

Лекция 11

Биогеохимия

1. Специфика химизма живого вещества

Изучением жизни занимаются с давних пор исследователи разных наук, и все же неясного в данной области гораздо больше, чем объясненного. А.В. Лапо (1987 г.) выделил ряд специфических особенностей живого вещества.

1. Живое вещество биосферы характеризуется **огромнейшей свободной энергией**. В неорганическом мире сопоставимыми с ним могут быть только незастывшие лавовые потоки, но последние, очень быстро остывая, теряют ее безвозвратно.

2. В живом веществе **скорость протекания химических реакций в тысячи (а иногда в миллионы) раз выше, чем в неживом**. При этом незначительные порции масс и энергии организма могут вызвать переработку гораздо больших масс и энергий. Так, определенные виды гусениц перерабатывают в сутки в 200 раз больше пищи, чем их собственная масса.

3. Основные химические соединения, определяющие состав живого вещества (белки, ферменты и др.), **устойчивы** в природных условиях **только при жизни**.

4. Для живых организмов характерны **две формы движения: пассивная**, определяемая их ростом и размножением, и **активная**, осуществляемая за счет направленного перемещения. Выделены эти формы были В.И. Вернадским. Первая из них характерна для всех организмов, вторая — в основном для животных.

Особенностью пассивного движения организмов является стремление заполнить большинство пространства. В.И. Вернадский назвал этот процесс **давлением жизни**. Его сила (т.е. скорость размножения) в целом обратно пропорциональна размерам организмов. Очень большим давлением обладают бактерии, вирусы, грибы. У отдельных видов бактерий новое пополнение образуется через 22—23 мин. При отсутствии препятствий к размножению они чуть больше чем за сутки заняли бы всю поверхность Земли.. В этих же условиях гриб дождевик (каждый экземпляр дает около 7,5 млрд спор) уже во втором поколении имел бы объем, в 800 раз превышающий размеры нашей планеты. Слонам же для заселения поверхности Земли потребуется более 1000 лет. Рассмотренной особенностью пассивного движения организмов объясняется быстрое распространение эпидемий, вызываемых бактериями и вирусами.

5. Для организмов характерно гораздо большее морфологическое и химическое разнообразие, чем для неживой природы. **Рассматривая**

химический состав живого вещества, необходимо отметить, что его определяют более 2 млн. различных органических соединений. Вспомним, что количество природных минералов составляет всего около 2 тысяч, т.е. в тысячу раз меньше.

6. Тела живых организмов могут состоять из веществ, находящихся одновременно в трех фазовых состояниях, и, несмотря на это, представлять единое целое.

7. При большом разнообразии химического состава организмов они построены в основном из белков, содержащих одни и те же аминокислоты. Передача наследственной информации идет у них по одному пути: ДНК-РНК-белок с использованием одного генетического кода.

8. Нормальное развитие организмов в природе возможно только в их сообществе с другими организмами (биоценоз).

9. Живое вещество существует лишь в форме непрерывного чередования поколений. Поэтому оно генетически связано с организмами прошлых геологических эпох.

10. Со сменой поколений идет и эволюция живого вещества. Как правило, этот процесс наиболее характерен для высших организмов, а чем примитивнее организм, тем он более консервативен.

2. Бесклеточное живое вещество (вирусы)

Живое вещество биосфера может существовать в клеточной и бесклеточной формах. Бесклеточная форма жизни (вирусы) была открыта сверстником и товарищем В.И. Вернадского по университету Д.О. Ивановским в 1929 г. Размеры вирусов измеряются десятыми долями микронов. Три четверти всех инфекционных заболеваний человека (трахома, корь, оспа, полиомиелит и др.) вызываются вирусами. Они являются паразитами растений, животных и даже бактерий.

Все вирусы состоят из белка и нуклеиновой кислоты (ДНК или РНК); в ряде вирусов установлены липиды и углеводы. Обычно вирусы растений содержат РНК, а животных — ДНК. Они не размножаются на искусственных питательных средах, так как развиваются только в организме хозяина. И это тоже одна из загадок, потому что предполагали, что вирусы были первыми на Земле.

