 мг/л. Однако из 5,3 млн обследованного населения страны 280 тыс. чел. хотя бы один раз в три года потребляли воду, в которой содержание нитратов превышало 100 мг/л. Из 60 000 обследованных водопроводных систем около 1000 показали содержание нитратов более 50 мг/л, но только 61 система имела воду, содержащую 100 мг/л NO_3^-. Высокое содержание нитратов в грунтовых водах в 80-х годах практически везде было обусловлено интенсивной сельскохозяйственной деятельностью.

Сельскохозяйственное загрязнение грунтовых вод нитратами, так же как и другими поллютантами (например, пестицидами), наблюдается и в Испании. Содержание нитратов в грунтовых водах в 70-х годах часто превышало 50 мг/л и в отдельных, отнюдь не единичных случаях, достигало 500 мг/л.

Региональное обследование территории Англии в 1975 г. показало, что в 31 % водоисточников содержание NO_3^- было выше 50 мг/л, а в 8 % — выше 67 мг/л. В наибольшей степени загрязнение грунтовых вод было выражено в восточных районах Англии.

Среднее содержание нитратов в мелкозалегающих грунтовых водах в сельскохозяйственных песчаных регионах Голландии в 1992—1995 гг. было 144 мг/л (33 мг/л N — NO_3^-). Наблюдалась значительная пространственная и временная вариабельность данных (рис. 8.13).

Необходимо подчеркнуть, что в целом в странах Европейского сообщества 75 % питьевого водоснабжения обеспечивается за счет грунтовых вод, а в Италии и Дании эти значения доходят до 88 и 98 % соответственно. Загрязнение грунтовых вод различными поллютантами, в том числе и нитратами, является серьезной проблемой. Основная причина поступления нитратов в грунтовые воды — высокие дозы применяемых минеральных и органических удобрений. Например, в Дании, где содержание нитратов увеличилось в три раза за последние 30 лет, скорость увеличения концентрации достигала 3,3 мг/л в год. По оценкам экспертов, в настоящее время 800 тыс. чел. во Франции, 850 тыс. чел. в Великобритании и 2,5 млн чел. в Германии пьют воду с содержанием нитратов, превышающим установленные ПДК. Обобщение данных по росту содержания нитратов в грунтовых водах приведено в табл. 8.11.



Р и с. 8.13. Кумулятивная кривая распределения усредненных концентраций нитратов в мелкозалегающих грунтовых водах сельскохозяйственных песчаных регионах Голландии в 1992—1995 гг. (по Fraters et al., 1998)

Т а б л и ц а 8.11. **Темпы возрастания содержания нитратов в грунтовых водах в конце XX в. в Европе и Северной Америке**

Регион	Характеристика водовмещающих пород	Возрастание концентрации нитратов, мкмоль/год	Ссылка
Европа			
Ютландия (DK)	Пески	6,2	Overgaard, 1984
Лимберг (NL)	Пески	36,0	Strebel et al, 1989
Бавария (Ge)	Пески/гравель	24,0	Resch, 1991
Валлонги (Br)	Пески	26,0	Foundation..., 1992
Валлонги (Br)	Мел	24,0	Foundation..., 1992
Валлонги (Br)	Известняк	10,0	Foundation..., 1992
Шампань (Fr)	Мел	34,0	Strebel et al., 1989
Центр России	Суглинки	38,0	Bashkin, 2002
Северная Америка			
Бассейн Миссисипи	Песчаники	5,0	Turner Rabalais, 1991
Южный Висконсин	Песчаники	7,9	Mason et al., 1990
Небраска	Аллювиальные породы	36,0	Schepers et al., 1983

Наибольшее увеличение содержания нитратов в Западной Европе произошло в 70-е годы; сходная картина наблюдалась в Восточной и Центральной Европе в 80-е. Это также относится к восточной части США. Данные табл. 8.11 показывают максимальную скорость увеличения содержания нитратов в грунтовых водах, равную 36—38 мкмоль/год (2,2—2,3 мг/л).

Рост содержания нитратов в грунтовых водах обостряется слабым водообменом между различными горизонтами грунтовых вод и относительно низкой скоростью нисходящей миграции азота до уровня глубоких геологических грунтовых вод, залегающих на глубинах более 100 м. Положение усугубляется также низкими величинами модулей стока грунтовых вод, что способствует возрастающей аккумуляции нитратов.

Следовательно, даже при резком уменьшении современной нагрузки минеральными азотными удобрениями, как это произошло в России в 90-е годы, уменьшение содержания нитратов в грунтовых водах может наблюдаться не ранее чем через 25—50 лет.

8.6. ЭВТРОФИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Наряду с загрязнением грунтовых вод, избыточное поступление азота в его биогеохимический цикл приводит и к эвтрофированию поверхностных вод. *Эвтрофирование* в целом определяется как процесс обогащения вод питательными элементами, что сопровождается изменением биогеохимических пищевых цепей внутри водной экосистемы, следствием чего является интенсивный рост водорослей и водных растений при резком ухудшении качества воды и рыбных ресурсов. Несмотря на то что все питательные элементы способны вызывать процесс эвтрофирования, в подавляющем большинстве водоемов необходимыми элементами являются только азот и фосфор.

Характеристика процесса эвтрофирования

Процесс эвтрофирования поверхностных вод является природным процессом перехода от озера к болоту, т.е. от олиготрофного через мезотрофное к эвтрофному состоянию пищевого статуса водоема и накопления органического вещества. Внешним проявлением этого процесса является летнее «цветение» воды и постепенное зарастание всего водоема.

Вследствие антропогенной деятельности естественный по своей сути процесс эвтрофирования был резко ускорен за последние 100 лет. Поступление неочищенных коммунальных и животноводческих отходов, поверхностный сток с сельскохозяйственных полей и искусственно удобряемых лесов являются основными источниками азота и фосфора, приводящими к ускорению процессов обогащения вод питательными элементами и их эвтрофирования.

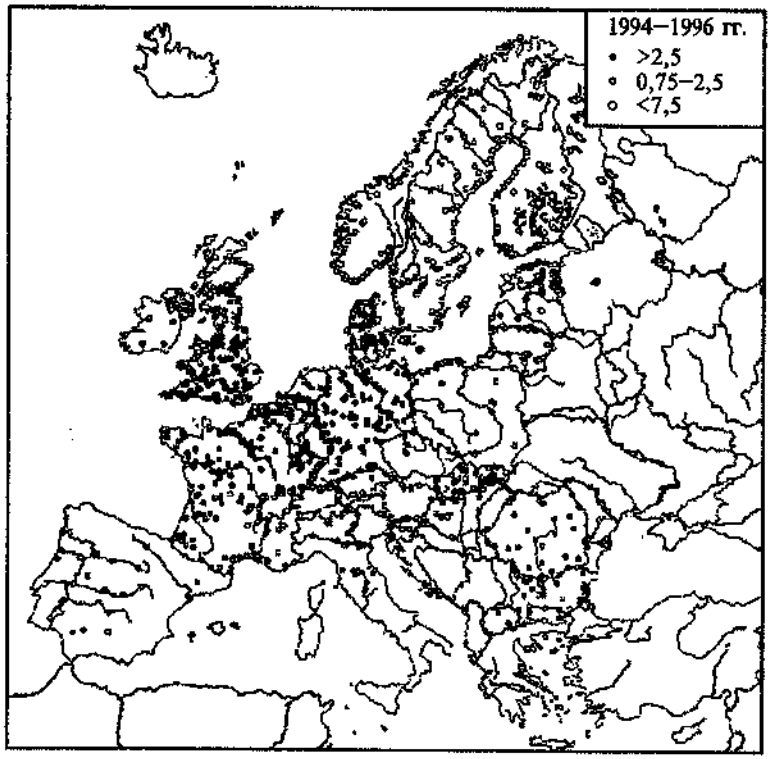
Эвтрофирование резко ухудшает качество вод. Увеличение популяции водорослей и высших растений значительно увеличивает

потребление кислорода и обусловливает его уменьшение в растворенном виде в воде. В еще большей степени обеднение воды растворенным кислородом происходит при разложении огромной массы водорослей. Обеднение кислородом резко ухудшает развитие многих рыб и других водных организмов, например членистоногих.

Большое количество органического вещества делает воду непригодной для домашнего использования вследствие наличия мути, неприятного запаха и темного цвета. Очистка таких вод требует больших усилий и серьезно осложняет питьевое водоснабжение.

При бурном размножении водорослей («цветении воды») образуется сплошной слой из их отмирающих клеток, который резко ухудшает рекреационные возможности водоема и затрудняет навигацию.

Содержание азота в реках Европы показано на рис. 8.14.



Р и с. 8.14. Содержание нитратов в речных водах Европы в 1994—1996 гг. мг N/л (по TTF, 1998)

Источники и трансформация азота в водных экосистемах

Азот присутствует в водных экосистемах в виде различных форм и валентных состояний. Органический азот находится в клетках живых организмов и их детритах (остатках), например в виде белков, аминокислот, пуриновых соединений. Неорганический азот присутствует в форме аммония, нитратов, нитритов и молекулярного растворенного азота. Трансформация неорганического азота в органический происходит при развитии фотосинтезирующих высших растений и водорослей. Обратный процесс связан с аммонификацией, нитрификацией и денитрификацией. Аммоний может улетучиваться из воды, особенно при pH > 7,0, однако в большинстве случаев он трансформируется в нитраты, которые в свою очередь или поглощаются водными растениями и микроорганизмами, или денитрифицируются и улетучиваются. Фиксация молекулярного азота может осуществляться большой группой микроорганизмов, но степень выраженности этого процесса зависит от обеспеченности системы связанным азотом; при достаточном обеспечении процесс биологической несимбиотической азотфиксации ингибируется.

В любой водной экосистеме существует набор источников питательных веществ и процессов, удаляющих биофилы. Ниже представлены источники для биогеохимического цикла азота в гипотетической озерной экосистеме.

Составляющие прихода и расхода азота в его биогеохимическом цикле в гипотетической озерной экосистеме

Приходные звенья	Расходные звенья
1. *Атмосфера*:	
атмосферные осадки;	Сток воды
аэрозоли и пыль;	Разгрузка в подземные воды
растительные остатки	Вылавливание рыб
2. *Поверхность*:	
поверхностный сток с сельскохозяйственных полей;	Выкашивание водной растительности
сток с животноводческих площадок;	Поглощение личинками насекомых
сток с лесных и несельскохозяйственных земель;	Улетучивание аммиака
ливневый городской сток;	Испарение с аэрозолями с поверхности
бытовые сточные воды;	Денитрификация
промышленные сточные воды;	Осаждение детритов
транспортные отходы механизированных плавательных средств	Сорбция аммония донными отложениями
3. *Подземный*:	
природные подземные воды;	
внутрипочвенный сток с сельскохозяйственных и городских территорий;	
внутрипочвенный сток со свалок, расположенных вблизи озера	
4. *В самом озере, in situ*:	
фиксация азота;	
вымывание из донных отложений.	

Однако исходным источником азота в большинстве случаев служат азотные удобрения, используемые для получения растениеводческой продукции, которые, в свою очередь, производятся путем химического связывания молекулярного азота воздуха.

8.7. ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ АЗОТА

Рассмотренные процессы относятся к трансформации азота в биологическом цикле, который является частью его глобального биогеохимического круговорота, управляемого биотическими и абиотическими процессами.

Глобальные запасы и потоки азота

Результаты оценки запасов азота в различных компонентах биосферы представлены в табл. 8.12.

Таблица 8.12. **Запасы азота в различных компонентах биосферы, 10^9 т N**

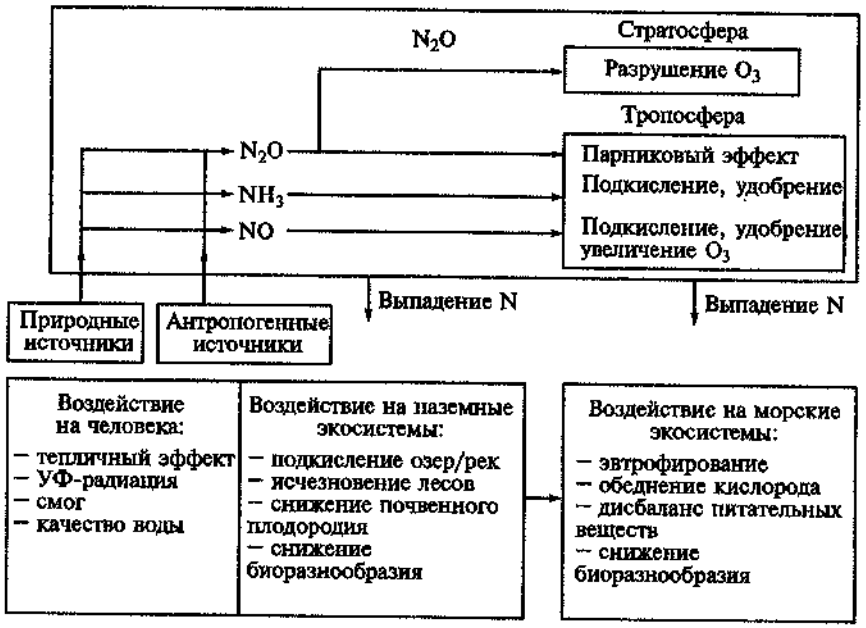
Запасы	Soderlund и Svensson, 1976	McElroy, 1976	Stedman и Shetter, 1983	Dobrovolsky, 1994
Граниты				165 000
Седименты	400 000	600 000		600 000
Уголь	120			
Почвы:				
органика	300	60		110
неорганика		10		
Биомасса:				
растения	11—14	10		25
животные	0,2			

Окончание табл. 8.12

Запасы	Soderlund и Svensson, 1976	McElroy, 1976	Stedman и Shetter, 1983	Dobrovolsky, 1994
Растворимый N_2	22 000			20 000
Растворимая N_2O	20			
NO_3^-	570			685
NH_4^+	7			
NO_2^-	0.5			
Общая неорганика:		600		
растворимая	530			
взвешенная	3—24			
общая органика		200		300
Биомасса:				
растения	0,3			0,2
животные	0,17			0,32
Всего биомасса		0,8		
N_2	3 900 000	4 000 000	3 900 000	3 900 000
N_2O	1,3	1,1	1,4	
NH_3	0,0009		0,0003	
NO_x	0,001—0,004		0,0002	
NO_y				
Аэрозоли:				
NH_4^+	0,0018		0,0006	
NO_3^-	0,0005		0,0002	
Общий N(– III)				
$NO_x + NO_y$				
Общий реактивный без $N_2 + N_2O$		0,003		
Всего органика	0,001			
Общий N в биосфере				

Антропогенное воздействие на глобальный цикл азота велико и скорость такого воздействия постоянно возрастает как в абсолютном выражении, так и по сравнению с другими элементами.

Суммарная схема антропогенного воздействия на глобальный цикл азота приведена на рис. 8.15.

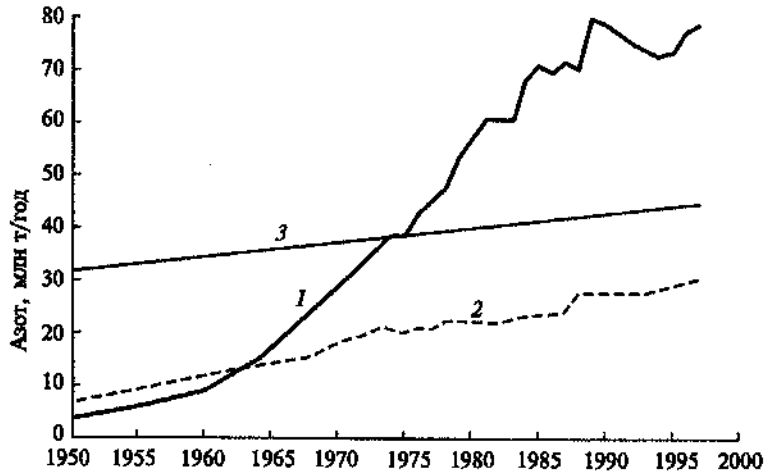


Р и с. 8.15. Экологические последствия антропогенной мобилизации азота

Минеральные азотные удобрения

Наибольшее воздействие на глобальный биогеохимический цикл азота связано с применением минеральных азотных удобрений, ответственного примерно за половину антропогенных изменений в цикле азота. Производство минеральных азотных удобрений началось во времена Первой мировой войны, но широкое применение отмечено с начала 50-х годов XX в. Стабильный мировой рост применения этих удобрений наблюдался до конца 80-х годов, когда экономический кризис на территории бывшего СССР и стран Центральной Европы привел к резкому сокращению сельскохозяйственного производства и применения удобрений, что отразилось на темпах роста глобального производства и применения азотных удобрений. Однако начиная с 1995 г. мировой рост применения азотных удобрений восстановился в основном в связи с увеличением их производства и применения в Китае (рис. 8.16).

В 1996 г. было использовано около $83 \cdot 10^6$ т N в виде минеральных удобрений. За последние 15 лет было использовано более 50 % всего произведенного азота минеральных удобрений.



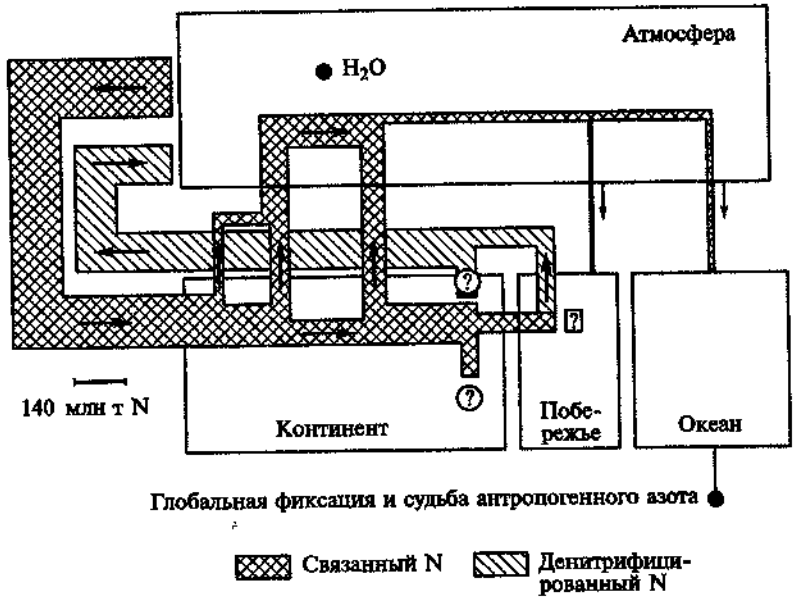
Р и с. 8.16. Динамика антропогенного продуцирования связанного азота в 1950—1997 гг. (Tg N/год = 10^9 N т/год) в виде удобрений, за счет сжигаемого топлива, посевов бобовых и выращивания риса:

1 — N удобрения; *2* — сжигание органического топлива; *3* — бобовые и рис (по Galloway, 1998)

Суммирование антропогенного воздействия

Другие антропогенные процессы, такие как сжигание органического топлива и выращивание бобовых культур в сельском хозяйстве, также превращают атмосферный азот в биологически доступные формы (см. рис. 8.1). В целом за счет всех видов антропогенной деятельности, включая производство удобрений, сжигание органического топлива и выращивание бобовых культур, с 60-х годов произошло 2—3-кратное увеличение связывания азота, и эта величина продолжает постоянно возрастать. В середине 90-х годов глобальные размеры связывания азота составляли около $140 \cdot 10^6$ т N в год, учитывая и природную несимбиотическую фиксацию на суше. Таким образом, скорость, с которой происходит антропогенное изменение глобального цикла азота, намного превосходит скорость антропогенного изменения цикла углерода (рис. 8.17).

Антропогенные изменения циклов питательных элементов происходят в большей степени в регионах с высокой плотностью населения и высокой интенсивностью сельскохозяйственного производства. В отдельных местах изменения природного локального или регионального биогеохимического цикла азота и фосфора еще



Р и с. 8.17. Схема глобального цикла азота в 1990 г. (по Galloway, 1998)

незначительны, тогда как в других местах они громадны. Так, в США в конце XX в. происходил интенсивный рост поступления питательных веществ в прибрежные воды северо-восточного побережья и особенно залива Чезапик, что привело к 5—8-кратному увеличению содержания соединений этих элементов в морских водах. В еще большей степени наблюдается рост атмосферных выпадений азота в юго-западной части страны. В целом эти тренды неоднозначны для различных регионов Северной Америки. Например, несмотря на глобальный рост применения азотных удобрений, в США с 1985 г. увеличение количества применяемых азотных удобрений происходит очень медленно.

Однако использование азотных удобрений в США в XXI в. может снова возрасти из-за необходимости продовольственной помощи развивающимся странам. Например, в настоящее время Китай обеспечивает себя продуктами питания почти полностью в основном за счет интенсивного роста применения удобрений и соответствующего, хотя и в меньшей степени, роста урожаев. Использование удобрений в Китае в 10 раз больше, чем в США, и практика сельскохозяйственных исследований показывает, что дальнейший рост применения удобрений не будет сопровождаться такой же, как в прошлом, прибавкой урожая. Следовательно, если рост насе-

ления в Китае будет продолжаться, то страна снова столкнется с необходимостью импорта продовольствия и в основном из Северной Америки.

В России в течение 90-х годов наблюдалось снижение применения азотных удорений. В агроэкосистемах формирование биомассы происходило за счет почвенных ресурсов и аккумулированных остатков ранее внесенных, но не использованных удобрений. В начале XXI в. эти остатки уже были практически полностью использованы и необходимо снова вернуться к регулярному внесению минеральных и органических удобрений, но уже в экономически и экологически обоснованных дозах.

Глава 9. Биогеохимия фосфора

9.1. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА В БИОСФЕРЕ

Содержание фосфора в земной коре составляет всего около 0,1 %, однако этот элемент играет очень важную роль в биосфере. Соединения фосфора образовались из магмы. Его дальнейшая эволюция в биосфере была сложной и еще недостаточно понятной в деталях. В базальтах концентрация фосфора составляет 0,14 % и в два раза меньше в гранитах. Известно примерно 200 фосфорсодержащих минералов, но в связи с низким содержанием фосфора в целом в земной коре они не являются породообразующими материалами. Общее содержание фосфора в гранитном слое равно $63\,300 \cdot 10^9$ т.

Наиболее распространенным фосфорным минералом является апатит, который содержит более 95 % всего P в коре Земли. Типичный состав этого минерала приведен в табл. 9.1.

Таблица 9.1. **Химический состав апатитов**

Базовая формула	X-ионы	Возможные замены для Ca^{2+}	Возможные замены для PO_4^{3-}
$Ca_{10}(PO_4)_6X_2$	F^--фторапатит, OH^--гидроксилапатит Cl^--хлорапатит	Na^+, K^+, Ag^+, Mn^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Sc^{2+}, Y^{2+}, Bi^{3+}, U^{4+} и редкоземельные элементы	CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, AsO_3^{2-}, VO_4^{3-}, $F \cdot CO_3^{2-}$, $OH \cdot CO_3^{2-}$, SiO_4^{4-}

Поскольку апатиты служат сырьем для производства фосфорных удобрений, примеси тяжелых металлов представляют экологическую опасность для сельскохозяйственных экосистем. Большинство фосфорных отложений имеют морское происхождение; они образуются в виде осадочных отложений толщиной от нескольких сантиметров до десятков метров. Биогенная материя, продуцируемая в водной толще, осаждается на поверхность донных отложений и разлагается с высвобождением иона PO_4^{3-} в морские воды и поровые воды отложений.

Фосфор является одним из наиболее важных питательных элементов на Земле, участвуя и/или контролируя многие биосферные биогеохимические процессы. Большое значение фосфора в биосфере связано с его ролью в синтезе белков. Экзотермическая реакция аденозинтрифосфата с фотосинтезированными углеводами снабжает последующие биохимические реакции энергией (см. гл. 4). Отношение N:P в растительных тканях находится в пределах 8—15. Почти во всех экосистемах наблюдается дефицит фосфора и тем самым лимитируется продуктивность этих систем.

Среднее содержание P в сухой массе живых организмов наземных экосистем составляет около 0,2 %, в океанических — около 1,1 %. Значительная часть запасов этого элемента сосредоточена в почвенном гумусе, в котором содержание P в среднем равно 0,15 % и который служит биогеохимическим барьером в наземном цикле этого элемента. Общая масса P в биотической и абиотической материи составляет около $9,7 \cdot 10^9$ т:

Слагаемые биосферы	Содержание, %
Сухая масса наземных экосистем	0,2
Сухая масса океанических экосистем	1,1
Почвенная органическая масса	0,15

В наибольшей степени соединения фосфора находятся в морских водах: рыбах и животных.

Фосфат PO_4^{3-} представляет собой полностью диссоциированный анион фосфорной кислоты H_3PO_4:

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^{3-} \leftrightarrow 2H^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$$

Константы диссоциации этих равновесных состояний фосфора для пресной и морской воды показаны в табл. 9.2.

Распределение различных фосфатов в пресных и морских водах в интервале pH 2—10 показано на рис. 9.1. При типичных величи-

нах pH поверхностных вод между 6 и 8 анион $H_2PO_4^{3-}$ является преобладающей формой фосфора. При pH морской воды 8 превалирует анион HPO_4^{2-}.

Таблица 9.2. **Константы диссоциации (pK) фосфорной кислоты при 25 °C**

Реакция	Пресная вода	Морская вода
$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^{3-}$	2,2	1,6
$H_2PO_4^{3-} \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	7,2	6,1
$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	12,3	8,6

Конденсированные фосфаты, или полифосфаты, являются другим важным классом неорганических фосфатов, в которых две или более фосфатные группы соединены P—O—P связью с формированием линейных соединений, а в случае метафосфатов образуются кольцевые соединения. В почвах и водах полифосфаты в основном содержатся в незначительных количествах от общего содержания фосфора. Однако эти соединения очень реактивны и зачастую именно они ответственны за антропогенное загрязнение природных вод детергентами. Полифосфаты формируются в реакциях между ортофосфатами минеральных удобрений и почвенной органикой и могут вымываться в поверхностные и грунтовые воды.

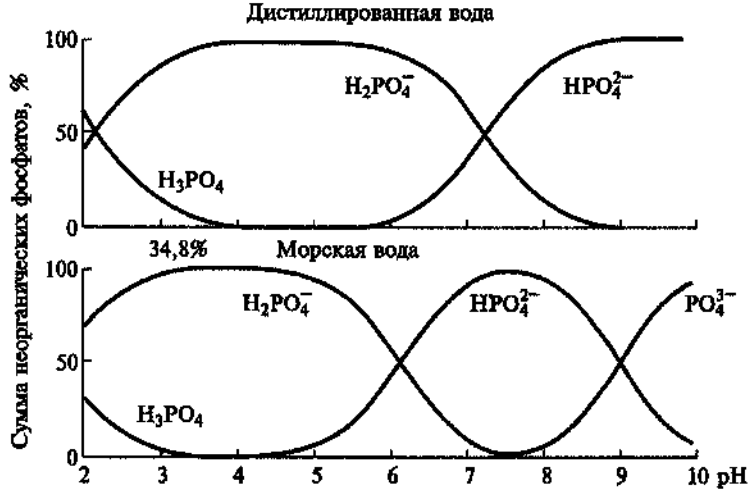


Рис. 9.1. Распределение соединений фосфорной кислоты в зависимости от pH в пресных и морских водах (по Atlas, 1975)

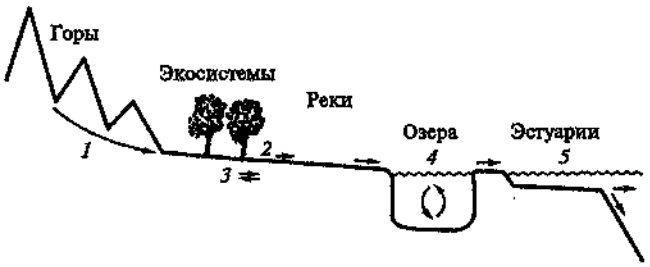
9.2. ПОТОКИ И ЗАПАСЫ ФОСФОРА В БИОСФЕРЕ

Биогеохимический цикл фосфора в локальном, региональном и глобальном масштабах является уникальным среди циклов макроэлементов, поскольку в нем практически не представлены газообразные соединения. Это объясняется окислительно-восстановительным потенциалом почв, величина которого в основном слишком велика для формирования газа фосфина PH_3. В отличие от цикла азота биогеохимия фосфора не управляется микробами. Почти все соединения фосфора, участвующие в процессе его круговорота, исходно сформировались при выветривании фосфорсодержащих минералов.

Биогеохимический цикл фосфора в наземных экосистемах

На континентах миграция фосфора заключается в водной эрозии горных пород и транспорте фосфора в растворенном и взвешенном состояниях с поверхностным стоком в русла рек и далее — в океаны. Промежуточные трансформации связаны с поглощением биотой P как питательного элемента и взаимодействием речных вод и донных отложений. Большая часть (до 90 %) эродированного P удерживается в решетках минералов и может достигать эстуариев и океана без вовлечения в биологический круговорот. Меньшая растворимая часть эродированного фосфора доступна для поглощения растениями и включается в биологический круговорот (рис. 9.2).

Растворимый P в грунтовых и внутрипочвенных водах может поглощаться растениями и микроорганизмами. При отмирании организмов соединения органического P разлагаются и он возвращается в минеральный цикл. Неорганические химические реакции в системе «почва — вода» также сильно влияют на геохимическую мобильность фосфора. Эти реакции включают растворение и осаждение фосфорсодержащих минералов или абсорбцию и десорбцию на поверхностях минералов. Мобильность неорганического P зависит от величины pH среды. В кислых почвах доминирует фосфат алюминия и в этих почвах подвижность фосфатов значительно выше, чем в щелочных. Формирование комплексов между фосфатами и гидроокисями железа и алюминия и глинами в обменных реакциях также может ограничивать растворимость и миграцию различных фосфатов. Таким образом, в биогеохимическом цикле фосфора эти процессы определят его поведение на пути в океан.



Р и с. 9.2. Схематическое представление транспорта Р в наземных экосистемах. Преобладающие процессы:

1 — механичеекое и химическое выветривание пород; *2* — поглощение Р наземной биомассой и его возврат в почву с опадом; *3* — обменные реакции между грунтовыми водами и почвенными частицами; *4* — круговорот в пресноводных озерах; *5* — транспорт через эстуарии в океаны как взвешенного, так и растворимого Р (по Jahnke, 1992)

Озера являются одной из важнейших слагаемых цикла фосфора в наземных экосистемах. Степень трофического состояния водоема и его продуктивность во многих случаях напрямую зависит от содержания Р в воде. В водной толще в течение лета происходит температурная стратификация поверхностных и донных слоев, что сильно ограничивает обмен между более теплыми поверхностными водами и более холодными и плотными глубокими. В процессе фотосинтеза растворимый Р в фотической зоне поглощается растениями и постоянно осаждается с частицами ниже зоны термоклина. Подъем фосфора вверх сильно затруднен из-за стратификации водных слоев, что способствует обеднению воды этим элементом и снижению биологической продуктивности водных экосистем.

Круговорот Р в водных экосистемах характеризуется значительными величинами и важен для жизнедеятельности водных организмов.

Потери фосфора на водосборах с поверхностным стоком возрастают при уменьшении доли лесов и увеличении доли сельскохозяйственных земель. В лесных водосборах происходит аккумуляция фосфора, поскольку, как правило, величины его поступления с пылью и дождями превышают величины вымывания с речными водами. Поверхностный сток на лесных, луговых и других некультивируемых почвах не сопровождается размыванием почвенного слоя, и сток определяется лишь низкими концентрациями растворимых форм фосфора. Величины этих потерь схожи с теми, что наблюдаются в подповерхностном стоке с сельскохозяйственных полей. Распашка почв при их использовании в сельскохозяйственном производстве резко увеличивает эрозию и соответствующий экспорт фосфора в составе смываемых частиц. Твердый сток, как правило, ответствен за 60—90 % всего фосфора, смываемого с обрабатываемой территории. В восточной части США сведение лесов и распашка земель между 1700 и 1900-м годами привело к 10-кратному увеличению почвенной эрозии и примерно равному возрастанию миграции фосфора в прибрежные воды даже без применения фосфорных удобрений. Фосфор в почве представлен как неорганической фракцией, связанной с почвенными частицами, так и органической, ассоциированной с почвенным органическим веществом. С эродированными частицами почвы фосфор поступает в водоемы. В водоемах часть поглощенного донными отложениями фосфора недоступна растениям, но большая часть может служить долговременным источником фосфора для водной биоты.

Рост поступления фосфора из сельскохозяйственных ландшафтов был зафиксирован после начала интенсивного применения фосфорных удобрений. Смыв фосфора зависит от дозы, времени и метода применения фосфорных удобрений, формы применяемых минеральных и органических удобрений, количества и времени осадков после внесения удобрений и типа использования земель в севообороте. Эти потери малы, с точки зрения фермера (в основном меньше 200 кг $P/км^{-2}$), составляют незначительную долю фосфора от его содержания в применяемых минеральных удобрениях или навозе (обычно < 5 %), не имеют экономической значимости и не сопровождаются уменьшением почвенного плодородия. Однако они могут вносить заметный вклад в эвтрофирование нижележащих водных экосистем.

Экспорт фосфора из агроландшафтов происходит с поверхностным стоком, за исключением ландшафтов с песчаными, кислыми органогенными и торфянистыми почвами с низкой емкостью поглощения соединений фосфора. На этих почвах может наблюдаться просачивание фосфорсодержащих вод до верхних горизонтов грунтовых вод. Аналогичные процессы наблюдаются в трещиноватых почвах, типичных, например, для Атлантического побережья США, особенно для Флориды, где необходимо учитывать этот подповерхностный сток при разработке мер по предотвращению эвтрофирования прибрежных вод.

Хотя в настоящее время химия фосфора в системе «почва — вода» хорошо изучена, тем не менее водная миграция фосфора в ландшафтах еще не совсем понятна, особенно количественная сторона механизмов, управляющих взаимосвязями между различными источниками фосфора, его поглощением биотой и времен-

ными резервуарами. Эта информация необходима для выработки мер по сокращению потерь фосфора из сельскохозяйственных ландшафтов.

Во влажном климате формирование водного стока контролируется многими факторами. На водосборах поверхностный сток формируется за счет ограниченного количества факторов, резко меняющихся во времени и пространстве, таких как длительность осадков, температура, состояние почвы, рельеф, залегание грунтовых вод и водный режим всего водосбора в целом. Поверхностный сток с водосборов определяется скорее возможностью дополнительного удержания воды в почве, чем ее фильтрационной способностью. Среди других факторов следует отметить количественную значимость величины потенциального стока как разницу между осадками и величиной эвапотранспирации, поскольку эта величина и будет определять смыв фосфора с водосбора. Именно поэтому в гумидных регионах смыв фосфора намного больше, чем в аридных, так как в отсутствие поверхностного стока нет потерь фосфора с водосборов.

Биогехимический цикл фосфора в озерных экосистемах

Фосфор в водных экосистемах существует в единственной форме окисления в виде органических или неорганических фосфатов. Неорганические формы обычно представлены ортофосфатами ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}) и их различными конденсированными соединениями (полифосфатами). Органические формы обычно ассоциированы с комплексными клеточными структурами, и большая часть фосфора (как и азота) в природных поверхностных водах существует в органическом виде. Неорганические формы быстро поглощаются водной биотой. Донные отложения играют существенную роль в доступности фосфора во многих водных экосистемах. Большая часть фосфора удаляется из водной массы путем поглощения донными отложениями. В минеральной форме фосфаты либо сорбируются на обменных участках коллоидных частиц, либо замещают в кристаллической решетке глинистых минералов ион гидроксила. Этот процесс контролируется окислительно-восстановительным потенциалом, pH и концентрацией участвующих веществ. Значительная часть фосфора адсорбируется окисями и гидроокисями железа и аммония, растворимыми при низких величинах окислительно-восстановительного потенциала. Растворение

обычно начинается при концентрации кислорода менее 2 мг/л. Соответственно при содержании растворенного кислорода более 2 мг/л фосфор поглощается. Минимальное содержание растворенных фосфатов в природных водах обычно наблюдается при pH 5—7. На концентрацию фосфатов влияет также содержание в воде металлов, поскольку они вступают в реакцию с образованием малорастворимых соединений фосфора.

Аналогичным источником являются и фосфорные удобрения, исходно добываемые в виде фосфоритов и апатитов из геологических руд. Поступление биофильных элементов в водные экосистемы вызывает увеличение их продуктивности, а значит, и увеличение стока углекислого газа из атмосферы в процессе фотосинтеза. Такая последовательность уменьшает степень проявления парникового эффекта (см. гл. 7), но в еще большей степени усиливает эвтрофирование поверхностных вод.

Ниже представлена суммарная оценка потоков азота и фосфора в одно из Великих озер США — оз. Виско́нсин, проведенная в конце 60-х — начале 70-х годов XX в.

Источник	N, т/год	P, т/год
Муниципальные очистные системы	9 000 (24,5)*	3 200 (55,7)
Частные очистные системы	2 200 (5,9)	130 (2,2)
Индустриальные отходы	680 (1,8)	45 (0,8)
Сельскохозяйственные пахотные земли	3670 (9,9)	1200 (21,5)
Другие сельскохозяйственные угодья	261 (0,7)	174 (3,1)
Леса	197 (0,5)	20,7 (0,3)
Пастбища, кустарники	245 (0,7)	163 (2,9)
Подземные воды	15 600 (42,0)	129 (2,3)
Городские стоки	2020 (5,5)	1570 (10,0)
Атмосферные осадки	3150 (8,5)	70 (1,2)
Всего	35 205 (100,0)	5700,7 (100,0)

* В скобках показатели N и P в % от общего содержания.

Можно видеть, что основное количество азота поступало с условно очищенными водами из муниципальных очистных систем и при разгрузке в озеро грунтовых вод с высоким содержанием нитратов. В общем потоке фосфора поступление с муниципальными водами было преобладающим за счет использования стиральных

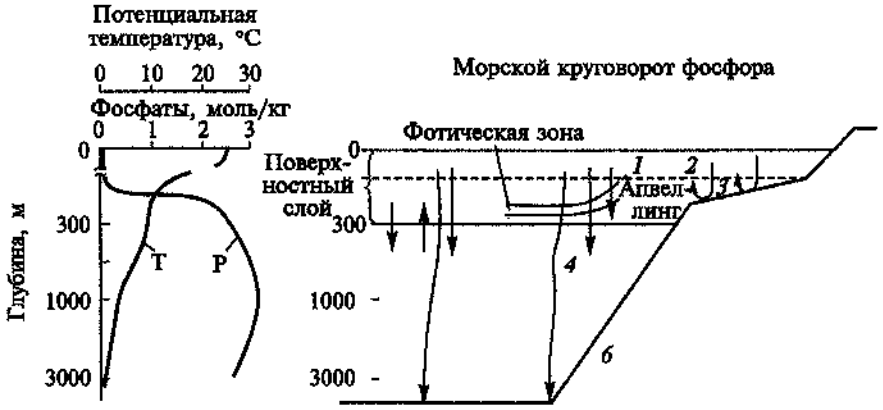
порошков, в которых соединения полифосфатов использовались в качестве наполнителей.

В настоящее время роль промышленных отходов и сточных вод уменьшена вследствие использования современных технологий очистки, но существенно (до 65 %) возросла значимость азотных удобрений в балансе азота.

В России аналогичные явления изучены в бассейне оз. Селигер, где основные источники поступления фосфора в озеро в настоящее время связаны с коммунальными отходами и в меньшей степени с вымыванием фосфора из преобладающих на водосборе кислых дерново-подзолистых почв.

Биогеохимический цикл фосфора в морских экосистемах

Вертикальное распределение фосфора в океане показано на рис. 9.3. В отличие от озер умеренной зоны стратификация в океанах не исчезает полностью в зимний период, и обмен питательных веществ между поверхностными и более глубокими водами ограничен практически в течение всего года. Соответственно в поверхностные слои океана (фотическую зону) фосфор поступает лишь в зо-



Р и с. 9.3. Схематические профили температуры и содержания фосфатов в открытом океане и процессы, определяющие распределение фосфора. Основные процессы:

1 — подъем глубинных вод, обогащенных питательными элементами; *2* — биологическая продуктивность и образование биогенных взвешенных частиц; *3* — регенерация питательных веществ при разложении органичесой материи в поверхностных водах и мелководных донных отложениях; *4* — разложение частиц ниже линии термоклина; *5* — медленный обмен между поверхностными и глубинными водами; *6* — поглощение Р донными отложениями (по Jahnke, 1992)

нах выхода глубинных вод на поверхность, вода которых под воздействием океанических течений и ветра обменивается с водами других частей океана, перенося в них питательные вещества.

Находясь в фотической зоне, Р легко внедряется в биогенные частицы в фотосинтетическом процессе фитопланктона и начинает оседать. Бóльшая часть этих частиц разлагается в поверхностных водах или верхних слоях донных отложений и фосфор возвращается обратно в воду, где снова попадает в частицы биологического материала. Незначительная фракция этих частиц выпадает из поверхностного слоя в глубокие слои океана, в которых большинство частиц постепенно разлагается и цикл повторяется. Лишь малая доля частиц может попадать в донные отложения в неразложившемся виде.

Кроме того, фосфор удаляется из морских вод при его адсорбции на поверхности карбоната кальция при осаждении и захоронении последнего. Таким образом происходит формирование апатита в морских отложениях с последующим выходом их на континенты при регрессиях морей. В меньшей степени это связано с адсорбцией Р на поверхностях гидроксида железа и разложении останков морских организмов.

9.3. ГЛОБАЛЬНЫЙ БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ФОСФОРА

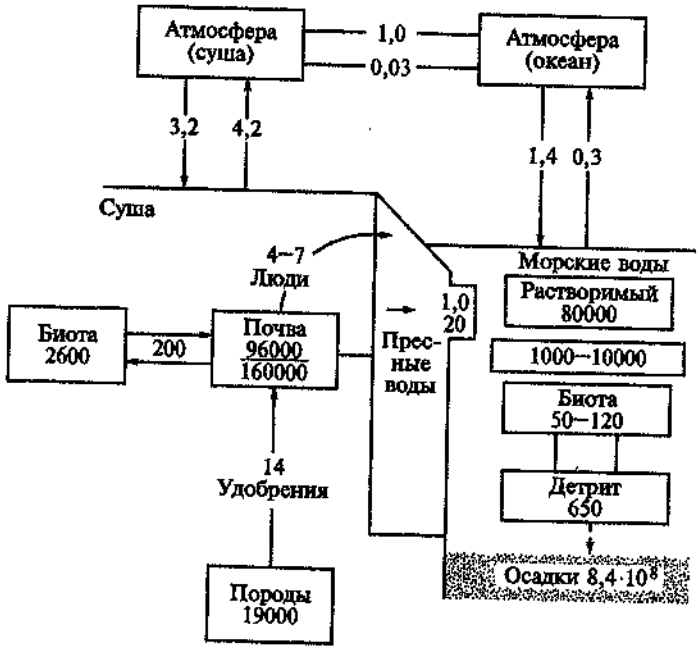
В настоящее время пока невозможно дать строгую количественную оценку общей биомассы в морских и пресноводных экосистемах в связи с высокой пространственной и временной вариабельностью океанической продуктивности. Однако в качестве приблизительной оценки можно считать, что соотношение C_o:P в биомассе океанов равно 100:1.

Растворимость ортофосфатов в морских и поверхностных водах суши низкая — 0,04 и 0,088 мкг/л. Несмотря на низкую растворимость, фосфор может удерживаться долгое время в морских водах, будучи вовлеченным в малый биологический круговорот (см. выше).

В осадочных породах заключено $1{,}3 \cdot 10^{15}$ т фосфора, общее количество этого элемента в осадочной оболочке и гранитном слое континентальной коры оценивается в $6{,}33 \cdot 10^{15}$ т.

Следовательно, только около 17 % общей массы фосфора гранитного слоя литосферы могло бы быть потеряно в течение периода развития биосферы. Распределение фосфора в различных составляющих биосферы представлено ниже.

Глобальный биогеохимический цикл фосфора показан на рис. 9.4. Антропогенная деятельность оказывает огромное воздействие на глобальный круговорот всех питательных элементов и в особенности на транспорт в эстуарии и открытые воды океана. Цикл фосфора связан с его перемещением с суши в океан, что включает его перенос с эродированным материалом в реки, последующий транспорт во взвешенном состоянии и захоронение в донных осадках океана. Размер этого потока оценивается в $22 \cdot 10^6$ т/год при величине доиндустриальных потоков $8 \cdot 10^6$ т/год. По другим оценкам, речной сток ежегодно поставляет в Мировой океан 1,4—3,1 млн т растворимого и 12,2—14,3 млн т взвешенного фосфора, суммарно — 13,6—17,4 млн т. Основную роль в осаждении из морской воды играют процессы биоассимиляции и биоседиментации (см. выше), величины которых достигают 2,9 млн т/год. В целом эти данные близки, поэтому можно заключить, что за счет антропогенной деятельности ежегодно перемещается в океан и захоранивается в донных отложениях дополнительно $(11—14) \cdot 10^6$ т фосфора.



Р и с. 9.4. Глобальный биогеохимический цикл фосфора. Размерность величин — 10^6 т (запасы) и 10^6 т/год (годовые потоки) (по Schlesinger, 1991)

Ниже приведены данные распределения запасов фосфора на Земле (по Добровольскому, 1994).

Составляющие биосферы	Масса P, 10^9 т
Земная кора:	
гранитный слой	6 330 000
осадочный слой	1 311 000
Океан:	
биомасса фотосинтезирующих организмов	0,04
растворенное неорганическое вещество	15,0
Суша:	
наземная растительность	5,0
органическая масса почвы	4,7
Всего	764 102 474

Ежегодно в глобальной агроэкосистеме в виде фосфорных удобрений вносится $16 \cdot 10^6$ т, что примерно равно его смыву в Мировой океан.

Таким образом, глобальный биогеохимический цикл фосфора является открытым, что принципиально отличает его от природных циклов углерода и азота, которые рассматриваются как почти замкнутые.

Глава 10. Биогеохимия серы

10.1. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ НА ЗЕМЛЕ

Кларк серы равен 0,05 %. Появление серы в биосфере связано с выделением газов при остывании Земли и последующей вулканической активностью. Даже в современной атмосфере двуокись серы SO_2 и сульфид водорода H_2S являются типичными соединениями серы, выделяемыми при извержениях вулканов.

Известны девять изотопов серы, пять из которых являются стабильными: ^{32}S — 95,0, ^{33}S — 0,76, ^{34}S — 4,22 и ^{36}S — 0,014 % от массы серы в земной коре.

Сера имеет состояния валентности от + 6 в сульфатном анионе SO_4^{2-} до −2 в сульфиде S^{-2}. В природных условиях сера существует в нескольких состояниях окисленности, поэтому окислительно-восстановительные реакции имеют для этого элемента очень важное геохимическое и биогеохимическое значение (табл. 10.1), определяя нахождение серы в твердом, жидком и газовом состояниях, а также в составе биоты.

Таблица 10.1. **Природные соединения серы в биосфере Земли**

Валентность	Форма нахождения					
	Газовая	Аэрозольная	Водная	Почвенная	Минеральная	Биотическая
+6	SO_3	H_2SO_4 HSO_4^- SO_4^{2-} $(NH_4)_2SO_4$ Na_2SO_4 CH_3SO_3H	SO_4^{2-} HSO_4^- $CH_3SO_3^-$	$CaSO_4$	$CaSO_4 \cdot H_2O$ $MgSO_4$	
+4	SO_2	$SO_2 \cdot H_2O$	HSO_3^- $SO_2 \cdot H_2O$ $HCNO \cdot S_2O$ SO_3^{2-}	SO_3^{2-}		
+2			$S_2O_3^{2-}$			
0	$CH_3SOCH_3^+$			S_8		
−1	RSSR		RSSR	SS^{2-}	FeS_2	Метионин
−2	H_2S		H_2S	S^{2-}	S^{2-}	$CH_3S(CH_2)_2CHNH_2$
	RSH		HS^-	HS^-	HgS	Цистеин
	OCS		S^{2-}	MS	CuS_2	$HSCH_2CHNH_2COOH$
	CS_2		RS^-			Дицистеин

10.2. СЕРА В БИОСФЕРЕ

В биосфере глобальный транспорт серы осуществляется как в атмосфере, так и в гидросфере. Формирование водорастворимых соединений серы происходит при гипергенной трансформации малорастворимых сульфидов горных пород в легкорастворимые сульфаты. Сульфиды металлов MeS в гипергенной зоне подвергаются гидролизу и окислению с конечным формированием серной кислоты H_2SO_4, нерастворимых гидрооксидов железа Fe^{3+}, марганца Mn^{4+} и растворимых сульфатов SO_4^{2-}. В почвах сульфаты также формируются под воздействием микробов.

Сера является жизненно важным элементом, поскольку является одним из ключевых элементов белков. Концентрация серы в растительной массе относительно невелика — 0,34 % на сухую биомассу. В связи с большим содержанием белков в животных и микроорганизмах содержание серы в них также больше. Отношение

C:S в белках составляет около 16, в углеводах — 80, в наземных растениях — выше 200 и в животных — около 70. Среднее содержание серы в океанической биомассе равно 1,20 % на сухой вес при соотношении C:S в морских растениях около 50.

Интенсивное поглощение серы происходит в гидросфере, литосфере и биосфере. Это объясняет тот факт, что содержание газообразных соединений серы в атмосфере очень низкое и даже в загрязненном воздухе не превышает 2—3 части на миллион по объему (ppmv). В незагрязненной атмосфере концентрация большинства соединений серы находится на уровне частей на миллиард (ppbv), несмотря на постоянное выделение газов серы из тела Земли. Содержание газов серы (как SO_2, так и H_2S) в атмосфере сильно варьирует и зависит от природных и антропогенных факторов.

Влияние природных факторов во многом связано с микробиологической активностью. Например, продуцирование и потребление сульфида водорода H_2S в морских экосистемах определяется активностью микробов. Однако, несмотря на относительно высокие скорости сульфатредукции в морских экосистемах, выделение газообразного H_2S, как правило, незначительно. Это связано с процессами, в которых железо играет важную роль и которые обусловлены быстром окислением аэробными и фотосинтезирующими бактериями в матах микроорганизмов и биопленках на поверхности морских вод, и реакциями сульфидов с металлами, как растворенными в воде, так и находящимися в аэрозолях.

В пресноводных экосистемах выделение сульфида водорода также относительно мало вследствие отсутствия достаточного количества сульфатов как субстрата для диссимиляторной сульфатредукции и быстрого поглощения серы в биомассу водных организмов. Значительно больше выделяется сульфида водорода в болотных экосистемах. Кроме того, происходит эмиссия H_2S из кроны растений при поглощении этого элемента в количествах, превышающих потребности процессов биосинтеза. Это выделение из растений составляет до 40 % от общей природной эмиссии серы.

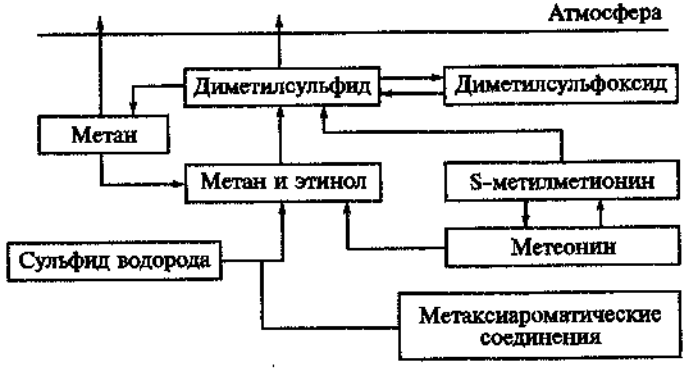
В газообмене между биосферой и атмосферой участвуют и другие соединения серы — карбонилсульфид COS, дисульфид углерода CS_2 и различные метилированные соединения (метантиол, диметилсульфид и метилсульфид). Диметилсульфид (dimethylsulfide, DMS) доминирует в природной биогенной эмиссии серы из морских и пресноводных экосистем.

За исключением DMS и прямой эмиссии H_2S из донных отложений, почв и растений, другие газообразные соединения серы формируются в основном при микробном разложении серосодержащей органической массы (рис. 10.1).

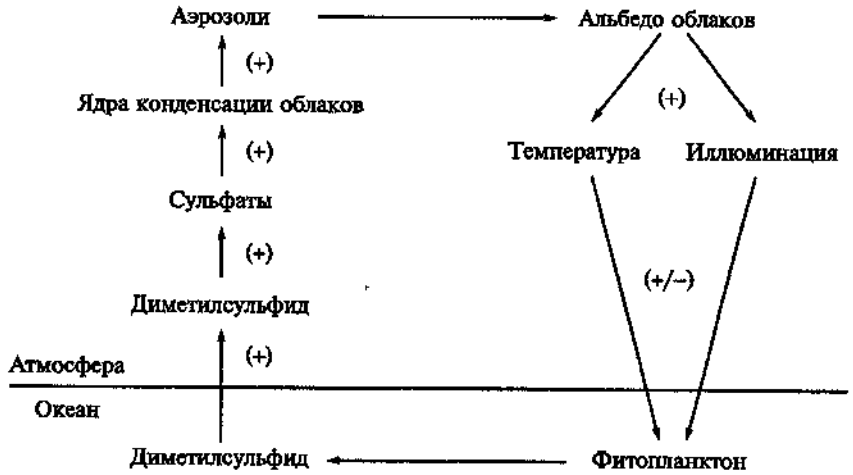
В процессе микробного круговорота органической серы формирование метантиолов отличается от формирования диметилсульфида, которое осуществляется за счет гидролиза диметилсульфониопропионата (dimethylsulfoniopropionate, DMSP) под воздействием микрофлоры растений и животных, так же как и микробной активности в морских экосистемах (рис. 10.2).

Типичные органические предшественники для таких соединений, как COS, CS_2 и метилированных газовых соединений серы, включают в себя метионин и цистеин белков и изотиоцианаты и тиоцианаты вторичных растительных метаболитов. Метантиол и DMS также образуются в анаэробных пресноводных донных отложениях в реакциях между H_2S и различными донорами метиловых групп, например метоксилированные ароматические кислоты типа сиринговой кислоты лигнина. Скорости DMS эмиссии на единицу площади сходны как для океана, так и для болотных экосистем с преобладанием мха сфагнум, в последнем случае эмиссия DMS зависит только от площади торфяников.

Реакции метилирования сульфида объединяют диссимиляторную сульфатредукцию с продуцированием диметилсульфида и определяют скорости его эмиссии в болотных экосистемах. Этот процесс вовлекает ацетобактерии, способные разлагать ароматические кислоты до ацетона. Некоторые другие анаэробные и аэробные



Р и с. 10.1. Схема круговорота органической серы в пресноводных торфяниках (по Fenchel et al., 1998)



Р и с. 10.2. Взаимосвязи между содержанием диметилсульфида (DMS) в морской атмосфере, образованием аэрозолей и возможным изменением климата; знаки + и — обозначают влияние предшествующего параметра на последующий. DMSO — диметилсульфоксид (по Fenchel et al., 1998)

бактерии также влияют на продуцирование серосодержащих газов в почвах, пресноводных и морских экосистемах. Кроме того, аэробы (например, метилотрофы и сульфатокислители) и анаэробы (например, метаногены) потребляют газообразные соединения серы, регулируя таким образом потоки серы в системе «атмосфера — биосфера».

Изотопное фракционирование серы было обсуждено в гл. 4. Напомним, что соединения серы в клеточных компонентах и внеклеточных метаболитах, как правило, обогащены легкими изотопами. Из четырех стабильных изотопов серы (см. выше) два представляют практический интерес — ^{32}S и ^{34}S.

Относительное обогащение этими изотопами может быть оценено (%) по формуле

$$\delta^{34}S = \{[^{34}S/^{32}S(\text{образец})]/[^{34}S/^{32}S(\text{стандарт})] - 1\} \cdot 1000.$$

В качестве стандарта использован троилит с отношением $^{34}S/^{32}S$, равным 0,0450045 из метеорита Каньона Дьявола. Любые соотношения между двумя рассматриваемыми изотопами серы выражаются в значениях $\delta^{34}S$, которые могут быть положительными (+) или отрицательными (—) по отношению к величине стандарта.

Твердые и газообразные биогенные соединения серы обогащены легким изотопом. Например, содержание изотопа ^{32}S возрастает в восстановленном H_2S, тогда как ^{34}S увеличивается в SO_4^{2-} в течение процесса биологической сульфатредукции под воздействием бактерий *Desulfovibrio desulphuricans*. Поскольку сульфаты аккумулируются в океане, величины $\delta^{34}S$ в морской воде и эвапоритах равны соответственно + 20 и + 17, а величины $\delta^{34}S$ для осадочных пород, заметно обогащенных биогенным сульфидом железа, равны −12. Сера сульфида водорода, продуцированного сульфатредуцирующими микробами, имеет величину $\delta^{34}S$, доходящую до −43.

10.3. ГЛОБАЛЬНЫЕ ПОТОКИ И ЗАПАСЫ СЕРЫ

Существуют три основных природных процесса, регулирующих биогеохимический цикл серы:

1. Процесс микробной трансформации газообразных соединений серы, определяющий обмен серы между атмосферой и биосферой.

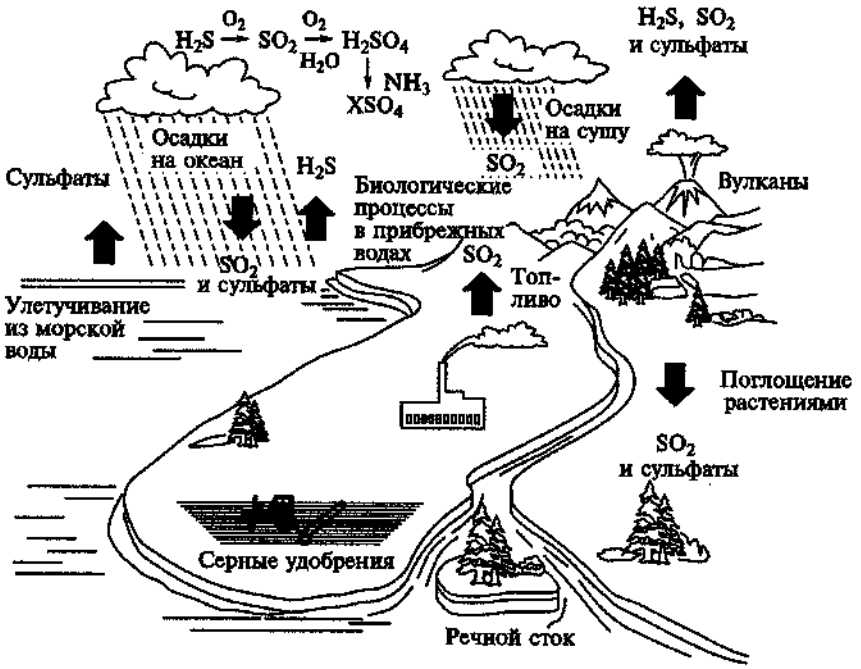
2. Процесс трансформации газообразных соединений серы в легкорастворимые сульфаты, которые являются преобладающей формой речного стока серы.

3. Процесс формирования отложений нерастворимых сульфидов металлов в болотных и прибрежных экосистемах при реакции H_2S с растворимыми металлами.

К ним относят и процессы, связанные с антропогенной деятельностью и сопровождающиеся эмиссией больших количеств серы в атмосферу. Эти процессы ответственны за круговорот серы в гидросфере, атмосфере и биосфере. Схема современного круговорота серы представлена на рис. 10.3.

Основные запасы серы сосредоточены в литосфере. В соответствии с данными Ронова (1976) и Добровольского (1994), среднее содержание сульфидной серы в осадочной оболочке составляет 0,183 % и общее количество серы равно $9{,}3 \cdot 10^{15}$ т. Кроме того, в гранитном слое содержится $8{,}6 \cdot 10^{15}$ т S. В целом в земной коре заключено около 94 % глобальной массы серы. Ниже представлены данные по запасам серы в биосфере.

Слагаемые	S, × 10⁹ т
Земная кора:	
Седиментационная оболочка	
сульфидная сера	4 100 000
сульфатная сера	5 200 000



Р и с. 10.3. Схема современного глобального круговорота серы

Континентальный гранитовый слой:	
сульфидная сера	5 300 000
сульфатная сера	3 300 000
Океаны:	
растворимые неорганические ионы	1 200 000
биомасса высших звеньев	0,09
биомасса фотосинтетиков	0,02
Атмосфера:	0,0014
Наземная биосфера:	
растения	8,5
почвенная органическая масса	15,5
Всего	191 000 241 114

В высших звеньях океанических пищевых цепей содержится $0{,}05 \cdot 10^9$ т, в океанических фотосинтезирующих организмах — $0{,}07 \cdot 10^9$ т и в наземной биомассе — $8{,}5 \cdot 10^9$ т серы. Принимая содержание серы в гумусе как 0,5 % на сухой вес, глобальные запасы серы в почвах оцениваются в $15{,}5 \cdot 10^9$ т.

Другие оценки запасов серы на Земле, представленные на рис. 10.4, также свидетельствуют о сосредоточении основной массы в литосфере, воде и донных отложениях океанов.

В биосфере осуществляются биогеохимические переходы серы между различными средами. Живые организмы играют важную роль в биогеохимическом круговороте серы на планете, и среди них ведущее значение принадлежит микроорганизмам.

Расчеты показывают, что ежегодные потоки серы из океана в атмосферу составляют около $48 \cdot 10^6$ т/год. Часть этого количества (около $25 \cdot 10^6$ т/год) растворяется в воде, а часть окисляется в конечном итоге до сульфатов и вымывается из воздуха с дождями. В наземных экосистемах почвенные бактерии выделяют в газовой форме около $58 \cdot 10^6$ т серы в год, из которых $15 \cdot 10^6$ т/год потребляется растениями и $43 \cdot 10^6$ т/год окисляется в тропосфере с тем, чтобы быть вымытыми с дождями обратно в почвы.

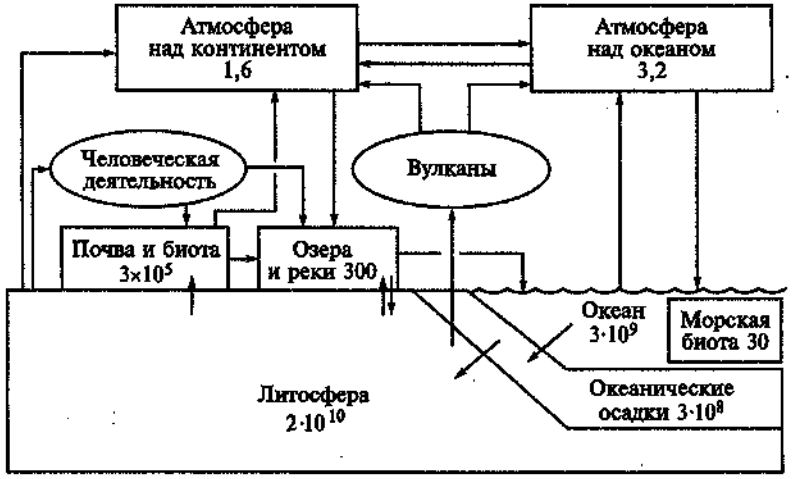
Микробное формирование соединений серы трудно оценить количественно, поскольку оценки для скорости выделения серы из океана колеблются от $6 \cdot 10^6$ т/год до $48 \cdot 10^6$ т/год. Этот разброс в основном связан с неопределенностью измерения скорости окисления H_2S в тропосфере (бокс 10.1).

Б о к с 10.1. **Оценка трансформации серы в системе «вода — атмосфера»**

По данным М.В. Иванова и соавторов (1983) и В.В. Добровольского (1994), среднее годовое количество осадков над Мировым океаном составляет около $411 \cdot 10^{15}$ л со средним содержанием минеральных солей 10 мг/л. Это дает поток растворимых солей в размере $4{,}1 \cdot 10^9$ т/год. Дополнительно с сухими выпадениями может поступать еще до 20 % от этой суммы, т.е. $0{,}8 \cdot 10^9$ т/год. Суммарно общее поступление солей составляет $4{,}9 \cdot 10^9$ т/год, из которых серы $0{,}29 \cdot 10^9$ т/год, около 10 % от этого количества переносится на сушу. Следовательно, около $0{,}31 \cdot 10^9$ т/год поступает в атмосферу над Мировым океаном; из них $0{,}83 \cdot 10^9$ т/год осаждается в океан в виде сульфатов и $\sim 0{,}03 \cdot 10^9$ т S в год переносится и выпадает на сушу.

Среднее содержание $S{-}SO_4^{2-}$ в осадках на суше составляет ~ 1,7 мг/л и годовое количество осадков $62 \cdot 10^{15}$ л. Это дает $0{,}103 \cdot 10^9$ т/год серы в виде влажных выпадений и $0{,}02 \cdot 10^9$ т/год в виде сухих, т.е. получается $0{,}123 \cdot 10^9$ т S в год. С учетом воздушного переноса соединений серы, образующихся в морских водах ($\sim 0{,}03 \cdot 10^9$ т/год S), ежегодно $0{,}126 \cdot 10^9$ т серы выпадает в наземных экосистемах.

В соответствии с различными оценками речной сток в океан изменяется от $0{,}104 \cdot 10^9$ т/год S до $0{,}162 \cdot 10^9$ т/год S.



Р и с. 10.4. Основные запасы серы на Земле, млн т (по Charlson et al., 1992)

Водорастворимые сульфаты с речным стоком переносятся в океан. Среднее содержание SO_4^{2-} в морских водах составляет 2,7 г/л, что в пересчете на общий объем Мирового океана дает $1{,}3 \cdot 10^{15}$ т S или $3{,}8 \cdot 10^{15}$ т сульфатов, аккумуляция которых в океанических водах протекала в течение всей геологической истории Земли. Значительное количество различных соединений серы поступает из гидротермальных источников — до $\sim 130 \cdot 10^9$ т/год. Вулканическая эмиссия серы в атмосферу на континентах составляет $0{,}001 \cdot 10^9$ т в год и примерно столько же в океане.

Наряду с важной ролью хемолитотрофных бактерий в глобальном круговороте серы значителен вклад фотосинтезирующих бактерий. На основании продуктивности наземных и морских экосистем и среднего содержания серы в сухой наземной биомассе в количестве 0,34 %, а в сухой массе морских фотосинтезирующих организмов — 1,2 %, можно сказать, что $\sim 0{,}6 \cdot 10^9$ т/год серы участвует в наземном круговороте и $\sim 1{,}3 \cdot 10^9$ т/год — в морском биогеохимическом цикле серы. Эти и другие оценки потоков серы представлены в табл. 10.2.

По данным различных авторов, общий круговорот серы варьирует от $291 \cdot 10^6$ до $2{,}846 \cdot 10^6$ т/год.

Глобальный круговорот серы является открытым, показывая, что избыток серы удаляется из цикла в форме сульфидов металлов или сульфатов кальция и магния. Это поддерживает концентрацию газов серы в атмосфере на очень низком уровне.

