BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF MACROELEMENTS

Возникновение элементов. Эволюция Земли. Происхождение жизни. Эволюция биогеохимических циклов. Роль биогеохимических процессов в появлении запасов элементов.

Геохимия – наука о химическом составе Земли и планет (космохимия), законах распределения элементов и изотопов, процессах формирования горных пород, почв и природных вод

Биогеохимия — наука, изучающая жизнедеятельность организмов в качестве ведущего фактора миграции и распределения масс химических элементов на Земле. Основоположник биогеохимии — выдающийся естествоиспытатель и мыслитель XX в. Предметом изучения биогеохимии служат процессы миграции и массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой.

Биогеохимия — одно из научных направлений, представляющих состояние естествознания на рубеже II и III тысячелетий н. э. Принципы и подходы биогеохимии оказались весьма плодотворными для общего прогресса естествознания и создали научно-методическую основу для решения ряда актуальных практических задач.
Преподавание основ биогеохимии входит в систему университетского образования естественного профиля

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Живое вещество - постоянно существующая планетарная совокупность организмов с позиций геохимии может рассматриваться как особая форма материи

- обмен веществ со средой обитания;
- организмы составляют ничтожную часть массы наружных оболочек Земли;
- суммарный эффект геохимической деятельности организмов с учетом фактора времени (около 4 млрд лет) имеет важное планетарное значение;
- организмы поглощают химические элементы селективно, в соответствии с физиологическими потребностями, вызывают в окружающей среде биогенную дифференциацию элементов;
- живое вещество играет роль ведущего фактора геохимической эволюции наружной части Земли.

Учение о живом веществе — одна из областей соприкосновения естествознания и философии. В феномене живого вещества много неясного и загадочного. Образование живого только из живого не получило пока научного объяснения и дает основание рассматривать жизнь не только как земное, но и как космическое явление. Опираясь на труды Л.Пастера и П.Кюри, В.И.Вернадский считал, что живое вещество существует в особом пространстве, геометрия которого отличается от геометрии земных небиогенных тел. В. И. Вернадский был близок к взглядам другого выдающегося ученого и мыслителя XX в. — П.Тейяра де Шардена и разделял его идею о том, что «наличие жизни предполагает существование до беспредельно простирающейся преджизни».

Биосфера.

Термин *биосфера* был введен в научный лексикон австрийским геологом Эдуардом Зюссом (1831 — 1914) в 1875 г. Этим термином Э.Зюсс обозначил сферу обитания организмов. В.И.Вернадский разработал представление о биосфере как о наружной оболочке Земли, охваченной геохимической деятельностью живого вещества.

В современном понимании биосфера не среда жизни, а глобальная система, где в неразрывной связи существуют, с одной стороны, инертное вещество в твердой, жидкой и газовой фазах, а с другой — разнообразные формы жизни и их метаболиты. Биосфера представляет собой единство живого вещества и пронизанной им наружной части земного шара. Живое вещество так же немыслимо без биосферы, как последняя без живого вещества.

Биогеохимические процессы.
Процессы взаимодействия между живым веществом и инертной материей Земли. Это взаимодействие происходит в форме массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой.
Процессы массообмена элементов объективно характеризуют геохимическую деятельность организмов, благодаря им биосфера имеет и поддерживает определенную, как ее называл В.И.Вернадский, «геохимическую организованность». Эти процессы, геохимические по существу (как закономерные миграции химических элементов), но осуществляемые не под воздействием геологических факторов, а в результате жизнедеятельности организмов, были названы Вернадским *биогеохимическими.*

Цикличность биогеохимических процессов.

Исследования последних десятилетий показали, что жизненные циклы отдельных организмов и их групп сочетаются с циклическими процессами, обусловленными геофизическими и космическими причинами: вращением Земли вокруг своей оси и вокруг Солнца, закономерностями эволюции солнечного вещества, перемещением солнечной системы в Галактике и др. Циклы массообмена различной протяженности в пространстве и неодинаковой длительности во времени образуют динамическую систему биосферы.

В И. Вернадский считал, что история большинства химических элементов, образующих 99,7 % массы биосферы, может быть понята лишь с учетом круговых миграций. Он специально отметил, что «эти циклы обратимы лишь в главной части атомов, часть же элементов неизбежно и постоянно выходит из круговорота. Этот выход закономерен, т.е. круговой процесс не является вполне обратимым».

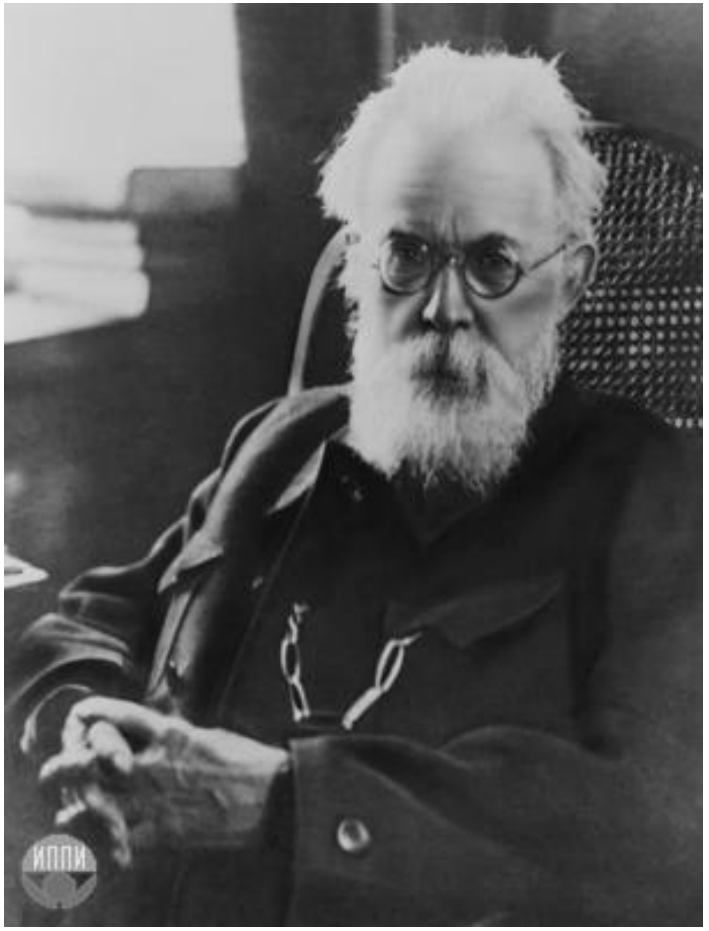
Неполная обратимость мигрирующих масс и несбалансированность миграционных циклов допускают определенные пределы колебания концентрации мигрирующего элемента, к которым организмы могут адаптироваться, но в то же время обеспечивают вывод избыточного количества элемента из данного цикла.

Введение среднего времени удержания (mean residence time, MRT) полезно для рассмотрения усредненного состава атмосферы, показанной в таблице. Для отдельного биогеохимического резервуара MRT**=M/f,** где **M** – относительное количество отдельного вещества (элемента) в резервуаре, **f** – поток, направленный в резервуар или из резервуара.

Кларк (Clarke) Франк Уиглсуорт (19.3.1847, Бостон,—23.5.1931, Вашингтон), американский геохимик, член Академии искусств и наук (1911). Окончил Гарвардский университет (1867). В 1874—1883 профессор университета в Цинциннати. В 1883—1924 главный химик Геологического комитета США. Основные труды посвящены определению состава различных неорганических природных образований и земной коры в целом. По разработанному им методу произвёл многочисленные подсчёты среднего состава земной коры.

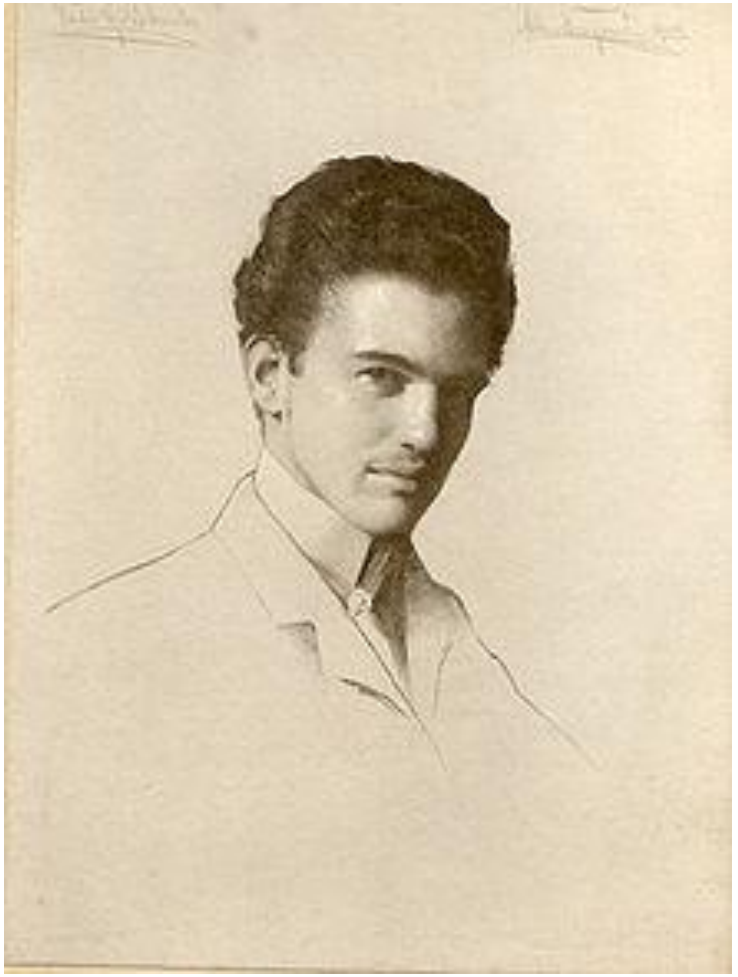
Кларки элементов, числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле в целом, космических телах и др. геохимических или космохимических системах. Различают весовые (в %, в *г/т* или в *г/г*) и атомные (в % от числа атомов) кларки. Обобщение данных по химическому составу различных горных пород, слагающих земную кору, с учётом их распространения до глубин 16 *км* впервые было сделано американским учёным Ф. У. Кларком (1889).