Как было установлено, инфекционными свойствами обладает нуклеиновая кислота, а оболочка вируса в зараженную клетку не проникает. Следует отметить, что ряд вирусов сорбируется эритроцитами. Вирусы довольно устойчивы к изменениям условий, но весьма существенное, хотя и различное для разных вирусов влияние на них оказывает изменение величины рН в окружающей среде. Многие из них устойчивы при температуре от -70° до $+108^{\circ}$ С. При быстром высушивании они могут сохраняться на протяжении нескольких лет, однако довольно быстро инактивируются под действием ультрафиолетового света и ионизирующей радиации.

Но экологическая польза от них все таки есть. Вирусы, вызывая тяжелые болезни, способствуют отмиранию наиболее слабых особей, и тем самым с их помощью (в значительной мере) происходит в биосфере естественный отбор.

3. Бактерии

Среди них выделяются имеющие ядро – эукариоты, и не имеющие – прокариоты. К прокариотами относятся и цианобактерии, более известные под названием сине-зеленых водорослей. Цианобактерии являются одними из самых неприхотливых организмов. По данным А.В. Лапо, они первыми появляются после ядерных взрывов, на вулканических туфах, могут существовать при температуре до +140°C и при отрицательных температурах — на снегу Антарктиды. Их бурное развитие происходило уже в докембрии.

Бактерии как индикаторы геохимических аномалий. Среди бактерий, обитающих в подземных и поверхностных водах в районах месторождений полезных ископаемых, выделяются специфические, приспособившиеся к высоким концентрациям ряда химических элементов в водах и окружающих их горных породах и рудах. Такие микроорганизмы даже используются как косвенные поисковые признаки месторождений. Бактерии вида *Thiobacillus thiooxidans* концентрируются на участках с резко повышенным содержанием Mo, Be, W, Th. *Ferooxidans* — на участках с рудами Pb, Zn, Cu и около редкометалльных рудных тел (Ta, Nb, Li, Rb, Cs, Be и др.). На редкометалльных месторождениях отмечается повышенная активность и бактерий *Th. Denitrificans*.

Механизмы обмена вещества с окружающей средой и синтеза органических молекул бактериями.

По типам питания бактерии (в том числе и цианобактерии) разделяются на автотрофные и гетеротрофные. Первые способны к хемосинтезу органических молекул, получать энергию для этого за счет окисления сульфидов. При этом металлы сульфидов оказываются в водном растворе. Это хорошо показывает опыт бактериального окисления сульфидных руд (табл.1)

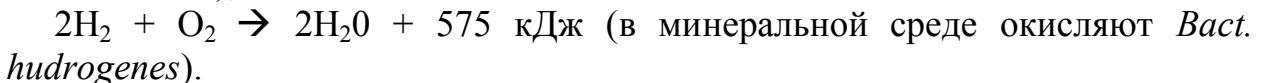
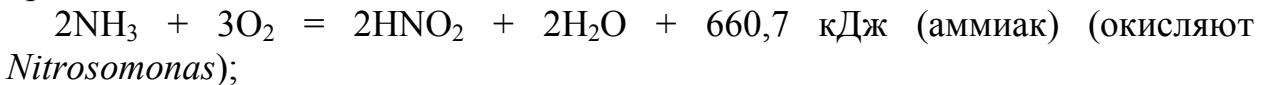
Таблица 1

Продолжительность опыта, дни	Биологическое окисление сульфидных руд (в раствор перешло металлов, мг/л)		
	Галенит РЬ	Сфалерит Zn	Халькопирит Cu
Контрольные определения (без добавления бактериальной эмульсии)			
1	0,2	0,05	0,3
14	0,1	0,1	0,4
40	0,2	1,1	7
Опытные определения (с добавлением бактериальной эмульсии)			
41	6,9	20	11
42	13,7	30,2	19,2
75	926	1213	3414

Среди гетеротрофных есть сапрофиты, питающиеся мертвым органическим веществом, и паразиты, развивающиеся только на живых организмах.