Таблица 10.2. **Годовые потоки серы в глобальном биогеохимическом цикле, 10^6 т S/год**

Номер потока	Описание потока	Kellag et al., 1973	Friend, 1973	Granat et al., 1976	Moller, 1984	Иванов, 1983		Charlson et al., 1992	Добровольский, 1994
						Природные	Антропогенные		
Континентальная часть цикла									
F1a	Эмиссия в атмосферу при сжигании органического топлива и выплавке металлов	50	65	65	75	—	113	—	110
F1b	Выбросы химической промышленности и угледобычи	—	—	—	—	—	29	—	60
F1c	Смыв из почв в реки	—	26	—	—	—	28	8	—
F2	Ветровая эмиссия (пыль)	—	—	0,2	—	20	—	20	—
F3a	Вулканическая эмиссия на континентах	1	1	1,5	1	14	—	9	—
F4	Биогенные газы (суша)	—	58	5	35	18	—	18	210
F5	Гравитационные выпадения больших пылевых частиц на сушу	—	—	—	—	12	—	12	—
F6	Вымывание и сухие выпадения газов и тонких частиц на сушу	111	121	71	—	25	47	46	230
F7	Перенос в атмосферу над океаном	5	8	18	—	35	66	13	—
F8	Перенос из океанической атмосферы	4	4	17	—	20	—	24	22
F9	Выветривание почв	—	42	66	—	114	—	26	—
F10	Сток продуктов выветривания в реки	—	—	—	—	—	—	93	—
F11	Захоронение серы в донных отложениях континентальных вод	—	—	—	—	—	—	35	—

Окончание табл. 10.2

Номер потока	Описание потока	Kellag et al., 1973	Friend, 1973	Granat et al., 1976	Moller, 1984	Иванов, 1983		Charlson et al., 1992	Добровольский, 1994
						Природные	Антропогенные		
F12	Речной сток в океан	—	136	122	—	104	104	104	164
Океаническая часть цикла (см. F7, F8 и F12)									
F3b	Вулканическая эмиссия в атмосферу над морем	1	1	1.5	1	14	—	19	—
F13	Ветровая эмиссия (морские соли)	47	44	44	175	140	—	140	—
F14	Биогенные газы (морские)	—	48	27	35	23	—	39	310
F15	Вымывание и сухие выпадения газов и частиц над океаном	72	96	73	—	258	—	187	290
F16	Захоронение серы в донных отложениях океана	—	—	—	—	139	—	69	130
F17	Выпадения морских сульфатов из термальных источников в глубине океана	—	—	—	—	—	—	43	—
F18	Литификация морских отложений	—	—	—	—	—	—	69	—
F19	Круговорот фотосинтезирующих планктоновых организмов	—	—	—	—	—	—	—	1320
F1 — F18	Общий круговорот серы в глобальном биогеохимическом цикле	291	650	528	322	936	387	974	2846

Глава 11. Биогеохимия кремния

11.1. КРЕМНИЙ В БИОСФЕРЕ

Кремний (Si) занимает по распространенности второе место после кислорода среди элементов земной коры. В течение геологической истории его основная аккумуляция происходила в литосфе-

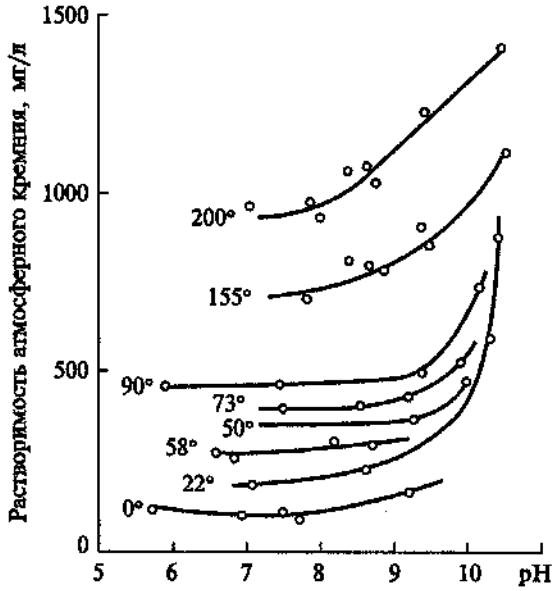
ре. По данным А.П. Виноградова (1962), содержание кремния в верхней мантии составляет около 19 %, в базальтах — 24 % и в гранитах — 32,3 %, кларк в среднем составляет 25 %. В кремнекислородных тетраэдрах кремний связан с четырьмя атомами кислорода, и эта структурная единица является основной для кристаллической массы земной коры. В гранитном слое литосферы содержание SiO_2 составляет 63,08 %, или $2427{,}5 \cdot 10^{15}$ т кремния.

Миграция и аккумуляция соединений кремния в системе «почва — вода»

Кремний постоянно поступает в почвенные растворы и грунтовые воды в результате гидролиза дисперсных алюмосиликатов и растворения различных кремниевых минералов, таких как кварц, опал и халцедон. Разложение отмершей органической массы также служит существенным источником кремния. При контакте воды с различными минералами в раствор переходит от < 5 до > 20 мг/л SiO_2. В максимальной степени это выражено при выветривании свежих вулканических пород, характерном для почв и кор выветривания Японии, Индонезии, Филиппин, Чили, Перу, российской Камчатки с активным вулканизмом. Например, годовое поступление растворимого кремния в поверхностные воды Камчатского п-ова составляет 3—13 т/км^2. Преобладающей формой кремния в почвенном растворе и природных водах являются ионные и молекулярные соединения ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 и метакремниевой кислоты H_2SiO_3. Другими соединениями кремния являются кремнийорганические полимеры, коллоидные растворы $Si(OH)_4$ и тонкие суспензии с типичной формулой $nSiO_2 \cdot mH_2O$. Полимеры кремниевых кислот имеют молекулярную массу от 1000 до 70 000 у.е.

Растворение и миграция кремния сильно возрастают с повышением pH и температуры. В щелочных почвенных растворах солончаков растворимость аморфного кремния может достигать 100—200 мг/л. Рост температуры также приводит к увеличению растворимости Si (рис. 11.1).

Результаты, приведенные на рис. 11.1, объясняют наблюдаемое обогащение термальных вод кремнием до 500—1000 мг/л. Растворимость кремниевых гелей также возрастает под воздействием солей натрия, таких как NaCl, Na_2SO_3 и особенно $NaHCO_3$ и Na_2CO_3. Например, почвенный раствор солонца — почвы, содержащей на-



Р и с. 11.1. Влияние pH и температуры на растворимость аморфного кремния (по Ковде, 1984)

трий, — может быть обогащен кремнием до 500 мг/л. Напротив, присутствие сульфатов, бикарбонатов и карбонатов кальция и магния резко уменьшает растворимость кремния и вызывает отложение соответствующих щелочноземельных солей или формирование пленок SiO_2 на поверхности почвенных частиц.

Аналогичное выпадение соединений кремния в осадок происходит при испарении или замерзании почвенных растворов. Иногда эти процессы сопровождаются формированием слоев кремнезема толщиной до 4—5 м, например в долине реки Миссисипи.

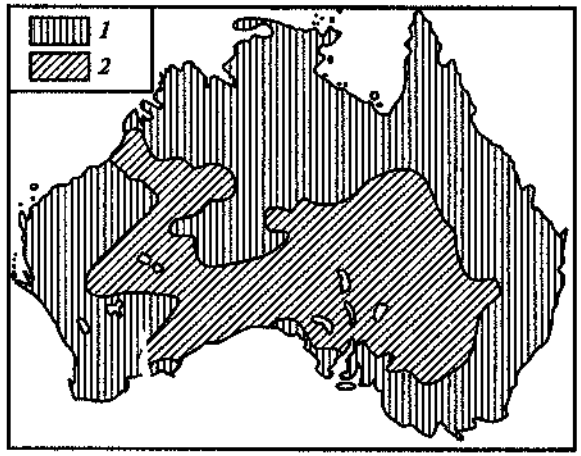
Включение кремния в биогеохимические пищевые цепи приводит к формированию биогенных отложений. Диатомовые водоросли, радиолярии и некоторые растения (например, бамбук) могут накапливать растворимый кремний с последующим образованием его аморфных соединений типа опала. Однако эти процессы являются обратимыми, и деполимеризация возвращает кремний обратно в коллоидные и растворимые формы.

11.2. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ КРЕМНИЯ

Биогеохимическая миграция кремния в сухих тропических экосистемах

Исследованиями, проведенными в середине XX в., была установлена значительная геохимическая и биогеохимическая миграция кремния в засушливых экосистемах. В 70—80-х годах XX в. В.А. Ковдой (1984) был выполнен детальный анализ этой проблемы. Выветривание геологических пород, особенно в условиях сухих содовых тропиков Австралии и Азии, поставляет большие количества ионно- и коллоидно-растворенных соединений кремния в природные воды. Увеличение щелочности почвенного раствора и природных вод и увеличение окислительно-восстановительного потенциала стимулирует биогеохимическую миграцию кремнезема. Испарение, транспирация, химические взаимодействия с солями кальция, магния, полуторными окислами приводят к ограничению миграции и аккумуляции в почвах вторичных кремниевых минералов (опала, халцедона, кристобаллита, кварца, глинных минералов). Все эти процессы ответственны за формирование в Центральной Австралии обширных областей с покровом силкрита, опала и вторичного кварца как реликта влажных тропических зон (рис. 11.2).

В сухостепных и пустынных экосистемах Африки и Южной Америки (например, в экосистемах саванны) имеются благоприят-



Р и с. 11.2. Пространственное распределение латеритов (*1*) и силкритов (*2*) на континенте Австралии (по Stephens, 1971)

ные условия для формирования и аккумуляции вторичных соединений кремнезема.

Биоаккумуляция Si в растениях и формирование вторичных минералов наблюдаются также и в пустынях Египта. Однако наиболее характерны эти процессы для депрессий Великого Африканского рифта. В конце неогена и в четвертичном времени эта территория подвергалась интенсивным геологическим воздействиям, включая сильный содовый вулканизм и сопровождающие его потоки лавы, выпадения пепла, формирование подземных термальных вод, тектонические поднятия и опускания, многочисленные смены периодов гидроморфизма и аридизации. Практическое отсутствие геохимического стока в этой северо-восточной части Африки, древняя геологическая история и интенсивные процессы физического и химического выветривания определили миграцию и дифференциацию многих химических соединений. Наличие карбонатитов привело в дальнейшем к формированию и аккумуляции соды, перераспределению кремния и образованию кремниевых солончаков и силкритов.

Биогеохимическая миграция кремния во влажных бореальных и тропических экосистемах

Влажные бореальные экосистемы. Современная биогеохимическая аккумуляция соединений кремния наблюдается в различных местах северной Евразии, таких как Гренландия, европейская (Карелия, Кольский п-ов) и азиатская (Приморье) части России. Высокие концентрации кремния (15—30 мг/л) были найдены в озерных водах. В этих регионах кремний является продуктом процессов выветривания горных пород. Довольно мощные (1—15 м) отложения диатомитов и трепела распространены в донных отложениях озер, толщах послеледниковых наносов и почв.

В настоящее время подобная аккумуляция кремния в виде минерала опала происходит в бореальных торфяных экосистемах Беларуси и поймах различных рек Среднерусской равнины. Биогеохимические механизмы формирования кремния связаны с эвапотранспирацией грунтовых вод, обогащенных кремнием и отложением аморфных соединений кремния.

Обильное формирование «кремнеземистой присыпки» наблюдается в подзолистых и серых лесных почвах на глубине 0,5—2,0 м в лесных и лесостепных экосистемах Среднерусской равнины, Южной Сибири, Маньчжурии, Приамурья. По мнению В.А. Ковды, в этом случае современные процессы подзолообразования на-

кладываются на предшествующие процессы осаждения кремнезема из ледниковых и послеледниковых вод со стороны моренных отложений, богатых измельченными обломками изверженных и метаморфизированных пород и выносивших большие количества кремнезема гидролитического выветривания.

Периодическое промерзание почв приводит также к отложениям кремния из осадка поверхностных и грунтовых вод в виде присыпок, песчинок и опаловидного материала. Вероятно, и диатомовые водоросли способствовали этому. Физические механизмы формирования зимних отложений Si сходны с теми, что наблюдаются при летнем испарении. Химический состав кремнийсодержащих отложений показан в табл. 11.1.

Таблица 11.1. **Химический состав отложений опаловых натеков и корочек из почв Амуро-Маньчжурского водораздела, Россия — Китай (5 %-я вытяжка КОН), % (по Ковде, 1985)**

Образцы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Корочки из бурых лесных почв Приамурья	50,2 39,3	0,6 1,7	0,2 0,1
Кремнеземистая присыпка в луговых и пойменных почвах Приамурья (глубина 50—150 см)	4—10	—	—
Опаловый натек на гальке в луговой почве Маньчжурии	22,03	Не обнаружено	3,53

Отложения вторичного тонкокристаллического аморфного кремнезема и кварца вокруг живых мочковатых корней растений формируют «кремнеземистую присыпку» на глубинах 20—80—100 см.серых лесных и подзолистых глеевых почв. Выпав из раствора, осадок кремнезема кристаллизуется, превращается в кварц (рис. 11.3).

Аккумуляция кремния в верхних 40 см дерново-подзолистых почв бореальных лесных экосистем достигает 55 кг/га, а в 0—200-см. слое — 80—100 кг/га SiO_2. Одновременно происходит аккумуляция окислов железа, алюминия и титана в количестве всего нескольких килограммов на гектар.

Влажные тропические экосистемы. Тропическое выветривание свежих магматических пород, лав и пеплов в Африке служит постоянным источником подвижного кремнезема и карбонатов, мигрирующих в поверхностные и грунтовые воды. Миграция направлена от возвышенностей (Килиманджаро, 3700 м над ур. м.), высоких плато (1500—2000 м над ур. м.) и вулканов к впадинам, депрессиям, озерам, расположенным в глубинах ложа рифта (200—800 м

Рис. 11.3. Формирование кристаллов вторичного кварца в ризосфере мочковатых корней ели (по Назарову, 1983)

над ур. м.). Эти геохимические потоки осложняются выходами источников термальных вод, в которых наблюдается повышенное содержание соединений карбонатов и кремния.

Совмещение данных факторов привело к формированию обогащенных кремнием почв и аллювиальных отложений в речных дельтах со слоями вторичных кварца и опала. Биогеохимическая миграция и трансформация кремния в Кении наблюдается также в лугово-солончаковых почвах заболоченной равнины Амбосели. Равнина подпитывается мощным потоком грунтовых вод со стороны Килиманджаро. Интенсивное испарение грунтовых вод способствует биогеохимическому и геохимическому формированию вторичных минералов в почвах этой равнины с отложением кремния и карбонатов в почвенном профиле (табл. 11.2).

Таблица 11.2. **Биогеохимическая аккумуляция соединений кремния и карбонатов в лугово-солончаковых почвах равнины Амбосели, Кения (по Ковде, 1985)**

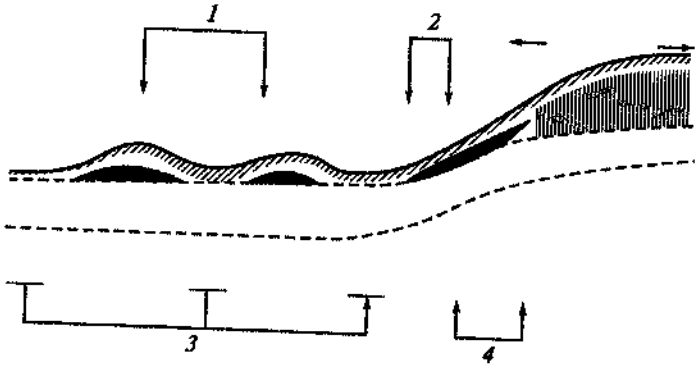
Глубина, см	Горизонт	pH	Водная вытяжка SiO_2, мг/100 г	SiO_2 из КОН-вытяжки, %	$CaCO_3$, %
0,1—0,2	Корочка	8,3	70	26,6	28,8
3—4	Пухлый, пылящий	8,1	92	30,1	31,9
5—25	Пористый хардпен	9,0	204	37,2	28,8
25—50	Конкреционный хардпен	8,2	20	0,2	26,8

Аккумуляция как водорастворимого, так и аморфного кремния происходит в верхних 25 см почвенного профиля, тогда как аккумуляция карбонатов наблюдается и в более глубоких горизонтах (до 50 см).

Реки и озера влажных тропиков характеризуются слабоминерализованными водами, в которых среди растворенных минеральных веществ видное место занимает кремнекислота (воды часто относятся к гидрокарбонатно-кремниевому классу). Геохимические особенности кислых влажных тропиков накладывают резкий отпечаток на флору, фауну, сельское хозяйство, здоровье человека. В течение длительной эволюции растения приспособились к низкому содержанию катионов в окружающей среде, в частности Ca, стали «кальциефобами» (например, чай) и используют ничтожное количество этого элемента, избегая почвы, богатые известью. Большинство культурных растений влажных тропиков испытывают дефицит P, N, K, Ca, Mg, B, S, Mn, Zn, Fe, J, Br.

Организмы надводных и подводных ландшафтов особенно обильно снабжаются растворимой кремнекислотой, вынесенной из элювия водоразделов. Поэтому, например, в узлах полых стволов бамбука содержится опал ($SiO_2 \cdot nH_2O$), в озерах пышно развиваются диатомовые водоросли с кремнеземным скелетом.

Развитие почв, обогащенных кремнием, в долине Амазонки было изучено в течение 1960—1970 гг. Сходные почвы описаны и в Индонезии. Геохимическая катена этих почв показана на рис. 11.4.



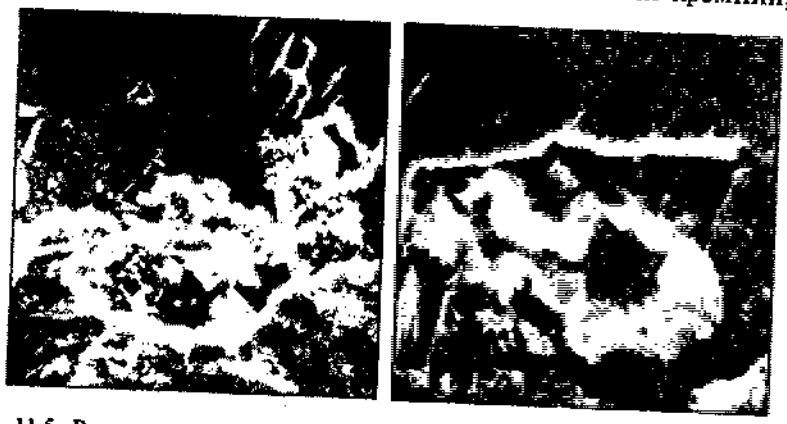
Р и с. 11.4. Геохимический профиль почв в Индонезии, обогащенных кремнием:

1 — гидроморфные подзолы; *2* — глубокие влажные гумифицированные почвы; *3* — гигантские подзолы; *4* — гидроморфные подзолы; пунктирная линия — уровень грунтовых вод; горизонтальные стрелки — степень обогащенности кремнием (по Driessen et al., 1976)

Интенсивное современное сведение лесов в тропиках сопровождается эрозией почв и разрушением почвенных горизонтов, обогащенных кремнием. Глубокие и более древние почвенные слои с высоким содержанием Fe и Al, так называемые латериты и хардпены, становятся типичными во многих тропических и субтропических ландшафтах.

Прибрежные экосистемы. Наиболее интересные биогеохимические явления, связанные с формированием соединений Si, Al и S, наблюдаются в дельтово-приморских почвах мангровых экосистем. При pH 2—3 в почвенном растворе даже кремниевые минералы становятся растворимыми и содержание SiO_2 достигает 5—8 мг/л. В почвенно-грунтовых водах засоленных почв мангровых экосистем дельтовых низменностей Сенегала (Западная Африка) концентрация SiO_2 достигает 20—50 мг/л, а в засушливый сезон — до 90—100 мг/л. Испарение этих кремниевых растворов сопровождается выпадением кремнезема в осадок в виде аморфного геля, который в дальнейшем кристаллизуется. Долговременное протекание этого процесса привело к формированию обогащенного Si почвенного горизонта A1—A2, подстилаемого снизу скоплениями оксидов R_2O_3 (Al_2O_3 и Fe_2O_3) и гидрогенных глин, выпадающих в осадок в нижней части капиллярной каймы грунтовых вод (рис. 11.5).

Известно, что наличие азота определяет степень эвтрофирования прибрежных морей и эстуариев, а фосфора — озерных вод. В то же время содержание ряда других элементов влияет на структуру водных сообществ и определяет развитие процесса эвтрофирования вод. Среди этих элементов ключевым является кремний, не-



Р и с. 11.5. Вторичные аморфные скопления кремнезема в гидроморфных почвах мангровых экосистем Сенегала, Западная Африка (по Ковде, 1985)

обходимый для роста диатомовых водорослей. Наличие кремния оказывает незначительное влияние на общую скорость продукционного процесса, но при избытке кремния диатомовые организмы становятся основным компонентом фитопланктона. При недостатке кремния в составе фитопланктона доминируют другие водоросли.

Поступление биологически активного кремния в водные экосистемы происходит за счет выветривания почв и горных пород. Как правило, при развитии процесса эвтрофирования в верхнем течении рек наблюдается поглощение кремния и лишь незначительное его количество может поступать в прибрежные экосистемы. Подтверждением этому служит сокращение на 50 % поступления кремния с водами р. Миссисипи в Мексиканский залив в течение 1950—1980 гг., когда происходил рост поступления азота и фосфора в реку и развитие эвтрофирования ее вод.

В процессе эвтрофирования также происходит захват кремния диатомовыми водорослями и захоронение в донных отложениях при отмирании этих водорослей, что приводит соответственно к снижению содержания этого элемента в водах. Примером служит Балтийское море. Уменьшение содержания кремния при увеличении содержания азота может сопровождаться развитием синезеленых водорослей и формированием матов (ряски), поскольку конкуренция со стороны диатомовых водорослей снижается. Имеется статистическая зависимость между снижением содержания кремния в прибрежных водах, ростом содержания азота и фосфора и развитием мата (ряски) из вредных водорослей.

Уменьшение доступности кремния и соответствующее ослабление развития диатомовых организмов также снижает скорость седиментации органического вещества в придонные слои, тем самым ослабляя частично потребность в кислороде, возникающую при развитии процесса эвтрофирования. Во многих прибрежных экосистемах, однако, содержание кремния достаточно для развития мата из диатомовых водорослей на Восточном побережье США, особенно весной, когда осуществляется интенсивный процесс седиментации. В то же время эвтрофирование само по себе может сопровождаться изменением структуры водных сообществ, что приводит как к уменьшению, так и увеличению седиментации органического углерода.

11.3. ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАПАСЫ И ПОТОКИ КРЕМНИЯ

Среднее содержание кремния в наземной биомассе составляет 0,5 % (на сухой вес), что соответствует $12{,}5 \cdot 10^9$ т. При среднем 5 %-м содержании кремния в морском планктоне соответствующие

запасы составляют $0{,}17 \cdot 10^9$ т. Годовой биологический круговорот кремния в глобальной экосистеме суши включает около $0{,}9 \cdot 10^9$ т.

Биологический круговорот кремния в Мировом океане контролируется диатомовыми и радиоляриевыми водорослями планктона, но его точные размеры еще не определены. На основании предположения о 5 %-м содержании кремния в планктоне В.В. Добровольский (1994) оценил его биологический круговорот в Мировом океане в размере $5{,}5 \cdot 10^9$ т/год.

В почвенном гумусе и других типах мертвого органического вещества среднее содержание кремния составляет около 1 %, что дает $31 \cdot 10^9$ т в глобальном масштабе.

Нейтральный гидрооксид $Si(OH)_4$ преобладает в природных водах, содержание аниона $Si(OH)_3O^-$ существенно меньше. Континентальный речной сток ответствен за поступление в океан $0{,}2 \cdot 10^9$ т/год растворимых соединений кремния. Масса соединений кремния в океане составляет $4{,}11 \cdot 10^9$ т и время жизни кремния в морских водах равно 20 550 лет. Транспорт кремния из наземных в морские экосистемы не уравновешен обратным приходом. В дополнение к растворимым формам кремния в речных водах содержится кремний в твердом стоке со средней концентрацией около 120 мкг/л, что суммарно дает твердый сток с речными водами в размере $4{,}8 \cdot 10^9$ т/год. Общий сток с речными водами приводит к поступлению в Мировой океан около $5{,}0 \cdot 10^9$ т/год. Эоловая миграция кремния оценивается в $0{,}47 \cdot 10^9$ т в год. Следовательно, годовые потери кремния из экосистем суши составляют $5{,}47 \cdot 10^9$ т.

Запасы растворимого кремния в Мировом океане составляют менее 0,001 % от его массы в седиментационных породах, поскольку по оценкам Ронова (1976) при содержании кремния в этих породах в размере 44,03 % SiO_2, общая масса равна $493{,}6 \cdot 10^{15}$ т кремния. Суммарные запасы этого элемента в гранитном слое и осадочной оболочке равны $2{,}918 \cdot 10^{18}$ т. Ниже представлены основные потоки в глобальном цикле кремния.

Субцикл	Si, × 10^9 т/год
Океан:	
фотосинтетические организмы	5,5
Суша:	
фотосинтетические организмы	12,5
мертвая органическая масса	31

Речной сток:

растворимые неорганические формы	0,2
твердый сток	4,8
ветровой перенос	0,47

Современные расчеты показывают, что в течение геологической истории Земли около 17 % общей массы кремния прошло через его геохимический и биогеохимический круговороты.

Глава 12. Биогеохимия кальция

12.1. КАЛЬЦИЙ В БИОСФЕРЕ

Кальций (Ca) принадлежит к числу основных элементов земной коры, среднее его содержание в земной коре — 3,6 %. Значения концентрации снижаются с возрастанием глубины литосферы от 5,8 % в базальтовом слое до 2,7 % — в граните. Минералы кальция сформировались на ранних стадиях кристаллизации магмы (см. гл. 3). Высокое содержание кальция в коре привело к образованию 385 минералов, из которых около половины представлено глубинными силикатами. Однако катион Ca^{2+} в связи с его большими размерами не способен включаться в структуры гипергенных силикатов.

Среднее содержание CaO в седиментационном слое А.Б. Ронов (1976) оценил в 15,91 % и в гранитном слое — 2,71 %. Соответственно запасы кальция в осадочной оболочке составляют $272{,}8 \cdot 10^{15}$ т и в гранитном слое — $222{,}8 \cdot 10^{15}$ т.

Выветривание и метаморфизм глубинных силикатов сопровождаются формированием глинных минералов с высвобождением доступного для растений и микробов кальция.

12.2. РАСТВОРИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Образование карста

Карбонат кальция имеет очень низкую растворимость в воде, величина константы растворимости $K_{sp} = 6 \cdot 10^{-9}$ моль/л^2 при 25 °C. Поскольку карбонатный анион является основным, $CaCO_3$ обладает большей растворимостью при падении pH. Известно, что даже

незагрязненная дождевая вода имеет pH 5,6 и считается слабокислой. Процесс растворения двуокиси углерода в дождевой воде — карст — может быть суммирован следующим уравнением:

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3(aq) \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2(aq)$$

Карст ответствен за формирование в течение тысячелетий пещер и гротов в известняковых зонах, так как CO_2-содержащие дождевые воды очень медленно растворяют породы. Скорость данного процесса определяется крайне низкой величиной равновесной константы (моль/л), которая может быть оценена следующим образом:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_1 = K_{sp} \text{ для } CaCO_3$$

$$H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \leftrightarrow HCO_3^-(aq) \qquad K_2 = 1/K_a \text{ для } HCO_3^-$$

$$H_2CO_3(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_3 = K_a \text{ для } H_2CO_3$$

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3(aq) \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2(aq) \qquad K_4 = K_1K_2K_3$$

$$K_4 = (6{,}0 \cdot 10^{-9})(1/4{,}8 \cdot 10^{-11})(4{,}2 \cdot 10^{-11}) = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$$

В связи с динамическим равновесием между атмосферной двуокисью углерода и анионами бикарбоната и карбоната в морских водах наибольшее количество растворимых катионов кальция содержится в океане. Эта масса на четыре порядка больше, чем в живом и мертвом веществе наземных и океанических организмов. Среднее содержание кальция в морской воде равно 408 мг/л и общие запасы составляют $559 \cdot 10^{12}$ т.

Современная концентрация кальция в морских водах примерно в 30 раз больше, чем в речных водах, что связано с вымыванием кальция из наземных ландшафтов и накоплением его в океане. В океанической экосистеме кальций поглощается планктоном с последующим его осаждением, что в течение геологического времени способствовало обширному накоплению кальция в виде массивных слоев известняка, доломита, мрамора, известковых глин и других кальцийсодержащих пород.

Поведение кальция в морских водах

Кальций морской воды не осаждается спонтанно и не происходит растворения раковин на морских пляжах. Это дает возможность предполагать, что в океанах система $CaCO_3(s)/Ca^{2+}(aq)/CO_3^{2-}(aq)$ на-

ходится недалеко от точки равновесия. Однако при расчетах этого равновесия необходимо принимать во внимание ряд обстоятельств.

При 15 °С K_{sp} для $CaCO_3$ равна $6{,}0 \cdot 10^{-9}$ моль/л^2. На основании ионных концентраций, представленных ниже,

$$Q_{sp} = c(Ca^{2+},\ aq) \cdot c(CO_3^{2-},\ aq) = (0{,}010)(2{,}7 \cdot 10^{-4}) = 2{,}7 \cdot 10^{-6}.$$

Ион	Концентрация, моль/л
Ca^{2+}	0,010
Mg^{2+}	0,054
Na^{+}	0,46
K^{+}	0,010
Cl^{-}	0,55
SO_4^{2-}	0,028
HCO_3^{-}	0,0023

Поскольку точка равновесия $Q_{sp} \gg K_{sp}$, в соответствии с этими расчетами океаны должны стать быстро перенасыщенными в отношении карбоната кальция, отсюда следует ожидать спонтанное осаждение $CaCO_3$.

Однако этого не происходит, и чтобы выяснить, почему необходимо пересмотреть эти простые расчеты, принимая во внимание понятия *ионной силы* и *ионной комплексации*.

Ионная сила. В соответствии с химическими законами константы равновесия должны быть записаны в терминах активности, а не в терминах концентраций. Активность представляет собой эффективную концентрацию. Для низких концентраций можно приблизительно записывать концентрации, подразумевая активности. Поскольку

Активность = коэффициент активности × концентрацию = ac.

Для растворов с низкими концентрациями можно приблизительно считать величины коэффициентов активности равными единице, однако это неверно для растворов с высокой ионной силой, каковыми являются морские воды. Коэффициент активности для кальция в морской воде равен 0,26 для Ca^{2+} и 0,20 для CO_3^{2-}. В этом случае исходное уравнение расчета следующее:

$$Q_{sp} = a(Ca^{2+},\ aq) \cdot a(CO_3^{2-},\ aq) = (0{,}010 \cdot 0{,}27)(2{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}20) =$$

$$= 1{,}4 \cdot 10^{-7} \text{ (безразмерная величина).}$$

Это дает уточнение почти на порядок, но и полученная величина представляет собой мнимую перенасыщенность морских вод в отношении $CaCO_3$.

Комплексообразование. Эффект ионной силы (или коэффициентов активности) возрастает еще и потому, что рассматриваемые ионы (Ca^{2+}) не являются полностью свободными в растворе, будучи окруженными ионами с противоположным зарядом. Это генерализованный эффект, и он не зависит от вида этих ионов. Кроме того, рассматриваемый ион может быть окружен специфическими контрионами с формированием специфических химических соединений, концентрации которых могут быть измерены. Ион кальция входит в такие соединения, как $(CaSO_4)^{o}$ и $(CaHCO_3)^{+}$. Первый, например $(CaSO_4)^{o}$, находится в водной форме, тогда как $CaSO_4(s)$ находится в твердом состоянии.Учитывая это, становится ясно, что простые расчеты величин K_{sp} часто переоценивают истинную растворимость ионных комплексов. В морских водах происходит спецификация $Ca^{2+}aCO_3^{2-}$ (табл. 12.1).

Таблица 12.1. **Комплексообразование соединений кальция в морской воде (по Bunce, 1994)**

Соединения	$K_{ассоц}$, л · моль$^{-1}$	% от общего содержания
Кальций, C* = 0,010:		
$Ca^{2+}(aq)$	—	91
$(CaSO_4)^{o}$	$2 \cdot 10^{2}$	8
$(CaHCO_3)^{+}$	$2 \cdot 10^{1}$	1
Гидрокарбонат, C = 0,0023:		
$HCO_3^{-}(aq)$	—	75
$CaHCO_3^{+}$	$2 \cdot 10^{1}$	3
$MgHCO_3^{+}$	$1 \cdot 10^{1}$	12
$(NaHCO_3)$	2	10
Карбонат, C = 0,00030:		
$CO_3^{2-}(aq)$	—	10
$(MgCO_3)^{o}$	$3 \cdot 10^{3}$	64
$(CaCO_3)^{o}$	$3 \cdot 10^{3}$	7
$(NaCO_3)^{o}$	$3 \cdot 10^{1}$	19

* C — общая концентрация, моль/л.

Используем эти величины в окончательных расчетах величины Q_{sp}:

$$Q_{sp} = a(Ca^{2+}, aq)a(CO_3^{2-}, aq) = (0{,}010 \cdot 0{,}27 \cdot 0{,}91) \times$$

$$\times (2{,}7 \cdot 10^4 \cdot 0{,}20 \cdot 0{,}10) = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ (безразмерная величина).}$$

В данном виде эта величина близка к величине K_{sp}, измеренной экспериментально, показывая, что морская вода близка к насыщению в отношении $CaCO_3$.

12.3. ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ КАЛЬЦИЯ

Кальций играет важную роль в физиологии живых организмов. Этот элемент включается в азотный и фосфорный метаболизм растений. Он необходим для построения скелета животных, принимает участие во множестве физиологических процессов, например в регулировании коагуляции крови. Среднее содержание Ca в растительных тканях составляет от 0,9 до 1,8 %. Соответственно запасы кальция в биомассе наземных растений могут варьировать между $(22{,}5—45) \cdot 10^9$ т. Морские фотосинтезирующие организмы обеднены Ca и соответствующая величина пула равна $0{,}034 \cdot 10^9$ т, будучи на три порядка меньше, чем в наземных организмах. Используя современные оценки содержания кальция в мертвой наземной биомассе (0,5 %), получаем величину $15 \cdot 10^9$ т. Таким образом, запасы кальция в мертвой и живой биомассе наземных экосистем примерно одинаковы.

Для оценки потоков кальция основное значение имеют его биологический круговорот и водная миграция в системе «суша — океан». Около $(1{,}5—3{,}1) \cdot 10^9$ т Ca ежегодно вовлекается в биологический круговорот на суше и около $1{,}1 \cdot 10^9$ т/год — в океане.

При среднем 0,5 %-м содержании растворимых органических форм кальция в морских водах его запасы измеряются величиной $20 \cdot 10^9$ т.

Водорастворимые неорганические соединения кальция, представленные в основном $Ca(HCO_3)_2$, постоянно вымываются в речные воды и в конечном итоге попадают в океан. Бикарбонаты формируются в реакции карбоната кальция с угольной кислотой. Годовой континентальный речной сток ионов Ca^{2+} в океан составляет $0{,}48 \cdot 10^9$ т. Близкой величиной характеризуется твердый сток — $0{,}47 \cdot 10^9$ т/год. Кроме того, $0{,}048 \cdot 10^9$ т/год переносится в океаны с воздушными массами. Среднее содержание кальция в осадках над океаном равно 0,36 мг/л. Следовательно, годовой поток атмосферных выпадений Ca в океан составляет $0{,}16 \cdot 10^9$ т, включая примерно 20 % сухих выпадений $(0{,}03 \cdot 10^9$ т/год). Обшее количество кальция, поступающего из океана в атмосферу, оценивается в $0{,}20 \cdot 10^9$ т/год. Приблизительно $0{,}02 \cdot 10^9$ т/год переносится на сушу, остальное количество выпадает снова в океан. Ниже представлены основные глобальные потоки кальция (по Добровольскому)

Субцикл	Ca, 10^9 т/год
Океан:	
фотосинтетические организмы	0,034
Суша:	
фотосинтетические организмы	22,5—45,0
мертвая органическая масса	15
Речной сток:	
растворимые неорганические формы	0,484
твердый сток	0,471
ветровой перенос	0,048
Выпадения:	
над океаном	0,19
над сушей	0,20
перенос с океана на сушу	0,02

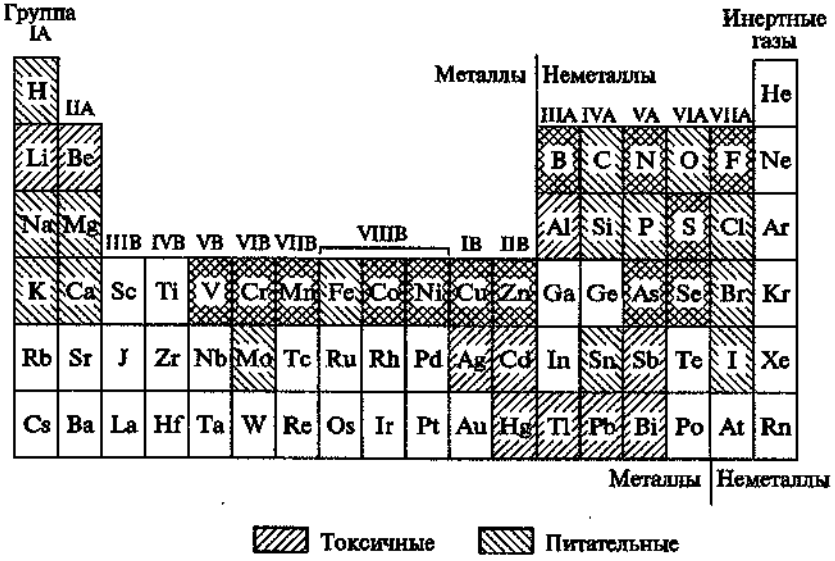
Среднее содержание кальция в осадках над сушей составляет около 3 мг/л, и годовой поток в глобальную наземную экосистему оценен в $0{,}34 \cdot 10^9$ т. Следовательно, в целом годовой поток кальция в системе «суша — океан» равен $0{,}41 \cdot 10^9$ т/год.

Таким образом, основные потоки Ca связаны с биогеохимическим обменом в системе «почва — растение суши». Эти потоки на 1—2 порядка выше, чем потоки в океанической экосистеме и потоки атмосферных выпадений. Усредненный глобальный круговорот кальция в системе «атмосфера—суша—океан» оценивается в пределах $(38{,}0—60{,}5) \cdot 10^9$ т/год, и разброс в основном связан с неопределенностью расчетов содержания кальция в наземных фотосинтезирующих организмах.

Глава 13. **Биогеохимия основных микроэлементов**

К микроэлементам относят химические элементы, содержание которых в земной коре не превышает 0,01 %. Многие микроэлементы являются важными питательными элементами для растений, животных и человека (рис. 13.1).

При очень низких концентрациях питательных микроэлементов или их низкой доступности многие живые организмы испытывают дефицит этих элементов. Антропогенная деятельность — сжигание ископаемого топлива, работа транспорта, металлургия и добыча полезных ископаемых — сильно влияет на биогеохимические циклы многих микроэлементов, усиливая, как правило, их доступность живым организмам. При поступлении в избыточных концентрациях многие микроэлементы становятся токсичными, например V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu и Zn, а также B, Mo, Se и As. Эти металлы и неметаллы участвуют в биохимических и физиологических процессах в живых организмах, что сопровождается их активной миграцией по биогеохимическим пищевым цепям.



Р и с. 13.1. Часть периодической таблицы Менделеева, показывающая жизненно важные микроэлементы (металлы и неметаллы) и их токсичность

Аккумуляция ряда микроэлементов в биогеохимических пищевых цепях сопровождается острыми или хроническими токсическими воздействиями на растения, животных и человека, поскольку эти элементы не включаются в физиологические процессы даже в микроколичествах. Наиболее токсичными считаются Pb, Cd, U и Hg (см. рис. 13.1).

13.1. БИОГЕОХИМИЯ МЕДИ

Формы меди в природе

В земной коре медь (Cu) находится в одновалентном (Cu^+), двухвалентном (Cu^{2+}) и самородном состоянии (Cu^0). В биосфере наиболее распространены соединения двухвалентной меди.

Относительно высокое содержание меди (> 0,5 %) найдено в морских глубоководных ферромарганцевых конкрециях. В твердых воздушных аэрозолях медь связана с окисленными анионами (карбонаты, сульфаты, гидроксиды и оксиды) и более 50 % меди находится в растворимой форме. Поскольку растворимость меди сильно зависит от величины pH, кислотные или щелочные осадки, или подкисление/подщелачивание поверхностных вод в значительной степени определяют форму и состояние меди в почвах и природных водах.

Спецификация меди в природных водах также относительно хорошо изучена, что позволило выявить ее основные формы. Например, в системе «вода — твердая фаза» основными неорганическими соединениями меди являются Cu^{2+}, $CuCO_3$ и $CuOH^+$. Их концентрации в водном растворе регулируются такими соединениями твердой фазы, как CuS, $CuFeS_2$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и CuO. Как в растворах, так и в твердой фазе валентность меди может быть или + 1, или + 2. Двухвалентная форма преобладает в окисленных природных водах. Валентность меди играет существенную роль в образовании различных лигандов, определяя, таким образом, ее миграцию в окружающей среде. Одновалентный ион Cu^+ формирует сильные связи с ионом Cl^-, что характерно для морских вод, где хлориды находятся в больших количествах. Напротив, двухвалентные ионы Cu^{2+} формируют стабильные комплексы с карбонатами, фосфатами, гидроксидами, аммонием и многими органическими молекулами. Например, растворенная медь в первую очередь связывается с гуминовыми и фульвокислотами, несмотря на относительно низкие концентрации этих органиче-

ских соединений. В морских водах, содержащих общие гумусовые вещества в концентрации 10^{-6} моль в пересчете на углерод, органические комплексы могут включать в себя до 47 % общей растворенной меди. Большая часть оставшейся Cu^{2+} может быть связана с неорганическим углеродом. В пресных водах наибольшее количество меди (> 90 %) связывается с гуминовыми и фульфокислотами, поскольку содержание этих кислот в водах суши намного выше, чем в морских водах. По-видимому, комплексация меди с органическими веществами будет преобладать в любых природных водах, содержащих более 30 мг/л органического углерода.

Учитывая физико-химическое сходство между механизмами реакций комплексации и адсорбции, можно заключить, что двухвалентная медь проявляет наиболее сильную способность к адсорбции среди различных микроэлементов: она может сорбироваться как на органических, так и неорганических сорбентах. В наибольшей степени изучена сорбция меди на оксидах и глинах (бокс 13.1).

Б о к с 13.1. **Сорбция металлов (меди и цинка) в почве (по Пампура, 1997).**

Основной механизм сорбции металла в различных почвах связан с гетерогенной поверхностью почвенных частиц. Металлы взаимодействуют с функциональными группами почвенных глинистых минералов и органического вещества, с оксидами Fe, Mn, Al, Si и др. Различные механизмы сорбции металла в почвах и почвенных растворах обусловливают и его сорбционные формы: обменные, специфически сорбированные, окклюдированные оксидами и гидроксидами, связанные с органическим веществом и входящие в решетку силикатов, собственных минералов и т.д. Метод фракционирования сорбированных металлов с использованием последовательных экстракций можно использовать для оценки биогеохимической миграции (табл. 13.1).

Исследовались образцы типичного чернозема из Курской обл., в котором медь (30 мг/кг) была распределена следующим образом:

$$Cu_{ост}(92\ \%) \gg Cu_{орг}(7\ \%) \gg Cu_{(Fe+Mn)ox}(0{,}3\ \%)$$

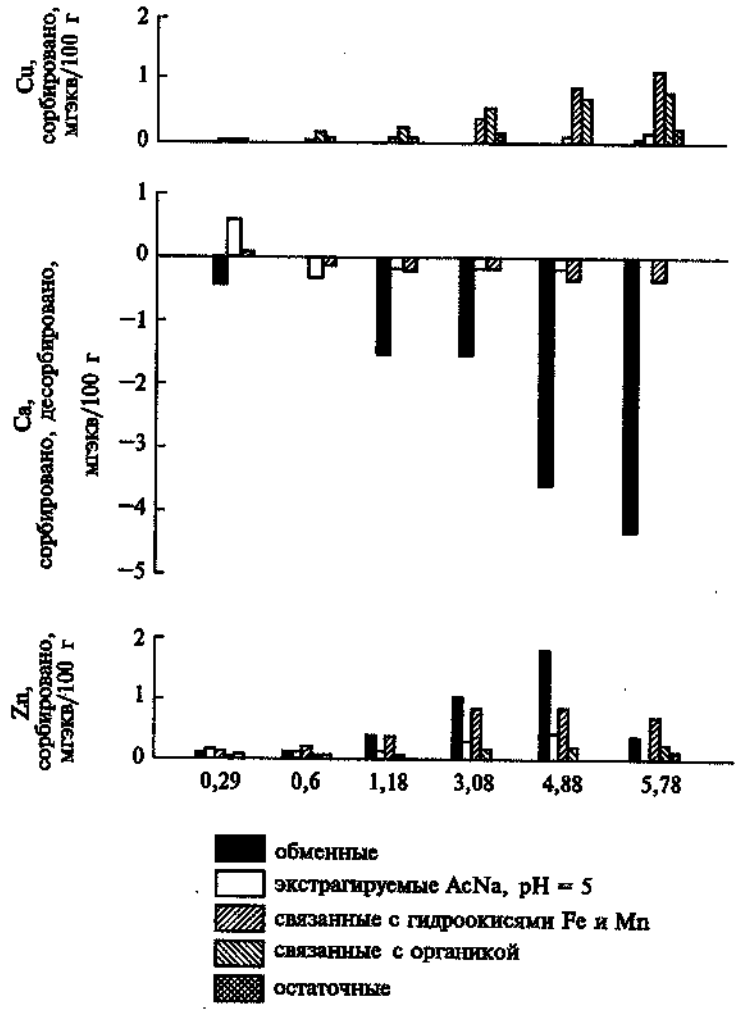
Другие формы (обменная и экстрагируемая ацетатом натрия) не были обнаружены. Распределение цинка (76 мг/кг) значительно отличалось:

$$Zn_{ост}(59\ \%) > Zn_{(Fe+Mn)ox}(33\ \%) >$$

$$> Zn_{обм}(7\ \%) > Zn_{орг}(0{,}6\ \%) > Zn_{AcNa}(0{,}3\ \%)$$

Несмотря на то, что остаточные формы преобладали для обоих металлов, больше меди связано с органическим веществом и гораздо меньше находилось во всех остальных формах. Для цинка характерно более равномерное распределение по формам.

Исходные образцы этого чернозема были насыщены медью и цинком путем их обработки соответствующими солями металлов. Емкость сорбции составляла 1200 мг/кг для Zn и 750 мг/кг для меди (рис. 13.2). После обра-



Р и с. 13.2. Формы сорбированных и десорбированных почвой катионов (по Пампура, 1997)

ботки наблюдалось резкое уменьшение доли остаточной формы ($Me_{ост}$). Преобладающая сорбция цинка происходила в менее прочно связанных формах — $Zn_{обм}$ и Zn_{AcNa}, чем сорбция меди, образующей прочные связи с органическим веществом ($Cu_{орг}$). Для меди и цинка форма, связанная с гидроксидами Fe и Mn ($Me_{(Fe+Mn)ox}$), имеет большое значение. В обоих случаях с ростом содержания сорбированного металла наблюдается увеличение доли более подвижных форм.

Таблица 13.1. **Последовательная экстракция металлов из почвы (по Tessier et al., 1979)**

Экстрагент	t^*, ч	Извлекаемые формы
1 М $MgCl_2$, pH = 7	1	Обменные, сорбированные поверхностью различных компонентов почвы, $Me_{обм}$
1 М CH_3COONa + CH_3COOH, pH = 5	5	Связанные с карбонатами и специфически сорбированные, Me_{AcNa}
0,04М $NH_2OH \cdot HCl$ в 5 % CH_3COONH_4	8	Связанные с оксидами Fe и Mn, $Me_{(Fe+Mn)ox}$
H_2O/HNO_3, pH = 2, затем 3.2 М CH_3COONH_4	5,5	Связанные с органическим веществом, $Me_{орг}$
Полное разложение в смеси $HF/HClO_4$	—	Остаточные, входящие в кристаллическую решетку силикатов, $Me_{ост}$

* Продолжительность экстракции.

Сорбция меди в почвах определяет скорость биогеохимического круговорота этого металла и его доступность растениям.

Прочность связи медь—органика и двойная биологическая роль меди, которая в зависимости от накопления может быть и стимулятором и ингибитором многих процессов, определили интерес к исследованиям влияния соединений меди на рост растений. Установлено, что биологическая активность гидратированной Cu^{2+} выше, чем хелатированной или связанной органически и неорганически в состав комплексов. Токсичность меди не коррелирует с общим содержанием ее валовой или подвижной растворимой формы, а определяется скорее типом связи с различными лигандами. Однако до настоящего времени еще не даны строгие количественные оценки воздействия различных лигандов меди на ее токсичность, так же как не ясна роль почвенной щелочности или щелочности и жесткости природных вод на модификацию этой токсичности.

Медь в биосфере

Биофильность меди более выражена, чем у других микроэлементов. В растениях она способствует синтезу белков, фотосинтезу. Среднее содержание меди в золе растений континентов $(20—25) \cdot 10^{-3}$ %, или 10—15 мг/кг на сухое вещество. Больше меди в бобовых, сложноцветных и лишайниках, меньше — в деревьях, злаках, однако дифференциация по родам и видам невелика. Так, в золе растений различных семейств Казахстана кларки концентрации меди изменяются от 1 до 2,5—3. Фоновые содержания меди в почвах обычно меньше кларка и для валовой формы составляют 20—30 мг/кг.

По сравнению с другими микроэлементами питательная роль меди особенно существенна. Медь входит в состав многих окислительно-восстановительных ферментов, в которых она формирует стабильные комплексы со специфическими белками. Метаболитическая роль меди известна практически для всех организмов. При низких концентрациях в окружающей среде этот элемент необходим для развития живых организмов, тогда как при высоких концентрациях он токсичен. Потребность в меди связана с ее участием в образовании лигандов N, S и O в составе белков. Так, медьсодержащий фермент пластоцианнин в больших количествах содержится в растительных хлоропластах и принимает участие в фотосинтетических реакциях.

У животных Cu участвует в кроветворении, входит в состав ферментов. Кровь моллюсков, пауков, раков и некоторых других беспозвоночных голубая, ее красящий пигмент гемоцианин содержит медь. Дефицит и избыток Cu установлен и у растений, и у животных (бокс 13.2).

Бокс 13.2. **Биогеохимический мониторинг меди в почвах и растениях агроэкосистем южной России**

Почвенно-геохимический мониторинг содержания меди в почвах Ростовской обл. выполнен в масштабе 1:500 000 и включал в себя около 2500 образцов почв и более 2000 растений. Содержание меди было оценено в почвах и сельскохозяйственных культурах: озимой и яровой пшенице, ячмене, ржи, кукурузе, рисе, горохе, люцерне, суданской траве, томатах, капусте, яблоках, винограде и подсолнечнике.

Содержание меди в почвах Ростовской обл. значительно варьировало.

Типы почв	Интервалы значений	Среднее содержание
Южный чернозем	18—146	42,7
Североприазовский чернозем	18—120	32,6
Предкавказский чернозем	19—290	40,8
Каштановые	18—210	39,3

Минимальное содержание меди (до 20 мг/кг) отмечено в песчаных отложениях речных пойм, а максимальные концентрации, превышающие 70 и достигающие 290 мг/кг, наблюдались в основном в южной части области (междуречье Дон — Сал-Маныч). Зоны возрастающих концентраций расположены локально и определяются как природными, так и антропогенными факторами. Природные факторы связаны с действием испарительного барьера, которое часто усиливается развитым здесь орошением. Антропогенные факторы обусловлены использованием медьсодержащих фунгицидов на территории сконцентрированных именно в этой части области садов и виноградников.

Содержание мобильной формы меди, экстрагируемой ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8, в почвах изменялось от 0,05 до 0,41 мг/кг, что составляло менее 1 % от валового содержания этого металла. Однако содержание подвижной меди резко возрастало в загрязненных почвах садов и виноградников до 2,4—12,5 мг/кг. Некоторое увеличение содержания подвижных форм меди наблюдалось также в пределах рисовых чеков, где оно изменялось от 0,26 до 0,94 мг/кг, очевидно, за счет применения орошения и фунгицидов. Сравнение этих величин с ПДК меди в почвах (55 мг/кг для валовой формы и 3 мг/кг для подвижной формы) позволило заключить, что почвы около 5 % агроэкосистем области загрязнены медью. Содержание меди в растениях приведено в табл. 13.2.

Таблица 13.2. **Содержание меди в сельскохозяйственных культурах Ростовской обл., мг/кг сухой массы (по Закруткину, Шишкину, 1997)**

Культура	Пределы колебаний	Фоновое содержание
Зерновые и зернобобовые:		
пшеница	1,9—8,9	4,4
ячмень	1,3—8,0	4,5
кукуруза	1,9—6,1	3,6
рожь	3,5—18,0	7,3
рис	1,3—2,5	1,7
горох	3,6—11,4	6,8
Овощи и фрукты:		
помидоры	5,9—10,8	7,6
капуста	2,0—5,6	3,9
виноград	14,0—18,9	9,6
яблоки	1,7—7,0	3,4

Окончание табл. 13.2

Культура	Пределы колебаний	Фоновое содержание
Кормовые травы:		
люцерна	2,0—7,0	3,7
суданская трава	2,1—6,4	3,7
Масличные культуры:		
подсолнечник	2,0—14,0	6,1

Содержание меди в сельскохозяйственных культурах в размере 2 мг/кг свидетельствует о физиологическом дефиците этого элемента, поэтому отмечено недостаточное снабжение медью таких культур, как кукуруза, рис и в меньшей степени пшеница и ячмень, под которые необходимо внесение медьсодержащих удобрений.

В целом фоновое содержание меди в почвах Ростовской обл. меньше, чем ее геохимический кларк, тогда как содержание в растениях сходно с глобальными фоновыми значениями.

Глобальный цикл меди

Биогеохимия меди как в локальном, так и глобальном масштабе хорошо изучена. Исследования, выполненные во второй половине XX в., позволили рассчитать скорость круговорота меди в наземных и водных экосистемах.

Глобальный цикл меди для конца XX в. показан на рис. 13.3.

Потоки меди определяются ее транспортом с речным стоком. Выпадение меди над океанами с атмосферными осадками оценивается тем же порядком величин, что и поступление в океан за счет трех строго антропогенных источников: прямой сброс отходов в прибрежные воды морей и океанов, сбросы в речные воды, которые в конечном итоге оказываются также в океане и использование медьсодержащих красок, применяемых для обработки корпусов кораблей против их обрастания моллюсками. Каждый из этих источников в несколько сотен раз меньше, чем природный речной сток, доминирующий в биогеохимическом круговороте меди. Воздушный транспорт происходит в основном в виде твердых медьсодержащих частиц, большая часть меди которых (> 90 %) связана с ее выбросами при антропогенной деятельности (плавление металлов, сжигание органического топлива, применение фунгицидов).

Несмотря на относительно малую долю антропогенной меди в ее глобальном круговороте, атмосферный транспорт ответственен за трансграничный перенос этого металла и загрязнение многих экосистем мира, особенно в Европе и Северной Америке.

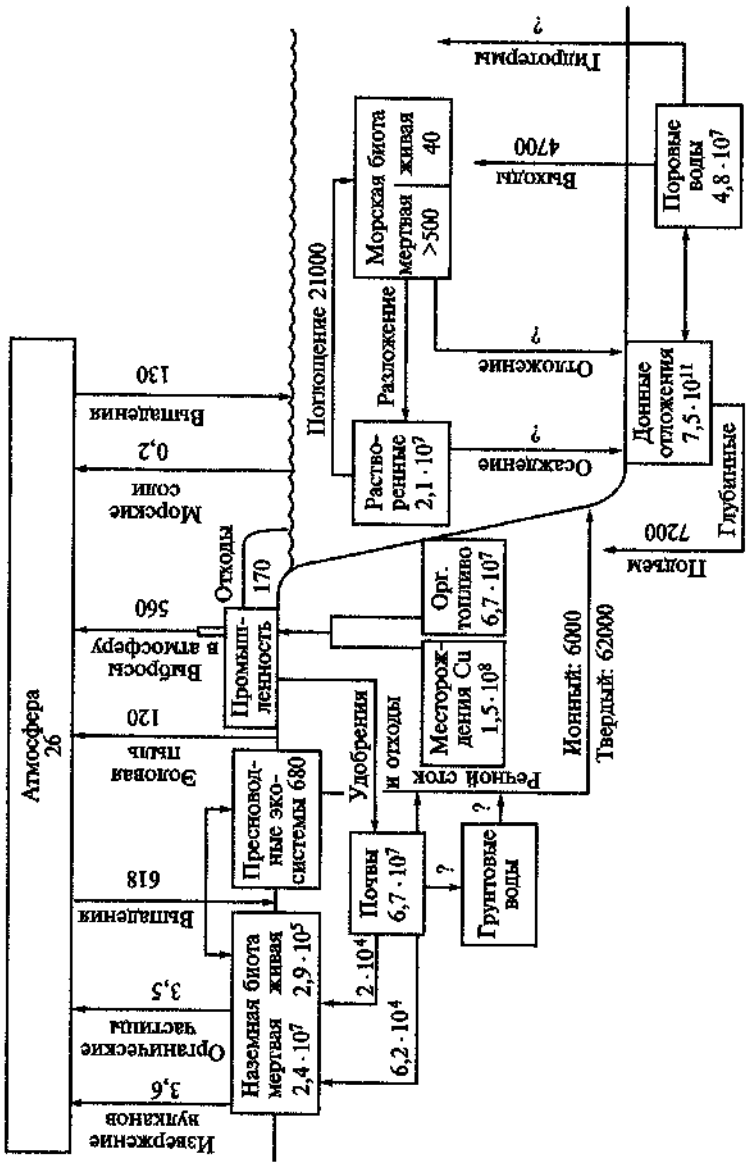


Рис. 13.3. Глобальный цикл меди. Размерность: 10^2 т Cu (запасы) и 10^2 т Cu/год (потоки) (по Nriagu, 1979; Benjamin, Honeyman, 1992)

13.2. БИОГЕОХИМИЯ ЦИНКА

Формы цинка в природе

Концентрация цинка в земной коре имеет тенденцию возрастать при переходе от верхней мантии ($3 \cdot 10^{-3}$ %) к базальтовому слою ($1{,}3 \cdot 10^{-2}$ %) и далее — к гранитному слою ($6 \cdot 10^{-2}$ %). Значительные массы цинка найдены в постмагнетических геологических формациях. Цинково-свинцовые руды аккумулируют более $20 \cdot 10^6$ т Zn. Эти громадные запасы соответствуют лишь 0,001 % от массы цинка, находящегося в дисперсной форме в верхней части гранитного слоя до глубины 1 км.

Цинк в биосфере

Аналогично меди, цинк является важным питательным микроэлементом. Этот элемент входит в состав более 200 ферментов, которые играют важную роль в метаболизме белков, углеводов, липидов и нуклеиновых кислот. Цинк принимает участие в синтезе рибонуклеиновых кислот и хлорофилла. В эритроцитах присутствует Zn-содержащий фермент карбоангидраза. Этот микроэлемент играет очень важную роль в половой активности животных и регулирует механизмы устойчивости растений к морозам и засухам. Цинк участвует в ряде физиологических процессов и соответственно его недостаток сопровождается задержками роста и развития, снижением иммунитета, нарушениями кожного покрова, костеобразования и кроветворения, а также нервными заболеваниями. Хлороз и недостаточное развитие листьев представляют наиболее характерные симптомы недостаточности цинка в растениях.

Избыточное поглощение и аккумуляция цинка приводят к появлению токсических эффектов, которые прежде всего проявляются в виде депрессии окислительной системы и анемии. Избыточное содержание цинка в организме человека сопровождается рвотой, усталостью, развитием пневмонии и фиброза легких.

Большинство видов растений накапливают цинк. Глобальный средний коэффициент биогеохимического поглощения A_x, определяемый как отношение среднего содержания металла в годовой продукции наземной растительности к его содержанию в гранитном слое Земли, равен 12, тогда как для свинца, например, величина этого коэффициента лишь немного больше единицы.

Содержание цинка в наземной растительности широко варьирует, отражая педогеохимические и биогеохимические условия. Фоновое содержание цинка в золе растений континентов, по данным В.В. Добровольского (2003), равно $100 \cdot 10^{-3}$ %, а по данным А. Кабате-Пендиас (1984) колеблется в интервале $(50—320) \cdot 10^{-3}$ % (в пересчете на 5 %-ю зольность), что дает средний кларк концентрации 10—30. Это позволяет отнести цинк к элементам среднего и интенсивного накопления. В деревьях (особенно листьях) цинка больше, чем в травах. Концентрируют цинк береза, осина, салат-латук, сахарная кукуруза, мхи, лишайники, некоторые водные растения. Известны виды, растущие на почвах с ненормально высокой концентрацией цинка (обогащенные цинком биогеохимические провинции), в сухой золе которых содержание цинка достигает 10 или даже 17 %. На цинковых месторождениях растет особая «галмейная» флора. Между содержаниями цинка в растениях и обогащенных им почвах для большинства видов существует прямая зависимость (безбарьерное поглощение). Интенсивность поглощения цинка растениями выше на кислых почвах, где он находится главным образом в катионной форме Zn^{2+}.

Содержание цинка в почвах и растениях агроэкосистем зависит от многих факторов. Например, содержание цинка в почвах агроэкосистем юга России существенно варьирует, изменяясь от 24 до 150 мг/кг, хотя величины < 70 мг/кг характерны для 80 % обследованной территории. Было выявлено несколько зон с избыточным содержанием этого микроэлемента (до 100 мг/кг), расположенных в основном в междуречье Дона—Сала-Маныча. Фоновое содержание цинка, по данным Закруткина, Шишкиной (1997), не сильно отличается для различных почвенных типов (табл. 13.3).

Средние величины сходны с аналогичными данными для черноземов Курской (50—54 мг/кг) и Воронежской (57—76 мг/кг) областей и украинских черноземов (42—56 мг/кг). Кларковые величины содержания цинка в черноземных и каштановых почвах бывшего СССР (Россия, Казахстан, Украина и Молдавия) равны соответственно 62 и 52 мг/кг.

Таблица 13.3. **Содержание валового цинка в почвах Ростовской обл., мг/кг**

Типы почв	Интервал значений	Среднее содержание
Южный чернозем	32—140	69,1
Североприазовский чернозем	31—140	62,2
Предкавказский чернозем	31—130	59,9
Каштановые	24—150	64,8

Биогеохимическая аккумуляция цинка наблюдается в верхнем гумусовом горизонте. Содержание подвижного цинка (ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8) в большинстве сельскохозяйственных черноземных и каштановых почв юга России менее 1 мг/кг (0,12—0,90 мг/кг). Такое содержание считается недостаточным даже для культур со слабым накоплением цинка, что свидетельствует о дефиците этого элемента в почвах. Относительно обогащены почвы под садами и виноградниками, где его среднее содержание возрастает до 2,1 мг/кг. Эти величины значительно ниже, чем соответствующие ПДК (23 мг/кг для подвижной и 150 мг/кг для валовой формы цинка в почве). Общая площадь почв с превышением этих стандартов составляет менее 1 %.

Содержание цинка в сельскохозяйственных культурах юга России изменялось в пределах между 3,6 и 31,0 мг/кг (табл. 13.4). Физиологический дефицит цинка наступает при его содержании в растениях в пределах 10—20 мг/кг, поэтому отмечен недостаток этого элемента в рисе.

Таблица 13.4. **Содержание цинка в сельскохозяйственных культурах Ростовской обл., мг/кг сухого веса**

Культура	Интервалы значений	Фоновое содержание
Зерновые и зернобобовые:		
пшеница	10,0—60,0	27,0
ячмень	10,0—54,0	27,0
кукуруза	18,0—46,0	30,0
рожь	20,0—45,0	30,0
рис	14,0—18,9	15,8
горох	17,3—50,5	30,7
Овощи и фрукты:		
помидоры	8,7—19,4	13,3
капуста	11,0—17,4	12,7
виноград	1,1—8,6	3,6
яблоки	1,9—45,9	8,5
Кормовые травы:		
люцерна	14,0—50,0	28,9
суданская трава	12,0—63,0	29,8
Масличные культуры:		
подсолнечник	12,0—46,0	26,0

Таким образом, содержание цинка в большинстве сельскохозяйственных культур Ростовской обл. близко к средним значениям этого показателя для сходных регионов, составляющего 30 мг/кг. Однако среди обследованных культур дефицит цинка наблюдался в 15 % проб пшеницы и ячменя, 21 % проб масличных культур, 14 % проб кормовых культур, овощей и фруктов. Ряд аккумуляции цинка в растительности был следующим: виноград (1,0) → яблоки (2,4) → капуста (3,5) → помидоры (3,7) → рис (4,4) → подсолнечник (7,2) → пшеница, ячмень (7,5) → люцерна (8,0) → кукуруза, рожь (8,3) → бобовые (8,5ppm). Эти концентрации менее ПДК, величины которого составляют для зерновых — 50, подсолнечника — 30, овощей и фруктов — 10 мг/кг сырой массы.

Глобальные биогеохимические потоки цинка

Запасы цинка в горных породах. Содержание цинка в осадочных породах:

Осадочные породы	Содержание Zn, мг/кг	Масса Zn $\times 10^{12}$ т
Глины	95	108,0
Песчаники	16	6,9
Карбонаты	20	14,2
Всего		129,1

Общая масса цинка в седиментационых породах составляет $129{,}1 \cdot 10^{12}$ т, или только 30 % от соответствующей общей массы этого элемента в континентальной земной коре ($419 \cdot 10^{12}$ т). В объеме всей планеты в осадочных породах в течение геологической истории Земли аккумулировано 23 % всей массы цинка. Эта величина превышает количество цинка, освобожденное при гипергенном метаморфизме гранитного слоя (17—19 %). По-видимому, дополнительное поступление этого элемента происходило при вулканизме.

Потоки цинка в тропосфере. Значительное количество цинка поступает в тропосферу (приземные слои атмосферы) за счет эмиссии из растений. Установлено, что в течение года с 1 м^2 кроны растений может улетучиваться до 9 кг цинка в виде терпеновых соединений. Кроме того, в процессах биометаллизации в субаквальных прибрежных ландшафтах происходит как формирование, так и разложение органоцинковых соединений, хотя количественные характеристики этого процесса еще отсутствуют как в региональном, так и глобальном масштабе.

Фоновая концентрация цинка в воздухе над сушей в последние десятилетия колеблется между 2 и 70 нг/м^3. В виде минеральной пыли в атмосферу поступает значительное количество цинка. Среднее содержание его в почве равно 50 мг/кг. В глобальном масштабе ежегодное поступление цинка с пылью в тропосферу составляет $0{,}3 \cdot 10^6$ т/год, из которых около $0{,}1 \cdot 10^6$ т может переноситься и выпадать над океаном, а оставшаяся часть — над сушей.

Фоновое содержание цинка в атмосферных осадках значительно варьирует в различных регионах. Минимальные величины отмечаются в полярных и горных регионах, где содержание пыли в воздухе низкое, хотя и в этих регионах рассматриваемые величины сильно различаются. Например, в снеговой воде Антарктиды содержание цинка около 0,03—0,04 мкг/л, однако в относительно более загрязненном пылью снегу Гренландии эти величины составляют 0,3—0,4 мкг/л. Наибольшее содержание цинка в снежном покрове отмечено на Шпицбергене — 31 мкг/л, в высокогорных районах Центральной Евразии — в пределах от 20 до 50 мкг/л.

В дождевых водах фоновых регионов содержание цинка изменялось в пределах 10—40 мкг/л, тогда как в загрязненных районах оно намного выше. Принимая среднюю величину, равную 20 мкг/л, глобальный поток оценен в $2{,}3 \cdot 10^6$ т/год.

При извержениях вулканов в атмосферу выбрасывается цинка в среднем $0{,}2 \cdot 10^6$ т/год.

Цинк в системе «почва — растение». Содержание цинка в наиболее распространенных видах растений Северной Америки изменяется в пределах 320—640 мг/кг сухой золы, в растительности Южного Урала — в пределах 150—750 мг/кг. Среднее глобальное содержание цинка в растениях для 1970—1980 гг. составляет около 50 мг/кг сухой массы или около 1000 мг/кг в золе. Более поздние оценки дают среднюю величину в размере 30 мг/кг сухой биомассы, 600 мг/кг в золе или 12 мг/кг сырой массы растений.

На основании этих оценок, общая глобальная масса цинка в наземных экосистемах составляет около $75 \cdot 10^6$ т и годовое потребление — около $5{,}2 \cdot 10^6$ т/год. Сходными величинами характеризуется годовой возврат в почву. Большая часть цинксодержащих растительных органических остатков легко разлагается, и после минерализации этот металл снова возвращается в почву. Среднее содержание цинка в торфах и лесной подстилке составляет около 20 мг/кг сухого веса, в почвенном гумусе — в 4—5 раз больше. Соответствен-

но запасы цинка в торфах и лесной подстилке достигают $14 \cdot 10^6$ т и в почвенном гумусе — около $200 \cdot 10^6$ т. Валовое содержание цинка в гумусовых горизонтах почв умеренного пояса Северного полушария изменяется от 20 до 80 мг/кг, составляя в среднем около 50 мг/кг в европейской части России и 48 мг/кг в США.

От 40 до 60 % валового цинка находится в почве в виде комплексов с органическим веществом, обменной и сорбированной на гидроксиде железа форме (см. бокс 13.1). Несмотря на то что водорастворимые фракции цинка составляют незначительную часть от его общего содержания в почве, именно они играют наиболее важную роль в биогеохимической миграции этого микроэлемента. Глобальный коэффициент водной миграции K_x, определяемый как отношение содержания цинка в поверхностных водах к величине его кларка в земной коре, для цинка больше 3, тогда как для свинца только 0,5. Среднее глобальное содержание цинка в речных водах составляет около 20 мкг/л. С речными водами в Мировой океан выносится $0{,}82 \cdot 10^6$ т/год, причем во взвешенной форме с твердыми частицами транспортируется 87 % от общего речного стока цинка.

Потоки цинка в океанических экосистемах. В морских водах преобладают водорастворимые неорганические соединения цинка. Около 90 % взвешенного и 35 % растворенного цинка речных вод отлагаются в прибрежных водах. Это сопровождается ежегодной аккумуляцией $0{,}6 \cdot 10^6$ т цинка, поступающего в океан с суспензиями, и около $0{,}5 \cdot 10^6$ т — в растворимой форме, в пелагиаль океана. Средняя концентрация растворимого цинка в морских водах составляет около 5 мкг/л, что дает запасы в океане в размере $6{,}8 \cdot 10^6$ т. Количественная оценка взвешенного цинка в океане пока затруднена.

