

Лекция 3. Химия литосферы и педосферы. Особенности структуры, состава, динамики и природных физико-химических процессов.

Земная кора — это внешняя твёрдая оболочка Земли. Снизу она ограничена поверхностью Мохоровичича, на которой происходит резкий скачок скорости распространения продольных сейсмических волн (от 7 до 8 км/с). Земля обладает корой двух типов.

Континентальная кора имеет толщину 35...45 км под равнинами и до 75 км под горными поясами. В ее строении можно выделить три слоя: осадочный (прерывистый слой толщиной 0...20 км); верхняя кора (образованная в основном гранитами и гнейсами, толщиной 15...25 км); нижняя кора (предположительно образованная базальтами, толщиной 12...35 км).

Океаническая кора состоит главным образом из базальтов и имеет небольшой верхний осадочный слой. Она непрерывно образуется в срединно-океанических хребтах из застывающей магмы, которая поступает из мантии в зонах раздвижения литосферных плит. Существуют зоны субдукции, в которых участок «старой» океанической коры пододвигается под участок океанической или континентальной коры и погружается обратно в мантию. В связи с этими процессами океаническую кору можно назвать сравнительно молодой – самые древние ее участки образовались около 160 млн. лет назад, в то время как верхняя континентальная кора имеет возраст до 3...4 млрд. лет.

Химический состав земной коры изучен по результатам бурения. У.Ф. Кларк обобщил результаты химического анализа тысяч образцов минералов и горных пород из скважин США и пришел к выводу, что средний элементный состав верхней коры (без осадочных пород) близок к граниту. Интересно, что более 99 массовых процентов (масс%) приходится всего на 15 химических элементов (см. табл. 1). Высокое содержание кислорода в горных породах связано с образованием им нелетучих соединений со многими элементами даже при высоких температурах.

Таблица 1

Содержание элементов земной коры

Элемент	Масс%	Элемент	Масс%	Элемент	Масс%	Элемент	Масс%
O	49,5	Ti	0,41	Ba	0,026	Li	0,0060
Si	25,8	Cl	0,19	Zr	0,021	Ce	0,0043
Al	7,57	P	0,09	Cr	0,019	Co	0,0037
Fe	4,70	C	0,087	Ni	0,015	Sn	0,0035
Ca	3,38	Mn	0,085	Sr	0,014	Y	0,0026
Na	2,63	S	0,048	V	0,014	Nd	0,0022
K	2,41	N	0,030	Zn	0,012	Nb	0,0019

Mg	1,95	Rb	0,029	Cu	0,010	Pb	0,0018
H	0,88	F	0,028	W	0,0064	Итого	99,98%

В память об ученом среднее содержание элемента в коре предложили называть кларковым числом или кларком. Различают кларки массовые (в масс %, в г/т или в г/г) и атомные (в % от числа атомов). Элементы с кларками выше 0,1 масс% называют главными, с кларками порядка 0,01 масс % и ниже – редкими. Редкие элементы могут встречаться в концентрированном виде (например, обнаружены месторождения Li, Cs, Be, La, Mo, W, Ir, Os, Pt, U, Th, Pb, Hg и др.) или же присутствовать только как примеси в минералах более распространенных элементов – в последнем случае их называют редкими рассеянными элементами (Rb, Sc, Ga, In, Tl, Hf, Ge, Se, Te, Re, Cd, Br, I и др.).

Все многообразие слагающих земную кору горных пород по их происхождению можно разделить на три группы: магматические, осадочные и метаморфические. В каждой группе можно выделить несколько подгрупп (рисунок 1).

Магматические (изверженные) породы, называемые также первичными, образовались из магмы, плазменной субстанции, поднимающейся из глубин планеты. В том случае, когда магма не выходит на поверхность, процессы породообразования при охлаждении плазмы протекают в глубине земной коры, образуются глубинные породы. Породы, образовавшиеся из магмы, которая подошла близко к земной поверхности или вылилась на нее через трещины и разломы, называют излившимися плотными. К излившимся пористым (вулканогенным) относятся породы, получившиеся из продуктов, выброшенных через кратеры вулканов.