Автотрофные бактерии сами создают органическое вещество за счет следующих процессов.

1. *Хемосинтез*. Органическое вещество при этом образуется из CO_2 и H_2O за счет энергии окисления, окисляя NH_3 до HNO_2 и HNO_3 (нитрофикации); во-вторых, FeO до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (железобактерии); в-третьих, H до H_2O (водородоокисляющие). Реакции окисления с выделением энергии можно представить так:



Образование органических веществ идет в этом случае, как и при фотосинтезе, за счет CO_2 и H_2O , но благодаря выделяющейся химической энергии, а не световой энергии:



2. *Фоторедукция*. Для создания органического вещества в первую очередь нужны углерод, водород, азот, и кислород. Это можно получить из атмосферы и почвы. Для строения своих тел бактерии, например, используют не воду как растения, а H_2S . В этом процессе участвуют многие окисляющие серу бактерии (серобактерии), в качестве источника водорода они используют сероводород, но кислород не выделяют:



3. *Фотосинтез* живого вещества из неорганической окружающей среды с выделением кислорода способны вести уже простейшие бактерии — эвгlena, цианобактерии.

Для нормального роста микроорганизмам необходимо получение и других так называемых минеральных веществ, составляющих от 2 до 14% их сухой массы. В составе минеральных веществ преобладает Р, затем К, Na, Mg, S, Ca, Cl, Li, Fe. В меньших количествах в бактериях содержатся Mn, Zn, Mo, B, Cr, Co и другие элементы. Автотрофные бактерии основную часть этих химических элементов получают из водных растворов и минералов.

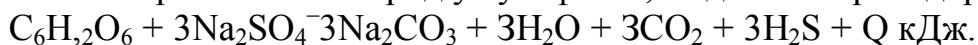
Гетеротрофные бактерии. Странят свои организмы и питаются энергией, используя готовый органический материал. Большую часть их составляют сапрофиты, разлагающие мертвую органику. В разложении (минерализации) органических соединений принимают участие различные живые организмы (и растения и животные), но главная роль всё же принадлежит микроорганизмам. При этом они выполняют целый ряд специфических биогеохимических функций.

- Углекислотная — бактерии в процессе жизнедеятельности выделяют в окружающую среду углекислый газ. Особено велико в этом значение почвенных бактерий, за счет которых в почвенных газах содержание CO_2 намного больше, чем в атмосферных. Некоторые исследователи с этим

связывают даже образование оползней. Растворяясь в воде, CO_2 влияет на ее pH и образует ряда комплексных соединений.

- Углеводородная — бактериальное разложение органических остатков может приводить к образованию углеводородных соединений. Образующиеся углеводородные газы постепенно перемещаются к земной поверхности, изменяя на пути многие геохимические (биогеохимические) процессы, в том числе и перераспределение металлов в почвах.

- Сероводородная — ряд сульфатредуцирующих бактерий, отнимая при окислении органики кислород у сульфатов, выделяет сероводород:



Этот процесс часто приводит к образованию сульфидов в количествах, позволяющих производить их промышленную добычу. Например, это имеет место у черных курильщиков

- Водородная — разложение некоторыми бактериями органического вещества сопровождается образованием атомарного водорода. Последний является чрезвычайно активным агентом, приводящим к восстановлению сульфатов при жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий.

- Азотная — при микробиологическом разложении азотсодержащего белкового вещества идет образование аммиака, накапливающегося в атмосфере и гидросфере.

