

Р. М. Гаррелс

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р 75



ЧТЕНИЯ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

XV

Р. М. ГАРРЕЛС

**КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА,
КИСЛОРОДА И СЕРЫ
В ТЕЧЕНИЕ
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Р. М. ГАРРЕЛС

КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА,
КИСЛОРОДА И СЕРЫ
В ТЕЧЕНИЕ
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

*Пятнадцатое чтение им. В. И. Вернадского
12 марта 1973 г.*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975

Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени.
Гаррелс Р. М. Изд-во «Наука», 1975 г.

В работе подробно рассматривается разрабатываемая автором стационарная модель осадочного цикла. Обоснована общая схема баланса вещества в системе осадки — океан — атмосфера — живое вещество, приведены оценки потоков различных компонентов между отдельными резервуарами. На основании этой количественной схемы анализируются важнейшие вопросы эволюции поверхностных оболочек: осадков, океана и атмосферы, условия формирования и сохранения современного состава атмосферы и другие общие вопросы геохимии гипергенеза.

Главный редактор
академик А. П. ВИНОГРАДОВ

1601—2

В разработке представлений о поверхностных процессах особое место занимает статья 1961 г. Л. Г. Силлена, посвященная равновесной модели океанов. Обсуждение этой статьи с ее автором привело к новому направлению моих исследований, связанному с развитием и проверкой этой концепции. Первая статья, явившаяся результатом влияния Силлена, под названием «Химический баланс масс между реками и океанами» была опубликована в 1966 г. (Mackenzie, Garrels, 1966); затем появилась книга «Эволюция осадочных пород» (Garrels, Mackenzie, 1971), в которой было показано, как предположение о стационарной модели океана приводит нас к почти эквивалентной стационарной модели распределения масс осадочных пород и подчеркивает значение общих закономерностей циклической миграции элементов с суши в океанические бассейны и последующего возвращения на сушу.

ВВЕДЕНИЕ

В этом докладе¹ рассматривается стационарная модель геологического цикла для главных элементов, описывается общая модель, иллюстрирующая взаимосвязи между отдельными резервуарами и наконец обсуждается эволюция атмосферы как результат закономерностей массообмена между резервуарами. Особое внимание уделено изучению закономерностей геохимического цикла и взаимоотношений углерода, кислорода и серы. В заключение предлагается гипотеза происхождения атмосферного кислорода и рассматриваются процессы, которые поддерживают уровень содержания кислорода, достаточный для существования сложных организмов в течение геологического времени.

СТАЦИОНАРНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ГЛАВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На первом этапе разработки реалистической схемы для циклов главных элементов необходимо создать модель осадочного цикла, в которой пути привноса материала и массы резервуа-

¹ Доклад подготовлен автором совместно с Ю. Перри. Перевод выполнен А. А. Мигдисовым и А. А. Ярошевским.

ров рассматриваются постоянными во времени. Мы подчеркиваем, как это сделал для своей модели Силлен, что это допущение является только первым шагом в познании реальных закономерностей и дает в основном весьма приближенную оценку размеров резервуаров и скоростей переноса и взаимообмена между ними.

Для этих целей, опираясь на средние данные за последние 600 млн. лет, подсчитанные Гаррелсом и Маккензи (Garrels, Mackenzie, 1972), оценим массу современных резервуаров и потоки между ними. Общий средний ежегодный снос материала с суши в море равен $61 \cdot 10^{14}$ г/год, а общая масса осадочных пород $2,5 \cdot 10^{24}$ г ($25\,000 \cdot 10^{20}$ г). Эти массы включают метаморфические породы осадочного происхождения. Величины речного стока, использованные для определения индивидуальных химических циклов, показаны в табл. 1. Рассматриваются главным

Таблица 1

*Вывос вещества в океан с речным стоком (10^{14} моль/год) **
Данные из работы Garrels, Mackenzie (1972)

Элемент	Растворенный груз **	Взвешенный груз	Элемент	Растворенный груз **	Взвешенный груз
Na	0,0365	0,0156	Fe	—	0,0357
K	0,0184	0,0148	S	0,0139	0,0015
Mg	0,0550	0,0116	Cl	0,0270	—
Ca	0,1260	0,0152	C _{неорг}	0,3729 ^{3*}	0,0166
Si	0,0300	0,3985	C _{орг}	—	0,0533
Al	—	0,1114			

* Для построения модели необходимо всем потокам (и резервуарам) приписать численные значения с точностью до одинакового порядка, что не соответствует их действительной точности. Как это нередко бывает для значений свободных энергий, используемых при расчетах устойчивости минералов, эти значения могут быть ошибочными, но они должны быть взаимно согласованными.

** Значение исправлено на величину, учитывающую ежегодно количество, возвращающееся на континент через атмосферу (циклические соли).

** Включая углерод, поглощаемый из атмосферной CO₂ при выветривании пород.

образом потоки растворенных веществ, поскольку именно они отражают существо процесса извлечения веществ из твердых фаз и формирования новых осадков.

Поскольку условия стационарности системы в целом требуют, чтобы все компоненты тоже находились в стационарном состоянии, допустимо для рассмотрения общей картины разделить систему на 7 индивидуальных подсистем (субциклов). Как показано в табл. 2, это субциклы органического вещества, минералов кальция, минералов магния, пирита (восстановленной серы), компонентов закисного железа, натрия и калия в силикатах.

Таблица 2

Размеры резервуаров и время пребывания для индивидуальных субциклов

Рассматриваемое вещество	Резервуар (10^{26} моль)	Время пребывания, 10^6 лет
Цикл органического вещества		
океан	0,033 HCO_3^-	1,3
атмосфера	0,00054 CO_2 0,38 O_2	0,022 15
биосфера	0,0042 CH_2O	0,17
осадочные породы	10,42 CH_2O	417
Цикл Са		
океан	0,15 Ca^{2+} 0,42 SO_4^{2-} 0,033 HCO_3^- 0,0014 SiO_2	1,2 55 0,44 0,17
атмосфера	0,00054 CO_2	0,0043
осадочные породы	1,98 CaSO_4 42,11 CaCO_3	261 356
Цикл Mg		
океан	0,82 Mg^{2+} 0,033 HCO_3^- 0,0014 SiO_2	15 0,30 0,025
атмосфера	0,00054 CO_2	0,0049
осадочные породы	16,69 MgSiO_3 8,73 MgCO_3	304 198*
Цикл пирита		
океан	0,42 SO_4^{2-} 0,033 HCO_3^-	38 1,6
атмосфера	0,00054 CO_2 0,38 O_2	0,026 18
биосфера	0,0042 CH_2O	0,20
осадочные породы	1,47 FeS_2	263
Цикл FeSiO_3		
океан	0,0014 SiO_2 0,033 HCO_3^-	0,046 4,3
атмосфера	0,00054 CO_2 0,38 O_2	0,070 49
биосфера	0,0042 CH_2O	0,55
осадочные породы	10,42 CH_2O 15,70 FeSiO_3	1353 513
Цикл Na		
океан	7,06 Na^+ 8,24 Cl^- 0,0014 SiO_2	193 305 0,29

Таблица 2 (окончание)

Рассматриваемое вещество	Резервуар (10^{20} моль)	Время пребывания, 10^6 лет
Цикл Na		
океан	0,033 HCO_3^-	3,5
атмосфера	0,00054 CO_2	0,057
осадочные породы	5,90 NaCl	219
	4,55 Na_2SiO_3	479
Цикл K		
океан	0,45 K^+	8,2
	0,033 HCO_3^-	1,8
	0,0014 SiO_2	0,15
атмосфера	0,00054 CO_2	0,029
осадочные породы	6,49 K_2SiO_3	705

* Рассчитано на основании данных по ежегодному сносу в океан.

Время пребывания подсчитывалось следующим образом:

$$\frac{\text{Общее количество молей элемента или соединения в резервуаре}}{\text{Количество молей в ежегодном потоке}} = \frac{\text{время пребывания}}{\text{времени пребывания}}$$

Данный элемент может участвовать в нескольких субциклах. Важно отметить, что время пребывания такого элемента, приведенное в табл. 2, является временем пребывания только в данном субцикле и может быть использовано только для этого субцикла. Например, время пребывания углерода в атмосфере (в виде CO_2) в цикле органического вещества составляет 0,022 млн. лет, тогда как общее время пребывания CO_2 в атмосфере при рассмотрении всех циклов равно 0,0019 млн. лет.

Значения полного времени пребывания приведены в табл. 3. Сопоставление времен пребывания в общем и частных циклах позволяет легко оценить влияние субцикла на общее поведение элемента.

Цикл органического углерода

Среднее содержание органического углерода в осадках составляет приблизительно 0,5%. В соответствии с этим для осадочного резервуара масса органического углерода ($5 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{24} \text{ г}$) = $125 \cdot 10^{20} \text{ г}$, или $10,42 \cdot 10^{20}$ моль. Эта цифра характеризует массу органических соединений углерода, сохраняющуюся в осадочных породах. Для накопления такой массы необходимо, чтобы скорость поступления органического углерода в осадки составляла $61 \cdot 10^{14} \text{ г/год}$ ($5 \cdot 10^{-3}$) = $0,305 \cdot 10^{14} \text{ г/год}$, или $0,025 \cdot 10^{14}$ моль/год.

Таблица 3

Размеры резервуаров и время пребывания элементов (10^{20} мол и 10^6 лет)
Данные из работы Garrels, Mackenzie (1972)

Элемент	Резервуар	Время пребывания *	Резервуар	Время пребывания **
Океаны			Осадочные породы	
Na	7,06	193	15,00	238
K	0,15	8,2	12,97	399
Mg	0,82	15	25,42	381
Ca	0,15	1,2	49,66	351
Si	0,0014	0,016	220,03	450
Al	—	—	56,58	504
Fe	—	—	17,17	481
S	0,42	22	4,91	242
Cl	8,24	305	5,90	218
C _{неорг}	0,033	0,038 ^{2*}	50,84	381
C _{орг}	—	—	10,42	417
Атмосфера			Биосфера	
N	2,72	Не опр.	—	—
O ₂	0,38	7	(Живые и мертвые организмы)	
C _{неорг}	0,0054	0,0019	0,0042	0,078
C _{орг}	—	—		

* С поправкой на величину, учитывающую ежегодное количество, возвращаемое на континент через атмосферу.

** Включая углерод, поглощаемый из атмосферной CO₂ при выветривании.

** Включая оба потока: растворенного и взвешенного груза рек (см. табл. 1).

В действительности поступление органического углерода в океаны больше, поскольку органическое вещество участвует и разрушается в диагенетических реакциях, например образовании пирита. Указанный поток отражает только ту часть органического вещества, которая сохраняется в осадочных породах.

Стационарный цикл показан на рис. 1. Здесь указаны четыре резервуара: атмосфера, биосфера, океан и горные породы, обозначенные как «глубинные породы». Поскольку наблюдается изменение содержания органического углерода и связанные с этим его потоки из пород, обусловленные реакциями, которые протекают после захоронения, до начала поверхностного выветривания, то целесообразно выделить еще и породы, подвергающиеся выветриванию после захоронения, изменения и подъема на поверхность: они названы «поверхностными породами». Они не рассматриваются в качестве отдельного резервуара. Количество молей углерода в каждом из 4 резервуаров и соответствующие величины времени пребывания даны в пересчете

на потоки органического углерода (см. табл. 2). Как указывалось выше, время пребывания не является общим временем пребывания углерода в резервуарах, но относится к циклу органического вещества только.

Проблема оценки тех изменений, которые происходят при взаимодействии донных вод с осаждаемым материалом при осаднении или в диагенезе и метаморфизме, не может быть полностью решена. В общем, верхние несколько метров осадков рассматриваются как часть океанического резервуара, а материал ниже этой глубины необходимо включать в резервуар глубинных пород.



Рис. 1. Стационарный цикл органического углерода. Потоки вещества на этой и других стационарных диаграммах даны в 10^{14} мол/год

Соотношение потоков определяется характером выветривания поверхностных пород. При выветривании захороненное органическое вещество (изображенное как CH_2O) «сжигается» под действием атмосферного кислорода и высвобождается CO_2 в соответствии с уравнением: $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Эта реакция вызывает понижение количества O_2 и повышение CO_2 в атмосфере, что восстанавливается фотосинтезом: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$. Для сохранения баланса количество CH_2O , равное синтезируемому, должно поступить в океан и захорониться в осадках. В конце концов оно возвращается на поверхность с поверхностными породами и окисляется.