Осадочные породы вторичны по отношению к изверженным, поскольку исходным материалом для их формирования являются продукты разрушения (выветривания) магматических пород. При механическом разрушении в результате выветривания первичных пород образуются механические отложения (осадочные породы), которые могут находиться в рыхлом или в сцементированном состоянии. Химические осадки образуются в природе подобно осадкам в пробирке – при осаждении продуктов взаимодействия растворенных (вымытых из породы) веществ. Органические отложения (органогенные осадки) представляют собой неорганическую часть древних организмов (ракушек, водорослей).



Рисунок 1. Упрощенная классификация горных пород по происхождению

Метаморфические породы также вторичны. Они образовались в результате метаморфизма (превращения) изверженных или осадочных пород. Метаморфизация происходит при действии высоких температур, высокого давления, горячих растворов, циркулирующих в породах. Эти факторы проявляются при тектонических процессах, когда резко меняются «условия существования» ранее образовавшихся пород. Метаморфизм состоит в существенном изменении структуры породы при неизменном (или незначительно изменившемся) химическом составе.

Важнейшая характеристика магматической породы — химический состав. Наибольшее значение имеет классификация по содержанию в породах кремнезёма SiO_2 , и щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). По содержанию щелочей породы делятся на серии. Выделяются породы нормальной, субщелочной и щелочной серий. Формальным признаком такого деления служит появление в породе специфических щелочных минералов. По содержанию SiO_2 породы разделены на ультраосновные — SiO_2 в породе меньше 45 %, и

основные — если содержание SiO_2 находится в диапазоне от 45 % до 54 %, средние — если от 54 до 65 % и кислые — содержание SiO_2 больше 65 %.

Живое вещество биосферы по своему элементному составу заметно отличается от коры и гидросферы (см. табл. 2 и 3). Как известно, вода — основа жизни: организмы животных и растений содержат от 50 до 99% воды (в организме взрослого человека 65% воды). Еще одним ключевым элементом жизни является углерод. На основе различных углеродных структур (с участием Н и О, а также N, P, S) образовано множество органических соединений, выполняющих в организме барьерные, опорные, транспортные, информационные функции.

Важнейшими группами биомолекул являются липиды, углеводы, белки, азотистые основания. Отличительной особенностью живого вещества (по сравнению с абиогенными условиями) является высокая скорость протекания внутриклеточных реакций, осуществляемых под действием белковых катализаторов (ферментов).

Общая масса живых организмов в биосфере оценивается в $2 \cdot 10^{18}$ г в пересчете на сухое вещество. Считается, что наземная растительность составляет более 90 % биомассы суши. Для океана биомасса животных оценивается в $6 \cdot 10^{15}$ г, водных растительных организмов $0,3 \cdot 10^{15}$ г, то есть в 20 раз меньше. Несмотря на существенные различия в биомассе, по первичной годовой (продуцированию биомассы) продукции суша и океаны близки. Растения на суше продуцируют в $48 \cdot 10^{15}$ г С в год, морские организмы $51 \cdot 10^{15}$ г С в год, при этом содержание углерода в организмах составляет $560 \cdot 10^{15}$ (суша) и $1,8 \cdot 10^{15}$ г С (море).

Биомасса прокариот на Земле оценивается в $(4...6) \cdot 10^{30}$ клеток, что составляет $350...550 \cdot 10^{15}$ г С, $85...130 \cdot 10^{15}$ г N, $9...14 \cdot 10^{15}$ г P. Биомасса растений на Земле считается равной биомассе прокариот. Прокариоты содержат 60...100% от С, содержащегося в растениях, и более чем в 10 раз превосходят их по количеству N и P.

Биомасса криля (основного корма китов и рыб) оценивается в $379 \cdot 10^{12}$ г, синих китов — $(0,5...35,7) \cdot 10^{12}$ г, муравьев — $(900...9000) \cdot 10^{12}$ г, морской рыбы — $(800...2000) \cdot 10^{12}$ г, людей $335 \cdot 10^{12}$ г ($100 \cdot 10^{12}$ г сухой массы), скота $520 \cdot 10^{12}$ г.

