МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Л.І. Танащук

КУРС ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

“БІОГЕОХІМІЯ”

для студентів спеціальності 6.070801 “Екологія та охорона навколишнього середовища”
денної форми навчання

СХВАЛЕНО
на засіданні кафедри
біохімії та екології
харчових виробництв
Протокол № 8
від 04.03.05 р.

Київ НУХТ 2005

Танащук Л.І. Біогеохімія: Курс лекцій з дисципліни “Біогеохімія” для студ. спец. 6.070800 “Екологія та охорона навколишнього середовища”. – К.: НУХТ, 2005.– с.

Рецензент О.І. Семенова, к. т. н.

Л.І. Танащук, канд. техн. наук

І. БІОГЕОХІМІЯ ЯК НАУКА. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ БІОГЕОХІМІЇ

Біогеохімія – один із наукових напрямів, який представляє природознавство на початку ІІІ тисячоліття н.е.

Біогеохімія – наука, яка вивчає життєдіяльність організмів як провідний фактор міграції та поширення хімічних елементів на Землі.

Основоположник біогеохімії В.Вернадський створенням науки відкрив новий і важливий аспект пізнання складного феномену життя.

Предметом вивчення **біогеохімії** є процеси міграції та масообміну хімічних елементів між живими організмами та навколишнім середовищем.

Теоретичною основою біогеохімії є вчення про живу речовину та біосферу, розроблене В.Вернадським.

Розвитку біогеохімії сприяли праці багатьох вчених. Наприкінці XVIII ст., після відкриття кисню, азоту, діоксиду вуглецю і розшифрування хімічного складу повітря в науковому світі Парижа і Лондона почалось активне обговорення значення цих газів для життєдіяльності людини. Водночас один із засновників хімії А. Лавуазьє розв’язав задачу кількісної оцінки хімічних елементів, які беруть участь у реакціях і дослідив вплив еквівалентного обміну кисню й вуглекислого газу рослинами. Цими працями він заклав підвалини сучасних уявлень про геохімію вуглецю у біосфері. Пересвідчившись, що рослини отримують головний хімічний елемент органічної речовини – вуглець із повітря, а у процесі розкладання рослинних решток він у складі вуглекислого газу повертається в атмосферу, А.Лавуазьє дійшов висновку про універсальність механізму кругообігу під час взаємодії живих організмів з природою і написав трактат "Кругообіг елементів на поверхні земної кулі". В ньому він обґрунтував ідею циклічного обміну хімічних елементів між трьома складовими природи: мінеральною, рослинним та тваринним світом.

Після досліджень А.Лавуазьє стало очевидно, що живі організми в основному складаються з елементів, що їх утворюють на поверхні Землі гази, і що в хімії життя виняткове значення має взаємозв’язок організмів з газами атмосфери. Ці проблеми в подальшому досліджували один із засновників органічної хімії Ж.-Б. Дюма і фундатор агрохімії Ж.-Б. Бусенго, німецький хімік

Ю.Лібіх, професор Петербурзького університету В.Докучаєв. Ю.Лібіх показав, що хімічні елементи надходять у рослини з повітря і у вигляді водних розчинів з ґрунту. Він довів, що рослини поглинають хімічні елементи з ґрунту вибірково. На основі цього відкриття Ю.Лібіх розробив широко відому теорію мінерального живлення рослин і поклав початок вивченню циклічної міграції елементів у системі ґрунт – рослини – ґрунт, яка пізніше отримала назву біологічного кругообігу. Ю.Лібіх накреслив шляхи експериментального вивчення біогеохімічних циклів більшої частини хімічних елементів, показав, що людина може управляти біогеохімічним циклом штучно вводячи в міграційні цикли додаткові кількості елементів.

У 80-х роках XIX ст. у Росії виникло генетичне ґрунтознавство, основоположником якого був професор В.Докучаєв. Вчення Докучаєва поглибило і конкретизувало уявлення великих хіміків про діяльність живих організмів на прикладі ґрунтового покриву суші. Одночасно вперше була показана нерозривна єдність живих організмів з іншими компонентами природної системи і неможливість існування цієї системи без явищ життя.

У Росії становлення геохімії проходило на кафедрі мінералогії Московського університету, яку очолював В.Вернадський. Проблема історії утворення мінералів привела його до вивчення природних процесів на атомному рівні. У подальшому він розробив основні положення геохімії про міграцію хімічних елементів, про значення ізоморфізму для розподілу елементів у земній корі, про форми існування елементів і явища їх розсіювання.

Ці названі напрями геохімії відіграли важливу роль у формуванні біогеохімії.

1.1. В.І. Вернадський і створення біогеохімії

Володимир Іванович Вернадський (1863 – 1945 рр.) - славетний син українського народу, вчений-енциклопедист, одна з постатей історії науки XIX – XX ст., перший президент Національної академії наук України. Отримавши вищу освіту на природничому відділенні фізико-математичного факультету Петербурзького університету в 1881 – 1885 рр., він став основоположником кількох наукових напрямів сучасного природознавства. Вершиною його наукової творчості стало створення вчення про живу речовину, її планетарну геохімічну роль і унікальну оболонку Землі, породжену живою речовиною – біосферою.

В. Вернадський – видатний природодослідник і філософ, мінералог та кристалограф, основоположник геохімії, біогеохімії, радіогеології, організатор багатьох наукових установ.

Основою, на якій сформувались розроблені В. Вернадським генетична мінералогія та геохімія, а потім біогеохімія і вчення про біосферу, були ідеї В.Докучаєва про загальний взаємозв’язок компонентів природи та живих організмів як невід’ємну складову ґрунтів.

Концепція живої речовини створювалась на рубежі XIX – XX ст. Біогеохімічні проблеми почали цікавити В.Вернадського з 1891 р. У 1916 р. В.Вернадський розпочав багаторічну роботу зі створення "науки про життя"

Найперше треба було розробити підхід до об'єктивної оцінки живої речовини та ефекту її діяльності. Шляхи вирішення цього зовсім нового завдання В.Вернадський визначив у 1918 – 1919 рр., коли в Україні під його керівництвом було розпочато перші біогеохімічні дослідження. На початку 20-х років він викладає свої ідеї в доповідях у Петрограді, Празі, а потім в курсі лекцій, прочитаних у Сорбоні.

В.Вернадський вважав: "Щоб правильно оцінити геохімічне значення живої речовини, ми маємо знати для цього, по-перше, середній елементарний хімічний склад всіх організмів живої речовини і, по-друге, виразити його кількісно, знати масу живої речовини. Цей склад і цю масу ми повинні зв'язати з масою і складом середовища, в якому жива речовина перебуває [3]*.

У результаті зусиль В.Вернадського в 1928 р. була створена Біогеохімічна лабораторія АН СРСР, яку він очолював до кінця своїх днів.

Робота з визначення мас живих організмів була велика й важка. І лише після смерті В.Вернадського її широко розгорнули його послідовники у другій половині XX ст.

Отримані результати про динаміку живої речовини повністю підтвердили думки вченого про біогеохімічні цикли міграції хімічних елементів як основу існування біосфери. В.Вернадський був впевнений у перспективності біогеохімічних досліджень не тільки для пізнання фундаментальних законів життя, а й для вирішення конкретних виробничих завдань. За ініціативою В. Вернадського в середині 30-х років XX ст. була розпочата робота зі створення біогеохімічного методу пошуку родовищ корисних копалин.

---

* Переклад авт.

Біогеохімія тісно пов'язана з геохімією. Ці науки вивчають розподіл хімічних елементів у просторі та часі, виникнення та трансформацію різних форм існування елементів, процеси їх міграції, прояви розсіювання і акумуляції у різних природних умовах. Відмінність полягає в тому, що геохімія переважно вивчає поведінку елементів в природних розчинах, розплавах та продуктах кристалізації, стан та взаємопереходи яких визначають закони

термодинаміки, фізичної хімії та кристалографії, а біогеохімія вивчає міграцію і поширення хімічних елементів у біосфері, де головною рушійною силою є діяльність організмів.

Безумовно, в природі є процеси, в яких закони геохімії та біогеохімії переплітаються. Ідеї В.Вернадського про планетарну роль живої речовини збагатили теорію геохімії й створили умови для з'ясування деяких важливих геологічних процесів, в тому числі процесів осадового утворення руд.

Біогеохімія пов'язана з науками, які вивчають склад гірських порід, мінералів, природних вод, газів, а також розвиток природного середовища протягом геологічної історії.

В.Вернадський довів, що вивчати живий організм ізольовано від середовища його існування (мешкання) методологічно не правильно, оскільки вони нерозривно пов'язані. Він вважав, що живі організми не можна вивчати ізольовано від навколишнього середовища, без урахування нерозривного зв'язку, взаємозалежності між середовищем і живим організмом, залишаючи складні процеси в природі спрощеними моделями.

Важливе місце в розвитку ідей В.Вернадського про живу речовину у біосфері належить його працям з геохімії ґрунтів. Він виходив з того, що в жодному з природних утворень нема таких взаємопроникнення і взаємодії живих організмів і неживої речовини, як у ґрунті, що його він назвав *біокосним тілом*.

Поняття про живу речовину було введено В Вернадським у 1919 р. Ґрунт він розглядав як основну ланку біосфери, де збігаються різноманітні міграційні цикли хімічних елементів. У 1936 р. В.Вернадський ввів у науку поняття про *педосферу* – тонку, майже неперервну оболонку ґрунту .

За В.Вернадським, більшість хімічних елементів надходять у ґрунти не стільки з ґрунтоутворювальних порід, скільки осаджуються з атмосфери і видаляються з них повітряними масами, тобто відбувається циклічна міграція хімічних елементів у системі ґрунт – атмосфера. В.Вернадський вважав, що хімічний склад Світового океану тісно пов'язаний з мобілізацією хімічних

елементів у педосфері та з планетарним міграційним циклом ґрунти – води рік – води океану.

1.2. Практичне значення біогеохімії

Першим напрямом практичного використання біогеохімії є створення біогеохімічних методів пошуку родовищ корисних копалин. Суть методу полягає у виявленні ділянок підвищених концентрацій утворювальних елементів у рослинах, продуктах їх метаболізму і відмирання.

Ділянки підвищених концентрацій металів у рослинах мають назву *біогеохімічні аномалії*. Наявність аномалій дає можливість припустити наявність на глибинах покладів руд. Біогеохімічні аномалії розглядаються як ореали розсіяних рудних накопичень. Вони утворюються внаслідок залучення металів у біогеохімічний кругообіг і накопичення їх в рослинності та ґрунті.

Біогеохімічні дослідження відіграли важливу роль у відкритті багатьох родовищ кольорових та рідкісних металів, уранових руд тощо.

Другий напрямок біогеохімії полягає у вивченні впливу вмісту хімічних елементів в навколишньому середовищі на організми тварин і людини.

Запитання для самоперевірки

1. Що вивчає біогеохімія?
2. Що становить теоретичну основу біогеохімії як науки?
3. Праці яких вчених сприяли розвиткові біогеохімії?
4. В чому полягає зв’язок біогеохімії з геохімією?
5. В чому полягає практичне значення біогеохімії?

2. МІГРАЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Міграція елементів – це переміщення та перерозподіл хімічних елементів у земній корі та на її поверхні.

Міграція елементів може відбуватися в рідкій фазі – у розплавах, гідротермальних розчинах, у підземних та поверхневих водах, в газовій фазі – з вулканічними газами і фумаролами,* газами мінеральних джерел, нафтових родовищ і сполук, які утворюються у процесі розкладення органічних сполук і у твердій фазі (у результаті дифузії та перекристалізації). Міграційна здатність у

різних елементів різна – вона залежить від природи хімічних сполук і фізико-хімічних умов, в яких мігрують елементи. У результаті міграції елементів проходить винос та розсіювання одних та накопичення інших хімічних елементів, часто з утворенням промислових родовищ. У міграції елементів, яка відбувається під впливом зовнішніх процесів, велику роль відіграють біогеохімічні процеси.

2.1. Міграція елементів у початку утворення навколишнього середовища (гіпогенна міграція)

Гіпогенна міграція проходить у глибині Землі при високих тисках та температурі. В цих умовах основні складові Земної кори утворюють різноманітні мінерали. Другорядні елементи, як правило, займають місце в кристалічних ґратах цих мінералів, залишкові потоки магми осаджуються у вигляді пегматитів або гідротермальних жил (*редта* – накопичення). Виверженні й переважно жильні породи, які складаються з великих за

---

* *фумароли* – невеликі отвори і тріщини вулканів, по яких піднімаються струминки гарячих газів (H_2O, HCl, HF, SO_2, CO_2, CO, H_2S, H_2 тощо) із магми і незастиглої лави.

розміром мінералів, характеризуються підвищеним вмістом мінералів, що містять легколеткі компоненти – воду, фтор, хлор, бром тощо. Вони різноманітні за мінеральним складом, в якому поряд із головними мінералами значне місце належить мінералам рідкісних та розсіяних елементів (Li, Rb, Cs, Be, Ta, Zn, U, Se тощо). Концентрація легколетких, рідкісних та розсіяних елементів у пегматитах іноді в сотні разів вища, ніж у материнських породах або гідротермальних жилах, які дуже багаті на різноманітні домішкові елементи.

Така сама послідовність у міграції спостерігається при переході сформованих мінералів в рідку фазу у результаті підвищення температури.

Міграція і перенесення елементів у первинному навколишньому середовищі відомі як процеси *первинного розсіювання*. Причому елементи концентрувались у певних геологічних формаціях, що сприяло утворенню руд. З погляду геохімії елементи поділяють на три групи:

I – сидерофільні концентруються у залізистих відкладеннях і в залізо-нікелевому ядрі Землі – залізо, нікель, хром, кобальт і платинові метали;

II – халькофільні концентруються у сульфідних породах – сурма, миш'як, кадмій, мідь, свинець, ртуть, срібло і цинк;

III – літофільні – лужні метали, магній, кальцій, хром і ванадій, споріднені з силікатами.

2.2. Міграція елементів у сформованому навколишньому середовищі (супергенна міграція)

Супергенна міграція при *вторинному розсіюванні* в зовнішньому навколишньому середовищі відіграє важливу роль у розподілі елементів у ґрунтах і проходить в умовах низьких температур і тиску. На рухомість впливає ряд факторів, в тому числі pH і стійкість до руйнування мінералів. Останнє може бути викликане механічними, фізичними, хімічними та біологічними факторами.

У природі практично не існує рівноваги між рухомою та нерухомою фазами.

Коефіцієнт водної міграції характеризує рухомість певного елемента у воді:

$$K = \frac{100m}{aN},$$

де 100 – коефіцієнт перерахунку; *m* – вміст елемента у природних водах, млн$^{-1}$; *a* – вміст мінералів у воді, %; *N* – вміст елемента у гірських породах, %.

2.3. Третинна міграція елементів

Крім природного відносно високого вмісту мікроелементів, локалізовані біогеохімічні райони можуть виникати і у результаті життєдіяльності людини. При цьому проходить лише перерозподіл елементів, вже присутніх у земній корі, оскільки елементи створити або зруйнувати неможливо, можна виділити будь-який метал, який міститься на певній території у великих кількостях, і перерозподілити його в навколишньому середовищі до вмісту, який може

чинити шкідливий вплив на останнє. Класичним прикладом є добування свинцю з послідуючим розсіюванням його у довкіллі у результаті діяльності підприємств важкої індустрії та двигунів внутрішнього згоряння. Тобто утворюється новий шлях розсіювання хімічних елементів. Це є *третинне розсіювання*.

2.4. Біогенна міграція хімічних елементів

Біогенна міграція хімічних елементів – це переміщення хімічних елементів у біосфері за участю мікроорганізмів, рослин та тварин.

За Вернадським, робота живої речовини у біосфері (біогенна міграція) може проявлятися у двох основних формах:

хімічній (біохімічній) – I тип геологічної діяльності;

механічній – II тип геологічної діяльності.

Геологічна діяльність I типу – побудова тіла організмів і перетравлювання їжі – є важливішою за II тип. За Енгельсом – життя є спосіб існування білкових тіл, суттєвим моментом якого є постійний обмін речовини з навколишньою природою, причому з припиненням цього обміну припиняється і життя.

Геологічна діяльність II типу – механічна – проявляється в наземних екосистемах з добре розвиненим ґрунтовим покривом, який дає тваринам можливість створювати глибокі укриття (гніздові камери термітів розташовані на висоті 2–4 м від поверхні).

До біогенної міграції II типу можна зарахувати і переміщення самої живої речовини – сезонні перельоти птахів і переміщення тварин в пошуках їжі, масові міграції тварин тощо. Ці форми руху живого викликають і транспортування небіогенної речовини.

Для розуміння роботи, що її здійснює жива речовина у біосфері, дуже важливими є три основних положення, які В. Вернадський назвав біогеохімічними принципами:

I принцип – біогенна міграція атомів хімічних елементів у біосфері завжди прямує до максимального свого проявлення;

II принцип – еволюція видів у ході геологічного часу, яка призводить до створення форм життя, стійких у біосфері, іде в напрямі збільшення біогенної міграції атомів біосфери або в іншому формулюванні – у процесі еволюції видів виживають ті організми, які своєю життєдіяльністю збільшують біогенну геохімічну енергію;

III принцип – заселення планети протягом всього геологічного часу мало відбуватись максимально можливо для всієї живої речовини, яка тоді існувала.

Відомо понад 15 елементів, які відіграють універсальну роль у живленні рослин та тварин – кальцій, мідь, хлор, фтор, йод, залізо, магній, марганець, молібден, азот, фосфор, калій, натрій, сірка, цинк, а також кисень та водень.

Кобальт і селен значно впливають на розвиток тварин, бор специфічно діє на рослини.

Запитання для самоперевірки

1. Що таке міграція хімічних елементів?
2. В яких фазах складових навколишнього середовища проходить міграція хімічних елементів?
3. Як Ви розумієте суть поняття “міграційна здатність”?
4. В чому полягає гіпогенна міграція хімічних елементів?
5. Як класифікують хімічні елементи з погляду геохімії?
6. У чому полягає супергенна міграція хімічних елементів?
7. У чому полягає третинна міграція хімічних елементів?
8. У чому полягає біогенна міграція хімічних елементів?
9. У яких формах проявляється діяльність живої речовини у біосфері?
10. Охарактеризуйте геологічну діяльність I та II типу біогенної міграції атомів.
11. Охарактеризуйте суть біогеохімічних принципів.

3. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ БІОГЕОХІМІЇ

3.1. Біосфера

Теоретичною основою біогеохімії є вчення В.Вернадського про біосферу. Термін “біосфера” було введено австрійським геологом Э.Зюссом у 1875 р. Під ним Э.Зюсс розумів сферу проживання організмів. В.Вернадський визначив біосферу як зовнішню оболонку Землі, охоплену геохімічною діяльністю живої речовини. За В.Вернадським, "біосфера – це оболонка землі, склад, структура та енергетика якої значною мірою зумовлена життєдіяльністю живих організмів" [5].

Подальший розвиток наука про біосферу одержала в працях С.Вавілова, О.Виноградова та Є.Павловського.

У сучасному уявленні біосфера не середовище життя, а глобальна система, де в нерозривному зв’язку існують, з одного боку, неорганічна речовина у вигляді твердої, рідкої та газоподібної фаз і, з другого, – різноманітні форми життя та їх метаболіти.

Біосфера являє собою поєднання живої речовини і частини земної кулі, в якій вона існує, – верхню частину літосфери, всю гідросферу та нижню частину атмосфери. Нижня межа життя проходить у літосфері на глибині 2 – 3 км, верхня – на верхній межі тропосфери 1 км. Межі біосфери зумовлені низкою факторів – сили гравітації, космічне випромінювання, висока температура в надрах землі тощо. У гідросфері живі організми зустрічаються і на максимальних глибинах.

Основними компонентами біосфери є речовини:

жива – рослини, тварини і мікроорганізми;

біогенна – органічні й органо-мінеральні продукти, створені живими організмами впродовж геологічної історії – кам’яне вугілля, газ, нафта, торф, горючі сланці тощо;

нежива (косна) – породи неорганічного походження і вода, які являють собою субстрат або середовище для проживання живих організмів;

біокосна – результат синтезу живої та неживої речовини – осадові породи, ґрунти, мули;

радіоактивна;

космічна.

На основі узагальнення досліджень у таких природничих науках, як геологія, палеонтологія, біологія тощо В.Вернадський дійшов висновку, що у біосфері "встановилася рівновага в основних своїх рисах археозою* і незмінно діє впродовж 1,5 – 2 млрд років" [2]. Стійкість біосфери за цей час виявляється в сталості загальної маси (10^{19} т), енергії, зв'язаної живою речовиною ($4{,}21 \cdot 10^{18}$ кДж) і середнього хімічного складу всього живого. Для

---

* Археоза – стародавня епоха

біосфери характерна не тільки присутність в ній живих організмів. Вона наділена трьома важливими особливостями:

наявністю достатньо. кількістю води в рухомому стані;

надходженням потужного потоку енергії сонячного випромінювання;

наявністю речовин у трьох агрегатних станах – твердому, рідкому і газоподібному.

Біосфера – скарбниця пам'яті геологічної історії Землі. У процесі розвитку нашої планети відбувалась еволюція її біосфери – від зародження життя до формування складних біогеоценозів та їх еволюційного розвитку. Залишки минулих біосфер Землі простежуються в осадовому шарі, максимальна потужність якого дорівнює до 5 – 6 км. Головними агентами осадонагромадження виступають живі організми, вода і вітер після підняття осадових порід над поверхнею землі.

Основним енергетичним джерелом біосфери виступає енергія Сонця. Потік сонячної енергії на верхній межі атмосфери становить близько 700 ккал/см^2 на добу. Тільки 35 ккал/см^2 енергії видимої частини спектра досягає за рік земної поверхні і використовується організмами.