Среднее содержание органического вещества в осадочных породах, по А. Б. Ронову (Ronov, 1971) варьирует от 0,3% в позднем докембрии до 0,8—0,9% в современных осадках. Хотя эти цифры не могут представлять собой первоначальное содержание углерода в связи с потерями при вторичных процессах, они тем не менее показывают, что поступление органического углерода в осадки, по-видимому, не могло более чем в два раза превышать принятую нами величину для стационарного состояния системы (0,5% органического углерода) или быть меньше половины ее. Поскольку масса этого органического углерода равна разности между количеством углерода, поглощаемого при фотосинтезе, и количеством, окисляющемся при дыхании и рас-

Таблица 4

Некоторые реакции, протекающие в стационарной системе

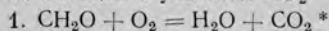
Реакции, протекающие
в резервуарах

Направление реакции

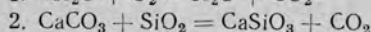
Выветрива-
ние

Отложение

Диagenез

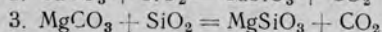
Метамор-
физмА. Реакции с участием CO_2 

—————→—————



←—————

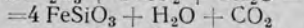
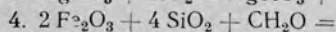
—————→



—————→

←—————

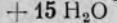
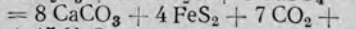
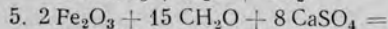
?



←—————

—————→

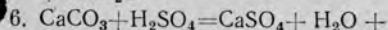
—————→



←—————

—————→

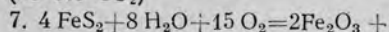
—————→



—————→

←————— ?

←————— ?

Б. Реакции с участием O_2 (но без CO_2)

—————→



—————→

?

* В реакции участвует также кислород.

паде, это показывает, что разница в скоростях этих двух процессов установилась за очень длительное время.

Фотосинтез в настоящее время дает $54 \cdot 10^{14}$ моль в год (Deevey, 1970; Bolin, 1970), так что захороняемый остаток составляет лишь $0,025 \cdot 10^{14} / 54 \cdot 10^{14} = 0,05\%$ от общего углерода, фиксируемого ежегодно. Кроме того, ежегодное окисление ископаемого органического вещества при выветривании, даже учитывая колебания содержания углерода со временем, должно быть практически равно количеству вновь захороняемого углерода. Соответственно истинная величина разности между количеством углерода, поглощаемого при фотосинтезе и выделяемого при дыхании и разложении, должна быть равна разности между вновь захороненным углеродом и окисленным древним углеродом. Если это так, чистая величина должна быть уменьшена до $0,005 \cdot 10^{14}$ моль/год, или $0,005/54 = 0,01\%$ от исходного. Нам кажется, что этот удивительно тонкий баланс является строгим доказательством того, что закономерности обмена углерода в системе атмосфера — биосфера — океан в настоящее время подобны тем, которые существовали в течение последних 600 млн. лет.

Многие исследователи (Cloud, Gibor, 1970) указывали на захоронение новой органики в осадках как на продолжительный источник кислорода в атмосфере без учета поглощения кис-

лорода при выветривании древней органики. В атмосфере находится $0,38 \cdot 10^{20}$ моль O_2 . Если продукция кислорода с захоронением нового органического вещества представляет чистую продукцию кислорода, то необходимо только $0,38 \cdot 10^{20}$ моль: $0,025 \cdot 10^{14}$ моль/год = $15,4 \cdot 10^6$ лет для того, чтобы удвоить количество атмосферного кислорода.

Цикл минералов кальция¹

Ежегодный поток растворенного кальция оценивается в $0,1260 \cdot 10^{14}$ моль/год; он состоит из потоков $CaSiO_3$ (представляющего все Ca-содержащие силикаты), $CaSO_4$ (гипс и ангидрит) и $CaCO_3$ (кальцит, арагонит и $CaCO_3$ — компонент магнезиальных кальцитов и доломитов), которые растворяются в речных

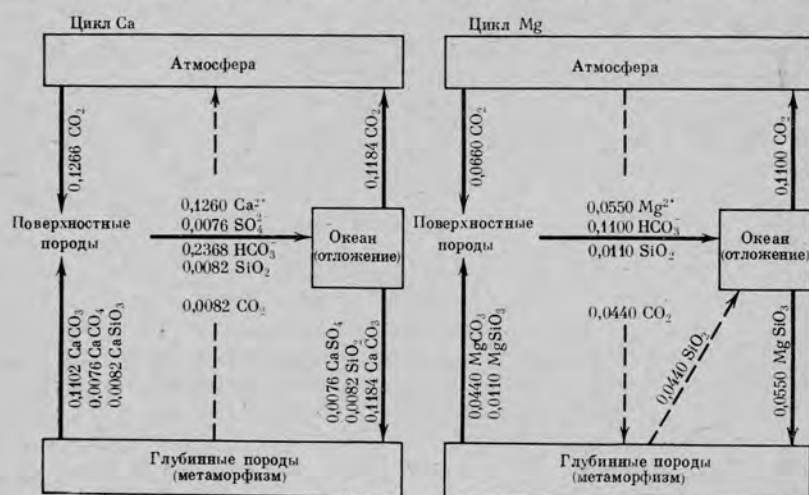


Рис. 2. Стационарные циклы минералов кальция и магния

Пунктирные линии показывают потоки вещества за счет реакций, протекающих после седиментации

водах и переотлагаются в океане (рис. 2). Относительные пропорции различных кальциевых компонентов при выветривании пород были подсчитаны Гаррелсом и Маккензи (Garrels, Mackenzie, 1971) на основании реконструкции источников растворенных

¹ При обсуждении цикла кальция, а также циклов, в которых участвуют силикаты других элементов, не делалось никаких попыток получить точный баланс кремнезема. Все силикаты представлены в виде метасиликатов. С другой стороны, поглощение или высвобождение кремнезема, которые оцениваются при этом, качественно соответствуют реальным тенденциям.

компонентов в реках. В ходе выветривания CaSO_4 просто растворяется, давая ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , тогда как выветривание CaCO_3 и CaSiO_3 требуют CO_2 для образования растворенных Ca^{2+} , HCO_3^- и SiO_2 . Необходимое количество атмосферной CO_2 составляет $0,1266 \text{ моль/год}$. Выветривание только кальциевых минералов создает поток CO_2 значительно больший, чем поток CO_2 , связанный с циклом органического вещества (см. рис. 1).

Осаждение CaCO_3 в океанах является процессом, обратным его выветриванию, но кальций, высвобождающийся при выветривании силикатов, осаждается в виде CaCO_3 , а кремнезем, выделяющийся при этом, осаждается в виде SiO_2 скелетов организмов. Следовательно, выветривание и осаждение кальциевых силикатов требует $0,082 \cdot 10^{14} \text{ моль } \text{CO}_2$ в год. Для восстановления этого CO_2 необходимо перевести часть CaCO_3 в CaSiO_3 в ходе метаморфизма в резервуаре глубинных пород. CaSO_4 за исключением этапа его растворения в водах рек и океанов участвует в этом цикле в виде твердого CaSO_4 . В стационарной модели CaSO_4 не требует участия компонентов атмосферы.

Цикл минералов магния

Ежегодный общий поток Mg около $0,07 \cdot 10^{14} \text{ моль/год}$, но, как и в случае кальция, рассматривается только поток растворенного в речных водах магния, который равен $0,055 \cdot 10^{14} \text{ моль/год}$ (см. рис. 2). Приблизительно 80% растворенного магния поступает в результате выветривания компонента карбонатных пород, а оставшаяся часть — в результате выветривания силикатов магния (хлорит и другие, которые в рамках модели мы рассматриваем как MgSiO_3). Однако по существу весь выносимый в океан магний осаждается в виде силикатов, поскольку вновь осажденные морские карбонаты содержат в среднем лишь 6 моль. % MgCO_3 или меньше (Chave, 1954). Остается неясным, в форме каких силикатов осаждается магний из морской воды. В современных морских осадках найдены такие аутигенные магнийсодержащие силикаты, как монтмориллонит, сепиолит, палыгорскит и различные цеолиты, но их роль в общем балансе магния, необходимого для сохранения состава океана в стационарном состоянии, пока не ясна (Drever, 1971).

Циклы кальция и магния взаимосвязаны. Осаждение минералов кальция освобождает меньше CO_2 , чем его требуется при выветривании, тогда как при осаждении минералов магния освобождается избыток в $0,0440 \cdot 10^{14} \text{ моль } \text{CO}_2$ в год. В ходе метаморфизма ситуация обратная: соединения кальция высвобождают CO_2 , а магний захватывает ее, как и при образовании доломитов. Некоторые доломиты могут возникать в результате перехода магния из глинистых сланцев в карбонатные породы (Garrels, Mackenzie, 1971).

Цикл пирита

Цикл пирита представляет особый интерес, поскольку он показывает взаимосвязь между CO_2 и серосодержащими компонентами. Величина 0,55, которая была использована Ли (Li, 1972) в качестве оценки доли восстановленных соединений серы от общего количества ее соединений (включая растворенный океанический SO_4^{2-} ; табл. 2), была принята и нами, а для описания цикла было использовано наиболее обычное восстановленное соединение серы — пирит (рис. 3). Принято также, что окисленные и восстановленные соединения серы поступают в составе растворенного выноса рек в той же пропорции (40 и 60%), в которой они присутствуют в породах. Как железо, так и сера окисляются при выветривании пирита.

Большая часть современного поступления SO_2 в атмосферу и континентальные воды является результатом использования человеком горючих ископаемых, содержащих восстановленную серу. На рис. 3 некоторые промежуточные этапы, включающие выделение SO_2 в атмосферу, окисление SO_2 до серной кислоты и выпадение ее с дождем на земную поверхность, опущены и просто показано, что пирит прямо окисляется до H_2SO_4 и Fe_2O_3 , которые поступают в океан. Для окисления сульфидов требуется кислород атмосферы. Осаждение окисленных компонентов в море сопровождается реакцией их с органическим веществом, образующимся в результате фотосинтеза, что приводит к восстановлению снова до сульфида железа. В ходе восстановления освобождается CO_2 и, участвуя в фотосинтезе, восстанавливает исходное количество кислорода в атмосфере.

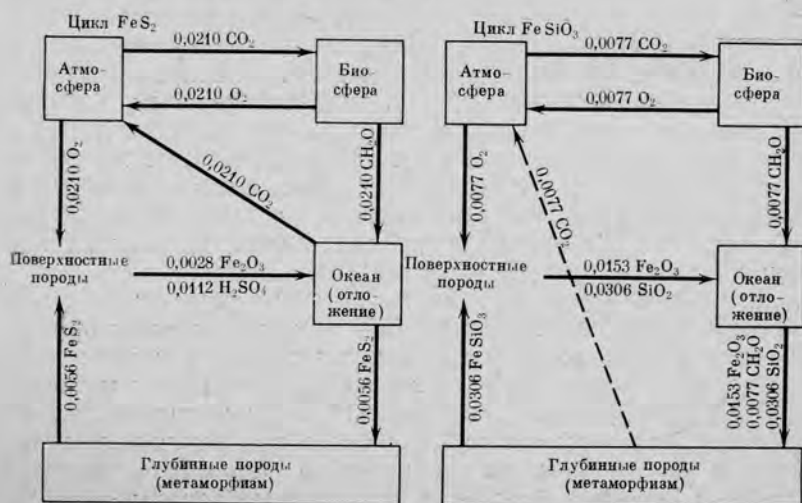


Рис. 3. Стационарные циклы пирита и силиката закисного железа

Этот частичный цикл представляет специальный интерес, поскольку мы знаем на основании данных по изотопному составу серы эвапоритовых отложений (Тодд, Монстер, 1964; Holser, Kaplan, 1966), что отношение окисленной и восстановленной серы существенно варьировало во времени. Это означает, что извлечение кислорода из атмосферы при окислении минералов восстановленной серы в ходе выветривания и их отложении в окисленной форме могло вызвать одновременно рост интенсивности фотосинтеза с восстановлением концентрации атмосферного кислорода. Этот механизм обратной связи включает переход кальция из карбонатного резервуара в сульфатный. Мы рассмотрим его ниже при обсуждении обмена между резервуарами.