Таблица 2

Средний элементный состав живого вещества суши (в % от живой массы)

Эл-т	% (от живой массы)	Эл-т	% (от живой массы)	Эл-т	% (от живой массы)
О	70	Si	$2 \cdot 10^{-1}$	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$
С	18	P	$7 \cdot 10^{-2}$	Al	$5 \cdot 10^{-3}$
Н	10,5	S	$5 \cdot 10^{-2}$	Ba	$3 \cdot 10^{-3}$
Ca	$5 \cdot 10^{-1}$	Mg	$4 \cdot 10^{-2}$	Sr	$2 \cdot 10^{-3}$

N	$3 \cdot 10^{-1}$	Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$
K	$3 \cdot 10^{-1}$	Na	$2 \cdot 10^{-2}$	B	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3

Средний состав организма человека (% от сухой массы)

Эл-т	% (от сухой массы)	Эл-т	% (от сухой массы)	Эл-т	% (от сухой массы)
O	20	N	8,5	Na	0,4
C	50	P	2,5	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$
H	10	S	0,8	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$
Ca	4	Mg	0,1	I	$5 \cdot 10^{-5}$
K	1	Cl	0,4	Se	$3 \cdot 10^{-5}$

В веществе фитопланктона массовое содержание углерода, азота и фосфора характеризуется соотношением Редфилда C:N:P = 106:16:1. Это соотношение позволяет судить о том, какой элемент (азот или фосфор) ограничивает развитие фитопланктона в различных областях океана (углерода в воде всегда более чем достаточно).

Элементы, содержание которых в организме выше сотых долей процента, называют макроэлементами, а элементы с содержанием ниже 0,01% – микроэлементами. Также выделяют ультрамикроэлементы с содержанием менее порядка 10^{-6} % от массы тела. Для человека микроэлементом является кремний (см. табл. 4); в то же время для некоторых простейших, животных и растений он является макроэлементом и используется для образования жестких частей (скелета у губок, раковин у некоторых радиолярий, панциря у диатомовых водорослей, оболочки эпидермальных клеток у хвоща).

Функции многих микроэлементов хорошо изучены. Например, железо участвует в процессах переноса кислорода у млекопитающих (входит в состав гемоглобина эритроцитов крови), медь выполняет ту же функцию у некоторых моллюсков и членистоногих (входит в состав гемоцианина, растворенного в гемолимфе). Многие металлы (Cu, Fe, Zn, Co, Mo, Ni, Mn, Cr и др.) входят в состав различных ферментов, поэтому их поступление с пищей или водой в небольшом количестве жизненно необходимо (помимо этих металлов к жизненно необходимым для человека элементам также относится неметалл йод I). К условно жизненно необходимым для человека элементам относят F, B, Si, Ni, V, Br, Li, As (роль последнего до конца не выяснена). К однозначно токсичными относят Sn, Ag, Sr, Ti, Al, Pb, Cd, Hg, Tl, Bi, В.

Живое вещество создается организмами-продуцентами (бактериями, водорослями, наземными растениями) из неорганических соединений в процессе фотосинтеза и хемосинтеза, при этом элементы из атмосферы, коры и гидросферы вступают в

биогеохимические циклы. Источником энергии для фотосинтеза является солнечный свет, для хемосинтеза – энергия, высвобождающаяся в результате окислительно-восстановительных реакций некоторых соединений. Организмы-консументы (от лат. *consumo* – потребляю) получают уже готовое органическое вещество, поедая продуцентов. Консументами 1-го порядка называют растительноядных животных, консументами 2-го порядка – тех, кто питается консументами 1-го порядка, и так далее. Из этих организмов формируется пищевая цепь, по которой происходит передача органических веществ и заключенной в них энергии. Биомасса организмов, находящихся на более высоком уровне пищевой цепи, в 5...10 раз меньше биомассы организмов предыдущего уровня, поскольку для построения организма используется только небольшая часть веществ пищи, а основное их количество расходуется для получения энергии или в процессе обмена веществ (т.н. правило Линдемана, или «правило 10%»). В конце пищевой цепи находятся организмы-редуценты (бактерии, грибы, черви, ракообразные и др.), которые возвращают элементы в начало цикла, осуществляя деструкцию (минерализацию), т.е. разрушение органических веществ до более или менее простых соединений, которые затем используются продуцентами. Следует отметить, что в процессе жизнедеятельности консументов также происходит минерализация части органических веществ, которые затем поступают с их выделениями в окружающую среду.