Современные оценки содержания цинка в океанических фотосинтезирующих организмах варьируют от 38 до 850 мг/кг сухого веса, составляя в среднем 50 мг/кг. Следовательно, в составе этих организмов сосредоточено до $0{,}17 \cdot 10^6$ т, что в 440 раз меньше, чем в наземной биомассе. Однако следует учитывать значительную скорость регенерации биомассы, связанную с высокой биопродуктивностью океана. Так, в течение года около $30 \cdot 10^6$ т цинка ассимилируется океаническими фотосинтезирующими организмами в повторяющихся циклах ассимиляции и диссимиляции биомассы планктона. В зависимости от региона от 4 до 50 % растворимого цинка может находиться в форме органоцинковых соединений. Процеес микробного метилирования цинка в морских водах сопровождается накоплением этого металла в сопряженных воздушных слоях.

В воздушной массе над океаном содержание цинка варьирует от 0,05 до 60 нг/м^3 со средней величиной в дождевой воде пелагиальной зоны, равной 6,0 мкг/л. Это дает поток в размере $2{,}5 \cdot 10^6$ т/год, превышающий в три раза годовой сток цинка с речными водами в Мировой океан.

13.3. БИОГЕОХИМИЯ СЕЛЕНА

Селен в биосфере. Источником селена для биосферы служат изверженные горные породы, вулканические дымы, гидротермы, поэтому в районах современного и древнего вулканизма почвы и осадочные породы нередко им обогащены. Вследствие того что вулканическая сера сильно обогащена селеном (до $200 \cdot 10^{-6}$ %), пермские глины, формировавшиеся в эпохи интенсивного вулканизма, содержат в сотни раз больше селена, чем другие осадочные породы.

Для растений и животных селен ядовит, его соли опаснее солей As, но в малых количествах он необходим для жизни. Микроорганизмы, аналогичные серобактериям, окисляют элементарный селен до селенитов ($Se^0 — SeO_3^{2-}$). В целом биофильность селена высокая: лишь в 2 раза меньше, чем у серы (превышает биофильность K и Ca).

Среднее содержание селена в почвах земного шара близко к его кларку — 0,4 мг/кг. В растениях фоновые содержания его не превышают 10 мг/кг сухой массы. Среднее содержание селена в почвообразующих породах (кларк) составляет около 0,3 мг/кг. Повышенные концентрации элемента отмечены в ряде осадочных пород (песчаники, сланцы), вулканической сере, сульфидах и фосфоритах. Содержание этого микроэлемента в большинстве почвенных типов изменяется в пределах 0,01—1,0 мг/кг. Более обогащенными являются пойменные, каштановые почвы, черноземы и сероземы (0,3—1,0 мг/кг), тогда как дерново-подзолистые и песчаные почвы относительно обеднены (0,05—0,2 мг/кг).

Содержание селена в большинстве живых организмов колеблется от 0,01 до 1,0 мг/кг. Данный химический элемент концентрируется в ряде микроорганизмов, грибов, морских организмов и определенных видов растений, например бобовых, крестоцветных, мареновых и сложноцветных, аккумулирующих селен в размере до 1 мг/кг сухого веса. Аккумуляция селена в пастбищных травах зависит от характера почв и видовых особенностей растений. Биоак-

кумуляция этого элемента наблюдается в экосистемах со слабощелочными почвами. В кислых подзолах и торфяниках его миграция и аккумуляция менее выражены.

Микроорганизмы играют важную роль в биогенной миграции селена: могут восстанавливать селениты до металлического селена и окислять селениды. Живые организмы синтезируют селенометионин, селеноцистин и метилируют неорганические соединения элемента. В растениях, концентрирующих селен, были обнаружены селеноцистатионин, селеногомоцистеин, метилселенометионин и селеносинигрин.

Дневное потребление селена человеком с пищей и животными с кормами не превышает 50—100 мг/кг воздушно-сухого рациона. В физиологических концентрациях соединения селена обладают антиоксидантными свойствами, повышают восприятие света сетчаткой глаза, влияют на фосфорилирование, декарбоксилирование трикарбоновых кислот. Селен входит в состав фермента глутатионпероксидазы.

Выполненный в конце XX в. обзор, посвященный анализу глобального круговорота селена, показывает основные запасы и потоки этого микроэлемента (табл. 13.5).

Приведенные в табл. 13.5 величины можно рассматривать лишь как предварительные для глобального круговорота селена, поскольку как природные, так и антропогенные потоки этого элемента еще недостаточно изучены.

Таблица 13.5. **Глобальные усредненные концентрации и запасы селена (по Nriagu, 1989)**

Резервуар	Среднее содержание Se	Запасы, т · 10^6
Литосфера, до глубины 45 км	0,05 мг/кг	$2{,}8 \cdot 10^6$
Почвы, до глубины 1,0 м	0,4 мг/кг	$1{,}3 \cdot 10^6$
Почвенный гумус	0,2 мг/кг	0,32
Органическое топливо:		
уголь	3,4 мг/кг	34
нефтяные сланцы	2,3 мг/кг	$1{,}1 \cdot 10^2$
сырая нефть	0,2 мг/кг	0,046
Наземная биомасса:		
растения	0,05 мг/кг	0,06
животные	0,15 мг/кг	0,00015
лесная подстилка	0,08 мг/кг	0,0096

Океаны:		
растворенный поверхностный слой	30 нг/л	0,84
растворенный глубинный слой	95 нг/л	$1{,}3 \cdot 10^2$
Взвеси:	3 мг/кг	0,21
вода в порах донных отложений	0,3 мкг/л	99
Реки:		
растворенная форма	60 нг/л	0,002
взвеси	0,8 мг/кг	2,4
мелкие грунтовые воды	0,2 мкг/л	0,0008
полярные льды	20 нг/л	0,4

13.4. БИОГЕОХИМИЯ БОРА

Бор в биосфере. Биофильность бора высокая, примерно как у фосфора. Известны болезни растений, связанные с его дефицитом и избытком. От избытка бора болеют животные.

Источниками поступления бора в биосферу являются продукты вулканических процессов, выветривания изверженных и метаморфических пород; бораты, вынесенные из морских отложений, и морские воды. Реки выносят бор в океан, где он концентрируется. Однако в историческом аспекте главным поставщиком бора служил не речной сток и выветривание пород материков, а вулканизм; талассофильность этого химического элемента высокая. Из морской воды часть его атомов поглощается илами, а часть вместе с Cl и S переносится на материки с атмосферными осадками («циклические соли»). Так в регионах с влажным климатом осуществляется круговорот бора: океан — атмосфера — ландшафт — речной сток — океан. Обладая хорошей растворимостью соединений, он почти не задерживается в ландшафтах. Подвижность бора определяет его доступность и относительно высокое содержание в деревьях. Зола деревьев и кустарников содержит в среднем $(5—50) \cdot 10^{-3}$ % B — n — 10 n кларков концентрации, что в 2—10 раз больше, чем в травах и овощах.

В результате биогеохимической активности бор перераспределяется в различных компонентах биосферы, включая биогеохимические пищевые цепи: породы → почвы → растения → животные → человек.

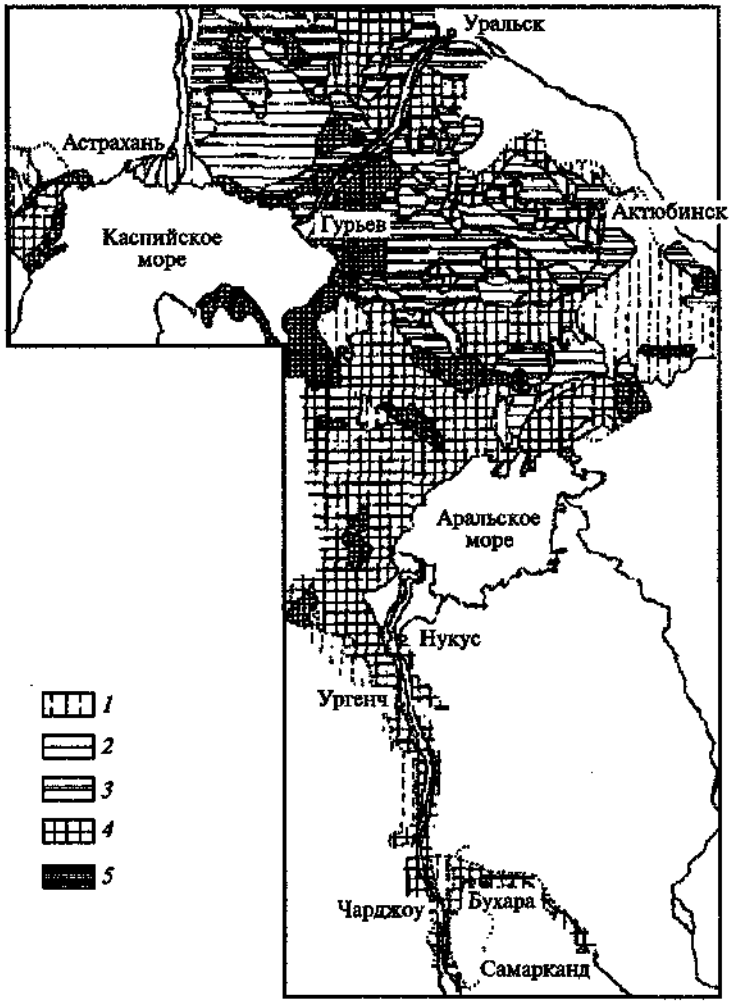
Обогащенные бором пищевые цепи в аридных экосистемах

Климатические и геохимические условия аридных областей способствуют миграции бора, которая при определенных условиях приводит к его накоплению в пищевых цепях. Аридность климата, связанная с 4—5-кратным превышением испарения над осадками, приводит к низким величинам поверхностного и грунтового стоков. Изобилие засоленных озер усиливает выраженность испарительного барьера и концентрацию различных химических элементов, включая бор. Высокая скорость минерализации растительных остатков способствует интенсификации биогеохимического круговорота. Гидрохимические параметры природных водоемов в аридных условиях стимулируют аккумуляцию бора вследствие насыщенности вод солями, низкого содержания органического вещества и высокой щелочности. Распространенность глинистых, засоленных, первично бороносных пород в нейтральных и щелочных геохимических условиях благоприятствует выносу бора из пород и его накоплению в почвенном профиле на сорбционном, испарительном, а также кальциевом и магниевом барьерах. Здесь хорошо выражена биогенная аккумуляция многих элементов, в том числе и бора. Примером может служить территория пограничных областей Казахстана и Узбекистана с распространением обогащенных бором степных и пустынных экосистем (рис. 13.4).

Преобладающие ландшафты представлены сухими степями, полупустынями и пустынями в основном кальциево-натриевого, гипсового и соленосного типов. Хорошо выраженные формы мезо- и микрорельефа в виде блюдцеобразных и вытянутых впадин, логов временных водотоков, повышений и увалов на общем равнинном фоне при неглубоком залегании грунтовых вод приводят к контрастному распределению увлажнения, четкой дифференциации почвенного и растительного покровов. Все это сопровождается интенсивной аккумуляцией бора в засоленных впадинах на испарительном биогеохимическом барьере. Миграция данного химического элемента происходит в биогеохимических пищевых цепях бора в аридных экосистемах.

Бор в горных породах. Почвообразующие породы в аридном регионе представлены преимущественно неогеновыми и четвертичными отложениями, часто засоленными, карбонатными, тяжелого механического состава (глинистые, известково-мергелистые толщи). В глинах, известниках и песках основную часть бора поставляют слюды, а не собственно борные минералы. Ниже представлено содержание бора в горных породах аридных регионов (I — Казахстана, II — Узбекистана).

Породы	Содержание бора, мг/кг
I. Третичные глины	126
Современные четвертичные глины:	
глины и тяжелые суглинки	77,1



Р и с. 13.4. Карта содержания бора в аридных почвах, мг/кг:
1 < 20; *2* — 20—30; *3* — 30—40; *4* — 40—70; *5* > 70 (по Ковальскому, 1978)

средние суглинки	51,6
легкие суглинки	32,5
супеси и пески	19,4
II. Морские типоморфные разности:	
глины суббентонитовые	59
глины	36
алевролиты	35
песчаники	22
гравелиты	19
Глины:	
типично морских фаций	36
лагунно-морских и лагунных	65
континентальных соленосных бассейнов	97
Известняки:	
морского происхождения	25
лагунного	31
континентальных бассейнов	42

Содержание бора в осадочных породах Прикаспия колеблется от 3 до 600 мг/кг, в среднем 100—300 мг/кг. Это в 2—3 раза выше кларков для данных пород (100 мг/кг), что связано с распространением здесь бороносных пермских толщ: чем тяжелее гранулометрический состав пород, тем выше в них содержание бора. Например, неогеновые глины Казахстана содержат в среднем 126 мг/кг бора, современные глины — 77,1 мг/кг, а супеси и пески — только 19,4 мг/кг.

Бор в почвах. Многочисленные исследования, проведенные по определению содержания бора в почвах аридного региона (Казахстан, 1980), выявили высокие его величины.

Почвы	Содержание бора, мг/кг	
	Пределы	*Среднее*
Южные черноземы	18—100	52 ± 4,2
Каштановые	1,1—88	47,2
Светло-каштановые	10—82	35,4 ± 3,05
Бурые	14—3560,0	299,3
Солонцы	8—318,2	101,3
Солончаки	20,0—400,0	114,7
Сероземы*	71—93	—
Аллювиально-луговые	19—55	35,1
Солончаково-луговая*	110—170	—

*Данные по Узбекистану (см. рис. 13.4).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что южные черноземы Казахстана, содержащие 52 ± 4,2 мг/кг бора, значительно превышают среднее содержание этого микроэлемента в черноземах европейской части России (31,3 мг/кг).

В большей степени обогащены бором солончаки, солонцы и пустынные почвы Казахстана, а также орошаемые пойменные и пойменно-торфянистые почвы Узбекистана (> 70 мг/кг в среднем). Минимальное содержание данного микроэлемента наблюдается в примитивных почвах на песках: менее чем 34—36 и даже < 18 мг/кг (см. рис. 13.4).

Бор в поверхностных водах. Содержание бора в природных водах коррелирует с их гидрохимическим составом и величиной их минерализации (табл. 13.6).

Таблица 13.6. **Содержание бора в природных водах аридных регионов**

Регион	Тип природных вод	Минерализация, мг/л	Содержание бора, мг/л	
			Пределы	Среднее
Прикаспийская низменность	Р. Урал	390—630	0,03—0,12	0,09
	Р. Уил	3030—4560	0,11—0,48	0,25
	Колодцы	9500—12 400	0,2—5,0	1,5
	Соленые озера	95 600—122 000	0,9—108	19,5
	Оз. Доссор	87 700	7,7—13,0	10,5
Плато Устюрт	Оз. Сам	1500	—	0,35
	Оз. Косбулак	4340	—	0,65
	Рассолы оз. Барсакельмес	92 710	—	13,0
	Рассолы оз. Денгиз- Куль	98 700	—	40,0
Аллювиальные равнины	Дельта р. Амударья	400—760	0,03—0,14	0,09
	Долина р. Зеравшан	400—830	0,04—0,4	0,20

Из приведенных данных видно, что при величинах минерализации вод до 5000 мг/л содержание бора составляет около 1 мг/л, тогда как при минерализации до 50 000 мг/г содержание бора достигает 15 мг/л и выше. Высокое содержание бора в северных областях Казахстана было обнаружено в 37,2 % обследованных открытых водоемов и 55,5 % колодцев. Относительно низкое среднее содержание бора в водах больших рек (Амударья и Зеравщан), составляющее до 0,4 мг/л, можно объяснить тем, что формирование гидрохи-

мического стока этих рек в основном происходит за пределами аридной зоны.

Многие колодцы с высоким содержанием бора в грунтовых водах являются источниками питьевых вод для местного населения и животных. В некоторых случаях соленые озера могут служить источником питья для животных. В конце лета содержание бора в этих водах дополнительно возрастает из-за накопления этого микроэлемента на испарительных барьерах.

Бор в растениях. Содержание бора в растениях отражает его пространственную дифференциацию в почвах. В наибольшей степени аккумуляция бора в солянковой и полынно-солянковой растительности наблюдается на солончаках, где содержание элемента в видах из семейства маревых изменяется от 89 до 260 мг/кг сухой массы, а в сложноцветных, особенно полынях, составляет 46—300. Высокая концентрация бора отмечена в луговой растительности на засоленных пойменных почвах — от 30 до 140 мг/кг сухой массы. Другие растительные сообщества сухих степей: злаково-полынные, полынно-дерновинно-злаковые и разнотравно-злаковые — накапливают в среднем 2,4 мг/кг сухой массы. Злаковые сообщества обеднены бором: максимальное содержание достигает 13—19 мг/кг сухой массы.

Различные растения поглощают бор из почв в разной степени. Безбарьерное (пропорционально содержанию в почве) поглощение обычно для полыни морской *Artemisia maritima*, кермека (*Limonium suffriticosum Ktze*), солероса *Salicornia herbacea L.*, биюргуна *Anabasis aphyllia L.* и прутняка *Kochia prostrata Schat.* Например, полынь солянковая, произрастающая на обогащенных бором почвах, аккумулирует 36,8 мг/кг, а на менее обогащенных почвах — лишь 12,4 мг/кг сухой массы. Максимальная биогеохимическая аккумуляция характерна для галофитов. На солончаках плато Устюрт содержание бора в солеросе достигает 108 мг/кг. Существует ряд растений — концентраторов бора, которые всегда содержат его в повышенном количестве. Солянки *Salsola* и биюргун *Anabasis salsa Benth.* являются типичными примерами подобных растений. Злаки, напротив, не концентрируют бор, и его содержание в среднем в 100 раз меньше, чем у растений-концентраторов, например, у ковыля, — 9,5 мг/кг сухой массы.

Микробы играют важную роль в биогеохимической миграции бора в аридных экосистемах. В обогащенных бором экосистемах в микробную биомассу включается 0,018—0,125 % его количества в почвах. Содержание бора в микроорганизмах напрямую зависит от

его содержания в почвах, причем их адаптационная способность по отношению к бору в этих экосистемах повышена.

Бор в организме животных. В аридных условиях содержание в почве бора более 30 мг/кг является токсичным для растений и животных. Эту величину можно рассматривать как предельно допустимую. Физиологические и морфологические изменения в росте и развитии растений при этом указывают на типичные признаки борной токсичности.

Высокое содержание бора в кормовых травах приводит к возрастающему поглощению данного микроэлемента животными. Потребление бора овцами с пастбищной растительностью злаково-разнотравных степей на лугово-каштановых почвах возрастает в 4 раза по сравнению с контрольными районами, достигая 86 мг в сутки на сырой вес. Проведенные наблюдения показывают, что выпас на пастбищах белополынных степей на бурых пустынно-степных почвах сопровождался потреблением бора овцами в 10 раз больше, а белополынно-солянковых степей — в 40 раз больше, чем в контрольном районе с низким содержанием бора в почвах. Такое высокое поглощение сопровождается заболеванием животных борным эндемическим энтеритом, характеризующимся пониженной активностью протеолитических ферментов поджелудочной железы и желудочно-кишечного тракта в 2 раза, уменьшением борновыделительной функции почек в 60 раз и потерей организмом меди, цинка и азота. Содержание бора в больных животных было в 5 раз больше, чем в здоровых животных из контрольного района, 145 против 24 мг/кг. Аккумуляция бора особенно интенеивно происходит в селезенке, печени, мускулатуре скелета. Число заболевших эндемическим энтеритом животных достигает 16 % популяции при падеже среди последних в 40—45 %.

Признаки избыточного накопления бора у животных связаны со снижением резистентности к различным болезням и с ростом случаев заболевания эндемическим борным энтеритом. Проявление этих биологических эффектов, однако, прослеживается только у 1—20 % численности организмов в экосистемах, обогащенных бором, что объясняется гетерогенностью популяций и различной адаптацией отдельных индивидуумов к избытку бора.

13.5. БИОГЕОХИМИЯ МОЛИБДЕНА

Молибден в биосфере. Молибден является жизненно важным микроэлементом для растений и животных. Поскольку он входит в состав биохимического фермента азотфиксирующих бобовых ви-

дов, то участвует в процессах биологической фиксации молекулярного азота из атмосферы.

Молибден относят к группе интенсивного и среднего биологического накопления. В золе растений его среднее содержание составляет $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ %, что дает средний кларк концентрации 16, т. е. растения малочувствительны к его повышенному содержанию. Более восприимчивы к избытку молибдена животные (овцы, крупный рогатый скот), у которых при этом развивается молибденозис (расстройство пищеварения, потеря веса, поражение шерсти и другие заболевания), — особенно типичный для районов молибденовых месторождений (Россия, Англия, Канада, США, Швеция и др.). Так, в Армении у населения была установлена «молибденовая подагра», вызванная уменьшением соотношения меди и молибдена в крови. Особенно подвержены молибденозису ландшафты с карбонатными почвами, в которых молибден подвижен, доступен растениям и через воду и корма поступает в организмы животных и человека.

Биогеохимические исследования показывают наличие как дефицита молибдена в растениях, так его токсичность в кормовых культурах для животных. Дефицит молибдена возможен при его содержании $\leq 0{,}1$ мг/кг, тогда как токсичность для животных проявляется при содержании в кормах Mo > 10 мг/кг сухой массы. Содержание молибдена в почвах варьирует от 0,1 до 40 мг/кг.

Источники поступления молибдена в окружающую среду довольно разнообразны. Наиболее интенсивное воздействие на ландшафты оказывают горно-металлургические молибденовые комбинаты (например, Тырныауз в Приэльбрусье), в пыли которых содержание молибдена достигает нескольких сотен и даже тысяч кларков концентрации.

Глава 14. Взаимодействия биогеохимических циклов

Ранее (см. ч. III) были рассмотрены качественные и количественные параметры биогеохимических циклов отдельных макро- и микроэлементов. Углерод, азот, фосфор, сера, кальций, кремний — основные биофильные элементы, использующие живые организмы для построения своих тканей. Для процессов размножения и энергетического обмена необходим также и ряд микроэлементов, которые хотя и поглощаются в микроколичествах, но являются жизненно важными для живых организмов. К их числу относят цинк, медь, селен, молибден, бор и другие микроэлементы, представленные в различных количествах в геологических породах, атмосфере и океане. Физиологические процессы в живых организмах вместе с химическими, физическими, геологическими, а главное, биогеохимическими процессами перераспределяют эти и другие элементы между живой и неживой материей в больших и малых биогеохимических циклах биосферы.

Различные биогеохимические циклы переплетены самым тесным образом и в конечном итоге управляются солнечной энергией через фотосинтетические процессы фиксации углерода. Исключением из этого правила являются гидротермальные источники, где энергия для фиксации углерода и биологического синтеза получается при неорганическом восстановлении химических соединений геологических пород. Основные реакции, протекающие внутри различных биогеохимических циклов, сводятся к процессам окисления и восстановления, и эти процессы объединяют биогеохимические циклы различных элементов и обусловливают их взаимодействие.

В связи с этим данная глава посвящена анализу взаимодействий биогеохимических циклов различных жизненно важных элементов. Основное внимание уделено стехиометрическим аспектам поглощения питательных элементов и их роли в лимитировании продуктивности экосистем; стехиометрическим проблемам рециклирования питательных веществ; термодинамике бактериальных энергетических процессов и биогеохимическим моделям.

14.1. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ РОЛЬ В ЛИМИТИРОВАНИИ ПРОДУКТИВНОСТИ ЭКОСИСТЕМ

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что соотношения различных питательных элементов в живых организмах могут быть предсказаны. Установлено, что отношение C:N в микробной плазме находится в пределах между 4 и 10, в почвенном гумусе — от 6 до 35 и в лесной биомассе — около 160. Используя величины этих отношений, можно рассчитать то количество азота, которое будет необходимо для получения годового прироста биопродуктивности наземных экосистем при годовой фиксации углерода в размере $60 \cdot 10^9$ т. Расчеты показывают, что $0{,}4 \cdot 10^9$ т азота должно участвовать в биогеохимических циклах глобальной

наземной экосистемы, однако необходимо помнить, что азот и фосфор являются дефицитными элементами во многих экосистемах, их наличие служит лимитирующим фактором для продуктивности этих экосистем.

Восстановление одного моля двуокиси углерода в оксигенном фотосинтетическом процессе формирования углеводов и во взаимосвязанном процессе расщепления одного моля воды сопровождается выделением одного моля кислорода, который, в свою очередь, потребляется в процессе дыхания (окисления). Организмы, фиксирующие углерод при фотосинтезе, также требуют постоянного поступления питательных элементов, таких как N, P, K, Ca, Mg и другие, формируя таким образом связи между звеньями биогеохимических пищевых цепей и взаимосвязи между циклами различных питательных элементов. Доступность этих элементов в различных наземных и водных экосистемах и определяют гетерогенность величин первичной продуктивности и пространственное разнообразие экосистем.

Биогеохимические циклы углерода и азота имеют ряд сходных характеристик, которые определяются быстрым рециклированием этих элементов в пределах отдельных (относительно малых) компонентов экосистем. Рециклирование протекает даже внутри одного организма. Более медленным является круговорот азота при взаимодействии различных компонентов биосферы, например, между атмосферой и донными отложениями океанов, или между атмосферой и почвенной органической материей (см. гл. 6). Отношение углерода к азоту в живой биомассе изменяется от 7 (морские микроорганизмы) до 100 (древесная масса лесов). В мертвом органическом веществе это отношение постепенно возрастает при протекании процессов захоронения и диагенеза, что сопровождается высвобождением азота и его рециклированием.

Фосфор в биомассе запасается еще в меньших количествах, чем азот. Для морских организмов, например, атомное отношение углерода к фосфору составляет 106:1. Ископаемое топливо и ископаемое органическое вещество в целом обеднены фосфором, что свидетельствует о быстром и эффективном рециклировании соединений органического фосфора. В меньшей степени подвержен рециклированию фосфор геологических пород, где его запасы оценены в $(0{,}8—1{,}1) \cdot 10^9$ т (см. гл. 9). Доступность или дефицит фосфора даже в большей степени, чем азота, может определять продуктивность наземных и морских экосистем.

Биогеохимические циклы серы и углерода тесно взаимодействуют. Атомное отношение C:S в живой биомассе равно 200:1. Однако ископаемая органическая масса, особенно захороненная в древних морских отложениях, содержит значительные количества серы, достигающие 10 % по весу, и атомное соотношение C:S уравнивается (1:1). Это отношение серы к углероду существенно превышает обычное содержание серы в живых организмах, изменяющееся от 0,5 до 1,5 % на сухую массу.

Биогеохимический цикл серы является одним из наиболее сложных и значительных в биосфере, несмотря на то, что сера и ее соединения представлены в незначительных количествах в биомассе. Такие классы бактерий, как сульфатокисляющие и фототрофные серные бактерии, постоянно переводят огромные количества серы из сульфидов в сульфаты в процессах транспорта энергии (см. гл. 10). Другая группа бактерий может использовать сульфаты как окислитель при дыхании в процессах ассимиляторной сульфатредукции. Эти процессы важны не только для биогеохимического цикла серы, но также играют огромную роль при взаимодействии между различными питательными веществами в их биогеохимических циклах в экосистемах и в целом в биосфере.

Многие микроэлементы также необходимы живым организмам, хотя и в следовых количествах. Наиболее важные из них: Cu, Zn, Co, B, Se и Mo — описаны в гл. 13. Среди других следует отметить Na, F, Cl, Br, I, Fe, Mn, Cr и V. Распределение этих элементов в биосфере зависит от химических, физических, биохимических, физиологических и биогеохимических процессов, хотя степень влияния этих процессов различна для разных элементов. Среди элементов, поглощаемых организмами в микроколичествах, наиболее важным является железо. В организмах железо включено в состав ряда клеточных ферментов, например, управляющих процессами дыхания. Как показано ранее (см. гл. 3 и 4), *Thiobacillus ferrooxidans* и некоторые другие микробы получают энергию при окислении Fe^{2+}. Отложения, обогащенные пиритом и органическим веществом, участвовали в процессах, регулирующих баланс кислорода на ранних стадиях эволюции биосферы на Земле. Эти процессы продолжают оставаться значимыми и в настоящее время.

Таким образом, биогеохимические циклы многих питательных элементов включают в себя окислительно-восстановительные процессы, которые ответственны за перевод химических элементов из коры Земли в биогеохимические пищевые цепи. Известно, что организмы управляют биогеохимическими циклами многих элементов. Микроорганизмы играют наиболее важную роль в регулирова-

нии скоростей круговорота этих элементов и взаимодействии циклов. Примеры тесного переплетения биогеохимических циклов включают в себя такие глобальные процессы, как отложение минералов, химическое выветривание, эрозия, циркуляция элементов в океане и атмосфере. Энергия Солнца, запасенная в процессе фотосинтеза, сохраняется в виде органического углерода. Биогеохимическое рециклирование этой энергии приводит к ее перераспределению в биогеохимических пищевых цепях.

Основные химические реакции, сочлененные с транспортом энергии, и включение элементов в состав живой материи показаны в боксе 14.1.

Бокс 14.1. **Биохимические процессы, управляющие синтезом биомассы**

Первичные биохимические процессы, протекающие в живых организмах, от микробов до высших растений, во многом зависят от первичных источников химических элементов (соединения углерода, азота, серы), доступности субстратов и соответствующих ферментов. Список основных процессов представлен в табл. 14.1.

Таблица 14.1. **Основные биохимические пути для включения C, N и S в биомассу (по Engel, Macko, 1993)**

Источник элемента[a]	Субстрат/продукт[b]	Донор электронов	Тип организмов
CO_2	RuBP/3-PGA	H_2O[c]	Цианобактерии,[d] водоросли,[d] C3 растения,[d] CAM растения[d]
		H_2, H_2S, S, $S_2O_3^{2-}$, органический C	Пурпуровые фотосинтетические бактерии[d]
		H_2, H_2S, S, $S_2O_3^{2-}$, NH_3, NO_2^-, Fe^{2+}	Хемоавтотрофные бактерии
CO_2	PEP/OAA	H_2O[e]	C3 растения (темнота),[d] C4 растения,[d] CAM растения(темнота)[d]
		Органический C	Анаэробные бактерии
CO_2	AcCoA/пируват	H_2, H_2S, S, $S_2O_3^{2-}$	Зеленые фотосинтетические бактерии[d]
		H_2	Метаногены
CO_2	CO_2/AcCOA	H_2, H_2S, S, $S_2O_3^{2-}$	Зеленые фотосинтетические бактерии[d], анаэробные бактерии
CH_4	$O_2 \rightarrow HCHO$		Метанотрофы[g]

Окончание табл. 14.1

Источник элемента[a]	Субстрат/продукт[b]	Донор электронов	Тип организмов
NH_4^+	Glu/Gln		Фотосинтетические организмы и бактерии[h,i]
NH_4^+	OAA/Glu		Фотосинтетические организмы[j]
SO_4^{2-}	ATP/Cys		Фотосинтетические организмы, грибы и бактерии[k]
SO_4^{2-}	$Org\text{-}C \rightarrow S^{2-} + CO_2$		Сульфатредуцирующие бактерии[l]

Примечание. [a]Восстановленные и окисленные формы. [b]Сокращения: RuBP — рибулоза 1,5-бифосфат; 3-PGA — 3-фосфоглицериновая кислота; PEP — фосфоэнолпируват; OAA — оксалоуксусная кислота; AcCoA — ацетилкоэнцим A; Glu — глютаминовая кислота; Gln — глютамин; ATP — аденозин трифосфат; Cys — цистеин; [c]цикл Кальвина — Бенсона (трикарбоновый цикл), катализируемый риболозобифосфат карбоксилазой/оксигеназой (Rubisco); [d]фотосинтетически управляемые реакции; [e]цикл Хатча — Слека (тетракарбоновый цикл), катализируемый фосфоэнолпируват карбоксилазой; [f]обратный или восстановительный цикл трикарбоксиловой кислоты (TCA); [g]первичная реакция окисления, сопровождаемая поглощением формальдегида; [h]цикл глютамат синтазы (GS-GOGAT); [i]ассимиляции NH_3 может предшествовать восстановление N_2, катализируемое нитрогеназой, из NO_3/NO_2, катализируемой нитрат- и нитритредуктазами; [j]цикл глютамат дегидрогеназы (GDH); [k]ассимиляторная сульфатредукция через аденозинфосфосульфат (и восстановление фосфоаллеиилсульфата у прокариотов и грибов), тиосульфат и сульфид; [l]диссимиляторная сульфатредукция, сочлененная с окислением органических кислот, особенно уксусной и молочной, сульфатредуцирующими бактериями (SRBs): S^{2-} утилизируется в дальнейших реакциях, но не запасается в биомассе.

Взаимодействия биогеохимических циклов в наземных экосистемах

Взаимодействие биогеохимических циклов в наземных экосистемах обусловлено рядом геохимических, биохимических и биогеохимических процессов. По данным Г.А. Заварзина (1984), к ним относят:

- фиксацию углерода в органических веществах при автотрофной ассимиляции углекислого газа с эквивалентным выделением кислорода;
- фиксацию азота азотфиксирующими бактериями в соответствии с доступностью органического углерода и других биогенных элементов, что сопровождается образованием биомассы с высоким содержанием азота;
- выщелачивание фосфора из горных пород;

- перераспределение серы через атмосферу или при выщелачивании горных пород.

Не имеющий воздушной формы фосфор медленно иммобилизуется, обусловливая однонаправленные изменения в экосистемах. Его потери возмещаются в гораздо более медленном геологическом цикле. Особое значение имеет изменение соотношения C:N при образовании гумуса из органического вещества, которое в зависимости от типа растительной биомассы значительно варьирует. Это также относится к соотношениям других элементов. Типичные соотношения между питательными элементами в растительной биомассе мировой наземной экосистемы приведены в табл. 14.2.

Учитывая лимитирующую роль фосфора во многих наземных экосистемах (см. гл. 9), соотношения между различными элементами рассчитано на основании содержания фосфора, равного единице. В этом случае усредненное соотношение основных питательных элементов можно определить как C:N:S:P = 400:9:1, 4:1 для растительной биомассы мировой наземной экосистемы.

Обобщенные материалы относительно соотношения углерода с другими питательными элементами в различных лесных экосистемах Земли приведены в табл. 14.3.

Приведенные соотношения питательных элементов варьируют незначительно — 143—165 для C:N, 1246—1383 для C:P и 8,4—8,8 для N:P. Содержание азота и фосфора в листьях выше и соответственно соотношения C:N и C:P ниже. Кроме того, с увеличением возраста растений эти соотношения будут увеличиваться, поскольку возрастает доля древесины в общей биомассе, а в древесине содержание азота и фосфора меньше.

Таблица 14.2. **Накопление основных элементов и их соотношения в растительной биомассе мировой наземной экосистемы (по Добровольскому, 1994)**

Элемент	Годовое поглощение, 10^6 т/год	Соотношения элементов к фосфору*	Элемент	Годовое поглощение, 10^6 т/год	Соотношения элементов к фосфору*
C	60,000	400	Mg	552	1,4
N	3,450	9	P	397	1
Ca	3,105	8	Cl	345	0,9
K	2,415	6	Na	207	0,5
Si	862	2	Al	86	0,2
S	586	1,4	Fe	34	0,1

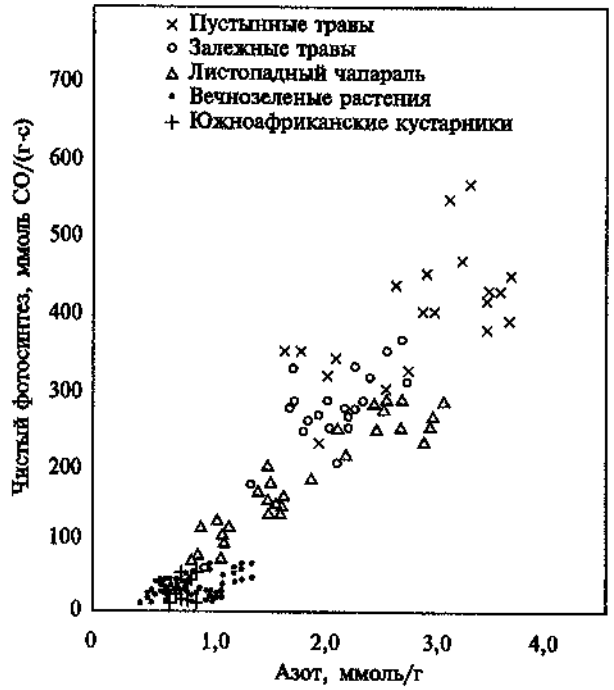
* Содержание P определено равным 1.

Таблица 14.3. **Соотношение масс основных питательных элементов в различных лесных экосистемах Земли (по Vitousek et al., 1988)**

Лесные экосистемы	Соотношения химических элементов		
	C:N	C:P	N:P
Северные и субальпийские хвойные	143	1246	8,71
Умеренные широколиственные	165	1384	8,40
Умеренные хвойные	158	1345	8,53
Умеренные широколиственные вечнозеленые	159	1383	8,73
Тропические и субтропические	161	1394	8,65
Тропические и субтропические саванны	147	1290	8,80

Соотношение элементов в гумусе C:N:P:S близко к 140:10:1,3:1,3. Поскольку в гумусе содержатся высокие концентрации питательных веществ, гумусовый горизонт почв можно рассматривать как биогеохимический барьер, где происходит аккумуляция этих элементов по сравнению с остальными почвенными горизонтами. Например, в умеренных лесных экосистемах наземная биомасса содержит только 4—8 % общей массы азота, аккумулированного в целом экосистемой. Несколько большие величины отмечены для тропических экосистем, где скорости биогеохимического круговорота особенно высоки и приводят к быстрой минерализации подстилки и отмершего органического вещества.

Поскольку в большинстве наземных экосистем азот находится в дефиците, можно ожидать, что увеличение скорости фотосинтетического процесса и возрастание первичной продуктивности будет происходить при увеличении поступления азота. В качестве меры эффективности использования любого питательного вещества и, в частности азота, можно использовать величину отношения скорости фотосинтеза к содержанию азота в листе. Показанная на рис. 14.1 зависимость между скоростью фотосинтеза и содержанием азота в листьях очень важна для моделирования возможных тепличных эффектов в связи с накоплением двуокиси углерода в тропосфере и возможной ролью одновременно возрастающего поступления азота из-за антропогенного загрязнения воздуха оксидами азота. Это антропогенное удобрение естественных экосистем, в особенности лесных, приведет к возрастанию скорости фотосинтеза, увеличению первичной продукции и соответствующему поглощению как углерода, так и азота в растительной биомассе. Однако при этом необходимо увеличение доступности фосфора, поскольку во многих экосистемах, как уже отмечалось, именно дефицит фосфора ограничивает продуктивность.



Р и с. 14.1. Взаимосвязь между скоростью фотосинтеза и содержанием азота в листьях для 21 растительного вида из различных экосистем (по Field, Mooney, 1986)

Эвтрофирование природных вод

В природных водах фосфор, как правило, является лимитирующим элементом. Это означает, что именно фосфор, а не азот или углерод лимитируют продуктивность и рост водорослей. Существует взаимосвязь между поступлением различных питательных элементов в поверхностные воды, как пресноводные, так и морские, и развитием процессов эвтрофикации. Включение питательных веществ в состав биомассы происходит при приблизительном соотношении C:N:P = 100:15:1. Однако содержание фосфора в природных водах обычно существенно меньше, чем азота и углерода, и хотя фосфора требуется в 100 раз меньше, чем углерода, для построения биомассы водорослей, именно фосфор лимитирует рост водорослей.

В то же время в морских и пресноводных водоемах измеренная концентрация растворимых соединений фосфора может быть выше, чем растворимых соединений углерода. Такая кажущаяся несовместимость связана с источниками этих питательных элементов. Ранее показано (см. гл. 7), что запасы соединений углерода, в частности карбонатов, в природных водах могут возобновляться за счет растворения атмосферной CO_2. Сходное объяснение можно использовать и для азота, поскольку этот элемент может фиксироваться из воздуха синезелеными водорослями и его запасы в природных водах могут постоянно возобновляться.

Следовательно, взаимодействие биогеохимических циклов в природных водах и соответствующие соотношения между питательными веществами при их поглощении различными водными организмами определяют в значительной степени и продуктивность пресноводных и морских экосистем.

В 1963 г. А.С. Редфильд первым продемонстрировал постоянство соотношения между основными питательными элементами N, P и C в морском фитопланктоне, что отражает взаимосвязь этих элементов в биогеохимических пищевых цепях океана. Это соотношение является относительно устойчивым для морских вод, тогда как в пресных водах оно может существенно варьировать и значительно отличаться от типичного соотношения Редфильда, что для трех видов планктона показано ниже.

Виды планктона	Отношение C:N:P
Acanthodiaptomus pacificus	240:48:1
Bosmina longirostris	151:26:1
Daphnia similis	80:14:1

На взаимодействие биогеохимических циклов оказывает влияние и интенсивное рециклирование элементов в пищевых цепях; в морских водах этот процесс более выражен для азота, а в пресноводных — для фосфора.

Взаимодействие биогеохимических циклов в микробных матах. Микробные маты (пленки) представляют собой сообщества в пресноводных экосистемах, в которых преобладают бактерии и бактериальные процессы. В матах растворимые питательные вещества и продуцируемые метаболиты перемещаются только в одном направлении за счет вертикальной молекулярной диффузии. Микробные маты зачастую определяются так же, как биопленки, хотя в соот-

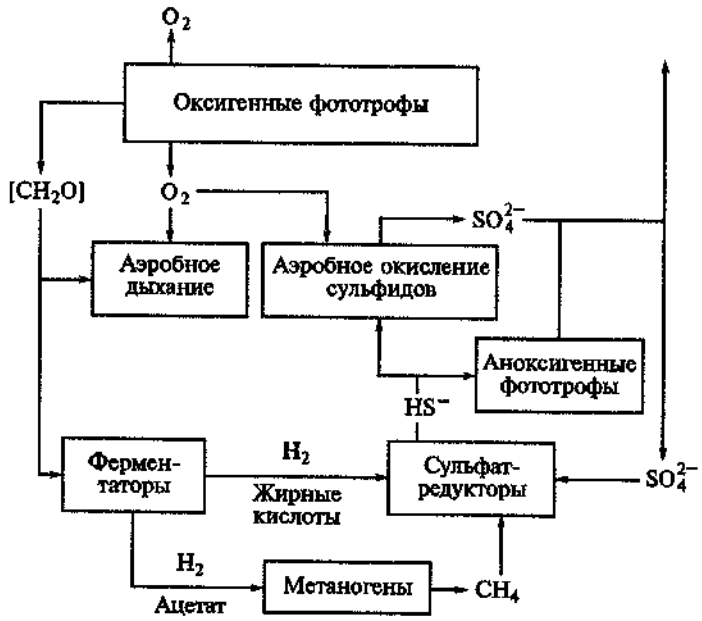
ветствии с современным определением микробные маты отличаются именно вертикальной стратификацией по различным функциональным группам бактерий. Как правило, микробные маты толще (до нескольких миллиметров), чем биопленки. В них различные типы филаментарных прокариотов представлены в наибольшей степени, и они обусловливают механическую связанность мата. Эта механическая стабильность обусловлена выделением бактериями биополимеров, обладающих клейкими свойствами и создающих желатинообразную матрицу.

Для развития микробных матов требуется необходимое количество энергии и условия среды, при которых активность эукариотов выражена в незначительной степени и отсутствует биотурбация (механическое нарушение мата). Несмотря на такие ограничения, эти образования широко распространены, особенно в летние сезоны, когда они разрастаются до толщины нескольких миллиметров.

Существуют различные типы микробных матов, в которых представлены бесцветные серобактерии, пурпурные серобактерии, железобактерии и цианобактерии, хотя в своем большинстве они сложены цианобактериями. Такие маты широко распространены в приливно-отливных песчаных равнинах, где периодическое высыхание песков препятствует развитию морских беспозвоночных. Характерные формы этих сообществ с присущей им слоистой расцветкой (зеленые — в верхней части мата, красные или пурпурные — ниже и черные — в основании) были описаны еще в середине XIX столетия для многих регионов. В основном эти маты сезонны и только в специфических условиях тропических или субтропических лагун они могут быть представлены постоянно.

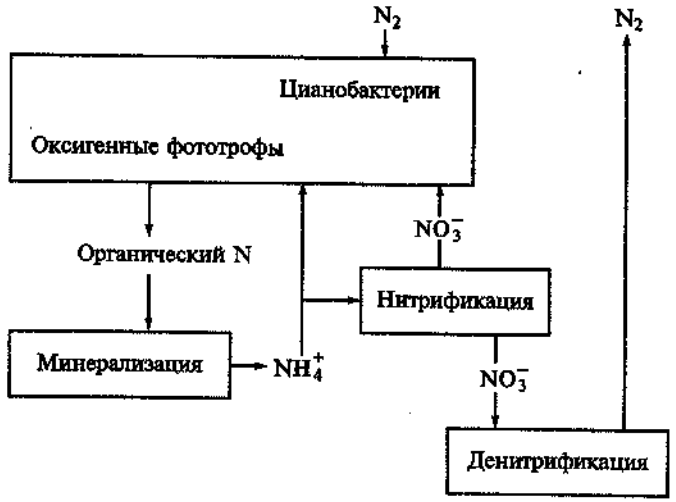
На рис. 14.2 и 14.3 показаны наиболее характерные процессы, протекающие в цианобактериальных матах.

Как известно, цианобактерии осуществляют оксигенный фотосинтез. Многие процессы, связанные с фотосинтетическими и гетеротрофными процессами, протекают в природных водах в верхнем поверхностном слое, толщина которого не превышает 1 см. В микробных матах бактериальный метаболизм связан с быстрым круговоротом продуктов фотосинтеза. В дневное время в цианобактериальных матах осуществляется процесс образования кислорода и происходит аккумуляция восстановленного углерода и соединений серы. Поскольку большая часть серы, углерода и кислорода рециклируется внутри матов, они могут рассматриваться как относительно замкнутые системы.



Р и с. 14.2. Циклы C, O и S в цианобактериальных матах (по Fenchel et al., 1998)

Цикл азота также может рассматриваться как замкнутый, хотя цианобактерии, аноксигенные фототрофы и другие анаэробные или микроаэробные бактерии могут фиксировать азот из атмосфе-



Р и с. 14.3. Цикл азота в цианобактериальных матах (по Fenchel et al., 1998)

ры. Фиксированный азот компенсирует потери азота из матов в процессе денитрификации. Азот имеет суточную цикличность в связи с вертикальным перемещением слоя, разделяющего кислородные и анаэробные условия, а также с протеканием процессов азотфиксации преимущественно в темноте, когда в поверхностном слое воды преобладают анаэробные условия.

Биогеохимические механизмы возникновения азотного лимитирования в прибрежных морских экосистемах. Прибрежные воды расположены внутри континентального шельфа, обычно в пределах 5 км от побережья, и по сравнению с водами эстуариев менее замкнуты и более солены. Кроме того, океанические процессы затрагивают прибрежные воды в большей степени, чем эстуарии. К числу таких процессов отнесят волновые процессы, приливно-отливные, прибрежные течения, апвеллинг придонных вод и ряд других, присущих океану и затрагивающих перемещение вод растворенной и взвешенной материи вдоль берега. Наличие прямых связей с открытым океаном сопровождается более быстрым перемешиванием питательных и загрязняющих веществ, чем в эстуариях или озерах, где накопление поступившего материала является наиболее значимым процессом.

Какие же биогеохимические и экологические механизмы могут контролировать процесс эвтрофирования прибрежных вод и в какой степени азот может быть лимитирующим элементом в этом процессе эвтрофирования аналогично тому, как фосфор лимитирует эвтрофирование пресноводных озер? Эта проблема подробно рассмотрена американскими учеными, изучавшими процессы эвтрофирования прибрежных вод Восточного побережья США.

Лимитирование первичной продуктивности фитопланктона азотом или фосфором зависит от их относительной доступности организмам фитопланктона в водных экосистемах. Как уже сказано ранее, фитопланктон требует около 16 моль азота на каждый моль ассимилированного фосфора. При соотношении доступного азота к доступному фосфору меньше чем 16:1, первичная продукция лимитируется азотом, а если выше — фосфором.

Относительная доступность азота и фосфора фитопланктону зависит от соотношения трех факторов (рис. 14.4):

- соотношения поступления азота и фосфора в водную экосистему;
- пути запасания, рециклирования или потерь одного из питательных веществ в экосистеме;

Р и с. 14.4. Модель биогеохимического регулирования азотфиксации в водной толще, донных отложениях и болотах: положительное (+) и отрицательное (–) воздействие (по Howarth et al., 1988)

- величина биологической фиксации азота в водной экосистеме.

Каждый из этих факторов может привести к большей выраженности процессов лимитирования азотом продуктивности прибрежных экосистем, чем озер. Например, озера получают питательные вещества с речным стоком из вышерасположенных наземных экосистем и атмосферы, тогда как эстуарии и прибрежные воды имеют дополнительное поступление при перемешивании с прилегающими океаническими водами. При оценке соотношения азота и фосфора в таких водах необходимо отметить, что зачастую это соотношение значительно меньше числа Редфильда в связи с развитием процессов денитрификации в водах континентальных шельфов. Следовательно, по сравнению с поверхностными водами суши прибрежные воды, как правило, обеднены азотом.

Другой фактор связан с соотношением азота и фосфора в поверхностном стоке, которое определяется типом антропогенной активности на территории водосборных ландшафтов. При распашке лесных и степных земель, особенно в индустриальных

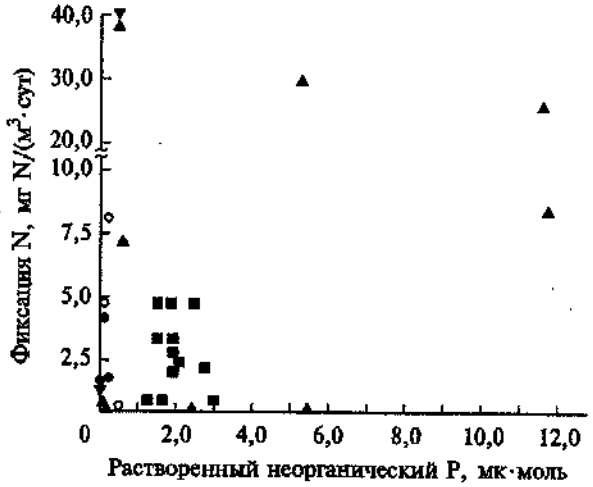
ландшафтах, потоки всех питательных веществ резко возрастают, но степень увеличения для фосфора значительно более выражена, чем для азота, что приводит к относительному снижению доли азота в поверхностном стоке. В результате эти процессы приводят к азотному лимитированию эстуариев. Однако фосфорное лимитирование продуктивности и эвтрофирования эстуария р. Апалачикол (Apalachicol river) может быть связано с относительно низким уровнем антропогенной активности на ее водосборе. Следовательно, отмечена тенденция к большей роли азота в лимитированиии эвтрофирования вод эстуариев рек с более высокой степенью антропогенного воздействия на водосборах, где потоки питательных веществ в реки в целом значительно выше.

Биогеохимические процессы активно воздействуют на доступность питательных веществ в водных экосистемах. Среди них наибольшее влияние на соотношение азота и фосфора оказывают процессы, связанные с денитрификацией и сорбцией фосфатов. Запасание фосфора в биомассе зоопланктона, например, существенно только в течение ограниченного времени. Денитрификация азота в водных экосистемах в наибольшей степени определяет содержание этого элемента, и в ряде случаев активное протекание денитрификации сопровождается образованием дефицита азота и лимитированием продуктивности за счет этого элемента. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока содержание фосфора не понизится за счет сорбции в донных отложениях или включения в состав биомассы водных организмов. В целом денитрификация более выражена в эстуариях, чем пресноводных экосистемах, хотя в определенной степени это может отражать и большие потоки азота через эти пресноводные системы. Если же рассматривать относительную выраженность процесса денитрификации в речных экосистемах и эстуариях, то различия стираются. Денитрификация может быть даже более активна в пресноводных озерах, поскольку степень выраженности этого процесса определяется и временем удержания воды в системе, а она больше в озерах, чем в прибрежных водах или эстуариях.

В водных экосистемах процессы седиментации могут уравновешивать денитрификацию, приводя к поглощению и абсорбции фосфатов донными отложениями. Это делает фосфаты недоступными для водных организмов, что сопровождается фосфорным лимитированием продуктивности. Во многих водоемах донные отложения, особенно тяжелого и среднего гранулометрического состава, могут фиксировать большие количества фосфатов. Степень выраженности этого процесса сильно варьирует. Например, в Северо-Восточной части США, в заливе Наррагансетт (Narragancett bay) сорбция фосфора донными отложениями практически не влияет на доступность этого элемента водным организмам, поскольку процессы сорбции уравновешены разложением органической массы донных отложений и рециклированием фосфора. В сочетании с потерями азота при денитрификации это объясняет, почему продуктивность в данном заливе Наррагансетт лимитирована содержанием доступного азота (рис. 14.5).

В некоторых озерных экосистемах наблюдается бóльшая сорбция фосфора донными отложениями, чем в эстуариях. Это может вызывать большее лимитирование продуктивности озер за счет доступного фосфора. Развитие процесса эвтрофирования может привести к меньшей выраженности процесса денитрификации, поскольку сопряженность процессов нитрификации и денитрификации разрывается в анаэробных условиях.

В других прибрежных экосистемах, например на побережье Голландии, наблюдается почти полная сорбция фосфора донными отложениями. В заливе Чесапик (США) донные отложения играют меньшую роль в изменении содержания соединений фосфора в воде, поскольку в этом заливе рециклирование фосфора включает



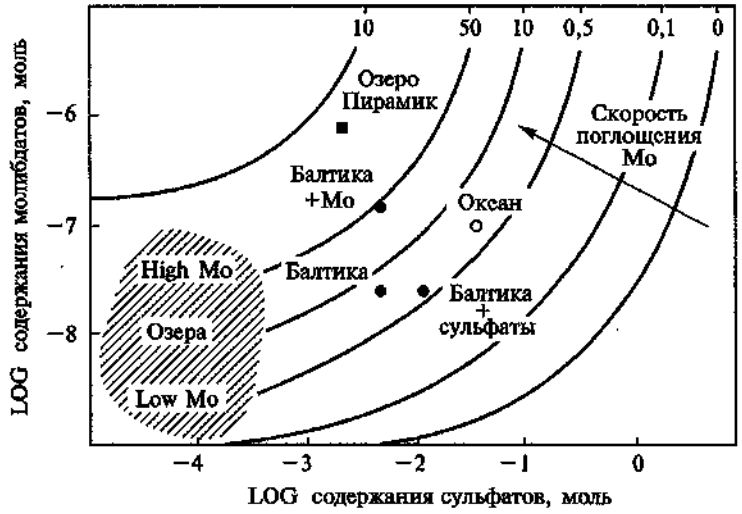
Р и с. 14.5. Взаимосвязь средней скорости азотфиксации планктоном и средней концентрации растворенного неорганического фосфора для различных пресноводных (затемненные значки) и морских (незатемненные значки) экосистем (по Howarth et al., 1988)

в себя как обратную сорбцию в состав донных отложений, так и высвобождение в вышележащие воды. Выявлено, что способность донных отложений морских прибрежных вод как в тропических, так и в умеренных условиях сорбировать и удерживать фосфор снижается с увеличением степени трофности этих экосистем. Эта закономерность сохраняется до экстремально гипертрофной стадии, как в случае некоторых экосистем на побережье Голландии. В умеренных широтах снижающая способность морских прибрежных экосистем сорбировать фосфаты при возрастании степени их трофности связывается с уменьшением количества окисленного железа и возрастанием количества сульфидов железа в донных отложениях эвтрофных экосистем. В тропических широтах сорбция фосфора донными отложениями снижается с возрастанием в них его содержания. Это приводит к увеличению доступности фосфора в эвтрофных морских экосистемах, вызывая лимитирование их продуктивности за счет недостатка доступных форм азота, и интенсивный рост ряда гетеротрофных организмов с высокой потребностью в фосфоре.

Рассмотрим воздействие азотфиксации на продуктивность пресноводных и прибрежных морских экосистем. В пресноводном озере с умеренной продуктивностью происходит образование мата синезеленых водорослей (гетероцисты, азотфиксирующие цианобактерии), которые при возникновении недостатка азота начинают его фиксацию из воздуха и который в процессе рециклирования органического вещества этих водорослей переходит в неорганическую форму. Таким образом, содержание азота в воде поддерживается на достаточном уровне. Первичная продуктивность в этих условиях зависит от содержания фосфора. Это было показано в натурном эксперименте в США, в ходе которого вся водная площадь озера удобрялась фосфором в течение нескольких лет. В первые годы озеро также получало относительно высокие дозы азотных удобрений в мольном соотношении, равном числу Редфильда (16:1). При этих условиях азотфиксация в экспериментальном озере не наблюдалась. Затем поступление азота было снижено, а фосфора — оставалось на прежнем уровне, что привело к снижению соотношения азота к фосфору ниже числа Редфильда и быстрому появлению азотфиксирующих организмов для устранения дефицита азота.

В водах эстуариев и прибрежных морских водах азотфиксация за счет цианобактерий практически не наблюдается даже в эвтрофных экосистемах с ярко выраженным дефицитом азота. Причины этого явления связывают с более коротким временем нахождения водных масс в морских экосистемах по сравнению с озерными, наличием большей турбулентности, ограниченным содержанием молибдена и железа. В настоящее время большинство исследователей, однако, признает, что объяснение может быть связано с одновременным действием всех этих физических, биологических, химических и биогеохимических факторов. Например, комбинация низкого содержания микроэлементов, необходимых для азотфиксации (молибден и железо), и распространенности зоопланктона и бентоса препятствуют развитию азотфиксирующих цианобактерий (рис. 14.6).

Изолинии на рис. 14.6 представляют собой функцию от содержания сульфатов и молибдатов, значения функции выражены в пикомолях Mo. «Озера» представляют уровни концентраций сульфатов и молибдатов в большинстве пресноводных озер. «Low-Mo» (низкое содержание Mo) относится к ультраолиготрофным озерам с низким содержанием молибдена, например Новозеландские озера. «High-Mo» (высокое содержание Mo) относится к эвтрофным озерам с высоким содержанием молибдена, например оз. Донк (США); оз. Пирамик — соленое. Данные для Балтийского моря основаны на экспериментах с добавлением молибдена (Балтика + + Mo) и сульфатов (Балтика + сульфаты).



Р и с. 14.6. Моделирование поглощения молибдена планктоном с помощью простой модели Михаэлиса — Ментона, включающей оценку ингибирования сульфатами (по Howarth et al., 1988)

Фиксация азота планктоновыми цианобактериями действительно имеет место в некоторых прибрежных морских экосистемах, например в Балтийском море, хотя здесь скорость азотфиксации недостаточна для устранения лимитирования азотом продуктивности балтийских экосистем. Развитие азотфиксации в этом слабосоленом море связывается с относительно большей доступностью микроэлементов.

Долгое время считалось, что фосфор является долговременным регулятором первичной продуктивности океана в целом. С этой точки зрения азотное лимитирование может происходить в океане, но только как транзитный процесс, который перекрывается азотфиксацией в геологическом масштабе времени. Однако эта концепция была формализована с помощью простой модели с шестью переменными для оценки продуктивности и циклов питательных элементов в Мировом океане.

Будучи пригодной для геологического масштаба времени и всего океана в целом, эта модель менее приемлема для эстуариев и прибрежных вод, где время измеряется десятками лет. В течение этого времени процесс азотфиксации не уравновешивает процессы удаления азота при денитрификации или недостаточное (по сравнению с фосфором) его поступление с поверхностным стоком.

Доступность растворенного железа также является важным фактором, ограничивающим протекание процесса азотфиксации в прибрежных морских водах в связи с его влиянием на состав микробных сообществ. Железо имеет низкое содержание во многих морских экосистемах, хотя связывание в виде комплексов с органическим веществом несколько увеличивает его доступность азотфиксирующим цианобактериям.

14.2. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕЦИКЛИРОВАНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рециклирование питательных веществ играет очень важную роль во всех наземных и водных экосистемах. Его скорость зависит от многих биогеохимических параметров экосистем, их видового состава и климата. Однако во всех экосистемах принципиальными являются стехиометрические аспекты, управляющие рециклированием питательных элементов.

Стехиометрические аспекты рециклирования питательных веществ в наземных экосистемах

Несмотря на постоянное поступление питательных веществ с атмосферными осадками и в процессах химического выветривания, основная часть биогеохимических потоков в наземных экосистемах поступает за счет разложения отмершего органического материала опада и гумуса почвы (см. гл. 6).

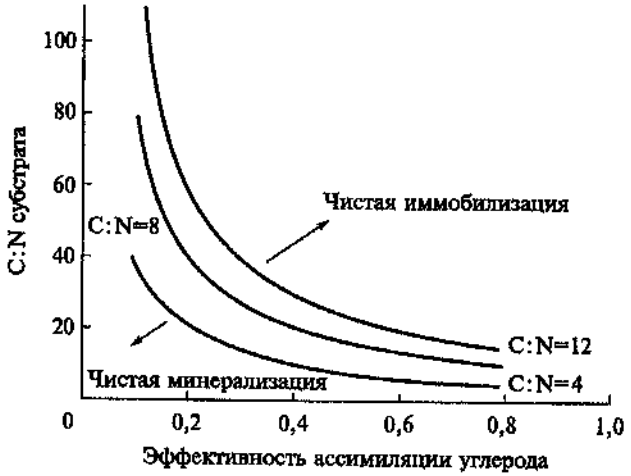
Величина поступления отмершей органической массы и ее состав являются определяющими при оценке интенсивности биогеохимических циклов в наземных экосистемах. Эти же показатели определяют и активность микроорганизмов, играющих очень важную роль в разложении органического вещества. Известно, что органическая масса наземных растений содержит очень мало азота, и соотношение C:N в растительных остатках — более 100 (см. табл. 14.3).

Высокое отношение C:N в органической массе растений суши оказывает большое влияние на протекание биогеохимических циклов азота и углерода. Выявлена строгая зависимость между процессами минерализации, ассимиляции и разложения органической материи в биогеохимических циклах обоих элементов. Например, цикл азота во многом управляется отношением C:N (рис. 14.7).

В частности, отношение C:N < 10—15 стимулирует минерализацию органической массы с высвобождением минерального азота, тогда как отношение C:N > 30 уменьшает минерализацию и увеличивает ассимиляцию азота в состав плазмы микроорганизмов. Несимбиотическая N-фиксация может интерферировать с этими процессами и устранять дефицит азота.

Бактерии и грибы имеют высокое содержание азота и фосфора в своей биомассе, и отношение C:N и C:P в почвенной микробной биомассе является относительно стабильным для различных экосистем. Для отношения C:P это показано на рис. 14.8.

Однако в полевых экспериментах, проводимых в полиэтиленовых пакетах, позволяющих проникать кислороду, но поддерживающих заданную влажность почвы, показано, что при разложении свежего растительного опада величины отношений C:N и C:P уменьшались при увеличении длительности опыта. Это может быть связано с возрастанием доли микробной плазмы по сравнению с неразложившейся органической растительной массой и реминерализацией этой плазмы (табл. 14.4).

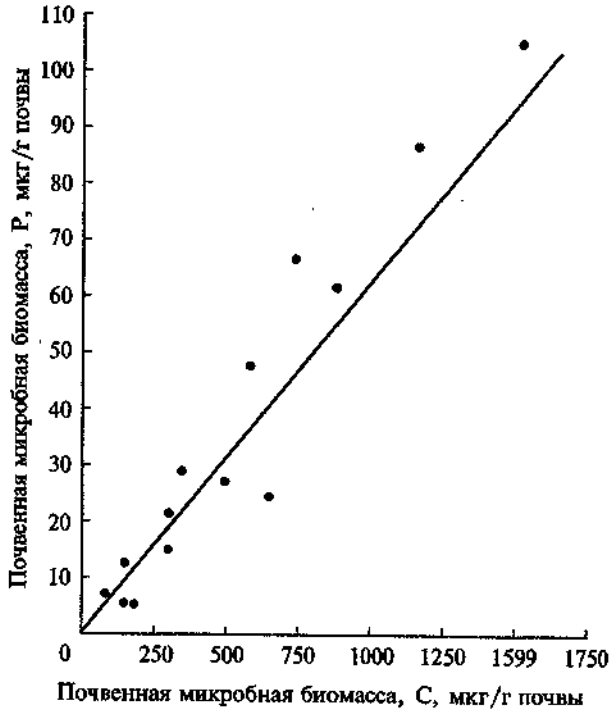


Р и с. 14.7. Взаимосвязь между чистой минерализацией и иммобилизацией азота как функция отношения C:N в субстрате и эффективности микробной ассимиляции (*F*) для отношений C:N, равным 4, 6 и 12 (по Soderlund, Rosswell, 1982)

В течение эксперимента происходило уменьшение отношений C:N и C:P, что может быть связано с удержанием азота и фосфора в микробной биомассе, тогда как углерод улетучивался в виде CO_2.

Таблица 14.4. **Соотношения различных элементов с углеродом при разложении опада сосны (*Pinus silvestris*) в модельных экспериментах (по Staaf, Berg, 1982)**

Длительность, годы	Отношение углерода к различным элементам						
	C:N	C:P	C:K	C:Ca	C:Mg	C:S	C:Mn
Масса иголок сосны							
Исходная	134	2630	705	79	1350	1210	330
После следующих периодов инкубации							
1	85	1330	735	101	1870	864	576
2	66	912	867	107	2360	ND	800
3	53	948	1970	132	1710	ND	1110
4	46	869	1360	104	704	496	988
5	41	656	591	231	1600	497	1120
Грибная биомасса							
Почва в экосистеме сосны	12	64	64	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных



Р и с. 14.8. Взаимосвязь между содержанием фосфора и углерода в микробной биомассе из 14 почв (по Brookes at el., 1984)

Оценка взаимодействия биогеохимических циклов в процессах разложения лесного опада, сделанная Куперманом (1999), подтверждает эти выводы. Скорости разложения листового опада дуба (*Quercus alba L.*) и динамическая картина иммобилизации и высвобождения при разложении листового опада N, S и P были изучены в экосистемах дубовых лесов, расположенных в долине р. Огайо, в зависимости от выпадения кислотных осадков в штатах Иллинойс, Индиана и Огайо (США). В течение предшествующего эксперименту периода 1956—1985 гг. усредненные 30-летние данные по сухим и влажным выпадениям кислотоформирующих соединений серы ($S—SO_4^{2-}$) были 19,9, 20,8 и 23,9 кг/(га · год), соединений азота — 5,99, 6,57 и 7,50 кг/(га · год) соответственно в штатах Иллинойс, Индиана и Огайо.

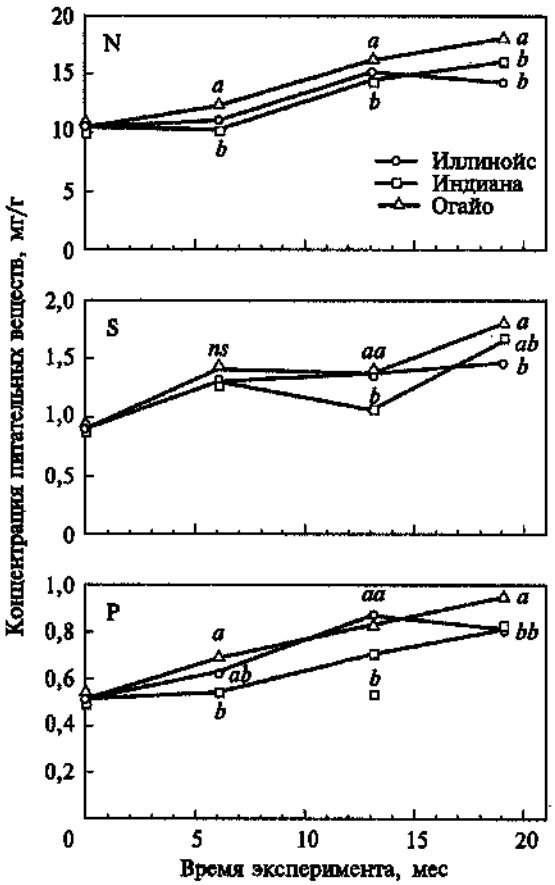
Годовые скорости разложения листьев дуба возрастали как с увеличением количества выпадающих атмосферных соединений серы и азота в направлении от штата Иллинойс к штату Огайо, так и с уве-

личением длительности полевых опытов (рис. 14.9). Возрастание скорости разложения указывает на стимулирующее воздействие выпадающих соединений азота. Известно, что добавление экзогенного азота к подсистеме «почва — листовой опад» — природного биогеохимического цикла азота — существенно изменяет скорость разложения органической массы. Наблюдаемые различия в поступлении экзогенного азота атмосферных выпадений в различных штатах привели к снижению соотношения C:N в микробной плазме в течение периода разложения листового опада дуба (табл. 14.5).