Владимир Иванович Вернадский (28.02. (12.03)1863 – 06.01.1945)
Учение о биосфере и ноосфере. В структуре биосферы В.И. Вернадский выделял семь видов вещества: живое; биогенное (возникшее из живого или подвергшееся переработке); косное (абиотическое, образованное вне жизни); биокосное (возникшее на стыке живого и неживого; к биокосному, по Вернадскому, относится почва); вещество в стадии радиоактивного распада; рассеянные атомы; вещество космического происхождения



Виктор Мориц Гольдшмидт (нем. *Victor Moritz Goldschmidt*, 27 января 1888, Цюрих— 20 марта, 1947, Осло) — химик и геофизик, один из основоположников геохимии и кристаллохимии.

Придумал геохимическую классификации элементов, предложил закон изоморфизма, названный его именем. Выдвинул одну из первых теорий относительно состава и строения глубин Земли, причем предсказания Гольдшмидта подтвердились в наибольшей степени. Одним из первых рассчитал состав верхней континентальной коры.



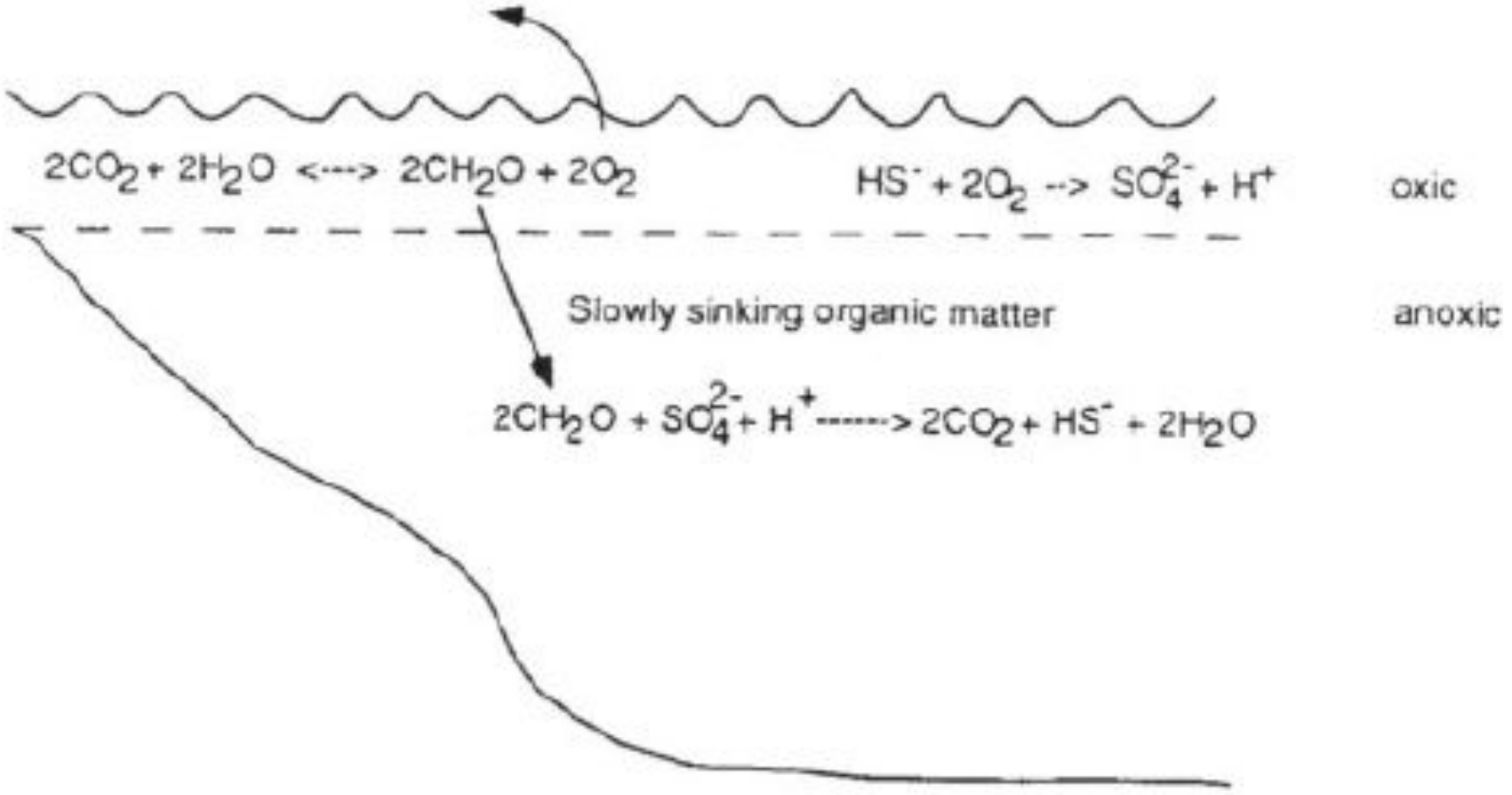
Ферсман Александр Евгеньевич (1883-1945) - минералог и геохимик, академик с 1919. Из семьи военного, учился в Новороссийском (1901-1903) и Московском (1903-1907) университетах, работал в Париже и Гейдельберге, с 1906 в Московском университете, с 1912 хранитель Минералогического музея Академии Наук и профессор Высших женских курсов в Петербурге, в 1920-е изучал Хибинские тундры, открыл в 1926 крупнейшее месторождение апатитов, крупнейший знаток драгоценных и поделочных камней, вместе с академиком Вернадским является основателем геохимии.

Конец 1920-х гг.

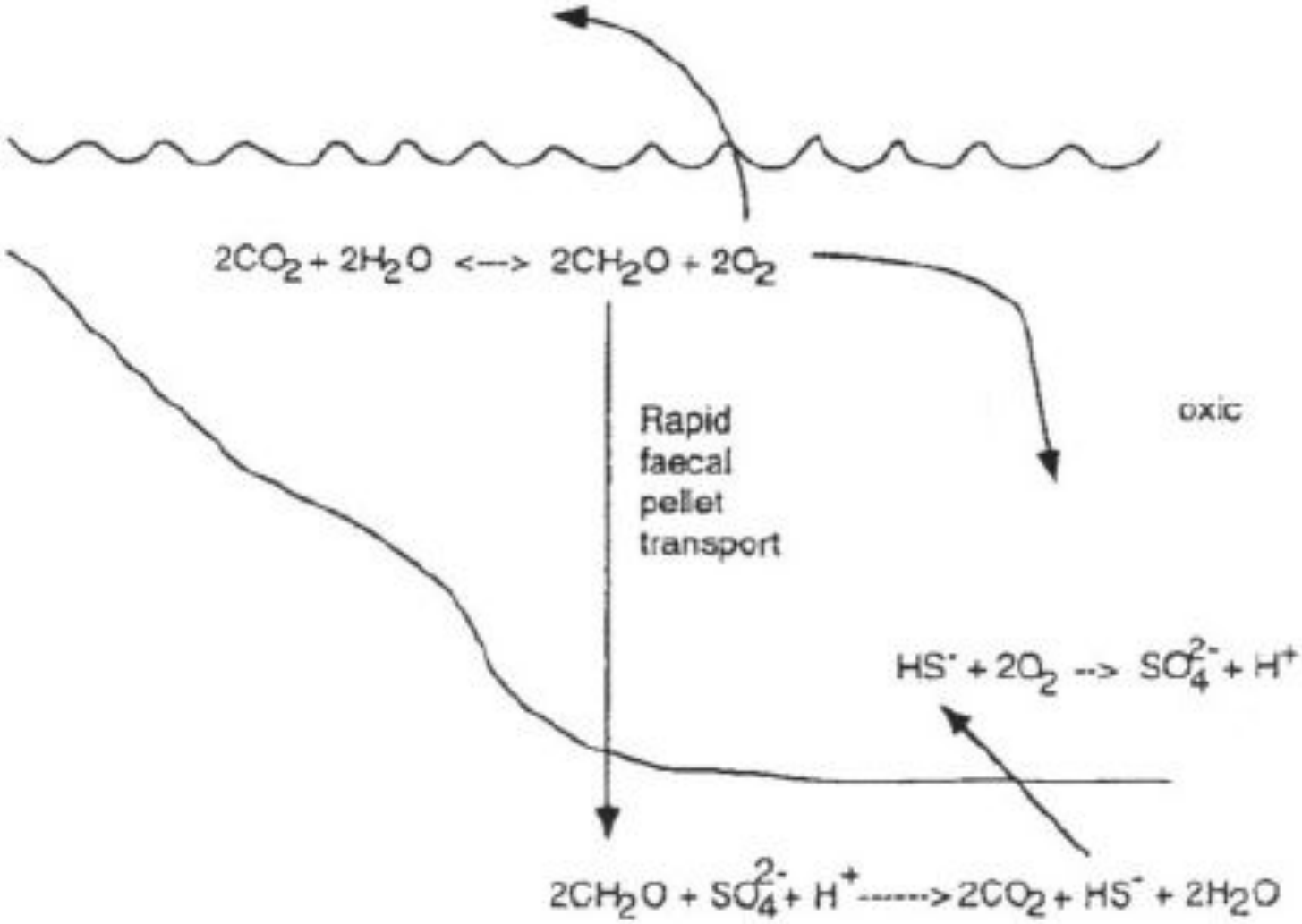
Александр Павлович Виноградов (9(21)августа 1895 - 16 ноября 1975), советский геохимик, организатор и директор Института геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) АН СССР, основатель и руководитель первой отечественной кафедры геохимии (в МГУ), вице-президент, академик АН СССР