В результате выветривания горных пород и воздействия живых организмов сформировался особый промежуточный слой – почва, или педосфера (ее относят к верхней части земной коры). Верхняя граница почвы – это поверхность раздела между почвой и атмосферой (т. е. поверхность суши Земли), либо между почвой и гидросферой для подводных почв (маршевых, мангровых, затопленных рисовых почв и т. п.). Нижняя граница почвы определяется глубиной, на которую произошло изменение исходной горной породы в ходе почвообразования. По данным радиоизотопных методов возраст современных почв составляет от нескольких сотен (подзолы) до нескольких тысяч лет (черноземы).

Первичное почвообразование начинается с момента поселения на горной породе микроорганизмов, способных выдерживать значительные изменения температур и существовать при наличии следовых количеств воды, образующейся, например, за счет конденсации атмосферной влаги на камнях или в микротрещинах. Первыми поселяются автотрофные микроорганизмы (бактерии, водоросли), усваивающие С, N, O из воздуха; позже микробное сообщество пополняется гетеротрофами, потребляющими органические вещества, образуемые автотрофами. Микробы осуществляют биологическое выветривание горных пород, усваивая из них минеральные элементы. Наряду с

биологическим выветриванием происходит и физическое выветривание, в результате чего горная порода измельчается и образуется микробная органо-минеральная пыль, обогащенная биогенными элементами (в пустынях процесс почвообразования останавливается на этой стадии). Эта пыль еще не является почвой, но на ней могут поселиться более требовательные к условиям жизни организмы. Обычно это лишайники, которые ведут более интенсивное биологическое выветривание пород и накапливают под своим покровом слой примитивной почвы толщиной в несколько миллиметров или даже сантиметров, уже способный удерживать влагу.

Лишайники можно назвать организмами-пионерами – они поселяются на безжизненных скалах, а также стенах домов и стволах деревьев, устойчивы к инсоляции и высушиванию, могут поглощать воду из атмосферы при низкой влажности воздуха. Минеральные вещества лишайники могут получать из пыли в воздухе или с дождевой водой. Лишайник – это симбиотический организм, образованный клетками фотосимбионта (цианобактерии или зеленой водоросли) и микосимбионта (гриба). Гифы гриба глубоко проникают в трещины горной породы, а также образуют присоски для закрепления на поверхности скалы. Органические кислоты, выделяемые лишайниками, постепенно растворяют горную породу (происходит ее биологическое выветривание).

На почве, подготовленной жизнедеятельностью лишайников уже могут расти мхи (возможно и существование смешанного покрова из мхов и лишайников). В результате деятельности мхов формируется почва, на которой впоследствии могут поселиться высшие растения (травянистые и древесные). Растения разрыхляют верхний слой грунта, препятствуют сдуванию мелких частиц, вымыванию веществ и испарению воды из грунта, т.е. способствуют дальнейшему сохранению образовавшегося почвенного слоя. По мере формирования почвы происходит последовательная смена ее типов – от сероземов к черноземам, а впоследствии к подзолам. Это связано с закономерностями процессов накопления перегноя и вымывания неорганических и органических веществ из почвы.

Для построения своих организмов высшие растения избирательно извлекают биогенные элементы из значительных объемов грунта (N, S, P, Fe и др. при помощи корневой системы), воздуха (C, O при помощи листьев). Из отмерших частей растений (под действием микроорганизмов, почвенных беспозвоночных и позвоночных животных) формируется гумус, благодаря которому почва значительно обогащается биогенными элементами (см. табл. 4), и это облегчает развитие новых растений. Органические вещества гумуса также необходимы для жизни грибов, простейших, ряда бактерий.

Среднее содержание химических элементов
в литосфере и почвах в % по массе

Эл-т	Литосфера	Почва	Эл-т	Литосфера	Почва
O	47,20	49,00	C	0,10	2,00
Si	27,60	33,00	S	0,09	0,085
Al	8,80	7,13	Mn	0,09	0,085
Fe	5,10	3,80	P	0,08	0,08
Ca	3,60	1,37	N	0,01	0,10
Na	2,64	0,63	Cu	0,01	0,002
K	2,60	1,36	Zn	0,005	0,005
Mg	2,10	0,60	Co	0,003	0,0008
Ti	0,60	0,46	B	0,0003	0,001

О масштабах глобальной геохимической деятельности растений можно судить по следующим данным. Все вулканы на Земле выбрасывают в атмосферу около 3 млрд. т в год твердых продуктов извержения, в которых содержится примерно 150 тыс. т меди. На порядок больше поглощается меди ежегодно растительностью суши. Все реки Земли за год сносят с континентов 2,2 млн. т фосфора в растворенном состоянии и 16 млн. т фосфора в составе взвесей. На этой же площади растительность ежегодно захватывает около 350 млн. т фосфора.

