

Глобальный цикл кислорода и водорода в биосфере

Учение о биосфере

Д.Ю. Шишкина

Тема 10

Геохимические характеристики кислорода

Самый распространенный элемент земной коры (47%), гидросферы (85,7%) и живого вещества (70%). Большая действующая масса кислорода сочетается с его высокой химической активностью. В земной коре преобладают кислородные минералы (1394).

Сильный окислитель. Определяет окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия растворов и расплавов.

Составляющие биогеохимического цикла кислорода

1. Выделение в процессе фотосинтеза и поглощение при окислении, дыхании.
2. Массообмен в системе Мировой океан – атмосфера.

Исходным «сырьем» для образования кислорода посредством реакций фотолиза и фотосинтеза служит вода. Связывание 1 г углерода в органическое вещество при реакции фотосинтеза сопровождается выделением примерно 2,7 г кислорода в результате расщепления молекул воды.

В настоящее время в атмосфере содержится $1,185 \times 10^{15}$ т кислорода. Суммарное выделение кислорода фотосинтетиками суши и океана – $(300-350) \times 10^9$ т/год.

Исходя из величин ежегодного выделения кислорода, его запас в атмосфере может быть удвоен примерно за 4000 лет. Но этого не происходит, т.к. на протяжении года разными путями разлагается такое количество органического вещества, которое почти равно образованному при фотосинтезе, и при этом поглощается почти весь выделившийся кислород. Тем не менее благодаря сохранению части органического вещества свободный кислород постепенно накапливался в атмосфере.

Массобмен в системе тропосфера – природные воды

Второй миграционный цикл свободного кислорода связан с массобменом в системе тропосфера – природные воды. В 1 л воды растворено 2-8 см³ O₂. Следовательно, в воде океана находится (3-10) × 10⁹ м³ растворенного O₂. Холодная вода высоких широт поглощает кислород; поступая с океаническими течениями в тропический пояс, она выделяет O₂. В годовой массобмен между атмосферой и океаном вовлекается около 0,5% атмосферного кислорода, т.е. 5900 × 10⁹ т. Это почти в 20 раз больше биогенного продуцирования кислорода.

Геохимические характеристики водорода

Главный элемент космоса, но в планетах земной группы его немного: кларк гранитоидов 0,15%, гидросферы 10,72; живого вещества 10,5%.

В земной коре большая часть водорода входит в состав воды, углей, нефти, горючих газов, живых организмов, глинистых минералов.

Свободный водород в земной коре неустойчив, он быстро соединяется с кислородом, образуя воду.

В земной коре известен и глубинный водород, поступающий по зонам разломов. Предполагается его присутствие в мантии и ядре («гипотеза гидридного ядра»).

Очень велика в земной коре роль воды, водородного (H^+) и гидроксильного (OH^-) ионов.

Диссипация водорода

Водород и гелий благодаря ничтожной массе их ядер могут диссипировать: уходить из поля тяготения Земли. Гелий, как инертный газ, не образует химических соединений, а водород под влиянием жизнедеятельности организмов вступает в соединения и вследствие этого задерживается в биосфере.

Водород в свободной (молекулярной) форме и в составе химических соединений активно дегазируется из мантии. Значительные массы H_2 поступают на поверхность Земли при вулканических извержениях и поствулканических процессах, выделяются в результате жизнедеятельности водородных бактерий, участвующих в преобразовании органического вещества в анаэробных условиях, образуются при разложении воды при электрохимических реакциях и под воздействием продуктов распада радиоактивных элементов. В то же время в атмосфере находится всего $0,18 \times 10^9$ т H_2 благодаря его диссипации. Скорость диссипации водорода 25×10^3 т/год. За время существования Земли общая потеря элемента составила $0,1 \times 10^{15}$ т.

Накопление кислорода и удаление водорода из атмосферы

Накопление кислорода в атмосфере тесно связано с удалением из неё водорода. На ранних стадиях истории Земли ведущую роль в удалении водорода, образовывавшегося при фотолизе паров воды, играл процесс диссипации. В дальнейшем все большее значение стало приобретать удаление водорода путем связывания его в составе органического вещества. Для создания массы растительности Мировой суши, существовавшей до вмешательства человека, было расщеплено примерно $1,8 \times 10^{12}$ т воды и соответственно связано $0,3 \times 10^{12}$ т H_2 . В настоящее время в процессе фотосинтеза природной растительностью на суше и фотосинтетиками в океане на протяжении года расщепляется около 200×10^9 т воды и в органическом веществе связывается примерно $(30-35) \times 10^9$ т водорода.

Фракционирование изотопов кислорода и водорода

Водород представлен изотопами:

1. ^1H (протий) – распространенность 99,984%,
2. ^2H (D – дейтерий) – около 0,0156%,
3. ^3H (Т - тритий) – радиоактивный.

Кислород состоит из трех стабильных изотопов:

1. ^{16}O (99,759%),
2. ^{17}O (0,0374%),
3. ^{18}O (0,203%).

В процессе круговорота воды в биосфере происходит однонаправленное фракционирование изотопов кислорода и водорода: возрастание дейтерия сопровождается возрастанием тяжелого изотопа кислорода ^{18}O . Пары воды при испарении обогащаются легкими изотопами, поэтому атмосферные осадки, поверхностные и грунтовые воды содержат больше легких изотопов. Материковые льды Арктики и Антарктиды содержат наиболее легкую воду, т.к. активность разделения изотопов кислорода усиливается при понижении температуры. Воды океана обладают постоянным изотопным составом. Больше всего тяжелой воды в соленых озерах.

Тяжелая вода D_2O и HD^{16}O . Отличается от обычной: замерзает при $3,8^\circ\text{C}$, кипит при $101,4^\circ\text{C}$; в ней меньше скорость реакций и растворимость солей. Ядовита для организмов.

Роль организмов в фиксации водорода минеральным веществом почвы

Организмы не только непосредственно закрепляют водород в биосфере, связывая его в органическом веществе, но также оказывают сильное влияние на фиксацию водорода минеральным веществом педосферы.

В почвенных растворах в результате диссоциации кислотных продуктов метаболизма образуется ион H^+ . Он, как правило, не сохраняется в виде самостоятельной частицы, а связывается водородными связями с молекулой воды, образуя гидроксоний H_3O^+ .

Трансформация кристаллохимических структур гипогенных силикатов в структуры минералов глин возможна лишь с поглощением гидроксония. Следовательно, интенсивность продуцирования кислотных продуктов метаболизма биотой суши является важным фактором гипергенного преобразования кристаллических горных пород и образования коры выветривания.