Происхождение жизни

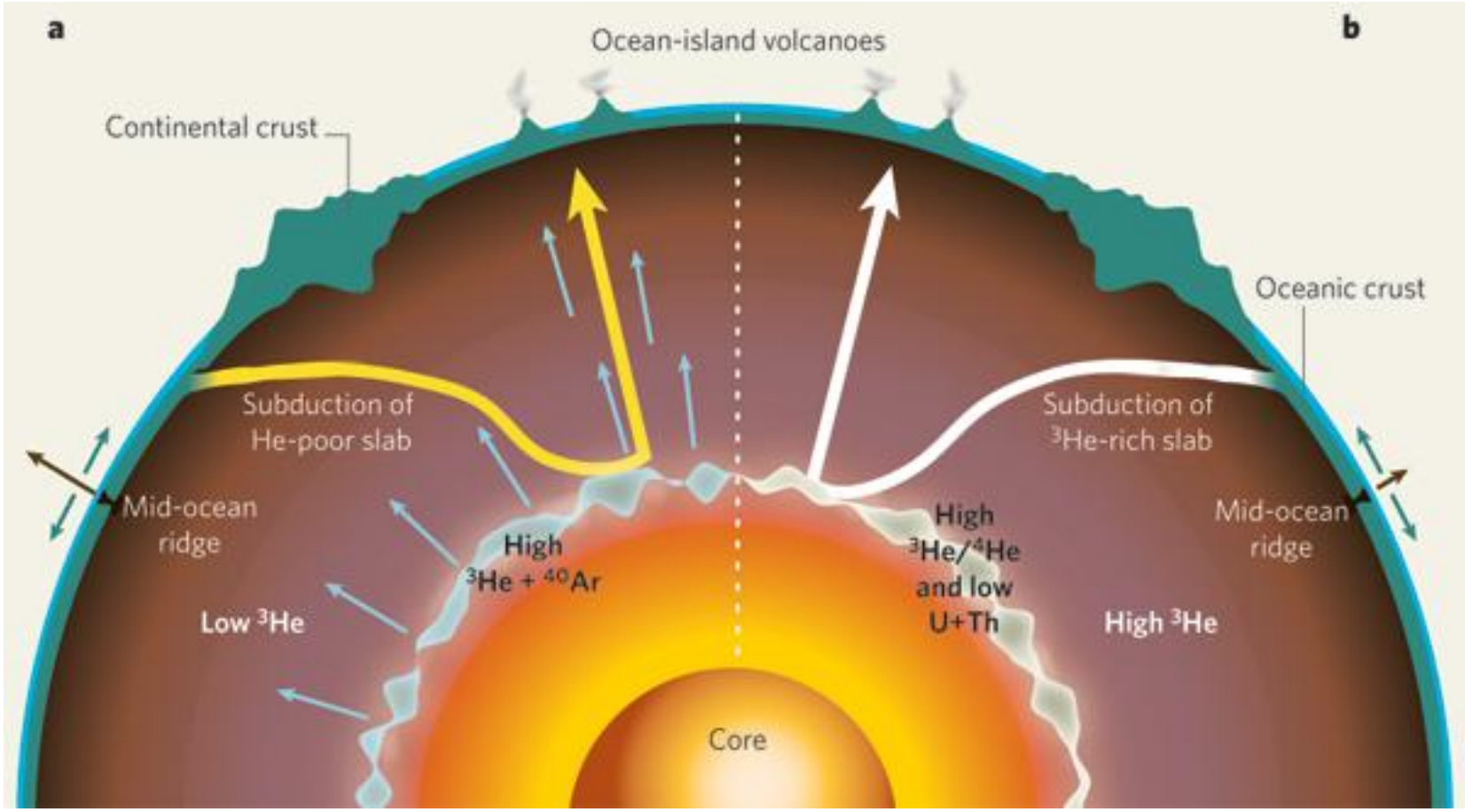
Эволюционное развитие Земли во время ее геологической истории сопровождалось биогеохимическим развитием биосферы. Главные процессы вначале заключались в распределении химических элементов между атмосферой, литосферой и водной средой с последующим развитием биогеохимических циклов в биосфере



Proterozoic ocean: oxygen retained in surface waters



Phanerozoic ocean: oxygen release from surface waters


a
b
Ocean-island volcanoes
Continental crust
Oceanic crust
Subduction of
He-poor slab
Subduction of
3He-rich slab
Mid-ocean
ridge
Mid-ocean
ridge
High
3He + 40Ar
High
3He/4He
and low
U+Th
Low 3He
High 3He
Core

Oceanic crust (grey) is subducted into Earth's interior at continental boundaries and, after residing in the deep mantle for a while, either mixes back into the convecting mantle or rises in plumes (large arrows) from the core–mantle boundary. **a**, If, as in the conventional view, the concentration of the helium isotope 3He is low in the convecting mantle, a supply of 3He (small arrows) would be needed from a volatile-rich reservoir in the deep mantle to maintain the observed 3He/4He ratios observed at mid-ocean ridges (4He is continuously produced in the mantle by radioactive decay of uranium and thorium)9, If, as in the conventional view, the concentration of the helium isotope 3He is low in the convecting mantle, a supply of 3He (small arrows) would be needed from a volatile-rich reservoir in the deep mantle to maintain the observed 3He/4He ratios observed at mid-ocean ridges (4He is continuously produced in the mantle by radioactive decay of uranium and thorium)9. Low mantle 3He requires low mantle argon (40Ar) levels, so a deep40Ar source is also required to balance the observed atmospheric argon concentration10. In this model, ocean-island basalts pick up some of this deep 3He-rich reservoir, explaining their high 3He/4He ratios. **b**, But if, as Watson *et al*. suggest5. suggest5, the inert gases are highly compatible and so the concentration of 3He in the mantle is high, no 3He flux into the convecting mantle or hidden 40Ar reservoir is required to explain either high 3He/4He ratios at the mid-ocean ridges or the ratio of mantle argon to atmospheric argon. The high3He/4He ratios of the ocean-island basalts might arise because they sample a deep reservoir that was depleted of uranium and thorium at an

Биогеохимия – популярный курс, объединяющий экологию, географию, биологию, химию, науки об окружающей среде и здоровье населения, инженерию окружающей среды.
Возрастает роль человека в окружающей среде, от локальных до глобальных процессов требуют своего объяснения. Принцип биогеохимических процессов заключается **в ускорении глобальных биосферных процессов за счет активности биоты**.
Биогеохимия изучает биологический контроль химии окружающей среды и геохимическую регуляцию экологической структуры и функции. Термин появился почти 75 лет назад, корни этой дисциплины в раннем развитии естественных наук до их разделения на биологию, геологию и химию. Сегодня биогеохимия вновь является интегрирующей силой.

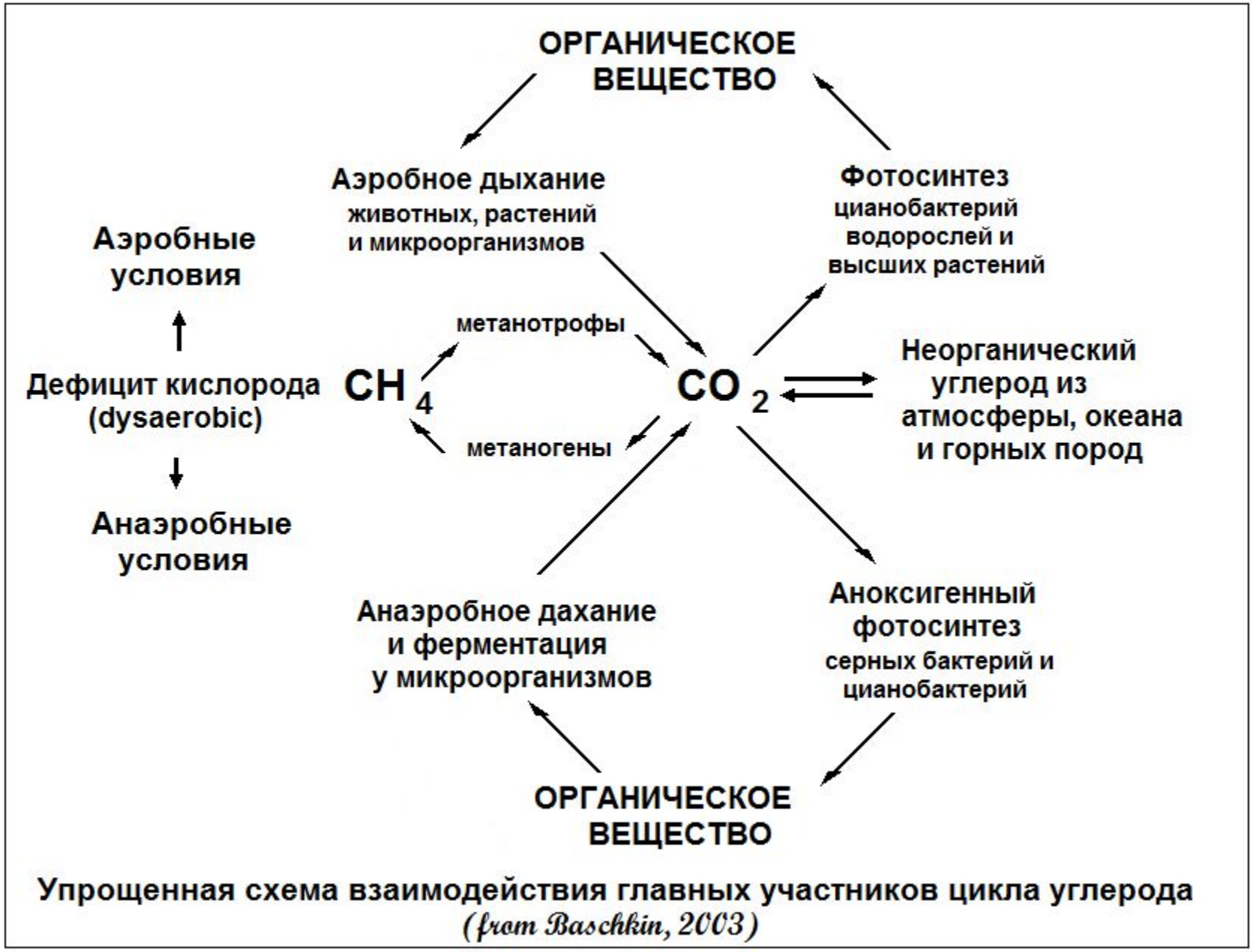
Главные химические элементы биосферы: **C, H, O, N, Ca, P, Fe, S**. Они существуют в **виде потоков** между живым и мертвым органическим материалом, а также в **неподвижном состоянии** в составе биологических или небиологических отложений.