Органическое вещество почвы на 90% составляют *гуминовые вещества*, образующиеся в результате постмортального разложения органических остатков. Последние частично минерализуются (до CO_2 , H_2O и т.п.), но их значительная доля вступает в процесс гумификации. Он идет как с участием живых организмов почвы, так и путем чисто химических реакций окисления, восстановления, гидролиза, конденсации и др. Образующиеся соединения вновь вступают в реакции синтеза или разложения, и это продолжается непрерывно. В результате в почве остаются все более устойчивые к разложению органические соединения сложной и нерегулярной структуры. Следует отметить, что в результате фотосинтеза ежегодно связывается около $50 \cdot 10^9$ т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около $40 \cdot 10^9$ т углерода. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается $(0,6 \dots 2,5) \cdot 10^9$ т углерода.

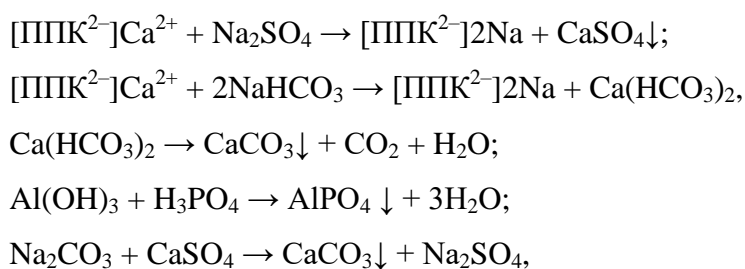
Гуминовые вещества есть почти повсюду в природе. Их содержание в морских водах 0,1...3 мг/л, в речных – 20 мг/л, а в болотах – до 200 мг/л. В почвах гуминовых веществ 1...12%, при этом больше всего их в черноземах. Органогенные горные породы – уголь, торф, сапропель, горючие сланцы – являются лидерами по содержанию этих

соединений; одна из разновидностей бурого угля – леонардит – содержит до 85% гуминовых веществ.

Различают несколько групп гуминовых веществ. Гуминовые кислоты растворимы только в щелочных растворах и извлекаются ими из почвы, гиматомелановые кислоты извлекаются из сырого остатка (геля) гуминовых кислот этиловым спиртом, фульвокислоты растворимы в воде, щелочных и кислых растворах, гумин – это практически нерастворимое и неизвлекаемое из почвы, торфа, компоста и других природных тел органическое вещество.

Почва обладает поглотительной способностью – способностью обменно либо необменно поглощать различные твердые, жидкие и газообразные вещества или увеличивать их концентрацию у поверхности содержащихся в почве коллоидных частиц. Благодаря механической поглотительной способности в почве задерживаются твердые частицы, которые поступают с воздушным или водным потоком и по размерам превышают размер почвенных пор. Например, вода проходя сквозь почвенную толщу, очищается от взвесей, что позволяет использовать это свойство почв и рыхлых пород для очистки питьевых и сточных вод.

Химическая поглотительная способность обусловлена образованием в результате происходящих в почве химических реакций труднорастворимых соединений, выпадающих из раствора в осадок. Поступающие в почву в составе атмосферных, грунтовых, поливных вод катионы и анионы могут образовывать с солями почвенного раствора нерастворимые или труднорастворимые соединения. Например:



где ППК – это почвенный поглощающий комплекс – совокупность минеральных, органических и органоминеральных соединений высокой степени дисперсности, нерастворимых в воде и способных поглощать и обменивать поглощенные ионы.

Биологическое поглощение вызвано способностью живых почвообитающих организмов (корни растений, микроорганизмы) поглощать различные элементы. Биологическая поглотительная способность характеризуется большой избирательностью поглощения, обусловленной специфической для каждого вида потребностью живых организмов в элементах питания.