Таблица 14.5. **Изменения соотношений углерода и питательных элементов в течение процесса разложения листового опада в экосистемах дубрав в зависимости от величин атмотехногенных выпадений соединений серы и азота в штатах Иллинойс, Индиана и Огайо (по Kuperman, 1999)**

Штат	Средние долговременные выпадения, кг/(га · год)		Время опыта, мес	Отношения углерода и питательных элементов		
	сульфат-S	N		C:N	C:S	C:P
Иллинойс	19,90	5,99	0	43,2	494,4	879,9
			6	43,0	349,6	761,3
			13	31,2	334,4	553,9
			19	31,7	308,1	554,7
Индиана	20,80	6,57	0	43,2	494,4	879,9
			6	43,8	354,6	872,4
			13	31,9	431,0	649,1
			19	28,7	274,6	561,9
Огайо	23,90	7,50	0	43,2	494,4	879,9
			6	37,8	323,9	689,7
			13	28,1	341,1	543,4
			19	25,2	251,2	475,2

Изменение содержания серы при разложении листовой массы также зависит от поступления доступной серы за счет атмосферных выпадений. Так происходила чистая иммобилизация серы при разложении опада в штате Иллинойс после 6 и 13 мес, что свидетельствует о дефиците серы в экосистемах с ее низким атмотехногенным поступлением. В обоих других штатах, Индиане и Огайо, напротив, наблюдалась чистая минерализация серы в течение опыта, что указывает на избыточное поступление этого элемента по сравнению с потребностями микроорганизмов в этих экосистемах. Дополнительное поступление азота также приводило к усилению минерализации органической серы.



Р и с. 14.9. Содержание азота, серы и фосфора в листовом опаде белого дуба в течение 19-месячного эксперимента в зависимости от количества выпадающих атмотехногенных соединений серы и азота в трех штатах США (Иллинойс, Индиана и Огайо). Величины показывают средние значения $s \pm SE$ ($n = 20$ для 6 и 13 мес; $n = 4$ для 19 мес). Различия существенны при $p < 0,05$ (по Kuperman, 1999)

Распределение величин соединений фосфора в листовом опаде также сильно варьировало (см. рис. 14.9). Иммобилизация фосфора происходила только в экосистеме штата Иллинойс после 13 и 19 мес. В экосистемах штатов Индиана и Огайо наблюдалась минерализация фосфора в течение всего опыта. Высокие поступления атмотехногенного азота сопровождались накоплением фосфора в плазме микроорганизмов.

В условиях данного опыта не было установлено значимого влияния таких климатических показателей, как среднегодовые температура и осадки, на взаимодействие биогеохимических циклов C, N, S и P, что еще раз свидетельствует о важной роли именно атмотехногенных выпадений в процессах разложения листового опада в широколиственных экосистемах и в конечном итоге сказывалось на соотношении рециклируемых элементов.

Стехиометрические аспекты рециклирования питательных элементов в водных экосистемах

Как известно, фосфор лимитирует продуктивность многих пресноводных (и ряд морских) экосистем. Изучение цикла фосфора является чрезвычайно важным для понимания биогеохимических взаимодействий внутри водных экосистем. В природных водах фосфор в основном находится в виде фосфатов (см. гл. 9), входящих в состав как неорганических, так и органических молекул. Полинуклеотиды, содержащие фосфор, легко гидролизуются в поверхностных водах. Затем органические соединения фосфора быстро минерализуются из продуктов гидролиза. Клеточные детриты теряют фосфор в большей степени, чем углерод, и поэтому взвешенное органическое вещество, оседающее на дно, имеет высокое отношение C:P. Разложение фосфорсодержащей органической массы продолжается и в донных отложениях, однако это не значит, что весь минерализуемый фосфор поступает в воду и будет доступным для планктона. Известно, что большая часть минерализованного фосфора в форме фосфатов сорбируется на аморфных соединениях окисленного железа, образуя нерастворимые комплексы, высвобождение фосфора из которых возможно только при смене окислительных условий на восстановительные, или когда происходит образование более растворимых комплексов с органическим веществом. Активность микроорганизмов имеет большое значение для доступности фосфатов в водных экосистемах, например, при поглощении микробами кислорода могут создаваться анаэробные условия в фотической зоне, что приводит к увеличению доступности фосфатов из их комплексов с окисленным железом.

В водных экосистемах возможны различные скорости рециклирования фосфора и азота в биогеохимических пищевых цепях. Например, у рачков дафний происходило более медленное рециклирование фосфора при низких величинах отношения C:P. Смена лими-

тирующего продуктивность элемента от фосфора к азоту происходила тогда, когда копеподы становились в экосистеме доминирующими вместо дафний, поскольку дафнии имеют в 2—3 раза меньшее отношение N:P в своих телах по сравнению с копеподами.

Модельные расчеты показали, каким образом отношение N:P у консумеров влияет на относительные скорости высвобождения обоих этих элементов обратно в воду из тел консумеров, что, в свою очередь, влияет на режим питания водорослей. Установлено, что скорость рециклирования фосфора из консумеров падает при увеличении отношения их C:P. Как модельные расчеты, так и экспериментальные результаты показывают, что при отношении C:P > 370 дафния не выделяет обратно в воду растворимый фосфор. Фосфорное лимитирование продуктивности дафнии вполне возможно в природных водах. Отношение фосфора к углероду у многих водорослей в природных пресноводных экосистемах ниже, чем отношения P:C у большинства консумеров, что в значительной степени ограничивает биогеохимическое рециклирование фосфора в пищевых цепях водных экосистем.

С использованием статистических и динамических моделей показано, что если отношение P:N у водорослей ниже, чем требуется для развития их консумеров, то наблюдаются более низкие скорости рециклирования фосфора. Это в свою очередь приведет к уменьшению доступности фосфора для водорослей и затем к дальнейшему снижению их P:N отношения.

Расчеты показали, что в экосистемах с низким отношением фосфора к азоту может происходить вымирание консумеров, если они не смогут адаптироваться к низким отношениям этих элементов у водорослей. Однако возможно поглощение фосфора не только из поедаемых водорослей, но также из взвешенной органической материи, что в существенной степени меняет модели поведения экосистем и их биогеохимические пищевые цепи.

Экспериментальные данные показывают различное высвобождение питательных элементов из организмов зоопланктона. Установлено, что соотношение питательных элементов у видов зоопланктона остается стабильным, несмотря на разнообразие пищевых цепей. Меньшее выделение фосфора в воду из тел различных видов приводит к меньшим величинам отношения P:N в воде.

Определение стехиометрических соотношений в водных экосистемах позволяет предсказывать развитие тех или иных организмов. Например, поедание водорослей дафниями или другими консумерами с высоким отношением P:N, которые рециклируют азот

быстрее, чем фосфор, может сопровождаться размножением синезеленых водорослей при снижении относительной доступности фосфора и эвтрофированием водоемов.

14.3. ТЕРМОДИНАМИКА И БИОЭНЕРГЕТИКА БАКТЕРИАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Для предсказания, какие звенья биогеохимических процессов будут определяться микроорганизмами, доминирующими при данных природных условиях, необходимо понять энергетику катаболизма. При этом рассматриваются два аспекта данной проблемы: вопросы химической термодинамики и кинетические ограничения химических реакций.

Кинетические ограничения предполагают, что определенные процессы, возможные термодинамически, не могут происходить спонтанно, поскольку необходима высокая энергия активации. Например, согласно только термодинамическим представлениям, возможно окисление N_2 атмосферным O_2, что обеспечивало бы необходимые источники азота для живых организмов. Однако связь $N \equiv N$ является очень прочной, и данный процесс требует такой энергии активации, которая не может быть обеспечена в природных условиях.

В данном разделе обсуждение термодинамики бактериальной клетки проведено на основании рассмотрения равновесных реакций. Такой подход упрощенный, но позволяет оценить различные типы бактериального метаболизма в биогеохимических пищевых цепях.

Стандартная свободная энергия ($\Delta G^{0'}$) может быть получена из свободной энергии образования продукта в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta G^{0'} = \Sigma \Delta G_f^{0'}(\text{продукты}) - \Sigma \Delta G_f^{0'}\ (\text{реакции}).$$

Расчеты изменений свободной энергии аппроксимируют энергетику отдельных метаболитических реакций. В табл. 14.6 представлены величины, характеризующие выход свободной энергии $G_f^{0'}$, который в реакциях окисления водорода может быть рассчитан (кДж/моль окисленного H_2) следующим образом:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O;\ \Delta G^{0'} = -238$$

$$5H_2 + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O;\ \Delta G^{0'} = -224$$

$$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow 4H_2O + HS^-;\ \Delta G^{0'} = -38\ \text{Дж}$$

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O;\ \Delta G^{0'} = -33\ \text{кДж}$$

Таблица 14.6. **Величины, характеризующие выход свободной энергии $\Delta G_f^{0'}$. Для большинства стабильных форм элементов $\Delta G_f^{0'} = 0$ (по Fenchel et al., 1998)**

Вещество	Состояние*	$\Delta G_f^{0'}$, кДж/моль	Вещество	Состояние*	$\Delta G_f^{0'}$, кДж/моль
H^+	Aq	+ 40,01 (pH7)	NO_2^-	G	– 37,29
H_2O	L	– 237,57	NO_3^-	Aq	– 111,45
CO_2	Aq	– 394,90	N_2O	G	+ 104,33
CH_4	G	– 50,82	HS^-	Aq	– 12,06
Метанол	Aq	– 175,56	SO_3^{2-}	Aq	– 486,04
Этанол	Aq	– 181,84	SO_4^{2-}	Aq	– 745,82
NH_4^+	Aq	– 79,61	Fe^{2+}	Aq	– 85,05
NO	Aq	+ 86,83	Fe^{3+}	Aq	– 10,47

* Aq — водные растворы; L — жидкости; G — газовая фаза .

Величины ΔG^0 для многочисленных органических и неорганических соединений многих реакций, представляющих биогеохимический интерес, могут быть рассчитаны с помощью нижеприведенных данных.

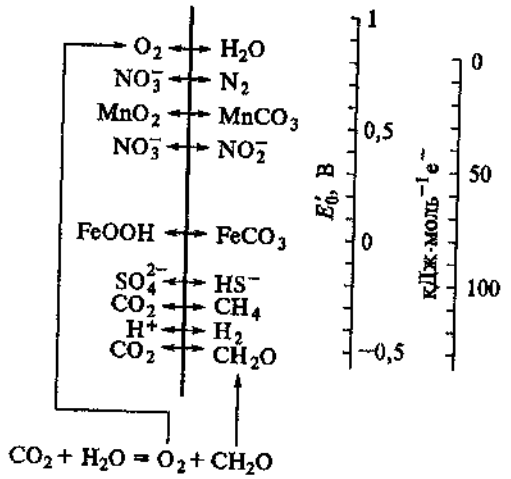
Стандартные потенциалы (E_0) при pH 7 для некоторых окислительно-восстановительных пар

Окислительно-восстановительные пары	Стандартные потенциалы при pH7
Клеточные системы переноса e^-	
Цитохром *a* ox/red	+ 0,38
Цитохром c_1 ox/red	+ 0,23
Важные органические окислительно-восстановительные пары	
Пируват/лактат	– 0,19
CO_2/ацетат	– 0,29
CO_2/пируват	– 0,31
CO_2/формат	– 0,43

Важные неорганические окислительно-восстановительные реакции

O_2/H_2O	+ 0,82
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+ 0,77
NO_3^-/N_2	+ 0,75
$MnO_2/MnCO_3$	+ 0,52
NO_3^-/NO_2^-	+ 0,43
NO_3^-/NH_4^+	+ 0,38
SO_4^{2-}/SH^-	− 0,22
CO_2/CH_4	− 0,24
S^0/HS^-	− 0,27
H_2O/H_2	− 0,41

На рис. 14.10 эта же информация, представленная в более удобной для наглядного представления форме, показывает, какие процессы возможны термодинамически. Этот график также может рассматриваться как модель биосферы: оксигенный фотосинтез создает химический потенциал и химическое равновесие (минерализация) сохраняется в ряде окислительно-восстановительных процессов, осуществляемых разнообразными организмами. Оксигенный фотосинтез создает потенциальную энергию, представленную



Р и с. 14.10. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (pH 7) для отдельных наиболее важных окислительно-восстановительных пар и изменения свободной энергии в процессах, вовлекающих эти пары (например, процессы дыхания или H_2/CO_2 метаногенезис) (по Fenchel et al., 1998)

свободным кислородом и восстановленным органическим материалом ($[CH_2O]$). Часть этой энергии восстанавливается при минерализации органического вещества, а большая часть будет реализована через окислительно-восстановительные процессы (дыхание), вовлекающие внешние акцепторы электрона. Пока кислород доступен, окислительное фосфорилирование будет осуществлять минерализацию. При обеднении кислорода будет происходить энергетически менее выгодная нитратредукция, сопровождаемая восстановлением окисленных железа и марганца. После этого сульфатредукция будет доминировать как акцептор электрона. После использования сульфатов начинает доминировать H_2/CO_2 метаногенезис. Эта окислительно-восстановительная последовательность в общей форме описывает и объясняет временные смены процессов деградации органического вещества.

На рис. 14.10 показано также, что восстановленные продукты процессов анаэробной минерализации, такие как H_2, CH_4, HS^-, NH_4^+, в конечном итоге окисляются другими акцепторами. Естественно, что в принципе все окисляется кислородом, так что химическое равновесие восстанавливается при совместном действии многих разнообразных типов бактерий.

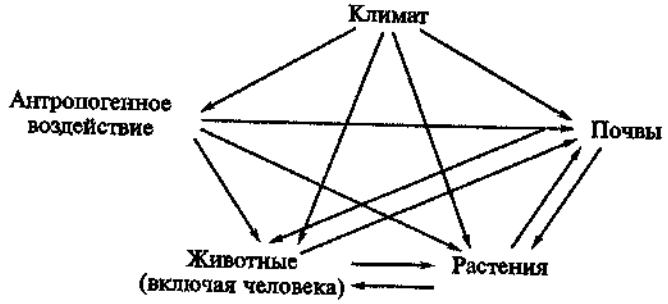
14.4. БИОГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Основные принципы

Математический анализ становится все более важным при рассмотрении и количественной интерпретации различных компонентов экосистем и их организованности, включая биогеохимические циклы вещества и энергии. В течение прошедших 50 лет после создания ЭВМ математические модели стали мощным средством для анализа и изучения поведения сложных систем в биосфере.

Известно, что все биогеохимические циклы протекают в пределах природных экосистем или их антропогенных аналогов. Предложенный в 1935 г. термин «экосистема» объединил две составляющие — живую и неживую — в определенной части окружающей среды в виде взаимообусловленного комплекса (рис. 14.11).

Каждый природный компонент взаимосвязан с другими. Кроме того, в настоящее время деятельность человека способна трансформировать экосистемы из природного состояния в антропогенно-модифицированное.



Р и с. 14.11. Экосистема как интеграция живой и неживой составляющих (по Van Dyne, 1995)

Можно видеть, что экосистема как единица представляет собой структурный комплексный уровень организации биосферы. Она содержит как биотические, так и абиотические компоненты, объединенные за счет циклической миграции энергии и химических элементов.

Биогеохимические модели предложены и развиваются как часть общих экосистемных моделей. Рассмотрим экосистемные модели.

Экосистемные модели, подобно любым другим, представляют собой математическую абстракцию реальной природной ситуации, выполненную в форме математической модели или математической системы (рис. 14.12). При этом возможны два направления. Например, можно проводить постоянный процесс формулирова-

Р и с. 14.12. Два направления моделирования экосистем (по Van Dyne, 1995)

ния гипотез, разработки и проведения экспериментов и интерпретацию результатов или рассматривать систему как абстрактную модель с применением математических формул и интерпретацией математических заключений.

В настоящее время характеристика экосистем основана на термодинамической теории (рис. 14.13). Экосистемы представляют собой открытые системы с границами, позволяющими перенос вещества и энергии. Окружающая среда играет важную роль в поддержании пространственно-временной организованности и функционировании экосистемы, которая не полностью подчиняется законам термодинамики. Биологические, химические и некоторые физические процессы в пределах экосистемы, как правило, не описываются линейными функциями. В стационарном состоянии экоси-

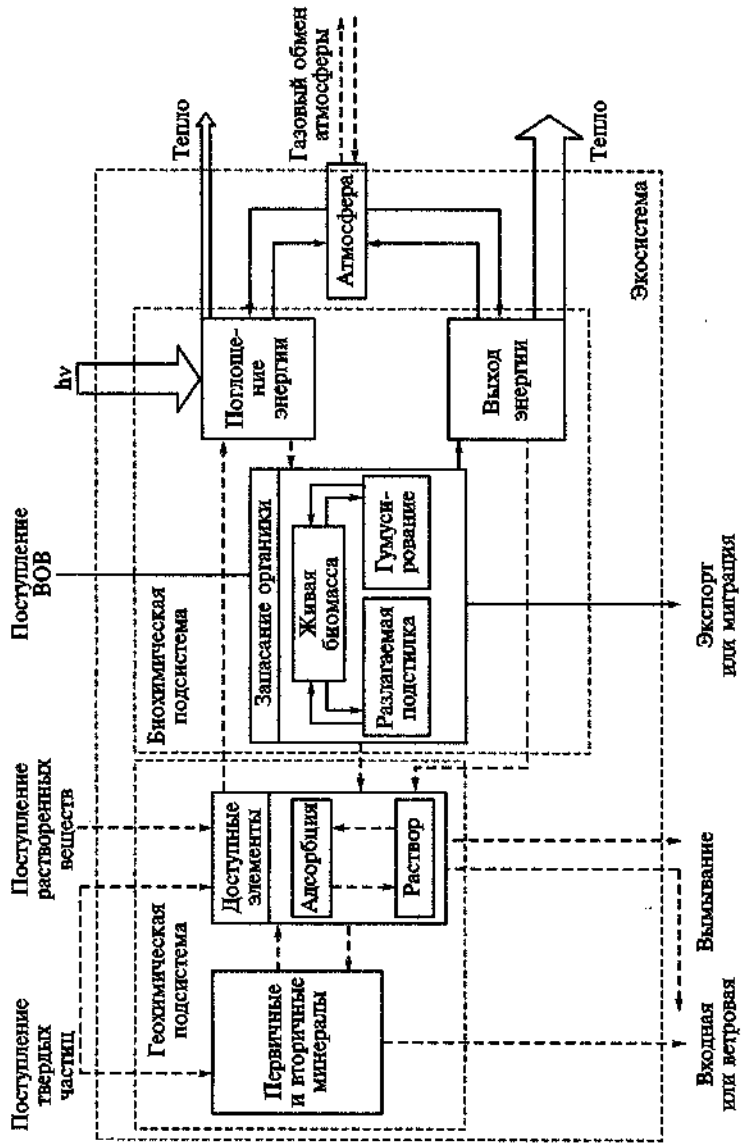
Р и с. 14.13. Использование термодинамических подходов для моделирования экосистем (по Mauersberger, 1995)

стема неравновесна и ее энтропия не достигает экстремальных величин. Энтропия уменьшается, когда организованность и структурированность экосистемы возрастают. Продуцирование энтропии уравновешивается экспортом энтропии за пределы экосистемы.

Экосистема, подобно любой устойчивой биологической структуре, может быть представлена в виде конфигурации вещества и энергии, находящихся в состоянии, далеком от равновесия вследствие диссипации биогенной свободной энергии. В экосистеме происходит синтез органического вещества из неорганических составляющих, которые мобилизуются из окружающей среды в процессах химического и физического выветривания, разложения отмершего органического вещества и поглощения из атмосферы. Таким образом, экосистема может быть представлена как функциональная биогеохимическая система (рис. 14.14), в которой энергия солнечного излучения трансформируется в энергию химических связей при автотрофном фотосинтезе. Из рис. 14.14 видно, что боксы на диаграммах представляют запасы элементов внутри экосистемы или процессы, включающие синтез или разложение высокоэнергетических органических соединений. Двойные стрелки отражают потоки энергии через систему, сплошные одинарные — показывают перенос элементов в органической форме, а пунктирные стрелки символизируют перенос неорганических элементов в твердой, растворенной и газовой формах. Биохимические подсистемы зависят от постоянного поступления и рассеивания энергии и от постоянного обмена элементов с атмосферой и геохимическими подсистемами.

Энергия химических связей используется для формирования устойчивых высокоэнергетических органических структур из низкоэнергетических неорганических составляющих, потребляемых из окружающей геохимической подсистемы. После отмирания органические структуры разлагаются с выделением энергии в виде тепла и происходит формирование низкомолекулярных соединений, возвращаемых в геохимическую подсистему с низким химическим потенциалом.

Следовательно, биогеохимические циклы можно рассматривать как последовательность процессов рассеивания энергии на уровне экосистем, управляемую физико-химическими механизмами мобилизации и рециклирования биофильных элементов. При этом экосистема представляет собой термодинамически открытую неравновесную структуру, в которой происходит обмен как веществом, так и энергией с окружающей средой посредством биогеохимических циклов.



Р и с. 14.14. Концептуальная модель экосистемы как биогеохимической системы (по Waide, 1995)

Эти обобщенные принципы используются при построении как общих экосистемных, так и специализированных биогеохимических моделей. Рассмотрим некоторые биогеохимические модели, позволяющие понять основные направления подобного моделирования.

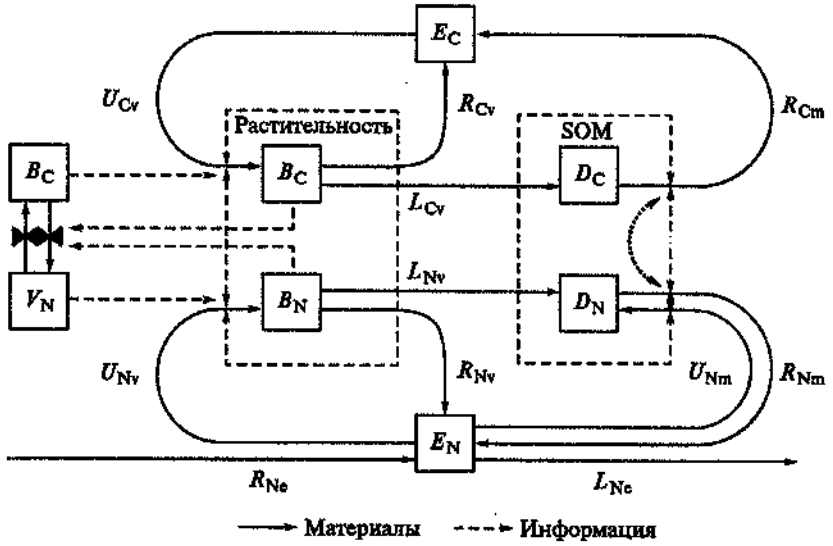
Модель мультиэлементного лимитирования (ММЭЛ)

Данная модель связана с рассмотрением отзывчивости наземных экосистем на возрастающее поступление в атмосферу соединений углерода и азота. Поскольку продуктивность экосистем и поглощение различных питательных веществ растительностью происходит в соответствии с законом минимума Либиха (см. гл. 2 и подразд. 14.1 и 14.2), то с помощью данной модели можно выявить, какой питательный элемент и в какой степени будет лимитировать способность экосистем поглощать накапливаемый углекислый газ из атмосферы.

ММЭЛ представляет собой биогеохимическую модель, целью которой является изучение взаимодействия между циклами двух любых элементов (например, углерода и азота), запасание которых в растительной биомассе происходит в ответ на увеличение их содержания в атмосфере.

В данной модели биогеохимические циклы сочленяются друг с другом через растительный блок и блок микробиологических процессов в почве, что позволяет рассчитывать поглощение элементов с учетом сбалансированной потребности в них растений (рис. 14.15). Рассматриваемый круговорот элементов включает в себя блоки растительности, почвенного органического вещества (SOM) и неорганических пулов, связанных между собой через процессы поглощения растениями питательных элементов и микробиологические процессы в почве.

Сплошные стрелки — материальные потоки, пунктирные — перенос информации, необходимой для расчета этих потоков. B_C, B_N — содержание углерода и азота в биомассе; D_C, D_N — содержание углерода и азота в почвенном органическом веществе; E_C, E_N — атмосферное поступление углерода и азота; L_{Cv}, L_{Nv} — листовой опад углерода и азота; L_{Ne} — вымывание неорганического азота; R_{Ne} — азотфиксация из атмосферы; R_{Cm}, R_{Nm} — общая минерализация углерода и азота в почве; R_{Cv}, R_{Nv} — выделение неорганического углерода и азота из растений; U_{Nm}, U_{Nm} — общее по-



Р и с. 14.15. Модель мультиэлементного лимитирования (ММЭЛ) для оценки взаимодействия циклов C и N в наземной экосистеме (по Bastetter et al., 1997)

глощение микробами неорганического углерода и азота; U_{Cv}, U_{Nv} — поглощение неорганического углерода и азота растениями; V_C, V_N — коэффициенты для расчета «усилий» растений для поглощения элементов.

Важной чертой ММЭЛ является оценка физиологической способности растений поддерживать требуемый баланс питательных элементов в зависимости от их доступности или, другими словами, расчет коэффициентов «усилий» растений для поглощения элементов V_C, V_N. Под этим Bastetter и соавторы (1997) подразумевают любые процессы, приводящие к компенсаторному перераспределению усилий растений на поглощение элементов в ответ на отклонение их отношений в окружающей среде от оптимальных отношений для данного растения. Эти процессы включают в себя не только физиологические и морфологические изменения у индивидуальных растений, такие как изменения концентрации и активности ферментов в тканях и изменения соотношений элементов между корнями и надземной биомассой, но также и генетическую адаптацию популяции и конкурентное замещение одних видов другими с более благоприятным соотношением «усилий» на поглощение питательных веществ. Последнее наиболее важно во временном масштабе.

Параметризация модели была проведена с использованием результатов 30-летних опытов в Хаббард Бруке, Нью-Хемпшир (США), где расположен экспериментальный 350-летний лесной участок.

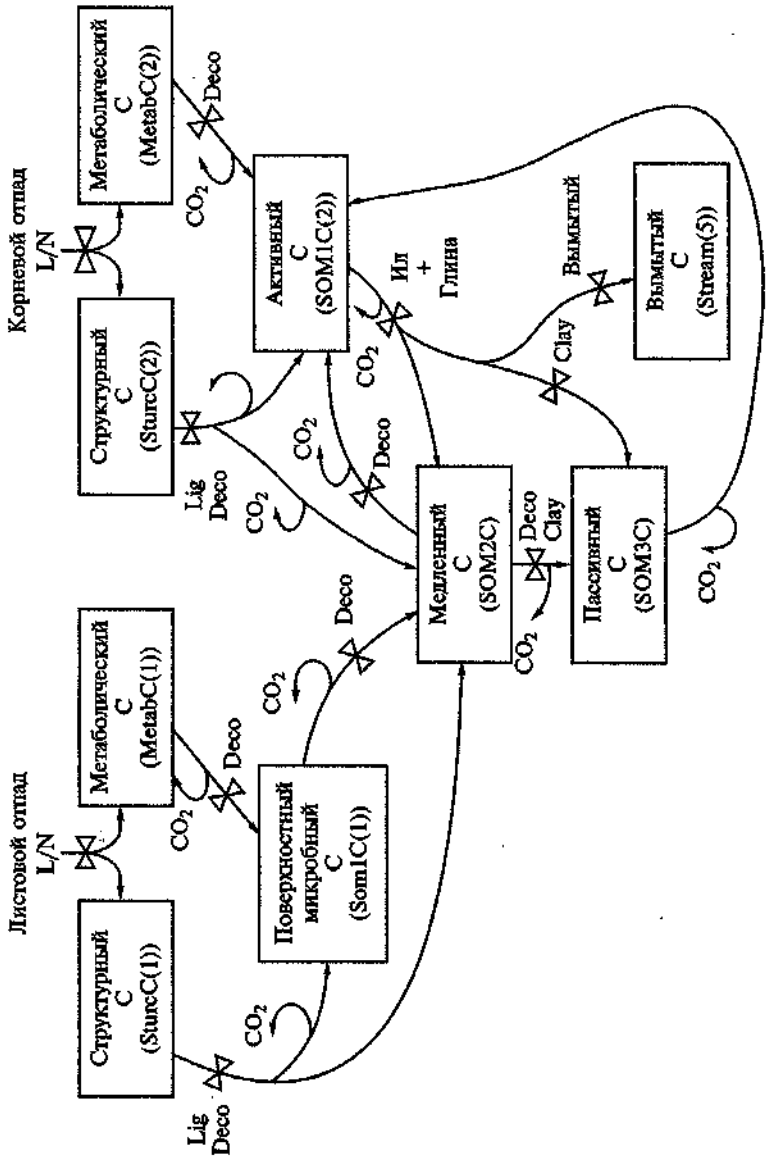
Результаты, полученные с использованием этой модели, позволяют объяснить механизмы, с помощью которых растения могут поглощать дополнительные количества углерода в связи с ростом содержания CO_2 и соединений азота в атмосфере. Такое поглощение может происходить, если выполняется хотя бы одно из следующих условий:

- возрастает отношение C:N в компонентах экосистемы;
- происходит перераспределение N из компонентов с низким отношением C:N (например, почвы) к компонентам с более высоким отношением C:N (например, древесина); или
- происходит возрастание общих запасов азота в экосистеме.

Применение этой модели показывает, что потенциал запасания углерода в лесных экосистемах может возрастать, если происходит обогащение атмосферы соединениями азота или увеличение азотфиксации. Расчеты показывают, что парниковый эффект будет сопровождаться усилением секвестрирования (запасания) углерода в лесной биомассе даже в условиях, когда еще существует дефицит азота. Механизм запасания связан с перераспределением азота из почв (низкое C:N) в растительность (высокое C:N). Возрастающая температура будет стимулировать как разложение, так и минерализацию азота из органического вещества. Более высокие скорости разложения органики также будут способствовать высвобождению CO_2 в атмосферу. Однако эти потери CO_2 меньше, чем результирующий рост поглощения углекислого газа из атмосферы вследствие увеличения биопродуктивности за счет удобрения минерализованным азотом. Проведенные расчеты на примере экосистемы Хаббардбрукского леса выявили, что в два раза больше углерода будет секвестрировано в биомассе, если концентрация CO_2 в атмосфере удвоится, а температура возрастет на 5 °С.

Модель Сенчури (Century model)

Биогеохимическая модель Сенчури была разработана для изучения воздействия климата и атмосферных выпадений на динамику почвенной органической массы в экосистемах. Эта обобщенная модель позволяет количественно оценивать взаимодействия в системе «почва — растение» с учетом упрощенных ключевых процессов ассимиляции и круговорота углерода (рис. 14.16).



Р и с. 14.16. Обобщенная структура модели Сенчури (по Hall et al., 2000)

Расчеты, выполненные с использованием этой модели, позволили сделать ряд заключений:

— при увеличении концентрации двуокиси углерода в атмосфере происходит увеличение скорости фотосинтеза и возрастание биопродуктивности ряда экосистем с достаточными гидротермическими условиями;

— увеличение содержания органического углерода в почве может происходить за счет большего поступления отмирающих органических остатков, накапливаемых в экосистемах с большей продуктивностью;

— аккумуляция органического углерода происходит первично в плазме микроорганизмов с последующим перераспределением в течение процессов гумификации органических веществ;

— стабилизация органического углерода в почвах зависит также от формирования органоминеральных комплексов с глинистыми минералами;

— увеличение концентрации CO_2 в атмосфере сопровождается смещением равновесия между процессами мобилизации и иммобилизации органического углерода в почве в сторону последнего.

Модель макрофитовой экосистемы

Рассматриваемая модель разработана в середине 90-х годов; ее концептуальная схема представлена на рис. 14.17. Применение данной модели дает возможность представить динамические процессы круговорота азота и углерода в системе «почва — растение». Растительная продукция в экосистемах рассматривается как функция почвенной температуры, доступной влаги и наличия питательных элементов в почве. Для луговых экосистем учитывается также воздействие пожаров и повреждения, наносимые грызунами. Эта модель включает подмодель органической массы, которая может моделировать потоки углерода, азота и других питательных веществ в различных органических и неорганических компонентах почвы с месячным временным шагом.

Модель макрофитовой экосистемы (ММЭ) описывает водную экосистему, в которой фитопланктон, эпифлора, макрофиты и донные водоросли конкурируют за ограниченную доступность света и питательных веществ. Конкуренция за свет включает только прямое затенение, а за питательные вещества учитывает два различных источника: содержание растворенного азота в водной тол-

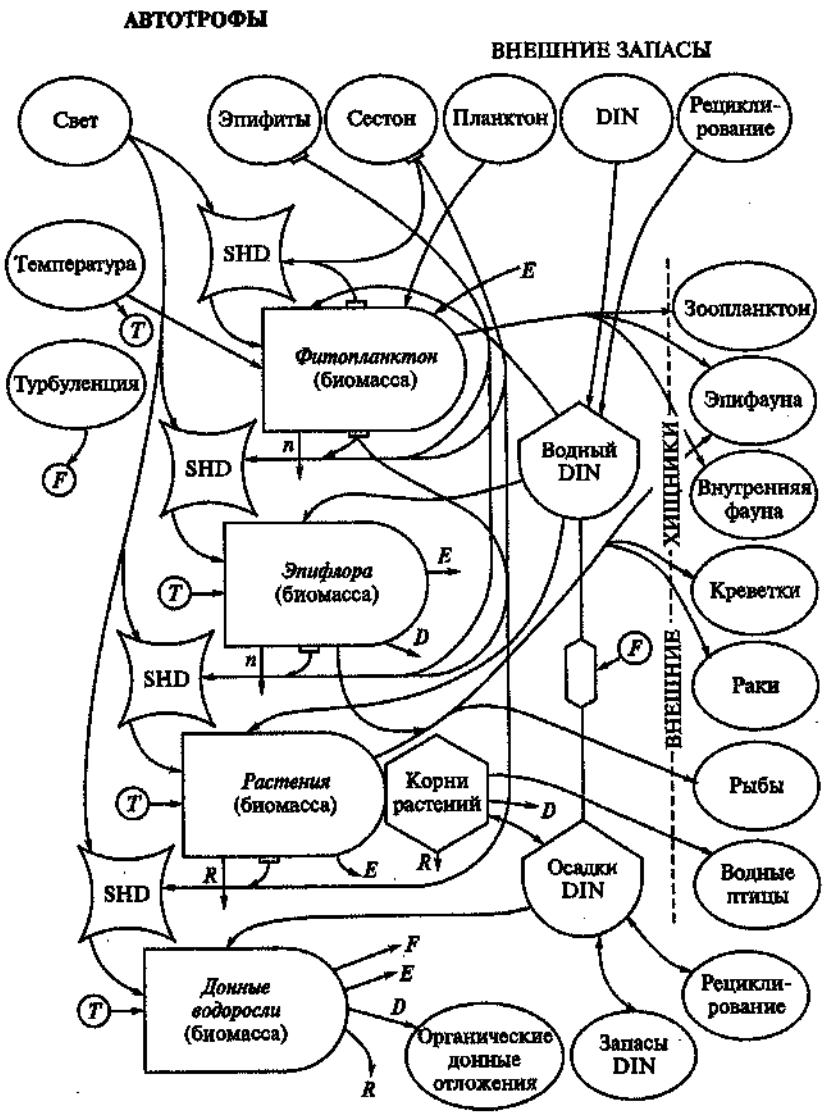


Рис. 14.17. Концептуальная схема автотрофной модели водной экосистемы, отражающая взаимодействия среди четырех автотрофных групп (фитопланктон, эпифлора, макрофитные растения и донные водоросли), конкурирующих за ограниченную доступность света и растворенного неорганического азота (DIN). Солнечный свет, достигающий каждый вид автотрофов, ограничен затененностью (SHD), связанной с самими макрофитами, а также с сестоном и осаждением эпифитов на листья макрофитов. Внешние воздействия — кружки, внутренние — линии со стрелками, статические переменные — затемненные символы (по Kemp et al., 1995)

ще и поровом растворе донных отложений, — в которых происходит периодическое обеднение содержания питательных элементов. Оба источника в данной модели доступны только высшим корневым растениям.

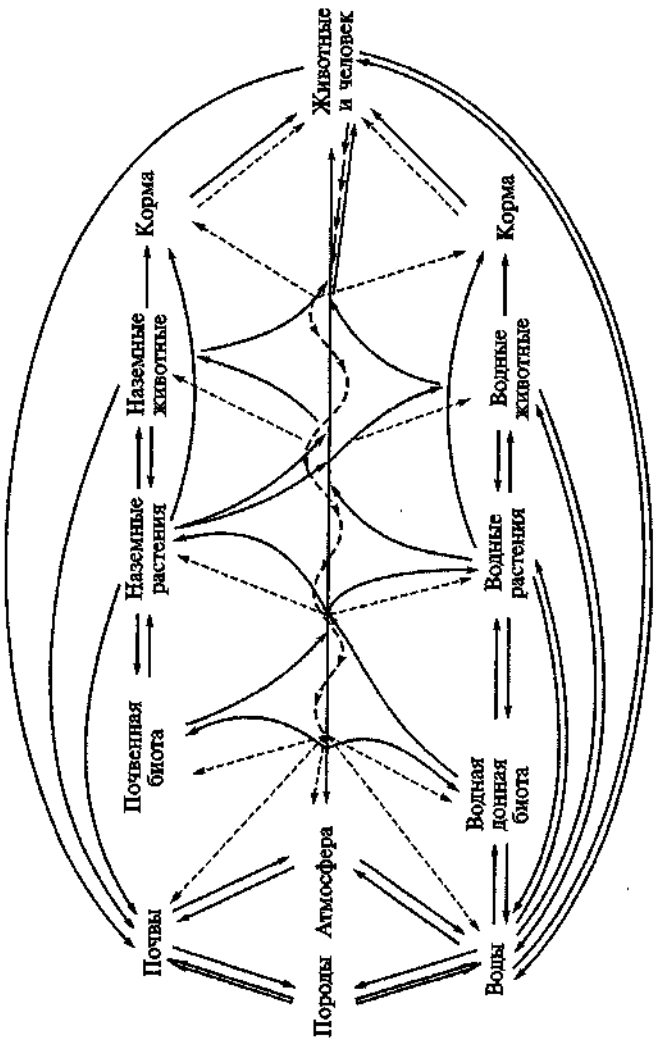
Эта модель может описывать водные экосистемы с различными физико-химическими условиями окружающей среды: эстуарии с быстрым водообменом, полузамкнутые и замкнутые лагуны с наличием приливов и отливов, экспериментальные пруды с внесением питательных элементов и с ограниченным водообменом. Например, реальным объектом ее применения может быть дельта Волги.

Глава 15. Биогеохимическая характеристика глобальных экосистем

15.1. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО КРУГОВОРОТА

Биогеохимическая цикличность в различных экосистемах во многом определяется биотой, особенно процессы первичной продуктивности и разложения отмирающего органического вещества. Биогеохимические циклы представляют собой суммарное отображение параметров циркуляции веществ между различными компонентами биосферы: почвами, поверхностными и грунтовыми водами, донными отложениями, биотой и атмосферой (рис. 15.1).

Почвенная, геоботаническая, геологическая и в целом экосистемная регионализация является основой биогеохимического районирования. Комбинирование этих видов регионализации с количественными показателями биологического, геохимического и гидрохимического круговоротов дает возможность рассчитать скорости биогеохимического круговорота. Показано, что на большей части земной поверхности реальная протяженность различных процессов, определяющих круговорот химических элементов (химических, биологических, микробиологических, геохимических и биогеохимических процессов), зависит от продолжительности зимнего периода, когда интенсивность этих процессов существенно снижается или полностью приостанавливается в течение 6—10 мес. Известно, что воздействие любых поллютантов на эти процессы происходит лишь в течение весенне-летнего периода. Длительность этого воздействия может быть охарактеризована *коэффициентом активных температур* C_t, представляющим собой отношение суммы активных температур > 5 °С к общей сумме годовых температур.



Р и с. 15.1. Обобщенная схема биогеохимических пищевых цепей в наземных экосистемах (по Ермакову, 1993)

Для учета температурного влияния на процессы биологического поглощения элементов используют *коэффициент биогеохимического круговорота* C_x, который рассчитывается как произведение *коэффициента внутриэкосистемного биологического круговорота* C_b, равное отношению массы подстилки к массе ежегодного опада, и коэффициента активных температур:

$$C_x = C_b C_t.$$

Его использование позволяет учесть влияние периода активных температур на скорости биогеохимических циклов в различных экосистемах. Коэффициент биогеохимического круговорота можно применять для коррекции величин коэффициента внутриэкосистемного биологического круговорота C_b.

В табл. 15.1 показаны комбинации почвенно-биогеохимических и температурных условий в различных географических регионах Земли. Представлены типы экосистем, почв по классификации FAO, коэффициенты внутриэкосистемного биологического круговорота C_b, активной температуры C_t и биогеохимического круговорота C_x.

Таблица 15.1. **Коэффициенты внутриэкосистемного биологического круговорота C_b, активных температур C_t и биогеохимического круговорота C_x в различных почвенно-экосистемных и географических регионах Земли***

Экосистемы	Основные почвенные типы FAO	Географические регионы (по Глазовской, 1978)	Индекс	№ по рис. 15.2	C_b	C_t	C_x
Арктические пустыни и примитивные тундры	*Litosols, Regosols*	Североамериканский	1_1	1	75,0	0,07	5,3
		Евразийский	1_2	2	75,0	0,07	5,3
Тундровые	*Cryic Gleysols, Histosols, Humic podzols*	Североамериканский	2_t	3	18,0	0,15	2,7
		Евразийский	2_2	4	18,0	0,15	2,7
Бореальные Таежно-лесные	*Podzols, Podsoluvisols, Spodi-Distric, Cambisols, Albi-Gleyic Luvisols, Gelic and Distric Histosols, Rendzinas and Gelic Rendzinas, Andosols, Gleysols*	Аляскинско-Кордильерский	3_1	8	10,0	0,28	4,2

Экосистемы	Основные почвенные типы FAO	Географические регионы (по Глазовской, 1978)	Индекс	№ по рис. 15.2	C_b	C_t	C_x
		Лаврентианский	3_2	3	8,5	0,35	3,0
		Северо-Атлантический	3_3	8	5,5	0,55	3,0
		Северо-европейский	3_4	3	8,0	0,45	3,6
		Европейско-Западносибирский	3_5	4	8,5	0,35	3,0
		Северо-Сибирский	3_6	5	9,5	0,25	2,4
		Центрально-Сибирский	3_7	6	9,3	0,30	2,8
		Восточно-Сибирский	3_8	5	7,5	0,20	1,5
		Камчатско-Алеутский	3_9	7	5,0	0,25	1,7
Таежно-лугово-степные	*Planosols*	Центрально-Якутский	$4a_1$	9	10,0	0,35	3,5
		Центрально-Канадский	$4a_2$	9	10,0	0,32	3,2
Субборсально-лесные	Podzols, Dystric and Eutric Cambisols, Umbric Leptosols, Podsoluvi Sols	Восточно-североамериканский	$5a_1$	10	2,0	0,65	1,3
		Западноевропейский	$5a_2$	10	1,5	0,83	1,2
		Восточноевропейский	$5a_3$	11	2,0	0,60	1,2
		Альпийский	$5a_4$	14	2,5	0,72	1,8
		Восточноазиатский	$5b_1$	12	2,6	0,67	1,7
		Восточнокитайский	$5b_2$	13	1,5	0,81	1,2
		Прибрежно-тихоокеанский	$5b_3$	12	1,6	0,67	1,1
		Новозеландский	$5c_1$	12	1,2	0,78	0,9
		Южно-Чилийский	$5c_2$	12	1,2	0,75	0,9

Продолжение табл. 15.1

Экосистемы	Основные почвенные типы FAO	Географические регионы (по Глазовской, 1978)	Индекс	№ по рис. 15.2	C_b	C_f	C_x
Лесо-лугово-степные	*Luvic Fhaeozems, Cambisols, Chernozems*	Карпатско-Северо-Кавказский	$6a_1$	15	1,2	0,75	0,9
		Центрально-русский	$6a_2$	15	1,4	0,65	0,7
		Восточносибирский	$6a_3$	16	1,5	0,47	0,8
		Южно-Сибирский	$6a_4$	18	2,0	0,42	1,0
		Амуро-Манчжурский	$6a_5$	17	1,5	0,65	0,8
		Центрально-Кордильерский	$6b_1$	18	1,1	0,70	0,8
		Южно-Канадский	$6b_2$	16	1,3	0,60	0,8
		Центрально-равнинный	$6b_3$	17	1,1	0,71	0,8
Южноамериканский лугово-степной	*Chernozems, Vertisols*	Восточная Пампа	$7a_1$	17	0,8	0,95	0,8
Степные	*Chernozems, Kastanozems solonetzes*	Европейско-Казахстанский	$8a_1$	19	0,7	0,57	0,4
		Монголо-Китайский	$8a_2$	19	0,8	0,61	0,5
		Великоравнинный	$8b_1$	20	0,7	0,70	0,5
Лесные, кустарниковые и степные горных депрессий	*Vertisols, Eutric cambisols*	Средиземноморский	$9a_1$	22	0,9	0,87	0,8
		Северо-Африканский	$9a_2$	22	0,8	0,95	0,8
		Техасский	$9b_1$	21	0,8	0,95	0,8
		Юго-Восточный Африканский	$10a_1$	22	0,9	0,95	0,9
Пустынно-степные и пустынные	*Xerosols, Regosols, Arenosols, Yermosols, Solonetzes, Solonchaks*	Центрально-Азиатский	$11a_1$	24	0,4	0,70	0,3
		Памиро-Тибетский	$11a_2$	26	0,6	0,62	0,4

Продолжение табл. 15.1

Экосистемы	Основные почвенные типы FAO	Географические регионы (по Глазовской, 1978)	Индекс	№ по рис. 15.2	C_b	C_f	C_x
		Среднеазиатский	$11a_3$	23	0,5	0,77	0,4
		Ближнеазиатский	$11a_4$	25	0,3	0,89	0,3
		Гиндукушско-Алайский	$11a_5$	22	0,4	0,86	0,3
		Тянь-Шаньский	$11a_6$	18	0,6	0,60	0,4
		Западно-Американский	$11b_1$	24	0,4	0,70	0,3
		Мексиканско-Калифорнийский	$11b_2$	25	0,3	0,95	0,3
		Сахарский	$11c_1$	27	0,2	1,00	0,2
		Арабский	$11c_2$	27	0,2	1,00	0,2
		Южно-Африканский	$11d_1$	27	0,3	0,80	0,3
		Андский	$11e_1$	26	0,4	1,00	0,4
		Патагонианский	$11e_2$	23	0,5	0,71	0,4
		Центрально-Австралийский	$11f_1$	27	0,2	1,00	0,2
Саванны, тропические леса	*Livi-Plinticic ferrasols, Luvisols, Vertisols, Subtropical rendzinas, Ferralitic cambisols, Nitosols, Ferralitic arenosols, Subtropical Solonchaks*	Южно-Азиатский	$12a_1$	30	0,3	1,00	0,3
		Карибский	$12b_1$	32	0,3	1,00	0,3
		Бразильский	$12b_2$	31	0,2	1,00	0,2
		Восточно-Бразильский	$12b_3$	32	0,3	1,00	0,3
		Цис-Андский	$12b_4$	29	0,3	0,98	0,3
		Сомалийско-Йеменский	$12b_5$	30	0,3	1,00	0.3
		Судано-Гвинейский	$12b_6$	33	0,4	1,00	0,4
		Восточно-Африканский	$12b_7$	32	0,3	1,00	0,3
		Анголо-Зимбабвинский	$12b_8$	30	0,3	1,00	0,3

Окончание табл. 15.1

Экосистемы	Основные почвенные типы FAO	Географические регионы (по Глазовской, 1978)	Индекс	№ по рис. 15.2	C_b	C_t	C_x
		Северо-Австралийский	$12c_1$	31	0,2	1,00	0,2
		Восточно-Австралийский	$12c_2$	30	0,3	1,00	0,3
		Южно-Австралийский	$12c_3$	29	0,4	1,00	0,4
		Западно-Австралийский	$12c_4$	30	0,3	1,00	0,3
Субтропические и тропические дождевые леса	*Ferrasols, Eutric subtropical Histosols, Gleyic subtropical Podzols, Plinthic gleysols, Nitosols*	Юго-Восточный Азиатский	$13a_1$	34	0,2	1,00	0,2
		Гималайский	$13a_2$	34	0,4	0,80	0,3
		Андо-Экваториальный	$13b_1$	37	0,3	1,00	0,3
		Центрально-Американский	$13b_2$	31	0,1	1,00	0,1
		Малазийско-Новогвинейский	$13b_3$	38	0,1	1,00	0,1
		Бразильско-Атлантический	$13c_1$	34	0,15	0,98	0,1
		Амазонский	$13d_1$	36	0,1	1,00	0,1
		Конго-Гвинейский	$13d_2$	36	0,1	1,00	0,1
		Юго-Восточный Латиноамериканский	$13e_1$	38	0,1	1,00	0,1
		Восточно-Австралийский	$13e_1$	34	0,1	1,00	0,1

* В данной главе все названия почв даны в соответствии с табл. 15.1.

Величины коэффициентов активных температур, ранжированные в соответствии с основными климатическими поясами, приведены ниже.

Ранг	Температурный режим	Коэффициент активных температур C_t
1	Арктический	< 0,25
2	Бореальный	0,26—0,50
3	Суббореальный	0,51—0,80
4	Средиземноморский	0,81—0,99
5	Субтропический и тропический	1,00

Величины коэффициентов биогеохимического круговорота C_x для всех географических регионов, ранжированные для определения типа биогеохимического круговорота, представлены ниже.

Ранг	Биогеохимический круговорот	Коэффициент биогеохимического круговорота C_x
1	Очень интенсивный	< 0,4
2	Интенсивный	0,5—1,4
3	Умеренный	1,5—2,5
4	Депрессивный	2,6—4,9
5	Очень депрессивный	> 5,0

Таким образом, выделены пять типов биогеохимического круговорота: очень интенсивный, интенсивный, умеренный, депрессивный и очень депрессивный.

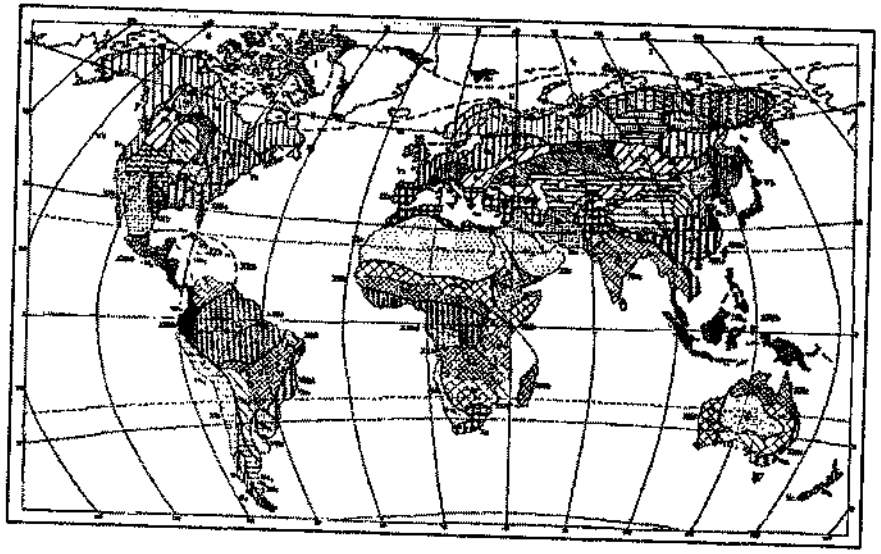
Интенсивный и очень интенсивный тип биогеохимического круговорота наблюдается в тропических и пустынных экосистемах, в которых происходит быстрый биологический круговорот в условиях высокой температуры вегетационного периода. Умеренный тип круговорота характерен для степных, лесостепных и суббореальных лесных экосистем, тогда как в бореальных таежных лесах преобладает депрессивный тип биогеохимического круговорота. Очень депрессивный тип круговорота цикла отмечен в тундровых и арктических экосистемах.

Используя вышеописанные подходы, рассмотрим основные глобальные экосистемы на различных континентах.

15.2. ЕВРАЗИЯ

На громадной территории Евразии во всех климатических поясах представлены все типы экосистем, от арктических пустынь до тропических дождевых лесов (см. табл. 15.1, рис. 15.2).

Арктические пустынные и примитивные тундровые экосистемы встречаются в Евразийском географическом регионе, занимающем наиболее северную часть Азиатской Арктики и включающем в себя северный большой о. Северной Земли и ряд малых соседних островов. Биогеохимический цикл в этих экосистемах характеризуется



Р и с. 15.2. Почвенно-географическое районирование глобальных экосистем (по Глазовской, 1978)

арктическим гидротермическим режимом, включая очень низкие температуры, малое годовое количество осадков (50—150 мм) и примитивную кустарничковую, водорослевую и лишайниковую растительность. Биогеохимический круговорот может быть определен как очень депрессивный, что включает в себя длительный период минерализации органических остатков (от 10 до 50 лет и более), а температурный режим — как арктический с коротким годовым относительным периодом активных температур > 5 °С (C_t равен 0,05—0,10). Преобладающие почвы — *Litosols* и *Regosols*, в расщелинах, *Histosols*.

Тундровые экосистемы распространены в Евразийском географическом регионе на глеевых и подзолистых почвах. Биогеохимические процессы в этих почвах характеризуются малым количеством тепла, коротким, но интенсивным периодом активных температур (средняя величина C_t равна 0,15), широким распространением пермафроста (вечной мерзлоты), малым количеством осадков, низкой биологической и микробиологической активностью и низкой скоростью химического выветривания. Средняя величина C_b равна 18 (15—50), что в сочетании с низкими среднегодовыми температурами приводит к очень депрессивному типу биогеохимического круговорота. Однако продолжительный зимний период способствует аккумуляции различных поллютантов в снежном покрове

с их взрывоподобным воздействием на экосистемы в течение весенне-летнего периода.

Бореальные таежно-лесные экосистемы распространены в Европейско-Западно-Сибирском, Северо-Сибирском, Центрально-Сибирском, Восточно-Сибирском и Камчатско-Алеутском географических регионах Евразии. Преобладающие типы экосистем — темнохвойные леса. Распространены также светлохвойные, темнохвойно-смешанные и светлохвойно-смешанные леса. Несмотря на различия в видовом составе, экосистемы хвойных лесов характеризуются низкой скоростью круговорота органической массы, величины C_b варьируют от 5,0 (Камчатско-Алеутский географический регион) до 9,3—9,5 в Центрально-Сибирском и Северо-Сибирском регионах. Преобладающие почвы — подзолы, дерново-подзолистые и торфянистые (*Podzols*, *Podzoluvisols* и *Histosols*), имеющие низкие величины pH, низкую степень насыщенности и незначительную емкость катионного обмена. Средние величины C_t изменяются от 0,25 до 0,35. В этих суровых климатических условиях дополнительное поступление различных поллютантов (например, кислых дождей) сопровождается возрастающей чувствительностью растительности как к природным, так и антропогенным стрессам (см. ч. IV). Коэффициент биогеохимического круговорота C_x варьирует от 1,7 до 4,2 (см. табл. 15.1), возрастая в более континентальных Центральном и Западно-Сибирских географических регионах (депрессивный тип биогеохимического круговорота).

Таежные лугово-степные экосистемы в Азии представлены в Центрально-Якутском географическом регионе с распространением почв типа *Planosols*. Биогеохимические свойства этих почв обусловлены их залеганием во внутриконтинентальной части Северной Азии, где климат является наиболее суровым и сухим. Почвы развиваются в условиях незначительных атмосферных выпадений. Отношение осадков к эвапотранспирации (P:PE) равно 0,45—1,00, уменьшаясь в течение летнего периода до 0,20—0,45. Вечная мерзлота и обилие карбонатов в почвообразующих породах привело к формированию комплексов различных почв (*Planosol—Solonchak—Solod—Solonetz*). В течение долгой и суровой зимы и короткого, но жаркого лета биогеохимический круговорот в этих экосистемах является депрессивным: средняя величина C_b равна 10, а C_x — 3.5 (см. табл. 15.1, рис. 15.2).

Суббореальные лесные экосистемы распространены в муссонном климате с преобладанием сомкнутых мелколиственных и открытых широколиственных листопадных лесов. В Евразии выде-

ляют шесть географических регионов с распространением этих экосистем.

Атлантико-Европейский и Западно-Европейский географические регионы, располагаясь между 45 и 55 °N, покрывают низменные равнины восточной Прибалтики, Великопольскую и Северо-Германскую низменности, Южную Швецию, Ютландию и Британские о-ва. В северной части региона почвы развиты на четвертичных ледниковых отложениях и представлены различными типами подзолов и дерново-подзолистых (*Podzols* и *Podzoluvisols*). Ареалы слабокислых почв камбисолей (*Cambisols*) ассоциируются с выходами карбонатной морены или карбонатных лёссовидных суглинков. Хотя карбонаты и вымыты из верхней части профиля, их залегание на малой глубине и постоянное поступление кальция с листовым опадом широколиственных лесов поддерживают высокую степень насыщенности основаниями (70—80 %) и слабокислую реакцию этих почв. На древних гляциальных равнинах эти почвы сменяются почвами типа *Luvisols*.

Экосистемы этих регионов характеризуются умеренной скоростью круговорота органической массы со средней величиной C_b, равной 2,0, C_r — 0,67 и C_x — 1,3. Эти умеренные скорости биогеохимического круговорота благоприятствуют развитию почвенного подкисления при выпадении кислых дождей, получивших распространение на данной территории в течение второй половины XX в.

Восточно-Европейский географический регион покрывает зону дерново-подзолистых почв (*Podzoluvisols*) на Восточно-Европейской (Русской) равнине, простираясь с юго-запада на северо-восток. На большей части этого региона климат является умеренно континентальным с годовой суммой осадков 500—600 мм и летним максимумом дождей, в 1,5—2 раза превышающим зимние выпадения. Среднегодовой коэффициент увлажнения равен 1,0—1,3. Температура самого жаркого месяца во всем регионе составляет около + 17,5 °C, температура и продолжительность зимы — менее постоянны. Во всем географическом регионе осадки превышают эвапотранспирацию, что благоприятствует промывному водному режиму в почвах. Более короткий летний период, чем в вышерассмотренных Атлантическом и Западно-Европейском регионах, ежегодное промерзание почв и отсутствие зимнего почвообразования способствуют большему накоплению гумуса, содержащего небольшие количества гуматов кальция (1,5—5,0 % общего гумуса). Этот слой играет роль биогеохимического барьера в рассматриваемых экосистемах мелколиственных, широколиственных и смешанных лесов. Биогеохимический цикл химических элементов характеризуется как умеренный.

Для *Герсинианско-Альпийского географического региона* характерна горная макроструктура. Герсинианская горная страна состоит из низких и умеренно высоких холмов с высотами от 400—600 до 1000 м, сильно сглаженных эрозией. Климат долин и водоразделов сильно различается, поскольку на водоразделах он холодный и влажный, что способствует формированию лесов и болот, а в долинах — более континентальный с большей представленностью степей. Продукты выветривания палеозойских кристаллических пород, весьма различных по литологическому составу, служат почвообразующими породами в данном регионе, что сопровождается большим разнообразием почв. На подножьях холмов развиты камбисоли и лювисоли с широколиственными дубовыми и буковыми лесами. На высоте выше 400—500 м появляются хвойные леса на камбисолях с кислой реакцией среды и даже подзолювисоли, часто скелетные. В германской части региона почвы развиваются на основных вулканических породах (диабазы и туфы). Такие почвы имеют большее содержание гумуса, характеризуются высоким естественным плодородием и имеют умеренную скорость биогеохимического круговорота (см. табл. 15.2). Отроги Альп имеют большее увлажнение, чем их центральная часть, причем климат северных склонов отличается от климата южных склонов. Следовательно, границы почвенных и растительных зон отражают линию снега: во внутренних частях гор она проходит на 300—500 м ниже, чем во внешних зонах. При рассмотрении любой части Альп последовательные изменения почвенного пояса могут быть следующими: подножья холмов лежат в зоне широколиственных лесных экосистем с величинами C_x около 2,0 до высоты 600—700 м, на юге — до 800—900 м. Выше их расположена зона хвойных лесных экосистем на горных подзолах с умеренно депрессивным типом биогеохимического круговорота, которая простирается на севере до 1,400 м и 2,300 м на юге. Выше этих экосистем лежит зона субальпийских и альпийских лугов с депрессивным типом биогеохимического цикла.

Восточно-Азиатский географический регион занимает континентальную часть Дальнего Востока (Россия, Китай, Корея) и его островную часть (Россия и Япония). Регион характеризуется различными подтипами камбисолей (*Spodi-Distric, Spodi-Distric Cryic, Humid, Orti-Distric, Distric Cambisols*) и подзолов (*Podzols*), особенно на о. Хоккайдо, в Маньчжурских и Сихотэ-Алиньских горах в темнохвойных лесных экосистемах (см. рис. 15.2). Камбисоли занима-

ют наиболее дренированные части равнин. Эти почвы развиты на холмистых равнинах и низкогорных участках до 500—700 м, где они совмещены с широколиственными и хвойно-широколиственными лесными экосистемами. В более континентальных частях превалируют дубовые леса. Например, на склонах Сихотэ-Алиньского хребта преобладают кедрово-широколиственные леса, а на Корейском п-ве — дубово-кленовые. В Японии более распространены буковые лесные экосистемы. Большое количество осадков в течение влажного летнего сезона (до 1000—1200 мм с величиной P:PE около 1) благоприятствует увеличению насыщенности основаниями местных камбисолей (*Luvic Cambisols*). Эти экосистемы характеризуются умеренной скоростью круговорота органического вещества со средними величинами C_b, равными 2,5, C_l — 0,67 и C_x — 1,7. Такой тип биогеохимического круговорота способствует подкислению почв при высоких выпадениях азота и серы (см. ч. IV). Этот процесс может быть особенно выражен в экосистемах с преобладанием вулканических андосолей (*Vitric Andosols*), высокая порозность которых ускоряет химическое и биогеохимическое выветривание с формированием аллофаново-каолинитовых минералов. Изобилие свободных окислов железа и алюминия при кислой реакции среды, усиливаемой кислыми дождями, ведет к появлению свободных ионов Al^{3+}, которые оказывают токсическое воздействие на тонкие корешки растений.

Восточно-Китайский географический регион занимает аллювиальные равнины водораздела великих китайских рек на востоке страны с распространением различных камбисолей: на высших элементах рельефа в северной части региона распространены более плодородные разновидности этих почв (*Eutric Cambisols*), а в южной части их ожелезненные разности (*Ferralitic Cambisols*). В этих зонах наблюдаются нейтральная реакция почв и очень активные процессы выветривания. Биогеохимический цикл — умеренный, средняя величина C_b — 1,5, C_l — 0,81 и C_x — 1,2, что благоприятствует активной биогеохимической миграции различных элементов. Однако большинство природных экосистем трансформировано в агроэкосистемы и искусственным регулированием их реакции с помощью удобрений и известкования.

В **лесолугово-степных экосистемах** биогеохимический цикл элементов может быть охарактеризован как умеренный в понижениях и интенсивный (полуинтенсивный) в высокогорных лесных экосистемах с распространением камбисолей, средний C_b равен 2 и C_l — 0,42.

Основные свойства **степных экосистем** определяются континентальным климатом и низкими величинами осадков при отношении P:PE, равном 0,6—0,3. В соответствии с данными климатическими условиями почвы этих экосистем (*Chernozems*, *Kastanozems*, *Solonetzes*) характеризуются наличием нескольких буферных слоев, таких как гумусовый, карбонатный и гипсовый, выполняющих функции биогеохимических барьеров, что делает их устойчивыми к поступлению кислых выпадений и других поллютантов. Биогеохимический цикл — умеренный.

Основные почвенные типы **пустынно-степных и пустынных экосистем** характеризуются высокой буферной способностью, высокими величинами pH и низким отношением P:PE. Таким образом, несмотря на быстрый круговорот органического вещества и питательных элементов, величины C_b лежат в пределах 0,3—0,6; эти почвы и соответствующие экосистемы устойчивы к актуальному и потенциальному поступлению различных поллютантов, включая кислые выпадения.

Ксерофитные саванные и тропические муссонные лесные экосистемы расположены на юге Азии. Основные почвенные типы на п-ве Индостан имеют высокую буферную способность, высокую насыщенность основаниями и низкое отношение P:PE. Следовательно, несмотря на очень интенсивный круговорот органической массы (C_b равно 0,3; C_l — 1,00), большинство почвенно-экосистемных комбинаций устойчивы к антропогенным нагрузкам поллютантов. Эти биогеохимические параметры осложнены в Шри-Ланке и бассейнах р. Меконг и Менам. Эти бассейны характеризуются муссонным климатом с влажным летом (1200—1300 мм) и сухим зимним периодом. В восточной части Меконг-Менамского географического субрегиона экосистемы с нитосолями и феррасолями (*Nitosols* и *Rhodic Ferrasols*) характеризуются очень интенсивным биогеохимическим круговоротом и высокой буферной способностью. Напротив, различные феррасоли и лювисоли (*Luvi-Plinthic* и *Xantic Ferrasols*, субтропические *Albi-Gleyic luvisols*) с горизонтом плинтита распространены в аккумулятивных низменностях речных дельт. Объединение этих условий увлажнения и очень интенсивного биогеохимического круговорота (C_x равен 0,3) приводит к формированию экосистем, биогеохимическая структура которых является очень чувствительной к поступлению различных поллютантов и особенно кислых выпадений. Последнее связано с увеличением высвобождения свободного иона Al^{3+} в системе «почва — вода — растение».

Биогеохимические особенности поведения **субтропических и тропических экосистем** влажных тропических лесов во многом обусловлены их почвами — феррасолями, — сформированных на очень старых почвообразующих породах. В течение длительного геохимического выветривания в этих породах произошло разрушение всех первичных минералов, за исключением кварца, и накопление вновь образованных минералов, таких как каолинит, гематит, гиббсит и гирогиллит. Феррасоли, как преобладающие почвы, имеют очень низкую буферную способность, кислую реакцию по всей глубине почвенного профиля и обогащены свободными ионами Al^{3+} и Fe^{3+}. Биогеохимический круговорот всех элементов и особенно таких биофилов, как N, P, K, S, Ca и Mg, очень интенсивный. Устойчивость к поступлению различных поллютантов низкая. Выделено три географических региона таких экосистем.

Юго-Восточный географический регион находится в северной части распространения экосистем тропических дождевых вечнозеленых лесов с различными феррасолями (например, *Acric Ferrasols*). Биогеохимический круговорот очень интенсивный (средняя величина C_x равна 0,2), но существуют при этом значительные различия между холмистыми равнинами и низкогорными плато до 400—500 м выше уровня моря и средневысокими горами (до 1000 м), поскольку в последних экосистемах почвы представлены оподзоленными феррасолями (*Podzolized Ferrasols*), характеризующимися развитием гумусового биогеохимического барьера.

Гималайский географический регион расположен в восточной части Тибета и Китайско-Тибетских гор. Биогеохимическая цикличность осложнена наличием геохимических катен горных почв. Можно выделить экосистемы вечнозеленых широколиственных лесов на горных феррасолях до высоты 1400—2000 м, вечнозеленых и листопадных лесов на феррасолях и камбисолях (2000—2700 м), смешанных хвойно-листопадных лесов на камбисолях (2500—2800 м), темнохвойных лесов на гистосолях, глеесолях и камбисолях (2700—3000 м) и горных лугов на горных подтипах фаеоземов (3000—3200 м). Эти почвенно-экосистемные сопряжения, связанные с вертикальной климатической зональностью, имеют различный тип биогеохимического круговорота, от очень интенсивного в низкогорных частях региона ($C_x < 0,2$) до умеренного в высокогорных экосистемах ($C_x > 1,5$).

Малазийский географический регион расположен на Малазийском п-ве и о. Индонезии и Новой Гвинеи. Преобладающие экосистемы — влажные экваториальные тропические леса с феррасолями — имеют очень интенсивный биогеохимический круговорот ($C_x < 0,1$).

15.3. СЕВЕРНАЯ АМЕРИКА

Территория Северной Америки подразделена на четыре климатических пояса: арктический, субарктический, умеренный, субтропический и тропический. На севере, в арктическом и субарктическом поясе, годовой радиационный баланс равен 0—10 ккал/см^2, в умеренном поясе он возрастает до 40—50 ккал/см^2 и в субтропическом и тропическом — до 60—70 ккал/см^2. В связи с известным распространением горных систем распределение годового количества осадков и увлажнения подчиняется не широтной, а меридиональной зональности. В умеренном поясе с преобладанием западных ветров максимальное количество осадков выпадает на западных склонах Кордильерских гор, обращенных к Тихому океану. Количество осадков составляет 1000 — > 2000 мм, и они выпадают в основном в осенне-зимний период. Восточнее горного барьера Кордильер, в Центральном бассейне и на Великой равнине, количество осадков сокращается до 300—500 мм. Около Атлантического побережья, в районе Великих озер и Аппалачских гор, выпадение осадков снова возрастает до 1000—1200 мм.

В субтропическом и тропическом поясах максимальное количество осадков (1000 — > 1200 мм) выпадает на юго-восточном атлантическом побережье. В западном направлении количество осадков резко сокращается, до 300—100 мм в Западной Калифорнии.

Сочленение широтных термических поясов и меридиональной зональности увлажнения привело к формированию огромного количества их комбинаций и соответственно к развитию большого числа экосистем с различной биогеохимической структурой.