Биогеохимический цикл - перемещения каждого элемента между пулами (камерами, фазами), которые происходят спонтанно во время химических или биохимических реакций, а также во время биологических и геологических интервенций.

Традиционно циклы соотносятся **с газовой фазой (атмосферой)**, **твердой фазой (литосферой и педосферой)** и **жидкой фазой (поверхностными и морскими водами).** В некоторых случаях в характеристику включают **эндогенный цикл** (литосфера и геологические породы) и **экзогенный цикл** (сфера живых организмов).

Экзогенный и эндогенный циклы обмена вещества между биосферой, океаном, атмосферой и геологическими породами. Эти черты обычны для биогеохимических циклов различных элементов *(from Baschkin, 2003)*

Главные биогеохимические циклы связаны между собой и осуществляются **за счет энергии Солнца**, запасаемой посредством фотосинтетической фиксации углекислого газа. Локальные гидротермальные зоны представляют исключения, так как в них источниками энергии для биохимических процессов служат процессы **окисления неорганических веществ из твердых пород и воды**. Превращения внутри каждого биогеохимического цикла это главным **образом окислительно-восстановительные реакции**. Они позволяют циклам взаимодействовать друг с другом.



Упрощенная схема взаимодействия главных участников цикла углерода

(from Baschkin, 2003)

В циклах углерода его неорганическая часть в газовой фазе представлена газообразным **CO_2**, в водной фазе растворенным **CO_2** и ионами **HCO_3^- и CO_3^{-2},** главным образом в поверхностных водах, в виде нерастворимых минералов, таких как **карбонаты,** в горных породах, почве и осадочных породах. Органическая часть углерода представлена, главным образом, восстановленным углеродом в живой биомассе, древностях, органических ископаемых (битум, уголь, нефть, природный газ), углеродом умерших животных и растений (растворенный, взвешенный, осажденный).

Примерное текущее распределение углерода показано в таблице 1 (следующий СЛАЙД). Важной характеристикой является среднее время пребывания (время удержания) углерода в каждом пуле (фазе). Литосфера хранит большую часть всего углерода и более 20% этого количества это ископаемое органическое топливо.

Запасы углерода: время удержания и изотопный состав *(from Baschkin, 2003)*

Виды	C, 10^{12} тонн	Время удержания, лет	^{13}C (‰ PDB)
CO_2 атмосферы	0,72	4	около (- 7,5)
Осадочные карбонаты	62 400	342 000 000	около 0
Осадочный органический углерод	15 600	342 000 000	около (- 24)
Неорганический углерод океана	42	385	около (+ 0,46)
Углерод мертвых орг.	4,0	20-40	- 27
Углерод живой наземной биомассы	0,56	16	около (- 27)
Углерод живой морской биомассы	0,007	0,1	около (- 22)

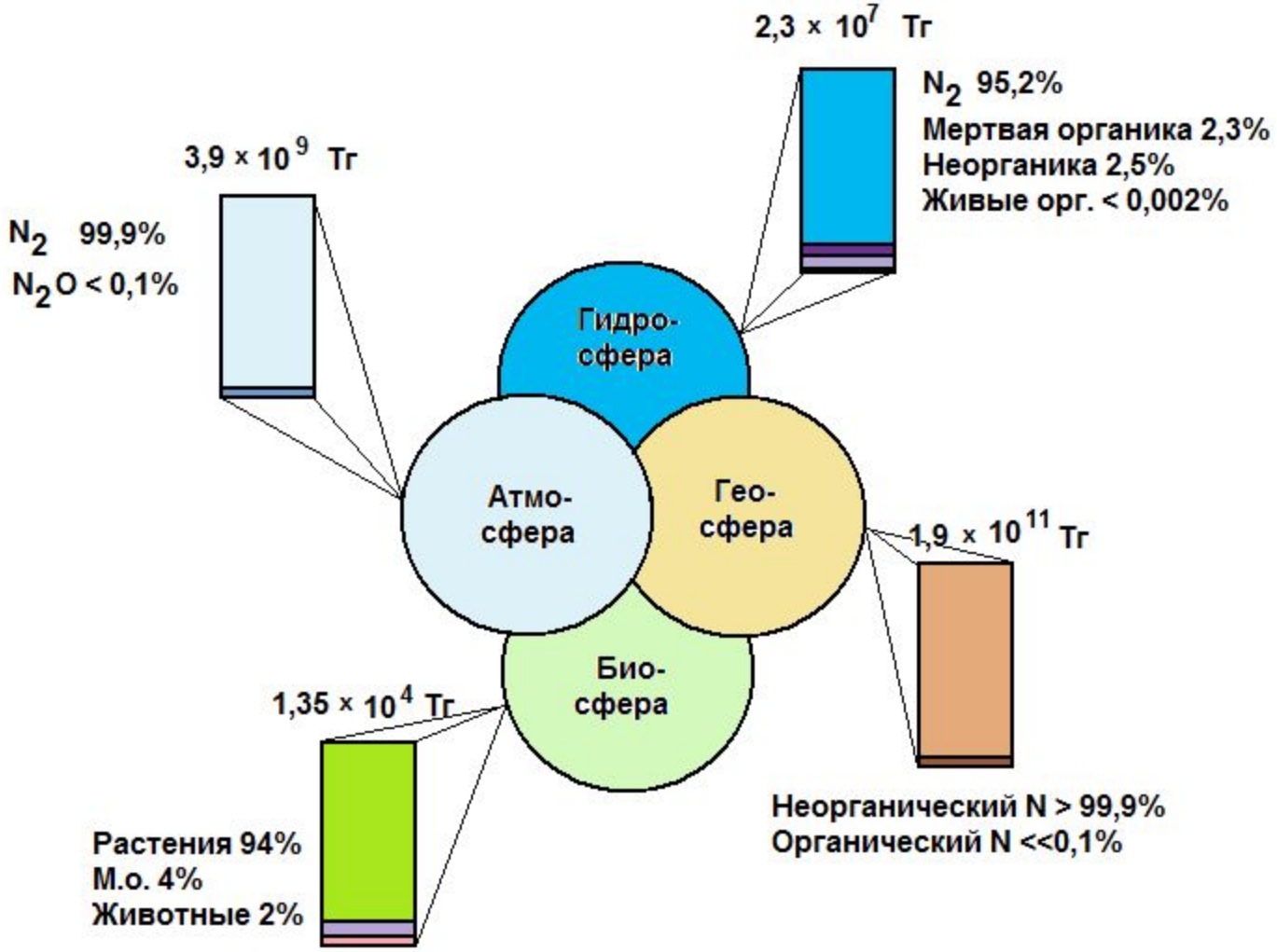
Цикл углерода тесно связан с циклом кислорода. Во время оксигенного фотосинтеза восстановление **1 моля CO_2 сопровождается разложением 1 моля H_2O и освобождением 1 моля O_2.** Содержание кислорода в атмосфере около 21% и для его поддержания необходима быстрая циркуляция углерода в атмосфере, гидросфере и биосфере.

Связанное с потреблением кислорода дыхание представляет собой наиболее эффективный процесс минерализации органического вещества. Количественные оценки продуктивности биосферы и живой биомассы чрезвычайно важны для биогеохимических исследований. Достигнуто согласие, что континентальные экосистемы продуцируют и запасают больше органического материала, чем морские экосистемы, несмотря на то, что площадь океанов вдвое больше площади суши.

В связи с этим ответьте на вопрос, **в каких экосистемах (наземных или водных) биогеохимические циклы осуществляются быстрее?**

Атмосфера, гидросфера и литосфера – три главных вместилища всех элементов на Земле. Биосферу следует рассматривать как сферу их взаимодействия (СЛАЙД)

Для удобства в биосфере выделяют живые организмы и окружающую их среду. Гидросфера включает поверхностные и морские воды, грунтовые воды. Физически изолированную воду почвы следует отнести к литосфере. По аналогии с водой газ, физически изолированный от атмосферы, также является компонентом твердой фазы.