Физическая поглотительная способность — способность почвы увеличивать концентрацию молекул различных веществ у поверхности тонкодисперсных частиц. Физико-химическая, или обменная, поглотительная способность — способность почвы поглощать и обменивать ионы, находящиеся на поверхности коллоидных частиц, на эквивалентное количество ионов раствора, взаимодействующего с твердой фазой почвы. Это свойство почвы обусловлено наличием в ее составе почвенного поглощающего комплекса, связанного с почвенными коллоидами.

В связи с поглощающей способностью почв велика их роль в обезвреживании токсичных веществ. Благодаря способности органических и неорганических компонентов почвы связывать другие вещества замедляется проникновение последних из атмосферы, биосферы и с поверхности грунта в почвенные и подземные воды. Токсичные органические компоненты (например, пестициды и полиароматические углеводороды) постепенно разрушаются почвенными микроорганизмами. Некоторые неорганические вещества (например, нитраты, сульфаты) также претерпевают химические превращения под действием почвенной микрофлоры. Ряд неорганических примесей (например, тяжелые металлы и радиоактивные элементы) длительное время сохраняется в связанном состоянии в почве (в виде малоподвижных или труднодиссоциирующих соединений). Однако, способность педосферы к задерживанию токсикантов не безгранична. Следует отметить, что накопление токсичных веществ в почве приводит к увеличению их содержания в организмах продуцентов; для некоторых веществ возможна и дальнейшая передача по пищевой цепочке (к консументам 1-го и следующих порядков).

Цикл серы

В земной коре содержится $18,8 \cdot 10^6$ Гт серы, в том числе в осадочных породах $5 \cdot 10^6$ Гт S (главным образом в виде сульфатов и сульфидов), в почве — около 25 Гт S в органическом веществе, примерно на порядок больше входит в состав минеральных компонентов.

Концентрация серы в организмах составляет 0,34...1,2 % сухого вещества; в состав живых организмов входит около 9 Гт серы, из них 8,5 Гт приходится на биомассу суши и 0,15 Гт — на биомассу океана. В атмосфере содержится 0,0043 Гт S (из них 0,7 Мт H_2SO_4 , 0,5 Мт SO_2 , 2,3 Мт COS и 0,8 Мт остальных соединений серы). В океанах находится $1,3 \cdot 10^6$ Гт S благодаря высокой растворимости сульфатов (концентрация сульфатов в морской воде составляет около 2,7 г/л) и, как следствие, большого вклада их водной миграции в глобальную циркуляцию серы. Основное количество серы в настоящее время поступает из верхней мантии с вулканическими газами.

Мировое производство серы оценивается в 60 Мт/год (2022); около 50% ее используется в производстве серной кислоты, около 25% для производства сульфитов, 10...15% для борьбы с вредителями сельхоз культур, около 10% – как вулканизирующий агент в производстве резины.

Глобальный цикл серы не полностью замкнут. Происходит накопление около $1,54 \cdot 10^{12}$ моль в год этого элемента на суше благодаря выпадению кислотных дождей, а также в составе пылевой фракции. В море происходит накопление серы в количестве $1 \cdot 10^{12}$ моль в год в виде растворимых сульфатов, а также донных осадков (при их захоронении сера выводится из цикла).

Из моря сульфаты (SO_4^{2-}) поступают в атмосферу в виде капель аэрозолей морской воды в количестве 0,16 Гт S/год, но только 0,024 Гт достигает континентов и осаждается там (остальное возвращается в море). В составе вулканических газов в атмосферу поступает до 10 Мт серы в год, в основном в виде SO_2 и в меньшем количестве в виде H_2S и COS . Во время взрывных извержений возможен заброс SO_2 даже в стратосферу в количестве 0,75 - 3,75 Мт S в год.

Газообразные соединения серы образуются микроорганизмами в почвах и морской среде. Из морской воды S выделяется в атмосферу главным образом (90%) в форме малорастворимого диметилсульфида CH_3SCH_3 . Его предшественником служит диметилсульфонийпропионат, который выполняет осморегуляторные функции и содержится в тканях всех морских водорослей. Суммарный поток диметилсульфида из морской воды в атмосферу оценивается в 19...50 Мт/год. Однако это соединение легко окисляется в атмосфере (с образованием SO_2 и метансульфоновой кислоты $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, примеси которой позволяют отличить SO_2 морского происхождения от техногенного) и поэтому не накапливается в ней, несмотря на большие масштабы эмиссии.