3.2. Жива речовина

Центральною ланкою біосфери виступають живі організми, в тому числі людина. Всю сукупність живих організмів у біосфері В.Вернадський назвав "живою речовиною", яка утворює єдину термодинамічну систему, в якій зосереджено життя і постійно взаємодіє все живе з абіотичними умовами

середовища. Як основні характеристики він розглядав біомасу, хімічний склад і енергію.

Виокремлено шість основних властивостей живої речовини:

1) здатність швидко освоювати весь вільний простір. Це пов'язано як з інтенсивним розмноженням, так і зі здатністю організмів інтенсивно збільшувати поверхню свого тіла;

2) рух не тільки пасивний (під дією гравітаційних сил тощо), а й активний (проти течії води, сили гравітації, руху повітряних потоків тощо);

3) стійкість за життя і швидке розкладання після смерті (включення до кругообігів);

4) висока здатність пристосовуватися до різних умов і у зв'язку з цим освоєння не лише всіх середовищ (водного, наземно-повітряного, ґрунтового і тіла іншого організму), а й надзвичайно важких за фізико-хімічними параметрами умов;

5) надзвичайно велика швидкість перебігу реакцій – на кілька порядків (у сотні, тисячі разів) більша, ніж у неживій речовині;

6) Висока швидкість оновлення живої речовини – у середньому для біосфери – 8 років, для суші – 14, а для океану, де переважають організми з коротким періодом життя, – 33 дні.

3.3. Склад живої речовини

У складі живих організмів переважають хімічні елементи, які утворюють на поверхні Землі пари та гази: кисень, вуглець, водень і азот. Крім цього, в будь-якому організмі присутня деяка кількість хімічних елементів, які у результаті повного руйнування (випаровування води та згорянні органічної речовини) утворюють мінеральний залишок. Джерелом мінеральних речовин є земна кора.

Основна складова живих організмів – вода. Приміром, планктон містить понад 99 % зв'язаної води, а стовбури дерев – близько 60 %. Оскільки вміст води в живих організмах коливається в широких межах, для зручності при порівнянні вміст елементів розраховують на абсолютно суху органічну

речовину, тобто після висушування до постійної маси при температурі 102–105 °С. При цьому отримують значення вмісту елементів не в реальних живих організмах, а в їх умовній сухій біомасі. У зневодненій і висушеній до постійної маси органічній речовині вуглець становить близько половини, інші головні компоненти – кисень, водень та азот. Першими органічну речовину утворюють продуценти переважно у результаті фотосинтезу з вуглекислого газу і води з використанням енергії Сонця. Атоми водню розщепленої води входять до структури органічної речовини, а кисень виділяється як метаболіт. Після спалювання сухої органічної речовини (чотири головних елементи видаляються) залишається так звана зола – сума мінеральних речовин.

Отже, може бути три варіанти вираження хімічного складу будь-якого біологічного об'єкта і глобальної живої речовини. Відносний вміст хімічних елементів можна розрахувати на живу речовину організмів, на їх суху біомасу і на суму мінеральних речовин.

Домінуючу частину речовини суші й усієї планети утворюють вищі рослини. Маса живої речовини океанів у кілька сотень разів менша. У живій (сирій) біомасі Світової суші міститься 60 % води, 38 % органічної речовини і 2 % зольних елементів. При перерахунку на абсолютно суху біомасу органічна речовина становить 95 %, зольні елементи – 5 %.

Дані про середній склад органічної речовини суші за виключенням зольних елементів вміщено у табл.1.

Таблиця 1

Середній склад органічної речовини рослинності суші, %

Біомаса, її головні компоненти	Хімічний елемент			
	C	H	O	N
Рослини суші	54	6	37	2,8
Біомаса суші	48	7	41	2,0
Вуглеводи	40	7	50	1,5
Білки	50	7	23	16.0
Ліпіди	70	10	18	0,5
Лігнін	62	6	30	1,0

Згідно з даними Н.Базилевича та Л.Родіна (1967,1974 рр.) природна фітомаса континентів до активного втручання людини дорівнювала $625 \cdot 10^{12}$ т. Внаслідок антропогенної дії вона скоротилась на майже 25 %. Біомаса тварин суші становить близько 1 % маси рослин. Маса живої речовини океану складає менш ніж 1 % маси рослинності Світової суші.

Маса консументів в живій речовині океанів перевищує масу продуцентів.

Хімічний склад живої речовини суші та океану неоднаковий. Жива речовина океанів відрізняється вищим вмістом води, азоту, сірки і зольних елементів. Крім цього, у живих організмах океанів спостерігається підвищення концентрації багатьох розсіяних елементів. У фотосинтезуючих організмах океану в сотні разів вища концентрація йоду та брому, в десятки разів – деяких важких металів (кадмію, цинку, ртуті, свинцю, ванадію, миш'яку тощо).

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що є теоретичною основою біогеохімії?
2. У чому полягає суть поняття "біосфера" за В.Вернадським?
3. Які межі поширення біосфери у навколишньому середовищі?
4. Які основні компоненти біосфери?
5. Охарактеризуйте основні особливості біосфери.
6. Що є основним енергетичним джерелом біосфери?
7. Що виступає центральною ланкою біосфери?
8. Які основні властивості живої речовини?
9. Охарактеризуйте основний склад живої речовини.
10. Як виражають хімічний склад будь-якого біологічного об'єкта та глобальної живої речовини?

4. РОЛЬ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЖИВИХ ОРГАНІЗМАХ

Живі організми складаються з понад 80 хімічних елементів, проте одні елементи необхідні живим організмам у великих кількостях, інші – в мізерних. У складі живої речовини міститься 65–70 % кисню і 10 % водню. На частку решти 70 хімічних елементів припадає лише 20–25 %. Серед них переважають три елементи – вуглець, азот і кальцій (1–10 %). Сірки,

фосфору, калію та кремнію в живих організмах не більше 1 %, а таких елементів, як залізо, хлор, алюміній, натрій і магній всього 0,1–0,01 %.

Хімічний склад тварин і рослин неоднаковий: в організмах тварин накопичується більше, ніж в рослинах N, P, S, C, Ca, і менше Si, Al, Mn. Кисню в рослинах міститься більше, ніж в літосфері в 1,1 – 1,5 раза, азоту – в кілька разів, вуглецю і водню – у десятки разів; Ca, Mg, I, Cu, Mo – в десятки, Na, Ba, Mg, Al, Si – в сотні разів. В організмах тварин порівняно з літосферою N, C, H у десятки разів більше, P і S – у кілька разів, O – в 1,1 – 1,5 раза. Водночас в організмах тварин порівняно з літосферою менше Ca, Na, K – у кілька разів, Zn, Br, Mg, Al – в десятки, Pb, Cu, F, Fe, B – у сотні, Mn – у тисячі, Si, Ti, Al – у десятки тисяч.

Неоднорідність хімічного складу різних тваринних організмів пов’язана з неоднаковим споживанням ними хімічних елементів, біологічну роль яких визначає не стільки їх кількісний вміст в організмі, скільки ступінь активної участі у процесах створення органічної речовини.

Організми акумулюють в основному 11 хімічних елементів: O, C, H, N, K, P, Mg, S, Li, Na. В. Гольдшмідт, а потім О.Ферсман констатували, що виникнення життя на Землі й подальше її існування неможливі без 17 хімічних елементів (біофілів): C, H, O, N, P, S, Si, I, B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu. Відношення концентрації елементів в живій речовині до кларку О.Перельман назвав біофільністю елементів. *Кларк елемента* – це число, яке виражає середній вміст хімічного елемента у земній корі, гідросфері, Землі в цілому, космічних тілах тощо. Найбільша біофільність вуглецю – 7800, біофільність азоту – 160, водню – 70, кисню – 1,5, хлору – 1,3, фосфору – 0,75, сірки – 1.

Б.Полинов всі хімічні елементи залежно від їх ролі у живий речовині й біологічному кругообігу поділив на дві великі групи – органогени і домішки. До *органогенів* він відніс 21 елемент; які у свою чергу, поділив на абсолютні і спеціальні.

Абсолютні органогени – це 8 життєво необхідних елементів, без яких неможливе існування життя в жодній формі (O, H, C, N, Mg, K, P, S).

Спеціальні органогени – 13 елементів необхідних багатьом, але не всім організмам (Si, Na, Ca, Fe, Si, F, Mn, Se, B, Zn, Cu, Br, I).

До домішок відносять хімічні елементи, кількість яких у процесі еволюції організмів не залишалось постійним. Це пов'язано з тим, що у процесі розвитку реакцій пристосування роль хімічних елементів змінювалось. Всі домішки Б.Полинов поділив на дві групи:

Екологічні – хімічні елементи, які у процесі вивітрювання гірських порід переходять у розчини за винятком K, Na, Li, Rb;

Абсолютні – хімічні елементи, які не тільки не потрібні рослинам, й не накопичуються в їх організмах як домішки. Вони, як правило, не затримуються в рослинах, а виводяться в навколишнє середовище (аргон, ксенон, неон, гелій тощо).

Проте існує думка, що в природі немає хімічних елементів, які б можна було відносити до абсолютних домішок. Отже, біологічна роль різних хімічних елементів різна.

4.1. Інтенсивність біологічного поглинання

Захоплення розсіяних елементів рослинністю залучає їх до особливої форми руху – біологічної міграції. Враховуючи неоднакове фізіологічне значення різних елементів, можна припустити, що інтенсивність їх залучення в цей процес неоднакова. Для оцінки інтенсивності біологічного поглинання елемента слід порівняти його вміст у рослинах і у джерелі, з якого цей елемент надходить. Участь кожного хімічного елемента у біологічному кругообігу характеризує *коефіцієнт біологічного поглинання* (КБП), який є відношенням вмісту елемента в золі сухої біомаси до його вмісту в гірських породах.

Всі елементи за інтенсивністю біологічного поглинання можна поділити на дві групи. До першої належать ті, концентрація яких у золі більша, ніж у земній корі. Особливо активно захоплюється бор, бром, йод, цинк і срібло (КБП>10).

Для значної частини елементів КБП<10, але більше за одиницю – мідь, молібден, марганець, стронцій, свинець, кобальт, нікель тощо. Їх важлива фізіологічна роль чітко не встановлена або припускається.

Активно поглинається ртуть, селен, миш'як і деякі інші елементи, токсичні для тварин навіть у невеликих кількостях.

До другої групи належать елементи з низькою інтенсивністю поглинання, які мають КБП менше за одиницю. Деякі з них присутні у земній корі переважно в формах, важко доступних для рослин (галій, цирконій, титан, лантан), інші – токсичні й тому поглинаються обмежено (фтор, уран).

Ступінь інтенсивності поглинання хімічного елемента прямо пропорційна коефіцієнту біологічного поглинання. Її розраховують за формулою

$$A_x = x/P_x;$$

де x – вміст хімічного елемента в золі рослин; P_x – вміст хімічного елемента в гірській породі або ґрунті, на якому росте рослина.

Різні хімічні елементи поглинаються рослинами з різною інтенсивністю, тому їхній КБП різний. За значенням КБП всі хімічні елементи поділяють на чотири групи:

1) енергійного накопичення – елементи КБП яких перевищує 10 (P, S, Cl, Br, I);

2) сильного накопичення – елементи КБП яких коливається від 1 до 10 (Ca, K, Mg, Zn, B, Si, Sr);

3) слабкого накопичення і середнього захоплення елементи КБП яких менше 1 (Mn, F, Ba, N, Cu, Co, Pb, Sn, As, No, Hg, Ag, Br);

4) слабкого захвату – елементи КБП яких менше 0,1 (Si, Al, Fe, Ti, Sr, Li, Ta, Bi, Cd, Nb тощо).

Інтенсивність біологічного поглинання розсіяних елементів не залежить від їх вмісту у земній корі. Наприклад, цирконію в гранітному шарі континентів у кілька разів більше, ніж цинку, але інтенсивність біологічного поглинання цирконію в 13 разів менша. Незначна участь цирконію у біологічних процесах пояснюється перевагою форм, важко доступних для рослин.

Інтенсивність поглинання різна для зональних типів рослинності й має видові особливості. Елементи із значеннями КБП, не набагато більшими або меншими за одиницю можуть переходити з першої групи в другу, і навпаки. Наймінливіші числові значення КБП має стронцій: в одних рослинах його КБП опускається до 0,1 і нижче, в інших досягає 20–30. Інтенсивність біологічного поглинання розсіяних елементів змінюється не тільки в зональних типах рослинності рівнин, і за вертикальними поясами рослинності гірських районів.

А.Ковалевський (1974, 1975 рр.) припустив, що в одних рослинах (певних органах чи тканинах) концентрація мікроелементів може зростати до безмежності. При цьому накопичення елемента спочатку стимулює життєдіяльність рослин, а далі пригнічує її продуктивність і, як наслідок, призводить до її загибелі. В інших рослинах з досягненням певного рівня концентрації елементів починають діяти механізми, які перешкоджають їх подальшому поглинанню. Ці граничні рівні названо фізіологічними бар'єрами поглинання – бар'єрними та безбар'єрними типами поглинання.

4.2. Геохімія і фізіологічна роль макроелементів

До макроелементів належать ті хімічні елементи, вміст яких у живих організмах перевищує 10^{-1} % (O, H, C, N, Ca, S, P, Si, Mg, Fe, Na, Cl, Al).

Вуглець – не метал. У природі зустрічається в складі різноманітних сполук (CO_2, CH_4, $CaCO_3$, Na_2CO_3) у рідкому, газуватому та твердому станах. Активний хімічний елемент входить до складу різноманітних сполук кількістю до кількох сотень тисяч.

Кисень – газ з надзвичайно високою реакційною здатністю, легко вступає в сполуки з різними елементами і разом із вуглецем і воднем становить основу біологічного циклу. Живі організми споживають його під час дихання і мінерального живлення. Нестача кисню знижує поглинання елементів живлення, а його відсутність спричиняє у живих організмах порушення обміну речовин і некроз. За участю кисню проходять процеси гниття, тління і горіння, тобто кінцеві процеси біологічного кругообігу з вивільненням зольних елементів. Метали, що вступають у сполуки з киснем,

за активністю можна розташувати у такий ряд: K<Na<Ca<Mg<Al<Zn<Fe. У літосфері кисень найщільніше зв'язаний з кремнієм.

Водень – газ. На частку сполук водню у земній корі припадає 0,99 % (за масою). У тваринних організмах водню в середньому 9,4 %, у рослинних – 6,5 %, у гумусі ґрунтів – 5 % від маси сухої речовини. У вільному стані водень – газ, зустрічається тільки в верхніх шарах атмосфери. В літосфері присутній у вигляді вуглеводів (нафта, вугілля, гази), води, як вільної, так і зв'язаної (в кристалічних структурах мінералів). Як і вуглець та кисень, водень входить до складу всіх органічних сполук. Бере активну участь у біологічних процесах гідролізу, синтезу, відновлення. Основним джерелом водню для синтезу органічних сполук є вода.

Водень відіграє важливу роль у житті тварин і рослин. Іони водню зумовлюють кислотність ґрунтів, входять до складу ґрунтового поглинального комплексу. Водень має високу рухомість, бере участь у обміні речовин в клітинах живих організмів, впливає на процеси надходження різних аніонів та катіонів у рослини з живильного середовища.

Азот – газ. У вільному стані міститься тільки в атмосфері (78,09 %). Інертний хімічний елемент; лише 1 % загальної кількості азоту перебуває у зв'язаному стані в складі кам'яного вугілля, бітумів, нафти, селітри тощо. У живих організмах входить до складу амінокислот, білків, нуклеїнових кислот, хлорофілу, алкалоїдів.

Фосфор – металоїд. Відіграє важливу роль в обміні речовин організмів. Без фосфору неможливі азотний та вуглеводневий обмін. В живих організмах фосфору міститься 0,1 – 0,5 %, у літосфері – від 0,1 до 1 %. Кларк фосфору дорівнює $9{,}3 \cdot 10^{-2}$ %; його КБП>100. Фосфор входить до складу крові (0,12–0,17)%, м'язів (0,22–0,27) %, тканин мозку (0,38 %), зубної емалі (17 %). Він є складовою нуклеїнових кислот, ферментів, бере участь у енергетичному обміні та інших процесах, які проходять у клітинах організмів. Нестача фосфору може викликати рахіт, ламкість кісток тощо. У харчовому раціоні слід

підтримувати співвідношення між фосфором і кальцієм 1:1,3. У природі таке співвідношення спостерігається тільки в материнському молоці.

Калій – метал. Має не менш важливе значення в житті живих організмів, ніж фосфор. Його вміст в них 0,1 %. У рослинах калію в кілька разів менше, ніж в літосфері. Кларк калію дорівнює 2,5 %; КБП>10. Калій – один з основних елементів живлення рослин. Він бере активну участь у ряді біохімічних процесів. Іони калію впливають на катіонний обмін речовин. Концентрація цих катіонів у середині клітин менша, ніж у міжклітинному середовищі. Різниця концентрацій іонів натрію і калію в клітині й міжклітинному середовищі стає причиною виникнення мембранного потенціалу між внутрішнім та зовнішнім середовищами клітин. Завдяки цьому потенціалу в організмах здійснюються важливі процеси – передаються нервові імпульси.

Сірка – металоїд. Типовий біофіл. Вміст сірки в рослинах у 10 разів вища, ніж в літосфері. У живій речовині сірки міститься 0,1 %. Кларк сірки дорівнює $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ %; КБП – від одиниць до десятків одиниць.

У рослинах сірка зустрічається в основному у вигляді сульфатів і ефірів сірчаної кислоти. Входить до складу білків, цистину, цистеїну, вітамінів групи В; активний учасник різних біохімічних процесів, особливо азотного обміну та синтезу білків.

Кальцій – метал. Бере участь у процесах обміну в живих організмах. Середній вміст кальцію в живій речовині 0,1 %. Кларк кальцію в літосфері дорівнює 2,96 %; КБП – 1–10.

У живих організмах на частку кальцію припадає близько 1,5 % від їх маси. Кальцій входить до складу кісток, скелету, зубів, крові; він необхідний для нормальної діяльності серцево-судинної, нервової і м’язової систем. Нестача кальцію призводить до зниження згортання крові, міцності кісток.

Магній – метал. Середній вміст магнію в живій речовині 0,1–0,01 %. Кларк магнію в літосфері становить 1,87 %; КБП – від 1 до 10. У рослинах входить до складу хлорофілу, каротину, фітину тощо. Типовий біофіл. Бере участь у багатьох біохімічних процесах.

Алюміній – метал. У живих організмах містить 0,1–0,01 %. Кларк алюмінію в літосфері дорівнює 8,05 %; КБП – 0,1–0,01, у рослинах алюмінію міститься менше 0,02 %. Встановлено, що без алюмінію не може розвиватись багато рослин, однак його фізіологічна роль не зовсім зрозуміла. Є рослини, які не здатні плодоносити за відсутності алюмінію. Для деяких він є стимулятором росту. Деякі рослини поглинають алюміній в більших кількостях, ніж такі біофіли, як фосфор та магній. О. Виноградов відніс алюміній до макроелементів, оскільки в живій речовині він міститься у такій кількості, як і інші макроелементи. Деякі дослідники не вважають алюміній ні біофілом, ні органогеном, вважаючи, що він не відіграє жодної ролі в житті рослин.

Залізо – метал. У живих організмах міститься 0,1–0,01 %. Кларк заліза в літосфері дорівнює 4,85 %; КБП – 0,1–0,01. Як і алюміній, залізо іноді відносять до мікроелементів. Воно входить до складу металоферментів і поводиться як мікроелемент. Однак залізо належить до групи макроелементів, оскільки в живій речовині його міститься стільки, скільки й інших макроелементів.

Бере участь в утворенні гемоглобіну, у рослинах – хлорофілу. За активністю у біохімічних процесах віднесено до біокаталізаторів, тому деякі дослідники відносять його до мікроелементів. В рослинах залізо перебуває у малорухомих формах, однак внаслідок зміни валентності, воно бере участь в окисно-відновних реакціях. З ґрунту залізо надходить до рослин у вигляді хелатів, де воно перебуває у рухомій двовалентній формі; у разі накопичення високих концентрацій може діяти токсично.

Залізо, мідь та марганець як елементи зі змінною валентністю здатні чинити вплив на стан середовища (його окисно-відновний потенціал).

Залізо входить до складу еритроцитів крові, бере участь у використанні кисню повітря для процесів окиснення. Іони заліза в складі гемоглобіну крові є переносниками кисню з легенів в усі органи живого організму. В крові заліза міститься в кількості 0,05 % до маси організму.

Кремній – металоїд. Входить до складу живих організмів у кількості 0,1 %. Кларк кремнію в літосфері дорівнює 29,52 %. Після кисню – найбільш поширений у земній корі. У рослинах накопичується в стінках клітин. У деяких рослинах акумулюється 1,5–2 %, КБП кремнію 0,1–0,01.

Фізіологічна роль до кінця не визначена, однак відомо, що всі рослини потребують кремнію. Кремнієва кислота зв'язує надлишкову концентрацію алюмінію, чим запобігає його токсичній дії, підсилює надходження в рослини іонів фосфорної кислоти. Нестача кремнію призводить до надлишкового накопичення заліза та марганцю. Натрій і кальцій знижують вміст кремнію в рослинах.

Натрій – метал. Вміст у рослинах 0,001–4 %; фізіологічна роль до кінця не вивчена. На більшість рослин, за винятком цукрового буряку, у підвищених концентраціях діє токсично.