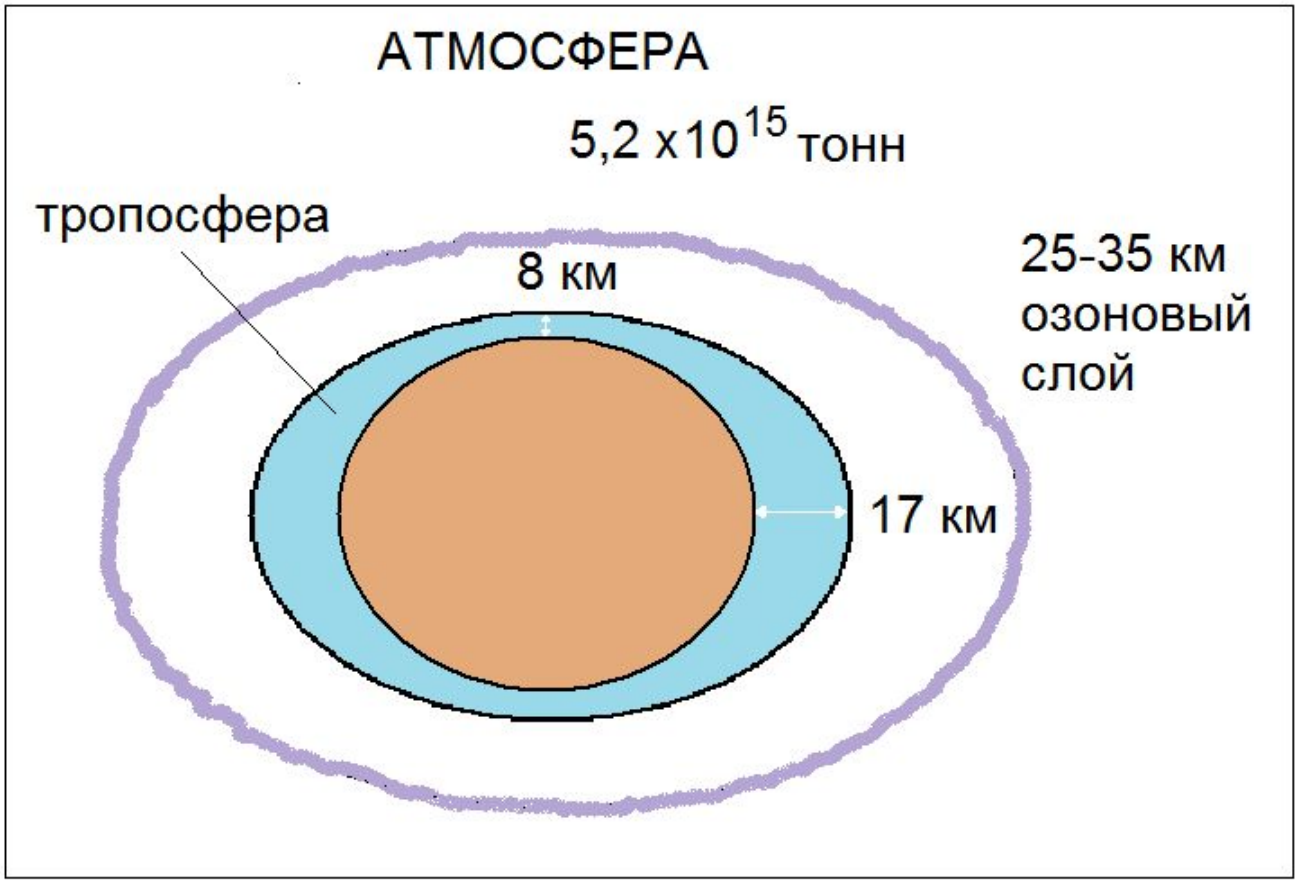


Принципиальная схема распределения азота *(from Baschkin, 2003)*

Биогеохимические циклы макроэлементов в атмосфере

Biogeochemical Cycling of Macroelements in the Atmosphere

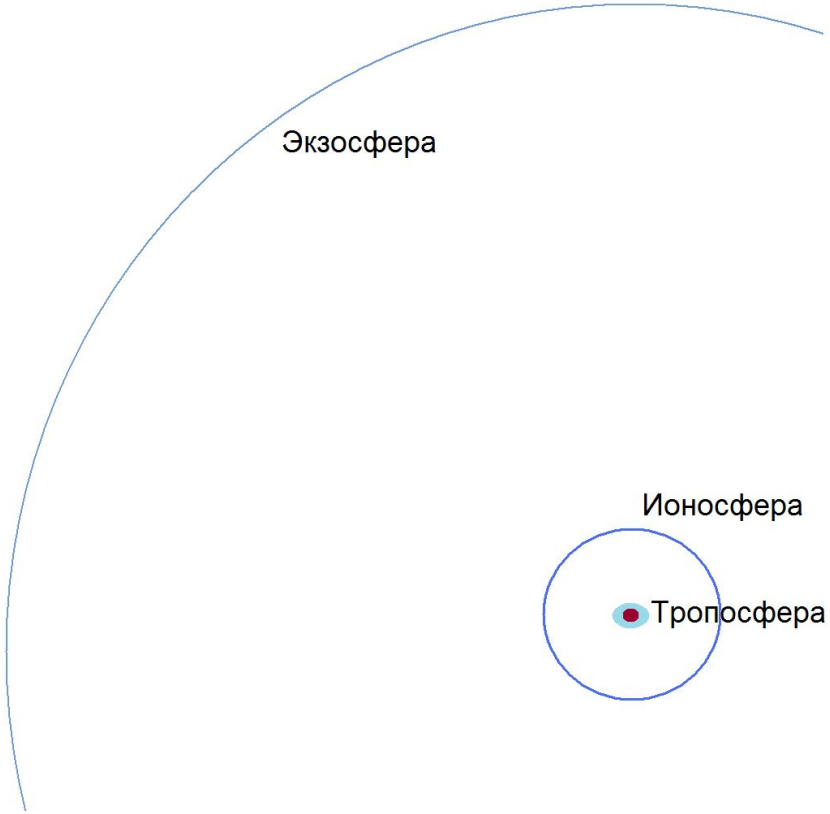
Биогеохимическая история состава атмосферы является прекрасным примером участия организмов в формировании внешней среды. Существующий мониторинг показал, что актуальный газовый состав атмосферы Земли неразрывно связан с длительным процессом, в котором записана биогеохимическая активность живой материи.



Атмосфера имеет слоистую структуру. Стратификация вызвана изменениями температуры. В нижней части – **тропосфере-** наблюдается интенсивное турбулентное перемешивание. Уменьшение температуры составляет 6 градусов/км. Высота тропосферы 8-10 км в полярной части и 16-18 км у экватора. Плотность атмосферы убывает с высотой. Поэтому в тропосфере сосредоточено до 80% е массы. **Тропопауза** – переходный слой, в котором температура стабилизируется на уровне 190-220 град К. Выше начинается **стратосфера**. Изотермическая нижняя часть стратосферы до 25 км. На высоте около 55 км, где температура возрастает до 270 град К (область инверсии) расположена **стратопауза.** Выше до 80 км расположена **мезосфера (ионосфера**), где температура вновь понижается до 180 град К. Выше мезопаузы расположена **термосфера**, где температура увеличивается до 1000 град К, высота до 1000 км. Еще выше находится **экзосфера**, где находящиеся в атмосфере газы рассеиваются во внешнее пространство. Все параметры атмосферы имеют широтную, сезонную и др. изменчивость.

Гомосфера до 90 км (стабильный состав)

Гетеросфера выше 90 км (продукты действия УФ)



Тропосфера разделена **тропопаузой**, которая характеризуется резким падением температуры и отсутствием водяных паров. Активное физическое, химическое и биогеохимическое взаимодействие атмосферы с океаном и сушей осуществляется в основном в тропосфере.

Тропосфера содержит все водяные пары и взвешенные в воздухе частицы. Важные для биосферы фотохимические реакции также происходят в тропосфере.

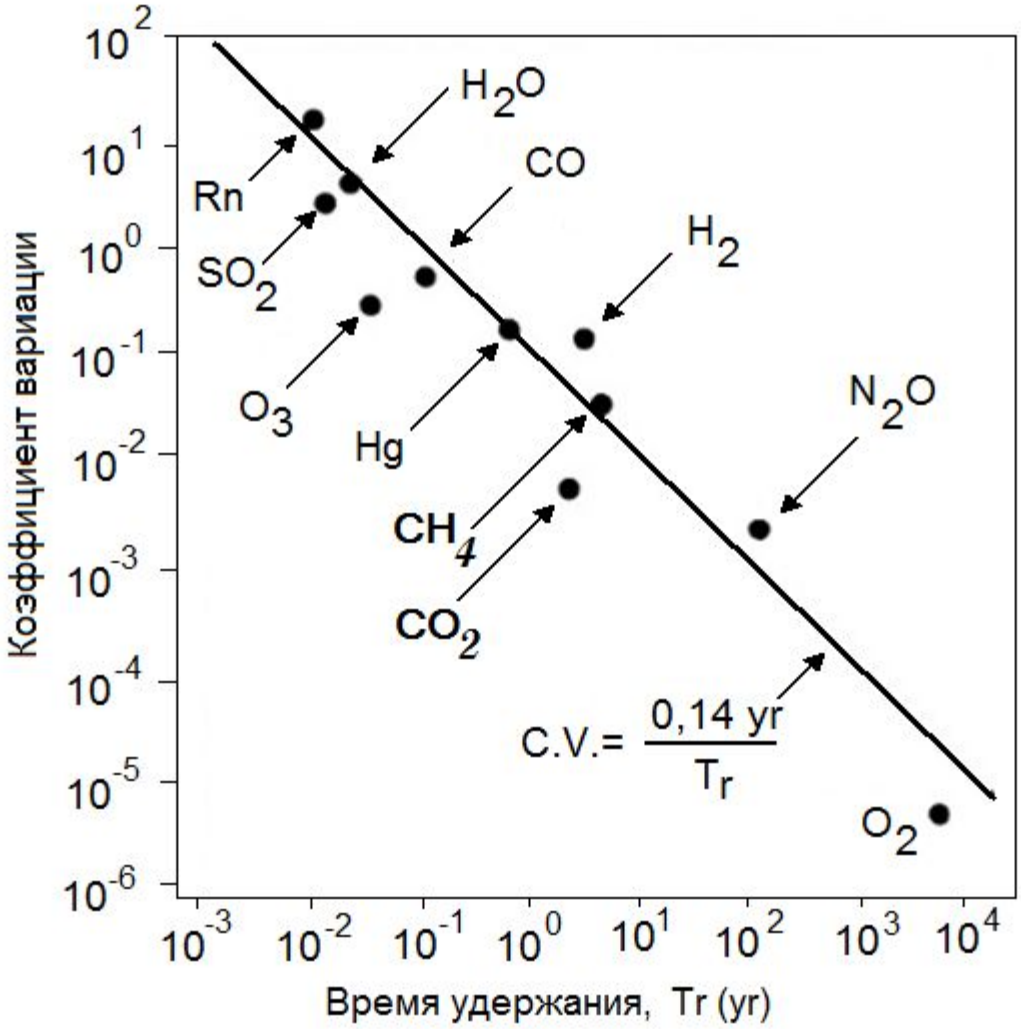
Экзосфера наиболее удаленный пояс газового щита может достигать 1800 наиболее легкие газы.