Тундровые экосистемы (Североамериканский тундровый географический регион) покрывают северное побережье континента и прилегающие острова Северо-Американского архипелага (см. рис. 15.2). На севере этот регион граничит с арктическими пустынями, на юге — с экосистемами бореальных таежных лесов. Как и в Евразии, южная граница тундровых экосистем изменяется в зависимости от высоты над уровнем моря. На п-ве Лабрадор, омываемом холодными течениями, и на побережье холодного Гудзонского залива тундровые экосистемы проникают на юг до 54 °N. К западу от Гудзонского залива с возрастанием континентальности климата граница между тундровыми и бореальными таежно-лесными экосистемами сдвигается на север. На меридиане Великих озер она лежит несколько севернее полярного круга, в районе эстуария р. Макензи эта граница простирается максимально на север — до 68,5 °N. Северная часть Аляски занята тундровыми экосистемами,

а вдоль побережья Чукотского моря граница тундры снова сдвигается к югу. Биогеохимический круговорот в этих тундровых экосистемах сходен с описанным для Евразийского континента (см. табл. 15.1).

Бореальные таежно-лесные экосистемы простираются в широтном направлении от Атлантического океана до Тихого. Восточные части о. Ньюфаундленд и п-ва Лабрадор заняты этими экосистемами, и их южная граница в этой части региона лежит на широте 48—50 °N из-за остужающего влияния Лабрадорского течения и Гудзонского залива. В Центральной Канаде южная граница сдвигается на более чем 10° к северу до широты 61 °N. В западной части с распространением высокогорных массивов и межгорных плато южная граница снова сдвигается до 50 °N вблизи Тихого океана. Таким образом, в Северной Америке, как и в Евразии, бореальные таежно-лесные экосистемы занимают такие северные районы, в которых континентальность климата создает более теплое лето, чем на аналогичных широтах морских побережий, находящихся под влиянием холодных течений.

В соответствии с типом биогеохимического круговорота североамериканскую часть бореально-таежно-лесных экосистем подразделяют на два географических региона: Лаврентийский и Аляско-Кордильерский.

Лаврентийский географический регион расположен на территории Канадского щита, сложенного массивными докембрийскими кристаллическими породами, в основном гранитами и гранитогнейсами. На синклинали Гудзонского залива, на его южном побережье и низменностях долины р. Макензи представлены сидементационные отложения силурийских и девонских доломитов, известняков и песчаников. Северная часть этого региона занята лесотундровыми еловыми, лиственнично-еловыми и местами лиственничными и темнохвойными северотаежными лесными экосистемами. Эта часть лежит в зоне вечной мерзлоты, что определяет характеристики биогеохимического круговорота: C_b равен 8,5, C_l — 0,35 и C_x — 3,0. Южная часть Лаврентьевского региона покрыта подзолами и бруноземами (*Podzols* и *Spodi-Distric Cambisols*) с распространением темнохвойных лесных сосновых экосистем. Биогеохимический круговорот протекает быстрее, чем в северной части, но все равно относится к депрессивному типу (см. табл. 15.1).

Аляскинско-Кордильерский географический регион занимает отроги Северных Кордильер и разделяющие их плато. Граница между лесными и тундровыми экосистемами прилегает к линии июльской изотермы + 13 °C. В прибрежной юго-западной части Аляски граница между горными лесными и горными тундровыми экосистемами лежит ниже, чем в сухих, более континентальных внутренних регионах с более теплым летом. Лесные экосистемы располагаются только на хорошо дренированных почвах террас больших рек, склонов и низких холмов с высотами до 700—750 м. В низинах лесные экосистемы сменяются болотными. Согласно данным М.А. Глазовской (1978), почвенный покров лесных экосистем в основном представлен различными подтипами глееземов, сходных с аналогичными почвами северной Сибири. Каолинит и монтмориллонит присутствуют в наиболее оглеенных горизонтах. Моногидрат окиси железа и аморфные гидратированные окислы кремния и алюминия найдены практически во всех почвах. Каолинит присутствует в больших количествах в почвах более высоких элементов рельефа. Биогеохимический цикл в основном принадлежит к депрессивному типу.

Таежные лугово-степные экосистемы расположены в Центрально-Канадском горном лугово-степном географическом регионе. Этот регион занимает северо-западную часть Великой равнины, бассейны р. Макензи и Пис, значительные территории провинций Альберта и Саскачеван (см. рис. 15.2). Годовая сумма осадков не превышает 300—400 мм, среднеянварская температура равна —27 °C, среднеиюльская — около 15 °C. Почвообразующими породами являются известковые морены, часто перекрытые известковыми лёссовидными суглинками. Имеют место интенсивное выветривание первичных минералов и синтез вторичных. Солоди и осолоделые почвы распространены в низинных болотистых местах. Этот регион может рассматриваться как аналог холодного интраконтинентального Центрально-Якутского региона мерзлотно-таежных осолоделых почв, однако в Канаде климатические условия менее суровые, чем в Якутии. Вечная мерзлота в почвах отсутствует. Эти незначительные различия отражаются и в скорости биогеохимических циклов: C_b равен 10,0, C_l — 0,35 и C_x — 3,2.

Суббореальные лесные экосистемы. В Северной Америке представлены две различающиеся части суббореальных лесных экосистем, принадлежащих к двум географическим регионам: Атлантическому Североамериканскому и Северотихоокеанскому. Оба региона лежат между 50 °N и 38 °N. Во внутриконтинентальном пространстве они примыкают к экосистемам бореальных таежно-лесных и лесных лугово-степных.

Атлантический Североамериканский географический регион. Несмотря на распространение известковых гляциальных, водно-гляциальных и делювиальных отложений, большинство почв не содер-

жит карбонаты в их профиле. Глубокая миграция карбонатов связана с интенсивным промыванием этих почв и отсутствием периодов засухи или промерзания. Северная часть региона занята экосистемами южно-канадских березово-буково-кленовых лесов, в основном вырубленных. Экосистемы южно-таежных сосновых лесов, перемешанных с широколиственными лесными экосистемами, представлены в большей степени. Камбисоли являются основным почвенным типом. Биогеохимический цикл относится к умеренному типу.

Северотихоокеанский географический регион занимает западную часть Северной Америки между 45 °N и 55 °N. Он включает цепь островов — архипелаг Александра, о. Королевы Шарлоты и Ванкуверский остров. Горы поднимаются до высоты 2000 м. Регион лежит на пути западных циклонов, что приводит к выпадению большого количества осадков на западных склонах гор, достигающих 2500 мм/год. Различные разновидности камбисолей представлены в горных лесных экосистемах с переходным от умеренного к интенсивному типу биогеохимического круговорота: $C_b = 1{,}6$, $C_t = 0{,}67$ и $C_x = 1{,}1$.

Североамериканские лесолугово-степные экосистемы полностью расположены во внутренней части североамериканского континента в форме полумесяца, открытого на юг, с северной оконечностью около 50—58 °N и протяженной южной частью до 38 °N. Они граничат с бореально-таежными, суббореальными и степными экосистемами. Выделяют три региона.

Центрально-Кордильерский географический регион занят высокогорными хребтами, что определяет его почвенно-экосистемный комплекс. На хорошо дренированных горных склонах распространены обедненные камбисоли (*Distric Cambisols*) с кислой реакцией. Более плодородные почвы (*Eutric Cambisols*) с нейтральной или даже слабощелочной реакцией почвенного раствора и карбонатным горизонтом в нижней части профиля залегают на менее увлажненных склонах под темнохвойными экосистемами. Евразийские аналоги этих почв найдены в горах Тянь-Шань. Вследствие высокого количества осадков и высоких летних температур в этих экосистемах биогеохимический цикл относится к интенсивному типу.

Южно-Канадский географический регион лежит в зоне плохо дренированных аллювиально-волнистых равнин с выраженными чертами континентального соленакопления. Широколиственные лесные и лугово-степные экосистемы на серых лесных и черноземных почвах (*Phaeozems* и *Chernozems*) в ассоциациях с лугово-болотными почвами и солодями характерны для этого региона. Биогеохимический цикл относится к интенсивному типу (см. табл. 15.1 и рис. 15.2).

Великоравнинный географический регион занимает южную часть лесолугово-степных экосистем с суббореальным термическим режимом и распространением комплексов планосолей с солодями и солончаками под высокотравными экосистемами прерий. Содержание гумуса достигает в верхних горизонтах почв 3—5 % и 10 % в штатах Висконсин и Айова. Эти гумусовые горизонты играют важную барьерную роль в интенсивном биогеохимическом круговороте элементов.

Североамериканские степные экосистемы. Обширные пространства Великой равнины во внутренней части Южной Канады и северной части США, закрытые с запада Кордильерами, заняты степными экосистемами. Аридность климата возрастает с севера на юг и с запада на восток. Разнообразие почв и растительности во многом обусловлено соотношением P:PE. Внешние, несколько более увлажненные территории заняты высокотравными ассоциациями на черноземах, а внутренние — короткотравными на каштаноземах. Биогеохимический круговорот принадлежит к интенсивному типу, но миграция элементов часто бывает ограничена влажностью почв.

Западно-Американские пустынно-ксерофитные лесные экосистемы занимают территории с разнообразным рельефом. Западная, наиболее обширная часть, занята отрогами центральных и южных Кордильер. Различия в высоте над уровнем моря и степени изоляции от несущих влагу ветров вместе с разнообразием геологических пород определили различия в структуре почв и экосистем в пределах трех географических регионов.

Западно-Американский географический регион расположен в северной части Западно-Американских пустынно-ксерофитных лесных экосистем, в пограничной зоне между умеренным и субтропическим поясом (см. рис. 15.2). Нижние склоны гор в этом регионе покрыты лесами секвойи на кислых камбисолях, а более высокие — сосновыми и дубовыми лесами с зарослями чапарраля на менее кислых почвах (*Chromic Cambisols*). В Скалистых горах можно встретить бессточные бассейны, т.е. замкнутые ландшафтно-геохимические территории с отложениями пролювиальных и аллювиальных продуктов выветривания и аккумуляцией легкорастворимых солей. Для центральных областей этого региона характерно распространение солевых озер и окружающих их солончаков с полынными пустынными экосистемами на ареносолях — аналогов почв

полупустынных экосистем Казахстана и Северной Монголии. Биогеохимический цикл интенсивный (см. табл. 15.1).

В *Техасском географическом регионе* большая часть экосистем расположена в субтропическом термическом поясе с развитием различных камбисолей и каштаноземов (*Chromic Cambisols, Calcari-Chromic Cambisols* и *Kastanozems*). Интенсивный тип биогеохимического круговорота (средний $C_b = 0{,}8$; $C_t = 0{,}95$; $C_x = 0{,}8$) ограничивается низкой величиной отношения P:PE; исключения представляют высокогорные хвойные экосистемы с умеренным типом круговорота.

В *Мексиканско-Калифорнийском географическом регионе* биогеохимические свойства экосистем сходны с описанными выше: очень интенсивный тип круговорота ($C_b = 0{,}3$; $C_t = 0{,}95$; $C_x = 0{,}3$) ограничен низкими величинами отношения осадков к эвапотранспирации. Это приводит к формированию щелочных биогеохимических барьеров в почвенном профиле доминирующих рего- и ксеросолей.

15.4. ЛАТИНСКАЯ И ЮЖНАЯ АМЕРИКА

На территории Латинской и Южной Америки представлены экосистемы суббореального, субтропического и тропического климатических поясов.

Ксерофитные саванно-лесные экосистемы широко распространены в Карибском, Центрально-Бразильском, Восточно-Бразильском и Приандском географических регионах.

Карибский географический регион расположен в северной субтропической части Южной Америки и Антильских островов с сезонным ритмом увлажнения и скоростей биогеохимических циклов, изменяющихся от интенсивного в течение сухого сезона ($C_x > 0{,}5$) до очень интенсивного ($C_x < 0{,}3$) в течение влажного. Преобладающие почвенные типы, например в провинции Ориенте и о. Пинос (Куба), представлены чувствительными к поступлению поллютантов (особенно кислых дождей) феррасолями и ареносолями, менее чувствительными нитосолями и относительно устойчивыми рендзинами и вертисолями (*Humus Rendzinas* и *Vertisols*).

Центрально-Бразильский географический регион занимает внутреннюю часть Бразильской возвышенности с преобладающими экосистемами тропических лесных и кустарниковых саванн (*Campos serrados*) и открытых саванн (Campos *limpos*). Отдельные пятна тропических лесов встречаются в долинах рек. Почвы представлены различными подтипами регосолей, ареносолей и феррасолей (*Regosols, Ferralitic Arenosols* и *Luvi-Plinthic Ferrasols*). Благодаря тро-

пическим климатическим условиям во время дождливого сезона биогеохимический тип круговорота принадлежит к очень интенсивному ($C_b < 0{,}2$; $C_t = 1{,}00$; $C_x < 0{,}2$), но его скорость резко замедляется во время сухого сезона.

Восточно-Бразильский географический регион простирается в обширной долине р. Сан-Франциско, закрытой от проникновения влажных масс тропических дождей. Климат сухой субтропический, основные почвенные типы — сильно выщелоченные феррасоли и низко плодородные ареносоли легкого гранулометрического состава. Биогеохимический круговорот может быть отнесен к потенциально очень интенсивному, но вследствие низких величин отношения P:PE в большинстве экосистем наблюдаются депрессирование биогеохимической миграции и аккумуляция элементов в верхних частях почвенного профиля.

Приандский географический регион занимает внутренние засушливые равнины и возвышенности на восточных склонах Анд. Несмотря на очень интенсивный тип биогеохимического круговорота в условиях тропического термического пояса и умеренного количества атмосферных осадков, высокая буферная способность карбонатных камбисолей (*Calcic Cambisols*) и низкое отношение P:PE ограничивают миграцию химических соединений в этих экосистемах.

Экосистемы тропических дождевых лесов представлены в четырех географических регионах Латинской и Южной Америки.

Центрально-Американский географический регион, расположенный между Атлантическим и Тихим океанами, характеризуется очень комплексными биоклиматическими, геологическими и биогеохимическими условиями. Прежде всего это связано с разнообразием рельефа в восточных и западных частях данного региона, что вызывает различия в структуре почв и растительности. В свою очередь, биогеохимические свойства экосистем определяются типом почвы: наименьшая скорость миграции отмечена в почвах *Calcaric Ferrasols* и *Chromic Cambisols*, тогда как большая скорость миграции проявляется в экосистемах тропических лесов с *Xantic Ferrasols*. Эта миграция определяет высокую скорость очень интенсивного биогеохимического круговорота элементов ($C_b \leq 0{,}1$; $C_t = 1{,}00$; $C_x \leq 0{,}1$).

Андский экваториальный географический регион размещен в центре западной части Южной Америки с влажными тропическими лесами на горных андосолях, камбисолях и различных подтипах феррасолей. Сложная почвенно-экосистемная структура этого горного региона сопряжена с различными типами биогеохимического

круговорота элементов, изменяющегося от 0,1 до 0,8 в зависимости от высоты над уровнем моря и преобладающего типа почвы.

Амазонский географический регион является самым большим в Южной Америке. Доминирующие почвы — феррасоли (в основном *Acric Ferrasols*). Низкая буферная способность, низкие величины pH и низкое содержание гумуса являются характерными свойствами этих почв; они определяют во многом и биогеохимический круговорот в этих экосистемах, который может быть оценен как очень интенсивный с величинами $C_x < 0,1$. Такая комбинация почвенных и биогеохимических параметров делает экосистемы в рассматриваемом регионе очень чувствительными к антропогенным воздействиям — от вырубки лесов до выпадения кислых дождей.

Бразильский атлантический географический регион расположен на территории восточной части Бразильской возвышенности. Южная часть региона характеризуется субтропическим климатом и несколько замедленным по сравнению с предшествующим регионом биогеохимическим круговоротом ($C_x = 0,15$). В северной части преобладают бедные лювисоли (*Chromic Luvisols*) под экосистемами влажных тропических лесов, а в южном — хвойные леса на нитосолях.

Лугово-степные экосистемы Восточной Пампы расположены в субтропическом поясе. Природные экосистемы представлены высокотравными луговыми ассоциациями с различными подтипами серых лесных почв и вертисолей (*Haplic Phaeozems* и *Vertisols*), имеющих нейтральную реакцию среды и высокую степень насыщенности основаниями. Эти экосистемы характеризуются интенсивным типом биогеохимического круговорота.

Пустынно-степные экосистемы развиваются в условиях сухого и жаркого климата на различных ксеросолях, регосолях, солончаках и камбисолях (*Xerosols, Regosols, Solonchaks* и *Calcic Cambisols*) в южной части Андского и Патогонийского географических регионов. Несмотря на очень интенсивный биогеохимический круговорот, в соответствии с химическими свойствами этих почв и низкой величиной P:PE биогеохимическая миграция ограничена в этих экосистемах.

Суббореальные лесные экосистемы расположены в *Южно-Чилийском географическом регионе* с преобладанием кислых андосолей и интенсивным круговоротом веществ: средняя величина C_b равна 1,2, $C_l = 0,75$ и $C_x = 0,9$. Эти экосистемы широколиственных листопадных лесов и степей очень чувствительны к поступлению различных поллютантов.

15.5. АФРИКА

Основным характерным свойством экосистем и соответствующих им почв является симметричность их распределения относительно экватора в Северном и Южном полушарии.

Экосистемы влажных тропических лесов распространены в *Конго-Гвинейском географическом регионе* с преобладанием феррасолей. Биогеохимический цикл является очень интенсивным ($C_x < 0,1$), что в комбинации с кислой реакцией почв и их низкой буферной способностью приводит к низкой устойчивости экосистем к поступлению поллютантов.

Экосистемы лесных и сухих саванн широко представлены в Африке, занимая в целом около 35 % ее территории. Преобладающие почвы — феррасоли. По данным М.А. Глазовской (1978), выделено пять географических регионов этих экосистем.

Судано-Гвинейский географический регион расположен в Северном полушарии. В соответствии с годовым отношением P:PE, меняющимся в пределах 0,6—1,0, низкой буферной способностью феррасолей, высокой кислотностью и очень интенсивным типом биогеохимического круговорота рассматриваемые экосистемы являются среднеустойчивыми к поступлению антропогенных нагрузок.

Почвенно-экосистемные свойства *Сомали-Йеменского географического региона* обусловливают его малую чувствительность к поступлению поллютантов, например кислых дождей. Это связано с доминантными почвами (*Vertisols, Rhodic Ferrasols* и *Nitosols*) и низким отношением P:PE. Очень интенсивный тип биогеохимического круговорота не меняет этой устойчивости к антропогенным химическим нагрузкам.

Восточно-Африканский географический регион расположен на холмистой равнине и низких горах восточной экваториальной Африки и имеет комплексный характер климата, рельефа и подстилающих геологических пород. Преобладающие почвы — феррасоли с низким содержанием гумуса, незначительной буферной способностью и слабокислой реакцией почвенного раствора. В понижениях феррасоли сменяются вертисолями. Биогеохимический круговорот является очень интенсивным. Экосистемы Мадагаскара представлены влажными тропическими лесами с кислыми почвами в восточной части острова и саваннами на камбисолях в западной. Следовательно, биогеохимическая миграция в саваннах западных

склонов гор ограничена, тогда как во влажных тропических лесах восточных склонов сильно выражена (C_x = 0,1—0,2).

Анголо-Зимбабвийский географический регион расположен в Южной Африке с преобладанием почв с кислой реакцией среды, низкими буферной способностью и содержанием гумуса (*Rhodic Ferrasols* и *Nitosols*), что приводит к очень интенсивному типу биогеохимического круговорота в рассматриваемых экосистемах (C_x = = 0,2) при величине годовых осадков 1200—1300 мм в его северной части. Биогеохимическая миграция несколько ограничена в южной части этого региона с более низкой величиной отношения P:PE и засоленностью преобладающих камбисолей и вертисолей.

Юго-Восточный географический регион расположен в тропическом и субтропическом поясах и имеет преимущественно распространение дождевых вечнозеленых лесов на феррасолях и субтропических степных экосистем на вертисолях. Биогеохимический круговорот изменяется от интенсивного до очень интенсивного (средний C_x = 0,9).

Пустынные экосистемы распространены в Южно-Африканском и Сахарском географических регионах. Несмотря на очень интенсивный тип биогеохимического круговорота (величины C_x изменяются в пределах 0,2—0,3), очень низкое отношение P:PE и накопление солей в профиле пустынных почв резко ограничивают биогеохимическую миграцию элементов.

Средиземноморские ксерофитные лесокустарниковые экосистемы расположены в Северо-Африканском географическом регионе с распространением различных субтропических почв (*Rhodic* and *Haplic Nitosols, Calcic Cambisols* и *Rendzinas*) (см. рис. 15.2, табл. 15.1). При очень интенсивном типе биогеохимического круговорота в этих экосистемах их расположение в среднегорной местности, наличие смешанных лесов, относительно низкое количество осадков и нейтрально-щелочная реакция большинства почв делают рассматриваемые экосистемы устойчивыми к поступлению поллютантов.

15.6. АВСТРАЛИЯ

Почвенное и экосистемное районирование Австралийского континента в первую очередь зависит от расположения этого континента в системе широтных поясов Земли. Тропик Рака делит континент пополам, так что вся его территория находится в зоне тропического максимума атмосферного давления. Это положение

определяет доминирование ландшафтов тропических песчаных и горных пустынь и полупустынь, занятых экосистемами кустарниковой саванны и пустынных кустарников в комплексах с галофитовыми экосистемами на почвах различной степени промытости, карбонатности и засоления.

Только самая северная часть Австралии (м. Йорк, Кимберли и п-ов Земли Агнхема) лежит в поясе тропических муссонов. Эта часть характеризуется экосистемами тропических дождевых лесов, лесных саванн и осветленных лесов на феррасолях и нитосолях, местами латеритных. Южная оконечность континента, его юго-западная и юго-восточная части, а также о. Тасмания находятся в субтропическом климате под воздействием западных циклонических воздушных масс. В этих местах бывает зимний период, когда выпадает основное количество осадков. Такая зима в сочетании с сухим летом обусловливают «средиземноморский» тип климата, с чем связано наличие экосистем сухих лесов и кустарников на различных камбисолях.

Экосистемы саванн и ксерофитных кустарников занимают большую часть Австралии. Их территория является концентрической по форме и граничит на севере, востоке и юго-востоке с наиболее аридными регионами Центральной Австралии. Для этой территории характерны палеоклиматогенные и палеогидрогенные макроструктуры, которые существенно интерферируют с современным экосистемным районированием. По данным М.А. Глазовской (1978), выделено четыре географических региона в пределах распространения этих экосистем: Северо-Австралийский, Восточно-Австралийский, Юго-Австралийский и Западно-Австралийский.

Северо-Австралийский географический регион находится под воздействием экваториального муссона в течение всех четырех или пяти зимних месяцев, когда выпадает практически 100 % годовых осадков. Ксерофитные эвкалиптовые и осветленные леса характерны для данной территории, на менее увлажненных участках они замещаются травянистыми ассоциациями. Типичные почвы — феррасоли и нитосоли; биогеохимический цикл очень интенсивный (см. табл. 15.2).

Восточно-Австралийский географический регион простирается в меридиональном направлении вдоль западных склонов Великого Делящего хребта, занимая примыкающие соседние равнины. Преобладающие экосистемы представлены влажными лесными саваннами с открытыми травяными ассоциациями. Почвенный покров комплексный, от черноземоподобных почв, солонцов и солодей до

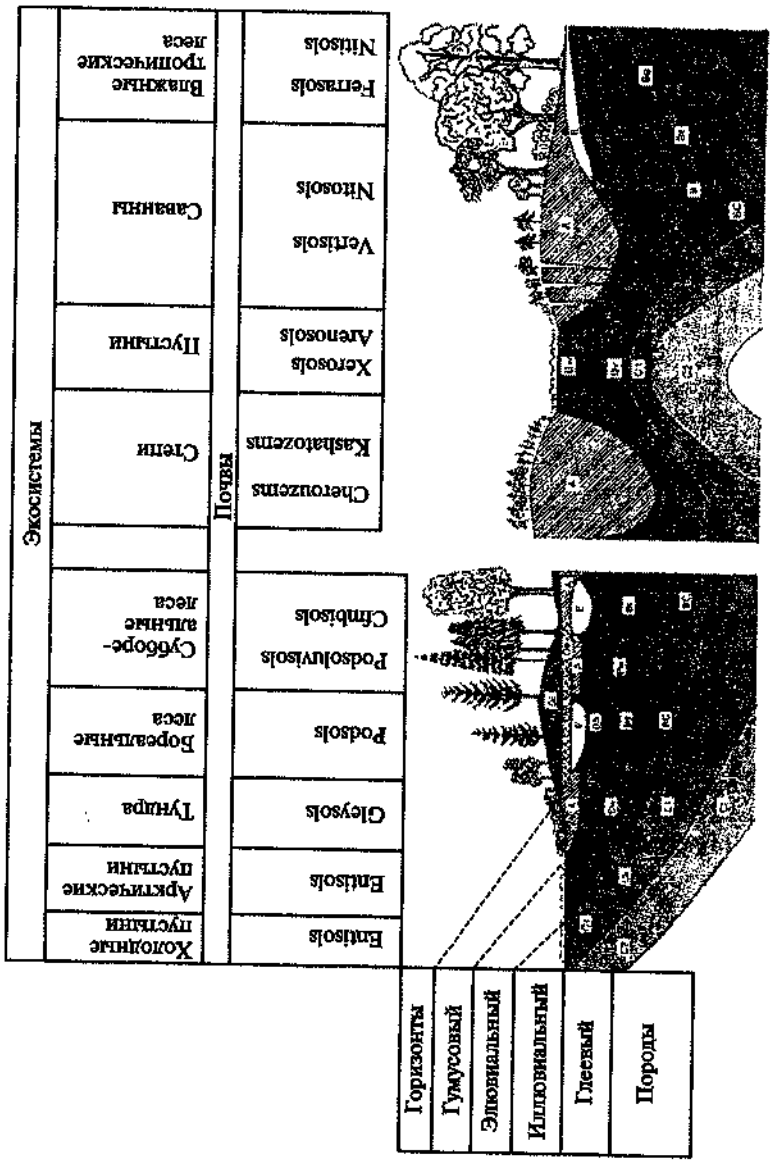
вертисолей. Биогеохимический цикл принадлежит к очень интенсивному типу: величины C_x равны 0,2—0,3.

Южно-Австралийский географический регион занимает аградационные равнины в нижнем течении р. Муррей, в межбассейновых зонах о. Ейри и Торренс, Нуллаборскую равнину и п-ов Ейри. Средиземноморский тип климата, приморское расположение территории, наличие серий аккумулятивных морских и речных террас и равнин, продолжительный эоловый перенос солей и прежний супераквальный режим аградационных равнин определяют интенсивный биогеохимический круговорот в ксерофитных саванно-кустарниковых экосистемах.

Западно-Австралийский географический регион лежит на западе Австралийского пенеплена, сложенного докембрийскими гранитогнейсами и диоритами. Самые высокие пространства пенеплена рассечены во многих местах и лишены почвенного покрова. Поверхность пенеплена имеет многочисленные бессточные бассейны, занимаемые периодически пересыхающими солевыми озерами, окруженными солончаками. В сухой сезон принесенные ветром кристаллы гипса и других солей формируют причудливые солевые дюны вдоль берегов озер. Биогеохимический цикл в этих экосистемах потенциально очень интенсивный, но ограничен низким соотношением P:PE.

Центрально-Австралийские пустынные экосистемы. Наиболее характерные черты почвенного покрова полупустынных и пустынных экосистем тропического пояса Австралии связаны с наличием высоко латеритизированных старых каолинитовых кор выветривания, окремненных в некоторых местах. В денудационных равнинах кора выветривания расположена на поверхности или прикрыта тонким слоем продуктов эрозии верхнего горизонта. Почвы имеют ярко-красный цвет, не содержат карбонаты и имеют кислую или щелочную реакцию по всему профилю. Уплотненные монтмориллонитовые почвы, в основном карбонатные и в некоторых местах солончаковые, занимают аккумулятивные поверхности старого пенеплена и старых речных и аградационных равнин, в особенности развитых в бассейнах р. Диамантин и Купер. Большие территории Центральной Австралии заняты песчаными пустынными экосистемами, биогеохимический цикл в которых сходен с круговоротом элементов в пустынях Центральной Евразии.

Взаимосвязи различных почвенно-биогеохимических условий с формированием различных экосистем мира видны на рис. 15.3.

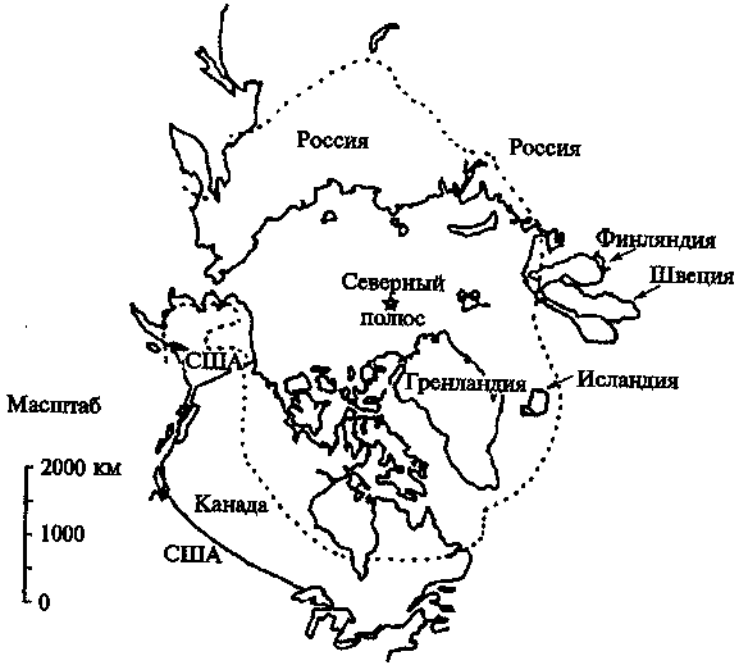


Р и с. 15.3. Почвы и сопряженные экосистемы мира (по Ugolini, Spaltenstein, 1992)

Глава 16. Роль микроорганизмов в биогеохимических циклах

16.1. ТУНДРОВЫЕ ЭКОСИСТЫ

В Северном полушарии площадь арктических и тундровых экосистем составляет 3 756 000 км^2. В Южном полушарии эти экосистемы практически отсутствуют. Большая часть экосистем находится в России, Финляндии, Швеции, Норвегии, Гренландии, Аляске (США) и Канаде (рис. 16.1).



Р и с. 16.1. Полярные и тундровые экосистемы в Северном полушарии

Биологический круговорот

В равнинной тундре биологический круговорот происходит в условиях длинного полярного дня: летом для энергичного фотосинтеза света достаточно и растения к этому приспособились. Растения «длинного дня» плохо развиваются в низких широтах с их «коротким днем». Благодаря длинному дню сумма солнечной радиации в равнинной тундре такая же, как в южной тайге, но температура воздуха летом значительно ниже. Низкие температуры воздуха и почвы лимитируют биологический круговорот, являются причиной многих его особенностей и, в частности ксероморфизма растений. С дефицитом тепла связаны и «волны жизни»: в годы с более теплым летом возрастает ежегодная продукция живого вещества. Некоторые растения цветут только в благоприятные годы, например иван-чай в арктической тундре, где биомасса колеблется в широких пределах — от 0,40 до 3,00 т/га, большая ее часть сосредоточена в корнях (70—80 %). В кустарниковой тундре эти величины могут быть на порядок выше. Растения растут медленно: лишайники за год вырастают на 1—10 мм, можжевельник на Кольском п-ве с диаметром ствола 83 мм имел 544 годичных кольца. Однако здесь сказывается не только неблагоприятное влияние низких температур, но и бедность среды элементами питания. Ежегодный прирост составляет 1,0 т/га для арктической тундры и 25 — для кустарничковой.

Вследствие низкой температуры разложение остатков организмов в тундре протекает медленно, многие группы микроорганизмов не функционируют или же работают очень слабо (бактерии, разлагающие клетчатку, и др.). Это ведет к накоплению органических веществ на поверхности и в почве. В подстилке накапливается 2,5—83,5 т/га при ежегодном опаде $n \cdot 10^{-1}$ — 5,0 т/га. Величина отношения общей массы подстилки к годовому опаду, характеризующее интенсивность разложения растительных остатков (внутриэкосистемный биологический круговорот, C_b), колеблется от 100 до 17. Это способствует накоплению органического вещества в верхних слоях почвенного профиля.

Биогеохимический круговорот в арктических экосистемах

В зависимости от поглощения макро- и микроэлементов растениями по-разному происходит вовлечение этих химических элементов в биогеохимический круговорот. Отношение концентрации элементов в растениях к их концентрациям в водных экстрактах из почвообразующих пород (*величина коэффициента* B_x по Н.С. Касимову, 1999) показывает, что в арктических экосистемах железо и марганец в наибольшей степени поглощаются растениями. *Коэффициент биологического поглощения* A_x (по А.И. Перельману, 1999) может служить индикатором этого поглощения. Величины A_x для Fe и Mn находятся в интервале от $n \cdot 10^2$ до $n \cdot 10^3$, тогда как для

Zn, Cu и Ni эти величины равны примерно $n \cdot 10^1$. Следует подчеркнуть, что высокие концентрации железа и марганца обычно определяются в мертвом органическом веществе торфяников.

Удаление элементов из почвенного раствора при их поглощении растениями, вымывании и реиммобилизации в состав почвенного органического вещества уравновешивается новым поступлением химических веществ, поддерживающим постоянство биологического и биогеохимического круговоротов. Основной привнос химических элементов в арктические экосистемы происходит за счет морских аэрозолей, осаждающихся на поверхность почвы, и выветривания горных пород. Например, на о. Шпицберген атмосферные поступления различных элементов характеризуются величинами, которые можно сравнить с потоками рассматриваемых металлов в биогеохимических циклах, мг/год на 100 мм осадков.

Ниже приведена биологическая продуктивность арктических экосистем, развивающихся на низких террасах о. Шпицберген.

Элементы	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni
Поступление	27 500	800	31 100	900	300

Продуктивность	т/га
Общая биомасса живых растений	2,9
Масса отмершей биомассы	9,6
Чистая годовая продукция	0,6

Можно отметить, что годовое увеличение биомассы полярной ивы (*Salex arctica*) на о. Канадского архипелага, расположенных на 75 °N, составляет около 0,03 т/га.

Биогеохимические потоки химических элементов в арктических экосистемах приведены в табл. 16.1. Для железа и марганца они на порядок превышают их поступление с атмосферными осадками. В то же время поступление меди уравновешивает ее годовое потребление, а для цинка находится даже в избытке. Все эти металлы являются жизненно важными элементами, и их поступление с осадками можно рассматривать как положительный фактор для функционирования полярных экосистем. Избыточное поступление свинца, для которого не установлены физиологические и биохимические функции, можно рассматривать как загрязнение. Однако значительные количества свинца могут быть быстро иммобилизованы в состав мертвой органической массы и выведены из биогеохимического круговорота.

Таблица 16.1. **Биогеохимические потоки химических элементов в арктических экосистемах о. Шпицберген (по Добровольскому, 2003)**

Металлы	Средняя концентрация в растениях, мкг/кг сухой массы	Потоки металлов, г/(га · год)			Поступление с осадками*, г/(га · год)
		в живых растениях	в отмершей биомассе	в годовом приросте	
Fe	2000,0	5800,0	19200,0	1200,0	82,5—110,0
Mn	150,0	435,0	1440,0	90,0	2,4—3,2
Zn	60,0	174,0	576,0	36,0	93,3—124,4
Cu	6,3	18,3	60,5	3,8	5,1—6,8
Ni	4,3	12,5	41,5	2,6	0,9—1,2
Pb	3,7	10,7	35,5	2,2	2,7—3,6
Co	1,0	2,9	9,6	0,6	0,9—12

* Поступление с атмосферными выпадениями было рассчитано на 300 и 400 мм в год в соответствии с годовыми осадками на о. Шпицберген и содержанием металлов в осадках, представленными выше.

Для подчиненных ландшафтов поступление питательных элементов происходит за счет латерального притока с поверхностным и внутрипочвенным стоками. Экосистемы заболоченных гляциальных долин, геохимически подчиненных вышележащим ландшафтам, могут получать значительные количества дополнительных питательных веществ. Это повышает продуктивность соответствующих болотных экосистем в 3—4 раза по сравнению с экосистемами элювиальных ландшафтов и соответствующее увеличение биогеохимических потоков элементов (см. табл. 16.1). Например, аккумуляция элементов в отмершем органическом веществе затопленных водой долин была оценена в следующем размере, кг/га: Fe — $n \cdot 10^1$, Mn — 1—2, Zn — 0,1—0,3, Cu, Pb и Ni — $n \cdot 10^{-2}$.

Биогеохимический круговорот в тундровых экосистемах

Тундровые ландшафты и соответствующие экосистемы занимают северные оконечности евразийского и североамериканского континентов, омываемых арктическими морями. Климатические условия тундры позволят достигать более высокой биопродуктив-

ности. В тундровых экосистемах наблюдается более высокая, чем в арктических экосистемах, активность биогеохимических циклов различных элементов. Мхи, лишайники и травянистые растения доминируют в северной части тундры, кустарники — в южной.

Биомасса тундровых экосистем варьирует от 4—7 т/га для мохово-лишайниковой тундры до 28—29 т/га сухого веса в кустарниковой тундре. В северной тундре соотношение живой и отмершей биомассы примерно равно 1:1, а южнее живая биомасса меньше, чем отмершая.

Средние величины распределения органического вещества в тундровых экосистемах следующие, т/га:

— живая растительная биомасса — 28;
— отмершая органическая масса — 83;
— чистая годовая продукция — 20,4;
— годовой опад — 20,3.

Эдафическая микрофлора более разнообразна в тундровых экосистемах, а численность микробоценозов характеризуется более высокими величинами, чем в почвах арктических экосистем. Численность бактерий варьирует от $0{,}5 \cdot 10^6$ до $3{,}5 \cdot 10^6$ клеток на грамм в верхних слоях почвы.

Содержание зольных элементов и азота характеризуется сходными величинами в биомассе тундровых экосистем. Наибольшие концентрации, > 0,1 % на сухой вес, типичны для Ca, K, Mg, P и Si. Отмечено увеличение содержания железа, алюминия и кремния в надземных частях растений.

Тундровые экосистемы формируются на различных почвах. В условиях хорошо дренированных склонов и водораздельных поверхностей формируются кислые бурые тундровые почвы, характерными чертами которых являются аккумуляция неразложившихся растительных остатков и формирование торфяных горизонтов. Нижележащие почвенные слои слабо дифференцированы. Содержание гумуса в тонком гумусовом горизонте изменяется от 1 до 2,5 % с преобладанием растворимых фульвокислот. Это определяет кислую реакцию почв, pH < 5,0. Кислые геохимические условия благоприятствуют миграции многих металлов, фосфора, азота и ряда щелочноземельных элементов. Миграция химических элементов в основном происходит в форме Me-органических или P-органических комплексов.

В пониженных элементах рельефа с плохой водопроницаемостью почво-грунтов зачастую наблюдается дефицит кислорода, что

приводит к формированию тундровых глеевых почв (*Gelic regoso*), горизонт которых обогащен (на порядок) включениями осажденных гелей окислов трехвалентного железа.

Биогеохимический круговорот азота составляет около 50 кг/(га · год). Сходные величины показаны для суммы минеральных элементов, 47 кг/(га · год). Ниже приведены соответствующие годовые биогеохимические потоки химических элементов в кустарничково-моховой тундровой экосистеме. Потоки химических элементов на единицу площади в тундровых экосистемах не пропорциональны поглощению растениями. Некоторые элементы, такие как Zn и Cu, поглощаются селективно, тогда другие элементы, Ti, Zr, V или Y, адсорбируются пассивно, в зависимости от их концентрации в почвах.

Годовые биогеохимические потоки химических элементов в кустарничково-моховой тундровой экосистеме

Химический элемент	Поглощение растениями, кг/(га · год)
Азот	50
Железо	0,188
Марганец	0,226
Титан	0,031
Цинк	0,028
Медь	0,0071
Цирконий	0,0070
Никель	0,00188
Хром	0,00165
Ванадий	0,00141
Свинец	0,00116
Иттрий	0,00070
Кобальт	0,00047
Молибден	0,00043
Олово	0,00024
Галлий	0,00005
Кадмий	0,00003
Среднее содержание золы в растениях, %	2,0
Общее поглощение зольных элементов растительностью, кг/(га · год)	47

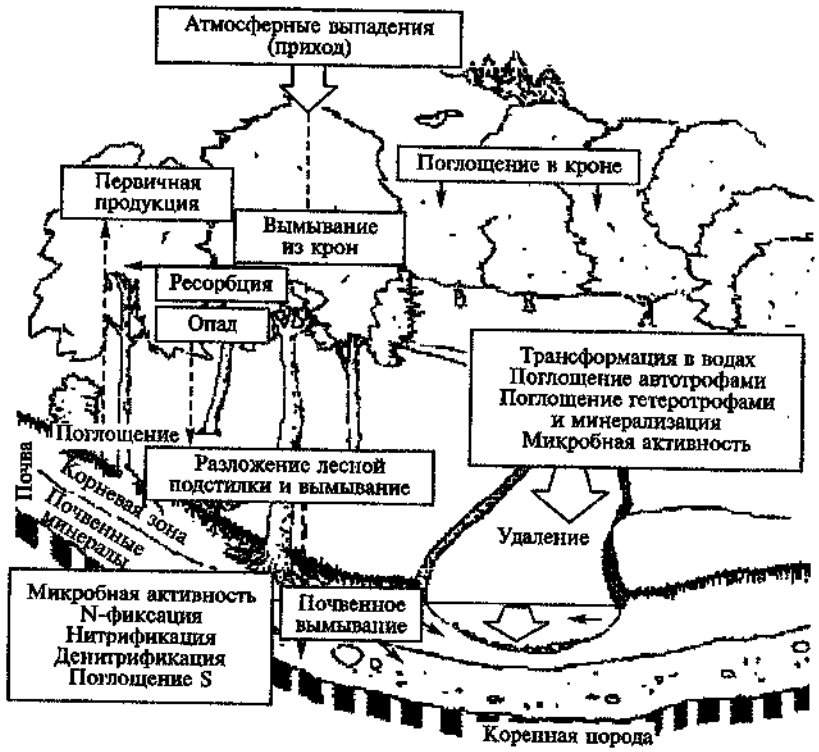
Там где в ландшафты поступают извне растворимые минеральные соединения, биогеохимический круговорот усиливается, растительность становится пышнее, в ней возрастает роль цветковых растений и уменьшается роль мхов и лишайников. Подобные условия создаются в поймах некоторых рек, обогащающихся в половодье плодородным илом, на птичьих базарах, в местах стойбищ, на днищах спущенных озер, вокруг песцовых нор и т.д. В Большеземельской тундре высокие заросли поемных трав создают впечатление далекого юга. В Малоземельской тундре заливные пойменные луга также имеют высокий травостой, для них характерно изобилие злаков, наличие бобовых, отсутствующих в автономном ландшафте. Луговинные тундры развиваются также вдоль ручьев и речек, на дне былых озер и т.д. На Камчатке густым травяным покровом отличаются тундры, периодически засыпаемые вулканическим пеплом. Следовательно, не климат является непосредственной причиной широкого развития мхов и лишайников в кислой глеевой южной тундре — основная причина в низком содержании элементов питания растений в почве и низких скоростях депрессивного биогеохимического круговорота.

16.2. БОРЕАЛЬНЫЕ И СУББОРЕАЛЬНЫЕ ЛЕСНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Бореальные и суббореальные экосистемы лесов холодного и умеренного климата занимают обширную территорию в северной части Северного полушария. Их общая площадь равна $16{,}8 \cdot 10^6$ км^2, или 11,2 % территории Земли.

Биологический и биогеохимический круговорот

Обобщенная схема биологического и биогеохимического круговоротов в лесных экосистемах показана на рис. 16.2. Величина биомассы в таежных экосистемах не намного уступает влажным тропикам и широколиственным лесам. В южной тайге величина биомассы превышает 300 т/га и только в северной понижается до 50—100 т/га. Более половины биомассы представлено древесиной, состоящей из клетчатки (около 50 %), лигнина (20—30 %), гемицеллюлозы (более 10 %), в меньшей степени из смол, дубильных веществ, других органических соединений. Специфичны фитонциды, создающие аромат хвойного леса.



Р и с. 16.2. Схематическая иллюстрация биогеохимических процессов в лесных экосистемах

Число видов высших растений достигает 1000 для крупных флористических районов; зеленая часть обычно не менее 3 % от биомассы (часто 5—7). По этому показателю тайга ближе к влажным тропикам (8 %), чем к широколиственным лесам (1 %).

Ежегодная продукция в южной тайге почти такая же, как в широколиственных лесах (8,5 т/га против 9,0 в дубравах), в северной тайге — вдвое меньше (4,0—6,0 т/га). Растительный опад в южной тайге меньше, чем в дубравах (5,5 т/га против 6,5), еще меньше он в северной тайге — 3,5 т/га. Ряды биологического поглощения для ельников европейской России почти такие же, как и для широколиственных лесов (табл. 16.2 и 16.3).

Подобный характер биогеохимического круговорота определяет возможность биогенного накопления в почвах S, P, Mn, K, Ca, Mg и многих микроэлементов.

Для тайги характерна низкая зольность прироста: в северной тайге ниже 1,5 %, в средней и южной — 1,6—2,5 % (в широколиственных лесах 2,6—3,5 %). Таким образом, хвойные деревья беднее золой, чем лиственные. Особенно важны различия зольности хвои и листьев, так как хвоя играет ведущую роль в опаде деревьев (более 50 %).

Таблица 16.2. **Усредненные потоки и запасы в звеньях биологического круговорота лесных экосистем (по Родину и Базилевич, 1965)**

Звенья круговорота	Экосистемы			
	Северо-таежные еловые лесные	Южно-таежные еловые лесные	Суббореальные дубовые лесные	Южно-таежные сфагново-болотные
Запасы, т/га				
Общая биомасса	100	330	400	37
Азот	0,35	0,72	1,15	0,23
Мертвое органическое вещество	30	35	15	100
Годовые потоки, т(га · год)				
Прирост	4,5	8,5	9,0	3,4
Опад	3,5	5,5	6,5	2,5
Поглощение азота	0,058	0,041	0,095	0,040
Возврат азота	0,048	0,035	0,057	0,025

Зольность хвои — 2—3,5 %, листьев широколиственных пород — 5—8 %. Еще важнее различия в качественном составе золы: в хвое большую роль играет SiO_2 и меньшую Ca. Клеточный сок хвои ели, сосны и лиственницы содержит свободные органические кислоты, его pH 4,5—6,5; pH таежных трав также нередко кислый (кислица и другие травы). Следовательно, уже в растениях создаются характерные особенности биогеохимического круговорота элементов в таежно-лесных экосистемах, связанные с кислой средой.

Зоомасса в тайге очень мала — $n \cdot 10^{-1}$ т/га и в южной тайге составляет лишь 0,01 % от общей биомассы. Характерно изменение величины зоомассы по сезонам и в разные годы, в связи с сезонностью размножения, кочевками, зимним оцепенением. Зимой активная часть населения составляет 0,1 от летнего обилия. В отдельные годы из-за неурожая семян резко сокращается число семяноедов (например, белок) и наоборот. Возможны и массовые миграции.

Таблица 16.3. **Потоки микроэлементов в биологическом круговороте бореальных и суббореальных лесных экосистем (по Добровольскому, 1994)**

Зольные элементы	Лесные экосистемы			
	Северо-таежные хвойные лесные	Суббореальные хвойные и мелколиственные лесные	Суббореальные широколиственные	Сфагновые болотно-лесные
Среднее содержание золы, %	1,7	2,0	3,5	2,5
Общее поглощение зольных элементов, кг/(га · год)	76	170	315	85
Круговорот микроэлементов, г/(га · год)				
Fe	304,0	680,0	1260,0	1500,0
Mn	364,0	816,0	1512,0	75,1
Sr	53,0	119,0	221,0	68,0
Ti	49,4	111,0	205,0	401,2
Zn	45,6	102,0	189,0	62,6
Cu	12,2	27,2	50,4	12,2
Zr	11,4	25,5	47,2	14,3
Ni	3,0	6,8	12,6	13,6
Cr	2,6	5,9	11,0	10,9
V	2,3	5,1	9,4	10,2
Pb	1,9	4,2	7,9	12,0
Co	0,7	1,7	3,1	2,3
Mo	0,7	1,5	2,8	1,0
Sn	0,4	0,8	1,6	—
Ga	0,1	0,2	0,3	0,4
Cd	0,05	0,12	0,22	—

С опадом в таежных экосистемах ежегодно возвращается значительно меньше водных мигрантов, чем в широколиственных лесах. Если в дубравах этот показатель близок к 200 кг/га, в бучинах — 270, то в ельниках южной тайги — 85, в северной тайге — 52 кг/га. По данным Н.И. Базилевич (1978), для тайги характерен азотный тип химизма биологического круговорота (N > Ca), в то время как в широколиственных лесах — кальциевый (Ca > N). В холодной тайге разложение органических веществ протекает медленнее, чем в широколиственных лесах, микроорганизмы работают не столь энергично, время их деятельности в году короче, а некоторые груп-

пы бактерий отсутствуют. Масса подстилки более чем в 10 раз превышает опад зеленой части, чем тайга резко отличается от других типов лесных ландшафтов.

Лесные экосистемы	Масса подстилки, т/га
Бореальные таежные	25,1 — > 100
Суббореальные широколиственные	12,6—25,0
Тропические влажные	0,6—2,5

Отношение массы подстилки к массе ежегодного опада, C_b в таежных экосистемах равно 6—20, что свидетельствует о заторможенности биогеохимического круговорота.

В табл. 16.4 приведены показатели биогеохимического круговорота элементов в лесных экосистемах.

Таблица 16.4. **Показатели биогеохимического круговорота элементов в лесных экосистемах (по Перельману и Касимову, 1999)**

Звенья круговорота	Экосистемы	
	Бореальные таежные	Суббореальные широколиственные
Биомасса, т/га	50—300	400—500
Зоомасса, т/га	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-1}$
Биоинформация (число видов)	Возрастает	
Ежегодный прирост, т/(га · год)	4—8	10—15
Общий опад, т/га	5,0 (средняя)	6,5 (дубравы)
Опад зеленой части, т/га	3—5	5,0
Подстилка, т/га	25—100 и более	12,6—25,0
Подстилка: опад	6—20	3—4

В растительном опаде елового леса эквиваленты кислотных органических соединений в десятки раз превышают эквиваленты катионов золы и азота, дающих основания. Низкое содержание сильных оснований (Ca, Mg, Na, K) в золе при отсутствии их подвижных форм в горных породах обусловливает кислый характер почвенных растворов: часть органических кислот существует в свободной форме, обеспечивая кислую реакцию лесной подстилки и верхних горизонтов почвы (pH 3,5—4,5).

В.В. Пономарева (1983) выделила три направления в разложении растительных остатков: минерализацию (образование CO_2 и других полностью окисленных соединений), собственно гумификацию и образование водорастворимых органических соединений.

В тайге минерализация и гумификация ослаблены (в отличие от степей), энергично идет образование фульвокислот (отношение гуминовые кислоты/фульвокислоты составляет 0,6—0,8). Нейтрализация фульвокислот происходит главным образом за счет железа и алюминия почвенных минералов. Так, в почвах возникают фульваты Fe и Al, создается возможность кислого выщелачивания, которая реализуется на всех бескарбонатных породах, где формируются ландшафты кислого (H) и кислого глеевого (H—Fe) классов. Запасы гумуса в дерново-подзолистых почвах южной тайги приблизительно вдвое меньше, чем в широколиственных лесах (70—100 и 100—270 т/га в полуметровом слое). Часть органических веществ входит в состав глинистых минералов.

Широколиственные деревья по сравнению с хвойными более обогащены зольными элементами, особенно их листья. В золе много Ca (до 20 %), меньше K и Si, еще меньше Mg, Al, P и меньше всего Fe, Mn, Na, Cl. Это предопределяет возможность биогенной аккумуляции в почвах S, P, Ca, K, Mg и Mn, а также многих редких элементов, A_x (по А.И.Перельману) которых больше 1 (B, Ni, Ag, Au, Co, Zn, Cd, Pb и др.). Все же выщелачивание преобладает, и автономный ландшафт с вертикальным и боковым стоками теряет подвижные элементы. Высокое содержание в растениях Ca и его энергичное биологическое поглощение определяют кальциевый химизм биологического круговорота. Кальций — один из типоморфных элементов широколиственных лесов при менее выраженной значимости H^+.

Скорость разложения опада меньше скорости его накопления, поэтому для зональных бурых лесных и серых лесных почв характерна лесная подстилка (10—15, местами до 50 т/га), практически отсутствующая во влажных тропиках (коэффициент биологического круговорота C_b равен 3—4 против 0,1 и менее во влажных тропиках). Значительное количество накапливается и гумуса (до 10 % и более в горизонте Al). Кальций и другие катионогенные элементы, образующиеся при разложении растительных остатков, нейтрализуют большую часть органических кислот, в связи с чем реакция гумусового горизонта почв слабокислая или даже нейтральная, хотя встречаются и кислые среды с pH 4—5. В поглощающем комплексе часто преобладает кальций.

Главное отличие биогеохимического круговорота в экосистемах таежных лесов от круговорота в экосистемах широколиственных лесов состоит в специфическом консервативном соотношении биомассы и годового прироста, меньшей скорости разложения органических веществ, меньшем количестве водных мигрантов, во-

влекаемых в биогеохимический круговорот и поступающих с опадом; более кислом характере продуктов разложения, меньшей роли биокосной отрицательной обратной связи. По ряду особенностей биогеохимического круговорота экосистемы таежных лесов ближе к экосистемам влажных тропиков, чем к таковым широколиственных лесов, что может быть объяснено историей развития лесов (бокс 16.1).

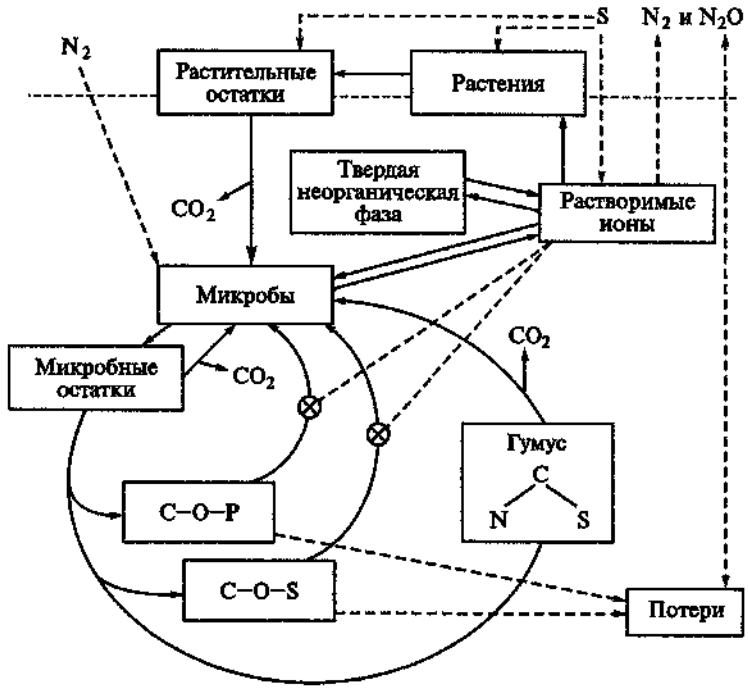
Б о к с 16.1. **История развития лесов в Северном полушарии**

Хвойные леса появились на Земле в середине Пермского периода около 250 млн лет назад. По данным Н.М. Страхова (1963), это была хвойно-гингковая тайга, биогеохимический круговорот в которой благоприятствовал кислой миграции и сильному выщелачиванию почв. В современной тайге сохранились многие черты этой влажной тропической тайги. Интенсивность кислого выщелачивания в обоих случаях близка, различие заключается в емкости процесса. Если во влажном и теплом климате мезофита кислое выщелачивание распространялось на всю почву и кору выветривания, то в холодном климате современной тайги эти процессы охватывают лишь верхние десятки сантиметров почвенного профиля — горизонты А1 и А2 (обычно 0,5 м, а в северной тайге местами < 0,1 м).

В тайге в условиях минерального голодания эволюция, вероятно, замедлялась, что определяло консервативность ее и устойчивость. И только через 100 млн лет в середине мелового периода появились покрытосеменные растения, листва которых более богата кальцием, что помогало деревьям бороться с кислым выщелачиванием в почвах. Однако это было только в умеренном поясе, где сформировались ландшафты широколиственных лесов Н—Са-классов (а не H^+, как в тайге). В кайнофитных влажных тропиках продолжалось кислое выщелачивание почв. Именно поэтому в биогеохимическом отношении по ряду показателей круговорота и водной миграции современная тайга ближе к современным и мезофитным влажным тропикам, чем к широколиственным лесам.

Роль микроорганизмов в биогеохимической миграции макроэлементов в лесных экосистемах

Биогеохимические циклы макроэлементов (N, S, P и C) во многом регулируются активностью микроорганизмов. Основная масса этих элементов находится в органической форме и сосредоточена в лесной подстилке и гумусовом слое. Известно, что трансформация органической массы в лесных экосистемах осуществляется различными микробами. Результатом этой трансформации является переход питательных элементов в ионную форму, в которой

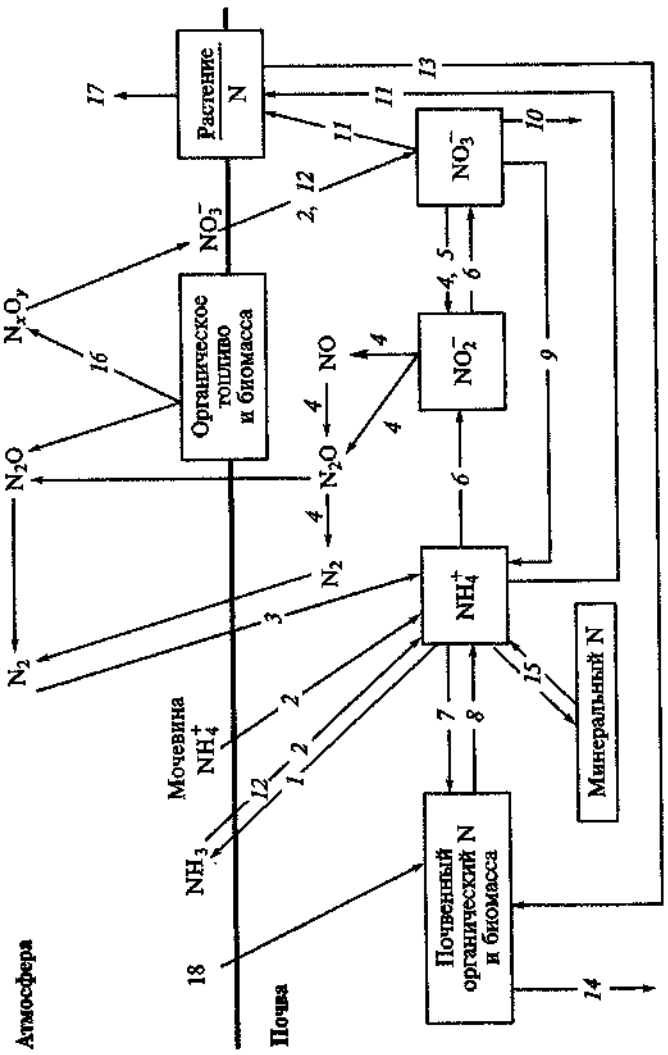


Р и с. 16.3. Разложение органического вещества в почвах лесных экосистем (по Nihkgard et al., 1994)

они доступны для растений. Это определяет динамику и других растворимых веществ, которые поддерживают ионный баланс в почвенном растворе и служат контрионами для нитратов, сульфатов, фосфатов и гидрокарбонатов/карбонатов. Количественная оценка биогеохимической роли микробов в лесных экосистемах может быть выполнена с использованием различных моделей. Для комплексной оценки приемлема модель трансформации органического вещества в целом (рис. 16.3).

Микробная трансформация азота. Механизмы микробного регулирования азота достаточно хорошо изучены (рис. 16.4).

Если поступление азота за счет минерализации органического вещества и атмосферных осадков превышает потребности лесной биоты (растений и микроорганизмов), то происходит перенасыщение экосистемы азотом. При этом избыточный азот вымывается из лесной экосистемы. Величины потерь азота за счет вымывания сильно варьируют в различных частях света, но усредненные его потери в экосистемах Северной Америки и Северной Скандинавии



Р и с. 16.4. Биогеохимический цикл азота в лесных экосистемах. Потоки:

1 — улетучивание аммония; *2* — удобрение лесов; *3* — N_2-фиксация; *4* — денитрификация; *5* — нитратное дыхание; *6* — нитрификация; *7* — иммобилизация; *8* — минерализация; *9* — ассимиляторная и диссимиляторная нитратредукция до аммония; *10* — вымывание; *11* — поглощение растениями; *12* — поступление с атмосферными выпадениями; *13* — выделения из растений; *14* — почвенная эрозия; *15* — фиксация аммония глинными минералами и высвобождение; *16* — сжигание биомассы; *17* — вырубки леса; *18* — опад

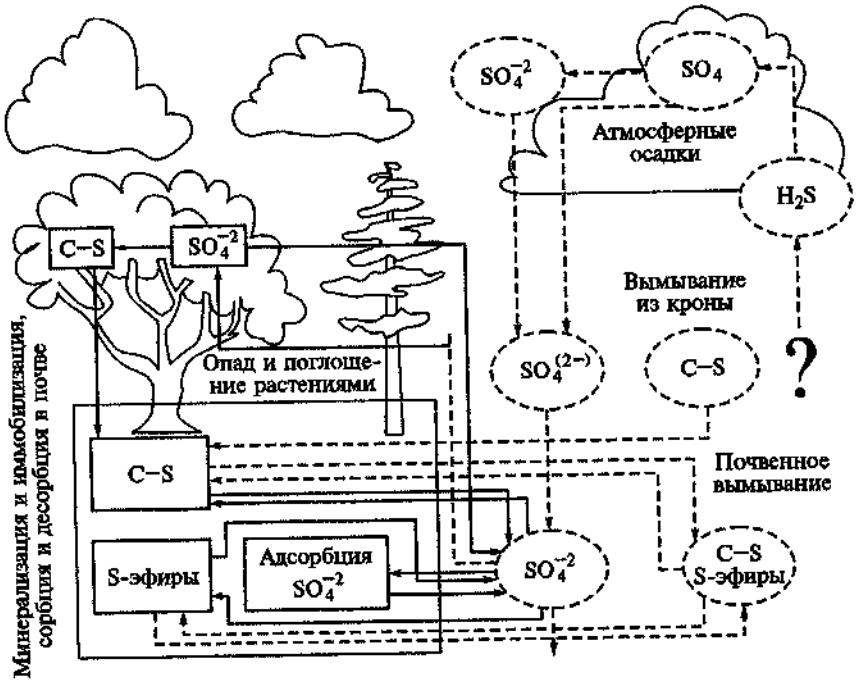
составляют менее 1,4 кг/(га · год), тогда как в Южной Швеции и Центральной Европе эти величины часто превышают 7 кг/(га · год). Вымывание азота из лесных экосистем начинается при атмотехногенных выпадениях азота более 10 кг/(га · год).

В лесных экосистемах фиксация молекулярного азота (N_2) и превращение его в аммонийную форму происходит за счет разнообразных микроорганизмов. Этот процесс имеет место в различных субстратах, где развиваются соответствующие микробоценозы: кронах, стволах и корнях деревьев, растительном опаде, подстилке и почвах. Величины несимбиотической азотфиксации в лесных экосистемах варьируют от < 1 до 5 кг/(га · год), а симбиотической — от 10 до 160 кг/(га · год). Максимальные величины симбиотической азотфиксации отмечаются в экосистемах на стадии ранних сукцессий N_2-фиксирующих растительных видов.

Денитрификация, диссимиляторный путь восстановления нитратов (см. гл. 8) до закиси азота (N_2O) и молекулярного азота (N_2), в лесных экосистемах осуществляется большим количеством различных видов микроорганизмов. Продуцирование N_2O изменяется от 2,1 до 4,0 кг/(га · год) в экосистемах бореальных и суббореальных лесов. Величины денитрификации в лесных экосистемах подвержены очень большой пространственной и временной вариабельности и зависят от таких почвенных характеристик, как кислотность, температура, влажность, содержание кислорода, нитратов и доступных источников энергии в виде лабильных форм углерода.

Микробная трансформация серы. Микроорганизмы также играют важную роль в биогеохимическом цикле серы в лесных экосистемах. Наиболее значимые микробиологические процессы круговорота серы показаны на рис. 16.5.

Как и азот, большая часть серы находится в составе органического вещества подстилки и почвенного гумуса. Однако в отличие от азота абиотические процессы в цикле серы более выражены, особенно сорбция, играющая важную роль в миграции сульфатов в лесных экосистемах. Примером могут служить лесные экосистемы Хаббард Брука, где после сплошной вырубки леса уменьшилось вымывание сульфатов с водосбора. Это может быть объяснено усилением сорбции сульфатов в почве вследствие увеличения их кислотности, вызванной интенсивным развитием процесса нитрификации аммония, образовавшегося при минерализации органической массы.

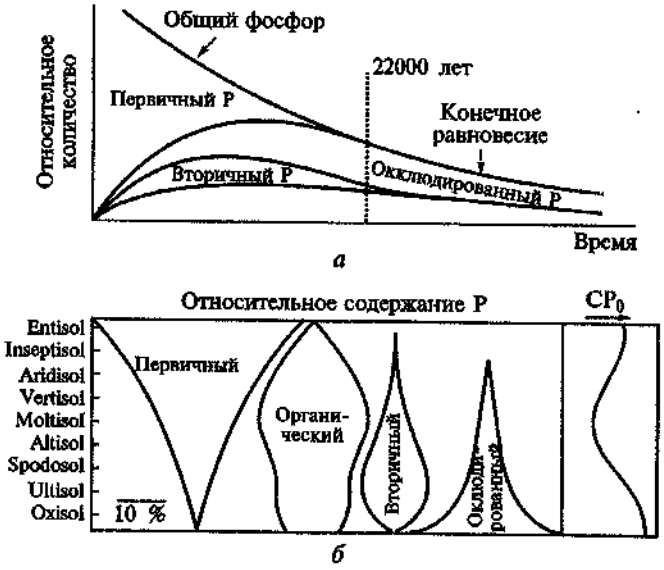


Р и с. 16.5. Биогеохимический цикл серы в лесных экосистемах (по Nihkgard et al., 1994)

Подвижность серы в лесных почвах также определяется микробиологическими процессами трансформации сульфолипидов. Восстановление сульфатов и обратная мобилизация в состав органического вещества приводит к уменьшению вымывания серы из экосистемы. Эти обратимые процессы минерализации и иммобилизации серы протекают постоянно в течение летнего периода, их скорость зависит от температуры, влажности и наличия экзогенных сульфатов в почвах и водах.

Микробная трансформация фосфора. Микробное регулирование цикла фосфора в лесных экосистемах тесно связано с изменением содержания первичных неорганических фосфатов (например, апатита) в почвах и их трансформацией в органический фосфор, фосфор вторичных почвенных минералов и окклюдированный фосфор (рис. 16.6).