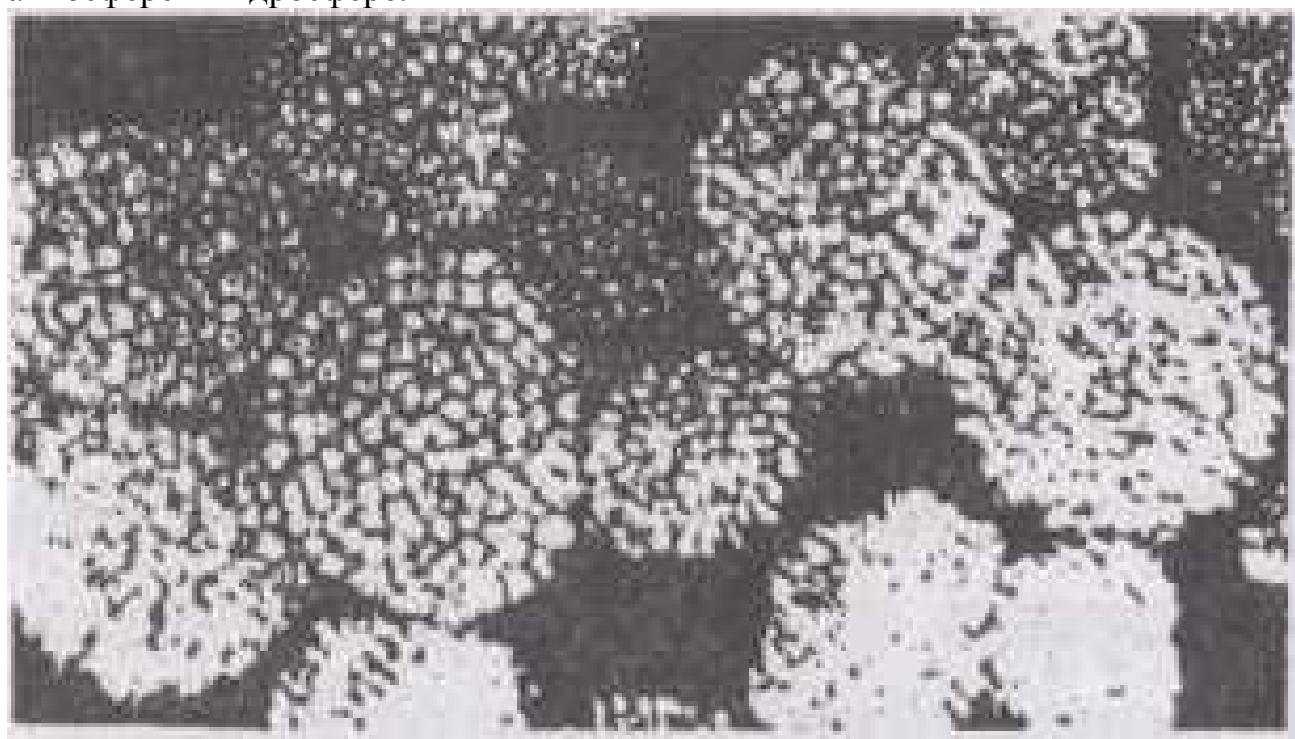


Рис. 1. Колония «оруднелых бактерий». Пиритные глобулы. Черный цемент — углистый сланец. Полированный шлиф (протравлено, увеличено в 1000 раз). Месторождение Жайрем (Казахстан).

4. Растения

Все растения можно разделить на низшие (водоросли) и высшие. Среди них резко преобладают фотоавтотрофные, и лишь некоторые питаются животной пищей. Биомасса (сухой вес) растений колеблется на суще от 20

$\text{г}/\text{м}^3$ (для сухих пустынь) до $45 \text{ кг}/\text{м}^3$ (для влажных тропических лесов), составляя в среднем для материков $12,3 \text{ кг}/\text{м}^3$ (Н.Ф. Реймерс, 1990). Для морей биомасса растений намного меньше, чем даже в пустыне, составляя всего в среднем $3 \text{ г}/\text{м}^3$.

Водоросли. Это низшие споровые растения, обитающие преимущественно в воде и отличающиеся большим разнообразием видов (приблизительно 20 000). Обычно их относят к числу первых организмов нашей планеты. С водорослями связывается начало массового процесса фотосинтеза.