Constituents/species	Chemical formula	Content (% by volume)	Total mass, 10^9 tons
Total atmosphere			5.27×10^6
Water vapor	H_2O	Variable	0.017×10^6
Dry air		100	3.87×10^6
Molecule nitrogen	N_2	78.08	3.87×10^6
Molecule oxygen	O_2	20.95	1.18×10^6
Ozone	O_3	variable	~ 3.3
Argon	Ar	0.93	6.59×10^4
Carbon dioxide	CO_2	0.032	2.45×10^3
Neon	Ne	1.82×10^{-3}	6.48
Helium	He	5.24×10^{-4}	2.02
Krypton	Kr	1.14×10^{-4}	1.69
Xenon	Xe	1.87×10^{-6}	2.02
Methane	CH_4	1.5×10^{-4}	~ 4.3
Molecule hydrogen	H_2	$\sim 5.0 \times 10^{-5}$	~ 1.8
Nitrous oxide	N_2O	$\sim 3 \times 10^{-5}$	~ 2.3
Carbon monoxide	CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	~ 0.59
Ammonia	NH_3/NH_4^+	$\sim 1.0 \times 10^{-6}$	~ 0.03
Nitrogen dioxide	NO_2	1.0×10^{-7}	~ 0.0081
Sulfur dioxide	SO_2	$\sim 2 \times 10^{-8}$	0.0023
Hydrogen sulfide	H_2S	$\sim 2 \times 10^{-8}$	0.0012

Химический состав атмосферы (from Bashkin, 2003)

В настоящее время **99.8%** газов в атмосфере представлено **азотом, кислородом и аргоном**. Содержание воды сильно варьирует и не позволяет достоверно определить среднюю величину. Концентрация азота и кислорода, наоборот, почти постоянны. Концентрации других компонентов (инертных газов, водяных паров, продуктов фотохимических реакций и биологических процессов) изменяются во времени и в пространстве.

Геохимия инертных газов позволяет понять историю становления атмосферы. Относительно высокое содержание аргона связано с изотопом ^{40}Ar, который появился при распаде широко распространенного ^{40}K. Наоборот, содержание гелия в 1000 раз меньше ожидаемого. Это вызвано постоянным процессом диссипации гелия в экзосфере. Остаток инертных газов присутствуют в количествах, в которых они возникли в ранний период существования Земли. Анализ изотопов ксенона подтверждает гипотезу, что газовый щит Земли появился за короткий период времени в период остывания Земли.



Вариабельность концентрации атмосферных газов (выраженная как коэффициент вариации) как функция среднего времени удержания в атмосфере (from Bashkin, 2003)

Введение среднего времени удержания (mean residence time, MRT) полезно для рассмотрения усредненного состава атмосферы, показанной в таблице. Для отдельного биогеохимического резервуара MRT**=M/f,** где **M** – относительное количество отдельного вещества (элемента) в резервуаре, **f** – поток, направленный в резервуар или из резервуара.

Пример расчета для **N_2O.** Среднее относительное содержание **N_2O** в атмосфере около 300 ppb. Масса атмосферы $5{,}2 \times 10^{15}$ тон, **$2{,}3\ 10^9$** тонн. По существующим оценкам продукция **N_2O** животными составляет tons **$20\ 10^6$** т/год. Среднее время удержания в атмосфере – 100 лет.

Среднее содержание воды в атмосфере эквивалентно **~13000 км^3** или 25 мм по всей поверхности Земли. Средний уровень осадков в день составляет **2,7 мм.** MRT для воды в атмосфере составляет 9,3 дня. Время удержания других газов показано на СЛАЙДЕ.

Биологические процессы, контролирующие уровни кислорода и двуокиси углерода в атмосфере играют важную роль в поддержании нормальных для жизни условий.

Состав газов в Большом Толбашинском вулкане, Камчатка, Россия (from Bashkin, 2003)

Species	Content (% by volume)	
	Water vapor included	Dehydrated
H_2O	78.56	—
N_2	11.87	55.36
CO_2	4.87	22.71
H_2	3.01	14.04
HCl	0.57	2.66
CO	0.39	1.86
CH_4	0.44	2.05
H_2S	0.16	0.75
NH_3	0.11	0.51
HF	0.06	0.26
Ar	0.06	0.30
SO_2	0.03	0.14
O_2	0.01	0.05
He	0.001	0.005

Главные атмосферные компоненты **N_2, O_2, Ar** и **CO_2 относительно инертны. Они имеют относительно однородную концентрацию относительно большое время удержания в атмосфере.**

Аргон инертный газ. Биогеохимически, молекулярный азот почти инертен, за исключением симбиотических м.о. все живое использует связанные или фиксированные формы (аммониумы и нитраты). Атмосфера содержит только небольшую часть общего кислорода, накопленного в течение геологического времени. Атмосферный кислород контролирует пул восстановленного углерода, но не наоборот. Если окислить органическое вещество, уровень кислорода снизится на 0.035%. Среднее время удержания кислорода составляет 10000 лет.

Атмосферный **CO_2** связан с другими процессами, действующие в различном временном диапазоне (циклом кремния, годовым балансом дыхания и фотосинтеза). Атмосферный углерод не реагирует с другими компонентами атмосферы. Время удержания – 3 года.

Другие элементы, представленные в таблице, появляются в результате вулканической деятельности (**H_2S, NH_3, H_2 and many others**). Типичный состав вулканических газов показан в таблице 3. Содержание в тропосфере многих минорных газов соответствует содержанию, ожидаемого на основе геохимического равновесия (табл. 4).

В большинстве случаев установленные в результате мониторинга концентрации в тропосфере устанавливаются живым веществом, главным образом, м.о. Природные геохимические циклы азота, серы связаны с биотой, однако, теперь эти циклы также связаны с антропогенной деятельностью. В отличие от главных атмосферных компонентов эти газы высоко активны и имеют короткое время удержания и высокую вариабельность во времени и пространстве. Окислительные реакции и удаление вместе с осадками – причины удаления этих веществ из тропосферы. Видимые концентрации почти всех этих веществ возрастают в связи с антропогенной активностью и загрязнением атмосферы в глобальном масштабе.

Table 4. Actual and equilibrium partial pressures and contents of N species on the Earth's surface (after Schlesinger, 1997).

Species	Medium	Equilibrium concentrations	Actual contents
NO_3^-	Marine water	$A_{NO_3^-}=10^{+5.7}$	$0–28\times10^{-6}$ mol/L
NO_2	Atmosphere	$10^{-3.8}$ ppm	0.001 ppm
NH_3	Atmosphere	$10^{-51.5}$ ppm	0.006–0.020 ppm
N_2O	Atmosphere	$10^{-12.7}$ ppm	0.33 ppm
NO	Atmosphere	$10^{-9.6}$ ppm	0.001 ppm

Биогеохимические циклы макроэлементов в наземных водных экосистемах

Biogeochemical Cycling of Macroelements in Terrestrial Aquatic Ecosystems

Две трети поверхности Земли покрыто водой. Большей частью это моря и океаны. Кроме этого рассматривают грунтовые воды и воды наземных экосистем.

Table 5. Distribution of the Earth's surface water.

Water type	Mole
Oceans	9.5×10^{19} (> 99%)
Lakes and rivers	1.7×10^{15}
Atmosphere	7.2×10^{14}

Взаимодействие между живым материалом и гидросферой – один из главных процессов в биосфере. Живое вещество неразрывно связано с водой. Содержание воды в наземных живых организмах не менее 60% от общей массы. Вода является донором электронов при фотосинтезе.

Химический состав атмосферы отражает биогеохимические процессы в тропосфере. Химический состав атмосферы значительно изменяется после взаимодействия с гуминовыми кислотами почвы, метаболитами высших растений и м. о. Углекислый газ – конечный продукт распада органического материала- легко растворяется в воде, образуя углекислоту, диссоциация которой создает слабокислую реакцию водного раствора. Это имеет большое влияние на растворение минералов. Одновременно дождевая вода выносит частицы минералов. Следовательно биогеохимические процессы изменяют состав растворов и взвешенного материала.

Многие газообразные химические вещества включаются в биогеохимические циклы в системе атмосфера – природная вода.
Когда газ находится в равновесии с раствором, количество растворенного газа пропорционально парциальному давлению газа (закон Генри):

$$K_H = |X, solv|/p(X, g)$$

Где X, solv – масса химических веществ, растворенных в воде и p(X, g)– парциальное давление газа в атмосфере в равновесии с водой. Константа Генри выражается в моль/литр х атм. Таблица 6 показывает величины констант Генри некоторых биогеохимические активных газов при 25°C.

Table 6. Examples of the Henry's law constants at 25°C and 1 atm pressure.

Gas	K_H, mol/L/atm
H_2	7.8×10^{-4}
N_2	6.5×10^{-4}
CO_2	3.4×10^{-2}
CO	9×10^{-4}
O_2	41.3×10^{-3}
O_3	1.3×10^{-2}
NO_2	6.4×10^{-3}
HO_2	2.0×10^{3}
SO_2	1.2
CH_2O	6.3×10^{3}
NO	1.9×10^{-3}
NO_3	15.0
H_2O_2	7.4×10^{4}

Низкая растворимость неполярных газов, таких как метан, в воде можно понять на основе термодинамических принципов. Процесс CH_4(г) – CH_4(р) экзотермический (дельта H^o отрицательная) и низкая растворимость связана с энтропийным фактором. Значительная отрицательная величина изменения энтальпии для таких процессов связана с переходом в конденсированную фазу по сравнению с газовой фазой и способностью воды упорядочиваться вокруг неполярных молекул. Это явление можно сравнить с образованием микро айсбергов, значительно уменьшающих энтропию воды. Надо помнить, что необходимо рассматривать всю систему, а не метан или другой неполярный газ в отдельности.

Table 7. Soluble forms of macroelements in riverine waters and coefficients of their migration (after Dobrovolsky, 1994).