Органические фосфаты образуются в почвах в основном за счет микробного синтеза, а поступление с растительными и животными остатками играет подчиненную роль. Большая часть органического

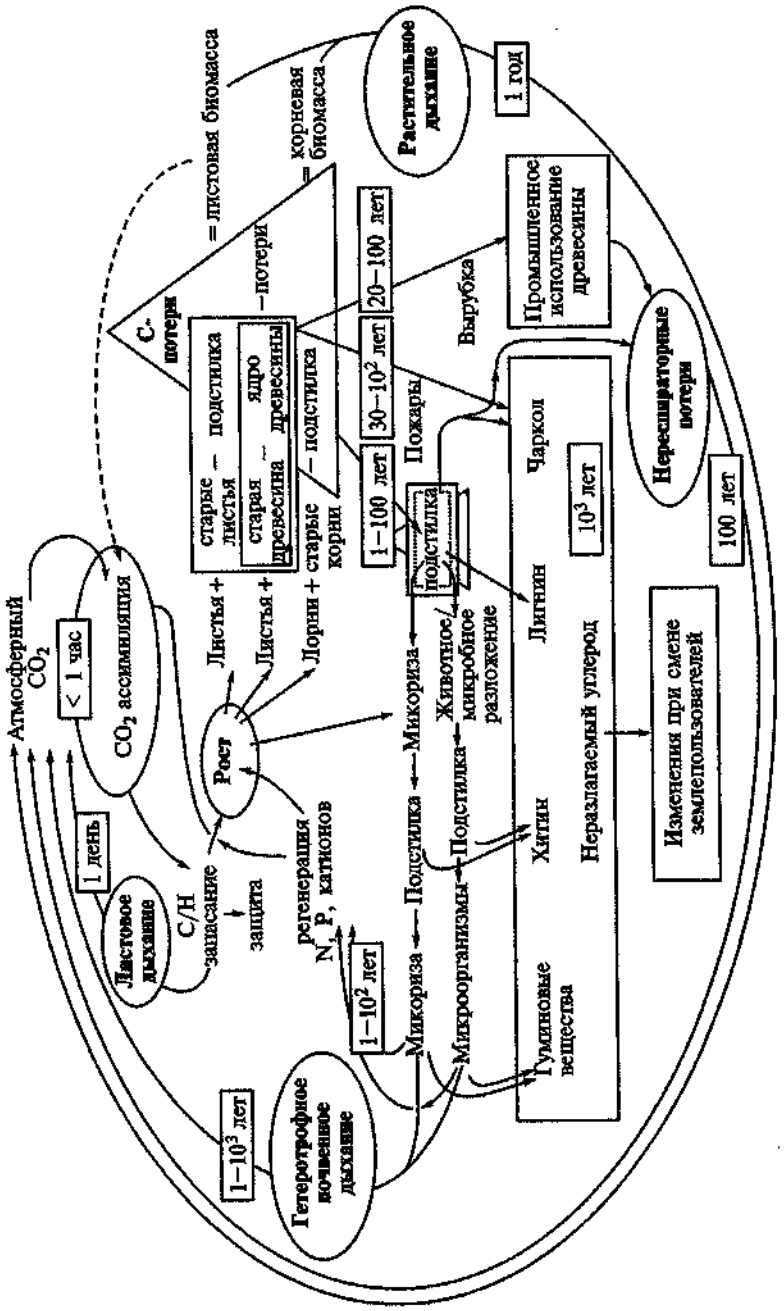


Р и с. 16.6. Биогеохимическая микробная трансформация цикла фосфора в лесных почвах: *а* — долговременное изменение содержания различных фракций фосфора в почвах лесных экосистем; *б* — относительное содержание фракций фосфора в различных почвах. Показаны идеализированные соотношения органического углерода и органического фосфора, $C:P_o$

фосфора участвует в формировании эфирных связей (до 60 %). Вымывание фосфора из почв лесных экосистем варьирует от 7 г/(га · год) (североамериканские экосистемы Хаббард Брука) до 500 г/(га · год) для лесных экосистем на гляциальных отложениях Новой Зеландии. Величины вымывания фосфора значительно возрастают в почвах, богатых основаниями, и уменьшаются в кислых почвах (pH < 5,0) с высоким содержанием полуторных окислов, фиксирующих фосфаты. В суббореальных лесных экосистемах наблюдается наибольшая доступность фосфора растениям, во многом за счет активных микробиологических процессов.

Микробная трансформация углерода. Известно, что в лесных экосистемах биогеохимические циклы азота, серы и фосфора тесно переплетены не только друг с другом, но и круговоротом углерода (см. гл. 14). Соотношение C:N широко используют в биогеохимических моделях для прогнозирования процессов микробной минерализации и иммобилизации азота в почвах (рис. 16.7).

Высокое соотношение C:N (> 60) типично для растительной биомассы лесных экосистем, оно оказывает большое воздействие



Р и с. 16.7. Цикл углерода в лесных экосистемах (по Schulze, 2000)

на протекание биогеохимического цикла азота. Экспериментально установлено наличие строгих корреляций между величинами отношения углерода к азоту в почве и протеканием процессов минерализации азота, его ассимиляции и разложения органического вещества. Процессы минерализации резко замедляются при соотношении C:N > 30, а процессы иммобилизации резко возрастают. Баланс между этими процессами зависит от содержания азота в микробной биомассе: азот, как правило, лимитирует выраженность эффективности микробного синтеза на единицу метаболизируемого субстрата. Несимбиотическая азотфиксация может в определенной степени уменьшать дефицит азота в лесных экосистемах, но выраженность этого процесса зависит от разнообразия почвенного микробоценоза.

Атмосферное поступление элементов в лесные экосистемы

По данным М.А. Глазовской (1998), тайга ежегодно получает с атмосферными осадками 250—500 кг/га солей, что составляет 1/4 их количества, потребляемого растительным покровом. Ионный сток, напротив, примерно в 2 раза больше. В некоторых таежных ландшафтах, особенно в горной тайге Сибири, минерализация и состав атмосферных осадков близки к трещинным водам коры выветривания. В этих ландшафтах роль атмосферных осадков в поступлении подвижных элементов значительна (особенно для элементов «циклических солей» — Na, Cl и др.).

16.3. ЛЕСОСТЕПНЫЕ, СТЕПНЫЕ И ПУСТЫННЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Общим признаком, объединяющим степные и пустынные экосистемы, является дефицит атмосферной влаги, при котором эвапотранспирация превышает осадки. Они распространены в суббореальном поясе (лесостепные, степные, сухостепные и пустынные экосистемы), их площадь около 10 млн км^2 и субтропическом (кустарниково-степные и пустынно-степные экосистемы) — площадь около 7 млн км^2. Эти площади не включают субтропические и тропические песчано-пустынные экосистемы (около 6 млн км^2) и каменисто-пустынные экосистемы (около 9 млн км^2). Таким образом, они занимают около 40 % всей территории суши.

Лесостепные экосистемы

К лесостепным относят экосистемы лесов и степей, распространенные в автономных позициях. Лесостепные экосистемы формируются в климатических условиях, переходных от влажных (лесных) к сухим (степным). Количество атмосферных осадков в них часто близко к испаряемости, но в разные годы нередки и отклонения в ту или другую сторону. Среднегодовой коэффициент увлажнения равен 0,7—1,0. Автономные почвы лесостепных ландшафтов имеют промывной или периодически промывной режим, обеспечивающий контрастную радиальную миграцию химических элементов. Эти экосистемы распространены сплошной или прерывистой лентой на всей территории России. Рассмотрим экосистемы Барабинской лесостепи (Западная Сибирь). В табл. 16.5 приведены параметры биогеохимического круговорота в березняках Новосибирской обл. (березняк травный на темно-серых осолоделых почвах и березовый колок на солодях).

Таблица 16.5. **Биогеохимический круговорот в экосистемах Барабинской низменности (по Базилевич и др., 1986)**

Показатели	Березняки	Широколиственные леса	Тайга (северная, южная)	Луговые степи
Биомасса, т/га	220	370	100—330	25
Зеленая часть, % от биомассы	2	1	8—5	32
Многолетняя надземная часть, % биомассы	75	73	70—70	
Прирост, т/га	12	13	4,5—8,5	13,7
Опад, т/га	7,0	9,0	3,5—5,5	5,5
Опад, % от биомассы	3	2,4	4—1,6	80
Лесная подстилка, т/га	30	15	30—35	12
Отношение подстилки к опаду зеленой части	7	3	17—10	1,5

К березе примешивается осина, развит травяной покров. Возраст леса 35—20 лет. По многим показателям березняки занимают промежуточное положение между широколиственными лесами и тайгой и резко отличаются от луговых степей. По размерам ежегодного прироста они близки к луговым степям. В золе березы повышено содержание марганца (до 0,2 %), местами магния. Порядок накопления химических элементов в биомассе березняков, по данным Родина и Базилевич (1965), следующий: Na > Ca > K > (Mg, Al, Si, P, S) > (Fe, Cl, Mn, Na). Возврат химических элементов в почву с опадом происходит в иной последовательности: N > Ca > > (K, Si, Mg) > (P, Al, Mn, S) > (Fe, Na, Cl). В опаде значительно больше, чем в тайге, Ca, K, P, S, и это уменьшает интенсивность биологического круговорота.

Степные экосистемы

Микробиологическая активность и биологический круговорот. Биомасса в степях на порядок меньше, чем в лесных ландшафтах: от 10 до 40 т/га, причем в отличие от лесов большая ее часть сосредоточена в корнях (70—90 %). Зоомасса в черноземных степях равна $n \cdot 10^{-1}$ т/га, т. е. около 6 % от биомассы (в тайге — 0,01 %, тропических лесах — 1 %). Ежегодная продукция прироста составляет 1,3—5,0 т/га, т.е. 30—50 % от биомассы (в тайге 10 %). Биологический круговорот в степных экосистемах более интенсивный, чем в лесных.

Во влажные годы в степях ярко выражены «волны жизни»: биомасса и число видов возрастают, бурно развивается фауна. В засушливые годы, напротив, биомасса уменьшается, видовое разнообразие падает, ландшафт приобретает более пустынный облик. Надземная фитомасса во влажные годы может быть в 10 раз больше, чем в засушливые.

В целинных степях практически вся чистая продукция поступает в почву и используется для накопления запасов мертвого органического вещества, поэтому они обладают наиболее замкнутым биогеохимическим круговоротом среди всех типов наземных экосистем.

Для степей характерны семейства злаков, сложноцветных, в меньшей степени — крестоцветных, бобовых и др. По сравнению с тайгой здесь меньше мхов и лишайников, во многих ландшафтах они отсутствуют. В крупных флористических районах (Волжско-Донском, Причерноморском и др.) число видов высших растений в черноземных степях примерно такое же, как в широколиственных лесах, т.е. близко к 2000. Химизм флоры, как и в других типах ландшафтов, в первую очередь определяется систематическим положением растений и в меньшей степени — современными геохимическими условиями. Поэтому в одном и том же элементарном ландшафте злаки содержат больше Si, чем полыни, последние больше Ca и Na и т.д.

Биогенным путем в верхней части почвы аккумулируются P, S и K, величины C_b которых превышают 1, иногда 10 (P > K). Однако содержание P, S, K может быть и несколько снижено за счет выщелачивания и других процессов. Кальций аккумулируется биогенным путем (C_b > 1), но он и выщелачивается, особенно при образовании почв на содержащих карбонаты породах.

В опаде большую роль играют основания, полностью нейтрализующие органические кислоты. Это определяет насыщенность поглощающего комплекса кальцием и магнием, нейтральную и слабощелочную реакции почв.

В отличие от лесных ландшафтов почвы степей в 2—5 раз богаче органическим веществом: в луговых степях накапливается до 900 т/га гумуса в метровом слое. Бактериальный состав микрофлоры почв, нейтральная среда, богатство растительного опада кальцием и периодическое иссушение приводят к преобладанию гуминовых кислот над фульвокислотами (ГК/ФК = 1,5—2,0).

В сухих степях фитомасса уменьшается до 10—20 т/га, запасы гумуса в почвах составляют 100—200 т/га, а его содержание уменьшается до 3,0—4,5 %. В гумусе увеличивается доля фульвокислот.

Микробиологическая активность и биогеохимический круговорот. Характерная особенность биогеохимического круговорота в степных экосистемах — скорость. Ежегодно в биогеохимические циклы вовлекаются сотни килограммов водных мигрантов (на га), т.е. значительно больше, чем в тайге (луговые степи — 700, южная тайга — 155 кг/га). В экосистемах луговых степей с опадом ежегодно возвращается 700 кг водных мигрантов, в сухих — 150 (в ельниках южной тайги — 120).

Нейтральная и слабощелочная среды, слабая растворимость гуминовых кислот и отсутствие свободных агрессивных фульвокислот, обилие органических коллоидов и высокая емкость поглощения черноземных почв, непромывной водный режим определяют низкую интенсивность миграции многих химических элементов.

Микроэлементный состав флоры черноземных и сухих степей сходен и определяется в основном систематической филогенетической биогеохимической специализацией видов, родов и семейств. Биогеохимия степных и сухостепных растений хорошо изучена на территориях Казахской складчатой страны, Рудного Алтая, Южного Урала, Забайкалья, Монголии, юга Украины, Закавказья. В качестве основных биогеохимических параметров используют обычно кларки концентрации относительно литосферы (КК) или показатели общей биогенности ($Б_о$), а также коэффициенты биологического поглощения C_b и биогеохимического круговорота C_x.

Хорошо известно, что сумма водорастворимых солей в природных водах семиаридных и аридных экосистем возрастает с увеличением аридности. В то же время содержание различных микроэлементов не всегда следует этой закономерности (табл. 16.6).

Таблица 16.6. **Содержание микроэлементов в поверхностных водах различных экосистем Восточно-Европейской равнины (ВЕР) в сравнении со среднемировыми значениями, мкг/л**

Микроэлементы	Экосистемы			
	Лесостепные		Степные	
	ВЕР	кларк	ВЕР	кларк
Mn	94,0	9,4	96	13,0
Ti	94,0	31,1	106,0	35,3
Sr	68,0	0,9	128,0	1,6
Zn	28,0	1,4	36,0	1,8
Cr	8,0	8,0	9,0	9,0
Pb	3,0	3,0	3,0	3,0
Sn	4,0	8,0	1,5	3,0
Zr	9,0	3,5	2,0	0,8
V	6,0	6,7	4,0	4,4
Cu	12,0	1,7	10,0	1,4

Это может быть связано как с преобладающей формой геохимической миграции (катионогена и анионогены), так и способностью к образованию комплексов металлов с органическим веществом, в наибольшей степени выраженной для меди.

Биогеохимическая структура экосистем в основном обусловлена ариданитными растениями (сложноцветные, маревые, частично злаки) с достаточно хорошо выраженной бормолибденовой (анионофильной) специализацией, к которой иногда добавляются и некоторые катионогенные элементы (Ag, Cu), образующие в щелочной среде растворимые карбонатные комплексы, доступные растениям.

Экосистемы пустынь

Общим для всех пустынь является малое абсолютное количество осадков. Для пустынь характерны своеобразные саксауловые леса, травянистые, кустарниковые и полукустарниковые сообщества.

Биомасса в пустынях, как правило, составляет 1,0—1,5 т/га, но достигает и 30,0 т/га (больше, чем в черноземных степях). Ежегодная продукция чаще всего колеблется в пределах 0,5—1,5 т/га, возрастая до 5,0 т/га в саксауловых пустынях. Для пустынной флоры характерна интенсивная биогенная аккумуляция Na, Cl, S, а также K и P, причем первые три элемента накапливаются в надземных органах, а P и K — в подземных. Обшее содержание золы выше, чем в степных растениях. Содержание Si, Fe и Al в золе очень мало, они имеют низкие коэффициенты биологического поглощения ($A_x = 0{,}01 \cdot n - 0{,}5$). Щелочные и щелочноземельные металлы вовлекаются в биогеохимический круговорот энергичнее, чем в степях. Галофиты отличаются высоким содержанием K, Cl и Na, иногда S и Mg. Поскольку в золе корней много Ca, K, P, то эти элементы в результате биогеохимического круговорота ежегодно возвращаются в пустынную почву.

Концентрация в надземных органах Na, Cl и S, по данным Л.Е. Родина и Базилевич (1965), имеет приспособительное значение: при развевании отмерших надземных органов растения избавляются от части этих избыточных элементов.

По абсолютному количеству растительного опада и отношению опада к биомассе пустыни не отличаются от других типов ландшафтов (например, в эфемерово-полынных пустынях масса опада такая же, как в лесах).

Специфична для пустынь ничтожная роль в биомассе зеленых однолетних органов растений. В резкоокислительной среде пустынь разложение их остатков протекает интенсивно, органические вещества быстро минерализуются и гумус почти не накапливается. Этим пустыни отличаются от черноземных степей, лесов и тундры. Древесные остатки, напротив, сохраняются долго, консервируясь в сухом климате (но не гумифицируясь). В биологическом круговороте пустынь преобладает азотный тип химизма (N > Ca) при значительном участии Cl и S. В солончаковых пустынях — хлоридный тип химизма (Cl > Na).

Таким образом, в пустынях биогеохимический круговорот элементов протекает быстро, зеленая органическая масса мала, органические вещества или минерализуются, или консервируются, но почти не гумифицируются. Преобладающая часть живого вещества сосредоточена под землей.

Водная миграция элементов в основном происходит в периоды снеготаяния и после редких сильных дождей, когда наполняются водой многочисленные сухие русла.

16.4. ТРОПИЧЕСКИЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Тропические экосистемы расположены между 30 °N и 30 °S. На этот пояс приходится около 60 % всей солнечной радиации, поступающей на поверхность Земли. Общая площадь тропических экосистем составляет около 40 млн км^2. Скорости биогеохимических процессов в тропических экосистемах, особенно в экосистемах дождевых тропических лесов, являются наивысшими среди всех экосистем Земли. Это связано не только с современными биосферными процессами, но и историей геологического и биологического развития этих территорий.

Экосистемы тропических дождевых лесов

Общая площадь экосистем тропических дождевых лесов составляет $20{,}45 \cdot 10^6$ км^2, или 13,3 % от общей площади суши. Они распространены на всех материках, кроме Европы, но особенно широко в Южной Америке и Юго-Восточной Азии. Еще шире были распространены влажные тропические леса в прошлые геологические эпохи, начиная с верхнего девона (максимально — в конце триаса и нижней юры). В настоящее время эти тропические леса интенсивно вырубаются и площади под ними значительно сократились за вторую половину XX в., например в Таиланде на 60 %. Значительны вырубки тропических лесов и в бассейне р. Амазонки.

Биологический круговорот. Обилие тепла и влаги определяет огромную общую биомассу этих экосистем, величина которой достигает 1700 т/га. Ежегодная продукция живого вещества в 2—3 раза больше, чем в широколиственных лесах и тайге (30—50 т/га). Единственным лимитирующим фактором является доступность солнечной освещенности, и для максимального использования солнечной энергии растения в тропических лесах располагаются в несколько ярусов. Наивысший ярус расположен на высоте 30—40 м, а самый низший — 2—5 м. Большая часть отмирающей биомассы поглощается эпифитами различных яров и не достигает почвенного покрова. Это сопровождается высокими скоростями биогеохимического круговорота.

Зоомасса (главным образом термиты, муравьи и другие беспозвоночные) здесь составляет около 1 % от биомассы (4,5 т/га), что резко отличает влажные тропики от тайги, в которой накапливается лишь 0,36 т/га зоомассы (0,01 % от биомассы). Для влажных тропиков характерно обилие видов: если во всей Европе произрастает около 250 видов деревьев, то на о. Ява более 1500, в африкан-

ской Гвинее — 3000, Амазонии — 4000. Видовое разнообразие определило намного большую площадь выявления ландшафтов, чем в лесах умеренного пояса. Колоссальное количество биологической информации в тропическом лесу связано не только с благоприятными климатическими условиями, но и историческими причинами: эти ландшафты приурочены к областям древней суши, где эволюция непрерывно продолжается многие миллионы лет, начиная с палеогена и даже мезозоя. Ниже представлены показатели биологического круговорота элементов в экосистемах тропических дождевых лесов.

Параметры круговорота	Экосистемы тропических дождевых лесов
Биомасса, т/га	500—1700
Зоомасса, т/га	$n \cdot 10^1$
Биоинформация (число видов)	Высокая
Ежегодный прирост, т/га	30—50
Общий опад	25
Опад зелсной части, т/га	16,5
Подстилка, т/га	0,6—2,5
Отношение подстилки к опаду, C_b	0,1—0,2

Биогеохимический круговорот в экосистемах тропических дождевых лесов. В экосистемах влажных тропических лесов растения стремятся максимально использовать пространство для поглощения питательных элементов. Отсюда исключительная густота леса, многочисленные эпифиты, специфический химический состав флоры, в котором углеводов накапливается больше, чем в умеренном поясе, а белков меньше. Огромная растительная масса выделяет много фитонцидов. Растения автономных ландшафтов содержат мало зольных элементов (2,0—5 %). Величины опада достигают первых десятков т/га, т.е. в несколько раз больше, чем в умеренном поясе (дубравы — 6,5, средняя тайга — 5,0 т/га). Разложение органических веществ тоже протекает быстрее, и в ландшафте практически нет лесной подстилки. Поэтому опадо-подетилочный коэффициент C_b — отношение количества подстилки к ежегодному опаду — исключительно мал — < 0,1 (в заболоченной тайге и тундре > 50, см. гл. 15). Содержание гумуса составляет менее 2—3 %. В отличие от лесов умеренного пояса при разложении растительных остатков калий, кальций и кремний быстро выносятся и в мортмассе относительно накапливаются железо и марганец. К первой группе

относят важнейшие водные мигранты биогеохимического цикла — кремний и кальций, ко второй — калий, магний, алюминий, железо, к третьей — марганец, сера. В листьях тропических деревьев среди водных мигрантов первое место часто принадлежит кремнию (у бамбуков до 90 % SiO_2 в золе), поэтому влажные тропические леса имеют кремниевый тип химизма биогеохимического круговорота. Важной особенностью круговорота является вымывание дождевыми водами из листьев азота, фосфора, калия, кальция, магния, натрия, хлора, серы и других элементов.

С атмосферными осадками поступает 200—300 кг/га солей, что в 7—10 раз меньше водных мигрантов, потребляемых растениями. Частые грозы обогащают атмосферные осадки азотной кислотой, которая служит дополнительным источником питания растений. Если в Ротамстеде (Англия) 1 л атмосферной воды содержит в среднем 0,42 мг HNO_3, то в тропиках — 2—3 мг. При этом надо учитывать и большее количество осадков в тропиках. Надземные части растений способны поглощать NH_3 и оксиды азота, выделяемые надземной растительностью и поступающие в приземную атмосферу. Под пологом тропического леса, таким образом, создается почти замкнутый круговорот газообразных соединений азота. Это же относится в целом и ко всему биогеохимическому круговороту различных элементов-биофилов.

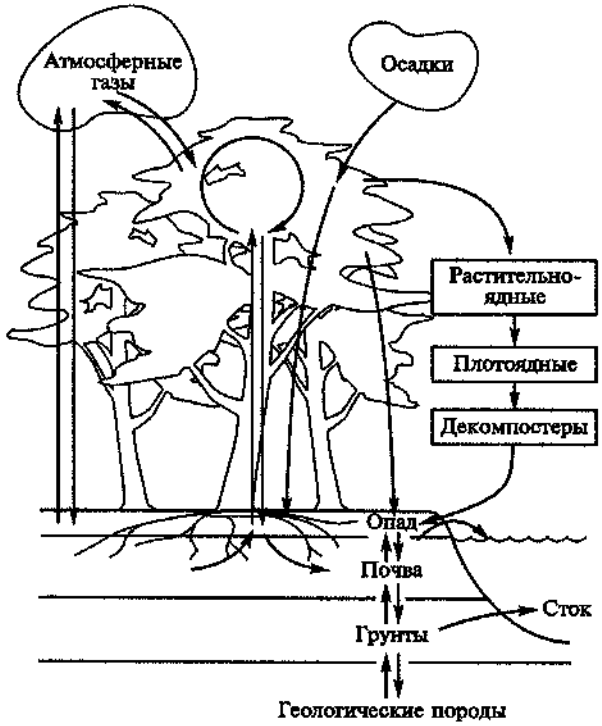
Основной характерной чертой биогеохимического круговорота в этих экосистемах является его практически полная замкнутость, при которой большинство питательных веществ рециклируется в пределах экосистемы (рис. 16.8).

За счет минерализации органического вещества опада формируется от 60 (азота) до 80 % (зольные элементы) потребления элементов на построение годового прироста биомассы (табл. 16.7).

Таблица 16.7. **Биогеохимические потоки элементов в экосистемах тропических дождевых лесов, т/га (по Boyer, Howarth, 2002)**

Параметры	Общая биомасса	Годовой прирост	Годовой опад
Общая сухая масса	520	32,5	25,0
Азот	2,94	0,43	0,26
Зольные элементы	8,14	1,60	1,28

Геохимические условия в тропических почвах влажных лесов благоприятствуют биогеохимической миграции железа и марганца. Круговорот других элементов изменяется от 1,1 г/(га · год) для кадмия до 1050,0 г/(га · год) для стронция.



Р и с. 16.8. Биогеохимический круговорот в экосистеме тропических дождевых лесов

Замкнутый тип биогеохимического круговорота очень чувствителен к неконтролируемому антропогенному воздействию. Например, сплошные вырубки тропических лесов приводят к полному разрушению многолетней истории биогеохимических циклов и появлению бедлендов. Так, вырубки тропических лесов в бассейне р. Амазонки и замена их пастбищами резко изменяет скорость биогеохимического цикла азота (табл. 16.8).

Такая картина изменения концентраций NH_4^+ и NO_3^- и скоростей процессов минерализации и нитрификации до и после вырубки и сжигания леса позволяет сделать следующие заключения:

— неорганический N в лесных экосистемах в основном представлен NO_3^- или NH_4^+ и NO_3^- практически в равных пропорциях;

— как чистая минерализация, так и чистая нитрификация в почве замедляются после сведения лесов;

— после вырубки лесов сжигается в основном биомасса листьев с относительно низким соотношением C:N, а в почву поступают грубые растительные остатки с высокой величиной C:N. Это первоначально способствует развитию процессов иммобилизации азота в состав почвенного органического вещества с последующей его минерализацией по истечении 1,5 мес после сжигания биомассы, когда происходило восстановление активности почвенных микроорганизмов азотного цикла. Накопление нитратов и аммония в этих условиях свидетельствует скорее об отсутствии потребления растениями, чем об ускорении азотного цикла.

Таблица 16.8. **Скорости трансформации азота в почве до и после вырубки тропических лесов в бассейне р. Амазонки (Бразилия) (по Neill et al., 1999)**

Период	NH_4^+, мг/кг	NO_3^-, мг/кг	Чистая минерализация, мг/(кг · дн)	Чистая нитрификация, мг/(кг · дн)	Круговорот, дн	
					NH_4^+	NO_3^-
До вырубки	8,8	13,7	2,72	2,60	1,8	4,9
1,5 мес после	6,8	12,6	3,65	2,05	1,5	5,0
6 мес после	2,1	10,0	10,0	2,38	1,1	5,5
8 мес после	1,5	11,5	11,5	2,30	0,8	4,9

Следовательно, биогеохимический цикл азота в экосистемах тропических дождевых лесов сопровождается ускоренной минерализацией органического вещества в почве и отсутствием биогеохимического барьера в почвенном гумусовом слое.

Биогеохимические особенности кислых влажных тропиков накладывают резкий отпечаток на флору, фауну, сельское хозяйство, здоровье человека. Большинство культурных растений влажных тропиков испытывают дефицит следующих микроэлементов: P, N, K, Ca, Mg, B, S, Mn, Zn, Fe, J, Br и других элементов.

Экосистемы тропических сезонно-листопадных лесов и саванн

Занимают данные экосистемы около $14{,}3 \cdot 10^6$ км^2. В течение дождливого сезона биогеохимический цикл в них в определенной степени схож с рассмотренным ранее для бореальных и суббореальных листопадных лесных экосистем, однако он практически полностью подавляется в течение сухого сезона, тогда как в экоси-

стемах умеренного климата это происходит в течение зимнего периода. Причины такого подавления в тропических условиях связаны со значительным дефицитом влаги при высоких величинах испарения.

Биогеохимические особенности круговорота следовых элементов в рассматриваемых экосистемах изучены В.В. Добровольским. В табл. 16.9 приведены показатели биогеохимического круговорота для различных растений экосистем саванны Восточной Африки. Можно видеть, что накопление никеля, бария и стронция происходит в побегах древесных растений, тогда как другие следовые металлы в большей степени аккумулируются в травах.

Таблица 16.9. **Биогеохимические потоки элементов в растениях экосистем саванны в Восточной Африке (по Добровольскому, 1994)**

Элементы	Содержание, мг/кг		Коэффициент биогеохимического поглощения A_x		Средние годовые потоки, кг/га
	травы	деревья	травы	деревья	
Ti	1140	230	0,1	0,03	0,35
Mn	1880	943	1,9	0,9	2,05
V	59	45	0,3	0,2	0,015
Cr	28	12	0,2	0,08	0,017
Ni	39	144	0,6	2,0	0,02
Co	20	12	0,6	0,4	0,005
Cu	85	39	1,5	0,7	0,08
Pb	34	21	1,5	0,9	0,012
Zn	118	79	1,2	0,8	0,30
Mo	57	6	7,1	0,8	0,005
Zr	165	92	0,5	0,3	0,075
Ga	36	4	1,6	0,2	0,008
Sr	450	3340	3,5	25,7	0,35
Ba	440	630	3,0	4,3	0,22

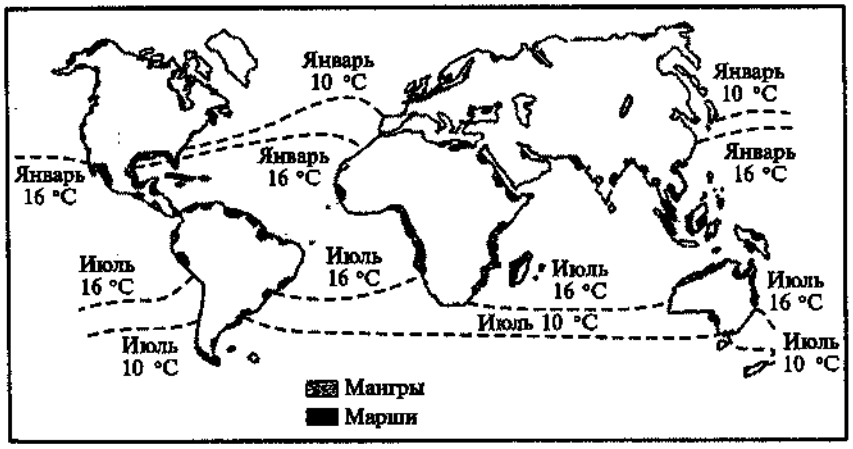
Содержание золы в наземных частях травянистой растительности в экосистемах саванны достаточно высокое — от 6 до 10 % от сухого веса. В значительной степени это связано с присутствием в воздухе взвешенных минеральных частиц, видимых иногда даже невооруженным глазом. Именно минеральная пыль, достигающая 2—3 % от сухой массы надземных частей растений, ответственна за накопление в растениях отдельных элементов (например, кальция), имеющих низкие величины биогеохимического круговорота. Кальций содержится в глинистых частицах, переносимых ветром. Даже с поправкой на пылевое загрязнение надземных частей растений общая сумма зольных элементов в растениях Африканских саванн примерно в два раза выше, чем, например, в растениях экосистем Альпийских лугов.

В наибольшей степени аккумулируются в растениях стронций, барий, марганец, медь, молибден и никель, величины A_x которых > 1. Другие элементы: бериллий, цирконий, титан и ванадий — в меньшей степени включаются в биогеохимический круговорот, и их величины $A_x < 0{,}5$.

Мангровые экосистемы

Мангры распространены вдоль береговой линии тропиков, занимая узкие, ежедневно при приливе затапливаемые полоски суши. Мангровые экосистемы являются транзитными между наземными и субаквальными морскими экосистемами. Они расположены между 32 °N и 44 °S и их распространение определяется температурой (рис. 16.9).

Мангровые экосистемы, или экосистемы приморских солоноватоводных лесных болот, распространены в дельтах рек, прибрежных лагунах, вдоль низменных побережий Южной Америки, Африки, Индостана, Индокитая, Индонезии и Австралии.

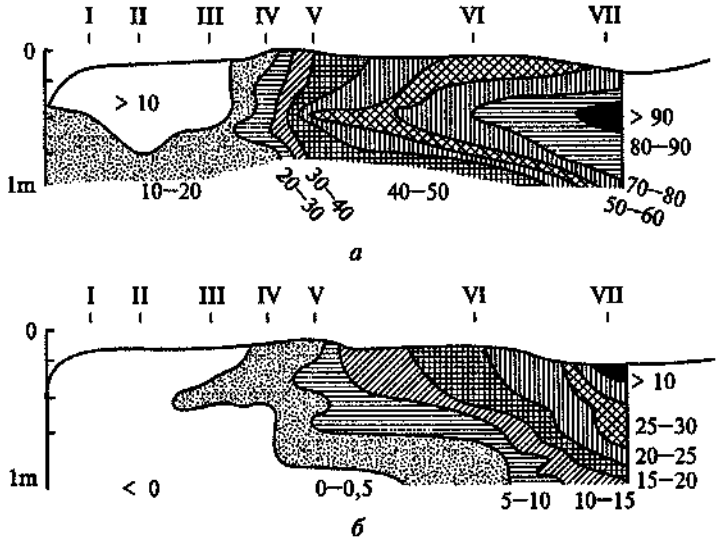


Р и с. 16.9. Распространение мангровых экосистем в соответствии со среднегодовой температурой (по Chapman, 1977)

Биогеохимический круговорот. Мангровые лесные экосистемы расположены на уплотненных рифовых песчаниках или карбонатных песках, алевритах или оглиненных лёссах лагун или мелководных заливов. В отдельных местах небольшие участки мангров располагаются на грубых кварцевых песках, образующихся при выветривании кристаллических пород. Ботанический состав представлен родами *Rhizophora* (красные мангры), *Avicelinnia* (черные мангры) и *Laguncularia* (белые мангры). На атоллах Индийского океана в мангровых экосистемах обычно растут кустарники рода *Pemphis* на известняковых выходах прибрежных полос.

Биогеохимические потоки различных химических элементов в мангровых экосистемах существенно отличаются от аналогичных потоков для экосистем тропических дождевых лесов. В листьях деревьев мангровых лесов в больших количествах накапливаются Mg, Cl и S—SO_4^{2-} при меньшем содержании K и Si по сравнению с тропическими дождевыми лесами. Содержание алюминия в 3—4 раза выше, чем кремния, что связано с особенностями гидрогенной аккумуляции этих элементов в почвах (рис. 16.10).

Содержание золы составляет 11—23 % от сухого веса растительной массы, в основном за счет кальция, натрия, сульфатов и хло-



Р и с. 16.10. Гидрогенная аккумуляция окислов алюминия и кремния в почвенных растворах мангровых экосистем Западной Африки, мг/л:

а — содержание окислов алюминия; *б* — содержание окислов кремния (по Ковде, 1985)

ридов. Аналогичные величины для наземных лесных экосистем на тех же известняках в умеренном климате составляют лишь 5—6 %, что отражает адаптацию мангровых лесов к периодически поступающим приливным морским водам. Содержание микроэлементов характеризуется небольшими величинами (табл. 16.10).

Таблица 16.10. **Содержание химических элементов в биомассе растений мангровых экосистем атоллов Индийского океана, мг/кг сухого веса золы (по Добровольскому, 1994)**

Остров	*Rhizophora mucronata*	Элементы					
		Mn	Sr	Zn	Cu	Pb	Ni
Мангровые леса коралловых островов							
North Poivre	Листья, ветки	36,8	1200	28,4	18,4	0,1	5,0
South Poivre	Листья, ветки	25,0	2000	50,0	35,0	8,8	8,1
North Farquhar	Листья	13,8	1333	42,0	15,8	6,9	6,0
	Ветки	32,0	3200	60,0	36,0	6,4	2,5
Мангровые леса кремниевых островов							
Silhouette	Листья, ветки	71,4	793	45,3	10,7	0,7	3,8
	Листья, ветки*	306,2	963	70,0	20,6	0,9	0,9

* Данные по растению *Bruguiera gymnorizha.*

Мангровые экосистемы являются наиболее продуктивными на Земле. Их сухая биомасса зачастую превышает 100 т/га при ежегодном приросте от 10 до 30 т/га, включая листовую продукцию в размере 8—15 т/га. Используя средние величины годового прироста и содержания следовых элементов, можно рассчитать величины годового биогеохимического круговорота (табл. 16.11).

При сравнении данных биогеохимических потоков в экосистемах мангровых и тропических дождевых лесов видно, что общая масса зольных элементов на единицу площади характеризуется сходными величинами, но соотношение элементов различно. В мангровых экосистемах поглощается больше стронция и меньше железа и марганца, чем в экосистемах тропических дождевых лесов.

В мангровых экосистемах питательные вещества аккумулируются в листья и вместе с опадом или отмирающими листьями попадают на поверхность почвы. Дальнейшая биогеохимическая трансформация этих химических соединений зависит от типа поверхности почв и подстилающих пород. Если мангровые экосистемы развиваются на уплотненных известняках рифов, подстилка не обра-

зуется. В случае формирования почв на карбонатах или карбонатно-оглиненных илах на поверхности почвы образуется слабовыраженный гумусовый горизонт. Сульфатредуцирующие бактерии играют важную роль в почвах мангровых экосистем. В условиях морского мелководья (10—15 см) и минимального воздействия приливов тонкий слой торфа формируется на поверхности почвы. Типичным примером развития мангровых экосистем с наличием органогенного горизонта служит побережье Андаманского моря в Таиланде и Малайзии.

Таблица 16.11. **Средние величины годовых биогеохимических потоков химических элементов в мангровых экосистемах (по Добровольскому, 2003)**

Элементы	Среднее содержание в золе, мг/кг	Годовые потоки, г/(га · год)
Sr	1920,0	3670
Fe	113,0	215
Zn	45,0	85
Mn	27,0	51
Cu	26,0	49
Pb	7,4	14
Ni	5,4	10
Общая сумма зольных элементов	—	4094

Состав органического вещества в почвах мангровых экосистем отражает поступление остатков растительности, устойчивой к разложению. По данным В.В. Добровольского (2003), содержание гумуса обычно составляет около 1 %, с увеличением до 5 % в торфяном горизонте. Независимо от общего содержания органической массы в верхнем горизонте легкорастворимые фульвокислоты преобладают над гуминовыми кислотами. В почвах на известняках фульвокислоты быстро нейтрализуются карбонатами, что сопровождается ростом величин pH (от 7,2—7,7 до 8 или выше) в водных вытяжках из почвенных горизонтов на глубине 10—20 см. Дисперсная органическая масса растительных остатков может сорбировать многие следовые металлы, которые при дальнейшем разложении органического вещества связываются в комплексы с подвижными фульвокислотами и вымываются до 15—20 см глубины в почвенном профиле. Дальнейшая миграция затормаживается при нейтрализации этих кислот с образованием нерастворимых в воде фульватов кальция.

Характерной чертой почв мангровых экосистем является аккумуляция подвижных водорастворимых форм железа, алюминия и кремния. Например, в почвах мангровых экосистем Западной Африки происходит при этом увеличение содержания железа и алюминия вниз по профилю в соответствии с уменьшением величины окислительно-восстановительного потенциала и обратно направленное распределение содержания кремния (табл. 16.12).

Таблица 16.12. **Содержание водорастворимых соединений железа, алюминия и кремния в почвах мангровых экосистем Западной Африки, мг/кг (по Ковде, 1985)**

Слой почвы, см	Элементы		
	Fe	Al	Si
0—13	756,0	83,2	54,9
14—31	889,0	112,5	27,5
> 32	1132,3	117,4	9,2

Мангровые экосистемы выполняют функцию биогеохимического барьера, существенно уменьшающего сток химических элементов с суши в море. Это коррелирует со многими биогеохимическими свойствами этих экосистем — высокими продуктивностью и скоростями биогеохимического круговорота.

Биогеохимический баланс элементов в мангровых экосистемах. Находясь в прибрежной зоне, мангровые экосистемы подвергаются воздействию приливов и отливов, которые вызывают периодические изменения в биогеохимическом круговороте различных питательных элементов. Рассмотрим мангровую экосистему в эстуарии ручья Лад Као Као на побережье Андаманского моря в Юго-западном Таиланде, расположенную на территории биосферного заповедника. Доминирующая растительность представлена *Rhizophora macronada, R. apiculata, Avicennia spp., Sonneratia griffithir* и *Ceriops tagal.* Длина ручья равна 6 км, ширина в устье 100 м при средней глубине 6 м. Высота прилива изменяется от 1,3 до 3,5 м, и территория мангровой экосистемы затапливается дважды в день. Общая территория экосистемы составляет 6 000 000 м^2, площадь водной поверхности ручья занимает 10 % (600 000 м^2), а общая площадь водосбора ручья равна примерно 60 000 000 м^2.

Баланс азота, фосфора и солей был рассчитан с использованием биогеохимической модели LOICZ. Входные данные для данной модели получены в полевых мониторинговых исследованиях в описанной мангровой экосистеме (табл. 16.13).

Таблица 16.13. **Среднегодовое содержание различных соединений азота и фосфора в водах мангровой экосистемы Лад Као Као (Таиланд), мк/моль (по Wattayakorn, 1999)**

Тип воды	Соленость, ‰	Растворимый		NO_3^-	NH_4^+	Растворимый $N_{орг}$
		$P_{неорг}$	$P_{орг}$			
Речная	0	0,44	0,71	2,6	1,7	220
Приливная	29,0	1,5	0,55	0,4	1,5	170
Морская	33,0	0,25	0,25	0,2	0,9	97

Среднегодовое количество осадков P составляет 2600 мм или около 7 мм/дней, эвапотранспирация E — около 5 мм/дней. Подземный приток грунтовых вод V_G, так же как прямой поверхностный сток в море V_0 моль незначителен и для целей расчета может быть приравнен к нулю. Соленость речных S_p и дождевых вод S_Q равна 0, средние величины солености приливных S_1 и морских вод S_2 равнялись 29,0 и 33,0 промиле.

Среднегодовой водный баланс V_R мангровой экосистемы р. Лад Као Као (Таиланд), рассчитанный исходя из данных по осадкам V_P, испарению V_E и эвапотранспирации $V_P - V_E$, и его величины (10^3 м^3/дней) представлены ниже

Слагаемые водного баланса

V_P	V_E	V_G	V_0	V_Q	V_R
42	30	≈ 0	≈ 0	120	132

Сток речных вод V_Q был оценен как $P - E$ (2 мм/дней), что для всей водосборной площади дает 120 000 м^3/дней. Аналогично оценены суммарные величины осадков и испарения. Остаточный сток V_R равен 132 000 м^3/дней и его усредненная соленость — 31 промиле, что дает вынос солей из мангровой экосистемы $V_R S_R \approx 4{,}1 \cdot 10^6$ кг/дней.

Среднегодовой солевой баланс мангровой экосистемы реки Лад Као Као (Таиланд) 10^3 кг/дней:

Слагаемые солевого баланса

V_x	$V_x(S_2 - S_1)$	$V_G S_G$	V_0	S_Q	$V_R S_R$
1023	+ 4092	≈ 0	≈ 0	0	− 4092

Таким образом, ввиду отсутствия других источников поступления солей в мангровую экосистему, кроме приливных морских

вод, можно заключить, что вынос солей равен их привносу, т.е. $V_x(S_2 - S_1) = V_R S_R \approx 4{,}1 \cdot 10^6$ кг/дней.

В мангровых экосистемах происходит сочетание многих биогеохимических процессов. Высокая первичная продуктивность сопровождается большим поступлением биофильных элементов отмирающей биомассы в биогеохимический круговорот, в число слагаемых которого входят как привнос фосфора с речным стоком (взвешенные твердые частицы почвы), так и азота за счет биологической фиксации. Кроме того, ежедневные приливно-отливные явления выносят часть биофилов в эстуарий и прибрежные зоны океана, что также повышает их биопродуктивность.

Увеличение концентрации парниковых газов в тропосфере может привести к глобальному потеплению климата, что в соответствии с большинством имеющихся сценариев будет сопровождаться подъемом уровня Мирового океана. Исходя из этих сценариев, вполне вероятно подтопление мангровых экосистем в Юго-Восточной Азии в целом и Таиланде, в частности. Это будет сопровождаться изменением многих параметров экосистем, в особенности может быть существенно изменен биогеохимический цикл серы.

Параметризация биогеохимических циклов в мангровых экосистемах еще недостаточна как на локальном, так и региональном уровне.

Для количественной параметризации различных звеньев биогеохимического цикла серы была выбрана мангровая экосистема, находящаяся в пределах биосферного заповедника на Андаманском побережье Таиланда, в устье ручья Нгао. Проведены наблюдения за потоками воды и солей (включая серу) в верховьях ручья, его устье и прилегающем эстуарие. Эти мониторинговые наблюдения были использованы для расчета баланса консервативных и неконсервативных параметров. Измерения были проведены во время сухого и влажного сезонов на протяжении двух лет. Полученные данные могут быть использованы для построения и калибрации модели прогноза изменений в биогеохимическом цикле серы при возможных изменениях уровня моря, поскольку изменения соотношения потоков соленой и пресной воды в течение сухого и влажного сезонов, осложненные ежедневной динамикой приливов и отливов, дают необходимую входную информацию.

Для расчетов потоков воды (консервативный материал) и солей, включая серу (неконсервативный материал), была использована двухуровневая модель. Входные параметры модели включали в себя величины осадков, эвапотранспирации, поверхностного и подземного стоков, содержания солей и pH и окислительно-вос-

становительного потенциала. Проведенные расчеты показали, что во влажный сезон период удержания воды в системе «ручей — эстуарий» равен 6,2 дней при скорости остаточного потока воды, равной $-822{,}34 \cdot 10^3$ м^3/дней. Поступление солей в систему с морскими водами было равным $+14843 \cdot 10^3$ кг/дней при средней солености воды в течение сухого сезоны 18,81 промилей и в течение сухого сезона — 12,79 промилей.

Таким образом, рассмотренные показатели биогеохимического круговорота веществ в различных экосистемах Земли свидетельствуют об их псевдодинамическом равновесии, которое легко нарушается при антропогенном воздействии.

Вопросы и задания к ч. III

1. Охарактеризуйте биогеохимический круговорот элементов в тундровых экосистемах, сравните его с биогеохимическим круговоротом тайги, степей и пустынь.

2. Назовите наиболее яркие признаки минерального голодания у представителей флоры и фауны тундры.

3. Почему верховые болота относят к тундровой группе?

4. Сравните самоорганизацию лесных и степных ландшафтов.

5. Чем отличаются гумидокатные растения от ариданитных?

6. Охарактеризуйте биогеохимический круговорот степей. Какие классы ландшафтов характерны для экосистем луговых и сухих степей?

7. В чем заключается специфика барабинских ландшафтов и соответствующих им экосистем?

8. Охарактеризуйте биогеохимический круговорот пустынных ландшафтов, в чем его специфика?

9. Охарактеризуйте геохимию песчаных пустынь Средней Азии и Казахстана, биогеохимию саксаула.

10. Дайте сравнительный анализ биогеохимического круговорота влажных тропических и таежных ландшафтов.

11. Охарактеризуйте биогеохимию мангров.

12. Расскажите о методах оценки биогеохимического баланса биофильных элементов в мангровых экосистемах и приведите примеры.

13. Обсудите физиологические процессы в живых организмах, которые влияют на взаимодействие биогеохимических циклов в различных компонентах биосферы.

14. Определите понятие «лимитирующий элемент» в биогеохимическом круговороте и продуктивности экосистем и отдельных организмов. Какие элементы могут считаться лимитирующими и почему?

15. Опишите неорганические процессы и их участие во взаимодействии биогеохимических циклов. Какова роль C, N, P и S в этих процессах?

16. Какова роль соотношений углерода и азота в усилении парниковых эффектов? Почему усиление поступления азота в атмосферу может уменьшить парниковый эффект?

17. Объясните относительную схожесть отношений углерода к азоту и фосфору в различных лесных экосистемах.

18. Что такое число Редфильда? Обсудите соотношение различных питательных веществ у организмов в водных экосистемах и приведите соответствующие примеры.

19. Рассмотрите взаимодействие биогеохимических циклов в микробных матах водных экосистем. Каковы особенности индивидуальных циклов C, S и N и их взаимодействия в микробных матах?

20. Обсудите лимитирующие факторы, обусловливающие содержание азота в прибрежных морских водах.

21. Назовите стехиометрические аспекты рециклирования питательных веществ в наземных экосистемах. Приведите примеры для циклов азота и углерода.

22. Дайте характеристику биофильным, талассофильным и технофильным параметрам азота.

23. Постройте схему современного биогеохимического круговорота азота. В чем отличие его от природного круговорода?

24. Назовите реакции биологической и химической фиксации азота.

25. Охарактеризуйте процессы трансформации органичсских соединений азота.

26. Постройте схему трансформации минеральных соединений азота и взаимосвязи с органическими формами.

27. Каково воздействие человека на биогеохимический круговорот азота на локальном, региональном и глобальном уровнях.

28. Постройте схему звеньев биогеохимического круговорота азота на территории водосборных бассейнов рек.

29. Что такое ландшафтно-биогеохимический баланс азота? Каковы его важнейшие составляющие?

30. Дайте примеры расчетов ландшафтно-биогеохимических балансов. Какие звенья биогеохимического круговорота азота являются наиболее значимыми и почему?

31. Почему в современных условиях величины ландшафтно-биогеохимических балансов в различных регионах характеризуются положительными величинами? Каковы причины.

32. Дайте пример расчетов запасов азота в региональном масштабе. Отразите соотношение различных источников.

33. Сравните запасы азота и основные звенья его биогеохимического круговорота на водосборных территориях.

34. Перечислите экологические последствия положительных ландшафтно-биогеохимических балансов азота.

35. Опишите биогеохимический цикл азота в системе «почва — грунтовые воды».

36. Охарактеризуйте источники азота в грунтовых водах. Дайте их количественное сопоставление.

37. Какие свойства и параметры почв и почвогрунтов оказывают воздействие на поступление нитратов в грунтовые воды?

38. Дайте сопоставительный анализ загрязнения грунтовых вод нитратами в различных странах.

39. Оцените возможный период самоочищения грунтовых вод от нитратов.

40. Что такое эвтрофирование природных вод? Дайте определение процесса эвтрофирования. Какова роль азота и фосфора в данном процессе?

41. Опишите биогеохимические циклы азота и фосфора в водных экосистемах.

42. Проведите сопоставительный анализ приходных и расходных слагаемых биогеохимического цикла азота в озерной экосистеме.

43. Какова роль отдельных потоков азота и фосфора при расчете нагрузки этих элементов на водные экосистемы?

44. Каковы особенности взаимодействий между различными питательными элементами в биогеохимических пищевых цепях водных экосистем? Обсудите применимость чисел Редфильда для сообществ консумеров.

45. Обсудите термодинамические аспекты биогеохимических циклов. Приведите пример термодинамических расчетов в бактериальной энергетике.

46. Каковы основные принципы построения биогеохимических моделей? Сравните эти модели с общими экосистемными моделями.

47. Обсудите области применения модели мультиэлементного лимитирования. Как эти модели могут быть использованы для прогнозирования изменений климата?

48. Какова роль возрастающих выпадений азота в секвестрировании углерода растительной биомассой? Используйте данные модельных расчетов для объяснения ответа.

49. Опишите алгоритм и концептуальную схему биогеохимических моделей для водных экосистем. В каких областях применяют эти модели?

ЧАСТЬ IV
БИОГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В течение XX в. возрастающая антропогенная активность привела к ускоренному поступлению загрязняющих веществ в биосферу. В наибольшей степени при этом была изменена ее биогеохимическая структура. Биогеохимическую структуру экосистем различного уровня можно рассматривать как наиболее чуткий параметр загрязнения окружающей среды, гибко реагирующий на поступление поллютантов (загрязняющих веществ). Эта гибкость, или устойчивость биогеохимической структуры к антропогенным нагрузкам, подразумевает наличие определенного гомеостатического интервала, внутри которого возрастающее поступление поллютантов будет находиться в пределах природных отклонений различных звеньев биогеохимических пищевых цепей (см. ч. III). Рассматривая современное состояние биогеохимических циклов, приходим к выводу, что во многих природных биогеохимических субрегионах и провинциях поступление поллютантов уже привело к перестройке биогеохимического круговорота элементов и формированию техно-биогеохимических и агрогеохимических провинций как структурных единиц биосферы.

В современной литературе имеются различные определения загрязнения окружающей среды. Большинство из них сводится к количественным оценкам скорости поступления поллютантов и их накопления в различных слагаемых биосферы — почвах, природных водах, воздухе, кормах и продуктах. Однако значительная пространственная и временная вариабельность геохимического фона не позволяет достигать однозначных заключений при применении только таких количественных подходов. Следует принимать во внимание биогеохимические циклы различных элементов в наземных и пресноводных экосистемах с параметризацией биогеохимических потоков на локальном, региональном и глобальном уровнях. Таким образом, с биогеохимической точки зрения *загрязнение окружающей среды представляет собой обратимое*

и/или необратимое изменение биогеохимической структуры экосистем. Эти изменения сопровождаются появлением многих экологических проблем, связанных со здоровьем человека и состоянием экосистем.

Соответственно можно определить биогеохимию окружающей среды как биогеохимию современной биосферы. Биогеохимия окружающей среды является быстро развивающимся направлением классической биогеохимии, которое имеет дело с количественной оценкой трансформации природных биогеохимических циклов различных элементов под воздействием антропогенной активности. По используемым методам и объектам исследований она близка к геохимии окружающей среды, различаясь лишь в более значительном акцентировании роли человека в биогенной миграции и трансформации элементов в экосистемах различного уровня. Многие вопросы, связанные с глобальными экологическими проблемами парниковых газов, разрушения озонового слоя, кислых дождей, трансграничного загрязнения воздуха и вод, тесно взаимоувязаны с биогеохимией окружающей среды.

Для предотвращения обратимых и/или необратимых нарушений природной биогеохимической структуры наземных и водных экосистем необходимо, чтобы антропогенные нагрузки укладывались в рамки природных колебаний различных звеньев биогеохимических пищевых цепей, что, как правило, должно сопровождаться существенным сокращением этих нагрузок. Для определения требуемого сокращения антропогенных нагрузок существуют различные приемы в токсикологии и химии окружающей среды, связанные с установлением различных стандартов, типа предельно допустимых концентраций или ориентировочно допустимого содержания поллютантов в различных средах. Эти приемы в основном основаны на моделировании с экспериментальными животными, и их результаты зачастую весьма далеки от реальных условий окружающей среды, что делает применение таких стандартов спорным как с экологической, так и экономической точки зрения.

В данной части рассмотрены вопросы применения биогеохимических стандартов, основанных на методологии критических нагрузок и направленных на эффект ориентированного сокращения поступления поллютантов в наземные и водные экосистемы, а также вопросы биогеохимии человека и проблемы его адаптации в условиях изменяющихся биогеохимических циклов.

Глава 17. Критические нагрузки поллютантов на экосистемы

В течение последних трех десятилетий обсуждение контроля загрязнения воздуха происходило с учетом как национальных, так и трансграничных аспектов распространения различных поллютантов в воздушной среде, что связано с практическим подтверждением трансграничного переноса кислотообразующих компонентов кислых дождей в середине 1970-х годов.

17.1. ТРАНСГРАНИЧНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХА

Известно, что время существования многих поллютантов в атмосфере, например, аэрозолей серы, азота, тяжелых металлов, составляет 4—7 дней. Этого времени вполне достаточно для их переноса с воздушными массами на большие расстояния — 5—8 тыс. километров. Такая особенность загрязняющих соединений предопределяет все растущую озабоченность проблемами трансграничного загрязнения воздуха, поскольку национальные усилия по ограничению выбросов загрязняющих веществ зачастую не достигают своей цели из-за поступления этих веществ с воздушными массами от удаленных, зачастую зарубежных источников. Известно, что на всей территории Северного полушария распространен преимущественно западный циркумполярный перенос воздушных масс. Соответственно на большей территории Евразии происходит трансграничный перенос воздушных масс и аккумулированных в них поллютантов (загрязняющих веществ) с запада на восток. Поллютанты, в частности соединения серы и азота, тяжелые металлы и стойкие органические соединения (например, хлорорганические поллютанты), могут транспортироваться из страны в страну на всем евразийском континенте. В качестве примера рассмотрим соотношение национальных и трансграничных источников поступления серы и азота в европейских и азиатских странах с использованием балансовых матриц для расчета масс этих элементов в воздухе над определенной территорией за счет собственных и трансграничных источников.

Соединения серы и азота вносят наибольший вклад в формирование кислых дождей. Оба элемента формируют кислые дожди и, кроме того, азот, будучи питательным элементом, способствует также и эвтрофированию (насыщению азотом) экосистем и изменению биоразнообразия. Выпадение этих элементов с кислыми дождями определятся как их эмиссией из локальных источников, так и

поступлением при трансграничном переносе из удаленных источников. При этом чем выше трубы электростанций, тем на большие расстояния переносятся выбрасываемые соединения. Следовательно, снижение выбросов на национальных электро- и теплостанциях еще не гарантирует от выпадения кислых дождей. Обмен поллютантами стал распространенным явлением в Евразии и Северной Америке, что нужно учитывать при оценке региональной ситуации. Необходимую информацию можно получить из матриц масс-баланса, рассматривающих количество соединений серы и азота, выбрасываемых из национальных источников и поступающих в воздушную среду страны при трансграничном переносе.

17.2. КОНЦЕПЦИЯ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Политическая востребованность

Первым соглашением о контроле трансграничного загрязнения воздуха стала Конвенция ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния, подписанная 32 европейскими странами, США и Канадой в 1979 г. В соответствии с Конвенцией и дополняющим ее Протоколом 1985 г. около 20 стран, включая бывший СССР, согласились сократить к 1993 г. на 30 % уровень эмиссии соединений серы, имеющийся в 1980 г.

Выполняя принятые обязательства по сокращению эмиссии двуокиси серы (SO_2), европейские страны приняли ряд законов, регулирующих содержание серы в выбросах при сжигании органического топлива (угля, нефти и газа). Все предложения по регулированию эмиссии серы основывались на плавном сокращении эмиссии и применении известных наилучших технологий (Best Available Technologies — BAP). Спустя несколько лет стало ясно, что такая стратегия не везде и далеко не всегда сопровождается улучшением состояния окружающей среды или снижением стоимости контроля выбросов.

Однако соглашение по сокращению эмиссии серы и последующее соглашение о замораживании эмиссии окислов азота (NO_x), подписанное в 1988 г. 26 странами, не были основаны на каких-либо корректных научных оценках допустимых уровней эмиссии, позволяющих защитить различные экосистемы от вредного воздействия кислых дождей, связанных с этими эмиссиями.

С 1988 г. была предложена новая концепция для оптимизации соотношения между получаемой экологической выгодой от сокращения эмиссии поллютантов и экономическими затратами. Она была принята на международном и национальном уровнях как ме-

тодология критических нагрузок, на которой были основаны положения Второго протокола Конвенции по сокращению эмиссии двуокиси серы, предписывающие странам—участницам конвенции предпринять поэтапные, дифференцированные для каждой страны меры по снижению эмиссии поллютантов вплоть до 2005 г.

В течение срока действия Второго протокола было предложено ограничить эмиссии оксидов азота (NO_x) на уровне 1990 г. или допустить их некоторый рост в отдельных странах в связи с национальными программами развития транспорта. С одной стороны, азот является питательным элементом, способствующим росту продуктивности лесных экосистем, с другой — он вносит существенный вклад не только в общую кислотность атмосферных выпадений, но и развитие процессов эвтрофирования как наземных, так и водных экосистем, что сопровождается выпадением природных видов, адаптированных к дефициту азота, появлением видов азотофилов и снижением природного биоразнообразия экосистем. В связи с предпринимаемыми мерами по сокращению эмиссии серы вклад азота в развитие общей кислотности атмотехногенных выпадений будет постоянно возрастать.

Если эмиссия серы в основном связана с диоксидом серы, продуцированным при сжигании органического топлива, то эмиссия азота связана как с его окисленными (NO_x), так и восстановленными (NH_x) формами. Аналогично оксидам серы продуцирование оксидов азота связано с транспортом и энергетикой, тогда как эмиссия аммиака прежде всего имеет сельскохозяйственную природу. Выпадение азота в различных формах, а также те трансформации, которым соединения азота подвергаются в его биогеохимическом цикле, делают предсказание и интерпретацию поведения эмитированного азота гораздо более сложным, чем серы. Кроме того, как известно, соединения азота в присутствии летучих органических веществ играют важную роль в формировании приземного озона, оказывающего вредное воздействие на здоровье человека.

Определение критических нагрузок

Биогеохимическая цикличность является универсальным свойством биосферы, определяющим устойчивость экосистем к поступлению различных антропогенных поллютантов, включая и кислотообразующие соединения. Концепция критических нагрузок (КН), исходно основанная на биогеохимических принципах, предполагала определение того уровня выпадений поллютантов, когда начинает проявляться их вредное воздействие на экосистемы. В конце 1980-х годов было дано следующее определение критиче-

ских нагрузок: *количественная оценка выпадения того или иного поллютанта, ниже которого не происходит существенного воздействия на чувствительные специфические элементы экосистем в соответствии с современным уровнем знаний.* Величины критических нагрузок могут быть охарактеризованы и как максимальное поступление поллютантов (сера, азот, тяжелые металлы, стойкие органические соединения и др.), которое не сопровождается необратимыми изменениями в биогеохимической структуре, биоразнообразии и продуктивности экосистем в течение длительного времени, т. е. 50—100 лет.

Термин «критическая нагрузка» относится только к выпадениям поллютантов. Опасные концентрации газообразных соединений в атмосфере называют *критическими уровнями* и определяют их как концентрации в атмосфере, выше которых могут проявляться обратимые и необратимые воздействия на компоненты экосистем или строительные материалы в соответствии с современным уровнем знаний.

Следовательно, региональные оценки критических нагрузок позволяют оптимизировать стратегию сокращения выбросов серы и азота и их трансграничный перенос.

Концепция критических нагрузок предусматривает достижение максимальной экологической выгоды при сокращении эмиссии поллютантов, поскольку показывает оценку дифференцированной чувствительности различных экосистем к атмотехногенным выпадениям поллютантов, включая кислые дожди. Таким образом, этот подход можно рассматривать как альтернативу гораздо более дорогому подходу, связанному с использованием наилучших доступных технологий. Расчеты и картографирование критических нагрузок позволят создавать оптимизационные эколого-экономические модели с соответствующей оценкой минимальных экономических вложений для достижения максимального экологического эффекта в локальном, региональном и (особенно) континентальном масштабах.

Расчет и картографирование критических нагрузок при мониторинге атмосферных выпадений серы и азота могут быть также использованы для идентификации регионов, где современные выпадения превышают величины критических нагрузок. Эта информация, а также использование моделей атмосферного переноса позволят определить регионы, в которых необходимо провести в той или иной степени сокращение выбросов загрязняющих веществ (ЗВ), чтобы обеспечить снижение региональных превышений критических нагрузок и уменьшить вероятность проявления экологического риска.

Методология критических нагрузок

Критическая нагрузка представляет собой индикатор чувствительности экосистем, определяющий максимально допустимое поступление поллютантов, при котором риск нанесения ущерба экосистеме будет резко уменьшен. Измеряя определенные физические и химические свойства экосистем, можно рассчитать чувствительность экосистем к кислотным выпадениям и определить «критическую нагрузку кислотности». «Критическая нагрузка кислотности» может быть определена как максимальное поступление подкисляющих соединений серы и азота, ниже которого не происходит вредного подкисляющего воздействия на экосистему в течение длительного, 50—100-летнего периода времени (рис. 17.1). Оценивая раздельное влияние серы и азота, необходимо принимать во внимание совместное подкисляющее воздействие обоих элементов и эвтрофирующее влияние одного азота. В таком случае критическая нагрузка серы представляет собой максимальное поступление этого элемента в экосистему, ниже которого не происходит вредного подкисляющего воздействия, а критическая нагрузка азота — максимальное поступление азота в экосистему, ниже которого не происходит как подкисляющего (совместно с серой), так и эвтрофирующего воздействия соединений азота на биогеохимическую структуру и функции экосистем.

Соотношение основных катионов (Ca, Mg, K, Na) с алюминием, а также концентрацию свободного иона Al^{3+} используют как индикаторы равновесных геохимических и биогеохимических процессов. На основании многочисленных экспериментальных данных принято, что критическое соотношение основных катионов с алюминием должно быть выше 1:1, а концентрация Al^{3+} меньше или равна 0,2 млэкв/$л^{-1}$. Обзор критических соотношений основных катионов и свободного алюминия в почвенном растворе был выполнен шведскими учеными.

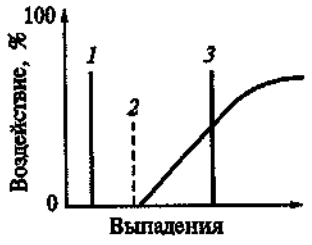


Рис. 17.1. Иллюстрация концепции критических нагрузок:

1 — фактор безопасности; *2* — критическая нагрузка; *3* — возможны некоторые повреждения

Несмотря на привлекательность концепции критических нагрузок, количественная оценка их величин связана с рядом неопределенностей. Фраза «существенное вредное воздействие» в определении критических нагрузок представляет дискуссионное понятие. В зависимости от типа воздействия в наземных и

водных экосистемах оно может относиться к самым разным организмам:

— почвенным микроорганизмам и почвенной фауне, водным и донным организмам, ответственным за биогеохимические циклы в почве и других компонентах экосистем (например, снижение их биоразнообразия);

— наземной фауне: животным и птицам, водным растениям (например, снижение воспроизводства, биоразнообразия, эвтрофирование);

— человеку как замыкающему звену в биогеохимической пищевой цепи (например, возрастающая в кислых условиях миграция тяжелых металлов в почвах и водах приводит к их избыточному поступлению в организм человека и др.)

Таким образом, критическая нагрузка представляет индикатор устойчивости экосистемы, поскольку показывает величину максимально допустимого поступления загрязняющих веществ, выше которой существует риск повреждения биогеохимической структуры и функций рассматриваемой экосистемы. Путем измерения или оценки определенных звеньев биогеохимических циклов элементов, например серы, азота, тяжелых металлов, основных катионов и некоторых других сопряженных элементов, можно определить уровень устойчивости, или чувствительности, как биогеохимических циклов, так и общей структуры экосистемы к поступлению вредных соединений; рассчитать критический уровень поступления кислотности, тяжелых металлов, персистентных органических веществ и/или критический уровень поступления питательных веществ, определяющий возможность изменения биоразнообразия в экосистеме.

Используя эти величины, можно определить критическую нагрузку поллютантов для каждой экосистемы на территории того или иного региона. Расчет критических нагрузок осуществляется для всех возможных комбинаций почв и растительных видов в случае наземных экосистем или водной биоты (включая рыб) и природных типов вод для водных экосистем. Принимая во внимание широкое разнообразие экосистем, величины критических нагрузок, например кислотности, серы и азота, сравниваются с поступлением этих соединений с атмосферными осадками и выявляются экосистемы, для которых величины критических нагрузок превышены. Сопоставляя величины превышений для различных регионов, можно определить такой уровень необходимого сокращения эмиссии соединений серы и азота, чтобы величины критических нагрузок не были превышены. Это сокращение необходимо

осуществлять как на локальном, так и региональном уровнях, поскольку соединения серы и азота за время жизни в атмосфере могут быть перенесены на значительные расстояния (до нескольких тысяч километров). Часто подобный перенос осуществляется в трансграничном и даже трансконтинентальном масштабах, что требует именно международных подходов к снижению эмиссии соединений серы и азота в атмосферу. Расчеты снижения выбросов серы и азота проводят с использованием эколого-экономических оптимизационных моделей, позволяющих оценить изменение уровней превышений критических нагрузок в течение длительного периода времени (табл. 17.1).

Таблица 17.1. **Изменение количества (% от общ. числа) экосистем в Европе с превышением критических нагрузок по сере в течение 1980—2010 гг.**

Превышение, экв/(га · год)	Годы исследований				
	1980	1990	2000	2005	2010
0	54,0	69,0	81,6	85,7	90,0
0—200	12,5	11,4	9,1	7,6	6,2
200—500	14,0	9,0	4,5	3,8	2,4
500—1000	8,0	4,5	2,8	2,0	0,8
1000—2000	6,7	4,1	1,6	0,7	0,5
> 2000	4,7	2,2	0,5	0,2	0,0

Примечание. 1 экв/(га · год) = 0,016 кг/(га · год) серы.

Величины критических нагрузок можно рассматривать как биогеохимические стандарты для оценки допустимого антропогенного воздействия на экосистемы различного уровня.

Основные подходы к расчетам критических нагрузок

Существует два подхода к оценке возможного воздействия на наземные и водные экосистемы:

— оценка различий между актуальными и критическими нагрузками;

— оценка различий между современным содержанием поллютанта в определенных компонентах экосистемы, скоростью поступления этого поллютанта с атмотехногенными выпадениями и рассчитать время достижения максимальной допустимой концентрации (ПДК), установленной для этого загрязняющего вещества.

В первом случае, связанном с расчетами критических нагрузок, используют простые биогеохимические показатели типа: отношения свободного алюминия к основным катионам в почвенном растворе. Во втором — необходимо предварительное установление ПДК для различных соединений, что само по себе, как показано выше, связано с рядом неопределенностей. Оба подхода являются прямым и обратным применением одной и той же модели (рис. 17.2) и каждый из них имеет свои достоинства и недостатки.

Из рис. 17.2 видно сходство обоих подходов, однако подход с использованием ПДК практически не учитывает ни характеристик экосистем, ни их географическую привязку. Другие недостатки традиционных ПДК описаны в работах автора (1993) и Плаше (1997). В данной главе рассмотрены подходы, связанные с расчетами критических нагрузок. Ниже приведено описание параметров, приведенных на рис. 17.2.

Выбор рецептора. Рецептор представляет собой экосистему, актуально и потенциально подверженную загрязнению соединениями серы, азота, тяжелых металлов и/или стойких органических соединений. Характеристика наземной экосистемы как рецептора включает в себя описание типа использования земель (например, лесной или сельскохозяйственной), климата, принадлежности к биогеохимическому району, типа почвы, типа растительности и т. д. При характеристике водной экосистемы прежде всего учитывают тип водоема (река, озеро или море), его трофический статус и гидрохимию. При рассмотрении наземных экосистем важное значение имеет оценка источников загрязнения, например в лесные экосистемы, поступление поллютантов происходит преимущественно с атмосферными осадками (влажными и сухими), а в сельскохозяйственные — еще и с удобрениями, мелиорантами, оросительными водами и другими антропогенными потоками. Аналогичная информация в ряде случаев необходима и для водных экосистем.