Высшие растения. Они объединяют около полумиллиона различных видов, из которых лишь 535 питаются животной пищей и несколько полностью паразитируют на других растениях. Все остальные создают свои тела за счет процесса фотосинтеза.

Растениям принадлежит особая роль в биосфере. Именно на их долю приходится подавляющее количество биомассы; зоомассы (при пересчете на сухое вещество) примерно в 1000 раз меньше ее. Следовательно, растения определяют биологический круговорот химических элементов.

Преимущественно с растениями связано образование свободного кислорода при фотосинтезе. Процесс фотосинтеза является одним из грандиознейших среди всех происходящих на Земле. Так, только за 9 млн лет «через растения» проходит масса воды, равная всей гидросфере, а за 6—7 лет вся углекислота атмосферы. За 4500 лет за счет фотосинтеза может обновиться весь кислород атмосферы. В составе синтезирующихся органических веществ, кроме углерода, водорода и кислорода находятся, правда, в резко подчиненных концентрациях, все элементы земной коры. Они участвуют в биологическом круговороте атомов. Образующиеся органические вещества становятся геохимическим аккумулятором солнечной энергии. Часть их, переходя в осадочные породы, сохраняется миллионы лет. Из нее на уголь приходится около 1/500, на нефть — 1/16, а подавляющее количество находится в тонкорассеянном состоянии в горных породах.

Химические элементы в растениях. Помимо С, О и Н в растениях содержатся все химические элементы земной коры, но разные части растений отличаются составом второстепенных элементов (табл.2). Среди них доминирует кальций и азот (последний является составной частью органических молекул и он присутствует в повышенном количестве именно в листьях, где на его долю приходится 40% массы второстепенных элементов).

Таблица 2.
Содержание ряда химических элементов в надземной части дубравы, кг/га
(поданным M. Rapp, 1969)

	листва	%	ветви и побеги	%	древесина	%	общее количество	%
Na	1	0,43	8	0,98	23	0,49	32	0,56
K	43	18,69	90	11,03	493	10,60	626	10,99
Ca	70	30,42	493	60,44	3290	70,73	3853	67,64

	листва	%	ветви и побеги	%	древесина	%	общее количество	%
Mg	9	3,91	25	3,06	117	2,52	151	2,65
P	10	4,35	40	4,90	174	3,74	224	3,93
N	93	40,42	153	18,76	517	11,11	763	13,39
Fe	1,2	0,52	2,6	0,32	14,1	0,30	18	0,32
Mп	2,4	1,04	2,3	0,28	14,1	0,30	19	0,33
Zn	0,4	0,17	1,3	0,16	4,7	0,10	6	0,11
Си	0,1	0,04	0,5	0,06	4,7	0,10	5	0,09
Сумма	230,1	100	815,7	100,00	4651,6	100,00	5698	100,00

В подавляющем большинстве их концентрация не превышает уровня чувствительности используемых анализов. Можно выделить три основных фактора, определяющих концентрацию химических элементов в растениях.

1. Концентрация химических элементов во многом определяется видом растения. Очень многие ученые, в их числе и В.И. Вернадский, уделяли этому фактору очень большое внимание. Предполагалось использовать химический состав растений даже как классификационный признак.

2. На содержание в растениях целого ряда элементов (в первую очередь металлов: Pb, Cu, Zn, Mo и др.) не меньшее влияние, чем видовые отличия, оказывают геохимические (ландшафтно-геохимические) условия произрастания. При этом особая роль принадлежит почвам. Так как основная часть минеральных веществ поступает через корни, то избыток или недостаток определенных элементов в почве сказывается на их содержании в растениях. На данной закономерности основан биогеохимический метод поисков: по содержанию элементов в растениях определяют участки с высокой концентрацией элементов в почвах и подстилающих их горных породах, т.е. ищут месторождения различных полезных ископаемых.

3. Содержание в растениях целого ряда элементов определяется геохимическими связями между элементами. Поэтому с изменением концентрации одних в растении изменяется, и весьма существенно, концентрация других элементов.