Species	Average concentration		Global stream	Coefficient of
	In water, mg/L	% of total sum of salts	loss, 10^3 ton/yr	water migration, C_w
Cl^-	6.4	5.33	262400	313.0
SO_4^{2-}	12.0	10.00	492000	—
S	3.96	3.30	162360	82.5
HCO_3^-	58.5	48.75	2398500	—
Ca^{2+}	13.0	10.80	533000	4.6
Mg^{2+}	3.3	2.75	135300	2.3
Na^+	4.5	3.75	184500	1.7
K^+	1.5	1.25	61500	—
NO_3^-	1.0	0.83	41000	0.5
SiO_2	13.1	10.9	537100	—
Si	5.7	4.78	233700	0.15

Note: "—" denotes that rock deposits are not important

Текущие воды (водные потоки) можно рассматривать как растворы, содержащие растворимые ионы и взвешенные твердые частицы. Главными формами существования химических элементов в воде являются:

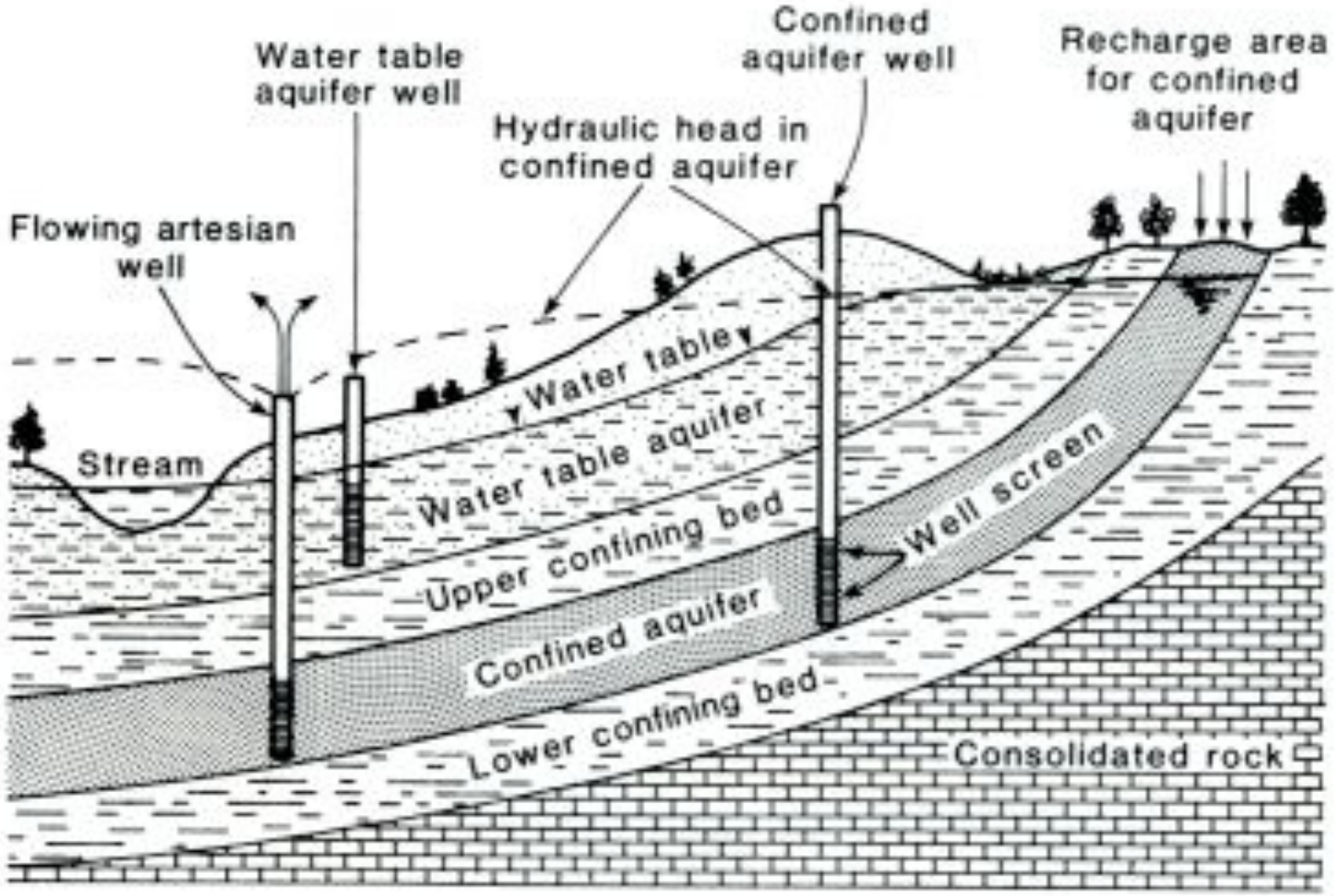
- простые и комплексные ионы;
- нейтральные молекулы, главным образом как лиганды с неорганическими образующими комплексы ионами;
- коллоидные частицы с размером от 0,001 до 0,1 мкм с ионами, абсорбируемыми на поверхности;
- тонко дисперсные минеральные частицы 0,5 – 2,0 мкм и
- большие суспендированные частицы от 2-3 до 19 мкм.

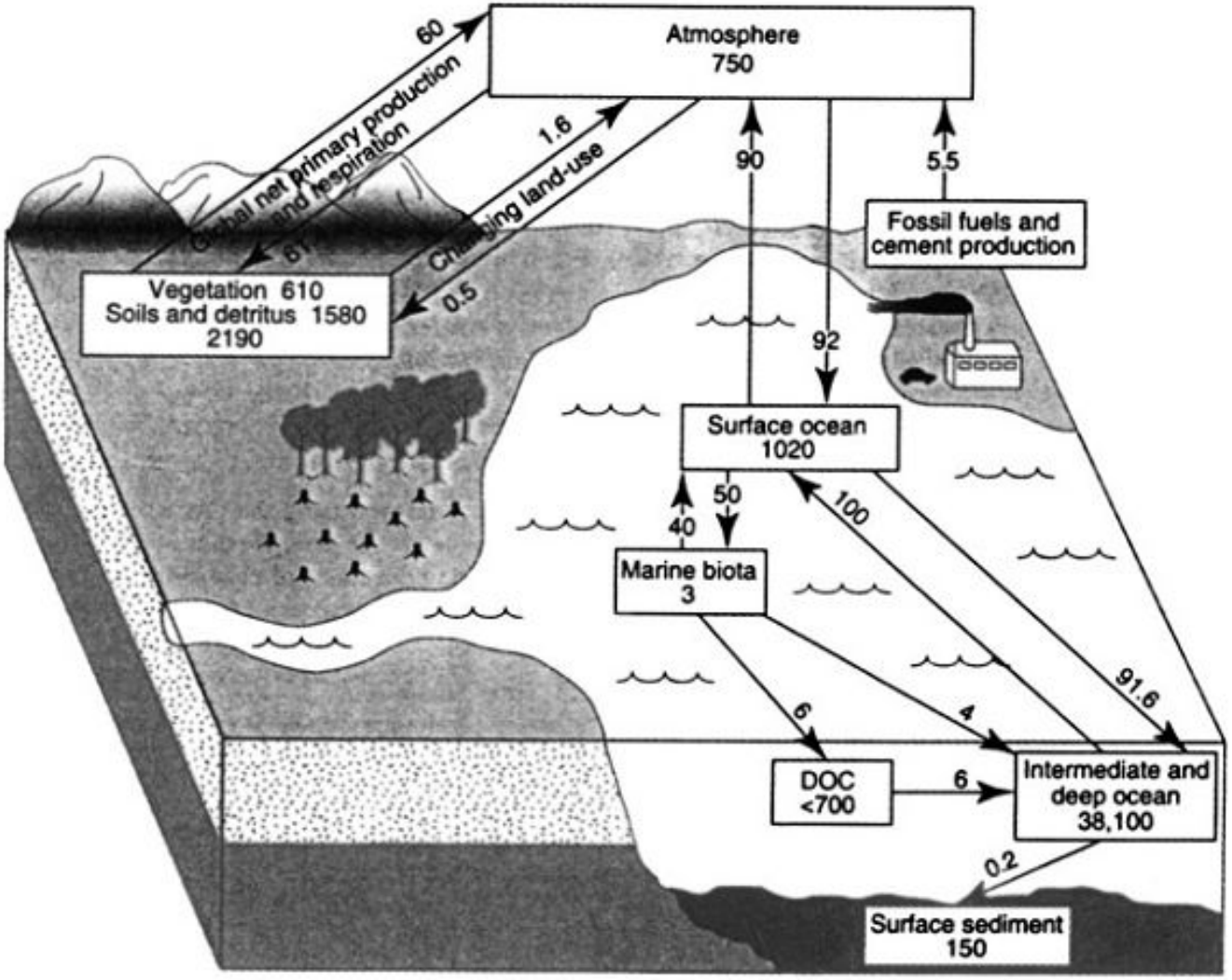
В аналитике взвешенные частицы отделяют на мембранных фильтрах с различным диаметром пор. Также используют центрифугирование. Весовое соотношение растворенных компонентов и твердых частиц в речном потоке сильно зависит от степени эксплуатации земли и типа вегетации. Факты показывают, что в течение геологической истории соотношение частиц в воде многократно изменялось. Французский ученый Erhart (1956) развил теорию biorhexistasie. Биостазис (биологическое равновесие) присущ лесным экосистемам, которые защищают почву от механической эрозии и перемещению химических элементов в растворимых формах. Биологическое равновесие в большой степени зависит от состояния лесов. Их исчезновение сопровождается усилением эрозии и повышением концентрации почвенной суспензии в водных дождевых потоках.