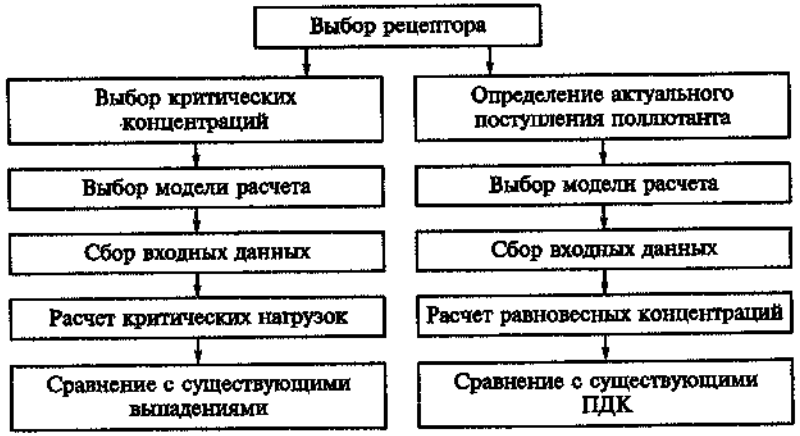


Рис. 17.2. Схема расчета критических нагрузок (слева) и использования ПДК (справа) при поступлении кислотообразующих и эвтрофирующих соединений серы и азота в экосистему

Выбор экологических критериев (критических концентраций в наиболее чувствительных компонентах рецептора) связан с рассмотрением взаимозависимости между химическими параметрами, характеризующими тот или иной компонент экосистемы (почва, растительность, донные отложения, почвенные, грунтовые или поверхностные воды), и откликом отдельного живого организма или популяции на эти параметры. В соответствии с определением критическая нагрузка представляет собой поступление полллютанта, не вызывающее необратимых изменений в биогеохимическом круговороте элементов в экосистемах и предотвращающая таким образом «значительное вредное воздействие на специфические чувствительные организмы». Следовательно, этот шаг при оценке критических нагрузок представляется одним из важнейших.

Выбор метода расчета (модели) — нединамической или динамической имеет важное значение. Нединамические модели более важны при расчете критических нагрузок, поскольку могут предсказать долговременные изменения в биогеохимической структуре как наземных, так и водных экосистем под воздействием антропогенного загрязнения. Например, под воздействием кислых осадков происходит изменение скоростей химического выветривания, уменьшение содержания основных катионов; наблюдаются вымывание питательных веществ, возрастание содержания свободного алюминия и тяжелых металлов. Динамические модели необходимы для оценки периода, в течение которого эти изменения произойдут в той или иной экосистеме, что позволит моделировать различные сценарии сокращения эмиссии вредных веществ в атмосферу.

Сбор информации для характеристики входных параметров модели предусматривает сбор максимально полной информации о биогеохимических циклах различных элементов; почвенных, геоботанических, геологических, климатических, гидрологических, гидрохимических и других условиях; поступлении поллютантов с различными антропогенными потоками; современном состоянии загрязнения рассматриваемых природных наземных и водных экосистем. В региональном масштабе полезно применение геоинформационных систем.

Расчет критических нагрузок поллютантов осуществляют для всех экосистем в выбранном масштабе с использованием ГИС, позволяющих создавать карты этих величины. Как правило, картографирование критических нагрузок выполняют для клеток сети EMEP (European Monitoring of Environmental Pollution) или LoLa (Longitude-Latitude — долгота-широта) (150 × 150 км; 50 × 50 км; 25 × 25 км; 1 × 1°, 10′ × 10′ и т. д.).

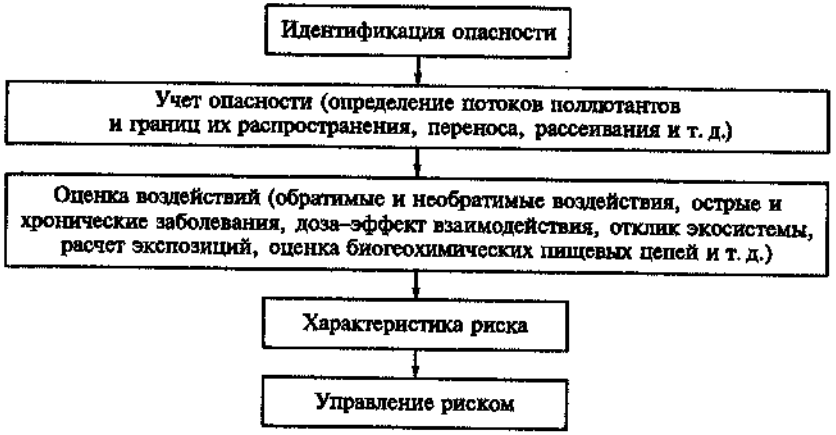
Сравнение с современными выпадениями критической нагрузки поллютантов на данную экосистему производят с помощью экспериментальных или смоделированных величин их выпадений. Это позволяет рассчитать, превышены или нет критические нагрузки для определенной территории. Такое сравнение осуществляют с использованием ГИС. Рассчитанные величины превышений включают в эколого-экономические оптимизационные модели для выбора различных сценариев сокращения эмиссии поллютантов в атмосферу.

Оценка экологического риска при расчете критических нагрузок

Оценка экологического риска (Environmental Risk Assessment, ERA) — это процесс количественной оценки вероятности воздействия поллютанта на здоровье человека или состояние экосистемы. Она особенно необходима, когда невозможно дать однозначный ответ о возможных экологических последствиях того или иного антропогенного воздействия на окружающую среду вследствие ряда вероятностных причин. Эти причины могут быть связаны с неопределенностью: а) входной информации; б) используемого алгоритма расчета антропогенного воздействия из-за отсутствия знаний о рассматриваемых параметрах, недостаточного знания или предлагаемого упрощения этих процессов; в) зоны воздействия поллютантов; г) самих компьютерных моделей и, как следствие, всех предшествующих шагов при принятии тех или иных решений, например по сокращению эмиссии поллютантов на основании расчета их критических нагрузок.

Анализ обобщенной схемы оценки экологического риска показывает, что количественная оценка экологического риска возможна только при соблюдении последовательности всех обозначенных шагов (рис. 17.3).

Рассмотрим последовательность оценки экологического риска для процессов подкисления экосистем.



Р и с. 17.3. Рекомендуемая последовательность шагов при оценке экологического риска

Оценка экологического риска, так же как и оценка экологического воздействия в целом, представляет собой постоянный процесс, осуществляемый на различных стадиях развития проекта или в различные периоды времени воздействия. При анализе процессов подкисления экосистем оценка экологического риска должна сопровождаться предложениями по сокращению поступления соединений подкисляющих элементов в экосистему или, другими словами, по сокращению эмиссии этих поллютантов. Следовательно, количественная оценка экологического риска и критических нагрузок является взаимодополняющими процедурами, основанными на использовании биогеохимических стандартов.

Идентификация вредного воздействия — первый шаг при оценке экологического риска — проводится, как правило, на качественной основе путем сравнения с аналогичными данными для других географических условий, других исследований или оценок риска. В отдельных случаях уже этот шаг позволяет оценить уровень воздействия и перейти сразу к стадии управления риском.

Определение географических рамок вредного воздействия позволяет рассмотреть зону воздействия кислых дождей, в которой необходимо оценить экологический риск. Например, на рис. 17.4 показана идентификация процессов подкисления и эвтрофирования в наземных и водных экосистемах в связи с параллельной оценкой экологического риска и расчетом величин критических нагрузок.

Р и с. 17.4. Сравнительная оценка применения подходов критических нагрузок и экологического риска к воздействию кислых дождей на экосистему

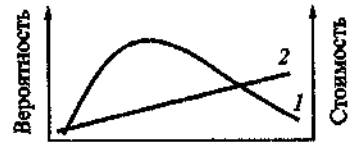
Рассмотрение путей воздействия включает в себя изучение механизмов воздействия кислых дождей на экосистемы (см. рис. 17.4), когда воздействие процессов подкисления и/или эвтрофирования на здоровье человека устанавливают путем анализа биогеохимических пищевых цепей в различных иерархических экосистемах.

Характеристика риска представляет собой оценку частоты и серьезности вероятных событий, связанных с подкислением. Оформляют ее в виде, понятном для менеджеров, экономистов и политиков, например в форме различных сценариев сокращения эмиссий поллютантов в региональном масштабе.

Управление риском включает в себя выбор и применение мер по уменьшению риска. При отсутствии четких ответов на вопросы по идентификации и характеристике риска на первых четырех шагах необходимы одна или несколько дополнительных итераций, расширяющих географические рамки или оценивающие новые механизмы воздействия. Само по себе использование дополнительных итераций позволяет получить более значимые результаты по количественной оценке экологического риска как такового.

Имея информацию о вероятности проявления риска при выполнении проекта, можно пересмотреть распределение инвестиций в его различные разделы, например предусмотреть сокращение эмиссий поллютантов в определенном регионе путем модификации находящихся там угольных электростанций. При этом на стадии управления риском финансовые менеджеры должны принимать деятельное участие в количественной оценке риска и выборе экологических стандартов, основанных на биогеохимических подходах. Менеджеры, используя финансовые оценки предполагаемых мероприятий по снижению риска, делают выбор на оптимальном сочетании цены и риска. Необходимо отметить, что многие кредиты, предоставляемые финансовыми институтами, требуют именно количественной оценки экологического риска.

Следовательно, при оценке кислотного воздействия управление риском представляет собой оценку альтернативных сценариев сокращения эмиссии серы и азота и внедрение экономически эффективных. Расчет вероятности экологического риска проводят обычно с использованием метода Монте-Карло и выводят как вероятность негативных экологических воздействий, например гибели лесов, как $n \cdot (10^{-1}—10^{-6})$. Оценка вероятности проявления риска предоставляется менеджерам проекта с указанием всей неопределенности, связанной с оценкой экологического риска. Несмотря на то что большинство проектов направлены не только и не столько на решение экологических проблем, а на достижение экономического роста, уменьшение безработицы и рациональное использование природных ресурсов в различных странах мира, решение возникающих экологических проблем должно присутствовать во всех этих проектах. Достижение экономических приоритетов сопровождается увеличением экологического риска, которое должно быть приемлемым как



Р и с. 17.5. Схема сравнительного анализа вероятного распределения величин критических нагрузок кислотности (*1*) на экосистемы и стоимости сокращения эмиссий серы (*2*)

для финансирующей проект организации, так и страны в целом. Сокращение риска — дорогостоящая процедура, но это предотвращает нежелательные экологические последствия проекта (рис. 17.5).

Чем меньше величина экологического риска, тем дороже мероприятия по ее достижению. Предотвращение одного риска может вызвать другой. Процесс оценки риска всегда связан с выбором из определенного числа альтернативных подходов.

Глава 18. Биогеохимическая адаптация человека к окружающей среде

В настоящее время в связи с антропогенной трансформацией биосферы актуально изучение взаимодействия биогеохимических факторов окружающей среды и здоровья населения. Экологически оптимальная зона жизнедеятельности человека ограничена, и интенсивное вмешательство в экологическое равновесие ведет к изменению природных свойств, необходимых для сохранения его здоровья. Отставание компенсаторно-адаптационных возможностей организма от стремительно меняющихся биогеохимических условий среды обитания проявляется в увеличении заболеваемости, смертности, уменьшении продолжительности жизни и других явлениях депопуляции. В наибольшей степени антропогенная трансформация биосферы вызвана увеличением техногенных потоков различных загрязнителей, изменением биогеохимической организованности среды обитания. Последнее предполагает наличие определенного гомеостатического интервала, в пределах которого количество антропогенного загрязняющего вещества вписывается в рамки природных колебаний различных звеньев биогеохимического круговорота элементов. В этих условиях количество поллютантов, попадающих в организм человека по трофическим цепям, в значительной степени определяется устойчивостью природных биогеохимических циклов.

18.1. БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗОВАННОСТЬ БИОСФЕРЫ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ПОПУЛЯЦИЙ

Биогеохимическая организованность биосферы основана на коэволюции геологических и биологических параметров Земли и наличии количественных взаимосвязей между биотой и окружающей средой в соответствующих биогеохимических пищевых цепях. Изучение биогеохимической структуры биосферы интенсивно проводилось в течение второй половины XX в. в России и других странах. Показано, что структурные единицы биогеохимической организации биосферы базируются на принципах почвенных зон и провинций, геохимических провинций, биогеохимических провинций, климатических зон, геохимических ландшафтов, биогеоценозов и экосистем.

Биогеохимические принципы классификации ландшафтов, основанные на миграционных параметрах, разработаны А.И. Перельманом. Согласно теории В.В. Ковальского (1974, 1981), при описании пространственной организации биосферы используют следующие структурные единицы: регион, субрегион и биогеохимическая провинция.

Регионы биосферы — первый уровень структурных единиц глобальной биосферы — имеют географические признаки почвенно-климатических зон и их комбинаций. Однако их основные параметры связаны с качественными и количественными признаками биогеохимических пищевых цепей (биогеохимических циклов) и преобладающими биологическими реакциями организмов на природный химический состав окружающей среды. Эти реакции включают изменение химического состава организмов, обмен веществами и энергией, физиологическую чувствительность различных видов к избыточному или дефицитному содержанию различных химических веществ и эндемические болезни. Каждый регион биосферы подразделяют на субрегионы.

Субрегионы биосферы — второй уровень структурных единиц биогеохимической структуры биосферы. Выделяют две различные группы субрегионов:

— субрегионы биосферы с типичными комбинациями характерных признаков региона, таких как пределы концентраций жизненно важных элементов в биогеохимических пищевых цепях, их биохимические и физиологические взаимосвязи и возможные биологические реакции организмов;

— субрегионы биосферы, признаки которых не соответствуют основным характеристикам регионов, занимают территории над геологическими залежами металлов, в бессточных депрессиях и в зонах активной вулканической деятельности; в настоящее время формируются в зонах антропогенного загрязнения.

Биогеохимические провинции — третий уровень структурных единиц биосферы — выделяют в различных территориях с характерными признаками биологических реакций организмов на химический

состав окружающей среды, связанный с избыточным или недостаточным содержанием питательных элементов в биогеохимических пищевых цепях. Типичными формами проявления этих реакций являются эндемические болезни растений, животных и человека. Различают два типа биогеохимических провинций:

— природные биогеохимические провинции, образующиеся на территориях, где содержание различных химических веществ в пищевых цепях отличается от уровней, характерных для окружающего субрегиона биосферы; развитие их происходило в течение длительного времени коэволюции биосферы и геосферы.

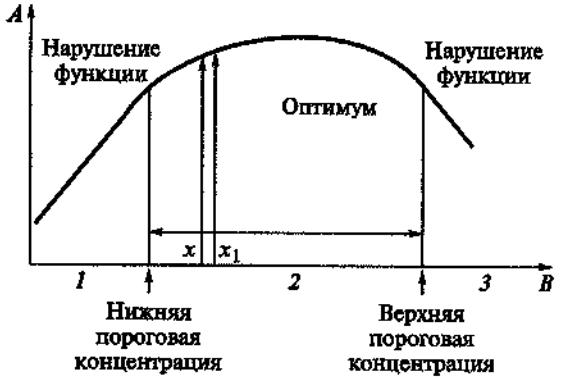
— антропогенные биогеохимические провинции, где избыточное содержание одного или многих химических соединений связано с антропогенной деятельностью; формируются вследствие добычи полезных ископаемых, интенсивной эмиссии поллютантов, применения удобрений и пестицидов, нерациональной ирригации, сведения лесов и других направлений антропогенеза.

С точки зрения В.В. Ковальского (1981), первый шаг при выделении биогеохимических провинций должен быть связан с поиском корреляционных зависимостей между распространением эндемических болезней и избыточным или дефицитным содержанием питательных элементов и других химических соединений в биогеохимических пищевых цепях. Для понимания биохимических и физиологических механизмов, управляющих этими взаимосвязями, необходимо ввести четыре дополнительных определения:

- ✓ физиологическая кривая адаптации;
- ✓ нижняя пороговая концентрация;
- ✓ оптимальная концентрация;
- ✓ верхняя пороговая концентрация.

Физиологическая кривая адаптации — взаимоотношение между активностью физиологических и биохимических функций организмов и содержанием жизненно важных элементов в биогеохимических пищевых цепях. *Нижняя и верхняя пороговые концентрации* представляют собой те содержания элементов в пищевых цепях, когда происходит ненормальное развитие организма вследствие дефицитного или избыточного содержания элементов. Таким образом, пределы концентраций показывают *интервал оптимального* физиологического и биохимического развития организма в зависимости от геохимических условий (рис. 18.1).

Физиологические и биохимические исследования являются необходимыми стадиями для понимания биогеохимической структуры биосферы. Совместно с геохимическим мониторингом содержания жизненно важных химических элементов в различных компонентах окружающей среды эти исследования помогают выявить количественные аспекты биогеохимических круговоротов в различных биогеохимических провинциях. Для этого необходимо проанализировать содержание жизненно важных макро- и микроэлементов в почвах, поверхностных и грунтовых водах, речных и озерных отложениях, естественной растительности, кормовых культурах, животных, пище, питьевой воде, выделениях животных и человека. С использованием ГИС-технологий эти данные должны быть представлены в виде перекрывающихся слоев информации, с помощью которой может быть создана окончательная карта биогеохимических провинций, в которых эндемические заболевания коррелируют с дефицитным или избыточным содержанием химических соединений в пищевых цепях.

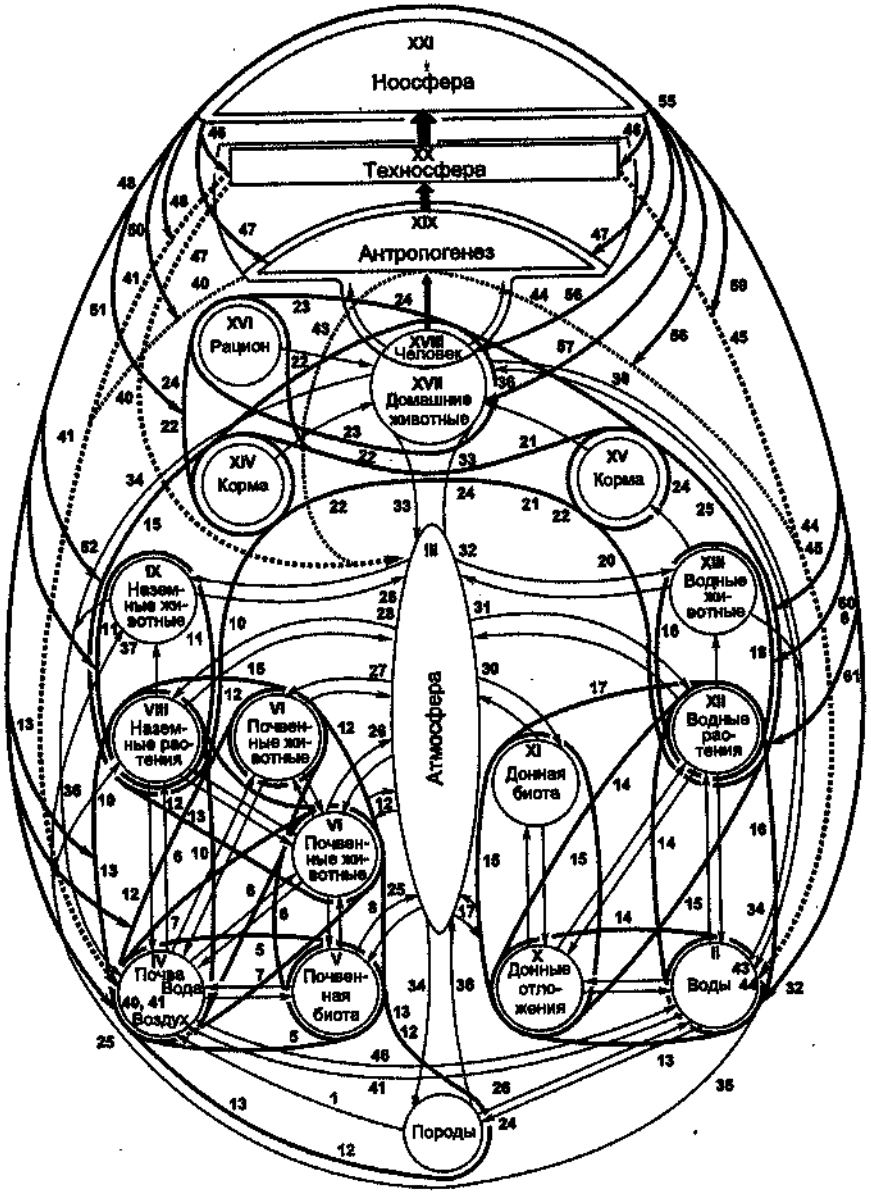


Р и с. 18.1. Зависимость биохимических и физиологических процессов в организмах от содержания жизненно важных элементов в их биогеохимических пищевых цепях в виде физиологической кривой адаптации:

1 — недостаточное (дефицитное); *2* — оптимальное; *3* — избыточное (высокое)

Моделирование биогеохимической структуры биосферы

Моделирование биогеохимических циклов жизненно важных элементов может служить основой для понимания биогеохимической структуры биосферы Земли и ее биогеохимического картирования. Обобщенная схема алгоритма для моделирования биогеохимических циклов различных элементов приведена на рис. 18.2.



Р и с. 18.2. Обобщенная схема биогеохимических циклов в экосистемах глобальной биосферы

Левая часть — биогеохимические циклы в наземных экосистемах, правая — в водных и центральная часть — в атмосфере. Тонкие сплошные линии — биогеохимические пищевые цепи (I — XXI) и прямые и обратные взаимосвязи между этими цепями; толстые сплошные линии — первичные системы организации биогенных циклов, обычно объединяющие два звена биогеохимической пищевой цепи, например 7, 11, 18, и др., и вторичные, более сложные комплексы первичных систем, например контуры 12, 13, 19, 17, 20, и др.; тонкие пунктирные линии — стадии исходного загрязнения окружающей среды, например почв (40), вод (44), воздуха (43), вследствие антропогенной активности; толстые пунктирные линии — распределение потоков техногенного и сельскохозяйственного сырья, материалов, продуктов и отходов в биосфере, например в почвах (41), воздухе (42), в водах (45), приводящие к формированию техногенных и агрогенных биогеохимических провинций; различные стрелки — социальные стадии антропогенной активности, от индивидуума до ноосферы [Ковальский, 1981; Ермаков, 1993].

Из схемы видно, что каждая система может быть описана в виде комбинаций биогеохимических пищевых цепей и взаимосвязей между ними.

Например, система 1: почвообразующие породы (I); воды (II); атмосфера (III); почвы (IV). Эта система не могла бы быть активной без живой материи.

Далее система 5: почвообразующие породы (I); почвы, почвенные воды и воздух (IV); почвенные микробы (бактерии, грибы, актиномицеты, водоросли) (V); атмосферный воздух (III, 25). Активность этой системы зависит от активности живой почвенной биоты (V). По словам В.И. Вернадского (1932): «Нет другой формы взаимоотношения между неживыми телами в окружающей среде, кроме биогенной миграции атомов в живых телах нашей планеты».

При рассмотрении системной организации биогенных циклов химических соединений должны быть оценены причинные взаимоотношения между различными звеньями (I, II, V) и их соответствующие механизмы. Большое внимание необходимо уделить биогеохимии сложных почвенных комплексов, включающих микроэлементы. Важное значение имеют также органические вещества, выделяемые живыми организмами в окружающую среду. Химические вещества, образующиеся при разложении отмершей органической материи, играют менее значимую роль в биогеохимической миграции химических элементов. Прижизненный синтез и выделения метаболитов и биолигандов представляют собой основной про-

цесс перевода химических соединений из геологических пород в биогеохимические циклы. Ферменты и их комплексы с металлами, витамины и гормоны стимулируют клеточные биохимические процессы. После выделения метаболитов в почву происходит формирование почвенных металлорганических комплексов, которые в дальнейшем включаются в биогеохимическую миграцию.

Система 7: почва — почвенные воды, воздух (IV); атмосферный воздух (III, 26); корни — ризосферные микробы (VII); микробиологические реакции — метаболизм (VII). Корневые выделения и ризосферные микробы предоставляют органические вещества для внеклеточного синтеза металлорганических соединений. Растения, селективно поглощая эти соединения, определяют специфичность биогенной миграции. Такая специфичность была сформирована в течение эволюции растений в определенных почвенно-биогеохимических условиях.

Системы 7, 9, 10: корни — ризосфера (VII); растения (VIII); их биологические реакции — метаболизм (VIII); почва — почвенный раствор, воздух (IV); аэрозоли — атмосферный воздух (26, 28). В данных системах рассмотрено влияние металлорганических комплексов на развитие растений и их метаболизм. При дефицитном или избыточном содержании некоторых элементов метаболизм может быть нарушен (см. рис. 18.1).

Аналогичным образом могут быть описаны и другие системы, показанные на рис. 18.2. Описание биогеохимических циклов в биосфере заканчивается системой XX, описывающей современное индустриальное общество, выбрасывающее отходы: интенсивное развитие промышленного и сельскохозяйственного производств, демографический взрыв — накопление поллютантов в почвах (41), атмосфере (42) и природных водах (45) выше верхних пороговых концентраций, развитие эндемических болезней человека. Сведение лесов, опустынивание, разрушение озонового слоя, изменение биоразнообразия, истощение водных ресурсов, загрязнение воздуха представляют собой только несколько примеров разрушения биогеохимических циклов в биосфере. Эти последствия были предсказаны В.И. Вернадским в начале 40-х годов. Для предупреждения подобных разрушений биогеохимических циклов он предложил новую структуру совместной организации биосферы и техносферы — *ноосферу.*

Система XXI: ноосфера — разумное использование биосферы на основе ясного понимания биогеохимических циклов и экологически дружественного менеджмента. «Царство интеллекта»: реструктурирование, сохранение и оптимизация всех наземных и пресноводных экосистем с использованием природной структуры их биогеохимического круговорота. Например, рециклирование отходов в технологических процессах и биогеохимических циклах (46, 48, 49, 50, 52a, 52b, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60a, 61, 62), развитие региональных и глобальных международных конвенций типа Монреальского Протокола по сохранению озонового слоя и Женевской Конвенции по трансграничному загрязнению воздуха на большие расстояния, вводящих юридическое регулирование промышленного, сельскохозяйственного и транспортного загрязнения (47), охраны почв и атмосферного воздуха (42) и природных вод (45) от антропогенных эмиссий (41).

Полевой мониторинг и экспериментальное моделирование позволяют исследователю изучать разнообразие различных звеньев биогеохимических пищевых цепей и проводить биогеохимическое структурирование биосферы в соответствии с вышеприведенной классификацией: регионы биосферы, субрегионы биосферы и биогеохимические провинции.

18.2. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗОВАННОСТИ БИОСФЕРЫ В СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ

В течение XX в. в Евразийском регионе рядом российских (советских) и китайских ученых (В.И. Вернадским, А.П. Виноградовым, В.В. Ковальским, В.А. Ковдой, В.В. Ермаковым, М.А. Глазовской, Д. Люо, Д. Ли, Р. Чандксие, Д. Хао и др.) были проведены исследования в области биогеохимии. Наиболее глубокие исследования были осуществлены в лаборатории биогеохимии, основанной В.И. Вернадским в 1932 г., в течение 1950–1980 гг. под руководством проф. В.В. Ковальского.

Методы биогеохимического картографирования

Пространственная оценка биогеохимической структуры основана на количественной характеристике всех возможных звеньев биогеохимических пищевых цепей, включая химический состав подстилающих горных пород, почв, поверхностных и грунтовых вод, растительных видов, животных, физиологических выделений человека, таких как экскременты, моча и пот, волосы. Эти пищевые цепи включают также корма и продукты питания, продукты мета-

болизма живых организмов, активность ферментов и аккумуляция химических элементов в различных органах.

Последовательные пути биогеохимической миграции элементов на локальном, региональном, континентальном и глобальном уровнях могут быть выражены в виде серий карт с нанесением количественной информации о содержании химических элементов в породах, почвах, водах, растениях, фураже, продуктах питания, организмах животных и растений. Пространственное распределение биологических реакций человека на условия окружающей среды также является важным при биогеохимическом картографировании. Геологические, почвенные, геоботанические, климатические и гидрологические карты могут служить основой для составления комплексных биогеохимических карт на различные территории как результирующих карт. Полезна статистическая информация о плотности населения, урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животных, типах использования земель, усредненном химическом составе продуктов питания и кормовых культур и данных медицинской статистики об эндемических болезнях.

Выполнение биогеохимического картографирования требует участия специалистов в области биогеохимии, географии, биохимии, почвоведения, ботаники, геологии, геоботаники, зоологии, гидрохимии, агрохимии, медицины, ветеринарии, ГИС-технологий и других смежных дисциплин.

Биогеохимические карты выполняют на различные территории: от нескольких квадратных километров, например 20 — 30 км^2 для картографирования биогеохимических провинций Mo в горных долинах Армении, до нескольких тысяч квадратных километров, например как для картографирования борного биогеохимического региона в Казахстане. Обзорные биогеохимические карты составляют на всю территорию континента или его отдельных регионов. Масштаб таких карт изменяется от 1:50 000–1:200 000 для крупномасштабного картографирования биогеохнмических провинций до 1:1 000 000 для картографирования субрегионов биосферы и до 1:10 000 000 —1:15 000 000 для картографирования континентального и глобального уровней.

Крупномасштабное биогеохимическое картографирование биогеохимических провинций и субрегионов является очень дорогостоящим, поэтому для уменьшения стоимости работ необходим выбор ключевых участков и маршрутов, основанный на тщательном изучении и систематизации всей доступной информации о выполненных ранее мониторинговых и картографических работах.

Дистанционные методы очень полезны для многих отдаленных регионов Земли.

Корректный выбор химических элементов обусловливает успешное биогеохимическое картографирование. Прежде всего необходимо выполнение работ в субрегионах и провинциях с недостаточным или избыточным содержанием жизненно важных элементов, имеющих физиологическое и биохимическое значение: N, P, Ca, Mg, Fe, Cu, Co, Zn, Mo, Mn, Sr, J, F, Se, B и Li — хотя их значимость может меняться в зависимости от биогеохимической провинции. Приоритетность данных элементов связана с распространением эндемических болезней, поэтому они должны изучаться в полном объеме. Воздействие других химических соединений может быть изучено в лабораторных экспериментах. Основное внимание должно быть уделено биохимическим механизмам, которые управляют метаболизмом элементов и их основных форм.

С использованием ГИС-технологий можно сравнивать слои полученной информации с пространственным распределением эндемических болезней. Для подразделения субрегионов биосферы на биогеохимические провинции необходимо изучить постоянство связей биологических реакций и эндемических болезней с распределением химических элементов в растениях и животных. Можно также предвидеть потенциальные территории техногенных биогеохимических провинций на основании известных данных о химическом загрязнении различных регионов. Сравнение геохимических фоновых данных с химическим составом организмов дает основания для выполнения биогеохимического картографирования на уровне провинций.

В биогеохимических провинциях с выраженным избытком или дефицитом химических соединений существует строгая корреляция между геохимическим фоном и выраженностью биохимических механизмов в живых организмах, управляющих физиологической адаптацией к условиям среды обитания. В результате это проявляется в появлении новых биологических видов.

Выполнение биогеохимического картографирования осложняется антропогенной трансформацией природных экосистем и соответствующих первичных биогеохимических провинций во вторичные биогеохимические провинции. В процессе биогеохимического картографирования необходимо дифференцировать природные источники поступления элементов и антропогенные.

Региональное биогеохимическое картографирование Северной Евразии

В Северной Евразии (территория бывшего СССР) регионы биосферы выделены в соответствии в ярко выраженными различиями в химическом составе почв и растений. Различия в содержании макро- и микроэлементов отражаются на распространении эндемических болезней. Эти регионы являются структурными частями организации биосферы и их характерные признаки проявляются в развитии экосистем. Далее регионы биосферы подразделены на субрегионы и биогеохимические провинции.

Наиболее крупная структурная единица биосферы — *таежный лесной регион* — географически совпадает с таежной зоной. Согласно теории В.В. Ковальского, в этом регионе отмечен дефицит и/или избыток ряда элементов, вызывающих эндемические заболевания человека и животных. Так, повсеместно встречаемый дефицит кобальта в экосистемах с подзолистыми, дерново-подзолистыми, песчаными и торфяными почвами и соответствующее низкое среднее содержание Co в растениях (≤ 5 мкг/кг) вызывает ряд биологических эффектов: уменьшение содержания Co в тканях, витамина B_{12} в печени (сл. — 130 мг/кг), в тканях (сл. — 0,05 мг/кг) и в молоке (сл. –3 мг/кг); ослабление синтеза витамина B_{12} и белков; дефицит Co и витамнна B_{12}. Заболевания животных уменьщаются в ряду: овцы → крупный рогатый скот → свиньи и лошади; наблюдаются низкая продуктивность мяса и шерсти и низкое воспроизводство. При низком содержании меди в зональных почвах и особенно в торфяных содержание Cu в фуражных культурах также низкое (≤ 3 мг/кг). Это сопровождается 3-кратным уменьшением содержания Cu в крови овец и коров, 30—40-кратным в печени; $n \cdot 10$-кратным увеличением содержания Fe в печени при депрессированном синтезе окислительных ферментов. Показана анемия у овец и коров. В болотных экосистемах и в кормовых культурах, выращиваемых на зональных почвах, встречается совместный дефицит меди и кобальта, при котором у животных и человека депрессирован синтез витамина B_{12} и окислительных ферментов. Дефицит Co и витамина B_{12} осложнен дефицитом Cu.

В этом же регионе повсеместно распространен дефицит йода. Около 75 % всех почв содержат 1 мг/кг J, в 40 % природных вод содержание J от 3 до 0,06 мкг/л. Низкое содержание йода в пище и фураже: 75 % фуражных культур содержат < 80 мкг/кг J. Дефицит йода в биогеохимических пищевых цепях является наиболее характерным признаком таежного лесного региона. При этом наблюдается нарушение обмена J и синтеза J-содержащих аминокислот и тироксина в щитовидной железе, уменьшение синтеза белка, распространены эндемические заболевания щитовидной железы и эндемический зоб, которым подвержены все домашние животные и человек. В районе верхней Волги в экосистемах с дерново-подзолистыми и песчаными почвами встречается дефицит Co + J, сопровождающийся снижением содержания этих элементов в продуктах питания и фураже, что влечет за собой нарушение йодного обмена и ослабление синтеза тироксина. Эндемическое увеличение щитовидной железы и эндемический зоб часто наблюдается у овец и человека. В районе средней Волги распространен дефнцит J при одновременном избытке Mn. При этом нарушения йодного обмена в связи с его дефицитом усиливаются за счет избытка Mn. Отмечены эндемическое увеличение щитовидной железы и эндемический зоб. На юге Восточной Сибири и Туве, особенно в долинах рек, выявлен дефицит Ca при избытке Sr. Кроме того, в почвах подзолистого и дерново-подзолистого типа, песчаных и торфяных отмечены дефицит Ca, P, J, Cu, Co, избыток Sr и Ba и уменьшение отношения Ca:Sr: когда содержание Ca уменьшено, а Sr увеличено. Выявлены нарушения обмена Ca, P и S в сочленительных тканях, нарушен рост и развитие костей при уменьшении в них соотношения Ca : Sr. У человека и домашних животных часто наблюдается Уровская болезнь; дикие животные страдают в раннем возрасте.

В *лесостепном и степном регионах биосферы*, расположенных в зоне лесостепей и степей, содержание химических элементов и их соотношения близки к оптимуму, дефицит J распространен в речных долинах. В почвах и фуражных культурах содержание многих питательных элементов оптимально, однако в отдельных местах проявляется дефицит J, P, K и Mn. Эндемическое увеличение щитовидной железы и эндемический зоб отмечены у жителей, проживающих на серых лесных и пойменных почвах.

В *сухостепном, полупустынном и пустынном регионах биосферы* на Предкавказской равнине, в Каспийской низменности и в западносибирских степных экосистемах с мощными черноземами, солончаками, лугово-степными и песчаными почвами встречается дефицит Cu при избытке Mo и SO_4^{2-}. У человека это приводит к уменьшению содержания Cu в центральной нервной системе (ЦНС), депрессированию функции окислительных ферментов и активации каталазы, демиелинизации ЦНС, нарушению движений и конвульсиям. Распространена эидемическая атаксия. Среди животных преобладают заболевания ягнят.

В Аралокаспийской низменности (Казахстан) распространен избыток B. Коричневые почвы, солончаки и солонцы обогащены B до 280 мг/кг, увеличено содержание B в фуражных культурах — до 0,15 % на сухой вес. Накопление B в живых организмах приводит к нарушению боровыделительной функции в выделительном тракте человека и овец. Распространены эндемические борные энтериты, иногда осложненные пневмонией, часто наблюдается заболеваемость человека, овец и верблюдов. В пустынных экосистемах Центральной Азии избыток $NaNO_3$ приводит к избытку нитратов в пище и кормах и распространению эндемической метгемоглобинемии.

В горном регионе биосферы дефицит J, Co и Cu встречается в горных почвах Карпат, Кавказа, Крыма и Тянь-Шаня. Распространены эндемическое увеличение щитовидной железы и эндемический зоб, дефицитность Co и витамина B_{12}.

Наиболее сложная картина нарушений биогеохимических пищевых цепей отмечена в азональных субрегионах и биогеохимических провинциях, признаки которых отличаются от типичных признаков регионов биосферы.

Так, в Северном Азербайджане обогащение Co каштановых и коричневых почв и фуражных пастбищных культур приводит к избыточному синтезу витамина B_{12}. На Южном Урале и Башкирии наблюдается избыток Cu и обогащение Cu черноземов и каштановых почв в степных экосистемах и дерново-подзолистых — в лесных с высоким содержанием Cu в продуктах питания и фураже. Это приводит к избыточной аккумуляции меди во всех органах. Распространены прогрессивное изнурение, эндемическая анемия и гепатит у человека и овец. На Южном Урале и в Северном Казахстане встречаются каштановые почвы и солонцы на Ni-обогащенных почвообразующих породах, что сопровождается 20-кратным увеличением содержания Ni в фуражных пастбищных культурах по сравнению с контрольными аналогичными экосистемами. Избыток Ni вызывает увеличенное содержание Ni во всех тканях, особенно в кожных, происходит избыточная аккумуляция в роговице глаз — до 0,4 мг/кг. Распространены заболевания кожи человека, остеодистрофия скота, болезни ягнят и телят.

Избыток Ni, Mg и Sr, дефицит Co и Mn на Южном Урале приводит к несбалансированному соотношению жизненно важных элементов во всех биогеохимических пищевых цепях и развитию эндемической остеодистрофии у человека и животных.

В Армении в районах молибденовых месторождений распространен избыток Mo при дефиците или оптимуме Cu. Наблюдается

увеличенное отношение Mo:Cu в горных каштановых и коричневых почвах: высокое содержание Mo (9 мг/кг) и низкое содержание Cu (1 мг/кг) в фуражных культурах, высокое отношение Mo:Cu в биогеохимических пищевых цепях. Увеличенное содержание Mo в тканях, увеличенный синтез ксантооксидазы и 2—4-кратный уровень мочевой кислоты сопровождаются эндемическим нарушением пуринового обмена у овец и коров и развитием эндемической молибденовой подагры у человека.

Избыток Pb в горных районах Армении показывает 25-кратное увеличение содержания Pb в горных каштаноземах и лесных бурых почвах (50—1700 мг/кг), 7-кратное увеличение содержания Pb в растениях (0,5—11,6 мг/кг) и 2—10-кратное увеличение Pb в продуктах питания. Потребление Pb человеком составляет 0,7—1,0 мг/день. Аккумуляция Pb приводит к эндемическим заболеваниям ЦНС.

Во многих районах северной Евразии (Прибалтийские государства, Беларусь, Молдова, Центральная Якутия, Казахстан) наблюдается избыток F в природных водах (> 1,0—1,5 мг/л), что приводит к разрушению эмали зубов, флюорозису у человека и животных. Дефицит фтора, наблюдаемый также в биогеохимических провинциях различных регионов биосферы (например, содержание F в природных водах < 0,5—0,7 мг/л), сопровождается уменьшенным содержанием F в зубной эмали, эндемическим кариесом зубов у человека и животных.

Дефицит Mn, связанный с пониженным содержанием Mn в почвах и растениях, приводит к пониженному содержанию его в костях человека, уменьшенной активности фосфатазы, фосфорилазы и изоцитратной дегидрогеназы. Такой дефицит проявляется в биогеохимических провинциях различных регионов биосферы с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала.

Дефицит Se выражен в Прибалтийских странах, Северо-Западной России, в ее средневолжских регионах и на юге восточной Сибири. Низкое содержание Se в фуражных культурах (0,01—0,1 мг/кг) депрессирует активность глютатионпероксидазы и приводит к развитию беломышечной болезни. В Туве и во многих районах Китая встречается избыток селена в биогеохимических пищевых цепях с его увеличенным содержанием в опесчаненных каштаноземах (до 2—4 мг/кг) и растениях (до 13 мг/кг). Наблюдаются деформация рогов и потеря шерстяного покрова, гипохромные анемии, селеновые токсикозы у овец и коров. У человека выражена болезнь Кешан-Бека, связанная с поражением сердца.

В Иссыккульской долине (Киргизия) распространен избыток U, приводящий к его увеличенному содержанию в почвах, растениях, продуктах питания и фураже. Характерные признаки связаны с морфологическими изменениями растений при аккумуляции урана. Дефицит Zn в подножьях горных хребтов в Центральной Азии проявляется в 1,5—2-кратном уменьшении содержания Zn во всех подтипах сероземов, в растениях снижение зафиксировано до < 7,5 мг/кг. Наблюдаются уменьшенное содержание Zn в крови (1,8 мг/л) и шерсти животных, снижение активности Zn-содержащих ферментов и эндемический паракератоз.

Избыток Li в среднем и нижнем течении реки Заравшан (Узбекистан) приводит к его высокому содержанию в сероземах и бурых почвах, к 2,5 — 3,0-кратному увеличению в растениях и их морфологическим изменениям. Избыток Mn в биогеохимических пищевых цепях Чиатурского месторождения (Грузия) сопровождается эндемическими болезнями растений. Избыток Cu в сероземах пустынь Узбекистана — нарушениями обмена Cu и эндемической интерогемоглобинемией.

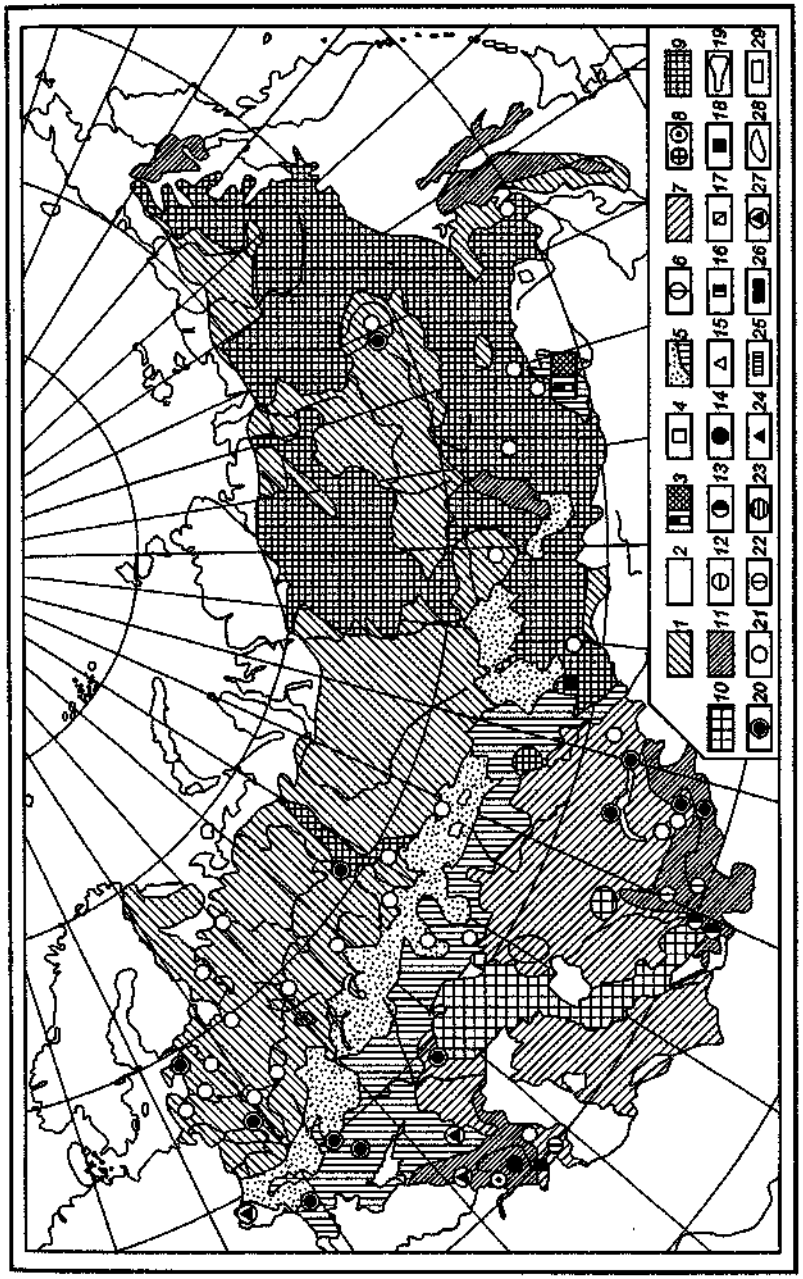
На основании изложенных географических данных составлена биогеохимическая карта-схема Северной Евразии (территория бывшего СССР) (рис. 18.3):

1–11. Зональные биогеохимические регионы, субрегионы и биогеохимические провинции:

1–4 — таежно-лесной регион биосферы. Биогеохимические провинции: *1* — дефицит Co, Cu, Co + Cu, Ca + P, *2* — дефицит J + Co, *3* — дефицит Ca и избыток Sr, *4* — дефицит Se; *5 — 6* — лесостепной и степной регионы биосферы. Биогеохимические провинции: *5* — дефицит J в пойменных почвах, *6* — нарушенное соотношение Ca : P; *7 — 10* — сухостепной, полупустынный и пустынный регионы биосферы. Биогеохимические провинции: *7* — дефицит Cu, *8* — дефицит Cu, избыток Mo и сульфатов, *9* — избыток B, *10* — дефицит Co и Cu, избыток Mo и B; *11* — горный регион биосферы.

12 — 29. Азональные биогеохимические провинции:

12 — избыток Co, *13* — дефицит J и Mn, *14* — избыток Pb, *15* — избыток Mo, *16* — избыток Ca и Sr, *17* — избыток Se, *18* — несбалансированное соотношения Cu : Mo : Pb, *19* — избыток U, *20* — избыток F, *21* — избыток Cu, *22* — нарушенный обмен Cu, *23* — избыток Ni, Mg и Sr, дефицит Co и Mn, *24* — избыток Ni, *25* — избыток Li, *26* — избыток Cr, *27* — избыток Mn, *28* — дефицит F, *29* — дефицит Zn.



Р и с. 18.3. Биогеохимическая карта Северной Евразии (по Ковальскому, 1974; Ермакову, 1993)

18.3. АДАПТАЦИЯ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА К БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ БИОСФЕРЫ

Эволюционное развитие человеческого общества происходило в тесной связи с развитием биосферы, формированием ее структурных единиц, различающихся геохимическими и геофизическими условиями. Вследствие тонкого прилаживания морфофункциональных и поведенческих свойств формировались адаптивные типы или экопортреты человека как биологическая норма реакции на среду обитания по отношению ко всем ее факторам. Однако в наибольшей степени лимитирующими считались температура и влажность, что справедливо в основном в неблагоприятных для жизни ландшафтах. Для умеренного пояса, являющегося в климатическом отношении нейтральным, возрастает роль химических и биогеохимических факторов (рис. 18.4).

Природный дисбаланс химических элементов может также приводить к напряжению регуляторных систем, поддерживающих равновесие (гомеостаз) в данных условиях среды. Эти состояния для большинства субъектов носят компенсированный характер, однако обусловливают определенную физиологическую гетерогенность популяций. Установлена взаимосвязь микроэлементного состава среды с организмом человека и показаны физиологические аспекты влияния биогеохимических условий на функционирование организма. Выявлена чувствительность к биогеохимической организованности территорий в пределах умеренной климатической зоны со стороны функционального состояния центральной нервной системы, параметров крови, характеризующих обмен веществ (белковый и липидный спектр), состояние клеточных и

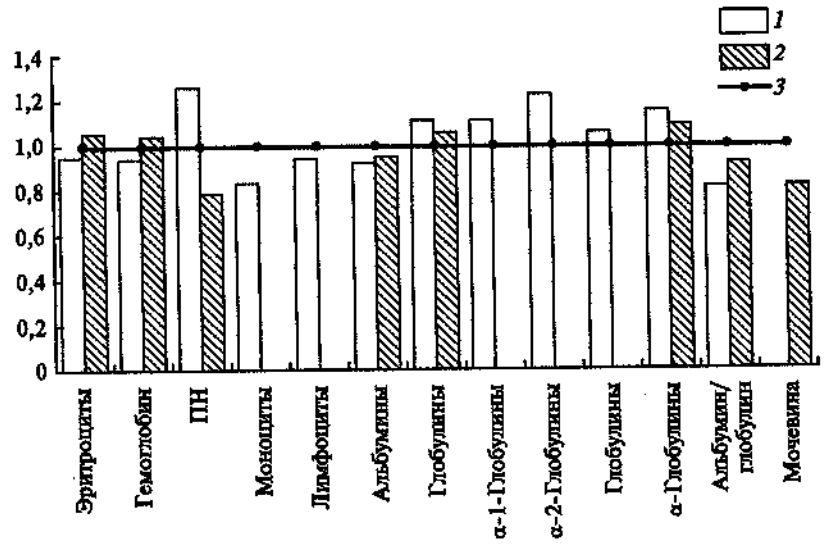
Р и с. 18.4. Роль различных природных факторов в адаптации здоровья человека в умеренной климатической зоне. Заштрихованы физические факторы воздействий

гуморальных факторов неспецифической защиты (лейкоцитарный спектр, лизоцим), снабжение тканей кислородом (эритроциты, гемоглобин).

Наиболее ярко зависимость организма от биогеохимических условий проявляется в виде эндемических заболеваний, вызванных недостатком, избытком или несбалансированностью микроэлементов в различных звеньях трофических цепей. Эти элементы входят необходимой составной частью в гормоны, витамины, ферменты и другие акцессорные вещества, ответственные за регуляцию функций.

Природный дисбаланс химических элементов может также приводить к напряжению регуляторных систем, поддерживающих равновесие (гомеостаз) в данных условиях среды. Эти состояния для большинства субъектов носят компенсированный характер, однако обусловливают определенную физиологическую гетерогенность популяций. В различных исследованиях установлена взаимосвязь микроэлементного состава среды с организмом человека и показаны физиологические аспекты влияния биогеохимических условий на функционирование организма. Е.В. Евстафьевой (1996) выявлена чувствительность к биогеохимической организованности территорий в пределах умеренной климатической зоны со стороны функционального состояния центральной нервной системы, параметров крови, характеризующих обмен веществ (белковый и липидный спектр), состояние клеточных и гуморальных факторов неспецифической защиты (лейкоцитарный спектр, лизоцим), снабжение тканей кислородом (эритроциты, гемоглобин).

Данные о различиях в отношении показателей белкового и липидного обмена свидетельствуют о тенденции к снижению холестерина и увеличению глобулинов в направлении с севера на юг. Природа этих изменений, по всей видимости, многофакторна. В частности, в отношении липидных фракций одна из ведущих ролей может принадлежать температуре. Однако более интегральной характеристикой географического региона является его биогеохимическая организованность, связанная с миграцией химических элементов по биогеохимическим пищевым цепям. В пользу определяющего значения последнего свидетельствует принципиальная согласованность наблюдаемых изменений физиологических показателей с теоретическими представлениями и экспериментальными данными о физиологической роли микроэлементов, в отношении которых наблюдается недостаток или дисбаланс в нечерноземном



Р и с. 18.5. Показатели крови детей (*1*) и взрослых (*2*), проживающих в степном черноземном регионе по сравнению с аналогичными данными по горному региону (*3*) Крыма

таежно-лесном и горном биогеохимических регионах (см. гл. 2). Обращают внимание разнонаправленные изменения показателей красной крови у детей и взрослых (рис. 18.5), что указывает на существование онтогенетического аспекта проблемы.

Известно, например, что при равном поступлении меди в организм обнаруживается более высокая ее концентрация в тканях новорожденных животных, а всасыванию меди способствует кальций, который в рационе детей представлен в большей степени. Гетерогенность физиологических функций организма в определенной степени обусловлена биогеохимической неоднородностью среды. Значимость биогеохимических условий в детерминации физиологической гетерогенности популяций представляет в последнее время не столько теоретический, сколько практический интерес. Это связано с интенсивным антропогенным изменением химических ингредиентов биосферы, темпы которого несопоставимы с приспособительными возможностями организма. Происходит перераспределение удельного веса экологических факторов в сторону биогеохимических условий, которые начинают играть доминирующую роль среди прочих экологических детерминант здоровья.

18.4. БИОГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

В дополнение к антропогенным источникам загрязнения грунтовых вод существуют и природные геохимические и биогеохимические факторы, определяющие избыточное или дефицитное содержание различных элементов в природных водах. Известно, что химический состав подземных и поверхностных вод во многом определяется взаимодействием между различными геологическими породами и это порождает многочисленные примеры корреляции между гидрогеохимией и здоровьем человека, особенно в региональном аспекте. Концентрации многих мобильных элементов в природных водах часто превышают рекомендованные предельно допустимые величины для питьевого водоснабжения.

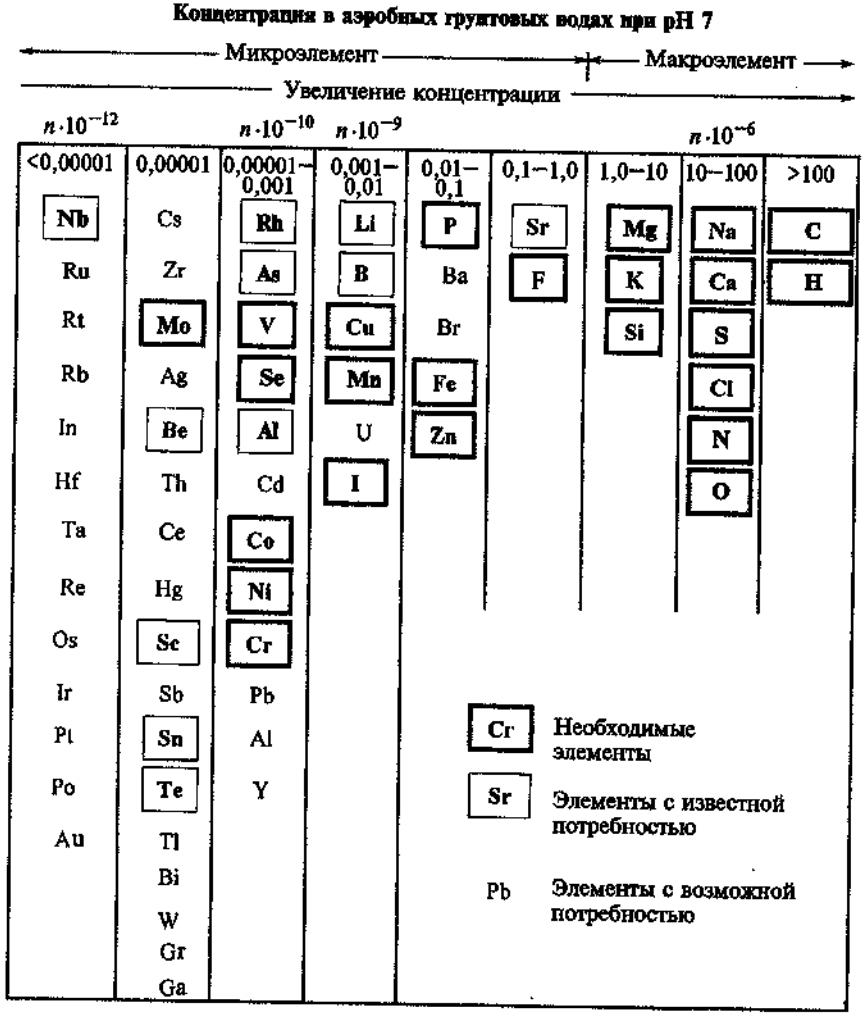
В ряде регионов эти проблемы резко обострены из-за строительства колодцев и артезианских скважин, что привело к изменению окислительно-восстановительного потенциала в гидрогеологических горизонтах и грунтовых водах. В наибольшей степени это относится к таким элементам, как As, Cr, Fe, Mn, Sb, Al или F.

Жизненно важные и нежизненно важные элементы в питьевых водах

Большинство природных вод содержат в своем составе практически все элементы, хотя многие из них в следовых количествах, зачастую не обнаруживаемых даже современными аналитическими методами (рис. 18.6).

Девять основных химических соединений (HCO_3^-, Na^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, Mg^{2+}, K^+ и Si^{4+}) составляют около 99 % всех водорастворимых солей в природных водах. Наличие микро- и следовых элементов, в сумме составляющих менее 1 % от общей массы этих солей, может существенно меняться в зависимости от геохимических условий. Уменьшение величины pH на одну единицу может привести к увеличению концентрации определенных металлов, например Pb, на порядок и даже более. Смена окислительных на восстановительные условия имеет сходное воздействие на железо.

На рис. 18.6 показаны элементы, жизненно важные для здоровья человека и метаболизма его организма, и элементы, считающиеся вредными, особенно в концентрациях, выше установленных ПДК. Современные величины ПДК показаны в табл. 18.1.



Р и с. 18.6. Макро- и микроэлементы в подземных водах (при pH 7) и их значимость для здоровья человека. Выделенные элементы являются жизненно важными для человека

Для некоторых элементов — Be и U — до сих пор отсутствуют международные стандарты. Некоторые необходимые для жизнедеятельности элементы (F, Se) могут вызывать вредное воздействие как при избыточных, так и дефицитных концентрациях.

Предельно допустимые концентрации установлены также для ряда других соединений, которые не могут быть названы вредными, но которые могут вызывать определенные вредные эффекты при высоких концентрациях (табл. 18.2).

Таблица 18.1. **Величины предельных концентраций химических элементов в питьевых водах, мг/л**

Элемент	Россия	Канада	ВОЗ
Олово (Sb)			0,005
Мышьяк (As)	0,05	0,025	0,01
Барий (Ba)			0,7
Бериллий (Be)	0,001		
Бор (B)			0,3
Кадмий Cd)	0,005	0,005	0,003
Хром (Cr)	0,001	0,05	0,05
Медь (Cu)	0,001	1	2
Фтор (F)			1,5
Свинец (Pb)	0,01	0,01	0,01
Марганец (Mn)			0,5
Ртуть (Hg)	0,001	0,001	0,001
Молибден (Mo)			0,07
Никель (Ni)	0,01		0,02
Нитрат (NO_3^-)	50		50
Селен (Se)	0,0016	0,01	0,01
Цинк	5	5	3
Алюминий (Al)			0,2

Таблица 18.2. **Предельно допустимые концентрации типоморфных химических соединений в питьевых природных водах**

Элемент/соединение	Россия	Канада	ВОЗ
Аммоний (NH_4^+)	0,5	0,5	0,5
Кальций (Ca^{2+})			100
Хлор (Cl^-)	350	250	250
Сульфид (H_2S)			0,05
Железо (Fe)	0,3	0,3	0,3
Магний (Mg^{2+})			30
Калий (K^+)		12	12
Натрий (Na^+)			200
Сульфат (SO_4^{2-})	500	500	250

Воздействие на здоровье человека природных геохимических факторов

Состав почв, поверхностных и грунтовых вод тесно связан с региональными геологическими породами. Химические реакции между просачивающимися дождевыми и талыми снеговыми водами в течение дней или месяцев существенно влияют на гидрохимический состав грунтовых вод. Как сами химические реакции, так и их скорости в значительной степени определяются также и

физическими факторами, такими как скорость инфильтрации воды в зависимости от гранулометрического состава пород (рыхлые или плотные), расположения водоносных горизонтов и их нарушенности.

Скорость реакций в значительной степени определяется также и химическим составом просачивающихся вод. Высокое содержание кислотных компонентов, связанное с растворенной угольной кислотой в природных условиях или с серной и азотной кислотами в условиях загрязненных вод, будет способствовать увеличению скорости растворения карбонатов и силикатов. Кроме того, кислые дождевые или талые воды также способствуют растворению соединений тяжелых металлов, находящихся в виде карбонатов и/или силикатов, и обогащению этими компонентами природных вод.

Химический состав подземных вод во многом определяется временем взаимодействия вод с подстилающими породами. Классический пример воздействия грунтовых вод из различных водоносных горизонтов на здоровье человека связан с различным содержанием фтора, что отражается на распространении кариеса зубов в районе Линкольншира в Англии. Соответственно различные добавки фтора были рекомендованы для устранения кариеса.

Воздействие на здоровье человека природных геохимических параметров связано с относительно небольшим количеством рассмотренных ниже химических элементов.

Жесткость воды. Около 30 лет назад, в середине 1970-х годов, было высказано предположение о наличии следственно-причинной связи между жесткостью воды (общее содержание растворимых соединений Ca и Mg) и заболеваниями сердечно-сосудистой системы, хотя жесткость воды, возможно, является лишь одним из многих факторов, которые должны быть учтены. В Великобритании детальные исследования, проведенные в 1960 — 1970 гг., особенно в городах с высокой жесткостью водопроводной воды, показали наличие взаимосвязи между жесткостью питьевой воды и смертностью, особенно мужчин, от болезней сердечно-сосудистой системы, однако эта зависимость была относительно слабой. В ходе исследований, проведенных в 1990-х годах, была выявлена обратная связь между данными показателями, которая возрастала при жесткости воды менее 170 мг/л (в пересчете на $CaCO_3$). В то же время такие факторы, как диета, курение, физические нагрузки, также являются доминирующими при оценке наблюдаемой взаимосвязи. Было выдвинуто несколько предположений для объяснения корреляции между смертностью и жесткостью воды: 1) кальций и магний играют защитную роль в развитии сердечно-сосудистых заболеваний; 2) некоторые микроэлементы, концентрации которых возрастают при увеличении жесткости воды (например, Se), могут также предупреждать развитие заболеваний; 3) многие тяжелые металлы (Cd, Ni, Pb), растворимость которых возрастает в мягкой воде, стимулируют развитие сердечно-сосудистых болезней.

С геохимической точки зрения необходимо рассматривать в воде и соотношение между кальцием и магнием, а не только общую жесткость. Повышенное содержание натрия также способствует повышению артериального давления и нарушениям сердечно-сосудистой системы. Следовательно, должны учитываться соотношения между основными катионами, Ca:Mg и Na:K.

Аналогичные исследования были проведены и в других странах. Так, была обнаружена обратная зависимость между жесткостью воды и распространением сердечно-сосудистых и раковых заболеваний в Шри-Ланке. Выявлено наличие связей между жесткостью воды и эндемическим зобом.

Прямая корреляционная взаимосвязь между жесткостью воды и развитием рака у местных жителей была продемонстрирована в Центрально-Черноземном регионе России. В этих исследованиях жесткость воды включала в себя содержание растворенных соединений кальция, магния и железа (табл. 18.3).

Минимальный риск раковых заболеваний был обнаружен при содержании Ca^{2+} в интервале 4,5—4,8 мэкв/л, Mg^{2+} — 2,5 мэкв/л, отношении Ca : Mg, равном 1,65—1,90, и щелочности воды 6,0 мэкв/л.

Таблица 18.3. **Корреляция между жесткостью воды и риском заболеваний рака в Центрально-Черноземном регионе России**

Жесткость, мэкв/л	Процент от числа обследованных водоисточников	Риск заболеваний раком
< 7	27	Низкий
8—14	62	Средний
15—29	11	Высокий

Кислые воды и мобилизация токсичных металлов. Происхождение кислых природных вод связано или с природными источниками, такими как просачивание потоков воды через кислые геологические породы (например, граниты), окисление пиритов, или с антропогенным загрязнением (кислые дожди). Сама кислая вода не несет угрозы здоровью, но делает многие минералы более растворимыми, и соответственно токсичные металлы (например, алюминий, бериллий, кадмий, свинец) могут присутствовать в растворах

в более высоких концентрациях. Большинство кислых вод представляют собой мягкие воды, обедненные основаниями, что способствует также распространению болезней сердечно-сосудистой системы.

Кислые грунтовые воды распространены во многих регионах России и Мира — везде, где залегают гранито-гнейсовые и алюмосиликатные геологические породы с низкой буферной способностью. Обогащение кислых вод токсичными металлами, особенно алюминием и бериллием, показано для Фенноскандии, Северо-Востока США и Канады, для многих регионов Африки, Азии и Южной Америки. Два примера приведены в боксе 18.1 для иллюстрации.

Бокс 18.1. **Влияние кислых дождей на токсичность металлов**

Алюминий (Al). Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) рекомендует устанавить верхний предел содержания алюминия в питьевых водах в размере 0,2 мг/л. Алюминий — основной элемент алюмосиликатных минералов и представляет собой наиболее распространенный компонент большинства геологических пород. Растворимость Al в сильной степени зависит от pH, и поэтому в природных водах высокие концентрации этого металла обнаружены только при pH < 5,5. Присутствие неорганических лигандов, особенно фтора и сульфатов, также увеличивает растворимость алюминия. При pH > 5,5 подвижные мономерные формы Al не представлены в природных растворах, хотя коллоидный алюминий и другие алюмосиликатные коллоиды и частицы могут привносить существенный вклад в общее содержание данного элемента. Это заставляет измерять содержание растворенного Al в образцах воды, профильтрованной через фильтры с диаметром 45 мкм.

Обнаружена связь между высоким содержанием алюминия в питьевых водах и развитием болезни Альцгеймера (старческий склероз и слабоумие). Роль Al в развитии этой болезни, как считается, связана с его накоплением в высоких концентрациях в «узелках» нервных тканей в коре головного мозга.

Использование алюминиевых солей для коагуляции коллоидов (органические взвеси, бактерии и глинистые частицы) для очистки питьевых вод при несоблюдении технологий приводит к загрязнению воды этим металлом. В конце 1980-х гг. два таких случая были зафиксированы в Лондоне.

Алюминий питьевой воды представляет собой лишь незначительную часть общего дневного потребления данного элемента. Существенным источником является также алюминиевая посуда, в которой производится тепловая обработка различных овощей и фруктов с высоким содержанием органических кислот, способных растворить защитные пленки окиси алюминия на стенках посуды и высвобождать свободный мономерный алюминий (Al^{3+}). В этой форме алюминий наиболее токсичен.

Бериллий (Be). Широко известно, что бериллий токсичен для человека при высоких концентрациях в воздухе вследствие промышленных аварий или при хронических длительных воздействиях. В меньшей степени он токсичен в водах или других средах. Отмечен ряд случаев хронического отравления и развития бериллиозов.

В верхних слоях земной коры в структурную решетку алюмосиликатов некоторых геологических пород бериллий включается как следовый элемент. Кроме того, Be входит в состав минерала берилла и бертрандита [$Be_4SiO_7(OH)_2$]. Этот элемент также концентрируется в отложениях силикатных вулканических пород.

Несмотря на незначительное содержание Be в почвах и природных водах, его подвижность резко возрастает в кислых водах в виде Be^{2+} при pH < 5,5. В виде комплексов $Be(OH)_x$ он может быть высоко подвижен и при более высоких величинах pH. Растворимость бериллия также может повышаться за счет формирования комплексов с фтором.

Из-за недостаточной изученности международные величины ПДК еще не установлены, хотя и предполагается, что они должны быть очень низкими (,001 мг/л).

18.5. ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАРУШЕНИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

Нитраты

В развитых странах с интенсивным сельским хозяйством воздействие избыточного содержания нитратов в питьевых водах и продукции на здоровье человека и животных, особенно детей и новорожденных животных, широко известно. Результатом такого воздействия являются распространенная метгемоглобинемия (синюшность) и рак желудка, вызванные регулярным употреблением воды или овощей с высоким содержанием нитратов. Выделены также целые нитратные биогеохимические провинции.

Существуют природные геохимические регионы, где почвы и воды содержат высокие концентрации нитратов, источниками которых могут быть процессы азотфиксации за счет бобовых растений и микроорганизмов. Однако нитраты могут быть устойчивыми только в окислительных условиях, поскольку в анаэробных восстановительных условиях содержание нитратов резко уменьшается из-за протекания процессов денитрификации.

Аккумуляция нитратов в питьевых водах (грунтовых или поверхностных), так же как и в пище (овощи, фрукты, мясные продукты), привлекает большое внимание вследствие наличия ряда доказанных токсикологических воздействий нитратов на человека и животных.

Токсичность нитратов для человека связана с трансформацией нитратов в нитриты в желудочно-кишечном тракте человека. Токсичность нитритов в высоких дозах связана с воздействием на сердечно-сосудистую систему, а в малых дозах — с формированием метгемоглобина и заболеванием метгемоглобинемией.