Основное количество химических элементов поступает в большинство растений, произрастающих на сухе, в виде водных растворов через корни. Из атмосферы поглощается сравнительно мало веществ (исключение — C0₂). Очень показательным примером этого является поступление азота: растения практически не используют атмосферный азот, а его подавляющая часть поступает в них лишь через корневую систему, только предварительно «пройдя» через почвенные бактерии.

Существенно повышенные концентрации определенных химических элементов на отдельных участках в земной коре привели к тому, что в процессе эволюции некоторые растения стали произрастать только при высоких содержаниях этих элементов. Такие растения получили название растений-индикаторов. Среди них выделяются эндемики и локальные.

Первые произрастают исключительно в районах с повышенным содержанием конкретного элемента (например, солянка обыкновенная). Вторые становятся индикаторами локальных повышенных концентраций химических элементов, т.е. индикаторами загрязнения окружающей среды.

Поступив в растение, химические элементы переходят в биогенную форму нахождения. Растения по особенностям поглощения определенных химических элементов можно разделить на концентраторы и деконцентраторы. В первых данный химический элемент всегда находится в повышенных концентрациях (по сравнению с обычными растениями иногда до 100 раз), а во вторых — в пониженных.

Поступление в растения (в обычные, а не концентраторы) повышенных количеств определенных элементов довольно часто вызывает ряд физиологических и морфологических изменений (тератологических). Они настолько характерны, что могут служить индикаторами загрязнения окружающей среды.

После отмирания часть высших растений не разлагается и становится основой для образования торфа, углистых сланцев или углей. Они являются не только своеобразными аккумуляторами солнечной энергии, но концентрируют целый ряд химических элементов. К ним в первую очередь относятся Si, Fe, Al. Довольно часто в золе углей содержание Fe_2O_3 превосходит 20%, Al_2O_3 — 40, а CaO — 50%. Постоянно в повышенных концентрациях встречаются Hg, F, As, U, Sc, Se, Be, Y и другие элементы, в числе которых многие лантаноиды. Часто эти элементы (например, U, Ge) становятся более ценным ископаемым, чем вмещающий их уголь. Однако при массовом использовании углей они могут стать опаснейшими загрязняющими веществами, в том числе и ответственными за радиоактивное загрязнение.

5. Грибы

В отличие от растений грибы не способны самостоятельно синтезировать вещество. Можно считать, что их биосферной функцией является разложение отмерших органических веществ. По мнению многих исследователей, в этом процессе грибам, а не бактериям принадлежат первые роли.

Значительное количество химических элементов грибы получают из почвенных растворов. Среди грибов также встречаются концентраторы. К числу грибов-концентраторов обычно относятся маслята, подберезовики, лисички — в них всегдаено содержание Zn.

В зонах техногенного загрязнения в грибах отмечается повышенная концентрация целого ряда тяжелых металлов. С этим явлением многие связывают отравление людей обычно съедобными грибами. Однако конкретные ядовитые соединения в этих случаях пока не выявлены.

Грибы отличаются устойчивостью к неблагоприятным условиям среды обитания. Во льдах Антарктиды их споры были обнаружены на глубинах свыше 300 м. Считается, что они находятся там более 12 тыс. лет. При этом

они не утратили жизнеспособности. Жизнеспособные споры грибов были обнаружены в верхних слоях атмосферы.

6. Животные

Среди животных выделяются одноклеточные (простейшие) и многоклеточные.

Одноклеточные животные. Существование большинства из них связано с водной средой. Они питаются в основном бактериями и одноклеточными водорослями. Есть также одноклеточные животные-паразиты. Их средой обитания являются другие живые организмы.

Особое значение в процессах выборочной концентрации элементов имеют морские простейшие, концентрирующие в наружном скелете определенные элементы. Так, скелет ряда фораминифер состоит из CaCO_3 , большинства радиолярий — из SiO_2 , а радиолярий отряда *Acantharia* — из целестина SrSO_4 . Sr-скелетные организмы получили довольно широкое развитие в верхнем мелу, который, по И.И. Боку (1970), можно считать металлогенической эпохой для Sr.