Цикл железистых силикатов

Рис. 3 иллюстрирует цикл железистых силикатов. В качестве представителя всей гаммы обычных минералов, содержащих восстановленное железо, использовано FeSiO_3 . Выветривание этих минералов требует кислорода для образования Fe_2O_3 и силикатов, распространенных в почвах. Образование силикатов закисного железа, необходимое для завершения цикла, происходит частично при седиментации в восстановительных условиях и частично при захоронении пород. Восстановителем является органическое вещество, и при этой реакции выделяется CO_2 . Как и в цикле серы, здесь оказываются взаимосвязанными выветривание и фотосинтез. CO_2 , выделяющаяся при восстановлении железа, возможно, стимулирует процесс фотосинтеза, компенсирующего количество атмосферного кислорода, поглощенного при выветривании силикатов восстановленного железа.

Циклы минералов калия и натрия

Галит легко растворяется, образуя ионы Na^+ и Cl^- , но выветривание силикатов натрия и калия сопровождается поглощением CO_2 из атмосферы. В стационарной системе (рис. 4) количество галита ($0,270 \cdot 10^{14}$ моль/год), которое вновь отлагается в эвапоритовых бассейнах, равно количеству, растворяющемуся при выветривании, и, таким образом, количество галита, проходящее через цикл, остается неизменным. Остающийся натрий ($0,0096 \cdot 10^{14}$ моль/год) и весь калий ($0,184 \cdot 10^{14}$ моль/год) осаждаются в виде силикатов; при этом высвобождается количество CO_2 , равное его количеству, израсходованному при выветривании силикатов.

Как и в случае осаждения силикатов магния, истинный механизм удаления натрия и калия из океана, обеспечивающий стационарное состояние состава океана, неясен. Аутигенные цеолиты осаждают часть натрия и калия, а глинистые минералы могут



Рис. 4. Стационарные циклы минералов натрия и калия

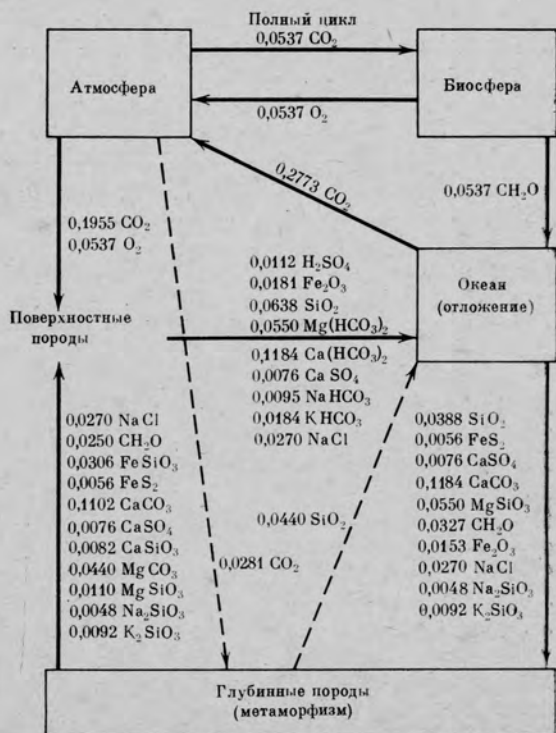


Рис. 5. Полный стационарный цикл

по
об

БСЭ ДАССМОТРЕ

10

Ци
ме

On

каждом цикле (4300 и 4900 лет соответственно). Более длительное время пребывания CO_2 атмосферы в других индивидуальных циклах (например, в цикле FeSiO_3 — 700 000 лет) указывает на меньшую скорость ежегодного поглощения в этих геохимических реакциях, но и здесь различия в среднем оказываются меньше одного порядка величины.

На рис. 6 суммированы все эти данные и показаны полные потоки различных соединений, участвующих в химических реакциях. Исходя из стационарного состояния каждого отдельного цикла, можно оценить потоки, которые на рисунке показаны около каждой линии. Площадь кругов, представляющих резервуары, пропорциональна числу молей в резервуаре.

В химических циклах подавляющей части главных элементов участвует CO_2 ; эта CO_2 может участвовать и в реакциях совместно с серой и кислородом. Атмосферные резервуары O_2 и особенно CO_2 исчезающе малы по сравнению с соответствующими их массами в резервуаре осадочных пород. Известно, что были колебания величины потоков различных соединений в ходе времени (например, серы). Поэтому поистине замечательно, что состав атмосферы и океана соответствовал условиям жизни по крайней мере в течение последних 600 млн. лет. Учитывая эти соображения, по-видимому, можно считать, что стационарная модель позволяет в первом приближении описать взаимосвязи и суммарные средние скорости потоков между различными резервуарами реальной системы.

Обмен между резервуарами

В предыдущем разделе была рассмотрена стационарная модель круговорота главных элементов. Анализ этой модели показывает, что существует сложное взаимодействие между материальными резервуарами.

Для описания осадочного цикла стационарная модель представляет собой огромное упрощение. Каким же должен быть следующий шаг в изменении этой модели и приближении ее к реальности? Существуют четыре главных условия, которые нужно обсудить, прежде чем использовать модель для описания реальных событий в течение последних 600 млн. лет.

Во-первых, состав океана должен был оставаться приблизительно постоянным. Биологи утверждают, что большие отклонения в концентрации растворенных компонентов в океане несовместимы с данными по эволюции организмов. Их общий вывод заключается в утверждении, что эпохи развития и вымирания морских организмов могут действительно отражать изменения в составе мирового океана, но что эти изменения могут лишь незначительно превышать те пределы, которые являются летальными для современных сообществ организмов. Установить допустимые пределы содержания индивидуальных хими-

ческих компонентов в океанах, которые могут привести к вымиранию организмов, пока невозможно, но сомнительно, чтобы какая-нибудь из самых различных комбинаций компонентов, представляющая приемлемый с точки зрения биологов, состав солевой массы океана, была забракована геохимиками, занимающимися классификацией типов природных вод.

Во-вторых, невероятно, чтобы масса океанов изменялась больше чем на несколько процентов за последние 600 млн. лет. Относительно возможности большого роста океанической массы за время, охватывающее период порядка 3 или 4 млрд. лет, существуют различные мнения, но, по-видимому, нет сторонников значительного увеличения ее в течение последних 600 млн. лет (Fanale, 1971). Следовательно, мы можем считать, что океанический резервуар находится приблизительно в стационарном состоянии, допуская лишь незначительные изменения его массы и состава.

В-третьих, ограничения, налагаемые на возможное изменение океана, должны распространяться и на атмосферу. Атмосфера, как и океан, непрерывно контролирует изменчивость организмов, и поэтому содержания O_2 и CO_2 не могли выходить за крайние пределы.

Стационарный приток CO_2 в 5 раз превышает поток O_2 , несмотря на то, что резервуар O_2 приблизительно в 700 раз больше, чем для CO_2 . Поэтому кажется возможным, что именно для CO_2 более вероятно отклонение от стационарности, чем O_2 . Время пребывания CO_2 в атмосфере в стационарных условиях составляет лишь 2000 лет, так что за 600 млн. лет CO_2 могла пройти через атмосферу 300 000 раз. Большая часть континентальных растений прекращает фотосинтетическую деятельность при уровне CO_2 , составляющем $\frac{1}{3}$ его содержания в современной атмосфере. Поэтому допустимый уровень минимального давления CO_2 чрезвычайно близок к обычному его уровню (Leopold, 1964). Верхний предел трудно определить, хотя повышение давления углекислоты до 0,1 атм должно привести к важным последствиям, которые позволяют считать эту величину крайней из приемлемых. Если CO_2 становится основным компонентом атмосферы (0,3 атм или больше), то «парниковый эффект» накопления тепла тропосферой настолько возрастает, что температура земной поверхности должна стать невероятно высокой (Rasool, Schneider, 1971). Значительное число исследователей (например, Holland, 1968, 1972), опираясь на данные о составе океана и минеральных реакциях, заключают, что давление CO_2 , превышающее современное в 100 раз, является, по-видимому, верхним пределом. В настоящее время это давление составляет всего лишь 0,03 атм.

В целом можно считать, что возможное увеличение или уменьшение массы O_2 или CO_2 мало по сравнению с общим потоком этих газов через резервуар. Руби (Rubey, 1951), детально

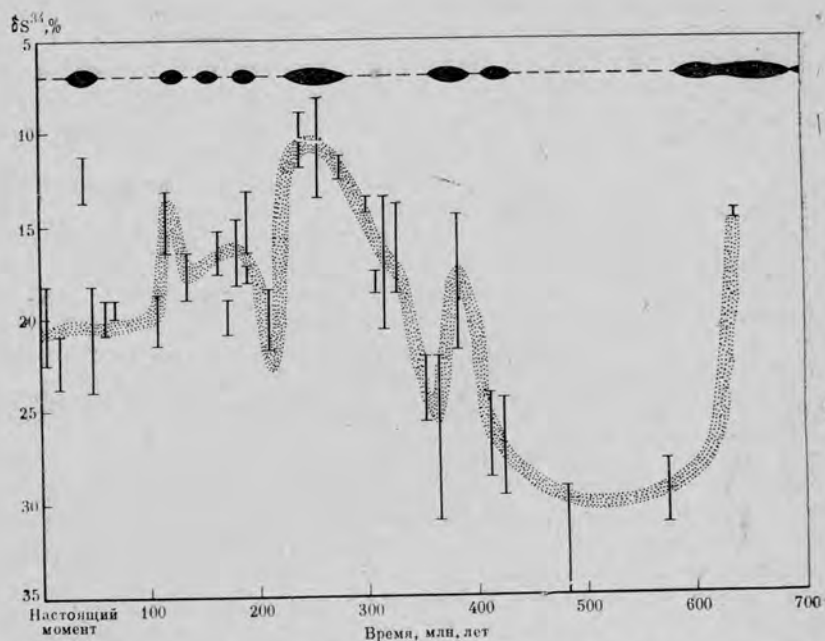


Рис. 7. Изменение величины δS^{34} эвапоритов как функция их геологического возраста

рассмотревший эту проблему, писал: «Исходя из разных совокупностей фактических данных, по-видимому, трудно не прийти к заключению, что в течение значительной части геологического времени углекислота поступала в атмосферу и в океан постепенно, и примерно с той же скоростью она захватывалась при седиментации».

В-четвертых, при приблизительном постоянстве атмосферы и океана необходимо учитывать существенный массообмен компонентами этих резервуаров между некоторыми породами. В обмене участвуют количества O_2 и CO_2 , значительно превышающие массу этих газов в атмосфере. Следовательно, в конечном счете этот обмен должен происходить, практически не затрагивая количества CO_2 и O_2 в подвижных оболочках. Эту ситуацию можно описать как принцип обмена между резервуарами без дополнительного поглощения газов.

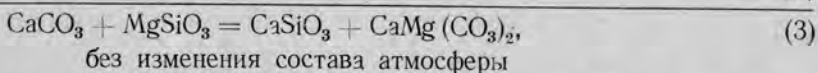
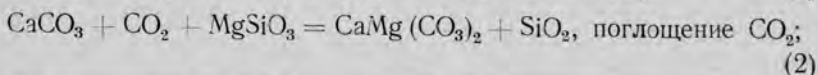
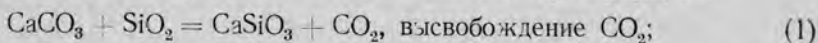
Непосредственное доказательство обмена между резервуарами можно получить, анализируя геологические данные, характеризующие резервуары окисленной и восстановленной серы. Геологи уже давно знают огромное по масштабам, глобальное накопление гипсов в породах пермо-триасового периода. С этими наблюдениями, свидетельствующими об изменении массы сульфатного резервуара, согласуются данные о вековых изменениях

δS^{34} эвапоритов, впервые изученных Тодом и Монстером (1964). Результаты классической работы Холсера и Каплана (Holser, Kaplan, 1966) о вариациях δS^{34} во времени показаны на рис. 7. Значения δS^{34} эвапоритов значительно колеблются, изменяясь от максимального (+30) в девоне до минимального (+10) в перми. Уменьшение δS^{34} в эвапоритах и, следовательно, в морской воде, из которой они отложились, связано с осаждением большей части поступающей в океан серы в виде гипса (McKenzie, 1972). Поскольку сера речной воды поступает за счет выветривания восстановленной и окисленной серы пород, то образование огромных эвапоритовых залежей вызывает переход серы из восстановленного резервуара в окисленный. Как указывалось Холсером и Капланом, этот переход, по-видимому, требует непременно большого количества кислорода атмосферы. Например, если половина восстановленной серы, привносимой в стационарную систему ($0,0056 \cdot 10^{14}$ моль S в год), перейдет в сульфатный резервуар (в дополнение к привносу окисленной серы), то за 100 млн. лет резервуар окисленной серы может быть увеличен на 23%, а резервуар восстановленной серы уменьшен почти на ту же величину. Количество кислорода, дополнительно поглощенного в этом случае, должно более чем в 3 раза превысить обычный уровень его содержания в атмосфере.