У тваринних організмах міститься 0,2 % натрію; локалізується в зовнішньоклітинній рідині, виконуючи роль регулятора обміну води між клітиною та рідкою частиною крові, підтримуючи осмотичний тиск плазми крові.

4.2. Геохімія і фізіологічна роль мікроелементів

До мікроелементів належать елементи, вміст яких у живих організмах не перевищує 10^{-2} %. Проте, такий розподіл умовний: ряд елементів поглинаються більшістю організмів в менших кількостях, тоді як деякі організми накопичують їх в кількостях більших за 10^{-2} %. Тому в поняття "мікроелемент" вкладається не тільки його кількісний вміст в живих організмах, а і роль у перебігу біохімічних процесів. Такий принцип привів до того, що деякі елементи можуть бути віднесені як до мікро-, так і до макроелементів. Таких елементів небагато, їх фізіологічна роль в окремих випадках значна, тому вони поглинаються в більших, ніж 10^{-2} % кількостях. Мікроелементи беруть активну участь у процесах дихання, фотосинтезу, синтезу білків, білковому і вуглеводному обмінах, кровотворенні, синтезі гумусу тощо. Як правило, один мікроелемент виконує кілька функцій. Крім

цього, одну і ту саму фізіологічну функцію можуть виконувати різні мікроелементи, тобто вони можуть заміщати один одного. Самі організми вибагливі до:

певної концентрації мікроелементів в середовищі існування;

співвідношення між мікроелементами, що поглинаються;

формами сполук, в яких перебувають мікроелементи в середовищі мешкання.

Недодержання однієї з цих вимог призводить до порушення різних біохімічних процесів. Підвищення або дуже низькі концентрації мікроелементів у середовищі мешкання можуть спричиняти ендемічні захворювання. У рослинах мікроелементи входять до складу метало ферментів. Мікроелементами, фізіологічна роль яких досить добре відома є B, Mn, Cu, I, Ni, Mo, Zn, So.

Марганець – метал. Середній вміст у рослинах дорівнює 10^{-1} %. Його кларк – 16^{-1} %; КБП – в межах від 1,0 до 100. У клітинах рослин марганцю міститься найбільше в цитоплазмі. Він входить до складу багатьох ферментів, хлорофілу, активізує їх утворення, бере участь у процесах фотосинтезу, дихання, в азотному і нуклеїновому обмінах. Відіграє важливу роль у підтриманні в клітинах рослин необхідних окисно-відновних умов, оскільки характеризується високим значенням окисно-відновного потенціалу. Особливо важливе співвідношення між марганцем та залізом.

У присутності марганцю залізо окиснюється і випадає в осад, але це можливо тільки при певному співвідношенні між двома елементами. Якщо це співвідношення порушується, то дія заліза може бути двоякою: а) при нестачі марганцю воно накопичуватиметься у вигляді Fe (II) і може досягти токсичних концентрацій; б) при надлишку марганцю Fe (II) переходить у Fe (III), що накопичується у вигляді органофосфорного заліза, і рослини відчувають нестачу заліза. Марганець перебуває у ґрунтах в дво-, три- та чотиривалентному станах. Проходячи цикл біологічного кругообігу, марганець переходить з двовалентної форми у чотиривалентну. Перейшовши в

двовалентну, він знову поглинається рослинами. У ґрунтах зустрічається у вигляді солей, оксидів, гідроксидів, органічних сполук та фосфатів.

Бор – метал. Середній вміст у рослинах 10^{-3} – 10^{-4} %. Його кларк дорівнює $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ %, КБП 1 – 10. Належить до елементів, які активно накопичуються рослинами. Він не входить до складу ферментів і не є їхнім активатором. За відсутності бора рослини не дають нащадків, за нестачі – відмирають точки росту, з'являється некроз тканин, що веде до їх загибелі; надлишок призводить до засихання листя, пригнічення росту та зниження продуктивності.

Роль бору в житті рослин пов'язується з вуглеводним та нуклеїновим обміном, процесами дихання та фотосинтезу.

Тварини і гриби бор не поглинають. У ґрунтах бор утворює біологічні сполуки, зв'язані в основному з гідроксидами алюмінію та заліза.

Мідь – метал. У рослинах міді міститься на порядок більше, ніж у літосфері – 10^{-2} %, мідь належить до групи слабкого накопичення. Кларк міді в літосфері дорівнює $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ %; КБП становить 1,1 – 0,1. У природі зустрічається в одно- та двовалентному станах.

Мідь – типовий хімічний елемент, який входить до складу металоферментів, бере участь в утворенні 19 ферментів, а також у процесах дихання, фотосинтезу, біосинтезу хлорофілу, засвоєння молекулярного азоту. Поряд з марганцем та залізом йому належить центральне місце в регулюванні окисно-відновних реакцій. Мідь впливає на поведінку інших елементів, наприклад від наявності міді залежить засвоюваність заліза, кальцію, фосфору.

Цинк – метал. У рослинах його в середньому $1 \cdot 10^{-2}$ %. В організмі тварин вміст цинку коливається від 30 до 90 мг на 1 кг маси. У крові – 9 мг/л. Бере участь у багатьох біохімічних процесах. Його особливістю є низька хімічна активність, тому він незначною мірою залучається у вторинний кругообіг. Відомо 39 цинковмісних ферментів, з них лише два виділені з вищих рослин та сім – з нижчих. У рослинах цинк бере участь у внутрішньоклітинному

регулюванні. Більш за все цинку в насінні рослин. Багаті на цинк зерно, буряк, помідори, ікра; мало його у молоці (0,0003 %).

Цинк у живих організмах входить до складу багатьох ферментів, гормонів, еритроцитів; його фізіологічна роль прирівнюється до заліза. Він сприяє виділенню з організму двооксиду вуглецю, впливає на розвиток і функцію статевих залоз і підшлункової залози.

Молібден – метал. Середній вміст у рослинах –10^{-4} – 10^{-3} %, в ґрунтах – від 0,2 до 7,5 мг на кг. Кларк молібдену складає $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ %; КБП – 1. Рослини поглинають молібден у меншій кількості, ніж інші мікроелементи. Особливо необхідний бобовим рослинам, накопичується в листках, іноді в стеблах. Нестача молібдену призводить до зниження хлорофілу в рослинах, скручування листя, зниження здатності утворювати суцвіття тощо.

Встановлено антагонізм молібдену і алюмінію. На кислих ґрунтах молібден проявляє захисні властивості проти підвищення концентрації алюмінію, при якій він стає токсичним.

Кобальт – метал. Входить до складу всіх рослин. Середній вміст його в золі $4 \cdot 10^{-4}$ %, у сухій речовині – від 0,05 до 11,6 мг/кг.

У ґрунтах кобальту 0,4 – 4 мг/кг, в тому числі доступного до засвоєння – 0,12 – 3 мг/кг. Кларк кобальту в літосфері дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ %; КБП – 0,1. Кобальт – типовий розсіяний елемент, у природі зустрічається у вигляді основ з миш'яком, сіркою та киснем. У живих організмах кобальту в сотні разів менше, ніж заліза, але його фізіологічна роль не менша. У мікроелементах він необхідний для життєдіяльності клубенькових бактерій, бере участь в утворенні металоферментів. Найактивніший у біохімічних процесах людини і тварин. Кобальт бере участь в утворенні і входить до складу вітаміну B_{12}.

У рослинах кобальт накопичується в основному в генеративних органах.

Йод – твердий галоген (металоїд). На суші зустрічається надзвичайно рідко. Мінералів, багатих на йод, відомо мало. Кларк йоду в літосфері дорівнює $4 \cdot 10^{-5}$ %. Типовий розсіяний елемент, бере активну участь у кругообігу речовин. Вимиваючись із гірських порід, йод акумулюється в

морській воді й концентрується в живих організмах. У деяких коралах та губках він накопичується до 8,5 %. Найбагатші на йод устриці, креветки, морські риби. В 1 л морської води 20 – 30 мг, а в 1 т морської капусти – 5 кг йоду. В 1 $м^3$ повітря над океаном йоду міститься 0,01 мг, над континентами – 0,0001 мг.

Фізіологічна роль йоду для рослин до кінця не зрозуміла. Він стимулює їхній розвиток, регулює окисно-відновні процеси, знижує токсичність міді, є антагоністом хлору і відіграє важливу роль у житті тварин і людини. У крові людини зберігається стала концентрація йоду (10^{-5} – 10^{-6}) %, яка називається *йодним дзеркалом крові*. В організмі людини близько 25 мг йоду, більше половини якого міститься у щитовидній залозі.

Фтор – галоген (металоїд) – енергійний окисник. У природі найпоширеніший у вигляді фториду кальцію. Кларк у літосфері становить $6,6 \cdot 10^{-2}$ %. Деякі рослини накопичують фтор у значних кількостях (приміром, у петрушці 32, в чаї 75 – 100 мг/кг).

Здебільшого сполуки фтору, особливо у високих концентраціях, токсичні як для рослин, так і тваринних організмів. Вміст фтору у повітрі в кількості 0,0008 г/ $м^3$ смертельний для людини, однак в малих дозах він необхідний живим організмам (по 1 – 1,5 мг на добу). Фтор входить до складу емалі зубів, де вміст його досягає 0,02 %.

Інші мікроелементи. Встановлено, що багатьом рослинам необхідні й інші елементи – миш'як, титан, хром, нікель, олово. Поглинаються вони в надзвичайно малих кількостях, і їхня фізіологічна роль поки що не з'ясована.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Охарактеризуйте основний хімічний склад живих організмів.
2. З чим пов'язана неоднорідність хімічного складу живих організмів?
3. Чим визначається біологічна роль хімічних елементів?
4. Охарактеризуйте суть поняття "біофільність елемента".
5. Які елементи відносять до абсолютних і спеціальних органогенів?

6. Охарактеризуйте екологічні й абсолютні домішки.

7. Які хімічні елементи відносять до макроелементів?

8. Який показник характеризує участь кожного хімічного елемента у біологічному кругообігу?

9. Охарактеризуйте суть поняття “коефіцієнт біологічного поглинання”.

10. Охарактеризуйте розподіл хімічних елементів за значенням КБП.

11. Охарактеризуйте фізіологічну роль вуглецю, кисню та водню.

12. Охарактеризуйте фізіологічну роль азоту та фосфору.

13. Охарактеризуйте фізіологічну роль калію, натрію, сірки, кальцію та магнію.

14. Охарактеризуйте фізіологічну роль алюмінію, заліза та кремнію.

15. Які елементи віднесені до мікроелементів?

16. У чому полягає суть принципу розподілу на мікро та макроелементи?

17. До яких основних показників вибагливі живі організми?

18. Охарактеризуйте фізіологічну роль основних мікроелементів.

19. Охарактеризуйте суть поняття “фізіологічні бар’єри поглинання”. Які є типи поглинання?

5. БІОГЕОХІМІЧНІ ПРОВІНЦІЇ, БІОГЕОХІМІЧНІ ЕНДЕМІКИ ТА БІОГЕОХІМІЧНІ ЕНДЕМІЇ

Біогеохімічні провінції – області на поверхні Землі, які розрізняються за вмістом хімічних елементів, з якими пов’язані певні біологічні реакції з боку місцевої флори і фауни. Склад ґрунту впливає на підбір, розподіл рослин і на їх мінливість під впливом тих чи інших хімічних сполук або до хімічних елементів, які містяться в ґрунтах. Межі поширення певної флори або фауни в межах однієї ґрунтової зони нерідко збігаються з областю розвитку відомих гірських порід чи геологічних формацій (наприклад специфічні рослини на гірських схилах, кислих ґрунтах). Різка нестача або надлишок кількості

хімічного елемента в середовищі спричиняє в межах даної біогеохімічної провінції біогеохімічні ендемії.

За генезисом (походженням) виділяють два типи біогеохімічних провінцій:

I – біогеохімічні провінції – у певних ґрунтових зонах. Це окремі плями або області з нестачею того чи іншого хімічного елемента в середовищі. Наприклад, для зон підзолистих та дерново-підзолистих ґрунтів Північної півкулі, які простягаються майже через всю Євразію, характерні біогеохімічні провінції, пов'язані з нестачею йоду, кальцію, кобальту, міді тощо. На сусідніх чорноземах це не спостерігається. Причиною є те, що Ca, Co, Cu легко вимиваються з підзолистих ґрунтів.

II – біогеохімічні провінції та ендемії, які зустрічаються в будь-якій географічній зоні. Вони виникають на фоні первинних або вторинних ореалів розсіювання рудних речовин родовищ, соляних відкладень, вулканічних виверженъ. Цей тип провінцій пов'язаний із надлишковим вмістом хімічних елементів у середовищі.

Хімічні елементи, які утворюють добре розчинні сполуки в ґрунтових умовах, викликають найсильнішу реакцію флори.

У межах біогеохімічних провінцій розрізняють два види концентрування організмами хімічних елементів:

груповий – коли всі види рослин в даній провінції тією чи іншою мірою накопичують певний хімічний елемент;

селективний – коли певні організми-концентратори накопичують той чи інший хімічний елемент незалежно від рівня його вмісту в середовищі. Відомо понад 30 хімічних елементів, з якими пов'язано утворення біогеохімічний провінцій, ендемій – хвороб, які виникають внаслідок нестачі або надлишку у ґрунтах, воді і кормах життєво необхідних хімічних елементів, та появи організмів-концентраторів (Li, B, Be, C, N, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Co, Zn, As, Si, Br, Mo, I, Ba, Pb, U тощо).

На основі вивчення вмісту хімічних елементів (хімічної екології) біогеохімічних провінцій у практику боротьби з відповідною ендемією у біогеохімічних провінціях широко увійшло використання хімічних елементів (B, Cu, Mn, Co, I тощо) як добрив або підкормки тварин. На основі вивчення вмісту хімічних елементів у ґрунтах і рослинах був створений біогеохімічний метод пошуку корисних копалин. У геологічному минулому біогеохімічні провінції відігравали значну роль у відборі та зміні флори та фауни.

Біогеохімічні ендеміки (endemos – місцевий) – форми рослин, мікроорганізмів, а іноді й тварин, поширення яких обмежено біогеохімічною провінцією. Поява біогеохімічних ендеміків, пов'язана з впливом геохімічних факторів середовища, спостерігається найчастіше у гірських районах, де різко проявляється хімічна мозаїчність.

До біогеохімічних ендеміків належать рослини різних груп – мхи, папороті, хвойні тощо. Наприклад, є рослини , які ростуть виключно у ґрунтах, багатих на цинк, інші – на нікель, хром, кобальт, селен тощо. Біогеохімічні ендеміки можуть служити індикаторами, вказуючи на присутність у ґрунті того чи іншого мінералу.

Рослини-індикатори тісно пов'язані з певними екологічними умовами, які можуть кількісно або якісно оцінюватись за присутністю цих рослин.

На територіях біогеохімічних провінцій виникають біогеохімічні ендемії. У разі нестачі або надлишку одного або кількох мікроелементів в організмі, або збіднення на нього організму при надлишку інших мікроелементів, виникає порушення обміну речовин, в тому числі мінерального, що тягне за собою розлад функції органів або їх систем, призводить до зміни структури тканин. Наприклад, нестача фосфору, кобальту і міді або нестача кальцію при надлишку солей фосфору, є причиною порушень фосфорно-кальцієвого обміну і руйнування кісткової тканини. У разі йодної нестачі порушується функція щитовидної залози (ендемічний зоб), що призводить до затримки росту тощо.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Охарактеризуйте суть поняття "біогеохімічні провінції".

2. Як поділяють біохімічні провінції за походженням?

3. Охарактеризуйте види концентрування хімічних елементів живими організмами.

4. Охарактеризуйте поняття “біогеохімічні ендеміки” та “біогеохімічні ендемії”.

6. БІОГЕОХІМІЧНІ ФУНКЦІЇ ЖИВОЇ РЕЧОВИНИ

Хімічний елементний склад живої речовини планети характеризується переважно вмістом головних елементів, атоми яких утворюють у живих організмах з водою та мінеральними солями складні молекули, представлені вуглеводами, ліпідами, білками та нуклеїновими кислотами.

За активною дією на навколишнє середовище живій речовині належить особливе місце. Вона якісно різко відрізняється від інших оболонок земного шару, так само, як і жива матерія відрізняється від мертвої.

Одними з основних характеристик живих організмів є їхній ріст і розмноження. Показник живих організмів, який їх відображає, має назву *напруженість життя*.

Розмноження як наслідок росту живих організмів приводить до збільшення біомаси і зростання, обміну речовини через харчування, дихання та виділення екскрементів. У цьому процесі беруть участь багато хімічних елементів, тому очевидно, що швидкість росту і розмноження організмів пов’язана з кругообігом хімічних елементів.

Розмноження організмів проходить за законом геометричної прогресії – кількість нащадків більше кількості предків. За весь час існування біосфер енергія Сонця перетворювалась на біогеохімічну енергію розмноження живої речовини. При цьому енергію, яка поглинається, поділяють на два компоненти:

росту, який приводить до певної маси даного виду організмів;

розмноження, який визначає збільшення кількості організмів даного виду.

Зміна поколінь за одиницю часу дає уявлення про швидкість розмноження. Найвища швидкість характерна для бактерій – 60–65 поколінь за добу (одне покоління – 20–24 хв), найповільніша – для рослин та великих багатоклітинних тварин). Загальне правило: швидкість розмноження організмів у біосфері обернено пропорційна їх розмірам. Для розрахунку загальної кількості організмів за певну кількість діб В.Вернадський використовував формулу

$$N_n = 2^{na},$$

де n – кількість діб; а – кількість поколінь за добу.

Заселення поверхні Землі організмами та їх складні взаємовідносини вивчав В.Вернадський. У результаті глибоких досліджень він довів існування п’яти основних біогеохімічних функцій живої речовини.

Перша функція – газова. Більшість газів поверхневих горизонтів планети породжено життям. Підземні горючі гази – продукти розкладання органічних речовин рослинного походження, раніше захоронених в осадових породах. Найпоширеніший – болотний газ метан (CH_4). В.Вернадський вважав, що через живу речовини кожен рік „перекачується” газів значно більше, ніж їх міститься в атмосфері.

Друга функція – концентраційна. За рахунок реалізації цієї функції жива речовина вибірково поглинає з навколишнього середовища хімічні елементи. Якщо наша планеті в цілому сформована зі сполук із заліза, нікелю, магнію, сірки, кисню в першу чергу, то за рахунок вибіркового поглинання і концентраційної функції склад біомаси стає зовсім іншим. Вона утворена з вуглецю, кисню і водню за порівняно незначної участі інших елементів.

Хімічні елементи, що беруть переважну участь у побудові живої речовини і необхідні для її синтезу, отримали назву *біогенних*. Концентраційна функція тварин і рослин по-різному реалізується щодо різних їхніх видів. Мають свої особливості й окремі біоми*.

На першому місці стоїть вуглець. У вугіллі вміст вуглецю за ступенем концентрування в тисячі разів більший, ніж у середньому для земної кори.

*Біом – угрупування живих організмів

Нафти – концентратори вуглецю і водню, оскільки вони мають біогенне походження. Щодо концентрування металів перше місце посідає Са. Цілі гірські хребти складені із залишків організмів з вапняковим скелетом. Концентраторами кремнію виступають діатомові водорості, радіолярії і деякі губки; йоду – водорості ламінарії; заліза та марганцю – особливі бактерії; фосфору – хребтовими тваринами (в кістках).

Третя функція – окисно-відновна. Вона відіграє важливу роль в історії багатьох хімічних елементів з перемінною валентністю. У процесі життєдіяльності і після загибелі організми – мешканці різних водойм – регулюють кисневий режим, створюючи сприятливі умови для розчинення або осадження ряду металів зі змінною валентністю (V, Mn, Fe).

Четверта функція – біохімічна, пов'язана з ростом, розмноженням і переміщенням живих організмів у просторі. Розмноження сприяє швидкому поширенню живих організмів, „розповзанню" живої речовини в різні географічні області.

П'ята функція – біогеохімічна діяльність живої речовини. Вона охоплює зростаючу кількість речовин земної кори для потреб промисловості, транспорту, сільського господарства. Цій функції належить особливе місце в історії земної кулі і вимагає особливого вивчення. Отже, все живе населення нашої планети – жива речовина – перебуває у стані надзвичайного напруження, що реально виражається в кругообігу всіх біофільних хімічних елементів.

За характером накопичення хімічних елементів Д.Криволуцький та А.Покаржевський (1986 р.) ділять їх на три групи:

накопичувачі – що концентрують певні елементи у своєму тілі;

розсіювачі – які завдяки міграціям, в основному розсіюють хімічні елементи на терені біому;

очищувачі – які утримують певні елементи у своєму тілі меншою мірою, ніж в їжі, що її вони використовують і, отже, сприяють очищенню трофічних ланцюгів від даного елемента.

Накопичувачами та очищувачами є і рослини.

Положення про кругообіг атомів є одним із основних законів геохімії біосфери (біогеохімії). „У біосфері атоми беруть участь у біологічних кругообігах, в ході яких їх поглинає жива речовина і вони заряджаються енергією, потім вивільняються з живої речовини, віддаючи накопичену енергію в зовнішнє середовище” [1].

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Який показник відображає ріст і розмноження живих організмів?
2. За яким законом проходить розмноження організмів?
3. На який вид енергії перетворюється енергія сонця у біосфері?
4. На які компоненти поділяється енергія сонця у біосфері?
5. Які основні біогеохімічні функції виконує жива речовина у біосфері?
6. Охарактеризуйте основні біогеохімічні функції живої речовини у біосфері за В.Вернадським.
7. Охарактеризуйте групи хімічних елементів у біосфері за характером поглинання (за Д.Криволуцьким та А.Покаржевським).
8. Який закон є основним законом біогеохімії?