В организме корненожек ксенофиифора содержатся мелкие тельца — гранеллы, состоящие из BaSO_4 . За счет скелета простейших организмов класса Rhizopoda формировались мощные толщи известняков: в карбоне — фузулиновые, в эоцене — нуммулитовые. В основном за счет фораминифер формируется современный океанический глобигериновый ил, покрывающий не менее четвертой части поверхности Земли. На глубинах выше 4000 м он сменяется кремнистым радиоляриевым илом. Это связано с тем, что фораминиферы растворяются, проходя толщу воды выше 4 км.

Таким образом, во многом благодаря одноклеточным животным поддерживается определенная концентрация ряда соединений в Мировом океане, а также концентрируются миллиарды тонн CaCO_3 и SiO_2 .

Многоклеточные животные. В этой группе объединено выше 1,3 млн различных видов, из которых выше 1 млн относится к насекомым.

Потребляя первичное и вторичное органическое вещество, животные возвращают его в биосферу в форме соединений, наиболее благоприятных для усвоения автотрофами.

Животные участвуют в процессе стабилизации подвижного равновесия в биосфере, не допуская «перепроизводства» отмершей и неразложившейся органики. Вмешательство человека в эту функцию (например, уничтожение животных-хищников) практически всегда имеет отрицательные последствия.

Химические элементы в животных. Все химические элементы, находящиеся в животных, относятся к биогенной форме. В основном они образуют разнообразные органические соединения, растворы и минералы. Наиболее долго ассоциации химических элементов, возникшие в животных, сохраняются, если они были в минеральной форме. Самыми распространенными минералами, находящимися в животных (в том числе и в человеке), являются: апатит (с общей формулой $\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$);

карбонаты кальция (кальцит, арагонит и фатерит, имеющие общую формулу CaCO_3 , и отличающиеся особенностями кристаллической структуры); многочисленные минеральные разновидности кремнезема (SiO_a); разнообразные соли мочевой, щавелевой, винной, холиевой и других органических кислот. У пчел, птиц, рыб, моллюсков выявлен магнетит (Fe_3O). Имеются и смешанные биоминеральные образования.

Обычно минеральная часть биоминералов разделяется органической и имеет концентрически-слоистое или радиально-лучистое строение. При этом размеры молекул органического вещества и чередующегося с ним минерального соразмерны (например, белок коллаген и апатит). С белком конхиолином в раковинах моллюсков связаны кальцит и арагонит.

Необходимо отметить, что минеральные образования в животных организмах не являются чем-то обособленным от этого организма. Так, при начинаяющемся недостатке кальция он начинает переходить в кровь из костей; у крыс после 2–3-дневного пребывания в космосе зубная эмаль теряет 10–15% массы минерального вещества. В молодых организмах обычно преобладают аморфные минералы, которые со временем раскристаллизовываются.