ОБМЕН РЕЗЕРВУАРОВ С ПОСТОЯННЫМИ ПО СОСТАВУ ОКЕАНОМ И АТМОСФЕРОЙ

Из общей схемы потоков компонентов, показанной на рис. 6, вытекает, что изменение размера какого-нибудь резервуара должно сопровождаться изменениями других резервуаров. В выборе отдельными компонентами резервуаров и путей обмена между ними имеется известная неопределенность, но при допущении постоянства состава океана и атмосферы можно получить ряд соотношений, которые будут иллюстрированы ниже конкретными примерами.

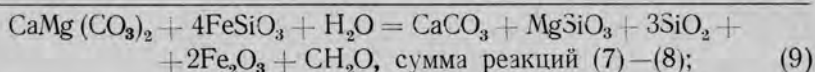
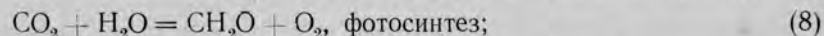
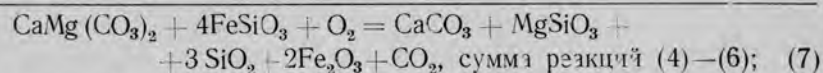
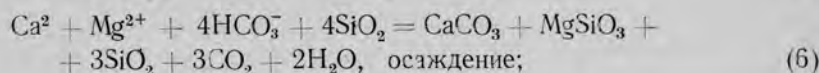
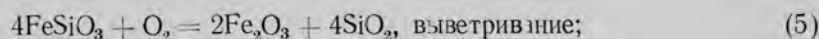
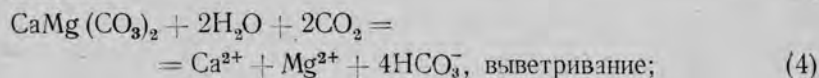
Переход из резервуаров карбонатов кальция и магния в резервуар силикатов сопровождается высвобождением CO_2 . Этот поток CO_2 может быть компенсирован одновременным переходом в другой паре карбонатно-силикатных резервуаров:



Реакция (1) описывает переход кальцита в $CaSiO_3$ при метаморфизме, при котором высвобождается CO_2 . Эта CO_2

используется при переходе дополнительных количеств кальцита и MgSiO_3 в доломит.

В другом типе перехода между резервуарами карбонатов и силикатов кальция и магния может поглощаться кислород за счет окисления силиката закисного железа с образованием окисла железа:

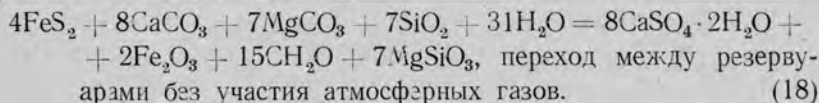
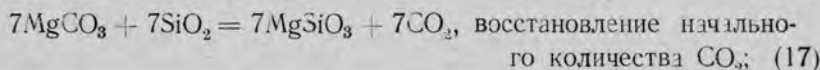
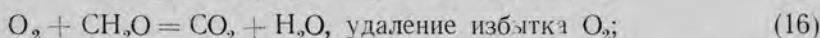
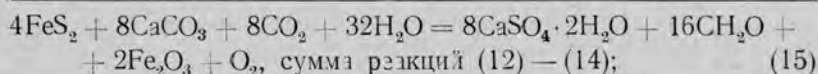
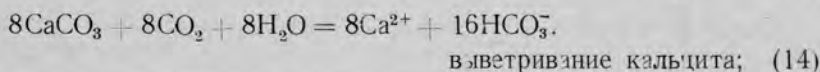
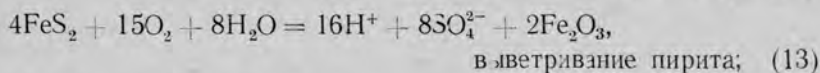
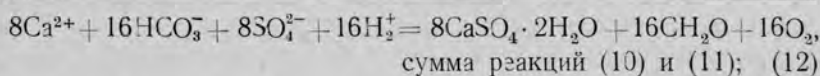
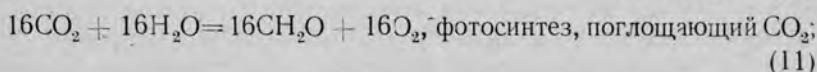
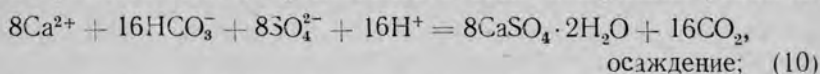


Этот тип компенсирующих реакций может представлять один из вариантов процессов выветривания и осаждения в цикле магния (см. рис. 2), в котором основная масса магния поступает за счет выветривания доломита и осаждается в океане в виде силиката магния. Этот процесс приводит к возрастанию содержания CO_2 в океане и в атмосфере, что балансируется удалением CO_2 благодаря росту интенсивности фотосинтеза. Продуцируемый O_2 компенсирует потерю O_2 из атмосферы на окисление восстановленных соединений железа, аналогично реакциям в цикле FeSiO_3 (см. рис. 3), где железо переходит из резервуара силиката закисного железа в резервуар окиси. Взаимосвязь этих двух циклов через фотосинтез обеспечивает протекание реакций выветривания и осаждения за счет перехода компонентов из одних резервуаров в другие без дополнительного поглощения CO_2 или O_2 .

Как указывалось ранее, геологическое значение подобного перехода из одного резервуара в другой с несомненностью иллюстрируется образованием огромных толщ эвапоритов. Их формирование в течение ограниченных интервалов времени требует осаждения гипса со скоростями, превышающие скорости отложения при стационарных условиях, что и приводит к необходимости соответственно перехода кальция и серы из резервуаров минералов кальция и пирита.

Предположим сначала, что тектонические события, которые определяют формирование эвапоритовых бассейнов и климатов, пригодны к осаждению больших масс гипса. Тогда начальный

этап процесса можно представить в виде следующих реакций:



Осаждение гипса сопровождается высвобождением CO_2 благодаря переходу кальция из карбонатного резервуара в сульфатный. Затем в процессе фотосинтеза удаляется избыток CO_2 , что и приводит к суммарной реакции осаждения (12), которая сопровождается выделением O_2 . Этот избыток O_2 используется для возмещения сульфата в океаническом резервуаре в результате окисления при выветривании серы пиритного резервуара; кальций должен быть возмещен за счет выветривания резервуара карбоната кальция.

Суммарная реакция (15) показывает, что Ca^{2+} и SO_4^{2-} необходимые для формирования эвапоритов, черпаются из других резервуаров в результате обмена между ними, но при этом создается дефицит CO_2 и небольшой избыток O_2 . Количество CO_2 может быть восстановлено за счет перехода магния из карбонатного резервуара в силикатный, а избыток O_2 балансируется окислением органического вещества.

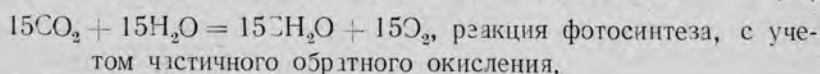
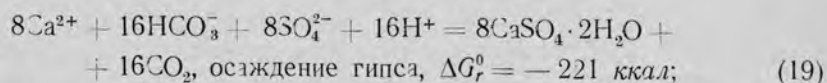
Общий баланс этих процессов не требует ни поглощения, ни выделения CO_2 и O_2 , но приводит к формированию дополнительного количества гипса за счет переноса масс из резервуаров кар-

боната кальция и пирита. Требование удаления избытка O_2 за счет окисления органического вещества вытекает из представлений, развиваемых Бреккером (Brock, 1970), согласно которым максимальное содержание O_2 в атмосфере поддерживается определенным соотношением скоростей разно направленных процессов. Этим еще раз иллюстрируется всеобщее значение фотосинтеза в балансе газов в атмосфере.

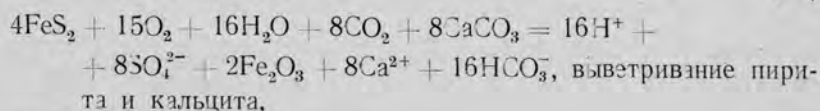
Описанная серия реакции ясно показывает, каким образом могут взаимодействовать различные потоки и резервуары с переносом огромных масс вещества без таких изменений состава атмосферы, которые могли бы привести к подавлению жизни.

БАЛАНС ЭНЕРГИИ

Энергетика реакций, предложенных для описания накопления избыточных количеств гипса, еще раз подтверждает значительную роль фотосинтеза как регулятора атмосферы. В несколько измененном виде, для того чтобы можно было оценить изменение стандартной свободной энергии каждого этапа, эти реакции приводятся ниже.



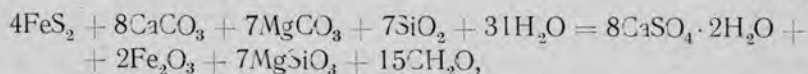
$$\Delta G_r^0 = +1710 \text{ ккал}; \quad (20)$$



$$\Delta G_r^0 = -1193 \text{ ккал}; \quad (21)$$



$$\Delta G_r^0 = +59 \text{ ккал}; \quad (22)$$

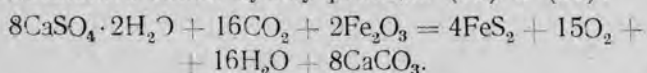


$$\Delta G_r^0 = +436 \text{ ккал}. \quad (23)$$

Осаждение гипса из океана связано со сгущением морской воды в процессе испарения и сопровождается высвобождением значительного количества CO_2 . Это стимулирует фотосинтез, который высвобождает O_2 для окисления пирита. Однако эта реакция идет самопроизвольно в левую сторону. Для того чтобы фотосинтез протекал в прямом направлении, иными словами, шло образование органического вещества и выделение O_2 , необходи-

мо поглощение значительного количества солнечной энергии. Выветривание кальцита и пирита протекает самопроизвольно с сильным сдвигом вправо, что и приводит к поступлению в океан Ca^{2+} и SO_4^{2-} , необходимых для осаждения гипса. Переход карбоната магния в силикат также сопровождается поглощением энергии в стандартных условиях и идет самопроизвольно вправо только при давлении CO_2 , меньшем чем $10^{-5.7}$ атм. Требуемое давление CO_2 зависит от конкретного вида карбонатов и силикатов магния, участвующих в реакции и может отличаться в пределах нескольких порядков. В любом случае поглощение энергии невелико. Суммарная реакция перехода между резервуарами без захвата газов протекает вправо только при поглощении значительного количества солнечной энергии. Это можно установить и другим путем: если бы фотосинтез прекратился, то формирование избыточных количеств гипса в эпохи значительного увеличения сульфатного резервуара должно было привести к полному замещению O_2 атмосферы на CO_2 . Образование залежей гипса в количестве, превышающем стационарное, требует аккумуляции солнечной энергии, которая осуществляется за счет фотосинтеза и имеет результатом увеличение массы резервуара органического вещества.

Если тектонические и климатические условия изменяются таким образом, что гипса образуется меньше, чем это требуется для сохранения стационарного состояния, описываемые события должны развиваться в общем в обратном направлении. Сера гипса будет переходить в пиритовый резервуар, поскольку поток в сульфатный резервуар уменьшится. Реакция перехода будет представлять собой сумму реакций (19) и (21):



Скорость фотосинтеза, а также скорость накопления органического вещества должны уменьшиться. Скорость окисления ископаемого органического вещества должна превысить скорость отложения вновь образующегося органического вещества, что приведет к связыванию кислорода и высвобождению CO_2 , которое в свою очередь будет компенсировать результаты возросшей скорости образования пирита. Как следствие повысится δS^{34} серы океанической воды и эвапоритов.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ И НАКОПЛЕНИЕ ИЗБЫТКА СУЛЬФАТА

Образование огромных залежей гипса сопровождается увеличением скорости отложения органического вещества за счет перехода вещества между резервуарами, как показано в уравнении (23), но не вызывает существенного изменения размеров резервуара органического углерода. Если, например, половина

восстановленной серы первичных пород, окисляемой при выветривании, непрерывно отлагалось в виде гипса, то количество захороняемого органического углерода, равное $0,0250 \cdot 10^{14}$ моль/год для стационарной системы, возрастет лишь до $0,0355 \cdot 10^{14}$ моль/год. Для увеличения резервуара органического углерода на 10% требуется 100 млн. лет. С другой стороны, резервуар окисленной серы должен возрасти за это время на 23%. Возникает вопрос, отражаются ли эти изменения размеров резервуаров на вариациях во времени δS^{34} и δS^{34} в осадках.