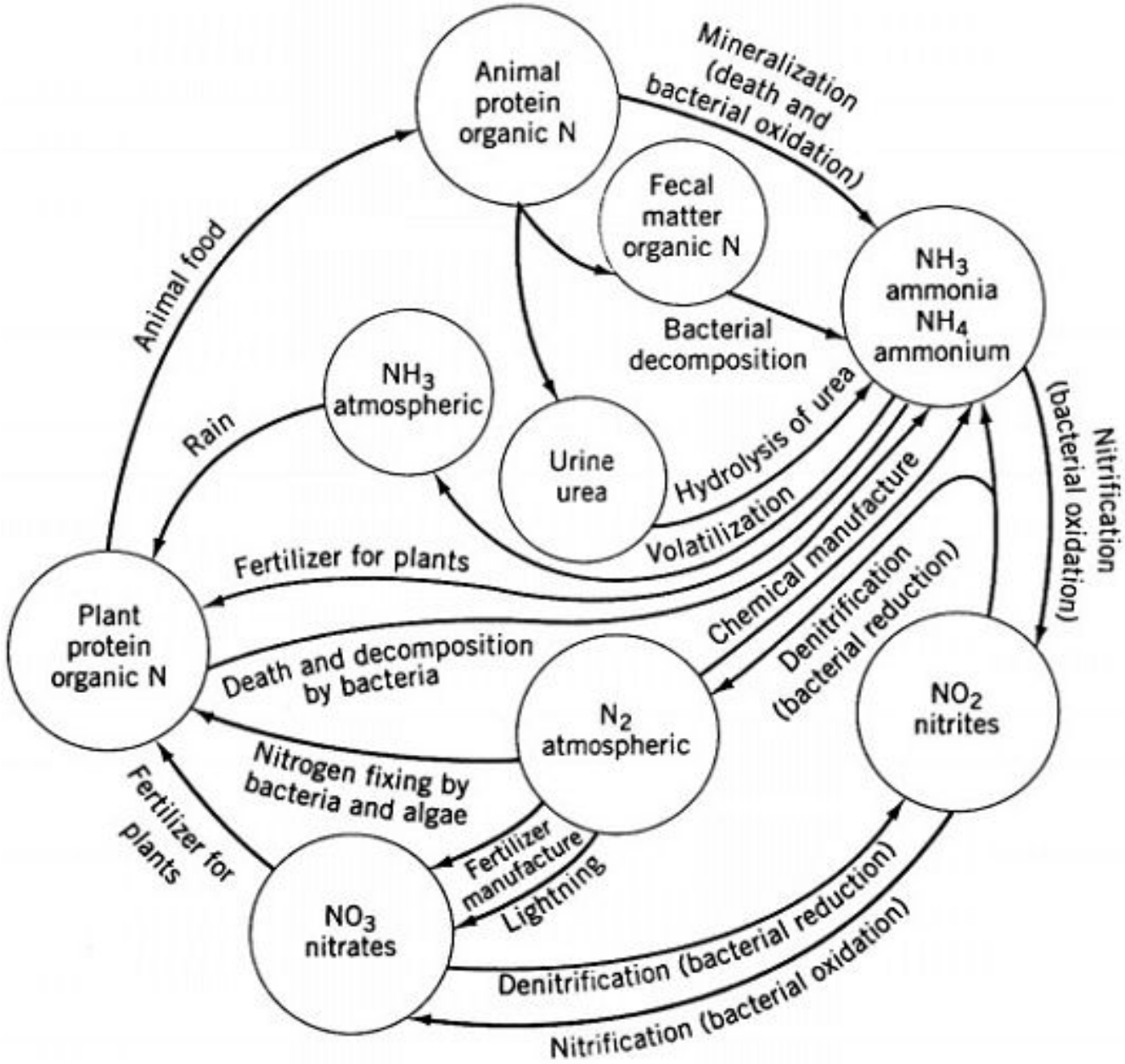
In a river's waters the most common soluble species are HCO_3^-, SO_4^{2-} and
Cl^- anions accounting, respectively, for 48.8%, 10.0% and 5.3% of the sum of the total of soluble compounds. Among the cations calcium (10.8%), magnesium (2.7%) and potassium (1.2%) are typical. The other elements are present in various trace amounts. Most of the water soluble and solid particulate matter elements are biogeochemically active (Table 7).
Perelman (1975) proposed the use of the coefficient of water migration
(Cw) which is determined as the ratio of the concentration of the element in the dry residue of a water sample to the concentration of the element in the rock. In estimating the extent of involvement of an element in aqueous migration on a global scale we should know the ratio of the average content of the element in the dry residue of water stream to the abundance of this element in the continental granite layer.

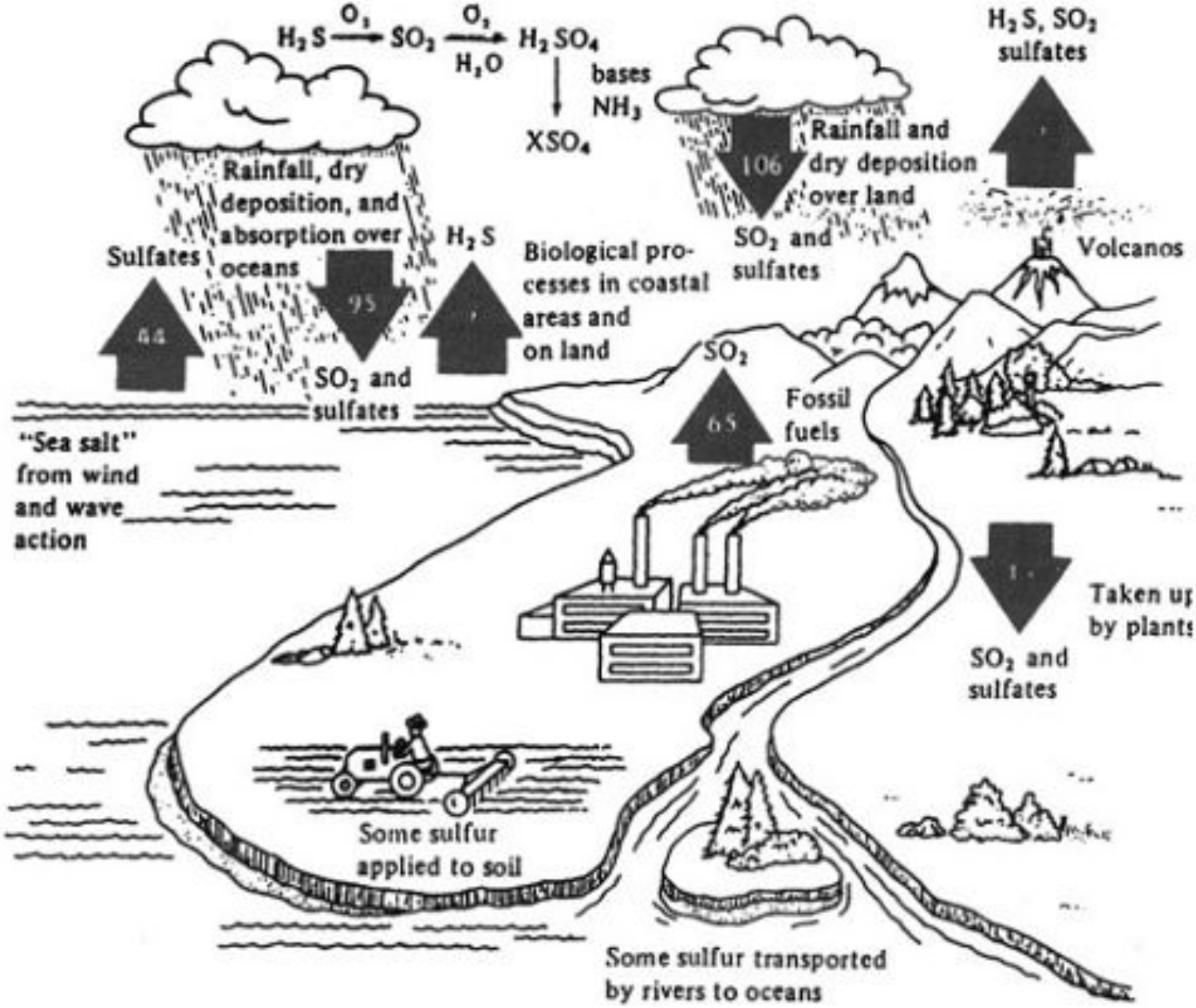
Table 8. Typical concentrations of ions in rivers and sea water.

Ion	C(river), mol/L	C(ocean), mol/L
HCO_3^-	9.5	0.0023
Ca^{2+}	3.8	0.010
Cl^-	2.2	0.55
Na^+	2.7	0.46
Mg^{2+}	1.7	0.054
SO_4^{2-}	1.2	0.028
K^+	0.59	0.010


Water table aquifer well
Confined aquifer well
Recharge area for confined aquifer
Hydraulic head in confined aquifer
Flowing artesian well
Water table
Stream
Water table aquifer
Upper confining bed
Well screen
Confined aquifer
Lower confining bed
Consolidated rock


Atmosphere
750
60
Global net primary production and respiration
61
1.6
Changing land-use
0.5
Vegetation 610
Soils and detritus 1580
2190
90
5.5
Fossil fuels and cement production
92
Surface ocean
1020
50
40
100
Marine biota
3
91.6
6
4
DOC
<700
6
Intermediate and deep ocean
38,100
0.2
Surface sediment
150


Animal protein organic N
Mineralization (death and bacterial oxidation)
Fecal matter organic N
NH_3 ammonia NH_4 ammonium
Animal food
Bacterial decomposition
NH_3 atmospheric
Rain
Urine urea
Hydrolysis of urea
Volatilization
Nitrification (bacterial oxidation)
Fertilizer for plants
Chemical manufacture
Plant protein organic N
Death and decomposition by bacteria
Denitrification (bacterial reduction)
N_2 atmospheric
NO_2 nitrites
Nitrogen fixing by bacteria and algae
Fertilizer for plants
Fertilizer manufacture
Lightning
NO_3 nitrates
Denitrification (bacterial reduction)
Nitrification (bacterial oxidation)


$H_2S \xrightarrow{O_3} SO_2 \xrightarrow[H_2O]{O_3} H_2SO_4$
bases
NH_3
XSO_4
H_2S, SO_2
sulfates
Rainfall and
dry deposition
over land
106
SO_2 and
sulfates
Volcanos
Rainfall, dry
deposition, and
absorption over
oceans
Sulfates
95
H_2S
Biological pro-
cesses in coastal
areas and
on land
SO_2
SO_2 and
sulfates
Fossil
fuels
65
"Sea salt"
from wind
and wave
action
Taken up
by plants
SO_2 and
sulfates
Some sulfur
applied to soil
Some sulfur transported
by rivers to oceans