По некоторым оценкам, биота континентов выделяет в атмосферу 4...15 Мт S/год. До недавнего времени полагали, что из почвы в атмосферу сера поступает только в составе H_2S , но в почвенных выделениях обнаружены также летучие вещества: карбонилсульфид COS , сероуглерод CS_2 , метилмеркаптан CH_3SH и диметилсульфид CH_3SCH_3 .

Сульфат используют почти все растения и микроорганизмы в качестве источника серы. В клетках с затратами энергии происходит поэтапное восстановление сульфатов SO_4^{2-} до сульфидов S^{2-} . Последние используются только на нужды организма (включаются в реакции образования серосодержащих аминокислот) и в окружающую среду не выделяются.

При деградации серосодержащих органических соединений в процессе жизнедеятельности бактерий, растений и животных происходит их окисление до сульфатов, однако возможно и выделение других продуктов. В результате гниения органических остатков выделяется сероводород H_2S и меркаптаны (последние также окисляются на воздухе с выделением H_2S).

Большая часть сероводорода в природе образуется в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий, обитающих в анаэробных условиях (в океане и на континентах). Суммарное уравнение процесса восстановления сульфата (его еще называют сульфатным дыханием) выглядит так:



В результате процесса бактерии запасают энергию. Источниками $[\text{H}]$ служат низкомолекулярные соединения, образовавшиеся при анаэробном разложении биомассы – молочная, пропионовая, уксусная, муравьиная кислоты, этанол, высшие жирные кислоты и молекулярный водород. Деятельность сульфатредуцирующих бактерий особенно заметна в иле на дне прудов и ручьев, в болотах и вдоль морского побережья. Ее признаки – запах сероводорода и черный как смоль ил, цвет которого обусловлен присутствием FeS . Некоторые береговые области становятся безжизненными из-за токсического действия H_2S .

Большие количества H_2S накапливаются в верхних слоях морских донных отложений и в некоторых случаях – в придонных водах морей (например в Черном море глубже 200м), отличающихся высокой биологической продуктивностью и слабой циркуляцией.

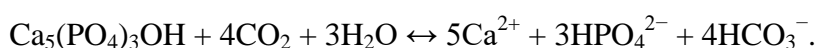
Биогеохимический круговорот серы является одним из ключевых в общем процессе переноса вещества, так как превращения с ним связанные играют существенную роль в миграции других важнейших биогенных элементов. В частности, когда в осадках образуются сульфиды железа, фосфор из нерастворимой формы переходит в растворимую и становится доступным для организмов. Таким образом, один круговорот (фосфора) регулируется другим биогеохимическим круговоротом (серы).

Из техногенных выбросов серы более 90% приходится на диоксид серы SO_2 (остальное – на сульфаты аэрозолей и сероводород), причем почти все эти выбросы приходятся на Северное полушарие. Годовое техногенное поступление SO_2 составляет около 275 млн. т, что соответствует 138 Мт S (по данным 1996 года – 80 Мт S). В результате сжигания биомассы (древесины, травы) также выделяется 2...3,5 Мт S/год.

Цикл фосфора

Основные запасы фосфора сосредоточены в осадочных породах. Известно около 200 минералов, в состав которых входит фосфор, однако наибольшие его количества встречаются в виде нескольких ископаемых: апатитов, например $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, фосфоритов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфатов FePO_4 , AlPO_4 . В минералах фосфора содержатся значительное количество тяжелых металлов (Cr, Cd, Hg, Pb, U), что связано с изоморфным замещением главных ионов природных минералов фосфора (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) катионами следовых элементов. Поэтому выветривание фосфатных минералов сопровождается высвобождением этих токсичных элементов.

Одна из реакций химического выветривания фосфора из апатитов происходит следующим образом:



Вторым по значимости резервуаром фосфора является Мировой океан. В результате таяния ледников в океан поступает около 1,5 Мт Р/год, с подземным стоком 0,1 Мт Р/год, с атмосферными осадками 1,7 Мт Р/год, в результате разрушения берегов 0,4 Мт Р/год, благодаря вулканической активности на континентах 3,3 Мт Р/год.