Один из путей проверки предложенной модели перехода между резервуарами заключается в определении скоростей отложения пирита и сульфата, необходимых для объяснения наблюдаемых изменений δS^{34} эвапоритов, формировавшихся в последующие интервалы времени. Такая модель была построена Маккензи (McKenzie, 1972). Ее можно суммировать в виде следующего уравнения:

$$F_2 = \frac{F}{A} \frac{(\delta S_1^{34} - \delta S_F^{34}) - (\delta S_1^{34} - \delta S_F^{34}) \exp(-tF/M)}{[1 - \exp(-tF/M)]}, \quad (24)$$

где F — приток S в океан с речными водами, изотопный состав которой характеризуется δS_F^{34} ; F_2 — скорость образования пирита; t — длительность рассматриваемого периода времени; M — масса S в океане; $\delta S_1^{34} = \delta S^{34}$ океанической $S = \delta S^{34}$ эвапоритов (Holser, Kaplan, 1966); $A = \delta S^{34}$ эвапоритов минус δS^{34} пирита.

Эта модель описывает стационарные условия в океане с потоком (F), который остается постоянным и равным $0,0189 \cdot 10^{14}$ моль S в год, характеризуется величиной δS^{34} , аналогичной средней для земной коры $+1^\circ_{\text{‰}}$. Предполагается также, что резервуар серы в океане (M) остается неизменным ($0,42 \cdot 10^{20}$ моль S) и что разница между δS^{34} пирита и сульфата (A) равна разности средних значений -12 и $+17^\circ_{\text{‰}}$ (относительно стандартного троилита метеорита Каньон Дьябло), т. е. составляет $29^\circ_{\text{‰}}$ (Holser, Kaplan, 1966). Для иллюстрации модели примем, что за период времени (t), равный 100 млн. лет произошло изменение изотопного состава от $\delta S_1^{34} = +25$ до $\delta S_1^{34} = +10^\circ_{\text{‰}}$, что соответствует наблюдаемому изменению изотопного состава серы эвапоритов от карбона до пермо-триаса (см. рис. 7). В этом случае решение уравнения позволяет оценить скорость осаждения пирита, которая должна вызвать наблюдаемые изменения δS^{34} эвапоритов в течение указанного времени.

Расчеты показали, что для объяснения наблюдаемых изменений δS^{34} скорость накопления пирита должна была быть $0,0058 \cdot 10^{14}$ молей S в год вместо $0,0112 \cdot 10^{14}$ моль/год для стационарной модели. Поэтому переход примерно половины ежегодного потока восстановленной серы в эвапоритовые отложения в течение 100 млн. лет может вызвать изменение δS^{34} океана от $+25$ до $+10^\circ_{\text{‰}}$. Сравнимый с этим переход серы из сульфатных отложений в резервуар пирита вновь вызовет повышение δS^{34} .

При моделировании перехода серы из резервуара восстановленной серы в окисленную мы, конечно, в значительной степени упрощаем реальную ситуацию. Среди других факторов, которые могли вызвать изменение δS^{34} от девона до пермо-триаса, можно указать вариации величин потоков серы в океан из восстановленного и окисленного резервуаров и изменения концентрации серы в океане. Однако важно отметить, что колебания δS^{34} не требуют значительных изменений общего потока серы в океане или из него. Таким образом, мы рассматриваем эпохи накопления огромных масс эвапоритов как периоды времени, в течение которых изменяющиеся тектонические условия создавали исключительную обстановку для накопления окисленной серы, и не связываем их с существенными изменениями величины суммарных потоков серы.

Для оценки возможного увеличения относительной роли потока органического углерода, захороняемого в осадках, можно использовать баланс среднего изотопного состава углерода различных резервуаров. Приблизительные средние значения δC^{13} (относительно PDB) карбонатов и органического вещества осадков равны соответственно 0 и -26‰ (Craig, 1953; Degens, 1969). В резервуаре органического вещества, по нашим подсчетам (см. табл. 3), находится доля углерода (f), равная:

$$f = \frac{C_{\text{орг в осадках}}}{C_{\text{общ в осадках}}} = \frac{10,42 \cdot 10^{20} \text{ моль}}{61,25 \cdot 10^{20} \text{ моль}} = 0,170.$$

Эта величина попадает в интервал значений, приводимых в литературе, 0,13—0,27 (Li 1972).

Зная количество восстановленного и окисленного углерода, заключенного в осадочных породах и используя средние значения изотопного состава углерода, мы можем подсчитать величину δC^{13} для «среднего углерода» земной коры. Крейг (Craig, 1953, 1963), используя старые оценки пропорций осадочных пород, подсчитал, что это значение должно быть около -12‰ . Теперь для уравнивания баланса масс изотопов можно использовать наши уточненные оценки распространенности восстановленного и окисленного углерода в осадках:

$$(\delta C_{\text{ср.з.к.}}^{13}) = f(\delta C_{\text{восст}}^{13}) + (1 - f)(\delta C_{\text{окисл}}^{13}). \quad (25)$$

Это уравнение дает для среднего значения C^{13} в земной коре величину $-4,4\text{‰}$, близкую к значению, вычисленному Брёккером (Broecker, 1970), который использовал среднее содержание разных форм углерода в осадках, подсчитанное А. Б. Роновым (1964).

В рамках модели изотопного состава серы, построенной Маккензи, в том виде, как мы ее используем, предполагается скачкообразный переход от стационарной системы к системе, в которой непрерывно в течение 100 млн. лет 50% стационарного

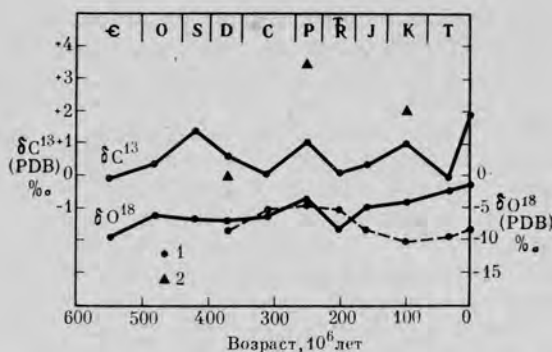


Рис. 8. Изменения величин δC^{13} и δO^{18} карбонатов как функция их геологического возраста

Сплошные линии — морские карбонаты, пунктирные — пресноводные; 1 — Keth, Weber (1964) 2 — Compston 1950).

потока восстановленной серы в океан переходит в сульфатный резервуар. Согласно нашим подсчетам, это вызовет также возрастание скорости накопления органического углерода относительно стационарного состояния на 50%, что соответствует переходу $0,0105 \cdot 10^{14}$ мол./год карбонатного углерода, поступающего в океан, в резервуар органического углерода. Используя аналогичную модель, можно рассчитать, что это изменение вызовет увеличение δC^{13} и осадочного карбоната, и органического углерода примерно на $1,9\text{‰}$ за период в 10^6 лет, после чего значения δC^{13} для органического углерода в осадках будут оставаться постоянными на новом, повышенном уровне практически в течение всех 100 млн. лет. Такое изменение на $+1,9\text{‰}$ приблизительно равно наблюдаемым флуктуациям δC^{13} карбонатных пород (рис. 8). Это показывает, что принятые реакции обмена между резервуарами в общих чертах соответствуют вариациям в породах как δS^{34} , так и δC^{13} . Однако такая детальная интерпретация подобных данных для более древних образцов может оказаться неверной по следующим причинам.

Кейт и Вебер (Keith, Weber, 1964) изучили изменение δC^{13} и δO^{18} в зависимости от геологического возраста (см. рис. 8). В триасовых и более древних породах пределы колебаний δO^{18} перекрывают друг друга для пресноводных и морских образований, тогда как для юрских и более молодых пресноводных карбонатов характерны значительно меньшие (но также положительные) значения δO^{18} , чем для морских карбонатов того же возраста. Кейт и Вебер считают возможной причиной указанного перекрывания интервалов значений в более древних породах вторичную (постседиментационную) перекристаллизацию и изотопный обмен с континентальными водами. Эти процессы должны привести к изменению значения δC^{13} , но в меньшей степени.

Поскольку колебания δS^{34} для пород различного возраста не превышают 3‰ , то, по-видимому, нецелесообразно пытаться детально интерпретировать изотопные отношения углерода пород древнее юры.

Ожидать аналогичной ситуации для возрастной кривой δS^{34} нет оснований. Здесь возрастные вариации имеют гораздо большую амплитуду ($+30 - +10\text{‰}$), и, кроме того, соляные отложения не подвергались воздействию растворов, содержащих значительные количества серы с существенно иным изотопным составом в ходе постседиментационной перекристаллизации. Холсер и Каплан (Holser, Kaplan, 1966) нашли, что превращение гипса в ангидрит и обратный процесс существенно не изменяют изотопный состав серы этих минералов.

РОЛЬ ФОТОСИНТЕЗА

В 1951 г. Руби рассмотрел роль концентрации CO_2 в качестве регулятора фотосинтеза и, следовательно, скорости накопления органического вещества. Опираясь на выведенные здесь соотношения, мы тоже считаем, что, по-видимому, неизбежное увеличение давления CO_2 в атмосфере приводит к тому, что скорость фотосинтеза начинает превышать скорость окисления органического вещества. При данном количестве питательных веществ и постоянстве других факторов для многих растений суши характерна почти линейная зависимость скорости фотосинтеза от содержания в атмосфере CO_2 (Leopold, 1964). Это увеличение продолжается до тех пор, пока давление CO_2 не достигает величины в 3, 4 или 5 раз выше современного. Вероятно, эти значения являются оптимальными.

Нередко высказываются соображения, что CO_2 не является важнейшим лимитирующим питательным веществом и что возрастание содержания CO_2 в атмосфере не должно приводить к росту интенсивности фотосинтеза. Мы предполагаем, что увеличение давления CO_2 приводит к возрастанию скорости фотосинтеза. Это происходит, вероятно, в результате действия следующих механизмов. Одна треть или половина общего глобального производства органического вещества приписывается растениям суши (Hutchinson, 1954, Bolin, 1970). На суше повышенное количество питательных веществ может извлекаться из почв непосредственно в результате возросшей фотосинтетической активности растений. Таким образом, увеличение содержания CO_2 может компенсироваться фотосинтетической деятельностью растений суши, но, с другой стороны, возросшая активность континентальных растений может приводить к поступлению больших количеств питательных веществ в океан и, таким образом, способствовать повышению скорости фотосинтетической деятельности морских водорослей. Кроме того, добавление CO_2 в атмосферу и как следствие понижение pH океанической воды должно

вести к возрастанию концентрации в океане растворенного неорганического фосфора (Krumbein, Garrels, 1952; Stum, Morgan, 1970). Эта зависимость концентраций фосфора от давления CO_2 представляется очень важной, так как позволяет повысить ресурсы фосфора, лимитирующего количество живого вещества в океане.

Таким образом, мы считаем, что постоянство состава атмосферы поддерживается за счет изменения скорости фотосинтеза в зависимости от дополнительного поступления или извлечения компонентов атмосферы в результате изменения масс минеральных резервуаров. Масштабы флуктуации давления CO_2 в атмосфере должны быть значительно больше, чем давления O_2 . До вмешательства человека в систему атмосфера — океан — осадочные породы величины скоростей поступления или удаления CO_2 из атмосферы, выраженные в числах молей в год, вероятно, вряд ли выходили за пределы $1/2$ —2 или $1/3$ —3 средних значений. Требуемые для компенсации изменения скорости фотосинтеза незначительны по отношению к общей глобальной скорости этого процесса. Для двухкратного увеличения среднего количества вновь образующегося органического вещества осадков и, следовательно, для компенсации вдвое большего по сравнению со стационарным количества кислорода в атмосфере достаточно, чтобы разница скоростей фотосинтеза и окисления изменилась только от 0,04 до 0,09% от общей скорости фотосинтеза. В силу почти линейной зависимости скорости фотосинтеза от содержания CO_2 в атмосфере представляется почти несомненным, что даже при максимальных возможных скоростях поступления CO_2 изменение уровня содержания этого газа в атмосфере составит лишь некоторую долю от увеличения скорости биогенного удаления или поступления углекислоты. Отсюда следует, что в течение фанерозоя содержание CO_2 в атмосфере колебалось, не выходя за пределы 0,01—0,09%.