7. КРУГООБІГ ЕНЕРГІЇ ТА РЕЧОВИН У ПРИРОДІ

До появи життя на Землі проходили тільки геохімічні процеси – руйнування мінералів, міграція різних водних розчинів і синтез нових мінеральних сполук. Основним джерелом енергії геохімічних процесів на поверхні планети служила енергія Сонця. Міграція хімічних елементів була тією геохімічною ланкою, яка об’єднувала земну кору, поверхню суші, океан і атмосферу в єдиний цикл кругообігу хімічних елементів. Цей кругообіг, спрямований на формування земної кори, був названий *великим геологічним кругообігом*.

Вік великого геологічного кругообігу 3,5 – 4 млрд років. До зародження життя на Землі він мав абіотичний характер, головним геохімічним фактором якого була вода. Під її дією руйнувались і розчинялись різноманітні мінеральні утворення; продукти руйнування переносились у вигляді розчинів і зависей на великі відстані.

Під дією води протягом геологічної історії Землі змінювався рельєф, накопичувались осадові породи і здійснювався світовий стік у океан. Сучасний світовий стік дорівнює 3 171 млн т на рік.

Значну роль у розвитку великого геологічного кругообігу відіграли тектонічні явища, які привели до горотворення та виведення свіжих продуктів вулканізації на поверхню планети для подальшого їх руйнування. Великий геологічний кругообіг речовин на Землі триває і нині, а головною його енергетичною силою є енергія живої речовини.

Виникнення життя на Землі не тільки сформувало „сферу життя", а й сприяло появі нового типу міграції хімічних елементів – біогенної міграції, яка отримала назву *малий біологічний кругообіг хімічних елементів*. В.Вернадський, В.Вільямс та В.Гольдшмідт, які розробили основні уявлення про кругообіг речовини в природі, вважали, що геологічний і біологічний кругообіги проходять одночасно. Ці процеси можна вивчати як самостійні, проте тісно взаємопов'язані й такі, що активно впливають один на одного. Всі сучасні геохімічні й ґрунтові процеси неможливі без участі живої речовини. Ґрунти як природне тіло виникли на планеті одночасно з виникненням біологічного кругообігу.

Під малим біологічним кругообігом розуміють сукупність процесів утворення, відмирання і розкладання живої речовини, які зумовлюють кругообіг хімічних елементів у системі середовище – жива речовина – середовище. Біологічний кругообіг ще називають *біогеохімічним кругообігом хімічних елементів*.

Біологічний (біогеохімічний) кругообіг речовин у часі являє собою повний (замкнений) цикл, який називають *біологічним або біогеохімічним циклом*.

Біогеохімічний цикл може тривати кілька годин і діб (для мікроорганізмів), роки – для індивідів трав'янистих рослин, тварин і сотні років – для рослинних асоціацій, спільноти тощо.

У результаті біологічного кругообігу здійснюються перерозподіл хімічних елементів, перенесення їх з гірських порід в ґрунти, рослинні та тваринні організми (табл. 2).

З виникненням життя на планеті та формуванням біосфери енергія Сонця акумулювалась на Землі у великих кількостях у складі живої речовини та гумусів. Ця енергія і є постійно діючою силою, яка впливає на геологічну історію нашої планети. В.Вернадський показав, що з появою біосфери всі хімічні реакції на планеті проходять або за безпосередньої участі живої речовини, або в середовищі, фізико-хімічні умови якого зумовлені діяльністю живих організмів. Цей висновок про роль живої речовини в розвитку нашої планети – головний у вченні про біосферу і – названо *законом Вернадського*.

Таблиця 2

Вміст основних елементів, %, в літосфері,
ґрунті на наземних рослинах (за О. Виноградовим, 1962 р.)

Елемент	Літосфера	Ґрунт	Рослини (зола)
1	2	3	4
Li	$3,2x10^{-3}$	$3x10^{-3}$	$1,1x10^{-3}$
Na	2,5	0,63	2
Mg	1,87	0,63	7
Ca	2,96	1,37	3
Al	8,05	7,13	1,4
1	2	3	4
Si	29,5	33,6	15
P	$9,3x10^{-2}$	$8x10^{-2}$	7
S	$4,7x10^{-2}$	$8,5x10^{-2}$	5
K	2,5	1,36	3
Fe	4, 65	3,8	1
Cu	$4,7x10^{-2}$	$2x10^{-2}$	$2x10^{-2}$

7.1 Типи біогенного обміну речовин

Повний біогеохімічний цикл складається з життєвих та посмертних типів обміну речовин. Життєвий тип обміну спрямований на синтез органічних

сполук і формування живих організмів у процесі їх росту і розвитку. Він включає в себе споживання хімічних елементів з навколишнього середовища і часткове їх повернення (ензими, кореневі виділення, екскременти) у середовище мешкання.

До посмертного типу обміну речовин належить розклад органічних речовин і повернення хімічних елементів у навколишнє середовище. Цей тип характеризується невеликим періодом у складі повного біологічного циклу.

Для рослинних і тваринних ценозів, а тим більше біогеоценозів, такий розподіл на типи обміну речовин умовний, оскільки між організмами ценозу та навколишнім середовищем обмін речовин проходить безперервно. Неперервність біогенної міграції характерна для всього періоду існування біосфери. Біогенна міграція хімічних елементів розглядається і як біологічний кругообіг атомів, що відбувається одночасно з геохімічними і гідрохімічними, атмосферними кругообігами, які становлять великий геохімічний кругообіг.

Повнота біологічного циклу на відміну від геологічного дорівнює 90 – 98 % від вірогідного. 2 – 10 % становлять втрати у результаті біохімічної міграції хімічних елементів за межі ландшафту. Така повнота біохімічного циклу забезпечує його стійкість у часі, рівновагу у просторі та гармонійність взаємодії організмів з навколишнім середовищем.

Біогеохімічну роль окремих живих організмів визначає не тільки тривалість х біологічного циклу, а й швидкість розселення на суходолі та в океані. В.Вернадський підрахував, що мікроорганізми здатні „окупувати" всю планету за кілька днів, комахи – за 1 рік, рослини та тварини – за 8 – 11 років.

7.1.1. Життєві типи обміну речовин живих організмів з навколишнім середовищем

Всі живі організми складаються з хімічних елементів. Газоподібні елементи в геохімії називають *повітряними мігрантами;* до них належать кисень, водень, вуглець і азот. Вони утворюють основну масу живої речовини (близько 98 %), а на частку кисню припадає майже 70 %. В організмах міститься від 50 до 90 % води до маси організму.

Розчинні у воді хімічні елементи називають *водними мігрантами*. До складу живих організмів входять рухомі хімічні елементи – Ca, K, S, P, Fe, Al, Si.

Склад хімічних елементів, які входять до живих організмів, визначає характер обміну речовин між організмом і середовищем. Один і той самий хімічний елемент різними організмами утилізується в різних кількостях. Неоднакові також кількісні співвідношення між елементами, які споживаються живими організмами.

Більшість живих організмів здійснюють обмін газоподібними елементами з атмосферою у процесі дихання. Інші хімічні елементи можуть надходити в організм з їжею. Рослини і мікроорганізми поглинають їх із ґрунту. Таким чином виникають трофічні або харчові ланцюги, які визначають шляхи міграції хімічних елементів: ґрунт – рослина, ґрунт – мікроорганізми, рослини – тварини, водні розчини – рослини, водні розчини – живі організми, тварини – тварини-хижаки. Для життєвого типу обміну речовин між організмами та навколишнім середовищем характерне переважаюче поглинання хімічних елементів організмами над поверненням їх у навколишнє середовище. Міграційні витрати хімічних елементів ідуть в основному на формування живих організмів і тільки незначна їх частина повертається в навколишнє середовище (наприклад при відмиранні окремих частин у рослин).

Організми рослин формуються у двох сферах – атмосфері та ґрунті. У процесі росту і розвитку хімічні елементи накопичуються у рослинах. Цей процес називають *біогенною акумуляцією мінеральних сполук*.

Біогенна акумуляція відповідає відчуженню хімічних елементів з ґрунту, тривалість якого відповідає тривалості життя організмів. У ґрунті цей процес здійснюється кожен рік на відміну від інших природних біоценозів. Більша частина хімічних елементів з ґрунту виводиться з урожаєм незворотно.

Прижиттєві типи обміну речовини полягають не тільки у відчуженні хімічних елементів, а й у їх частковому поверненні. Жива речовина, створюючи інтенсивні міграційні потоки хімічних елементів, здійснює

величезну геохімічну роботу, беручи участь у процесах вивітрювання та ґрунтоутворення.

7.1.2. Посмертні типи обміну речовини

Після відмирання організмів процес обміну з навколишнім середовищем триває, але зі зміною напрямків міграційних потоків і характеру реакцій обміну. Головними процесами є розкладання органічних сполук, їх мінералізація з вивільненням мінеральних (зольних) елементів і синтез якісно нових органо-мінеральних сполук типу гумусу. Одночасно утворюються і прості солі, оксиди, гідроксиди і складніші мінеральні утворення – вторинні глинисті мінерали. В усіх таких процесах беруть участь живі організми. Отже, розклад мертвих органічних залишків є функцією живої речовини. Ці процеси проходять як із затратою енергії, так і з її вивільненням та подальшою акумуляцією.

Найактивнішим компонентом біосфери є ґрунт. Він містить стільки ж біомаси та енергії, скільки жива речовина Землі. Проте роль живої речовини і ґрунту у біологічному кругообігу різна. В першому випадку міграційний потік хімічних елементів витрачається на утворення живої речовини; ґрунт при цьому є джерелом хімічних елементів; в другому, навпаки, ґрунт „приймає” неорганічну речовину, але вже мертву. Міграційний потік пов’язаний з вивільненням хімічних елементів з мертвої біомаси.

Розрізняють чотири типи руйнування органічних залишків з вивільненням хімічних елементів і подальшим їх залученням у нові біогеохімічні цикли:

I – консервування рослинних залишків, відоме як торфоутворення та торфонакопичення;

II – гниття органічних залишків за участю анаеробних мікроорганізмів;

III – аеробне розкладення органічних залишків як складова частина процесів гуміфікації (найпоширеніші процеси на поверхні суходолу, які призводять до утворення гумусової оболонки);

IV – сухе тління органічних залишків в умовах спечного клімату та нестачі вологи, де роль мікроорганізмів незначна, а „працює” в основному ґрунтова фауна.

Перелічені типи деструкції органічних залишків відрізняються за швидкістю вивільнення з них хімічних елементів, що позначається на тривалості біогеохімічного циклу. Найдовший він в умовах прохолодного та вологого клімату, коли органічні залишки надовго консервуються з утворенням торфу. В умовах теплого клімату біогеохімічний цикл короткочасний.

Схему руйнування відмерлих органічних залишків і шляхи міграції продуктів руйнування можна розглядати як завершальний біогеохімічний цикл кругообігу речовин у системі ґрунт – рослина, де проявляється вся багатогранність біогенної міграції хімічних елементів, які проходять у наступних процесах:

створення живих організмів;

концентрування хімічних елементів з утворенням гірських порід (коралові вапняки, вугілля, торф, нафта);

утворення нових хімічних сполук типа гумусових кислот та вторинних глинистих мінералів.

Середній хімічний склад живої речовини наведено у табл.

Таблиця

Середній хімічний склад живої речовини

(за А.Виноградовим, 1957 р.)

Група	Вміст, % до маси живої речовини	Хімічні елементи
Мікроелементи	10^{1}	O, H
	$10^{0} – 10^{1}$	C, N, Ca
	$10^{-1} – 10^{0}$	S, P, K, Si
	$10^{-2} - 10^{-1}$	Mg, Fe, Na, Cl, Al
	$10^{-3} - 10^{-2}$	Zn, Br, Mn, Cu
Мікроелементи	$10^{-4} - 10^{-3}$	I, As, B, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni

7.2. Цикли елементів, що надходять у біосферу

у результаті дегазації мантії

Вуглець, кисень, водень, сірка і азот – хімічні елементи, міграція та розподіл яких найяскравіше відображають зв'язок біосфери з глибинними частинами планети. Ці елементи безперервно, протягом усієї геологічної історії, виділялись з речовини Землі у вигляді газів і утворювали газову оболонку. Їх безперервне надходження балансувалось таким самим безперервним видаленням з атмосфери в гідросферу або осадову оболонку (за винятком водню, який частково дисипує за межі планети). Одночасно, саме ці елементи в основному утворюють живу речовину Землі, з них складаються тканини організмів океану та суші.

7.2.1. Біогеохімічний цикл вуглецю

Циклічні процеси масообміну вуглецю мають особливо важливе значення для біосфери.

Основним депо вуглецю є атмосфера, що містить $2450 \cdot 10^9$ т вуглекислого газу. Це відповідає $668 \cdot 10^9$ т вуглецю. В океані вуглець, окрім вмісту в живих організмах, наявний у двох головних формах – у складі органічної речовини (розчиненої у воді й частково у вигляді диспергованих зависей) і у складі взаємозв'язаних іонів HCO^-_3 CO^{2-}_3 та CO_2. Середня концентрація розчинної органічної речовини в океані дорівнює 1,5 мг/л ($C_{орг}$), концентрація дисперсної завислої органічної речовини – близько 0,02 мг/л. Середня концентрація HCO^-_3 в океані становить 143 мг/л (загальна маса $196000 \cdot 10^9$ т).

На суші, у педосфері, наявна значна кількість неживої органічної речовини – злегка розкладені рослинні залишки, які утворюють лісовий підстил і торф, а також ґрунтовий гумус.

Джерелом первинної вуглекислоти біосфери є вулканічна діяльність, пов'язана з дегазацією мантії і нижніх горизонтів земної кори.

Крім цього, відомо чотири кристалічні модифікації вуглецю: графіт, алмаз, карбін, лонсдейліт. Карбін отриманий штучно; лонсдейліт знайдено у

метеоритах і отримано штучно, його структура та властивості до кінця не вивчені.

Кругообіг вуглецю, як і будь-якого іншого хімічного елемента, здійснюється у малому і великому циклах.

Основна маса вуглецю акумульована в карбонатних відкладеннях океанічного дна ($1{,}3 \cdot 10^{16}$ т), у кристалічних породах ($1{,}0 \cdot 10^{16}$ т), кам'яному вугіллі та нафті ($3{,}4 \cdot 10^{15}$ т), повітряному середовищі ($23{,}5 \cdot 10^{11}$т). Вуглецю за поширеністю на Землі належить 16 місце серед всіх елементів (0,027 % маси земної кори).

Вуглець — найважливіший біогенний елемент, основа життя на Землі, структурна одиниця величезної кількості органічних сполук, в тому числі тих, які входять до живих організмів і забезпечують їх життєдіяльність (біополімери), а також численних низькомолекулярних біологічно активних речовин – вітамінів, гормонів тощо. Значна частина потрібної організмам енергії утворюється в клітинах за рахунок окиснення вуглеводів. Виникнення життя розглядається як складний процес еволюції вуглецевмісних сполук.

Унікальна роль вуглецю зумовлена його властивостями, що їх не має жоден інший елемент таблиці Менделєєва. Між атомами вуглецю та іншими елементами утворюються міцні зв'язки, які можуть бути розірвані у порівняно м'яких фізіологічних умовах. Властивість вуглецю утворювати чотири рівнозначні хімічні зв'язки з іншими атомами створює можливість для побудови вуглецевих скелетів різних типів – лінійного, розгалуженого, циклічного.

Всього три елементи С–О–Н становлять 98 % загальної маси живих організмів. Цим досягається певна економічність у живій природі – за практично безмежного структурного різноманіття вуглеводних сполук невелика кількість типів хімічних зв'язків дає змогу набагато скоротити кількість ферментів, потрібних для розщеплення і синтезу органічних речовин.

Міграція CO_2 у біосфері проходить двома шляхами.

Перший шлях – поглинання його у процесі фотосинтезу з утворенням органічних речовин з подальшим захороненням їх у літосфері у вигляді торфу, вугілля, горючих сланців, розсіяної органіки осадових гірських порід. Фотосинтез – найпотужніший механізм засвоєння вуглецю. Щороку рослини асимілюють близько 100 млрд т CO_2.

Вміст вуглецю в живих організмах в перерахунку на живу речовину становить: у водних рослин і тварин – 34,5 – 40 %, наземних – 45,4 – 46,5, бактерій – 54 %. У процесі життєдіяльності в основному за рахунок тканинного дихання органічні сполуки розпадаються з виділенням CO_2. Виділяється вуглець також зі складнішими кінцевими продуктами обміну речовин.

Між вуглекислим газом атмосфери і водою океану існує рухома рівновага. Організми поглинають вуглекислий кальцій, створюють свої кістяки, а з відмиранням з них утворюються шари вапняків. Атмосфера поповнюється вуглекислим газом завдяки процесам розкладання органічних речовин, карбонатів тощо. Особливо могутнім джерелом вуглецю є діючі вулкани, гази яких складаються головним чином з парів води і вуглекислого газу.

У межах суші вдень CO_2 поглинається рослинами, а вночі частина його виділяється ними у навколишнє середовище. Після загибелі рослин здійснюється зворотний процес – розкладання органічної речовини окисненням, гниттям тощо з утворенням кінцевих продуктів розкладання – на поверхні окиснення органічних сполук до CO_2, утворення гумусу в ґрунтах тощо.

У процесі кругообігу незначну кількість вуглекислоти ґрунту фіксують мікроорганізми, які не містять хлорофілу. Цей процес здійснюється за рахунок енергії різних хімічних реакцій і називається *хемосинтезом*. Відкрито його М.Виноградовим, який виявив мікроорганізми, здатні окиснювати аміак до солей азотистої, а потім азотної кислот з виділенням енергії.

Енергія виділяється у процесі окиснення і використовується для синтезу органічних речовин з CO_2, H_2O, O_2 та мінеральних сполук ґрунту. Непрямо хемосинтез пов'язаний з фотосинтезом. Так, вільний кисень,

використовуваний у хемосинтезі, є продуктом фотосинтезу. Хемосинтез еволюційно давніший.

За другим шляхом міграція вуглецю здійснюється створенням карбонатної системи в різних водоймах, де CO_2 переходить у H_2CO_3, HCO^-_3та CO_3^{2-}. Потім за допомогою розчиненого у воді кальцію (рідше магнію) проходить осадження карбонатів ($CaCO_3$) біогенним та абіогенним шляхами і виникають потужні товщі вапняків. Розрахунки радянського вченого О.Ронова показали, що відношення захороненого вуглецю у продуктах фотосинтезу до вуглецю в карбонатних породах становить приблизно 1:4. Це великий кругообіг вуглецю.

Швидкість кругообігу вуглецю дорівнює в середньому 300 – 1000 років. Утворення техносфери суттєво змінило цикл вуглецю. Істотно збільшилось надходження CO_2 в атмосферу внаслідок спалювання зросло кількості енергоносіїв, транспорту, вирубки лісів і заміни їх на менш продуктивні агроценози. Антропогенне надходження вуглекислого газу в атмосферу зросло більше за природне на 6 – 10 %.

7.2.2. Біогеохімічний цикл кисню

Кисень – найактивніший газ. У межах біосфери здійснюється швидкий обмін кисню середовища з живими організмами. Важко назвати інший елемент, який відігравав би роль важливішу, за кисень. Найпоширеніший хімічний елемент на Землі. Зв’язаний кисень становить близько 6/7 маси водної оболонки Землі – 85,82 % за масою, 47 % за масою літосфери, 20,94 % в атмосфері у вільному стані (23,15 за масою).

Кисень стоїть на першому місці і за кількістю мінералів, що він їх утворює – 1364. Серед мінералів переважають силікати (польові шпати, слюда, кварц), оксиди заліза, карбонати і сульфати. Для біосфери винятково важливе значення має вільний молекулярний кисень, акумульований в атмосфері і розчинений у гідросфері. Велика роль вільного кисню у біохімічних та фізіологічних процесах, особливо у процесі дихання. За винятком мікроорганізмів-анаеробів всі тварини і рослини отримують

необхідну для життєдіяльності енергію за рахунок біологічного окиснення за допомогою кисню.

Кисень – продукт життєдіяльності й водночас – одна з основних умов існування її головних форм. Він визначає найважливіші реакції у біосфері.

Жива речовина складається з вуглецю, кисню і водню. Утворення вільного кисню пов'язане зі світловою енергією Сонця і тому може здійснюватись на поверхні Землі фотолізом парів води або у процесі біологічного фотосинтезу.

Вся маса кисню на Землі виникла і зберігається рослинністю. Присутність вільного кисню в атмосфері створює окиснювальні умови.

У магмі, глибоких горизонтах підземних вод, у мулах морів і океанів, озер, у болотах, де вільний кисень відсутній, навпаки, формується відновлювальне середовище. Окисно-відновні реакції – процеси за участю кисню, визначають концентрацію багатьох елементів і утворення корисних копалин – вугілля, нафти, сірки, руд заліза, міді тощо. Кругообіг кисню у біосфері складний, оскільки він вступає у велику кількість хімічних сполук мінерального і органічного світу. Вільний кисень – побічний продукт процесу фотосинтезу, і його загальна кількість відображає баланс між його продукуванням та процесами окиснення і гниття різних речовин.

Вважають, що нині у природі досягнуто збалансований рівень кисню: його кількість, що виділяється дорівнює його кількості, що поглинається.

В усьому світі відзначено надзвичайні перевитрати кисню на спалювання – до майже $9 \cdot 10^9$ т кисню.