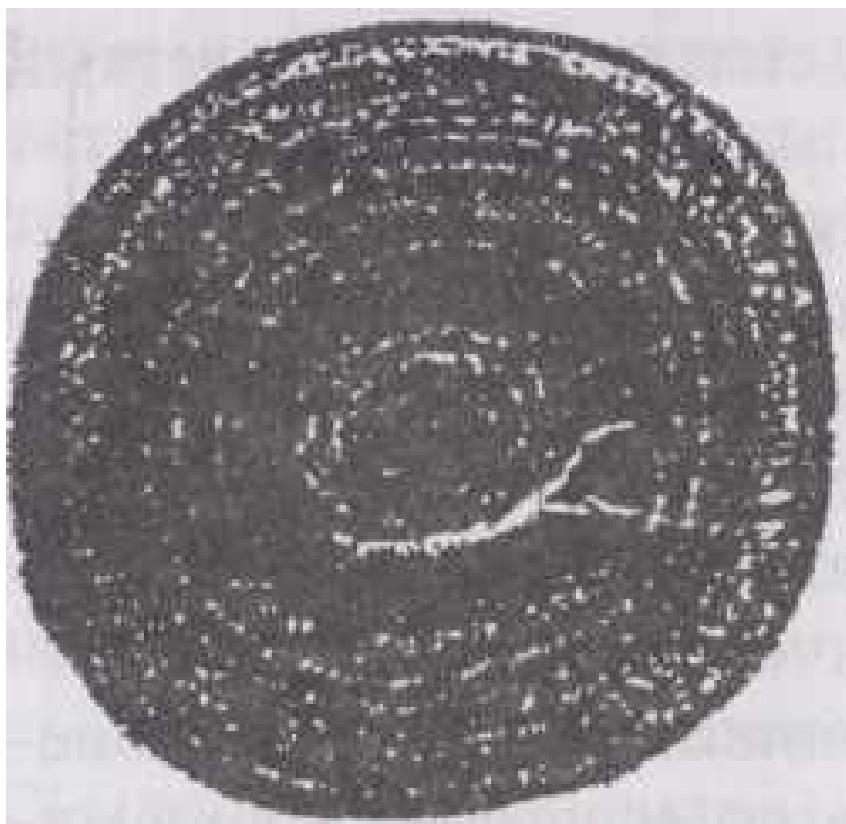


Рис. 3.5. Уратный мочевой камень концентрически-слоистого строения (темное органическое вещество). На срезе камень похож на жемчужину. Микрофотография шлифа (увеличено в 10 раз)

Это сказывается на скорости роста сращивания обломков костей при переломах: аморфный фосфат более мобилен в обменных процессах.

Все минералы в организмах можно разделить на физиогенные и патогенные. Роль и особенности формирования многих из них еще не выяснены, но вероятна (и уже частично стала реальностью) возможность их использования для диагностики и лечения многих заболеваний.

Кроме элементов, составляющих вышеперечисленные минералы, в толщах горных пород, сложенных остатками скелетных частей животных, повышены концентрации целого ряда так называемых элементов-примесей. Например, фосфатно-кальциевые органогенные осадочные накопления, как правило, обогащены Sr, Mn, Na, Ce и другими лантаноидами, U, Pb, Th, S, As, Se.

Общие выводы относительно химизма биоты

1. Все живые организмы в процессе своего развития и эволюции существовали в условиях, определяемых наличием всех химических элементов, находящихся в земной коре.

2. Общее между ними в том, что их основу составляют сложные органические полимерные молекулы, которые только одни и способны обеспечить живые организмы тем количеством свободной энергии, которое отличает живое от неживого.

3. Биосфера играет роль аккумулятора энергии, компенсирующего тепловые потери внутренней энергии Земли в Космос. В этом случае не обязательно рассматривать ее как целевое изобретение неким Высшим Разумом, она могла возникнуть в соответствии с универсальным принципом, открытый в свое время Ле Шателье: всякое действие рождает противодействие, или по-другому: любое изменение в системе, порождает в ней процессы, направленные на сдерживание этих изменений. Именно этот принцип обеспечивает относительную устойчивость всех существующих систем. Структуризация (а это и есть форма образования системы) всегда направлена на накопление и сохранение энергии. Разрушение структур ведет к росту энтропии, вызывает хаос. Но этот процесс обратим и цикличен и возможно вечен.

4. Концентрация различных второстепенных элементов в среде обитания этих организмов могла колебаться в широких пределах. В этих условиях организмы, живущие в конкретных регионах, «привыкали», порой на протяжении миллиона лет, к определенным концентрациям, а также формам нахождения химических элементов в окружающей их среде. Однако при этом не было элементов «полезных» и «бесполезных». Для нормального развития организмов нужны все элементы. Вопрос может только стоять о концентрациях в необходимых и допустимых пределах.

5. Следует отметить, что отрицательное воздействие на развитие организмов может оказаться как очень высокое, так и очень низкое содержание тех или иных элементов. Однако, современная наука пока не может объяснить функционального назначения многих малых элементов.