Формирование метгемоглобина означает, что часть гемоглобина уже потеряна для переноса кислорода по кровеносной системе, и человек начинает испытывать удушье. Аналогично проявляется действие угарного газа CO. Наиболее сильно воздействие нитритов отмечено у младенцев в возрасте до 1 года, особенно при кормлении материнским молоком с высоким содержанием нитратов. Нитраты легко трансформируются в нитриты, а последние столь же легко восстанавливают гемоглобин, лишая его транспортной функции по отношению к кислороду. Установлено, что до 10 % нитратов восстанавливаются у младенцев до нитритов, а удушье наступает, когда до 10 % гемоглобина трансформируется в метгемоглобин. Бактериальному восстановлению нитратов в нитриты благоприятствует высокая величина pH в желудке младенцев. Кроме того, фермент, разлагающий метгемоглобин, в этом возрасте менее активен.

Так, некоторые новорожденные животные, например поросята, также чувствительны к высоким уровням нитратов в пище и воде.

Другая экотоксикологическая проблема избыточного потребления нитратов связана с тем, что при их одновременном поступлении в организм с аминами, например при приеме лекарств, содержащих третичные амины, высока вероятность возникновения раковых заболеваний, вызываемых нитрозоаминами. Нитрозоамины являются подтвержденными канцерогенами как в экспериментах с животными, так и в эпидемиологических исследованиях заболеваемости людей. Установлена корреляция между содержанием нитратов в питьевых водах и частотой раковых заболеваний в Англии, Венгрии, Колумбии, Чили и других регионах. Вопрос канцерогенности самих нитратов остается спорным, однако их роль как предшественников нитрозоаминов твердо установлена. Нитраты реагируют с аминами или амидами, а выход нитрозоаминов зависит от ряда специфических условий состояния организма человека.

Следовательно, существуют определенные доказательства токсического воздействия нитратов на организм человека и животных. Это привело к созданию санитарно-гигиенических нормативов, ПДК, для концентрации нитратов в питьевых водах (табл. 18.4).

Таблица 18.4. **Параметры ограничения концентрации нитратов в питьевых водах**

Организация	Год	Вид ограничений	NO_3^-, мг/л
Министерство здравоохранения СССР	1978	Предельно допустимая концентрация	45
Министерство здравоохранения РФ	1993	Предельно допустимая концентрация	45
Всемирная организация здравоохранения, европейский стандарт	1970	Рекомендация по ограничению Приемлемый уровень Неприемлемый уровень	25 25—50 > 50
Агентство по охране окружающей среды США	1977	Предельно допустимый уровень	45
Министерство здравоохранения Канады	1978	Предельно допустимая концентрация	45
Европейское экономическое сообщество	1977	ПДК Рекомендуемый уровень	50 25
Всемирная организация здравоохранения, международный стандарт	1984	Рекомендуемый уровень	45

Кроме поступления нитратов с питьевыми водами, существует опасность их поступления в организм человека и животных с продуктами питания. Известно, что нитраты могут накапливаться в значительных, иногда очень высоких количествах в овощах и фруктах, например в салате, шпинате, капусте, луке, огурцах, картофеле, арбузах, дынях, персиках, бананах и др. Кроме того, при производстве ряда продуктов, таких как колбасы, копченое мясо, используют в малых количествах соли нитритов для увеличения сроков сохранности продуктов. Более того, установлено, что в процессе копчения мяса и рыбы или при изготовлении виски происходит образование нитрозоаминов, но, как правило, в очень незначительных количествах при соблюдении рекомендуемых технологий. Добавление нитритов в детское питание запрещено во многих странах.

Разработаны величины предельно допустимого содержания нитратов в различных овощах. Например, в России содержание нитратного азота (для пересчета в нитраты необходимо умножить на 4,45) в капусте ограничено 900 мг/кг сырого веса, картофеле — 80, салате — 1200, дынях и арбузах — 80 и т. д. Аналогичные величины ПДК введены во многих странах: США, Германии, Чехии, Швеции и др.

Тяжелые металлы и металлоиды

Сложная биогеохимическая структура, связанная с неоптимальным содержанием тяжелых металлов и микроэлементов (их избыток столь же вреден, сколь и недостаток), привела к возникновению многих природных эндемических заболеваний животных и человека.

Накопление тяжелых металлов в окружающей среде может происходить как природным, так и антропогенным путем, однако в обоих случаях токсические механизмы их воздействия на биоту связаны с ферментативными реакциями. В этом отношении особенно эффективны двухвалентные тяжелые металлы, легко реагирующие с амино- и сульфогидрильными группами белков. Некоторые тяжелые металлы (например, кадмий, ртуть) конкурируют с цинком, замещая его в определенных комплексах ферментов, содержащих металл. Металлы оказывают также воздействие на генные механизмы, являясь канцерогенными веществами (никель, бериллий, таллий). Отдельные металлы обладают биоаккумулятивными свойствами, например ртуть и отчасти свинец, что обусловливает их накопление в организмах, замыкающих трофические (пищевые) цепи. Острая токсичность металлов в основном увеличивается пропорционально их электроположительности:

I B Cu < Ag < Au

II B Zn < Cd < Hg

III A Al < Ga < In < Tl

Металлы 6-го периода в таблице Менделеева потенциально наиболее токсичны (Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb), однако плохая растворимость большинства их солей в воде уменьшает это токсическое воздействие (табл. 18.5).

Считается, что в целом органоминеральные соединения более токсичны. Например, неорганические соединения свинца и ртути менее токсичны, чем органические (метилртуть, тетраэтилсвинец). Однако неорганические соединения мышьяка более токсичны, чем органические. Например, рыбы могут запасать мышьяк в форме арсенолипидов, которые почти не токсичны. Большинство неорганических и органических соединений олова нетоксичны; исключение составляют триалкилсоединения, особенно высокотоксичны три-In-бутилпроизводные, используемые в качестве биоцидов для предотвращения нарастания ракушек на подводной части корпусов кораблей.

Таблица 18.5. **Классификация химических элементов в соответствии с их растворимостью, присутствием в окружающей среде и токсичностью**

Распространенные, но малотоксичные			Токсичные, но малорастворимые и нераспространенные		Очень токсичные и распространенные*		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Se	Co	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Te	Ni	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Pd	Cu	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Ag	Zn	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Cd	Sn	Bi
N			Re	Ba	Cr		Pt

* Наиболее опасные вещества, особенно при их накоплении в отходах.

Ртуть является единственным металлом, существующим в жидком состоянии при обычных температурах; ее точка кипения относительно низкая (357°C) и пары ртути присутствуют в воздухе даже при комнатной температуре. ПДК для содержания элементарной ртути в воздухе составляет 0,05 мг/м^3 — эта величина ниже равновесного давления паров ртути при обычной температуре. ПДК для метилртути в 5 раз ниже — 0,01мг/м^3, что отражает большую токсичность органических соединений этого металла.

Токсичность ртути известна человеку с давних времен. Вдыхание паров ртути вызывает неврологические симптомы: раздраженное состояние, головную боль, депрессию, непроизвольные сокращения мышц. Органические соединения ртути легко проникают в кору головного мозга, поступая туда с кровью, чем вызывают умственные расстройства. В опытах с мышами показано, что наиболее чувствительным является мозг зародышей: фитотоксичность и тератогенность наблюдались при концентрации CH_3HgCl < 1ppm в диете матери-самки. Взрослые особи теряли координацию движений при подобных концентрациях. Для алкилртути $ЛД_{50}$ установлено на уровне 20 мг/кг для птиц, эта же величина для $HgCl_2$ составляет 5000 мг/кг.

Элементарная ртуть в основном токсична в виде паров, гораздо в меньшей степени она проникает в организм через желудочно-кишечный тракт. Неорганические соли ртути вызывают повреждение почек вследствие образования комплекса ртути с белком металлотионином, аккумулирующимся в почечных канальцах.

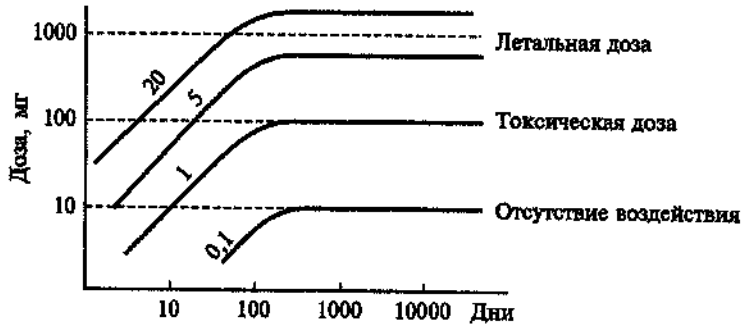
При остром отравлении ртутью необходимо использовать антидот 2,3-диметилкаптоэтанол (БАЛ), британский антилюизит, известный еще со времен Первой мировой войны: его применяли при отравлении немецкими газами.

Англоязычное выражение «бешеный как шляпник» (mad as a hatter) связано с воздействием нитратов ртути на рабочих при производстве фетра по технологии, используемой до середины XX в. Воздействие паров ртути также происходило при изготовлении зеркал и позолоченных поверхностей. Процесс получения позолоченной поверхности представляет собой обработку изделия из серебра амальгамой из 10 частей ртути и 1 части золота с последующим испарением ртути при нагревании. Такой метод применяли до середины XIX в., после он был постепенно заменен методом электрохимического покрытия. Еще до конца XIX в. зеркала изготавливали путем нанесения ртутно-оловянных амальгам на стекло с последующим испарением ртути. Ртуть была также важнейшим химическим элементом для алхимиков; современные исследователи истории науки полагают, что известный факт странного поведения И. Ньютона в период около 1690 г. был связан с его увлечением в то время алхимией.

В современном промышленном производстве воздействие ртути может проявиться при изготовлении медицинских термометров, добыче и переработке ртути, производстве хлора и щелочей, в химических лабораториях и зубоврачебных кабинетах при производстве амальгам, которые изготавливают из серебра (70 %), олова (26 %), меди (2 %) и цинка (2 %) с добавлением в эту смесь 45 % ртути по весу. Воздействие на дантистов возможно только на этой стадии, поскольку улетучивание ртути из амальгамы практически не происходит.

Потребление ртути с пищей ведет к ее аккумулированию в теле человека (рис. 18.7). Ртуть действует как кумулятивный яд, поскольку скорость выведения ртути из организма очень низкая. Единичное употребление пищи, загрязненной ртутью, на определенном уровне может не вызвать вредного воздействия, но такая же концентрация при долговременном употреблении загрязненной пищи может привести к заболеванию и смерти.

Болезнь Минаматы. Крупнейший эпизод массового отравления при попадании ртути в биогеохимические пищевые цепи произошел в 1950-е годы в японском рыбацком поселке Минамата. Около 1300 чел. были обнаружены с физическими признаками отравления ртутью в период с 1953 по 1963 год и около 200 из них умерли. У



Р и с. 18.7. Кривая накопления ртути в теле человека при ее различном содержании в пище

пострадавших были все симптомы ртутного отравления, однако для обнаружения источника отравления потребовались значительные усилия.

Все больные съедали большое количество рыбы и моллюсков. Кошки, питавшиеся рыбой, имели схожую картину отравления. Сначала предполагалось пищевое отравление, но у пациентов не наблюдалось признаков лихорадки или гастроэнтерических расстройств, также не было обнаружено специфических бактериологических высевов. Учитывая результаты обследования, была выдвинута новая гипотеза возможности химического отравления. Под подозрение попала химическая фабрика по производству ацетальдегида, поскольку и число жертв, и серьезность заболевания возрастали в ее окрестностях. Действительный токсикант не был сначала обнаружен, но постепенно выяснилось, что именно ртуть, используемая в качестве катализатора при производстве ацетальдегида, была причиной массовых отравлений. Ртуть была обнаружена в рыбе и моллюсках и ее содержание уменьшалось при удалении от фабрики. В водах и донных отложениях залива Минамата был обнаружен также катион CH_3Hg^+.

Таким образом, болезнь Минаматы была связана с поступлением остатков ртути со сточными водами в море, где происходило биоконцентрирование ртути в тканях рыб и моллюсков из-за липофильности производных метилртути.

Обследование жителей Минаматы производилось путем анализа их волос на содержание CH_3HgCl с использованием газовой хроматографии. Было установлено, что содержание этого соединения в волосах изменялось пропорционально его содержанию в крови и коррелировало с содержанием ртути в пище.

В волосах больных было обнаружено до 500 мг/кг CH_3HgCl, что было в 100 раз выше, чем в среднем по Японии. Содержание ртути в крови было на уровне 70—900 мкг/л и около 100—900 мкг в сутки выводилось из организма с мочой.

Отравление индейцев в канадской провинции Онтарио. Аналогичный случай массового отравления рыбой произошел в провинции Онтарио (Канада), где местные индейцы были отравлены ртутью, используемой в процессе отбеливания бумаги при производстве хлора/щелочи. Установлено, что около 10 т ртути попало в водную систему двух местных рек — Вабидун и Инглиш в течение 8 лет начиная с 1962 г. Использование ртути в Канаде было ограничено в 1970 г. и запрещено в 1975 г., но до середины 1990-х годов еще ощущались последствия аккумуляции этого тяжелого металла в водах и донных отложениях. Показано, что рыба, добываемая индейцами, содержала бóльшую концентрацию ртути, чем величина, установленная в качестве предельно допустимой (0,5 мг/кг). Содержание ртути в теле индейцев достигало 600 мкг/кг, что является нижним пределом, при котором происходит отравление организма. После нескольких лет судебного разбирательства компания «Reed Paper» была вынуждена в 1985 г. выплатить индейским племенам 8 млн дол. компенсации.

Большое внимание было уделено проблеме реабилитации рек. Поскольку в реки поступило значительное количество соединений ртути, в донных отложениях началось образование и накопление металлической ртути. Удаление донных отложений с использованием драг неэффективно, так как возникает опасность значительного увеличения содержания ртути в воде, и сам процесс является весьма дорогостоящим. В конце концов накопившаяся ртуть была просто захоронена со временем в более глубоких донных отложениях без проведения их очистки.

Содержание ртути в питьевых водах ограничено концентрацией 1,0 мкг/л (WHO, US EPA, Гигиенические нормативы Российской Федерации). В воздухе ее содержание не должно превышать концентрации 10 нг/м^3. Природные источники поступления ртути в атмосферу связаны с вулканической активностью. В зонах вулканической активности содержание ртути в воздухе повышается до 20 мкг/м^3.

Свинец является нежизненно важным элементом и, более того, считается кумулятивным ядом, вызывающим чувство усталости, раздражительности, анемии, поведенческие отклонения и снижение умственного развития людей, потребляющих воду и пищу с высоким содержанием этого элемента. ВОЗ в последние годы резко уменьшило величину ПДК для свинца в питьевых водах с 50 до 10 мкг/л из-за отмеченных проявлений его хронической токсичности. Такие проявления хронической токсичности зафиксированы, например, в Таиланде, когда смертность составила 50 % от числа пораженных людей. Содержание свинца в воде колодцев, используемых для местного водоснабжения, составляло 53,5 мг/л и содержание в почве было от 0,13 до 4,92 мг/кг, что было связано с загрязнением от отстойника промышленных сточных вод. В то же время отмечены и высокие природные концентрации свинца в водах (до 0,15 мг/л) в свинцовых геохимических провинциях Ганы и Армении.

Полупериод существования свинца в организме человека составляет около 6 лет (тело в целом) и около 15—20 лет (скелет). Выведение свинца из скелета, где он замещает ион кальция в костях вследствие их близких ионных радиусов, происходит очень медленно. Однако неправильно считать, что свинец только аккумулируется в организме в течение всей жизни человека и никогда не выводится. Доказано лишь линейное возрастание общего содержания свинца в скелете с возрастом и соответственно равновесие между аккумуляцией и потерей свинца, видимо, никогда не достигается. Установлено, что при высоком содержании свинца в организме его выведение возможно с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), образующей со свинцом хелаты (аналогично Ca и Mg).

В США выявлен безопасный уровень содержания свинца в крови, составляющий для детей 100 мкг/л. При увеличении содержания свинца в крови, например до 250 мкг/л, могут возникать дефекты умственного развития и другие неврологические заболевания. Подобно ртути органические соединения свинца гораздо более токсичны из-за их более высокой липофильности и большей способности к проникновению из кровеносных сосудов в мозговые ткани. Возникающие неврологические заболевания характеризуются такими симптомами, как раздражительность, бессонница, иррациональное поведение. Аппетит подавляется до такой степени, что от истощения может наступить смерть. Предполагается, что одной из причин гибели членов различных полярных экспедиций, от экспедиции Франклина (1845 г.) до экспедиции Седова (1910 г.), явилось использование консервов, банки которых были изготовлены с применением свинцового припоя. Эти предположения основаны на полученных сведениях о высоком содержании свинца в костях и волосах обнаруженных останков полярников.

Природная растворимость свинца контролируется $PbCO_3$, и в мягких кислых водах содержание свинца может быть много выше, чем в жестких.

Кадмий остро токсичен и симптомы отравления связаны с рвотой, затруднением дыхания и потерей сознания при высоких дозах. При хроническом воздействии металла наблюдаются анемия, анесмия (потеря чувствительности к запахам), нарушения сердечно-сосудистой и нервной системы, приводящие в повышению кровяного давления. Существуют также данные, что увеличение потребления кадмия блокирует усвоение жизненно важных микроэлементов меди и цинка, вызывая их дефицит в организме человека. Известно и канцерогенное действие кадмия.

Потребление Cd происходит в основном с пищей и через воздух. Питьевые воды содержат низкие концентрации этого металла, одиако в природных геохимических провинциях и загрязненных зонах содержание кадмия резко возрастает. В южной Швеции средняя концентрации Cd в колодцах из района Скене составляет около 400 мкг/л. Известны случаи отравления Cd, например в префектуре Тойониа (Япония), вызванные высокими концентрациями металла в рисе (30—300 мкг/кг), орошаемом водой, загрязненной стоками с местных шахтных отвалов. В кадмиевых геохимических провинциях Швеции запрещено выращивать ряд культур, аккумулирующих этот металл, например пшеницу и картофель.

ВОЗ установила ПДК для Cd в питьевой воде в размере 5 мкг/л, однако при совместном воздействии с Hg возможно отравление и при более низких концентрациях.

Железо и марганец также считаются тяжелыми металлами. При восстановительных условиях концентрации железа и марганца могут достигать нескольких мг/л, хотя при этом большая часть этих металлов может быть представлена коллоидами, скорее чем истинно растворимыми формами. Растворимость соединений Fe и Mn также выше при низких pH. Оба элемента являются необходимыми для жизненных процессов как растений и животных, так и человека, однако высокие концентрации токсичны. Ориентировочные (временные) величины ПДК для питьевых вод установлены ВОЗ в пределах 0,3 и 0,5 мг/л для железа и марганца соответственно. При более высоких концентрациях вода неприятна на вкус и запах, оставляет характерные натеки на сантехническом оборудовании и при контактах с продуктами приводит к их обесцвечиванию. Неприятные эстетические и гигиенические проблемы могут быть еще более выражены в присутствии железобактерий (например, *Thiobacillus ferro-oxidance, Gallionells, etc*), которые получают энергию путем окисления Fe(II) и ответственны практически за полное биоотравление водоемов в некоторых обогащенных железом геохимических зонах, в особенности в северных подзолистых и тропических железосодержащих почвах. Случаи нахождения высоких концентраций железа и соответствующей непригодности воды для питья зафиксированы в ряде районов Индии, Китая, Таиланда, Малайзии, Вьетнама, Ганы, Южной Африки и России.

Мышьяк известен как яд и канцероген. Гиперпигментация, депигментация, кератозисы (усиление коричневых тонов кожи), изъязвления кожи и расстройства периферических сосудов являются наиболее часто устанавливаемыми симптомами отравления мышьяком, хотя результатом отравления могут быть рак кожи и другие формы раковых заболеваний. Токсичность во многом зависит от геохимической спецификации поглощенного мышьяка, особенно от состояния его окисленности и органической или минеральной формы. Известно, что восстановленные соединения мышьяка более токсичны и порядок токсичности уменьшается в ряду: арсин → органоарсины → арсоний → арсениты и окислы → арсенаты → арсоний. В отдельных случаях возможно и *invivo* восстановление арсенатов. Поглощение мышьяка в большей степени происходит из пищевых продуктов (например, морской пищи), чем из питьевой воды. Однако мышьяк присутствует в рыбах в органической форме с низкой токсичностью. Существует относительно слабо выраженная потребность в мышьяке у некоторых животных и рыб, для человека экспериментально это еще не показано.

Питьевые воды в ряде регионов представляют наибольшую опасность, и широко распространенные случаи острых и хронических отравлений отмечены в Западной Индии и особенно в Бангладеш, где хроническому отравлению подвержены более 50 млн человек. В связи с этим ВОЗ уменьшило ПДК для As в питьевой воде с 0,05 до 0,01 мг/л, хотя в Бангладеш стандарт до сих пор равен 0,1 мг/л.

Кларк мышьяка в земной коре равен 2 мг/кг. Мышьяк встречается как следовый элемент во многих породах и минералах, но в особенности концентрируется в сульфидных минералах, таких как орпимент (As_2S_3), арсенопирит (FeAsS), реаглар (AsS) и энаргит (Cu_3AsS_4). Угли и особенно бурые разновидности (лигниты) могут содержать до 2000 мг/кг As. Фосфориты также обогащены этим элементом.

В водных системах соединения мышьяка существуют в основном в виде оксианионов арсенитов ($H_nAsO_3^{3-n}$) и арсенатов ($H_nAsO_4^{3-n}$). Эти соединения высоко растворимы в широком интервале величин Eh и pH. Однако в восстановительных условиях в присутствии сульфидов подвижность мышьяка существенно уменьшается вследствие осаждения в виде орпимента, реаглара и арсенопирита (хотя при низких pH могут существовать и водные виды $HAsS_2$). Биометилирование мышьяка также может иметь место, приводя к появлению монометил- и диметиларсониковой кислот, которые относительно редки в природных водах, но их концентрация может возрастать в водах, обогащенных органическим веществом.

Мышьяк сильно адсорбируется и/или соосаждается с гидроокисью железа $Fe(OH)_3$, при этом арсенаты (5+ окисленная форма) более сильно сорбируются по сравнению с арсенитами (3+ окисленная форма), что приводит к потенциально более высоким концентрациям растворенного As при восстановительных условиях. Это происходит не только из-за более низкой склонности к адсорбции, но и из-за большей растворимости $Fe(OH)_3$ при низких величинах Eh. Во многих исследованиях отмечена корреляция между содержанием As, Fe и величинами Eh. Однако As может присутствовать и в окисленных водах (особенно грунтовых), где происходит окисление сульфидных минералов.

Например, окисление пирита может происходить в цепи трех последующих реакций:

$$FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$Fe^{2+} + 0{,}5O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$$

$$FeS_2 + 14\ Fe^{3+} + H_2O \rightarrow 15\ Fe^{2+} + 16H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Образующаяся серная кислота приводит к подкислению среды и увеличению миграции мышьяка.

Мышьяк также легко сорбируется на гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$, за исключением низких величин pH, когда Al сам стабилен в растворимой ионной форме.

Присутствие высоких концентраций мышьяка в питьевых водах ассоциируется с зонами распространения природных сульфидов, в основном пиритов и арсенопиритов, и усиливается в районах угледобычи, например в Южной Америке, Тайване, Мексике, Гане, Индии и Северном Таиланде. В этих условиях высокие концентрации мышьяка могут быть обусловлены окислением *in situ* или при обработке и складировании отходов угледобычи.

18.6. ГЕОХИМИЧЕСКИ ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ДЕФИЦИТ ЖИЗНЕННО ВАЖНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В некоторых случаях геохимически обусловленные проблемы здоровья связаны скорее с недостатком (дефицитом) жизненно важных элементов, чем с их избытком. Эти проблемы в наибольшей степени выражены в сельских регионах, где продукты питания и питьевые воды потребляют преимущественно из местных источников. В больших городах за счет торговых обменов и поставок продуктов эти болезни выражены менее, хотя для питья используют, как правило, местные воды даже в таких мегаполисах, как Москва или Нью-Йорк. Начиная с 1930-х годов и особенно в 1960 — 1980-х годах в России (СССР) были проведены значительные исследования по выявлению регионов с дефицитным содержанием определенных жизненно важных элементов. Аналогичные работы были выполнены и в других европейских странах, Канаде, США и Китае. Выявлена взаимосвязь между распространением ряда болезней с геологическими и геохимическими особенностями определенных географических зон. Было предложено называть такие зоны биогеохимическими провинциями. В наибольшей степени было изучено распространение болезней, связанных с дефицитом в пищевых цепях и питьевых водах следующих элементов: селена (Se), йода (J) и фтора (F).

Селен. Следовое потребление селена с пищей и водой жизненно важно для здоровья человека, и дефицит этого элемента приводит к серьезным заболеваниям сердечной системы. Другие болезни связаны с проявлением таких симптомов, как дегенерация мышечных тканей, задержка роста, нарушение процессов деторождения у женщин, анемия и болезни легких. В то же время при употреблении селена в размере 10 мг/день и более (при его высоком содержании в пищевых цепях) могут возникать другие проблемы, например кишечно-желудочные осложнения, обесцвечивание кожи и разрушение эмали зубов. Эндемические регионы с высоким содержанием селена выявлены в Ферганской долине Средней Азии, Калифорнии и Китае. Рекомендованная ВОЗ предельная концентрация селена в питьевой воде составляет 10 мкг/л, хотя в большинстве водоисточников (за исключением отмеченных выше регионов с высоким содержанием Se) содержание этого элемента редко превышает 1 мкг/л.

Геохимия селена сходна в основных чертах с геохимией серы. Этот элемент в природных условиях присутствует в четырех состояниях окисления: 2–, 0, 4+ и 6+. В состоянии 2– Se находится

в H_2Se, высокотоксичном и реакционноспособном газе, который легко окисляется в присутствии кислорода. В элементарной форме (Se^0) Se нерастворим и, следовательно, нетоксичен. В неорганических селенитах с 4+ формой окисленности (SeO_3^{2-}) селен высоко токсичен, однако селениты легко восстанавливаются при восстановительных и кислотных условиях до элементарного селена с потерей токсичности. Окислительные и щелочные условия благоприятствуют стабильности 6+ формы, селенату (SeO_4^{2-}) с высокой водорастворимостью. Мобильность селена, следовательно, возрастает в окисленной геохимической атмосфере как водных, так и наземных ландшафтов. В водных системах, однако, растворимость Se может быть ограничена в связи с его сорбцией на поверхности гидроксида железа и соосаждением.

Селен легко аффинируется с органическим веществом, а также встречается в высоких концентрациях в урановых отложениях, он столь же активно внедряется в сульфидные минералы, часто ассоциируясь с сероводородными источниками. При высоких концентрациях селена в средах возможно формирование минерала ферроселита ($FeSe_2$).

Эндемическая болезнь Кешана, симптомы которой связаны с поражением сердца, зарегистрирована в среднем течении Амура и в ряде регионов Китая. Число пораженных людей насчитывает несколько тысяч человек, особенно в холмистых и нагорных районах.

Йод. Взаимосвязь между дефицитом йода в пище и воде и эндемическим распространением зобовой болезни отмечена еще в работах А.П.Виноградова (1938) по геохимическому районированию. Зобовая болезнь проявляется в резком увеличении тироидной железы (разрастании зобной опухоли на шее), что компенсирует продуцирование гормона при недостатке йода. На Земле выявлено большое количество регионов с недостатком йода. В России эта недостаточность отмечена в черноземном лесостепном и степном биогеохимическом регионах.

Согласно геохимической классификации А.И. Перельмана, йод принадлежит к активным воздушным мигрантам и соответственно не является основным элементом минералов и не включается в их кристаллические решетки, хотя и активно адсорбируется на оксидах железа и алюминия.

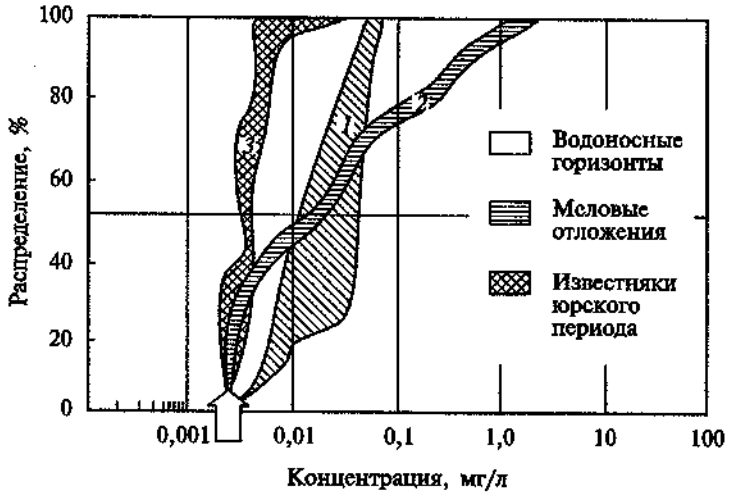
Основной природный источник йода — морская вода, где его среднее содержание составляет 58 мкг/л. Дополнительно йод поступает на поверхность Земли при выходах подземных вод и извержениях вулканов. Содержание йода в окружающей среде также возрастает за счет антропогенных источников, поскольку используется в гербицидах, фунгицидах, стерилиантах, детергентах, фармацевтических препаратах и в пищевой индустрии. Кроме того, йод выбрасывается в атмосферу при сжигании органических топлив, с выхлопными газами автомобилей и из бытовых отходов, складируемых на свалках. Геохимический цикл йода включает его улетучивание в атмосферу в виде газа J_2 или метилиодида CH_3J, атмосферный перенос и возврат в биосферу и литосферу с сухими и влажными выпадениями. Содержание йода в дождевой воде в прибрежных регионах (1,5—2,5 мкг/л) выше, чем в континентальных зонах (1 мкг/л и менее).

Содержание йода в почвах в основном выше, чем в геологических породах, что связано с поступлением йода из атмосферы и его аккумуляцией на биогеохимическом барьере в почвенном профиле. Содержание йода в почвах колеблется в пределах 0,5—100 мг/кг сухого веса с наивысшими величинами в органических почвах (йод является халькофильным элементом и ассоциируется с органическим углеродом) и наименьшими в подзолистых песчаных почвах с низким содержанием органического вещества.

Высокое содержание йода обнаружено в водоносных горизонтах карбонатных пород, вероятно, за счет окисления захороненной органической массы. На рис. 18.8 показана водоносная система мелового периода в окрестностях Лондона. Из рис. 18.8 видно, что в только в карбонатных породах *2* происходит увеличение содержания J в просачивающихся дождевых водах. Средняя концентрация йода (медиана) равна 32 мкг/л и отношение J : Cl равно $5{,}84 \cdot 10^{-4}$, что почти в четыре раза превышает аналогичное отношение для некарбонатных горизонтов грунтовых вод в Англии.

Около 20 % дневной потребности в йоде удовлетворяется за счет питьевой воды и остальные 80 % — за счет пищи. Молочные продукты, мясо и рыба наиболее обогащены этим элементом. В эндемических районах с недостатком йода широко применяют йодирование соли. Поскольку питьевая вода является минoритарным источником йода, связь между концентрацией йода в питьевых водах и распространением зобовой болезни нечетко выражена; она более проявляется для пищевых трофических цепей, недостаток J в которых служит индикатором риска для здоровья человека.

Общее содержание йода в питьевых водах изменяется от 0,01 до 70 мкг/л в зависимости от месторасположения, рельефа и количе-



Р и с. 18.8. Содержание йода в подземных водах меловых отложений Англии (по Appleton et al., 1996):

1 — водоносные горизонты; *2* — известняки юрского периода; *3* — песчаники триасового периода

ства осадков. Речные воды в среднем содержат 5 мкг/л. При более низких концентрациях возрастает частота зобовых заболеваний. Такие заболевания были распространены во многих регионах мира, несмотря на климатические, расовые и экономические различия. Однако добавление йода в продукты снизило риск заболевания. В последние годы зобовые заболевания характерны в основном для сельских районов развивающихся стран и особенно для горных районов Гималаев (Непал) и Анд (Перу), где отсутствуют ирямые контакты с океаническими воздушными массами, приносящими йод морских вод, и нет системы йодирования.

Фтор. Существует большое количество данных о содержании фтора в природных водах как в развитых, так и развивающихся странах, что в значительной степени связано с легко диагностируемыми эффектами влияния фтора на здоровье человека и проведением интенсивных исследований в различных регионах мира. При низких концентрациях (менее 0,5 мг/л общего F) может развиваться кариес зубов, тогда как при хроническом употреблении воды с концентрацией F выше 2—4 мг/л может развиваться флюорозис зубов, проявляющийся в размягчении эмали, или флюорозис скелетных костей. Влияние фтора в питьевой воде на здоровье человека показано ниже:

Содержание фтора, мг/л	Воздействие на здоровье
Отсутствует	Ограниченный рост и фертильность
0—0,5	Кариес зубов
0,5—1,5	Укрепление зубов, предотвращение их разрушения
1,5—4,0	Флюорозис зубов (размягчение эмали)
4,0—10,0	Флюорозис зубов и костей (боли костей спины и шеи)
> 10,0	Острый флюорозис и развитие рака

Однако развитие флюорозиса происходит и при плохом питании. Высокое содержание фтора в питьевых водах может привести даже к развитию раковых заболеваний. В то же время при концентрациях от 0,5 до 1,5 мг/л фтор оказывает резко выраженное укрепляющее воздействие на сохранность зубов, что предопределило фторирование воды во многих регионах, где природное содержание фтора было менее 0,5 мг/л, например в США и Канаде. ВОЗ установила ПДК для фтора в питьевой воде на уровне 1,5 мг/л.

Геохимия фтора и его распространение в различных средах и особенно природных водах во многом определяется равновесными взаимодействиями. Кларк фтора равен 300 мг/кг. Флюорит (CaF_2) — наиболее распространенный фторсодержащий минерал, хотя фтор также присутствует в апатите и в следовых количествах в амфиболе, слюде, сфене и пироксене. Присутствие фтора обычно ассоциируется с вулканической деятельностью (особенно высокое содержание в вулканическом стекле), геотермальными выходами и гранитными породами. Термальные щелочные воды отличаются максимальным содержанием фтора.

Основная форма фтора в воде связана со свободным растворимым фтором (F^-), но ири низких pH соединения HF^0 могут быть стабильными и даже доминирующими при pH 3,5. Фтор легко формирует комплексы с Al, Be, B, Fe^{3+} и Si. Содержание фтора в воде ограничивается растворимостью флюорита, так как в присутствии 10^{-3} М, Ca концентрация F будет не более 3,1 мг/л. При отсутствии кальция фтор может накапливаться в природных водах, например в мягких подземных водах с низким содержанием кальция и присутствием фторсодержащих минералов типа биотита. Аналогично возможно увеличение концентрации фтора в подземных водах, где кальций обменивается на натрий при просачивании воды через подстилающие геологические породы.

18.7. ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЧЕЛОВЕКА С СОСТОЯНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Значимость антропогенных факторов для функционального состояния организма может быть оценена по количеству показателей, обнаруживающих достоверную взаимосвязь с изучаемыми параметрами среды (табл. 18.6). Влияние антропогенных факторов в порядке убывания можно представить следующим образом: радиационное загрязнение → промышленная нагрузка → уровень применения пестицидов → степень урбанизации → загрязнение атмосферы → минеральные и органические удобрения. Среди агрохимикатов с экологической точки зрения именно пестициды представляют наибольшую опасность, поскольку в большинстве своем это синтетические химические вещества, для которых не существует природных биогеохимических циклов и с которыми организм человека не сталкивался ранее в ходе эволюции. Чувствительность организма к органическим удобрениям, имеющим естественное происхождение, если судить по количеству реагирующих параметров, минимальна по сравнению с другими антропогенными факторами и проявляется, по-видимому, в связи с их избыточным использованием.

Таблица 18.6. **Статистическая оценка чувствительности различных физиологических параметров человека к условиям среды обитания (по Евстафьевой, 1996)**

Физиологические параметры	Условия среды обитания						
	Пестициды	Минеральные удобрения	Органические удобрения	Степень урбанизации	Промышленная нагрузка	Загрязнение атмосферы	Радиационное загрязнение
Эритроциты	0,06*			0,05	0,08*		0,02*
Гемоглобин	0,17			0,04	0,01*		0,01*
Лейкоциты					0,05*		0,09
ПН			0,13				0,08*
СН	0,04*			0,02*	0,10	0,18	
Лимфоциты	0,12		0,17	0,03		0,08	
Эозинофилы							0,01*
Моноциты	0,14	0,16			0,02		0,01*
Лимфоциты		0,11					
СОЭ	0,10			0,03	0,04*		
Холестерин	0,14					0,09	

Окончание табл. 18.6

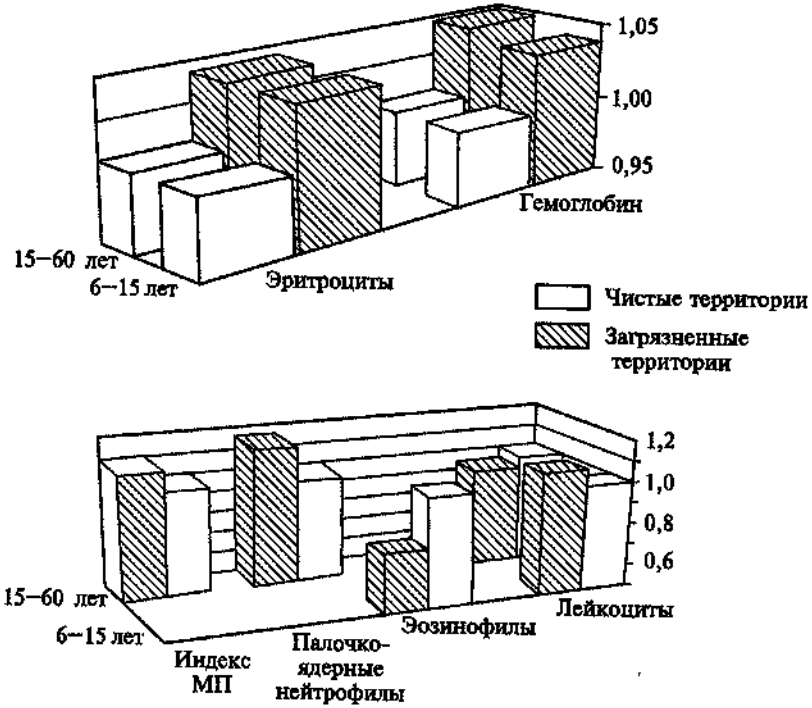
Физиологические параметры	Условия среды обитания						
	Пестициды	Минеральные удобрения	Органические удобрения	Степень урбанизации	Промышленная нагрузка	Загрязнение атмосферы	Радиационное загрязнение
Альфа-ХС	0,02*	0,14		0,16			
Бета-ЛП	0,17	0,18				0,10	
Общие липиды						0,10	
Общие белки		0,09	0,04*				
Альбумины					0,10		
Глобулины					0,01*		
Альфа-1-Г				0,15			0,02
Альфа-2-Г				0,06	0,06		0,05
Бета-Г			0,07		0,01	0,15	0,01*
Мочевина	0,13	0,17		0,09		0,20	
Тимоловая проба					0,15		
Амилаза			0,03				
Кальций	0,02*			0,03*			
АСТ							0,05
АЛТ					0,13		
Лизоцим		0,06	0,14		0,04		
ЦИК			0,07		0,08		
Ig M	0,19			0,06	0,05		
Удельный вес мочи		0,04			0,03		
Тромбоциты							0,04
АСЛ-0							0,01*
ИН							0,06
Индекс ЦПС МП							0,03*

Примечание. В данной таблице и далее приведены уровни значимости взаимосвязи между условиями среды обитания и физиологическими параметрами по результатам дисперсионного анализа. Пропуск значения указывает на величину доверительной вероятности менее 80 %.

*Достоверное различие средних значений для каждого уровня исследуемого фактора по критерию Дункана.

Сравнительный анализ чувствительности физиологических показателей к антропогенным факторам показал, что наибольшей реактивностью обладают показатели красной (эритроциты, гемо-

глобин) и белой крови (сегментоядерные нейтрофилы, моноциты и лимфоциты), белкового обмена (альфа-2- и бета-глобулины), факторы неспецифической и иммунной защиты (лизоцим, Ig M). Все они обнаруживали чувствительность одновременно к нескольким модальностям антропогенного воздействия, что находится в соответствии с представлениями о неспецифическом механизме действия на организм факторов низкой интенсивности. Количественные изменения физиологических показателей в целом соответствовали экспериментальным и натурным наблюдениям. В частности, для пестицидов описана атерогенная роль, снижение количества эритроцитов и гемоглобина, влияние на иммунитет. Более высокое содержание гемоглобина выявлено у детей, проживающих в зонах с повышенной радиацией вследствие Чернобыльской аварии (рис. 18.9).



Р и с. 18.9. Физиологические показатели жителей областей Украины, подвергшихся радиационному загрязнению вследствие Чернобыльской аварии, в относительных единицах (по Евстафьевой, 1996)

Количественные и функциональные параметры лейкоцитов и иммуноглобулины (M и G) обнаруживают наибольшую чувствительность к химической и техногенной нагрузкам. Этот факт отражает адаптивные изменения в ответ на экзогенные воздействия.

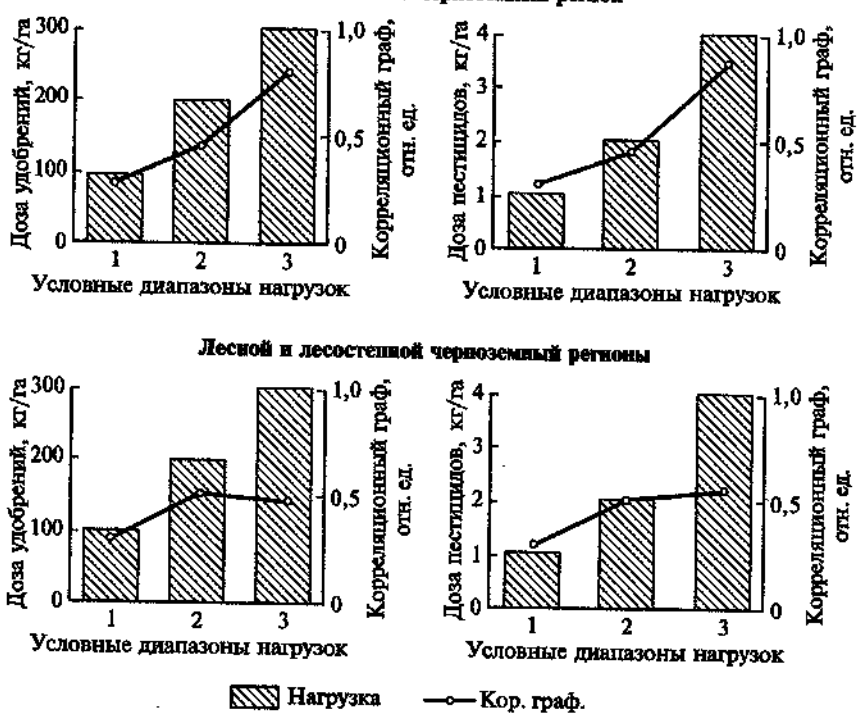
Оценка чувствительности физиологических показателей к антропогенным факторам в различных биогеохимических регионах

Техногенные потоки различных загрязняющих веществ и интенсивная химизация сельского хозяйства значительно изменяют природные биогеохимические циклы элементов. Изменение биогеохимической структуры сопровождается резким усилением миграционной способности различных химических элементов, возрастает их временная и пространственная вариабельность, происходит избыточная аккумуляция загрязнителей, формируются новые технобиогеохимические и агробиогеохимические провинции.

В трансформированных биогеохимических провинциях сокращается продолжительность жизни, растет уровень инфекционных и неинфекционных заболеваний. Количество попадающих в организм человека поллютантов и адаптационная устойчивость в этих условиях в значительной степени зависят от природной устойчивости биогеохимических циклов и пределов их гомеостатического регулирования (рис. 18.10).

Адаптационные процессы в таежно-лесном нечерноземном биогеохимическом регионе более чувствительны к нагрузкам агрохимикатов, когда большое число физиологических параметров изменяется в ответ на поступление загрязняющих веществ (возрастает относительная величина корреляционного графа).

Показанная в табл. 18.6 взаимосвязь между изучаемыми антропогенными факторами и физиологическими показателями в большинстве случаев подтверждается в одном из регионов (для 8 параметров), как правило, с большей степенью доверительной вероятности (для 7 параметров), эффект не зависел от региона для 4 и обнаружился впервые для 3 физиологических показателей. Так, например, дифференциация данных по биогеохимическим регионам подтвердила значимость радионуклидного загрязнения с более высокой степенью достоверности для установленных выше параметров и выявила ее впервые для сегментоядерных нейтрофилов и лимфоцитов у взрослых.



Р и с. 18.10. Оценка чувствительности адаптационных процессов в связи с применением агрохимикатов в таежно-лесном нечерноземном и лесостепном и лесостепном черноземном биогеохимических регионах

Итак, среди факторов, обусловливающих физиологическую гетерогенность популяций, помимо генотипических свойств организма значительная роль принадлежит биогеохимическим условиям среды обитания. Установлена статистически достоверная взаимосвязь показателей белкового ($p = 0{,}02 - 0{,}05$) и липидного спектров крови ($p = 0{,}05$), неспецифических факторов защиты ($p = 0{,}05$), красной ($p = 0{,}01 - 0{,}08$) и белой крови ($p = 0{,}02$) с принадлежностью к биогеохимическому региону. Количественные изменения характеризовались более низким содержанием холестерина (на 4,8 %), глобулинов (на 4 %) и более высоким уровнем альбуминов в нечерноземном таежно-лесном и горном регионах (на 2,2 и 8,5 % соответственно) по сравнению с черноземным лесостепным и степным биогеохимическим регионом и разнонаправленными изменениями эритроцитов и гемоглобина у детей и взрослых.

Вопросы и задания к ч. IV

1. Расскажите о трансграничном переносе загрязнящих веществ в Евразии. Приведите примеры.

2. Обсудите политическую потребность в концепции критических нагрузок. Представьте краткое описание политики сокращения эмиссии поллютантов в 1980—1990 гг. в Европе и Северной Америке.

3. Дайте определение критических нагрузок и критических концентраций. Каковы достоинства и недостатки концепции критических нагрузок по сравнению с подходом наиболее доступных технологий для разработки стратегии сокращения выбросов поллютантов?

4. Каковы основные биогеохимические принципы, положенные в основу критических нагрузок? Охарактеризуйте основные преимущества использования параметризации биогеохимических циклов для установления экологических стандартов.

5. Какие типы воздействий могут быть выражены при поступлении кислых выпадений в наземные и водные экосистемы?

6. Опишите обобщенную схему для расчета критических нагрузок и представьте краткое описание каждого шага.

7. Укажите основные источники неопределенности при расчетах критических нагрузок. Рассмотрите эти неопределенности с позиций количественной оценки экологического риска.

8. Обсудите применение подходов, связанных с экологической оценкой риска влияния кислых дождей на экосистемы.

9. Охарактеризуйте взаимосвязи между подходами, основанными на расчетах критических нагрузок и оценке экологического риска для эффекториентированной оценки кислых выпадений в природных экосистемах.

10. Обоснуйте актуальность исследований по оценке взаимосвязи между геохимией окружающей среды и здоровьем населения.

11. Каковы основные структурные биогеохимические единицы, используемые для биогеохимического описания биосферы? Сравните зональные и азональные биогеохимические единицы и объясните их различия.

12. Каковы недостаточные, оптимальные и избыточные уровни содержания элементов в биогеохимических пищевых цепях? Покажите теоретическую кривую и обсудите предельные величины.

13. Опишите обобщенную модель биосферы и роль различных звеньев в биогеохимических пищевых цепях.

14. Какие основные пути миграции элементов существуют в наземных экосистемах? Представьте основные системы и объясните их взаимодействия.

15. Приведите примеры биогеохимического картографирования в масштабе континента. Расскажите об основных методологических подходах к подобному картографированию.

16. Каковы методы биогеохимического картографирования? Какая информация необходима для разномасштабного биогеохимического картографирования?

17. Дайте определение понятия адаптации человека в среде обитания и укажите роль различных химических и физических факторов в этом процессе.

18. Что такое эндемические заболевания? Приведите примеры для России и других регионов мира.

19. Какие физиологические параметры наиболее чувствительны к биогеохимическим условиям среды обитания человека и почему?

20. Дайте определения и опишите примеры жизненно важных и нежизненно важных элементов.

21. Каковы величины ПДК для различных элементов? Обоснуйте предположения относительно варьирования величин ПДК в различных странах.

22. Охарактеризуйте фоновые геохимические условия среды обитания человека и их обобщенную роль в параметрах здоровья проживающего населения.

23. Что понимают под жесткостью воды? Приведите примеры взаимосвязи между этим геохимическим показателем и заболеваемостью.

24. Каковы условия формирования кислых поверхностных и грунтовых вод?

25. Назовите геохимические факторы, обусловливающие миграцию металлов в кислых условиях. Приведите примеры.

26. Какие заболевания обусловлены употреблением избыточных количеств подвижных форм алюминия и бериллия?

27. Какова роль окислительно-восстановительных условий в миграции металлов? Приведите примеры для наземных и водных ландшафтов.

28. Охарактеризуйте геохимию мышьяка и обусловленные геохимическими факторами заболевания человека.

29. Приведите примеры нежизненно важных элементов, геохимическая миграция которых возрастает в условиях антропогенеза.

30. Опишите миграционные потоки, токсичность и аккумуляцию в организме человека на примере свинца и кадмия.

31. Дайте определение геохимически обусловленного дефицита элементов и его воздействия на здоровье местной человеческой популяции.

32. Опишите геохимию селена. Какова его роль в заболеваниях человека? Приведите примеры воздействия как дефицитного, так и избыточного содержания этого элемента.

33. Рассмотрите геохимию йода и обусловленные его дефицитом заболевания. Перечислите меры профилактики этих заболеваний.

34. Опишите геохимию фтора. Какова его роль в заболеваниях человека? Приведите примеры воздействия как дефицитного, так и избыточного содержания этого элемента.

35. В чем заключается взаимосвязь физиологических параметров человека с состоянием окружающей среды? Приведите параметры, наиболее чувствительные к воздействию различных поллютантов.

36. Рассмотрите направленность адаптационных процессов при воздействии загрязняющих веществ в различных биогеохимических регионах.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Агаджанян Н.А., Воложин А.И., Евстафьева Е.В. Экология человека и концепция выживания. — М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2001. — 240 с.

Алексеенко В.А. Экологическая химия. — М.: Логос, 2000. — 627 с.

Базилевич Н.И. Биологическая продуктивность экосистем Северной Евразии. — М.: Наука, 1993. — 293 с.

Вернадский В.И. Биосфера. — М.: Мысль, 1967. — 376 с.

Глазовская М.А. Почвы Мира. Ч. 1 и 2. — М.: Изд-во МГУ, 1978. — 427 с.

Добровольский В.В. Основы биогеохимии. — М.: Академия, 2003. — 400 с.

Касимов Н.С. Геохимия ландшафтов зон разломов. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 120 с.

Ковальский В.В. Геохимическая экология. — М.: Наука, 1974. — 274 с.

Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. — М.: Наука, 1985. — 261 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. — М.: Астрея-2000, 1999. — 763с.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. — М.: Наука, 2001. — 301 с.

Adriano E.D. Biogeochemistry of Trace Metals. — London, Tokyo: Lewis Publishers. 1986. — 512 p.

Bailey R.G. Ecoregions: the ecosystem geography of the oceans and continents. — N. Y.: Springer. 1998.

Boyer E.H., Howarth R.W. The nitrogen cycle at regional to glabal scale. — Kluwer: Acad. Publishers, 2002. — 519 p.

Engel M.H., Macko S.A. (Eds). Organic geochemistry. Principles and applications. — N. Y. and London: Plenum Press, 1993. — 890 p.

Fenchel T., King G.M., Blackburn T.H. Bacterial biogeochemistry. — London Acad. Press, 1998. —.307 p.

UBA. Manual on methodologies and criteria for mapping critical levels/ loads and geographical areas there they are exceeded. — Berlin, 2004. — 142 p + Annex.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсорбция 220
Азот
  биогеохимические циклы 135—180
  источники и поглотители 137
  концентрация в атмосфере 96—102
  концентрация в средах 135
  нитраты, NO_3^-
  овощи 391—393
  питьевые воды 167—172
  нитриты, NO_2^- 139
  нитрозоамины 393
  время жизни 99
  закись 137—139
  источники 139
  источники кислых дождей 353—354
  образование NO 137—139
  окись 137
  растворимость в воде 105
  органические нитраты 139
  разрушение озона 138, 177
  фиксация 135, 140
Аляска, изменение климата
  тундра 310
Аммоний 135, 338, 339
Аммонификация 137, 139, 141
Антарктида 134
Аральское море 237
Арктика 310—311
Аэрозоль 191—194

Б

Биогеохимия 3—5, 385
Биогеохимия макроэлементов
  азот 135—175
  кальций 212—215
  кремний 201—210
  сера 191—196
  фосфор 180—189
  углерод 116—128
Биогеохимия микроэлементов, гл. 13
  бор 235—241
  медь 219—226
  молибден 241—242
  селен 233—234, 403
  цинк 227—232
Биогеохимия окружающей среды
  азот 391
  кадмий 400
  ртуть 395
  свинец 398
  тяжелые металлы 394
Биогеохимия человека, гл. 18
  адаптация физиологическая 368
  биогеохимические провинции 373—384
  фтор 406
  тяжелые металлы 394
Биогеохимическое картирование 373
  биогеохимические коэффициенты 282—309
  кривая адаптации 369
  модель биосферы 370
  таксоны картирования 366—369
Биогеохимические стандарты 353
Биогеохимические циклы
  взаимодействие 242—271
Биоконцентрация
  критические нагрузки 354
  модели расчета 359
Биологическая экспозиция
Бореальные леса 284, 291, 316

В

Вегетация, кислые дожди 389
Вернадский В.И. 3, 11—17
Взаимодействие биогеохимических циклов
  водные экосистемы 250—260
  модели 276—281
  наземные экосистемы 260—267
  стехиометрия 243—250, 260—267
  термодинамика 268—271
Виноградов А.Н. 3, 366
Водоросли 108—110
Баланс глобальный 9
Вулканы 40, 42
Выпадения
  кислые дожди 356
  поллютанты 360

Г

Габер, процесс 138
Газы
  окисление 36, 140
  растворение 103—104
Генри, закон 104
Глобальная средняя температура
  геологическая история 135, 136
  потепление 118

Д

Денитрификация
  биогеохимический круговорот 137, 138
  наземные экосистемы 150—153
  океаны 154—160
Дожди
  высвобождение аммония 137
  источники кислотности 353
  кислые 356—358
  окисление серы 355
  pH 356—358
  растворение тяжелых металлов 356—359
  сжигание углей 353—356
  смог фотохимический 355
  сокращение эмиссии 353—356
  химия 353—354
Дыхание, фотосинтез 64, 65

Ж

Железо
  в биосфере 255, 400
  окисленное 33, 38
  связанные железные формации 33, 37
Жесткость воды 388

З

Загрязнение окружающей среды
  Биогеохимические циклы 351, 352
  химическое 394
Закон
  Генри 104
  Либиха 11
Здоровье людей
  качество воздуха 408
  кислые дожди 363, 399
  ПДК 387, 393
  токсиканты385
Зубная эмаль
  гидроксилапатит 407
  фторирование вод 406, 407

И

Известняк
  воздействие кислых дождей 361
  известкование озер 361
Изотопы
  датировки 79
  фракционирование 63
  сера 78
  углерод 75
Ионы, природные воды 107
Ионный обмен
  почвы 113
  смягчение воды 315
Ирригация 223—225

К

Кадмий
  питьевые воды 400
  почвы 400
  с/х продукция 400
Калифорния
Канада
  кислые дожди
  Монреальский протокол
  стандарты качества воздуха
Канцер
  канцерогенные вещества 395
  рак кожи
  рак легких
  рак костей
Карбонатное равновесие в океане 213—215
Карбонаты 29—31, 37, 215
Карбонаты кальция/магния

определение 29—31
спецификация 215—217
Кислород
Биогеохимия 34, 65—70
источники и поглотители 38
период существования 21, 99
растворимость в воде 39
фотолиз 66—67
Кислые дожди
воды 363
здоровье человека 355
Конвенция Женевская 354
леса 354—366
наземные экосистемы 354—366
сооружения 354—356
с/х культуры 354—356
Китай, кислые дожди 353
Климат, воздействие тепличных газов
геологическая шкала 28—31
изменение 135
предсказание 135
Критические нагрузки
азот 353—364
биогеохимические стандарты 357—360
водные экосистемы 354
Восточная Азия 353
Восточная Европа 353
наземные экосистемы 353—357
параметры 357
превышения 359
сера 353
экономические аспекты 362—365

Л

Ландшафты 143—151
Леса
подкисление 353—355
тяжелые металлы 311—348
Лесные экосистемы
Биогеохимические циклы 316—348
критические нагрузки 359—362

М

Мангровые экосистемы 341—348
Медь
биогеохимический цикл 219—226
содержание в растениях 220—225
содержание в почвах 220—225
соотношение с Mo 242
Металлы
амальгама 396
биогеохимические циклы 396—398
загрязнение 396—398
кадмий 394, 400
свинец 398—400
содержание в питьевых водах 387, 389
спецификация 401
сульфиды 401
ртуть 395—398
токсичность 394
Метан
период жизни 99
растворимость в воде 103—104
тепличный газ 97
Метангидраты 103—1004
Метгемоглобинемия 392
Метиолирование ртути 395—396
Модели
биогеохимические 271—281
экосистемные 275—277
Молибден
биогеохимические провинции 241
соотношение с медью 242
эндемическая подагра 242

Н

Нефть
кероген 81
породы 89
состав 85—89
эволюция 82—85
Никель 395
Нитрификация 136—139
Ноосфера 370, 372

О

Озон 32, 35
Океан
Боратное равновесие 123—124
источник CO_2 117—118
поглотитель CO_2 117—118
Окисление
в водной фазе 353—355
в газовой фазе 353—355
в почве 139
Окисление серы 353
Окружающая среда
Агентство по охране, США 399
охрана 353—360
Органические вещества в питьевой воде 108—109
Органический углерод, TOC 125—129

П

ПДК (предельно допустимые концентрации) 385—386
критические уровни 354
стандарт (сравнения) 385—386
Первичная продукция водоемов 172
Пищевые (трофические) цепи
биогеохимические 8—9
pH 37
Поведение токсикантов в организме 385—410
Подземные воды
нитраты 167—172
Поллютанты (загрязняющие вещества)
классы поллютантов 395
реакция организма 385—410
стандарты 385
Популяция 310—349
Почвенные растворы 115
Почвы
загрязнение 220—221
засоление 408—411
микроорганизмы 114

Р

Радиоактивность 410
Растворимый кислород 104
Региональнпя биогеохимия
аридные экосистемы 295, 302, 304, 308
арктические экосистемы 289, 310—312
бореальные экосистемы 291
мангровые экосистемы 341—348
пустынные экосистемы 308
степные экосистемы 295
суббореальные экосистемы 291
субтропические экосистемы 296
тропические экосистемы 297
тундровые экосистемы 310—315
экстрааридные экосистемы 286
Рецепторы 360
Рециклирование 255
Россия
Женевская конвенция 354
изменение климата 132—133
критические нагрузки 355—360
метангидраты 310—315
тундра 310
Ртуть
амальгамы 396
баланс 397
биоаккумуляция 397
болезнь Минаматы 396
в рыбах 396—397
метилирование 395
отравлсние 396—398
потери в окружающую среду 396
производство 396—398
регулирование 387
содержание в воздухе 395
содержание в крови 397
содержание в питьевых водах 386
содержание в пище 395—398
спецификация 395
стандарты 395
токсичность 395
эмиссия 395
Рыбы
гибель, подкисление 355

С

Свинец
баланс 399
биоаккумуляция 399
в рыбах 399
в окружающей среде 398—400
выведение из организма 399
история использования 398—400
комплексация с ЭДТА 399
питьевые воды 399
содержание в скелете 399
токсикология 398—400
Сельское хозяйство
азотные удобрения 177
воздействие кислых дождей 355
органические удобрения 164
стоки сельскохозяйственные 164
тяжелые металлы 180
фосфорные удобрения 185
экономические потери 185—186
Сера
биогеохимический круговорот 191—201
взаимодействие с углеродом 71—77
критические нагрузки 353
окислы 353

сокращение эмиссий 353—354
эволюция 77
эмиссия 353
Сера, двуокись
снижение выбросов 353
стоимость 365
Сера, окись
источники кислых дождей 197
Синергизм 406—407
Скандинавия, кислые дожди 353
Солнце
активность 32
радиация 32
спектр солнечного света 33
энергия 32
Спецификация
водная ртуть 395
кадмий 400
карбонаты 213
металлы 401
Средняя Азия, питьевые воды 169
США
Агентство охраны окружающей среды 188
Великие озера, эвтрофирование 187
трансграничное загрязнение 355

Т

Температура
глобальное потепление 135
Термодинамика 263—270
Токсиканты 394
Тропосферная концентрация
водорода 99
время жизни 99
гидроксил радикала 99
озона 99
углекислого газа 99
Тундра 310—315
Тяжелые металлы в окружающей среде
биогеохимия 218, 389
источники 390
критические нагрузки 353—355

У

Углерод
баланс 131
биогеохимический цикл 116—133
изотопы 74—75
соотношение
C:N 348—368
C:P 348—368
C:S 348—368
эволюция 71—76
Углерод, общий органический 133
Углерода двуокись, CO_2
время жизни 99, 116
источники 116—117
концентрация 118
поглощение 117
растворимость в воде 105
сжигание 116
тепличный газ 135
фотодиссоциация 95

Ф

Физиологические реакции
токсиканты 391—408
Физиология человека 382, 408—412
Фитопланктон 125—127
Флюороз 407
Фосфаты
эвтрофирование 172
Фотосинтез
дыхание 66—67
оксигенный 66—67
эволюция 6—67
Фракционирование сырой нефти 86
Франклин, экспедиция 399
Франция 170—171
Фторапатит 180

Х

Химия,
кислых дождей 394
Хром 218, 380, 387

Ц

Циклы биогеохимические
азота 96, 135
тяжелых металлов 218
фосфора, воды 9, 181
Циклы, геохимические
предбиотичеекие 40
Цитохром

Ч

Частицы атмосферные
морские соли 122—124

Ш

Швеция
ртуть 398

Щ

Щелочность 37, 123

Э

Эвапораты 42
Эволюционная биогеохимия
биогенные отложения 42, 88
биогеохимические циклы 8—9
геохимические циклы 43—44
минеральные циклы 44
оксигенация атмосферы 39
предбиотическая Земля 19—44
происхождение океана 35—40
происхождение жизни 45—79
происхождение элементов 19—22
роль биогеохимичееких циклов 3—11
фракционирование изотопов 77—79
эволюция биогеохимических циклов 45—70
эволюция Земли 19—45
эволюция серы 77
эволюция углерода 71—76
Эвтрофирование 172
ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) 399
Экологическая оценка риска
вероятностные подходы 362—365
влияние неопределенности 362—365
воздействие 365
количественная оценка 362
критические нагрузки 353
подкисление 355
Экотоксикология 397—408

Я

Ядерные кислоты 56—57
Ядро клетки 54—59

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

ЧАСТЬ I. ВВЕДЕНИЕ В БИОГЕОХИМИЮ 6

Глава 1. **Базовые концепции биогеохимии** 6
Глава 2. **История развития биогеохимии** 11
Вопросы и задания к ч. I 17

ЧАСТЬ II. ЭВОЛЮЦИОННАЯ БИОГЕОХИМИЯ 18

Глава 3. **Происхождение элементов и эволюция минеральных циклов** . . . 19
3.1. Первичный синтез элементов 19
3.2. Эволюция Земли 23
3.3. Предбиотическая Земля и минеральные циклы 40
Глава 4. **Происхождение жизни и эволюция биогеохимических циклов** . . . 45
4.1. Возникновение жизни на Земле 46
4.2. Эволюция биогеохимических циклов 61
Глава 5. **Роль биогеохимических циклов в формировании биогенных отложений** 81
5.1. Формирование биогенных отложений из керогена 81
5.2. Биогеохимические факторы формирования состава нефти 85
Вопросы и задания к ч. II 90

ЧАСТЬ III. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ 92

Глава 6. **Биогеохимический круговорот элементов в различных средах биосферы** 92
6.1. Биогеохимические циклы макроэлементов в атмосфере 96
6.2. Биогеохимические циклы элементов в водных экосистемах суши . . 102
6.3. Биогеохимические функции почв 110
Глава 7. **Биогеохимия углерода** 116
7.1. Распределение углерода в биосфере 116
7.2. Круговорот углерода в наземных экосистемах 119
7.3. Биогеохимические процессы углерода в водных экосистемах 121
7.4. Глобальные потоки углерода 128
Глава 8. **Биогеохимия азота** 135
8.1. Процессы азотного цикла 136
8.2. Основные параметры биогеохимического цикла азота 138
8.3. Современная биогеохимия азота 142
8.4. Региональный биогеохимический баланс азота 146
8.5. Антропогенное воздействие на вымывание азота в грунтовые воды . 163
8.6. Эвтрофирование поверхностных вод 172
8.7. Глобальный цикл азота 175

Глава 9. **Биогеохимия фосфора** 180
9.1. Соединения фосфора в биосфере 180
9.2. Потоки и запасы фосфора в биосфере 183
9.3. Глобальный биогеохимический цикл фосфора 189
Глава 10. **Биогеохимия серы** 191
10.1. Соединения серы на Земле 191
10.2. Сера в биосфере 192
10.3. Глобальные потоки и запасы серы 196
Глава 11. **Биогеохимия кремния** 201
11.1. Кремний в биосфере 201
11.2. Биогеохимический круговорот кремния 204
11.3. Глобальные запасы и потоки кремния 210
Глава 12. **Биогеохимия кальция** 212
12.1. Кальций в биосфере 212
12.2. Растворимость соединений кальция в природных водах 212
12.3. Глобальный цикл кальция 215
Глава 13. **Биогеохимия основных микроэлементов** 218
13.1. Биогеохимия меди 219
13.2. Биогеохимия цинка 227
13.3. Биогеохимия селена 233
13.4. Биогеохимия бора 235
13.5. Биогеохимия молибдена 241
Глава 14. **Взаимодействия биогеохимических циклов** 242
14.1. Стехиометрические аспекты поглощения питательных элементов и их роль в лимитировании продуктивности экосистем 243
14.2. Стехиометрические аспекты рециклирования питательных веществ 260
14.3. Термодинамика и биоэнергетика бактериального синтеза 268
14.4. Биогеохимическое моделирование 271
Глава 15. **Биогеохимическая характеристика глобальных экосистем** 282
15.1. Параметризация биогеохимического круговорота 282
15.2. Евразия 289
15.3. Северная Америка 297
15.4. Латинская и Южная Америка 302
15.5. Африка 305
15.6. Австралия 306
Глава 16. **Роль микроорганизмов в биогеохимических циклах** 310
16.1. Тундровые экосистемы 310
16.2. Бореальные и суббореальные лесные экосистемы 316
16.3. Лесостепные, степные и пустынные экосистемы 329
16.4. Тропические экосистемы 335
Вопросы и задания к ч. III 348

ЧАСТЬ IV. БИОГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 351

Глава 17. **Критические нагрузки поллютантов на экосистемы** 353
17.1. Трансграничное загрязнение воздуха 353
17.2. Концепция критических нагрузок 354

Глава 18. **Биогеохимическая адаптация человека к окружающей среде** . . . 366
18.1. Биогеохимическая организованность биосферы и физиологическая гетерогенность популяций . . . 366
18.2. Пространственная структура биогеохимической организованности биосферы в Северной Евразии . . . 373
18.3. Адаптация здоровья человека к биогеохимической гетерогенности биосферы . . . 382
18.4. Биогеохимия природных сред и здоровье человека . . . 385
18.5. Экотоксикологические проблемы нарушния биогеохимических циклов 391
18.6. Геохимически обусловленный дефицит жизненно важных элементов 403
18.7. Оценка взаимосвязи физиологических парамстров человека с состоянием окружающей среды . . . 408
Вопросы и задания к ч. IV . . . 413

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА . . . 415

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . 416

Учебное издание

Башкин Владимир Николаевич

БИОГЕОХИМИЯ

Редактор *Л.И. Захватова*. Внешнее оформление *К.И. Мандель*.
Технический редактор *Л.А. Маркова*. Компьютерная верстка *Е.М. Есакова*.
Корректор *В.В. Кожуткина*

Изд. № РЕНТ-485. Подп. в печать 20.05.08. Формат 60×88$^{1}/_{16}$.
Бум. офсетная. Гарнитура «Ньютон». Печать офсетная.
Объем 25,97 усл. печ. л., 26,71 усл. кр.-отт.
Тираж 2000 экз. Заказ № 3329.

ОАО «Издательство «Высшая школа», 127994, Москва,
Неглинная ул., 29/14, стр. 1.

Тел.: (495) 694-04-56.
http://www.vshkola.ru. E-mail: info_vshkola@mail.ru

Отдел реализации: (495) 694-07-69, 694-31-47, факс: (495) 694-34-86.
E-mail: sales_vshkola@mail.ru

Отпечатано в ОАО «Ивановская областная типография».
153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6.
E-mail: 091-018@rambler.ru