Вихідною сировиною для утворення кисню реакціями фотолізу та фотосинтезу є вода. Зв'язування 1 г вуглецю в органічну речовину при реакції фотосинтезу супроводжується виділенням 2,7 г кисню у результаті розщеплення молекул води. В осадовій оболонці Землі міститься близько $1{,}5 \cdot 10^{15}$ т O_2. Цій кількості відповідає $40 \cdot 10^{15}$ O_2. В атмосфері міститься $(1{,}1 – 1{,}2) \cdot 10^{15}$ O_2. Отже, понад $38 \cdot 10^{15}$ т O_2 було використано на процеси окиснення. Виходячи з продуктивності Світового океану, не порушеної людиною,

виділення кисню можна оцінити в $220 \cdot 10^9$ т/рік. Останнім часом, вирубка частини лісів і знищення природної рослинності на великих площах зумовили скорочення продуктивності рослинності на 25 %. Сумарне виділення кисню фотосинтетиками суші та океану становить близько $(300 – 350) \cdot 10^9$ т/рік.

Паралельно з виділенням кисню проходять процеси розкладання органічної речовини, що приблизно дорівнює кількості утвореної під час фотосинтезу живої речовини. При цьому поглинається майже весь виділений кисень. Однак завдяки збереженню частини органічної речовини вільний кисень поступово накопичується в атмосфері.

Другий міграційний цикл вільного кисню пов'язаний з масообміном у системі тропосфера – природні води. У 1 л води розчинено 2 – 8 $см^3$ O_2. Отже, у воді океану міститься $3 \cdot 10^9 – 10 \cdot 10^9$ $м^3$ розчиненого кисню. Холодна вода у високих широтах поглинає O_2, а потрапляючи з океанічними течіями у тропічний пояс, виділяє O_2. Поглинання і виділення кисню здійснюється також у періоди зміни теплих і холодних сезонів року.

Головна маса кисню перебуває у зв'язаному стані. Кисень і його сполуки незамінні для підтримування життя. Вони відіграють найважливішу роль у процесах обміну речовин і дихання. Кисень входить до складу білків, жирів, вуглеводів тощо. У людському організмі міститься близько 65 % кисню. Більшість організмів одержують енергію, необхідну для виконання життєвих функцій, за рахунок окиснювання тих чи інших речовин за допомогою кисню.

Витрати кисню в атмосфері у результаті процесів дихання, життя і горіння відшкодовується киснем, що виділяється у процесі фотосинтезу. Могутнім джерелом кисню є фотохімічне розкладання водяної пари у верхніх шарах атмосфери під впливом ультрафіолетових променів Сонця.

До того ж, кругообіг кисню здійснюється у зв'язаному стані. Цей елемент причетний до найважливішого кругообігу, входячи до складу води.

7.2.3. Біогеохімічний цикл водню

Тільки два хімічні елементи – водень і гелій – завдяки мізерній масі ядер своїх атомів мають здатність мігрувати з поля земного тяжіння. Їх

транзит проходить через біосферу. Гелій як інертний газ не утворює хімічних сполук, тоді як водень вступає в хімічні сполуки і затримується у біосфері.

Водень у вільному стані й у складі хімічних сполук активно виділяється із земної мантії під час виверження вулканів і після вулканічних процесів, та у результаті життєдіяльності бактерій, які беруть участь у перетворенні органічної речовини в анаеробних умовах. Утворюється водень при розкладанні води під дією продуктів розпаду радіоактивних елементів. У атмосфері міститься $0{,}18 \cdot 10^9$ т водню.

На ранніх стадіях історії Землі провідну роль у геохімії водню відіграв процес фотолізу парів води з подальшою дисипацією атомів водню. У подальшому все більше значення відігравали процеси зв'язування водню в органічну речовину.

7.2.4. Біогеохімічний цикл води

Класична формула води H_2O; молекулярна маса – 18. Після відкриття стабільного ізотопу водню – дейтерію важка вода D_2O, а пізніше з відкриттям тритію – надважка (T_3O), і напівважка (HOD) вода. Штучно було отримано ще два (H_4 та H_5) короткожитні ізотопи водню.

Крім цього, відомо дев'ять ізотопів кисню O_{13} – O_{20} і O_{24}. Отже, сполука, яку називають водою, являє собою 135 ізотопних різновидів води. Проте, у природі 99,73 % становлять молекули H_2O (H_2O^{16}) і тільки 0,27 % припадає на молярну частку восьми стабільних ізотопів: $HгO^{17}$, H_3O^{18}, HDO^{16}, HDO^{17}, HDO^{18}, D_2O^{16}, D_2O^{17}, D_3O^{18}

Вода у вигляді пари – H_2O. У рідкому стані вода дисоційована, поряд із простими молекулами містяться складніші утворення, які відповідають загальній формулі $(H_2O)_x$.

Подібні молекулярні агрегати весь час виникають і розкладаються, що можна зобразити схемою:

$$XH_2O \rightarrow (H_2O)_x.$$

Вода як сполука має ряд аномальних фізичних властивостей. Приміром – найменша леткість серед сполук водню з елементами підгрупи кисню, що

важливо для фізіології клітин, повільна втрата вологості різними матеріалами. Найвища щільність при температурі 3,98 °С, густина при подальшому-охолоджені зменшується і вода перетворюється на лід. Це регулює температуру за глибиною водойми взимку – лід на поверхні захищає водойми від промерзання. Аномальні також температури фазових переходів, найбільша теплота випаровування, теплоємність, теплопровідність, найбільший поверхневий натяг, діелектрична проникність тощо.

Найпоширенішу сполуку, найважливіший природний ресурс найбільшою мірою використовує людина.

Одним із грандіозних процесів на поверхні земної кулі є кругообіг води. У біосфері вода безперервно переходить із одного стану в інший, здійснюючи малий і великий кругообіги. Випаровування води з поверхні океану, конденсація водяної пари в атмосфері і випадання води на поверхню океану утворює малий кругообіг. Коли водяну пару переносять повітряні течії на сушу кругообіг стає значно складнішим. При цьому одна частина опадів випаровується і знову поступає в атмосферу, друга – живить річки і водойми, але у результаті знову повертається в океан річковими та підземними стоками, завершуючи таким чином кругообіг.

Потрапляючи на сушу, одна частина води, вступаючи у хімічні взаємодії, входить до складу хімічних сполук, друга – у вигляді кристалогідратної, сорбованої тощо зв'язується пухкими осадами земної кори і надовго виводиться з основного циклу. Опускаючись у подальшому у глибини Землі, осади в умовах високих тиску і температури втрачають воду, і вона у вигляді гейзерів або з виверженням вулканів виводиться на поверхню Землі. Основна маса води, розчиняючи породи літосфери, знову стікає у моря та океани.

Загальний кругообіг ініціює потік сонячної енергії. Безпосередньо на формування біомаси залучається лише 1 % води від її загальної кількості на планеті. На утворення 1 кг біомаси іде близько 130 – 230 кг води, тому кругообіг досить активний.

Важлива властивість кругообігу води полягає в тому, що взаємодіючи з літосферою, атмосферою і живими організмами води, зв’язує в єдину систему всі частини гідросфери – океани, річки, ґрунтову вологу, підземні води і атмосферну вологу. Вода – важливий компонент всього живого, вона випаровується через листя (транспірація) і поглинається з ґрунтових вод разом із солями, необхідними для життєдіяльності. За участю води здійснюється процес фотосинтезу.

За незначним винятком фотосинтез проходить по всій поверхні Землі й створює величезний геохімічний ефект. Останній може бути виражений як кількість всієї маси вуглецю, що кожен рік залучається до побудови живої органічної речовини всієї біосфери. До загального кругообігу матерії, пов'язаного з побудовою органічної речовини фотосинтезом залучаються N, P, S, а також K, Ca, Mg, Na, Al.

Продуктивність планетарного фотосинтезу може бути виражена в кількості маси вуглекислоти і води, яка споживається всіма рослинами Земної кулі протягом року. Показники глобальної продуктивності фотосинтезу наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Глобальна продуктивність фотосинтезу

Середовище	Використання та поглинання 10^9 т/рік		Створюється та виділяється	
	CO_2	H_2O	$C_6H_{12}O_6$	O_2
Суша	253	103	172	184
Океан	88	36	60	64
Всього	341	139	232	248

Отже, 480 млрд т речовини кожен рік споживається у процесі фотосинтезу і водночас 248 млрд т кисню надходить в атмосферу. Розрахунки показують, що у зв'язку з фотосинтезом у біосфері до кругообігу залучається 1 млн т азоту, 260 млн т фосфору і 200 млн т сірки. За 10 млн років фотосинтез переробляє масу води, що дорівнює всій гідросфері.

Протягом 6–7 років поглинається вся вуглекислота атмосфери, а протягом 400 років – вся вуглекислота атмосфери і гідросфери. Протягом 3000–4000 років поновлюється вся кількість кисню атмосфери. Враховуючи, що біосфера Землі існує не менше 3,5 млрд років, можна сказати, що води Світового океану пройшли через біогенний цикл, пов'язаний з фотосинтезом, не менше 300 разів, а вільний кисень атмосфери поновлювався не менше 1 млн разів.

Вода морів і океанів, а також підземні води служать як депо води. Моря втрачають від випаровування більше (1200 мм на рік), ніж отримують від опадів (1100 мм на рік). Ця різниця забезпечує обводнення континентів. На суходолі середня річна кількість опадів дорівнює 710 мм, а випаровування – 470 мм. Зворотне надходження води до океанів і морів відбувається через поверхневий і підземний стоки.

7.2.5. Біогеохімічний цикл азоту

Азот – один із найпоширеніших елементів на Землі, виділений у газовій фазі протягом формування Землі у процесі дегазації. У подальшому виділення газоподібних сполук азоту з надр Землі продовжувалось під час виверження вулканів у вигляді NH_3, окисненого киснем. Газоподібний молекулярний азот завдяки хімічній інертності є найбільш стійкою формою цього елемента. Завдяки цьому N_2 акумулювався в атмосфері, а не концентрувався в формі розчинних сполук у воді океанів чи у формі нерозчинних сполук в осадах океану, подібно до вуглеця в складі карбонатних сполук.

Азот входить до складу земної атмосфери в незв'язаному вигляді у формі двохатомних молекул в кількості $4 \cdot 10^{15}$ т. Близько 78 % всього обсягу атмосфери припадає на частку азоту. Крім цього, азот входить до складу рослин і тваринних організмів у формі білків. Рослини синтезують білки, використовуючи нітрати з ґрунту. Нітрати утворюються в ґрунті з атмосферного азоту і амонійних сполук.

Кругообіг азоту – один із найскладніших. Початком залучення азоту у біогеохімічні цикли є *азотфіксація* – процес зв'язування молекулярного азоту атмосфери і переведення його в азотисті сполуки. Здійснюється азотфіксація азотофіксуючими мікроорганізмами (бактерії, актиноміцети, дріжджі, гриби та синьо-зелені водорості), які мешкають в ґрунтах, прісних водоймах, морях та океанах.

Газоподібний азот безперервно надходить в атмосферу завдяки діяльності денітрифікуючих бактерій. Бактерії-фіксатори разом із синьо-зеленими водоростями постійно поглинають його, перетворюючи на нітрати. Неорганічне утворення нітратів постійно відбувається в атмосфері у результаті дії електричних розрядів на азот і кисень атмосфери. Проте цей процес відіграє другорядну роль порівняно з діяльністю нітрифікуючих мікроорганізмів – аеробних, анаеробних і автотрофних бактерій.

Найактивнішим споживачем азоту є симбіотичні бактерії бобових. Рослини постачають бактеріям вуглеводи, а бактерії рослинам – органічний азот, що його синтезують з газоподібного азоту з атмосфери.

Азотфіксуючі бактерії збагачують на азот не лише наземну частину бобових рослин, а й ґрунт. Як каталізатор для синтезу азоту ці бактерії використовують молібден. Встановлено, що середнє надходження нітратного азоту абіотичного походження з атмосфери в ґрунт не перевищує 10 кг/рік·га; вільні бактерії синтезують 25, тоді як симбіоз з бобовими продукує його в середньому 200 кг/рік·га.

Азот може надходити від діючих вулканів, які компенсують втрати азоту, виключеного з кругообігу внаслідок осадження його на дно океанів.

Азот потрапляє у природні водойми при поглинанні його з повітря, відновленні сполук азоту денітрифікуючими бактеріями, а також у результаті розкладання органічних залишків. Не зважаючи на меншу порівно з киснем розчинність азоту його вміст в природних водах більший через вищий парціальний тиск у повітрі.

У гідросфері вміст азоту у всіх хімічних формулах дорівнює приблизно $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Це – усереднене значення, і воно може коливатися залежно від місцевих умов.

Азот може бути використаний лише після його фіксації у біологічній системі. У гідросфері такою системою, очевидно, є синьо-зелені водорості. При цьому утворюється аміак:

$$N_2 \rightarrow 2N \text{ (фіксація) } 2N+3H_2 \rightarrow 2NH_3.$$

У воді аміак існує в амонієвій формі NH_4^+ і піддається двоступеневій реакції нітрифікації. Обидва ступені являють собою реакції окиснення і здійснюються за допомогою автотрофних бактерій нітрозомонасами і азотбактеріями:

$$2NH_3+3O_2 \rightarrow 2H^+ + 2NO_2^- + 2H_2O \text{ (нітрозомонас);}$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- \text{ (азотобактерія).}$$

Перша реакція відбувається швидше за другу, і швидкість реакції зменшується зі зниженням температури.

У цілому реакція має такий вигляд:

$$NH_3 (\text{ або } NH_4^+) \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-.$$

Кінцевим продуктом окиснення є нітрат-іон, тобто та форма, в якій азот асимілюється з утворенням амінокислот протеїнів.

Кругообіг азоту відбувається також за участю деструкторів, що містяться у біомасі й безперервно надходять у середовище у складі органічного детриту, виділень трупів. Протеїни та інші форми органічного азоту , що містяться у відходах, зазнають дії біоредукуючих мікроорганізмів (грибів, гетеротрофних бактерій і актиноміцетів). При цьому органічний азот перетворюється на аміак.

Процес перетворення азотомісних сполук на аміак називається *амоніфікацією*:

$$NH_2–(CH_2)_x–COOH \rightarrow NH_3+CO_2+H_2O.$$

При цьому аміак або іон амонію повертається в цикл і допомагає відновити рівновагу в природі. Для завершення кругообігу, нітрат- і нітрит-іони

у процесі денітрифікації переходять за допомогою бактерій в газоподібний стан у вигляді N_2 або N_2O.

Денітрифікація – процес відновлення нітратів до молекулярного азоту, який здійснюється бактеріями:

$$2HNO_3 \rightarrow 2HNO_2 \rightarrow N_2O \rightarrow N_2.$$

Енергію бактерії отримують у результаті окиснення органічних речовин (вуглеводів, спиртів, органічних кислот).

У разі нестачі кисню і наявності безазотистих речовин (крохмаль, клітковина) іони NO_3^- під дією групи денітрифікуючих бактерій розкладаються до азоту:

$$4NO_3^- + 5C = 2CO_3^{2-} + 2N_2 + 3CO_2.$$

Отже, за нормальних умов повна кількість фіксованого азоту дорівнює повній кількості газоподібного азоту, що повертається в навколишнє середовище.

Головну роль у перетворенні неорганічного азоту в форму, використовувану у біологічному кругообігу, відіграють бактерії різних типів.

Нині у світі склалися реальні умови, які становлять небезпеку для навколишнього середовища: надлишок вмісту нітрит-іонів токсичний для багатьох організмів, які заселяють водне середовище, а надлишок нітрат-іонів – небезпечний для людини і тварин.

У поверхневих водах містяться головним чином нітрати (0,001–0,003 мг/л). В артезіанських водах їхній вміст може сягати десятих часток міліграма в літрі.

За наявністю тих чи інших азотовмісних сполук судять про період забруднення води стічними водами. Так, наявність у воді NH_4^+ і відсутність нітритів вказує на не досить давнє забруднення води. Відсутність NH_4^+ за наявності нітритів і особливо нітратів говорить свідчить, що забруднення сталося вже давно, і вода самоочистилась.

Підвищений (понад 50 мг/л) вміст нітратів у воді, що її постійно використовують як питну, призводить до порушення окиснювальної функції крові.

Іноді у воді присутні іони амонію неорганічного походження, утворені у результаті відновлення нітратів і нітритів гуміновими речовинами, залізом (II) тощо. Наявність у воді NH_4^+, утвореного таким чином, не являє небезпеки щодо санітарії. Якщо ж азотовмісні сполуки у воді є результатом гниття, то такі води є непридатні для пиття.

Азотовмісні речовини представлені у воді N_2, іонами амонію, нітратними та нітритними іонами, утвореними у воді у результаті розкладання білкових сполук, які потрапляють в неї майже завжди зі стічними побутовими водами коксобензольних, азотнотукових та інших заводів. Білкові речовини під дією мікроорганізмів розкладаються з появою кінцевого продукту – аміаку.

7.2.6. Біогеохімічний цикл сірки

Сірка належить до речовин, які активно дегазують. Проте, дегазація сполук сірки порівняно з інертними газами та CO_2 складніша. Причиною цього є те, що основними сполуками сірки, які виділяються з вулканічними газами, є сірководень і діоксид сірки. Ці гази у процесі активної дегазації мантії та проходження через товщу гірських порід, розчиняються в підземних водах. При цьому H_2S активно відновлює важкі метали, утворюючи важкорозчинні сульфати кальцію, барію, стронцію. Частина сполук сірки трансформується в тверді мінерали, найпоширенішим з яких є пірит і Pb_2 FeS_2. Вміст сульфідної сірки у гранітному шарі дорівнює $5{,}3\cdot10^{15}$, сульфатної – $3{,}3\cdot10^{15}$ т. Частина газоподібних сполук сірки, а також сірчисті гази вулканічних викидів потрапляють у світовий океан та педосферу. При цьому значну частину газів використовують бактерії, залучаючи їх у так званий мікробіологічний кругообіг.

Незважаючи на інтенсивну дегазацію сірки з надр Землі, природні концентрації сірчистих газів в атмосфері незначні через активне зв’язування сірки у земній корі, гідросфері й живій речовині. Вміст H_2S та SO_2 в атмосфері

незначний. З урахуванням антропогенного впливу, концентрація кожного з газів становить близько $2 \cdot 10^{-8}$ %.

Глобальне масоперенесення сірки у біосфері не обмежується міграцією газоподібних сполук, а включає в себе також міграцію водорозчинних сполук у поверхневих та ґрунтових водах. Сульфіди металів піддаються гідролізу та окисненню з утворенням сірчаної кислоти, нерозчинних гідроксидів заліза (III), марганцю (IV) та легкорозчинних сульфатів. Сульфати також утворюються за участю мікроорганізмів.

У біогеохімічному циклі сірки основне значення має взаємодія різних груп бактерій. Бактерії, які синтезують органічну речовину тут розглядаються як продуценти, а які розкладають її – деструкторами. Взаємодія таких груп сприяє функціонуванню малих біогеохімічних циклів.

Фототрофні пурпурні сірчані бактерії окиснюють сірководень з утворенням сульфату як метаболіту:

$$H_2S + CO_2 \rightarrow CH_2O + SO_4^{2-}.$$

Умовою для продовження діяльності бактерій є видалення головного продукту обміну – сульфат-іона, що забезпечується діяльністю вторинних анаеробних бактерій, для яких субстратом служить сульфат, а метаболітом – сірководень. Ця реакція закінчує малий біологічний цикл сірки. Утворений сірководень частково зв'язується у сульфід заліза або мігрує в атмосферу. Вважається, що вторинні анаеробні бактерії продукують значно більшу кількість H_2S, що надходить в атмосферу, ніж надходження від вулканічних джерел. Поширені також процеси відновлення H_2S і сульфідів за участю мікроорганізмів.

Сірка являє собою надзвичайно активний елемент біосфери і мігрує в різних валентних станах залежно від окисно-відновних умов середовища. Середній вміст у земній корі 0,047 % SO_2 та H_2S. У виверженних породах сірка міститься переважно у вигляді сульфідних мінералів: піриту, піроніту FeS, халькопіриту $FeCuS_2$. В осадових породах міститься у глинах у вигляді гіпсів

($CaSO_4 \cdot 4H_2O$), у викопному вугіллі – домішки сірчаного колчедану або піриту, в нафті зустрічаються її органічні сполуки.

У зв'язку з окисненням сульфідних мінералів у процесі вивітрювання сірку у вигляді іона SO_4^{2-} природні води переносять у світовий океан, де цьому аніону належить друге місце за поширенням після хлору. Крім цього, у процесі кругообігу сірка потрапляє на материки з атмосферними опадами і повертається в океан зі стоками.

Сірка – важливий складовий елемент живої речовини. Більша її частина в живих організмах міститься у вигляді органічних сполук. Її поглинають морські організми, більш збагачені сірковими неорганічними сполуками, ніж прісноводні й наземні. Деякі молюски виділяють рідину, з сірковмісними кислотами. За відсутності кисню (в анаеробних умовах) розвиваються сульфатредукуючі бактерії, які відновлюють сульфати до сірководню. Утворений сірководень дифундує у верхні горизонти басейну, де піддається дії розчиненого кисню, який окиснює його безпосередньо або під дією аеробних тіобактерій. Деякі види бактерій окиснюють сірководень до виділення елементарної сірки, яка концентрується в їх тілах. Після загибелі бактерії привносять сірку на дно, створюючи накопичення самородної сірки біогеохімічного походження. На суші, після відмирання рослин, сірка повертається у ґрунти і поглинається деякими мікроорганізмами. Деякі з них відновлюють органічну сірку до H_2S і до мінеральної сірки. Інші бактерії окиснюють ці продукти розкладання до сульфатів. Сульфати, які розчиняються в ґрунтових водах, поглинає коріння рослин і таким чином здійснюється продовження кругообігу сірки.