ДРЕВНИЕ РЕЗЕРВУАРЫ

До сих пор мы подчеркивали роль фотосинтеза как механизма, поддерживающего состав атмосферы практически постоянным. Но на ранних этапах истории Земли атмосфера, вероятно, имела сильно восстановительный характер. Большинство исследователей (например, Holland, 1964; French, 1966) считают, что в составе первичной атмосферы большую часть составляли водород и метан. Если это было так, то достижению фанерозойского, близкого к стационарному состоянию должна была предшествовать существенная химическая эволюция атмосферы. Современную систему можно представить как следствие медленного титрования исходной системы кислородом. Этот процесс с энергетической точки зрения мог протекать только при непрерывном поглощении солнечной энергии в процессе фотосинтеза.

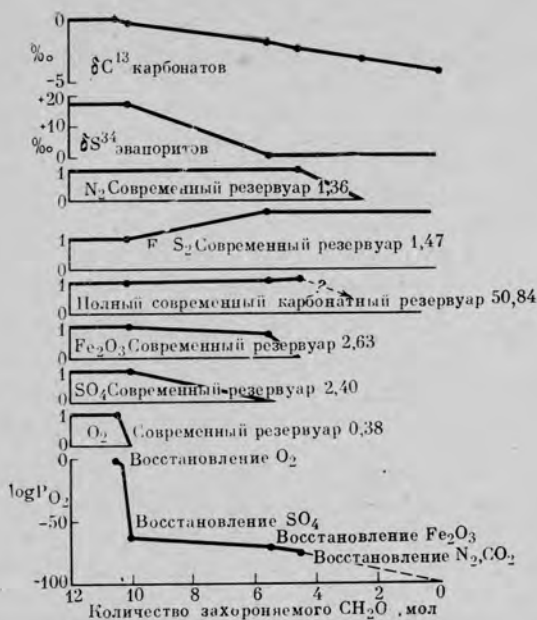


Рис. 9. Титрование окисленной системы органическим веществом, захороненным в осадочных породах. Величины резервуаров даны в 10^{20} мол, а их изменение показано в относительной шкале от 1 до 0.

Если бы фотосинтез прекратился, то в такой системе должны были начаться процессы, которые возвратили бы ее в начальное состояние, более или менее обращая вспять процессы эволюции. С прекращением фотосинтеза существующее органическое вещество должно играть роль восстановителя. Кислород, выделяющийся из атмосферной воды за счет фотолиза при этом не будет играть существенной роли.

Эволюция резервуаров

Предсказанная последовательность событий после прекращения фотосинтеза показана на рис. 9. При построении диаграммы принято предположение, что нет никаких кинетических барьеров и других мешающих факторов, связанных с плохим перемешиванием материала, а также, что реакции происходят в порядке, диктуемом термодинамикой. Модель практически эквивалентна «равновесному титрованию» окисленной системы при поступлении небольших порций восстановителя с остановкой после каждого добавления до тех пор, пока восстановитель не прореагирует полностью.

Дальнейшее обсуждение построено на данных рис. 9 и табл. 5. С прекращением фотосинтеза новое органическое вещество

Таблица 5

Титрование современной осадочной системы органическим веществом

Восстанавливаемый резервуар	Поглощаемое количество CH_2O
1. $0,38 \cdot 10^{20}$ мол O_2	$0,38 \cdot 10^{20}$ мол
2. $2,40 \cdot 10^{20}$ мол $\text{SO}_4^{2-} + \text{CaSO}_4$ (требуется $0,60 \cdot 10^{20}$ мол)	$4,50 \cdot 10^{20}$ мол
3. $2,03 \cdot 10^{20}$ мол Fe_2O_3	$1,02 \cdot 10^{20}$ мол
Полный резервуар воды CH_2O	$= 10,42 \cdot 10^{20}$ мол
Количество использованного CH_2O	$= 5,90 \cdot 10^{20}$ мол
Остаток CH_2O	$= 4,52 \cdot 10^{20}$ мол

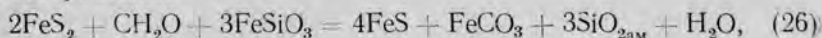
захороняться не будет, а ископаемое органическое вещество должно окисляться по мере постепенного вовлечения в процесс эрозии. Это должно вызвать поглощение кислорода атмосферы и увеличение в ней CO_2 . Уменьшение свободного кислорода должно быть эквивалентно замещено соответствующими количествами CO_2 . Поступление CO_2 в атмосферу должно буферироваться океаном за счет растворения CO_2 в морской воде, усиленного возрастающей растворимостью карбонатов. Приблизительные подсчеты показывают, что в результате мгновенного перехода $0,38 \cdot 10^{20}$ моль O_2 в CO_2 и последующего достижения равновесного распределения CO_2 между атмосферой и насыщенной углекислотой океаном в атмосфере должно установиться давление CO_2 между 0,1 и 0,01 атм. В этом случае система океан — атмосфера в целом будет содержать общее количество неорганического углерода в 8 раз больше современного. Такое высокое давление CO_2 вызывает переход некоторого количества силикатов в карбонаты, что понизит давление CO_2 и несколько увеличит резервуар карбонатных минералов.

Для связывания всего свободного O_2 достаточно только около 4% общего количества органического углерода. Давление O_2 понизится практически до нуля, как только будет использован последний свободный кислород. Органическое вещество начнет переводить сульфат в восстановленную серу, но лишь после того, как давление кислорода упадет до $1 \cdot 10^{-64}$ атм. После перехода всего сульфата в пирит давление O_2 должно поддерживаться приблизительно постоянным на уровне около 10^{-65} атм. При этом расходуетя почти половина (4,5/10,42) первичного органического углерода. Уменьшение $\text{C}_{\text{орг}}$ должно сопровождаться уменьшением количества окисного железа и возрастанием закисного железа и восстановленной серы. Азот остается при этом в виде N_2 .

Следующая существенная реакция восстановления протекает при давлении кислорода около $10^{-69} - 10^{-70}$ атм. В пределах ошибки термодинамических расчетов гематит находится в равновесии одновременно с магнетитом (Fe_3O_4), сидеритом (FeCO_3)

и силикатами закисного железа (при 10^{-1} атм CO_2 и насыщении системы аморфным кремнеземом) при 10^{-69} атм O_2 . Таким образом, при понижении давления кислорода до 10^{-70} атм исчезнет резервуар минералов окиси железа. На этой третьей стадии восстановительных процессов, которая может быть названа стадией «минералов железа», поглощается $1,02 \cdot 10^{20}$ моль, или 10% всего исходного количества органического вещества.

После восстановления окиси железа до магнетита, сидерита и силиката закиси железа органическим веществом система становится для нас слишком сложной, чтобы ее можно было проанализировать детальнее. Большинство элементов в твердой фазе находятся в наиболее низком валентном состоянии из известных в природе. Существенным исключением является сера пирита, которая имеет формальную валентность —1. Можно написать реакцию

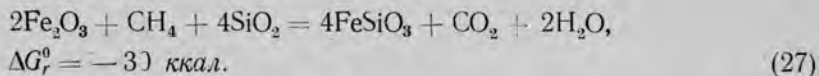


в которой участвуют только твердые фазы и вода. Вычисленная свободная энергия этой реакции составляет —2,45 ккал. Это свидетельствует о том, что органическое вещество способно восстановить пирит до моносulfида железа. Равновесное давление O_2 должно быть около 10^{-80} атм. С другой стороны, при значениях P_{O_2} , меньших чем 10^{-75} атм, CO_2 становится неустойчивой относительно метана, карбонаты будут стремиться разлагаться, и дальше мы не в состоянии проследить судьбу различных резервуаров.

Приведенное описание «деградации» современной системы можно использовать как канву при обсуждении эволюционных процессов. В этих процессах начальная система атмосфера — океан — осадочные породы подвергалась «окислительному титрованию», и важнейшие черты эволюции должны были быть в большей или меньшей степени обратными последовательности событий, предсказанных для процессов последовательного восстановления.

Большинство предположений о природе начальной атмосферы основывается на расчетах состава и относительных концентраций газов в равновесии с корой основного состава при высокой температуре (Holland, 1964; French, 1966). Подобные расчеты дают высокое содержание H_2 , CO и CH_4 . Эта ассоциация не может быть устойчивой в равновесии с веществом коры при низкой температуре. Как и кислые газы, такие как HCl и CO_2 , которые находятся в равновесии с расплавленными породами при высоких давлениях, но интенсивно воздействуют на породы при низких температурах, так и восстановленные газы, выделяемые раскаленной корой, должны реагировать с охлажденным материалом с восстановлением вещества коры и окислением газов. Реакция с соединениями, в которых часть железа имеет валентность +3, такими как магнетит, могло бы теоретически

нарушить равновесие в смеси H_2 , NH_3 , CO и CH_4 . Примером такой реакции может быть следующая:



Равновесное отношение $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 10^{22}$.

Мы пропустим события, которые предшествовали окислению резервуара восстановленного железа. Отметим только, что наша оценка современной массы органического вещества, $10,42 \cdot 10^{20}$ моль, по-видимому, вдвое превышает количество, необходимое для образования $5,9 \cdot 10^{20}$ моль кислорода, которые в настоящее время находятся в резервуарах окисленного железа, сульфата и в виде свободного кислорода (см. табл. 5). Остающиеся $4,5 \cdot 10^{20}$ моль, вероятно, израсходовались на окисление примитивных восстановленных газов. Согласно Холланду (Holland, 1964), $4,4 \cdot 10^{20}$ моль как раз и требуется для окисления H_2 до H_2O , так что общее количество кислорода, необходимого для окисления восстановленных газов, может превысить количество, эквивалентное нашему избытку $4,5 \cdot 10^{20}$ моль органического вещества, в несколько раз. Фотосинтез и накопление органического вещества могли быть лишь одним из трех основных процессов образования свободного кислорода в стадию до окисления закисного железа. Кроме этого процесса, кислород выделялся в верхней атмосфере за счет фотодиссоциации воды с удалением водорода в космическое пространство, а также за счет реакции восстановленных газов с веществом коры и друг с другом еще до достижения равновесия при низких температурах.

В табл. 6 показана цепь последовательных равновесий и соответствующее им давление кислорода, рассчитанное при условии равенства единице активностей остальных реагентов. Основной вывод, вытекающий из таблицы, состоит в том, что ко времени начала окисления минералов закисного железа (приблизительно 10^{-70} атм O_2) в равновесной системе CO , H_2 , NH_3 и CH_4 должны быть уже неустойчивыми. Этот этап был, по-видимому, уже завершен на ранней стадии истории Земли, о чем можно судить на основании минералогии осадочных пород, имеющих возраст 3 млрд. лет и древнее. Как известно, эти породы содержат в значительных количествах пирит, сидерит, магнетит, кальцит и доломит.

Первично-осадочный гематит должен был также начать формироваться примерно при этом же давлении кислорода. Окисление сульфидов должно было происходить в широком интервале давления кислорода, но уже при давлении 10^{-67} атм в океане должны были находиться значительные массы растворенного сульфата. Исходя из предположения, что состав атмосферы контролировался ассоциацией Fe_3O_4 , FeSiO_3 , FeCO_3 и аморфным кремнеземом, находящихся в избыточных количествах, можно

Таблица 6

Давление кислорода для газовых и минеральных равновесий

P_{O_2} при 25°
при единичной
активности

других компонентов

Реакция	
$2 CO_{г} + O_{2г} = 2 CO_{2г}$	$10^{-90,15}$
$CH_2O_{т} + O_{2г} = CO_{2г} + H_2O_{ж}$	$10^{-83,6}$
$2 H_{2г} + O_{2г} = 2 H_2O_{ж}$	$10^{-83,12}$
$4 FeS_{к} + O_{2г} + 2 SiO_{2ам} = 2 FeS_{2к} + 2 FeSiO_{3к}$	$10^{-80,59}$
$4/3 NH_{3г} + O_{2г} = 2/3 N_{2г} + 2 H_2O_{ж}$	$10^{-79,27}$
$1/2 CaSiO_{3к} + O_{2г} + 1/2 CH_{4г} = 1/2 CaCO_{3к} +$ $+ 1/2 SiO_{2ам} + H_2O_{ж}$	$10^{-74,83}$
$1/2 CH_{4г} + O_{2г} = 1/2 CO_{2г} + H_2O_{ж}$	$10^{-71,67}$
$6 FeSiO_{3к} + O_{2г} = 2 Fe_3O_{4к} + 6 SiO_{2ам}$	$10^{-70,07}$
$4 Fe_3O_{4к} + O_{2г} = 6 Fe_2O_{3к}$	$10^{-68,93}$
$4/15 FeS_{2к} + 8/15 CaCO_{3к} + O_{2г} = 2/15 Fe_2O_{3к} +$ $+ 8/15 CaSO_{4к} + 8/15 CO_{2г}$	$10^{-64,93}$
$2/3 H_2S_{г} + O_{2г} = 2/3 SO_{2г} + 2/3 H_2O_{ж}$	$10^{-58,89}$
$4 Mn_3O_{4к} + O_{2г} = 6 Mn_2O_{3к}$	$10^{-35,9}$
$2 SO_{2г} + O_{2г} = 2 SO_{3г}$	$10^{-24,84}$

Принятые обозначения: г — газ, ж — жидкость, ам — аморфная фаза, к — кристалл, т — твердая фаза.

