

УДК 550.47

О ЧЕТВЕРТОМ БИОГЕОХИМИЧЕСКОМ ПРИНЦИПЕ

© 2003 г. В. С. Савенко

Представлено академиком А.П. Лисицыным 04.12.2002 г.

Поступило 05.01.2003 г.

Как известно, В.И. Вернадский [1, 2] сформулировал три основных биогеохимических принципа, имеющих характер эмпирических обобщений и отражающих наиболее существенные черты биогенной миграции химических элементов:

1) биогенная миграция атомов химических элементов в биосфере всегда стремится к максимальному своему проявлению;

2) эволюция видов в ходе геологического времени, приводящая к созданию форм жизни, устойчивых в биосфере, идет в направлении, увеличивающем биогенную миграцию атомов биосферы;

3) в течение всего геологического времени, с криптозооя, заселение планеты должно быть максимально возможным для всего живого вещества, которое тогда существовало.

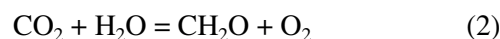
Биогеохимические принципы В.И. Вернадского характеризуют разные стороны процесса геохимической эволюции жизни на Земле, связанные с увеличением интенсивности биогенной миграции вещества во времени и в пространстве в течение геологического времени. Эти принципы, как нам представляется, следует дополнить еще одним положением, которое также связано с геохимическими аспектами эволюции жизни, но относится не к биогенной миграции, а к энергетике биосферы.

Четвертый биогеохимический принцип можно сформулировать следующим образом: в течение всей известной геологической истории существования жизни на Земле происходило нарастание внутренней термодинамической неравновесности биосферы. Данное утверждение равносильно выполнению неравенства

$$\frac{dG^{ex}}{dt} > 0, \quad (1)$$

где $dG^{ex} = G - G^{eq}$ – избыточная свободная энергия биосферы, G и G^{eq} – свободная энергия текущего и равновесного состояния биосферы, t – время.

Поясним теперь физический смысл неравенства (1) и приведем доказательства его справедливости. Рассчитанное по данным [3, 4] стандартное значение изменения свободной энергии (ΔG_r^0) реакции фотосинтеза



при температуре 25°C и 1 атм. общего давления равно +114.68 ккал. Если система находится в состоянии равновесия, то

$$\Delta G_r^0 + RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}} = 0, \quad (3)$$

где P_{O_2} и P_{CO_2} – парциальные давления молекулярного газообразного кислорода и углекислого газа, атм. (активности конденсированных фаз приняты равными единице и поэтому соответствующие компоненты не включены в логарифмический член уравнения (3)), R – газовая постоянная, T – температура, К. В отсутствие равновесия сумма двух членов в (3) имеет отличное от нуля значение, что позволяет ввести количественную характеристику степени неравновесности (Ω) текущего состояния системы:

$$\Omega = \frac{(P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}_2})}{K_r^0}, \quad (4)$$

где K_r^0 – константа равновесия реакции ($\Delta G_r^0 = -RT \ln K_r^0$). Для современной биосферы можно принять $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм и $P_{\text{CO}_2} = 0.00034$ атм, что приводит к значению степени неравновесности, равному $10^{86.9}$. Эта огромная величина показывает, что современная биосфера находится в состоянии, чрезвычайно далеком от равновесия. Достаточно сказать, что в присутствии органического вещества равновесная концентрация O_2 в воздухе не превышала бы $\sim 3 \cdot 10^{-86}\%$, и вероятность встретить в атмосфере хотя бы одну молекулу O_2 равнялась бы $10^{-43.5}$.

Тем не менее в течение последних нескольких сотен миллионов лет концентрация кислорода в атмосфере была приблизительно такой же, как в настоящее время. Большая величина энергии активации для реакции окисления органического вещества не может быть причиной сохранения кислорода в атмосфере, поскольку организмы выработали высокоэффективные катализаторы, с помощью которых достигается высокая скорость процессов деструкции. Полному исчезновению кислорода из атмосферы, как уже говорилось, препятствует пространственное разделение продуктов реакции фотосинтеза. Но до тех пор, пока органическое вещество находится в биосфере, оно в высшей степени неустойчиво и быстро перерабатывается гетеротрофными организмами. Только выйдя за пределы биосферы, становясь компонентом осадочных пород, органическое вещество утрачивает непосредственную связь с биотой и кислородом атмосферы и резко повышает свою устойчивость. Осадочные породы и вне биосферы содержат окислители органического вещества (сульфатную серу, оксигидроксиды железа(III), диоксид марганца), но без участия живых организмов процессы окисления идут чрезвычайно медленно, и можно предположить, что концентрации компонентов главных редокс-систем в осадочных породах отражают синхронное с их образованием редокс-состояние биосферы.

Если с этих позиций рассматривать данные по эволюции химического состава осадочных пород [5, 6], то выясняется одна весьма интересная закономерность. Она заключается в том, что с течением времени на фоне общего роста концентрации органического углерода (восстановителя) наблюдается одновременное увеличение содержания окисленных компонентов главных редокс-систем: окисного-закисного железа и сульфатной-сульфидной серы.