Біогенні викиди з ґрунту – сірководень, діметил сульфід, метил меркаптан. Кількість викидів збільшується в теплу пору року.

Поверхневий шар вод Світового океану містить тільки одну сполуку – діметил сульфід, розподілений у поверхневому шарі подібно до хлорофілу.

Поступаючи з Світового океану в атмосферу, сполуки сірки окиснюються до сульфатів. З поверхні океану надходить в атмосферу ≈3 % від загальної

кількості з антропогенних джерел. У результаті діяльності людини кожен рік виділяється 4 – 16 млн т сполук сірки.

Багато процесів у біосфері призводять до концентрування сірки – вона накопичується в гумусі ґрунтів, вугіллі, нафті, морях та океанах, підземних водах, озерах, солончаках. У глинах та солончаках сірки в 6 разів більше, ніж у земній корі в цілому, в гіпсі – в 20 разів, в підземних сульфатних водах – в десятки разів.

Джерелом сірки в геологічному минулому служили, головним чином, продукти виверження вулканів, які містили SO_2 та H_2S. Господарська діяльність прискорила міграцію сірки, інтенсифікувались процеси окиснення сульфідів.

У глобальному циклі сірки чітко виражена його незамкнутість, яка проявляється у безперервному виведенні з міграційних потоків значних кількостей сірки у вигляді сульфідів заліза та сульфатів кальцію. Надходження сполук сірки в атмосферу, педосферу та природні води внаслідок антропогенної діяльності – один із найактивніших проявів впливу людства на навколишнє середовище.

Основний техногенний потік сірки в атмосферу пов’язаний з емісією сполук сірки, які утворюються при спалюванні мінерального палива і виплавці металів. Головним шляхом забруднювання природних вод є змиви з полів, кислотні дощі та стічні води підприємств хімічної галузі промисловості. Актуальною проблемою сьогодення є транскордонні переноси сполук сірки.

7.3. Загальні риси циклів і розподіл мас дегазованих елементів

Розглянуті цикли масообігу вуглецю, азоту, сірки та мають загальні риси. По-перше, ці цикли з моменту отримання підтримуються надходженням мас газів. Протягом геологічної історії з надр Землі було дегазовано (10^{15} т): вуглецю – 96,04, хлору – 33,0, сірки – 10,5, азоту – 4,47, а також 1600 $\cdot 10^{15}$ т води.

По-друге, елементи, які надходять на поверхню Землі у вигляді газів, мають певне значення для живих організмів, які в основному складаються з цих елементів. Існування життя як було б неможливе без постійного надходження в навколишнє середовище газів. Приміром, маса фотосинтезованої органічної речовини залежить від кількості виділеного вулканічного CO_2.

По-третє, процеси глобального масообміну дегазованих елементів видозмінені організмами. Останні, завдяки схильності до адаптації і швидкій мінливості, повільно, але неухильно змінювали геохімію навколишнього середовища. При цьому первинні абіогенні кругообіги поступово трансформувались у біогеохімічні цикли зі складною структурою.

На фоні загальних рис глобальні цикли масообміну кожного елемента індивідуальні. Елементи – гази активно беруть участь у біологічних процесах, залучаючи та виводячи їх з життєвих циклів. При цьому проходять зміни форм надходження елементів, що тягне за собою закономірне перерозподілення їх мас в біосфері.

7.4. Цикли елементів, які надходять у біосферу в результаті мобілізації з земної кори

Більша частина хімічних елементів була залучена в міграцію в результаті гіпергенної трансформації алюмосилікатної речовини земної кори.

Верхній гранітний континентальний блок земної кори має масу 8,24•10^{18} т, осадова оболонка – 2,4$\cdot 10^{18}$ т. Маса солей, розчинених у Світовому океані (при середній солоності 35 %) дорівнює близько 50•10^{15} т. За відрізок часу в 0,5 млрд років було мобілізовано і трансформовано понад 1/5 всієї маси верхнього шару земної кори континентального типу. Більша частина цієї

речовини ввійшла до складу осадових порід, майже 0,5 % – розчинні неорганічні сполуки, які містяться у воді морів та океанів.

7.4.1. Біогеохімічний цикл кальцію

Кальцій належить до основних елементів земної кори, його кларк – 3,6 %.

Вміст кальцію зменшується від глибин до гранітного шару літосфери. Високий вміст кальцію в земній корі зумовлює наявність численних мінералів (385 видів). Його водорозчинні сполуки (переважно бікарбонат) поступають в природні води і мігрують з ними в океан. Концентрація кальцію в океанічній воді лише в 30 разів більша порівняно з водами річок. Це зумовлено обмеженою розчинністю карбонату кальцію, а головне – активним поглинанням елемента планктонними організмами і виведенням в осад. Це сприяє великому накопиченню кальцію в складі потужних товщ вапняків, доломітів, вапнякових глин тощо. Кількість кальцію в осадовій оболонці перевищує його концентрацію в гранітному шарі земної кори, і це є однією з невирішених проблем геохімії.

Кальцій відіграє важливу роль у фізіології організмів.

У рослинах кальцій бере участь у вуглеводному та азотному обмінах, тваринам він потрібний для побудови скелета, згортання крові тощо.

Середня концентрація кальцію в наземній рослинності становить за даними різних авторів 0,9 – 1,8 %. Маса кальцію в живій речовині суші дорівнює (22,3–45) 10^6 т, у рослинних залишках, торфі й гумусі літосфери приблизно $25 \cdot 10^9$ т.

Маса розчиненого кальцію в океанічній воді на чотири математичні порядки перевищує кількість елемента, зв'язаного в живій та мертвій органічній речовині планети.

Для процесу глобального масообміну кальцію головне значення мають біологічний кругообіг і водна міграція іонів у системі суша–океан. У біологічний

кругообіг на суші залучається кальцію в середньому $2{,}3 \cdot 10^9$ т/рік, в первинній біологічній продукції океану – $1{,}1 \cdot 10^9$ т/рік.

З континентальним стоком виноситься в формі катіонів Ca^{2+} приблизно $0{,}5 \cdot 10^9$ т/год, з твердим стоком – $0{,}471 \cdot 10^9$ т/год. Окрім цього, з поверхні суші в океан з вітровим пилом виноситься $0{,}048 \cdot 10^9$ т/год кальцію. Середня концентрація кальцію в океанічних атмосферних осадах становить 0,36 мг/л., в опадах над сушею – 3 мг/л.

Загальна маса кальцію яка поступає з океану в атмосферу, дорівнює близько $197 \cdot 10^6$ т. Майже $22 \cdot 10^6$ т переноситься на сушу, а решта повертається в океан.

7.4.2. Біогеохімічний цикл калію

Калій входить до складу польових шпатів, слюди тощо. У гранітному шарі середня концентрація K_2O дорівнює 2,89 %, маса – $198 \cdot 10^{15}$ т, в осадовому – середня концентрація становить 2 %, маса – $38{,}5 \cdot 10^{15}$ т. Вільні іони калію залучаються у водну міграцію, а також адсорбуються дисперсною мінеральною речовиною і поглинаються вищими рослинами. З цих причин калій міцніше утримується в межах світової суші, ніж кальцій та натрій.

Калій відіграє важливу роль у житті рослин і тварин. Він бере участь у фотосинтезі, впливає на обмін вуглеводів, азоту, фосфору. У рослинах концентрується в плодах, насінні, органах, що інтенсивно ростуть. За нестачі калію різко знижується урожай сільськогосподарських культур. Калій активно поглинають рослини і він включається у біологічний кругообіг. Його кларк у живій речовині такий само високий, як і у азоту.

Середня концентрація калію в сухій речовині фітомаси суші дорівнює за даними різних авторів 0,7 % – 1,4 %.

У біологічний кругообіг на суші протягом року залучається близько $1{,}8 \cdot 10^9$ т калію. В океані через масу *фотосинтетиків* проходить близько $121 \cdot 10^7$ т/год. Вивільнена з системи біологічного кругообігу маса калію частково затримується в мертвій органічній речовині і сорбується педосферою, частково залучається в водну міграцію. З континентальним

водним стоком виноситься в океан більш ніж $61 \cdot 10^6$ т вільних іонів калію, в формі зависей (переважно глинисті частки) – $283 \cdot 10^6$ т/год.

Калій активно мігрує в системі поверхня океану–атмосфера у складі аерозолей (концентрація над океаном близько 0,15 мг/л). З атмосферними опадами на поверхню океану випадає близько $65 \cdot 10^6$ т/рік калію, загальна кількість з урахуванням сухого осадження – $78 \cdot 10^6$ т/рік. На поверхню суші випадає $0{,}065 \cdot 10^9$ т/рік.

7.4.3. Біогеохімічний цикл кремнію

Кремній – другий (після кисню) за масою елемент земної кори. Він інтенсивно накопичується в речовині земної кори в процесі її виплавлення. В гранітному шарі літосфери SiO_2 становить 63,08 %.

Кремній міститься у всіх природних водах і широко використовується рослинними і тваринними організмами для побудови оболонок клітин, міцних тканин та скелету. Середня концентрація у наземній рослинності – 0,5 % сухої речовини, у планктоні – 5%, що відповідає масі $12{,}5 \cdot 10^9$ та $0{,}17 \cdot 10^9$ т кремнію.

Біологічний кругообіг кремнію в океані зумовлений переважно життєдіяльністю діатомових та радіолярієвих планктонних водоростей з подальшим розчиненням їх скелетів. Через біологічний кругообіг в океані проходить $5{,}5 \cdot 10^9$ т/рік кремнію. У природних водах елемент присутній у вигляді нейтрального гідрату $Si(OH)_4$, в меншій кількості в вигляді аніонів типу $[Si(OH)_3O]^-$. Для водної міграції кремнію характерний переважаючий рух від суші до океану, який не компенсується в зворотному напрямку. З континентальним стоком виноситься $0{,}2 \cdot 10^9$ т розчинних сполук кремнію, а в океані їх маса становить$4110 \cdot 10^9$ т. Концентрація в морській воді в 2 рази нижче, ніж у річковій. Середню концентрацію елемента в твердій речовині континентального стоку оцінити складно, оскільки з суші виноситься велика кількість піщаного, переважно кварцевого матеріалу (близько $4{,}8 \cdot 10^9$ т/рік). З вітровим перенесенням суша втрачає за рік близько $0{,}47 \cdot 10^9$ т кремнію.

7.4.4. Біогеохімічний цикл фосфору

Фосфор відіграє надзвичайно важливу роль у біосфері. Входить до

складу *виплавленої* речовини земної кори. Концентрація фосфору в базальтах – 0,14 %, у гранітах – в 2 рази менше, що зближує його розподілення з кальцієм. Існує близько 200 мінералів фосфору, однак через невисокий кларк елемента вони не є породоутворювальними. Сумарна маса елемента в гранітному шарі літосфери дорівнює $6{,}33 \cdot 10^{15}$ т. Фосфор – елемент, без якого не можливий синтез білків. Екзотермічна реакція аденозинтрифосфату з фотосинтезованими вуглеводами забезпечує енергією наступні біохімічні перетворення. Фосфор необхідний для існування живої речовини. Він є умовою, яка визначає її біомасу та біологічну продуктивність. Співвідношення N:P в рослинності суші за даними багатьох авторів дорівнює 10:15. В усіх природних біогеохімічних системах фосфору менше, ніж азоту, і саме він лімітує масу живої речовини. Однак господарська діяльність людей змінила співвідношення N:P на користь фосфору, що призвело до негативних екологічних наслідків.

Середня концентрація елемента в сухій речовині рослинності суші – близько 0,2 %, у біомасі океану – 1,1 %. У живій речовині суші до втручання людини містилося $5 \cdot 10^9$ т фосфору, в біомасі *фотосинтетиків* океану – $(0{,}03–0{,}04) \cdot 10^9$ т. Значна кількість фосфору зберігається в ґрунтовій органічній речовині *педосфери* ($7 \cdot 10^9$ т).

У зв’язку з гострою потребою рослин і тварин у фосфорі вони багаторазово захоплюють його. Співвідношення органічного і неорганічного фосфору в живій речовині, що зумовлює високу динамічність.

Орієнтовно співвідношення $C_{орг}$ та $P_{орг}$ в океані дорівнює 100:1.

Величезна кількість фосфору розчинена у світовому океані, де елемент перебуває у вигляді $[PO_4]^{3-}$ $[HPO_4]^{2-}$ та інших аніонів, а також у складі органічних сполук. Концентрація фосфору в річках дорівнює приблизно 0,04 мг/л, в океані – 0,088 мг/л. Незважаючи на низьку розчинність, фосфор довго утримується в океані завдяки діяльності живих організмів, які намагаються не випустити дефіцитний елемент з системи харчових ланцюгів. У товщі осадових порід сконцентровано $1{,}311 \cdot 10^{15}$ т елемента, в осадовій оболонці та

гранітному шарі – $7{,}08 \cdot 10^{15}$ т.

Для глобального циклу фосфору головне значення має його міграція у тісно пов'язаних системах біологічного кругообігу та континентального стоку. До втручання людини на суші в біологічний кругообіг залучалось майже $350 \cdot 10^6$ т фосфору за рік, в океані – $1210 \cdot 10^6$ т. Фосфор, як і азот, активніше бере участь у біологічному кругообігу в океані, ніж на суші. Це свідчить про обмеженість азоту та фосфору в океані порівняно з сушею.

Надходження фосфору в океан забезпечує континентальний стік у складі комплексних аніонів, дисперсної органічної речовини і мінеральних зависей. В океан надходить близько $1 \cdot 10^6$ т/рік елемента в іонній формі. У дисперсній і частково в розчиненій органічній речовині в океан виноситься близько $2 \cdot 10^6$ т/рік фосфору, що в 10 разів менше виносу аналогічної форми азоту. Незважаючи на невеликі маси, ці форми мають високу реакційну здатність і утворюють основний резерв для використання у біологічному кругообігу.

Кількість фосфору, яка виноситься із завислими твердими частинками значно перевищує масу розчинних форм і становить $21 \cdot 10^6$ т/рік, що дорівнює 88 % від загальної маси фосфору, який виноситься річками. Ця маса являє собою ґрунтозв'язаний фосфор, і лише незначна його частина може бути вивільнена і залучена у біологічний кругообіг. В осадові породи орієнтовно за годину виводиться $(2–10) \cdot 10^6$ т мас фосфору. Характерна особливість глобального циклу фосфору – відсутність постійно діючого геохімічного потоку, який повертає великі маси елемента на сушу.

Перенесення фосфору через атмосферу в формі аерозолей незначне і не може компенсувати винос елемента з водним стоком з суші в океан. Повільне, але постійне осадження фосфору в океані неухильно виводить його з міграційних циклів нижчого рангу. Глобальний цикл фосфору є найменш замкнутим порівняно з усіма розглянутими елементами. Єдине природне джерело надходження елемента в глобальний цикл – вивітрювання гірських порід суші.

Прогресуюча втрата фосфору континентами може бути поповнена тільки надходженням в зону *гіпергенезу* осадових порід, в яких був акумульований елемент. Враховуючи довгий період його виведення з океану (десятки мільйонів років), можна припустити, що функціонування глобального циклу фосфору підтримується тектонічними процесами, які переміщують збагачені фосфором осадові породи в зони вивітрювання.

Господарська діяльність людства вносить суттєві зміни в масообмін фосфору в межах світової суші. Прогресуюче внесення в ґрунти фосфорних добрив, значна частина яких змивається, є однією з основних причин евтрофікації водойм. У виробництві фосфорних добрив використовують близько $14 \cdot 10^6$ т фосфору на рік. Не менш сильне забруднення сполуками фосфору здійснюють побутові і промислові стоки. За станом на кінець XX ст. сумарне надходження фосфору з усіх джерел забруднення оцінюється в $12{,}15 \cdot 10^6$ т/год.

7.4. Загальні риси циклів та розподілення мас вилужнених елементів

Розглянуті геохімічні цикли елементів мають такі спільні риси:

По-перше, всі вони підтримуються надходженням речовини із одного джерела–земної кори (гранітного шару континентального блока). Протягом останніх 570 млн років з гранітного шару земної кори було вилучено калію 16,5 %, кремнію і фосфору по 17 %, натрію 19 %.

По-друге, основні мігруючі маси мають місце в системі континентального стоку та біологічного кругообігу. Атмосферна міграція більш обмежена порівняно з елементами, які надходять у біосферу в результаті *дегазації мантії*. У результаті цього елементи цієї групи інтенсивно акумулюються в осадах Світового океану. Більша частина маси елементів, винесених з гранітного шару земної кори, міститься у осадових породах, де сконцентровано понад 99 % кремнію, фосфору, кальцію, близько 98 % калію та більше 60 % натрію від загальної кількості кожного елемента в біосфері. Це зумовлено незамкненістю глобальних річних циклів, які збалансовуються

лише протягом довгих проміжків часу – мільйонів та десятків мільйонів років;

Таблиця 5

Розподіл мас хімічних елементів,

що поступають в біосферу у результаті мобілізації з гранітного шару

Резервуар	Маса елемента, 10^6 т				
	P	K	Ca	Na	Si
1	2	3	4	5	6
Світова сума					
Рослинність	5,0	25,0	45,0	3,0	12,5
Органічна речовина ґрунту	7,0	5–10	25,0	0,5	50,0
Світовий океан					
Живі організми	0,04	0,17	0,034	0,09	0,17
Розчинні форми	120	530000	559000	14740000	4110
Осадова оболонка	1311000	38200000	272800000	26700000	493600000
Маса елемента в біосфері, 10^{15} т	1,3	38,7	273,4	41,4	493,6

По-третє, жива речовина Світової суші, що відповідає біомасі наземної рослинності, містить незначну частину – мільйонні частки всієї маси хімічних елементів, мобілізованих із твердої речовини континентального блока земної кори при вивітрюванні. Для цих елементів так само, як і для тих, що поступають шляхом дегазації, жива речовина є не депо мас, а глобальним біогеохімічним сепаратором.

Поряд з загальними рисами виявлені специфічні особливості кожного елемента (табл. 5).

найбільшою мірою у біомасі зв’язаний фосфор – $38 \cdot 10^{-5}$ % від загальної

кількості, потім кальцій – $16{,}5 \cdot 10^{-5}$ %; калій – $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ %, натрій – $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ % і кремній – $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ %.

У глобальній біомасі вибірково утримуються вуглець, азот, сірка, фосфор, кальцій, калій.

Очевидно, що для живої речовини рівною мірою важливі представники як дегазованих, так і вилужнених із гранітного шару елементів.

7.6. Цикли масообміну важких металів

Особливу ролі у біосфері відіграють важкі метали. Вони перебувають переважно в розсіяному стані, але й можуть утворювати природні локальні акумуляції, в яких їх концентрації в сотні й тисячі разів перевищують рівні. Метали не входять до складу органічних сполук (білків, жирів, вуглеводів), з яких складаються тканини живих організмів. Водночас метали мають змінну валентність, що сприяє їх взаємодії з азото- і сірковмісними функціональними групами органічних сполук, завдяки чому вони стають частиною ферментативної системи живих організмів – основи функціонування живої речовини. Важкі метали, будучи одним із головних природних ресурсів світового господарства, утворюють групу небезпечних забрудників навколишнього середовища.

7.6.1. Біогеохімічні цикли свинцю

Концентрація свинцю зростає від речовини верхньої мантії до гранітного шару земної кори, в якій кларк металу дорівнює 16 мкг/г. Прогресуюче накопичення свинцю в земній корі пов'язане з його активною виплавкою з речовини мантії та утворенням ізотопів ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb.

Окрім основного розсіяного стану, свинець утворює різноманітні природні накопичення, в яких концентрація металу зростає в тисячі разів.

При вивітрюванні гірських порід відбувається вивільнення іонів Pb з кристалічних порід. Переважна частина вивільнених іонів сорбується високодисперсними глинистими частками і гідроксидами заліза. Незначна частина вивільненого свинцю у вигляді простих та комплексних іонів надходить у поверхневі і ґрунтові води. Середня концентрація свинцю в

річковому стоці континентів дорівнює приблизно 1 мкг/л, у твердій фазі в зависях – 100 мкг/л. З річковим стоком водорозчинного свинцю виноситься майже $41 \cdot 10^3$ т/рік. Майже 90 зависей і значна кількість водорозчинних сполук осаджується у дельтах та вузькій прибережній смузі шельфу. У біосфері міститься близько 20 % від суми мас у біосфері та в гранітному шарі. Значна кількість свинцю поступає в океан із гідротерм.

Відомості про концентрацію свинцю в фотосинтезуючих організмах океану різнорідні (середня концентрація дорівнює близько 1 мкг/г сухої біомаси). Середня концентрація свинцю у наземній рослинності становить майже 1,25 мкг/г сухої речовини. Інтенсивність поглинання свинцю наземною рослинністю менша, ніж у цинку, міді тощо. Глобальний коефіцієнт біологічного поглинання $К_б$ дорівнює 1,5.

Свинець може поступати в рослини через кореневу систему і листя з атмосферних опадів. Одночасно через наземні частини рослин виділяється свинець у складі фітонцидів та інших сполук, що їх захоплює вітер чи змивають дощі. Концентрація свинцю в органічній речовині літосфери становить близько 2–3 мкг/г.

У пухких продуктах вивітрювання, що покривають поверхню континентів і активно розвіюються вітром, концентрація свинцю дорівнює близько $20 \cdot 10^{-4}$ %.

Концентрація свинцю у твердій фазі аерозолів зумовлює його вміст у повітрі незабруднених районів від 0,9 – 1,5 до 3 – 15 нг/м^3; у 1 км^3 приземного шару тропосфери міститься 1–15 г свинцю. Різниця між концентрацією свинцю у пухких продуктах вивітрювання та твердій фазі аерозолів досить значна.