Таблица 7

Давление газов в равновесии с минералами восстановленного железа

Реакции

Давление газа

$6 FeSiO_{3к} + O_{2г} = 2 Fe_3O_{4к} + 6 SiO_{2ам}$	$P_{O_2} = 10^{-70,07}$
$FeSiO_{3к} + CO_{2г} = FeCO_{3к} + SiO_{2ам}$	$P_{CO_2} = 10^{-1,202}$
$2 FeCO_{3к} + O_{2г} + 4 H_2S_{г} = 2 FeS_{2к} + 2 CO_{2г} + 4 H_2O_{ж}$	$P_{H_2S} = 10^{-8,34}$
$2 H_2O_{ж} + 12 FeSiO_{3к} + CO_{2г} = CH_{4г} + 4 Fe_3O_{4к} +$ $+ 12 SiO_{2ам}$	$P_{CH_4} = 10^{-4,39}$
$6 H_2O_{ж} + 18 FeSiO_{3к} + 2 N_{2г} = 6 Fe_3O_{4к} + 4 NH_{3г} +$ $+ 18 SiO_{2ам}$	$P_{N_2}^* = 10^{-1,108}$
	$P_{NH_3} = 10^{-6,95}$
$2 H_2O_{ж} = 2 H_{2г} + O_{2г}$	$P_{H_2} = 10^{-6,5}$

* Общее давление смеси на $N_2 + NH_3$ принято 0,78 атм.

Принятые обозначения: г — газ, ж — жидкость, ам — аморфная фаза, к — кристалл.

рассчитать пропорции газов в атмосфере. Результат приведен в табл. 7. Он указывает на преобладание N_2 и CO_2 на этой стадии эволюции; H_2S , CH_4 , NH_3 и H_2 становятся второстепенными или редкими компонентами атмосферы. Иными словами, можно сказать, что первичные CO и CH_4 были переведены в CO_2 и карбонатный резервуар, а NH_3 перешел в резервуар N_2 .

Океаны на этой стадии не должны были содержать растворенный сульфат, и катионы должны были балансироваться Cl^- и HCO_3^- . Руби (Rubey, 1951) привел серию расчетов состава древних океанов. Мы выполнили здесь еще один расчет в надежде, что эти цифры могут рассматриваться как качественная основа для обсуждения реальной ситуации. Расчеты были проведены на основании данных табл. 7, а также при допущении, что концентрация Cl^- была аналогичной современной и что наряду с уже упомянутыми минералами железа равновесие достигалось также с кальцитом и доломитом. Результаты представлены в табл. 8. Основное отличие от современной морской воды состоит

Таблица 8

Реконструкция состава древней морской воды * (в моль/1000 г H_2O)

$P_{O_2} = 10^{-70,07}$	$Ca_{aq}^{2+} = 10^{-1,95} (0,011)$
$P_{CO_2} = 10^{-1,20}$	$Mg_{aq}^{2+} = 10^{-1,53} (0,030)$
$P_{CH_4} = 10^{-4,39}$	$Fe_{aq}^{2+} = 10^{-4,13} (0,000074)$
$P_{H_2} = 10^{-0,11}$	$K_{aq}^{+} = 10^{-2} (0,01)$
$P_{NH_3} = 10^{-6,95}$	$Na_{aq}^{+} = 10^{-0,330} (0,47)$
$P_{H_2S} = 10^{-8,34}$	$Cl_{aq}^{-} = 10^{-0,26} (0,55)$
$HS_{aq}^{-} = 10^{-5,41}$	$SiO_{2aq} = 10^{-2,7} (0,002)$
$SO_{4aq}^{2-} = 10^{-10,4}$	$pH = 10^{-6,68}$
$HCO_{3aq}^{-} = 10^{-2,02} (0,0094)$	

* Равновесие при 25° с $FeSiO_3$, FeS_2 , $FeCO_3$, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, аморфным SiO_2 . Принято также, что концентрации Na , K и Cl и коэффициенты активности всех ионов равны современным.

Принятые обозначения: aq — ионы в растворе.

в следующем: отсутствие свободного O_2 , отсутствие SO_4^{2-} , увеличенная в четыре раза концентрация HCO_3^- , присутствие ощутимого количества растворенного железа (4 мг/л), повышение pH на единицу. Наблюдаются также небольшие отличия в содержании Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Таким образом, эта система океан—атмосфера должна значительно отличаться от современной большим количеством углерода в океаническом и атмосферном резервуарах. Океанический резервуар должен был содержать по сравнению с современным количеством $0,03 \cdot 10^{20}$ моль, $0,135 \cdot 10^{20}$ моль (подсчитано на ос-

новании концентрации HCO_3^- , приведенной в табл. 8). При изменении условий до современных океан и атмосфера должны были потерять в целом около $0,214 \cdot 10^{20}$ моль углерода, который должен был перейти в резервуар органического углерода или в резервуар карбонатных пород.

Мы снова подчеркиваем ненадежность конкретных цифр, приведенных нами, и обращаем внимание только на то, что при эволюции от условий, которые были 3 млрд. или больше лет назад, до современности должно было произойти существенное перемещение углерода из атмосферы и океана в резервуар осадочных пород (включая и CH_2O).

Продолжим рассмотрение эволюции системы от времени приблизительно 3 млрд. лет назад с давлением кислорода 10^{-70} атм, следуя в обратном порядке кривой восстановления. Дальнейшие изменения состава замедляются буферированием кислородных ресурсов системы, расходуемых на окисление минералов восстановленного железа и серы. Представляется вероятным, что окислительный потенциал океана и атмосферы всегда был гораздо выше, чем на это указывают химические особенности осадков соответствующего времени. Уже незначительная изоляция осадочной системы ведет к исчерпанию кислорода и появлению минералов, указывающих на анаэробную среду, даже сейчас, когда океан и атмосфера очень богаты свободным кислородом. При более низком, но еще достаточном для поддержания жизни уровне содержания свободного кислорода влияние ограниченного контакта с атмосферой должно быть еще больше, и во всех случаях, за исключением условий с высокой скоростью седиментации, осадки будут отражать локальный недостаток кислорода скорее, чем действительный состав океана и атмосферы (Broecker, 1970).

Ряд особенностей кремнисто-железистых формаций, которые достигли максимума своего развития около 2 млрд. лет назад, могут служить доказательством этого возможного расхождения между окислительным состоянием осадков, с одной стороны, и океана и атмосферы, — с другой. Джэймс (James, 1954, 1966) в своей классической монографии, посвященной железистым породам, описывает ситуацию достаточно ясно. Вкратце он отмечает, что пиритовые фации имеют высокое содержание органического вещества и что сера должна поступать за счет редукции морского сульфата. Сидеритовые фации также содержат заметные количества органического материала. Кроме того, для них характерна ненарушенная и протягивающаяся на большие расстояния тонкая слоистость, что свидетельствует об осаждении в относительно спокойном бассейне. С другой стороны, гематитовые фации представляют собой мелководные отложения, несущие следы механических нарушений, сопровождавших осаждение. Они не содержат органического вещества. Эта картина приводит к выводу, что все фации, за исключением гематитовой, обра-

зуются в локальных условиях, и только гематитовая фация находится в состоянии, близком к равновесию, с содержащей умеренное количество кислорода атмосферой.

Таким образом, описывая условия в целом, можно сказать, что 2 млрд. лет назад в океане уже имелся сульфат, а в атмосфере было достаточно кислорода для одновременного окисления железа до Fe_2O_3 и полного «сгорания» органического вещества осадков, отлагавшихся в мелководных условиях при взаимодействии атмосферы, воды и осадков.

Следовательно, окисление железистых карбонатов и силикатов, которое следует за окислением сульфидов до сульфатов, а затем появление свободного кислорода, как это можно было бы ожидать в соответствии со строгой последовательностью равновесий, возможно, и не имеет места. Вместо этого появление кислородного, сульфатного резервуаров и резервуара окисного железа, вероятно, происходило одновременно. Подобная картина соответствует концепции эволюции океана и атмосферы, предложенной А. Б. Роновым (Ронов, 1971). Относительная скорость формирования этих резервуаров, однако, могла заметно колебаться во времени. Ролс и Морс (Rhodes, Morse, 1971) указали на интересный параллелизм между насыщенностью кислородом различных современных обстановок осадконакопления и соответствующей фауны с появлением определенных видов организмов в ходе геологического времени. Результаты этой работы позволяют утверждать, что современный уровень свободного кислорода не был достигнут по крайней мере до позднедокембрийского времени. Если это действительно было так, то можно считать, что резервуары сульфата и окисного железа были уже в значительной своей массе сформированы еще до того, как резервуар свободного кислорода достиг близкого к современному состояния.

Изотопные данные

Описанная последовательность событий вполне согласуется с данными по изотопному составу углерода в докембрийском органическом веществе. Олер с соавторами (Oehler et al., 1972) определили δC^{13} органического вещества из свазилендской серии $(3,0-3,4) \cdot 10^9$ лет и из других докембрийских образований Африки, Австралии и Северной Америки. На рис. 10 показаны эти результаты, а также среднее значение δC^{13} для палеозойского осадочного органического вещества (Degens, 1969). Следует подчеркнуть, что для значений δC^{13} для любого данного промежутка времени характерен значительный разброс, и поэтому следующие рассуждения носят в высшей степени предварительный характер.

Наибольший интерес представляют значения δC^{13} образцов из древнейших частей разреза свазилендской серии. Их среднее



рис. 10. Изменения величины δC^{13} органического вещества осадочных пород как функция их геологического возраста (Oehler et al., 1972)

Вертикальные черточки указывают пределы отклонения значений δC^{13} от среднего; горизонтальные — интервал времени

значение, равное -16‰ , выходит за обычные пределы, установленные для восстановленного углерода несомненно биологического происхождения, но в целом они сопоставимы со значениями, характерными для первичного органического вещества углистых хондритов (Oehler et al., 1972). Значение δC^{13} для более молодых пород понижается в среднем до -29 или -30‰ , а в отложениях возраста около 1,5 млрд. лет возрастает приблизительно до -26‰ — среднего значения для палеозойских пород.

Различия между древнейшими (-16‰) образцами и более молодыми могут отражать геологические события, которые привели к перераспределению изотопов в резервуаре углерода, или это резкое изменение может соответствовать времени зарождения биохимического механизма (фотосинтеза), способного фракционировать изотопы углерода аналогично современным автотрофным организмам (Oehler et al., 1972). Органическое вещество пород возраста от 3 до 1,6 млрд. лет имеет δC^{13} в среднем более низкое (-29 или -30‰), чем органическое вещество более молодых осадков (-26‰). Это может означать, что резервуар органического углерода составлял приблизительно половину его теперешнего размера или что в атмосфере было более высокое содержание CO_2 , что вело к более сильному фракционированию изотопов между восстановленным и окисленным углеродом (Epstein, 1968).

Простой подсчет баланса масс иллюстрирует этот эффект. В нашей модели масса органического вещества, накопленного в течение этого интервала времени, должна быть строго эквивалентной количеству O_2 , достаточному для окисления восстановленного железа ($1,02 \cdot 10^{20}$ моль). К этому надо добавить еще «остаточное» органическое вещество (см. табл. 5), которое могло бы пойти на окисление восстановленных газов ($4,52 \cdot 10^{20}$ моль).

Как указывалось выше, этот этап завершился окислением соединений железа, и в конце этого периода минералы закисного железа перестают контролировать состав атмосферы. Эпштейн (1968) обнаружил, что углерод растений, растущих при концентрациях CO_2 , превышающих в 50 раз современный уровень, характеризуется пониженными на 28°_{oo} значениями δC^{13} . Поэтому доля (f) всего углерода осадков, находящаяся в виде органического углерода, должна составлять $5,54/61,26 = 0,09$. Этот углерод мог иметь значение δC^{13} на 28°_{oo} ниже, чем углерод карбонатов.