Эту тенденцию нельзя связать с процессом приближения к равновесию вещества осадочных пород, происходящим за пределами биосферы. Действительно, содержание органического углерода в осадочных породах неуклонно повышалось от 0.26% в верхнем протерозое до 0.81% в кайнозое [6]. Предположим, что меньшее содержание органического вещества в древних породах обусловлено большей длительностью процесса перехода к состоянию термодинамического равновесия. Тогда различие содержания органического углерода в древних и молодых осадочных породах можно связать с его расходом на восстановление окисленных форм железа. Наблюдаемой разности концентраций хватило бы для полного превращения 3 % железа(III) в железо(II) и образования 0.5 % сульфидной серы, содержание которой в осадочных породах верхнего протерозоя, равно как и в осадочных породах другого возраста, значительно ниже этой величи-

ны. Но самое главное противоречие заключалось бы в том, что концентрация сульфидной серы увеличивается в течение геологического времени, а не уменьшается, как должно быть в случае правильности высказанного предположения.

Таким образом, данные по химической эволюции осадочной оболочки Земли показывают, что вещество, выходящее из биосферы и дающее начало осадочным породам, с течением времени становилось все более неравновесным. Отсюда можно сделать вывод, что эволюция биосферы шла в направлении увеличения ее внутренней неравновесности. Четвертый биогеохимический принцип констатирует это явление.

Смысловое содержание четвертого биогеохимического принципа в нашей формулировке близко, но не идентично тезису об увеличении в течение геологического времени свободной энергии биосферы, который, по-видимому, впервые в такой форме был высказан В.И. Вернадским: "В силу факта существования этих организмов (зеленых растений) количество свободной энергии, способной производить работу, очевидным образом увеличивается к концу их жизни в окружающей природе, в конце концов, с ходом геологического времени. Свободный кислород, изготовляемый зелеными растениями, каменный уголь, образующийся из их остатков, органические соединения их тел, питающие животных, движения их тел и другие физические и химические проявления, очень различные и многочисленные, представляют выявления новой деятельной энергии, не сопровождаемой никоим образом деградацией исходной лучистой энергии солнца, послужившей для нее исходной. Эта энергия перешла в такую форму, которая создает организм, обладающий потенциальным бессмертием, не уменьшающим, а увеличивающим действительную энергию исходного солнечного луча" [7, с. 219]. При условии постоянства температуры и давления, которое вполне приемлемо при термодинамическом анализе состояния биосферы, свободная энергия Гиббса (G) связана с химическими потенциалами (μ) и количеством молей (n) компонентов соотношением

$$G = \sum_i \mu_i n_i, \quad (5)$$

где i – химические компоненты, входящие в состав биосферы.

Из уравнения (5) следует, что

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i, \quad (6)$$

т.е. изменение (увеличение) свободной энергии биосферы может быть вызвано, в частности, изменением (увеличением) масс химических компо-

нентов при неизменном их относительном количестве – постоянном химическом составе. В этом случае, как легко заметить, увеличение свободной энергии может наблюдаться и для равновесной термодинамической системы за счет ее экстенсивного роста. Следовательно, само по себе увеличение свободной энергии не является достаточным условием для утверждения о росте термодинамической неравновесности системы.

Во-вторых, можно, например, представить однородную систему, в которой значения интенсивных параметров состояния (химических потенциалов, температуры и т.д.) сильно отличаются от значений соответствующих параметров внешней среды. Такая система не обладает внутренней неравновесностью, но в то же время является неравновесной в отношении внешней среды и имеет более высокое значение свободной энергии по сравнению с равновесным состоянием. Термодинамическая теория эволюции В.С. Голубева [8] основана именно на таком представлении о неравновесности биосферы – наличии в ней внутреннего равновесия при отсутствии равновесия с окружающей средой. Очевидно, что подобная модель не соответствует реальности, поскольку в этом случае внутри биосферы были бы невозможны какие-либо макроскопические процессы, в том числе биотический, климатический и глобальный биосферный круговороты вещества, которые составляют основу структурно-функциональной организации биосферы как динамической системы.

Четвертый эволюционный биогеохимический принцип отражает не просто увеличение свободной энергии биосферы в течение геологического времени, а указывает на закономерный рост ее внутренней неравновесности, проявляющейся в увеличении избыточной свободной энергии.

Итак, геохимические наблюдения позволяют считать, что эволюция биосферы сопровождается увеличением ее избыточной энергии. Необходимым условием для этого является пространственное разделение окислительных и восстановительных продуктов фотосинтеза (органического вещества и молекулярного кислорода), которое осуществляется в результате захоронения части продуцируемого органического вещества в донных отложениях океанов, морей и континентальных водоемов. Мировой океан – основной депозиторий органического вещества, в силу чего он играет фундаментальную роль в гомеостазе биосферы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-05-64852).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 5. С. 238.
2. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1987. 339 с.
3. *Коропов В.В., Фрост А.В.* Свободные энергии органических соединений. М.: Всесоюз. хим. общ-во. им. Д.И. Менделеева, 1949. 152 с.
4. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
5. *Ронов А.Б.* Осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1980. 79 с.
6. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* // Геохимия. 1970. № 4. С. 403.
7. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 392 с.
8. *Голубев В.С.* Введение в синтетическую эволюционную экологию. М.: Папирус Про, 2001. 230 с.