Для основної маси пилових частинок носіїв свинцю період повного оновлення становлення 7 діб. У результаті багаторазового випадіння аерозолів на поверхню суші надходить близько $300 \cdot 10^3$ т свинцю за рік. Частина металу переноситься з тонким пилом у тропосферу над Світовим океаном і осаджується там.

Під дією багаторазової конденсації і випаровування води на поверхні пилових частинок накопичуються розчинні форми металу, які вимиваються атмосферними опадами. Середня концентрація свинцю в опадах, що випадають на незабруднених територіях. Становить близько 1 мкг/л, а у деяких районах – до 4 мкг/л. При зіставленні мас свинцю, які поступають в тропосферу в складі континентального пилу з масами, які випадають на поверхню суші, створюється враження дисбалансу – з тропосфери їх випадає більше, ніж захоплюється з розвіюванням. Аналогічна ситуація в системі Світового океану. Припускають, що в поверхневому шарі океану проходять процеси. Які сприяють збагаченню океанічних аерозолів свинцем і деякими іншими важкими металами.

Селективне збагачення аерозолів свинцем і деякими іншими металами, на думку англійського біогеохіміка П.Крейда, спричинено процесом біометалізації, тобто утворенням тетраетил свинцю в результаті діяльності мікроорганізмів. Окрім цього, певний внесок у збагачення атмосфери свинцем вносять діючі вулкани та сортування металів водними плівками газових бульбашок. Динаміку масообміну свинцю в біосфері можна уявити таким чином: маси металу перебувають у розсіяному стані, їх міграція має чітко виражений циклічний характер і здійснюється у водорозчинних і газоподібних формах, а також у формах, зв’язаних з твердою фазою. Основним джерелом форм, зв’язаних г твердою фазою, служить педосфера і пухкі продукти вивітрювання, тобто похідні біогеохімічних процесів. Перенесення здійснюється переважно з річковим стоком і частково – через атмосферу. Глобальним акумулятором розчинних форм свинцю є Світовий океан. До природних мас металу, що міститься у тропосфері, додається $(4–8)\cdot10^3$ т/рік розчинних форм антропогенного походження. У процесі тропосферної міграції здійснюється трансформація стану свинцю, і частина форм, зв’язаних з твердою речовиною, переходить у розчинний стан, у зв’язку з чим на поверхню педосфери і на рослинний покрив надходить значно більше розчинних форм свинцю, ніж їх залучається у масообмін з атмосферою.

Жива речовина суші залучає у біологічний кругообіг розсіяний свинець з розчинів і частково – з твердої фази в кількості близько $210 \cdot 10^3$ т/год. Через фотосинтезуючі організми океану проходить не менше $110 \cdot 10^3$ т/год свинцю.

7.6.2. Біогеохімічний цикл цинку

Геохімія цинку та свинцю в земній корі тісно пов'язані. Концентрація цинку зростає аналогічно концентрації свинцю від речовини верхньої мантії ($1{,}3 \cdot 10^{-2}$ %) до базальту, зменшується у гранітах ($6 \cdot 10^{-3}$ %). У родовищах свинцево-цинкових руд акумульовано понад $20 \cdot 10^6$ т цинку. Ця кількість становить лише 0,001 % маси цинку, яка перебуває у розсіяному стані у верхній частині гранітного шару земної кори потужністю 1 км.

Біосферна геохімія цинку та свинцю суттєво відрізняється, що зумовлено значною мірою роллю металів, що її вони відіграють у живій речовині. Свинець не має важливого фізіологічного значення, тоді як цинк – один із головних мікроелементів. Він входить до складу ферментів, які зумовлюють і регулюють життєві процеси, беруть участь у синтезі рибонуклеїнових кислот. Необхідний для синтезу хлорофілу. Цинковмісні ферменти беруть участь у вуглеводному та фосфатному обмінах. Цинк активно поглинається рослинністю суші. Глобальний коефіцієнт біологічного поглинання K_6 цинку становить 12, тоді як K_6 свинцю трохи перевищує одиницю. Вміст цинку в рослинах різний залежно від ґрунтово-геохімічних умов.

Більша частина цинку в рослинах зв'язана з легко руйнівними тканинами і швидко видаляється з рослинних залишків на відміну від свинцю, який міцно фіксований у рослинних залишках.

Більше половини загальної маси цинку в ґрунті входить до комплексів з органічною речовиною і сорбовано гідроксидом заліза. Водорозчинні форми цинку являють собою незначну частину від загальної маси металу в ґрунті. Вони активно включаються у водну міграцію.

Цинк бере активну участь у масообміні між сушею і тропосферою. 1 $м^3$ листя дерев може виділити до 9 кг цинку за рік у складі терпенів. Значна

кількість летких органічних сполук виділяється в умовах морського узбережжя та субаквальних ландшафтів внаслідок бактеріальної біометалізації.

У приземному шарі атмосфери, вільному від техногенної дії, концентрація цинку коливається від 2 до 70 мг/м^3. Частина цинку поступає в атмосферу з мінеральним пилом. Середня концентрація цинку в пухких відкладеннях, які в основному піддаються розвіюванню, дорівнює 50 мкг/г. Газоподібні сполуки цинку надходять в атмосферу також під час виверження вулканів.

Основна маса цинку в океані представлена водорозчинними неорганічними сполуками. Концентрація цинку в фотосинтезуючих організмах океану та наземних організмах становить 38 – 850 мкг/г сухої маси. Кількість цинку в біомасі фотосинтетиків океану набагато менша, ніж у рослинності суші. Проте внаслідок великої швидкості життєвих циклів планктонних організмів річна кількість цинку, що залучається в біогеохімічний цикл в океані, значно перевищує річне захоплення металу рослинністю суші. У тропосфері над океаном міститься більше важких металів, ніж їх має бути при захопленні вітром бризок морської води, що дає можливість припустити, що основним джерелом надходження цинку в тропосферу над океаном є процеси мікробіологічної металізації металів.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Що розуміють під терміном малий біологічний кругообіг?

2. Що розуміють під терміном великий геологічний кругообіг?

3. Які типи обміну речовин включає повний біогеохімічний цикл?

4. Охарактеризувати життєвий тип обміну речовин.

5. Які ви знаєте етапи посмертного типу обміну речовин?

6. Охарактеризувати типи руйнування органічних залишків.

7. Охарактеризувати глобальний цикл вуглецю.

8. Охарактеризувати глобальний цикл кисню.

9. Охарактеризувати глобальний цикл водню.

10. Охарактеризувати глобальний цикл води.

11. Охарактеризувати глобальний цикл сірки.

12. Охарактеризувати глобальний цикл азоту.

13. Які загальні риси циклів і розподілення дегазованих елементів?

14. Охарактеризувати глобальний цикл кальцію.

15. Охарактеризувати глобальний цикл калію.

16. Охарактеризувати глобальний цикл кремнію.

17. Охарактеризувати глобальний цикл фосфору.

18. Які загальні риси циклів та розподілення мас вилужнених елементів?

19. Охарактеризувати глобальний цикл свинцю.

20. Охарактеризувати глобальний цикл цинку.

8. БІОГЕОХІМІЯ АЕРОЗОЛІВ

Подібно до того як у природних водах містяться розчинені речовини і тонкі зависі, в атмосфері містяться не тільки вільні молекули та іони газів, й розпилені частинки твердих та рідких речовин.

Зависі твердих і рідких речовин у газоподібному середовищі називаються *аерозолями*. Тверді аерозольні частинки відіграють дуже важливу роль: вони є ядрами конденсації парі води. Їх розміри становлять від кількох мікрометрів до сотих і тисячних мікрометра. Є електронейтральні та заряджені частинки. Останні складаються з молекул, що групуються навколо іона. Кількість електронейтральних частинок менше 0,1 мкм (ядра Айткена) досить значна, але через свої незначні розміри вони складають лише 10 – 20 % від загальної маси аерозолів.

Як земля, так і океан знаходяться в стані безперервного циклічного обміну з нижніми шарами атмосфери, постачаючи аерозольні частинки у повітря та отримуючи їх у складі атмосферних опадів та сухих осаджень. Частинки континентального походження відносно великі, їхні середні розміри дорівнюють 2 – 3 мкм. Над океаном переважають частинки до 0,25 мкм.

На землі у процесі обміну з атмосферою беруть участь не тільки випаровуванні поверхневі води, а і тверда речовина педосфери та земної кори. З поверхні континентів виносяться частинки ґрунту, гірських порід, вулканічного попелу. Серед аерозольних частинок морського походження переважають розчинні в морській воді солі. Уламки величиною 0,1 – 0,01 мм можуть переноситися в нижніх шарах тропосфери на відстань в сотні та тисячі кілометрів. Частинки розміром 1 – 10 мкм мігрують у всій товщі тропосфери, відстань їх перенесення сягає до 10 000 км.

Пил з пустель Східної Азії не тільки широко розноситься над простором континенту, а й на значну частину світового океану. Його помічено навіть на Гавайських островах. Червоний пил переноситься з поверхні посушливих районів Африки пасатами на 2 – 3 тис. км над акваторією Атлантичного океану.

У 60-тих роках минулого століття було доведено, що у тропосфері знаходяться значні маси розсіяних металів дуже низької концентрації. Найбільше сконцентровані метали у найнижчому шарі тропосфери, що торкається поверхні суші або води. Для виявлення закономірностей розподілу хімічних елементів було проведено зондування тропосфери. Дослідження проб повітря, відібраних на різній висоті (50 м – 15 км), показало, що основна маса розсіяних елементів сконцентрована в кілометровому шарі повітря над поверхнею Землі.

Вміст та розподіл елементів над континентами та океанами неоднаковий. Вважається, що в приземному шарі повітря над континентальними областями, вільними від впливу промислових підприємств, мають місце такі зростаючі порядки концентрацій важких металів, нг/м^3:

n·10: Zn, Cu, Mn, Cr, Pb, V, Ni, As;

n: Cd, Se, Co; Hg – 1–2; Sb – близько 1; Sc – 0,1–1,0.

Можна зробити висновок, що у стовпі повітря заввишки 1 км над площиною суші в 1 км^2 вміст будь-якого із вказаних металів становитиме

1 – n·10 г.

Тисячі тонн металів і миш'яку, сотні тонн селену, ртуті, сурми містяться у кілометровому шарі повітря над континентами.

Носіями розсіяних елементів є аерозольні частинки. Зіставлення розподілу аерозольних частинок та концентрації важких металів у повітрі свідчить про їхній тісний зв'язок.

Концентрація аерозольних частинок над континентами зазвичай вимірюється десятками мікрограмів у кубічному метрі повітря.

Дисперсні частинки, що містяться у тропосфері, можуть бути видалені з неї осадженням під дією сили тяжіння або вимиванням атмосферними опадами. За допомогою ізотопів ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po американські вчені встановили, що середній час перебування пилу в районі м. Денвер дорівнює чотирьом добам. Найдрібніші частинки, що вимиваються дощем, перебувають в атмосфері близько семи діб. Ці дані дають змогу зробити висновок, що над континентами час перебування частинок у повітрі коливається від 1 до 30 – 40 діб і найчастіше становить п'ять діб.

Хоча міграція основних мас аерозолів проходить у тропосфері, невелика їх частина потрапляє в стратосферу, де перебуває від 4 до 14 років. Розмір цих частинок: 0,2 – 2 мкм. Їх перенесення відбувається переважно зі сходу на захід дуже швидкими повітряними течіями. У стратосфері немає парів води. Вважають, що видалення аерозолів пов'язано з утворенням сульфатів (сульфатне вимивання).

Склад аерозолів континентального і океанічного походження значно відрізняється. В аерозолях, що потрапили в атмосферу з поверхні континентів, на рівні кларків земної кори містяться такі типові елементи, як кремній, алюміній, залізо, титан, цирконій, лантан, скандій. В океанічних аерозолях домінують катіоногенні елементи морських солей: натрій, магній, кальцій, стронцій. Одночасно для аерозолів характерна підвищена концентрація деяких важких металів та близьких до них

полівалентних елементів: миш'яку, сурми, вісмуту.

Для оцінки вибіркової акумуляції хімічних елементів в аерозолях використовують коефіцієнт аерозольної акумуляції:

$$К_а = А/К,$$

де А – вміст елемента в твердій фазі аерозолю; К – кларк цього ж елементу в гранітному шарі континентальної земної кори.

Концентрація певних елементів у континентальних аерозолях зумовлена кількома причинами. Перша з них – склад вихідного матеріалу, що потрапляє у тропосферу як аерозольні частинки. Якщо б вітром переносилися тільки дрібні уламки гірських порід, то склад аерозольних частинок мав би бути ідентичним складу літосфери. Але розвіюванню піддаються переважно пухкі продукти вивітрювання і ґрунту. У верхньому горизонті продуктів вивітрювання концентрація деяких елементів збільшена внаслідок їх накопичення в рослинних рештках, гумусі або на поверхні глинистих частинок. Встановлено, що концентрації металів у континентальному пилу та ґрунті близькі. Отже, дисперсні частинки, що потрапили з поверхні суші у тропосферу, можуть бути збагачені деякими елементами.

Мінеральний пил, що міститься в приземному шарі тропосфери над покладами руд, містить збільшені концентрації металів за рахунок розвіювання рихлих продуктів вивітрювання, збагачених рудними елементами.

Як правило, збагаченість металами пухких продуктів вивітрювання значно менша за ту, що її знаходять в аерозолях.

Концентрація деяких важких металів в сотні разів перевищує їх кларкові значення для літосфери. Ймовірно, що збагачення аерозолів такими металами проходить у тропосфері. На це вказують результати вивчення масообміну важких металів у системі поверхня суші – тропосфера – поверхня суші та аналіз міграційного циклу свинцю.

У пухких продуктах вивітрювання, що покривають поверхню землі і активно розвіюються, концентрація свинцю становить близько 20 мкг/г.

При середньому вмісті пилу у тропосфері 30 мкг/м^3 можна очікувати в 1 м^3 повітря 0,6 нг свинцю, а в усій тропосфері над землею, не вкритою льодовиками, – близько 80 – 90 т. Насправді концентрація цього металу в континентальних аерозолях, як правило, значно вища: від 30 – 50 до 100 мкг/г. Коефіцієнт аерозольної акумуляції свинцю зазвичай дорівнює 30 – 60. Наведені концентрації свинцю в твердій фазі аерозолів зумовлюють його вміст у повітрі незабруднених районів від 0,9 – 1,5 до 3 нг/м^3 і більше. За таких концентрацій у приземному шарі тропосфери заввишки 1 км над землею має міститися свинцю від 120 – 200 до 400 т.

Отже, різниця між масою свинцю, яку можна очікувати, виходячи з концентрації металу в пухких продуктах вивітрювання, що покривають поверхню континентів, з одного боку, та його концентрації в твердій фазі аерозолів – з другого, становить від кількох сотень до 1 – 2 тис. т. Ця різниця буде ще більшою, якщо враховувати циклічність міграції тонкого пилу у тропосфері.

Експериментальні досліди за допомогою ізотопу ^{210}Pb показали, що для основної маси пилових частинок – носіїв свинцю – найзвичайнішим є період повного відновлення близько семи діб. Можна сказати, що циклічність пилових частинок у системі: поверхня суші – тропосфера – поверхня землі становить близько 50 разів на рік.

У результаті багаторазового випадіння аерозолів на поверхню землі потрапляє від $10 \cdot 10^3$ до $100 \cdot 10^3$ т/рік свинцю.

Розсіяні у тропосфері хімічні елементи перебувають у різних формах, в тому числі парогазовій. В останній формі присутні йод, миш'як та ртуть, а також важкі метали – свинець, цинк, мідь. Ці елементи тісно пов'язані з найдрібнішими частинками аерозолів розміром менше 0,5 мкм. Існує рухома рівновага між елементами у парогазовій формі і фіксованими на поверхні дрібних частинок аерозолів. Водночас є елементи, маса яких перебуває переважно у відносно великих частинах аерозолів. Це – алюміній, залізо, скандій, барій, лантан та деякі інші.

Певні хімічні елементи, в тому числі багато важких металів, потрапляють у тропосферу в парогазовій формі, сорбуються найдрібнішими аерозольними частками і при їх випадінні виводяться з тропосфери. Механізм цього процесу добре простежується для елементів, що легко переходять у пароподібний стан. Наприклад, ртуть випаровується за будь-якої температури, що існує на поверхні Землі, до точки плавлення (38 °С). Її пари не тільки добре дифундують через ґрунт, а й достатньо легко проникають через воду. На висоті 50 м від земної поверхні концентрація зазвичай дорівнює $(0,4 – 1,0)\cdot10^{-9}$ г/м^3. Пари ртуті виводяться з тропосфери у результаті сорбції їх частинками аерозолів, що осаджуються в середньому протягом близько п’яти діб. Час життя ртуті у системі: поверхня суші – тропосфера майже десяти діб.

Над всією поверхнею суші у тропосфері міститься 100 – 250 т ртуті. Загальний вміст цього металу над океанами та сушею в атмосфері Землі близько 300 – 350 т. Якщо час життя ртуті становить близько десяти діб, то вся кількість ртуті над сушею випадає протягом цього часу, а протягом року цикл повторюється 36 разів. Стік цього металу з річними водами дорівнює близько 2,6 тис. т/рік, близько 7 т/добу. Основна маса ртуті випаровується та знову потрапляє у тропосферу.

Постійне випаровування ртуті з поверхні океану і перенесення металу з повітряними масами морського походження на сушу частково повертають витрати зі стоком та підтримують її міграційний цикл: поверхня суші – атмосфера. Крім того, до загальної міграції враховується потрапляння ртуті з надр – близько 1 тис. т/рік, а також ненабагато більша величина техногенних викидів у атмосферу.

Одним з джерел потрапляння важких металів в атмосферу є діючі вулкани, яких на землі відомо близько 850. Протягом року вони викидають близько $3\cdot10^9$ т речовини, в якій концентрація важких металів ненабагато більше ніж у гранітному шарі Землі. Але орієнтовні розрахунки показують, що вулканічна діяльність не така велика, щоб

забезпечити масу важких металів, розсіяних у тропосфері. З цього випливає, що разом з вулканічною діяльністю існує й інше джерело надходження металів у паро газовому стані. Цим джерелом виявляється діяльність мікроорганізмів і вищих рослин.

Значна частина ртуті потрапляє в атмосферну міграцію у формі летких органічних речовин, що утворюються у результаті мікробіологічних процесів. Трансформація металічної ртуті в органічні сполуки проходить в шквальних та субаквальних ландшафтах. У воді, збагаченій розчиненими органічними сполуками, що містить вільний кисень, проходить серія біогеохімічних перетворень:

$$C_2H_3Hg^+;$$

$$\downarrow$$

$$Hg \rightarrow Hg^{2+} \rightarrow CH_3Hg^+ \rightarrow CH_3Hg\ CH_3;$$

$$\downarrow$$

$$CH_3O - CH_2 - CH_2 - Hg.$$

Біогеохімічні процеси мобілізації металів і їх включення в атмосферну міграцію не обмежується діяльністю мікроорганізмів і найпростіших фотосинтетиків. У конденсатах транспіраційних випаровувань вищих рослин встановлені не тільки солі лужних і лужноземельних елементів, але й леткі комплексні органічні сполуки металів. Вода, що транспірується рослинами, має мінералізацію 40 мг/л, рослинність всієї суші виносить в атмосферу транспірацією $1,2 – 1,4 \cdot 10^9$ т мінеральних речовин. Рослини виділяють багато газоподібних сполук ($\sim 1,5 \cdot 10^9$ т/рік).

Хвойні дерева виділяють в атмосферу натрій, магній, стронцій, цинк, молібден, нікель мідь і багато інших металів. При цьому концентрація в золі конденсатів виявляється вищою, ніж у золі хвої для міді, олова, молібдену, нікелю та деяких інших елементів.

Важливим джерелом надходження металів у атмосферу є лісові пожежі, які за своїм планетарним значенням можна зіставити з такими

катастрофічними подіями, як виверження вулканів, а за геохімічними наслідками вони навіть значущі. У результаті лісових пожеж в атмосферу потрапляє щорічно 350 000 т заліза, 250 000 т цинку, 35 000 т міді, 6 700 т свинцю.

У складі аерозолів присутні три групи хімічних елементів:

I – елементи, що входять до складу морських солей, з яких складаються ядра конденсації океанічних аерозолів (магній, кальцій, калій, стронцій, хлор, сульфатна сірка та натрій);

II – елементи континентального детритового походження (алюміній, залізо, скандій, цирконій, марганець, ванадій тощо). Носії цих елементів представлені дрібнодисперсними уламками крихких продуктів звітрювання гірських порід;

III – важкі метали (ртуть, цинк, мідь, кадмій та близькі до них елементи зі змінною валентністю – миш'як, сурма, вісмут). Основна маса цих елементів потрапляє в атмосферу в парогазовій формі, в тому числі внаслідок життєдіяльності організмів.

Отже, диференціація хімічних елементів в системі: поверхня суші – тропосфера – поверхня океану є результатом тривалої діяльності живої речовини, а існуюча динаміка циклічного масообміну елементів третьої групи обумовлена переважно біогеохімічними процесами.

Запитання і завдання для самоперевірки

21. Охарактеризувати аерозолі природного та антропогенного походження.
22. Яким чином здійснюється міграція аерозолей в атмосфері?
23. Яким чином оцінюється акумуляція хімічних елементів в аерозолях?
24. Якими причинами зумовлена концентрація елементів у континентальних аерозолях?
25. Пояснити механізм процесу сорбції важких металів аерозольними частинками.

26. Які групи хімічних елементів входять до складу аерозолей?

27. Чим зумовлена диференціація та динаміка циклічного масообміну елементів третьої групи?