Однако подавляющее количество фосфора – около 25 Мт/год – поступает в Мировой океан в настоящее время с континентальным речным стоком. В речных водах фосфор находится в составе неорганических и органических растворенных и взвешенных веществ. Средние концентрации растворенных минерального и общего фосфора для вод средних и крупных рек составляет 31 и 95 мкг/л, для малых рек – 38 и 108 мкг/л, соответственно. В речных взвесьях среднее содержание фосфора оценивается в 0,07...0,11%. Следует отметить, что фосфор в составе взвешенных частиц состоит из двух фракций. В составе частиц горных пород фосфор геохимически инертен, тогда как фосфор, связанный с органическим веществом и гидроксидами железа, геохимически реакционно-активен и вовлекается в различные процессы, являясь основным резервом для биологического круговорота.

В составе неорганических растворенных и взвешенных соединений в океан поступает 0,8...1,4 и 1,3...7,4 Мт Р /год, в составе взвешенного и растворенного органического вещества – около 0,9 и 0,2 Мт/год Р, соответственно. Ветровой вынос с континентов оценивается в 1 Мт Р/год, причем 20% его приходится на геохимически реакционно-активный фосфор.

В водах Мирового океана содержание фосфора варьирует от 1 мкг Р/л и менее в период цветения фитопланктона до 300 мкгР/л в застойных бухтах Черного и Белого моря; среднее содержание составляет около 70 мкгР/л. Неорганический фосфор (около 90% от общего содержания Р) представлен в основном гидрофосфатами HPO_4^{2-} , на

органические формы фосфора приходится около 10%. Больше всего соединений фосфора находится в глубинных слоях воды (до 1...2 км), куда не проникает солнечный свет и где не может происходить его усвоение продуцентами – водорослями. Поэтому центральные районы океанов малопродуктивны, а высокой продуктивностью отличаются мелководная шельфовая зона и районы апвеллинга, в которых на стыке холодных и теплых течений происходит подъем к поверхности глубинных вод, обогащенных фосфором.

Фосфор, так же как азот и сера, значительно активнее вовлекается в биологический круговорот в океане, чем на суше. Так, в океане ежегодно вовлекается около 1210 Мт Р, а на суше 350 Мт Р/год (до вмешательства в него человека). Это свидетельствует об ограниченности Р, S и N в океане; на суше живое вещество более обеспечено и не имеет необходимости в столь интенсивном их использовании. Содержание фосфора в организмах морских обитателей составляет 0,05...2,55 % от сухой массы (в некоторые частях – костях, панцирях, раковинах – сконцентрирована большая часть фосфора). В морских экосистемах фосфор многократно захватывается живыми организмами и задерживается ими в фотическом слое. Вообще значительная часть потока мелкодисперсного органического материала (фрагменты тканей погибших водорослей и животных) не достигает океанского дна. Оседающие частицы заселяются микроорганизмами, которые быстро разрушают их и таким образом возвращают в биотический круговорот биофильные элементы, в том числе фосфор.

В составе осадков ежегодно из океанской воды удаляется 2...10 Мт Р (некоторая часть фосфора может возвращаться из них обратно в воду). Общее количество фосфора, аккумулированного в осадочной толще, составляет $1,3 \cdot 10^{15}$ т. Потеря его сушей и водами океанов компенсируется продолжающимся выветриванием осадочных пород в зоне гипергенеза.

В составе биоты континентов содержится не менее 3000 Мт Р, в составе верхнего почвенного слоя (до 60 см) около $2 \cdot 10^5$ Мт Р. В ходе наземного круговорота растения извлекают фосфор из почвы, животные питаются растениями, отмершие части растений и животных разлагаются при участии микроорганизмов, благодаря чему фосфор возвращается в почву. В этот обмен между почвой и организмами в доисторические времена вовлекалось около 350 Мт Р/год. Предполагают, что в результате хозяйственной деятельности человека эти потоки уменьшились примерно на 5 Мт Р/год.

Со сточными водами городов в реки и озера поступает значительное количество фосфора. Результаты воздействия человека на биотические компоненты цикла фосфора иллюстрируют следующие данные: среднее содержание общего фосфора в лесных реках

составляет 28 мкг/л, в реках сельскохозяйственных районов 250 мкг/л, в реках городских районов до 1500 мкг/л.