9. АНТРОПОГЕННІ ПРОБЛЕМИ ТА БІОГЕОХІМІЯ

9.1. Деформація природних біогеохімічних циклів господарською діяльністю людського суспільства

Розвиток біогеохімічних циклів масообміну дедалі більше відчуває вплив господарської діяльності людського суспільства.

Поява перших епосів і цивілізацій супроводжувалась початком змін у структурі й динаміці живої речовини в ареалі кожної цивілізації. Спочатку діяльність людини впливала на живу речовину суші і біокосну системну групу. Вирубуючи і спалюючи ліси, розорюючи землі, заміняючи природну рослинність сільськогосподарськими культурами, люди вносили відповідні зміни у біогеохімічну структуру екосистем суші. Різкі зміни настали у XIX ст., коли почала бурхливо розвиватися індустрія.

Дія суспільного виробництва позначається не лише на зовнішній частині земної кори, а і на природних водах та атмосфері. На промислові й побутові нужди витрачається близько $4 \cdot 10^3$ км^3 води за рік, тобто 10 % об'єму річкового стоку. Із атмосфери вилучається азот (N) і переводиться в реакційно-діючі форми.

Одночасно промислові підприємства викидають у навколишнє середовище сотні мільйонів тонн азів та пилу, у поверхневі води надходять десятки мільйонів тонн побутових, промислових і сільськогосподарських стоків.

Наведені приклади показують, що людське суспільство у процесі промислової діяльності виступає сильним геохімічним фактором, що може змінити і перерозподілити міграцію величезних мас хімічних елементів.

Починаючи з середини XX ст. для забезпечення індустріального

розвитку деякі хімічні елементи використовувались в такому об'ємі, який можна порівняти лише з масами міграційних процесів у глобальних біогеохімічних циклах. Головна ознака сучасної індустріальної технології – низька економічність, зумовлена великою кількістю відходів. Численні відходи не утилізуються у суміжних підприємствах, а просто викидаються у навколишнє середовище. Вже у наш час це визначено як глобальні біогеохімічні проблеми.

Залежно від особливості циклів масообміну забруднювальний компонент може розповсюджуватися по всій біосфері, на значні території або мати локальний характер.

Однією з проблем глобального рівня є збільшення кількості вуглекислого газу в атмосфері у зв'язку з промисловим виробництвом. З винайденням парової машини як паливо стали широко використовувати кам'яне вугілля та нафтопродукти. На початку XIX ст. вугілля добували $30 \cdot 10^6$ т/рік, а вже у 2000 році видобування перевищило $4000 \cdot 10^6$ т/рік.

У 1900 р. в усьому світі видобували 30 млн т нафти, нині ця цифра перевищила $2 \cdot 10^9$ т. До цього також додалося видобування природного газу. Отже, використання природних сполук вуглецю відбувається у надзначних кількостях.

Концентрація CO_2 в атмосфері до 1850 р. становила $290 \cdot 10^{-4}$ % за об'ємом, через 100 років – $313 \cdot 10^{-4}$ %, а нині понад $330 \cdot 10^{-4}$ %. Спостереження за концентрацією CO_2 показали, що його маса в атмосфері за останні роки зростає на $2{,}2 \cdot 10^9$ т/рік. Ця кількість майже в 15 разів менша за асиміляцію вуглецю при фотосинтезі рослинності Світової суші.

При спалюванні дров, лісових пожежах в атмосферу виділяється іще $4{,}8 \cdot 10^9$ т CO_2 за рік, але лише половину знову захоплюють рослини. Якщо вміст CO_2 зростатиме далі на 4 % за рік, то, на думку вчених, концентрація CO_2 в атмосфері на 2010 р. становитиме $380 \cdot 10^{-4}$ % об'єму.

Саме по собі зростання концентрації CO_2 не являє жодної шкоди,

але збільшення її вмісту в повітрі може спричинити підвищення температури через парниковий ефект.

Метеорологи вважають, що нині у північній півкулі середня річна температура на 0,4 °С вища, ніж у 1950 – 1980 роках. Є така ймовірність, що до 2050 року вона зросте на 3–4 °С. Це звісно позначиться на біосфері в цілому. Рівень Світового океану підніметься на 0,5 м, що, в свою чергу, призведе до затоплення значної частини суші.

Проблема настільки серйозна, що Всесвітня метеорологічна організація (ВМО) разом з керівництвом Програми з навколишнього середовища ООН (ЮНЕП) з 1976 р. провели серію міжнародних конференцій і у 1988 р. затвердили спеціальну міжнародну раду, до якої увійшли представники понад 40 країн світу.

Інший бік цього питання – витрати величезних мас кисню. Вільний кисень в природі накопичився за рахунок захоронення органічного вуглецю у вигляді кам'яного вугілля, нафти, газу. А посилене спалювання цих природних ресурсів призводить до зв'язування вуглецю з киснем в CO_2.

Крім цього, кисень використовують на окиснення металів, переважно заліза, котре виплавляють. Щорічно в усьому світі виробляється близько 700 – $800 \cdot 10^6$ т сталі. Водночас окиснюється й іржавіє близько 10 % цієї маси, на що використовується $340 \cdot 10^6$ т кисню.

Біосфера в цілому поки що справляється з окисненням продуктів промислової діяльності, проте використання кисню досягло такого рівня, що за глобальними біогеохімічними циклами масообміну кисню потрібен контроль.

Прогресуюче зростання мас хімічних елементів, що залучаються в міграційні потоки, спричинене господарською діяльністю, досягло такого рівня, при якому порушується не тільки стаціонарність міграційних циклів в окремих територіальних біогеосистемах, а й вноситься дисбаланс у всю глобальну систему циклічного масообміну, яка підтримує існування

біосфери.

Слід зазначити, що окремі аспекти проблеми успішно вирішувались після своєчасного вивчення причин, які їх породжували, і наслідків. Прикладом може служити метод нейтралізації локального забруднення важкими металами.

Значний дисбаланс у природні цикли масообміну вносять відходи промислових підприємств і транспорту. Понад 95 % техногенних відходів сполук сірки представлено SO_2 – хімічно агресивною сполукою. Головна емісія SO_2 відбувається у процесі спалювання кам'яного вугілля, котре містить сульфіди заліза, і нафти. Значні маси SO_2 виділяються в атмосферу при виплавленні металів.

Оксиди сірки, осідаючи з атмосферними опадами, вражають рослинність, руйнують ґрунтову біоту, спричиняють захворювання населення.

Руді від впливу кислотносірчаних дощів хвойні ліси – печальна картина деяких країн Східної Європи. Техногенні оксиди сірки розподіляються нерівномірно і вражають окремі райони. Екологічна проблема "кислих дощів" ускладнюється транскордонним переносом повітряних мас.

Значна зміна природних біогеохімічних циклів деяких хімічних елементів відбувається під дією сільськогосподарського виробництва. На площі активного землеробства трансформована уся структура біологічного круговороту.

За даними В.Ковди, у світовому виробництві зернових культур, що дорівнює $1{,}2 \cdot 10^2$ т/рік, одночасно із врожаєм у біологічний кругообіг включається $48 \cdot 10^6$ т азоту, $36 \cdot 10^6$ т калію та $12 \cdot 10^6$ т/рік P_2O_5. Завдяки внесенню добрив сільськогосподарські культури залучають у біологічні цикли значно більше азоту, фосфору і калію, ніж лісова рослинність.

Штучне введення великих мас азоту в ґрунти порушує баланс масообміну в системі ґрунт – рослинність. Надлишкові маси азоту, не

включені у біологічний кругообіг, активно залучають у водну міграцію. Це викликає посилене розростання водної рослинності і заростання водойм, їх перевантаження мертвими залишками і продуктами розпаду. Дуже високий вміст сполук азоту в ґрунті спричиняє підвищення його концентрації в сільськогосподарських продуктах.

Найінтенсивніший потік речовин, що надходять у глобальне середовище у результаті господарської діяльності людей, нині пов'язаний з видобутком, переробкою і спалюванням горючих корисних копалин. Включення величезної кількості природних органічних сполук у систему біогеохімічних циклів біосфери поки що повністю не усвідомлено, але численні негативні наслідки цього процесу очевидні.

Забруднення нафтою та нафтопродуктами Світового океану порушує всю систему біогеохімічних циклів і є однією з найактуальніших проблем початку III тисячоліття. Втрати нафти під час експлуатації свердловин і аваріях нафтопроводів глибоко вражає окремі біогеосистеми. Важкі компоненти нафти, потрапляючи в ґрунт, надовго змінюють його водно-фізичні властивості. Виливи нафтових вод призводять до утворення техногенних солончаків у ландшафтах, де за природними умовами їх утворення неможливе. Поблизу місць розливу нафти утворюються специфічні геохімічні аномалії і дуже складної будови.

Ще більші кількості відходів утворюються у процесі експлуатації покладів кам'яного вугілля. Поблизу шахт атмосфера забруднена вугільно-силікатною пилюкою і димом, ґрунти захоронені під обвалами цих порід, склад поверхневих і ґрунтових вод трансформований продуктами окиснення сульфідів заліза. Навколо шахт утворюються полі компонентні геохімічні аномалії. Окремі техногенні аномалії зливаються в великі техногенні геохімічні поля, які є потужними джерелами емісії речовин, які забруднюють атмосферу.

Останніми роками виник новий вид забруднення довкілля органічними речовинами, що входять до складу палива космічних ракет.

Токсичним його компонентом є несиметричний диметилгідразин – добре розчинна сполука, яка легко залучається у біологічний кругообіг.

9.2. Локальні антропогенні біогеохімічні аномалії важких металів

Серед негативних наслідків господарської діяльності людства особливо важливого значення набуває процес прогресуючого накопичення металів у навколишньому середовищі. Особливість використання металів полягає в їх активному поширенні викидами у атмосферу в металургії при транспортуванні, збагаченні, сортуванні руд тощо. Після отримання металів уся технологія сучасного виробництва супроводжується їх розсіюванням у навколишньому середовищі. Величезні кількості металів використовують у хімічній, паперовій, електротехнічній та інших галузях промисловості й надходять у навколишнє середовище з стічними водами. Значна кількість деяких металів видобувається лише для того, що їх розсіяти на поверхні Землі, наприклад, виробництво тетраетилсвинцю як добавки до бензину, використання ртуті й миш'яку для виробництва отрутохімікатів у сільському господарстві.

Техногенне розсіювання металів відбувається і при спалюванні палива, здебільшого кам'яного вугілля. Основна маса металів індустріальних викидів випадає поблизу джерел їх емісії. У результаті навколо підприємств-забрудників формуються біогеохімічні аномалії, в яких живі організми зазнають "ударного" навантаження.

Важкі метали є необхідним компонентом біокаталізаторів та регуляторів найважливіших фізіологічних процесів, тому перевищення їх концентрацій в навколишньому середовищі у високоактивному розсіяному стані чинить сильний негативний вплив на живі організми. Серед металів-забрудників виокремлюють ртуть, свинець, кадмій, марганець, олово, мідь, молібден, хром, нікель, кобальт.

У межах техногенних біогеохімічних аномалій виділяють дві зони. Перша безпосередньо прилягає до джерела забруднення і

характеризується сильним ураженням природних екосистем. У ній часто відсутня рослинність, порушена біокосна система ґрунту, значною мірою винищені ґрунтові тварини та мікроорганізми. У другій, значно більшій, спостерігається пригнічення, рідше – зникнення окремих складових біоти. На периферії цієї зони природна екогеосистема зберігається без зовнішніх змін, але в її компонентах (ґрунтах, рослинах, тваринах) спостерігається підвищений вміст елементів-забрудників. Ореоли геохімічних аномалій можуть мати радіус від 5 до 30 км, а концентрації важких металів у десятки разів вищі за показники геохімічного фону.

Розміри аномалій залежать не тільки від потужності підприємств, а і від інших факторів – тривалості роботи підприємства, технологій тощо. Важливу роль відіграє висота джерел викидів в атмосферу. При високих димових трубах значна концентрація викидів створюється в приземному шарі атмосфери на відстані (10 – 14)Н, де Н – висота труби. Для труб заввишки 10 – 15 м максимальні концентрації в повітрі утворюються безпосередньо біля джерела.

У разі значного забруднення можна виділити також третю зону, в якій підвищені концентрації металів визначаються лише в окремих пробах.

У міру віддалення від джерела забруднення змінюється співвідношення різних форм розсіяних елементів.

У першій зоні водорозчинні форми становлять лише 5 – 10 %, а основну масу випадань утворюють дрібні пилоподібні частинки сульфідів і оксидів. З віддаленням від підприємств відносний вміст водорозчинних форм зростає. Отже. Поблизу джерел забруднення осаджується основна частина твердих пилоподібних частинок, а водорозчинні форми переносяться далі й вимиваються з атмосфери опадами.

Теоретично біогеохімічні аномалії техногенного походження являють собою систему концентричних кіл, де концентрація розсіяних металів зменшується від джерела забруднення до периферії в ґрунтах та

рослинах. У реальних умовах під впливом переважаючих вітрів, особливостей рельєфу та рослинності, режиму опадів концентричність порушується, ширина зон значно змінюється і біогеохімічні аномалії важких металів можуть бути витягнутими і з неправильними обрисами.

Окрім забруднень з викидами металургійних та металообробних заводів, розсіювання здійснюється також у виробництві мінеральних добрив (мідь, цинк, свинець, уран тощо), паперу (ртуть). Потужні біогеохімічні аномалії утворюють ореоли розсіювання оксидів сірки і важких металів у радіусі 10 – 20 кілометрів.

Своєрідні біогеохімічні аномалії свинцю утворюються вздовж автомагістралей. У разі використання бензину з добавками тетраетилу свинцю свинець виноситься з вихлопними газами у формі дрібних твердих частинок оксидів, хлоридів, фтори дів, нітратів, сульфатів тощо. Приблизно 20 % частинок розміром понад 0,005 мм осідає безпосередньо біля доріг. Дрібніші частинки (близько 60 %) осідають в межах відносно широкої смуги. Решту 20 % захоплюють повітряні маси і можуть переносити їх на значні відстані. Концентрація металу в ґрунті залежить від інтенсивності руху автотранспорту, місцевих умов тощо і може досягати ширини до 100 м і висоти 5 – 8 метрів.

Характерною особливістю техногенних біогеохімічних аномалій є динамічність і змінність їх параметрів. Це пов’язано з тим, що в утворенні цих аномалій важливу роль відіграє атмосферна міграція. Конфігурації аномалій неоднакові в різні пори року, за різних погодних умов тощо. Збільшення концентрації важких металів в ґрунтах зумовлює збільшення концентрації в ланках трофічних ланцюгів екосистем.

Найчисленніша група антропогенних біогеохімічних аномалій важких металів пов’язана з розвитком міст, кожне з яких являє собою невелику, але повністю антропогенно-перетворену ділянку біосфери. Процес урбанізації супроводжується не тільки значним і зростаючим збагаченням природного ландшафту мікро- і макродомішками, а й утворенням нових

сполук, форм надходження та асоціацій металів. У містах різною мірою акумулюються всі хімічні елементи і передовсім метали.

Становлення міст і їх розвиток супроводжується накопиченням важких металів, значна частина яких зв'язана з твердими високодисперсними частинками, які багаторазово захоплюються вітром, перемішуються з такими ж за розміром частинками ґрунту, внаслідок чого здійснюється гомогенізація міського пилу і його складу. Геохімічна динаміка важких металів ускладнюється тим. Що поверхня міських ґрунтів майже повністю покрита асфальтом, що порушує газообмін в системі ґрунт – приземний шар атмосфери. В таких умовах розвивається анаеробна мікробіологічна діяльність. Вуглеводні можуть утворювати комплексні сполуки з розсіяними металами, взаємодіяти з ядрами аерозолів і фіксуватись на них. Інтенсивність аерозольного концентрування кадмію, свинцю і ртуті суттєво зростає в аерозолях над містами.

Геохімічні аномалії мають складну структуру, в якій на загальному аномальному фоні виділяються окремі більш інтенсивні аномалії, пов'язані з діяльністю підприємстві транспортних магістралей. Сучасні мегаполіси й індустріальні урбанізовані агломерації являють собою великі антропогенні геохімічні і біогеохімічні аномалії, життя в яких зумовлює значне погіршення стану здоров'я міського населення з непередбачуваними наслідками для наступних поколінь. Біогеохімія міст має стати однією з пріоритетних проблем науки, від розв'язання якої залежить майбутнє людства.

Запитання і завдання для самоперевірки

1. Проаналізуйте історичний розвиток впливу людського суспільства на біогеохімічні процеси.

2. Які глобальні проблеми виникають у результаті включення у природний цикл вуглецю антропогенних мас CO_2?

3. Які наслідки техногенної емісії діоксиду сірки?

4. Охарактеризуйте зміни природних біогеохімічних циклів під дією сільськогосподарського виробництва.

5. В чому полягає особливість використання металів?

6. Охарактеризуйте зони техногенних біогеохімічних аномалій.

7. Які причини виникнення антропогенних біогеохімічних аномалій?

8. Які особливості структури геохімічних аномалій великих міст?

ЗМІСТ

1. Біогеохімія як наука. Прикладні аспекти біогеохімії
1.1. В.І. Вернадський і створення біогеохімії
1.2. Практичне значення біогеохімії
Запитання для самоперевірки
2. Міграція хімічних елементів
2.1. Міграція елементів напочатку утворення навколишнього середовища гіпогенна (міграція)
2.2. Міграція елементів у сформованому навколишньому середовищі (супергенна міграція)
2.3. Третинна міграція елементів
2.4. Біогенна міграція хімічних елементів
Запитання і завдання для самоперевірки
3. Основні положення біогеохімії
3.1. Біосфера
3.2. Жива речовина
3.3. Склад живої речовини
Запитання і завдання для самоперевірки
4. Роль хімічних елементів у живих організмах
4.1. Інтенсивність біологічного поглинання
4.2. Геохімія і фізіологічна роль макроелементів
4.3. Геохімія і фізіологічна роль мікроелементів
Запитання і завдання для самоперевірки
5. Біогеохімічні провінції, біогеохімічні ендеміки та біогеохімічні ендемії

Запитання і завдання для самоперевірки
6. Біогеохімічні функції живої речовини
Запитання і завдання для самоперевірки
7. Кругообіг енергії та речовин у природі

7.2. Цикли елементів, що поступають у біосферу у результаті дегазації мантії _____46
7.3. Загальні риси циклів і розподілення мас дегазованих елементів _____64
7.4. Цикли елементів, які поступають у біосферу у результаті мобілізації з земної кори _____65
7.5. Загальні риси циклів та розподілення мас вилужнених елементів _____71
7.6. Цикли масообігу важких металів _____74
8. Біогеохімія аерозолів._____
9. Антропогенні проблеми та біогеохімія._____
9.1. Деформація природних біогеохімічних циклів господарською діяльністю людського суспільства_____
9.2. Локальні антропогенні біохімічні аномалії важких металів._____
7. Кругообіг енергії та речовин у природі
7.1. Типи біогенного обміну речовин
7.1.1. Життєві типи обміну речовин живих організмів з навколишнім середовищем
7.1.2. Посмертні типи обміну речовин
7.2. Цикли елементів, що надходять у біосферу в результаті дегазації мантії
7.2.1. Біогеохімічний цикл вуглецю
7.2.2. Біогеохімічний цикл кисню

7.2.3. Біогеохімічний цикл водню
7.2.4. Біогеохімічний цикл води
7.2.5. Біогеохімічний цикл азоту
7.2.6. Біогеохімічний цикл сірки
7.3. Загальні риси циклів і розподілення мас дегазованих елементів
7.4. Цикли елементів, які надходять у біосферу в результаті мобілізації з земної кори
7.4.1. Біогеохімічний цикл кальцію
7.4.2. Біогеохімічний цикл калію
7.4.3. Біогеохімічний цикл кремнію
7.4.4. Біогеохімічний цикл фосфору
7.5. Загальні риси циклів та розподілення мас вилужених елементів
7.6. Цикли масообміну важких металів
7.6.1. Біогеохімічні цикли свинцю
7.6.2. Біогеохімічний цикл цинку
Запитання і завдання для самоперевірки
8. Біогеохімія аерозолів
Запитання і завдання для самоперевірки
9. Антропогенні проблеми та біогеохімія
9.1. Деформація природних біогеохімічних циклів господарською діяльністю людського суспільства
9.2. Локальні антропогенні біогеохімічні аномалії важких металів
Запитання і завдання для самоперевірки

ЛІТЕРАТУРА

1. *Вернадский В.И.* Биогеохимические очерки.– М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 241 с.

2. *Вернадский В.И.* Биосфера. – Избр. соч. в 5 т. – М.: Изд-во АН СССР, 1960.

3. *Вернадский В.И*. Очерки геохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1954.– Т. 1.

4. *Вернадский В.И.* Труды по биогеохимии и геохимии почв. – М.: Наука, 1992. – 437 с.

5. *Вернадский В.И.* Химическое строение бисферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1987. – 261 с.

6. *Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеивание. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.

7. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. – М.: Академия, 2003. – 396 с.

8. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 298 с.

Навчальне видання

Людмила Іванівна Танащук

КУРС ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

“БІОГЕОХІМІЯ”

для студентів спеціальності 6.070801 “Екологія та охорона навколишнього середовища”
денної форми навчання

Редактор В.П.Оровецька
Комп’ютерна верстка

Підп. до друку 00.00.04 р. Обл.-вид. арк. Наклад пр. Вид. № 86/05. Зам. №
РВЦ НУХТ, 01033 Київ - 33, вул. Володимирська, 68
www. book. nuft. edu. ua
Свідоцтво про реєстрацію серія ДК 1786 від 18.06.04 р.