Можно составить среднее уравнение изотопного баланса масс для этого интервала времени (1,4 млрд. лет), используя среднюю величину δC^{13} для углерода коры ($-4,4^\circ_{\text{oo}}$), полученную ранее в этой статье. Уравнение баланса масс принимает вид:

$$f\delta\text{C}^{13}_{\text{орг}} + (L - f)(\delta\text{C}^{13}_{\text{орг}} + 28^\circ_{\text{oo}}) = -4,4^\circ_{\text{oo}}. \quad (28)$$

Рассчитанное по этому уравнению δC^{13} органического вещества, накопившегося в интервале между 3,0 и 1,6 млрд. лет, составляет $-29,8^\circ_{\text{oo}}$. Такое же значение для этого периода показано на рис. 10. По мере увеличения массы резервуара органического углерода до современного уровня и уменьшение содержания CO_2 в атмосфере δC^{13} органического вещества должно возрасти до -26°_{oo} . Это состояние могло уже наступить между 1 и 2 млрд. лет назад. Такую же оценку на аналогичных основаниях получил Эпштейн (1968).

Из-за больших вариаций наблюдаемых значений δC^{13} восстановленного углерода осадочных пород следует снова подчеркнуть, что эти интерпретации данных Олера с сотрудниками (Oehler et al., 1972) являются весьма ненадежными и сами по себе без сопоставления с другими фактами не могут служить основанием для разработки подобных представлений. Однако эти данные не противоречат модели предложенной здесь для ранней эволюции состава океана и атмосферы.

Переход к стационарному состоянию

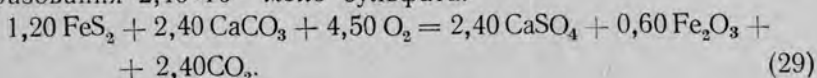
В связи с различными осложнениями, которые рассматривались выше, мы не можем построить модель системы атмосферы, океана и осадков так, чтобы проследить эволюционный переход океана и атмосферы в стационарное состояние. Фотосинтез должен был играть наиболее важную роль в образовании свободного атмосферного кислорода (Gregor, 1971), но проблема состоит в том, что должен был образоваться избыток кислорода сверх того количества, которое требуется для полного окисления резервуара восстановленных элементов. Только выделение этого избыточного количества могло привести к накоплению свободного кислорода в атмосфере (Van Valen, 1971). В самых общих:

чертах можно сказать, что на протяжении всего времени, когда фотосинтетический кислород в существенной степени расходовался на неорганические реакции, сопровождавшиеся большим выделением CO_2 , чем выделением кислорода, органическое вещество должно было накапливаться, а атмосфера оставаться обогащенной CO_2 . Мы склонны считать, что причиной эволюции явилось постепенное сокращение резервуара FeCO_3 . Когда железо в основной массе перешло в окисленный резервуар, фотосинтез приобрел определяющее значение, содержание CO_2 в атмосфере упало до низких уровней и стало контролировать фотосинтез, кислород стал устойчивым компонентом атмосферы. Карбонат железа исчез из основных типов осадков, с падением давления CO_2 большое значение приобрели реакции с силикатами и карбонатами магния, сменяющие друг друга в цикле эрозии и отложения. В окислительно-восстановительных реакциях в осадочном цикле в дальнейшем участвуют главным образом соединения серы и органическое вещество.

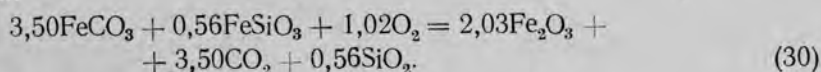
Атмосферный кислород

Процессы формирования современной атмосферы можно рассматривать как один из типов реакций перехода вещества между резервуарами. Возникает проблема: найти способ перехода компонентов из резервуаров FeS_2 , FeCO_3 и FeSiO_3 таким образом, чтобы получить $2,63 \cdot 10^{20}$ моль Fe_2O_3 *; $2,40 \cdot 10^{20}$ моль сульфата и $0,38 \cdot 10^{20}$ моль O_2 (см. табл. 5). Это может быть выполнено следующим образом.

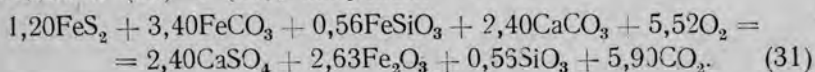
Во-первых, окисляем пирит в количестве, достаточном для образования $2,40 \cdot 10^{20}$ моль сульфата.



При этом образуется только $0,6 \cdot 10^{20}$ моль Fe_2O_3 . Остающиеся $2,03 \cdot 10^{20}$ моль необходимо получить за счет окисления FeCO_3 и FeSiO_3 . Кроме того, еще нужно получить $0,38 \cdot 10^{20}$ моль свободного O_2 . Этим требованиям могут отвечать следующие реакции:

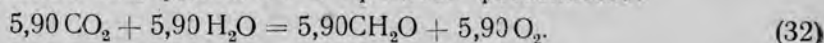


Складывая (29) и (30), получаем:

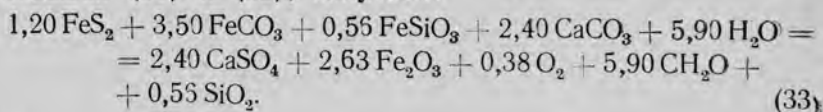


* Избыточное количество Fe_2O_3 в коре было подсчитано из предположения, что средняя осадочная порода в настоящее время содержит 3,50% Fe_2O_3 (Garrels, Mackenzie, 1971), но до появления в атмосфере свободного кислорода она должна была иметь $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 0,44$, соответствующее средней изверженной породе (Wickman, 1954).

Наконец CO_2 удаляется в процессе фотосинтеза:



Складывая (31) и (32), получаем:



Реакция (33) показывает, что необходимая масса резервуаров сульфата, Fe_2O_3 и свободного кислорода может быть получена путем соответствующего подбора количеств FeS_2 , FeSiO_3 и FeCO_3 .

Необходимо специально подчеркнуть роль окисления FeCO_3 в образовании свободного кислорода. На окисление FeS_2 и FeSiO_3 в любых комбинациях расходуется больше кислорода, выделяется CO_2 . Следовательно, фотосинтез не может продуцировать необходимое количество кислорода только за счет выделяющейся в этих реакциях углекислоты. С другой стороны, FeCO_3 выделяет 4 моля CO_2 на 1 моль O_2 , расходуемый на окисление железа до Fe_2O_3 , так что фотосинтез вполне может обеспечить необходимое количество кислорода за счет ресурсов самой реакции разложения сидерита. Количество свободного кислорода в современной стационарной атмосфере, по-видимому, является случайным в том смысле, что оно, очевидно, зависит от относительного количества сидерита в «докислородных» породах. Если бы было больше сидерита, то для фанерозойской стационарной системы был характерен несколько более высокий уровень содержания кислорода.

Как указывалось выше, конкретные временные соотношения роста давления свободного кислорода и окисления пирита, сидерита и железистого силиката невозможно предсказать в связи с неопределенностью данных о скоростях соответствующих реакций. Проблема может быть иллюстрирована гипотетическим лабораторным экспериментом (рис. 11). Заполненный водой сосуд содержит в виде порошка 1,2 моля пирита, 3,5 моля сидерита, 0,6 моля FeSiO_3 , 2,4 моля кальцита и небольшие количества аморфной SiO_2 . Этот сосуд соединяется затем со вторым сосудом объемом 22,4 л, первоначально содержащего только N_2 . Через некоторое время давление газа в этих сосудах выравнивается, как это показано на рисунке. Обратим внимание, что второй сосуд содержит также семена травы и немного удобрений. Начальное давление кислорода в системе должно быть 10^{-79} атм, а давление CO_2 — около 10^{-1} атм. P_{O_2} будет контролироваться равновесием между соединениями железа и Fe_2O_3 (или Fe_3O_4), P_{CO_2} — равновесием между FeCO_3 , FeSiO_3 и аморфной SiO_2 . Трава всходит и растет (при доступе света). Условия будут идеальными для высокой скорости фотосинтеза: повышенное содержа-

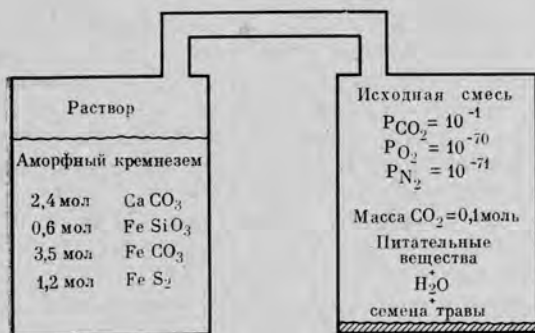


Рис. 11. Опыт, иллюстрирующий эволюцию атмосферного кислорода

ние CO_2 и низкая концентрация O_2 (Gibbs, 1970). Рост травы должен быстро привести к снижению P_{CO_2} примерно до 10^{-4} атм, т. е. приблизительно до величины, при которой прекращается фотосинтез; P_{O_2} одновременно возрастает до 10^{-1} атм. Затем рост прекращается. Однако все три минерала закиси железа неустойчивы при 10^{-1} атм O_2 . Дальнейшие события зависят от относительной реакционной способности FeCO_3 , FeSiO_3 и FeS_2 .

Если предположить, что FeSiO_3 реагирует быстро, а остальные два минерала инертны, то FeSiO_3 будет захватывать выделяемый кислород и вновь понижать P_{O_2} до 10^{-70} атм. CO_2 не будет образовываться, так что P_{CO_2} будет оставаться на уровне 10^{-4} атм, и растения не будут расти. Если предположить, что реакционноспособным минералом будет только FeS_2 , а остальные два — инертны, то будет происходить окисление пирита до Fe_2O_3 , H_2SO_4 будет переходить в раствор и в конечном счете даст гипс при взаимодействии с CaCO_3 . В соответствии с реакцией (29) окисление пирита будет давать $\frac{1}{2}$ моль CO_2 на 1 моль поглощаемого кислорода, поэтому эта реакция должна привести к кратковременной вспышке роста травы вследствие выделения CO_2 по мере поглощения O_2 , но в дальнейшем процессы в такой системе должны быстро затухать. Реакция остановится после того, как образуется 0,2 моль органического растительного вещества; при этом P_{CO_2} снова станет равным 10^{-4} атм и P_{O_2} понизится до 10^{-70} атм.

Но если реагирует FeCO_3 , а FeS_2 и FeSiO_3 инертны, произойдет целая серия событий. Во-первых, трава будет расти и масса органического вещества достигнет 0,1 моль. При этом P_{CO_2} понизится до 10^{-4} атм, а P_{O_2} — возрастет до 10^{-1} атм. Это количество O_2 будет реагировать с сидеритом с выделением 0,4 моль CO_2 (и некоторого количества Fe_2O_3). 0,4 моль CO_2 будут использованы в свою очередь растениями, и количество органического вещества возрастет до 0,5 моль; P_{O_2} увеличится до 0,4 атм. Поглощение этого кислорода сидеритом приведет к увеличению

давления CO_2 до 1,6 атм. Если предположить, что рост травы происходит гораздо быстрее, чем окисление сидерита, то P_{CO_2} в сосудах будет оставаться приблизительно постоянным и несколько более высоким, чем критический уровень для растений, тогда как P_{O_2} будет расти непрерывно. Если трава не погибнет от кислородного отравления, то конечное давление кислорода при полном окислении сидерита составит 3,6 атм.

Эти три серии событий, приводящих к существенно различным составам атмосферы в сосудах, являются крайними случаями возможного поведения системы. Их реализация зависит от соотношения скоростей реакций, а также от степени контакта восстановленных железистых минералов с атмосферой. В качестве общего заключения можно сказать, что как только скорость фотосинтеза достигает современного глобального уровня, содержание CO_2 в атмосфере должно уменьшиться до значения, близкого к точке компенсации (0,01%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Опираясь на данные по современным резервуарам главных компонентов осадочных пород и на подсчеты средних величин потоков за последние несколько сотен миллионов лет, была разработана стационарная модель системы осадки — океан — атмосфера. В рамках этой модели можно показать сложные химические взаимодействия между главными минеральными резервуарами и существенное влияние, которое все они оказывают на атмосферу. Анализ этой модели приводит к выводу, в частности, что массы CO_2 и O_2 , прошедшие через атмосферу в течение геологического времени, во много раз превышают современные их массы в этом резервуаре.

2. Модель была затем модифицирована для того, чтобы она лучше соответствовала реальным условиям постоянства океана и атмосферы в фанерозойское время. Описание такой стационарной системы основано на законах массопереноса между минеральными резервуарами. Мы рассмотрели несколько примеров гипотетических реакций переноса, которые должны были привести к существенным изменениям масс резервуаров. В результате анализа было показано огромное значение изменений скорости фотосинтеза для поддержания постоянства состава атмосферы и океана. Было высказано предположение, что увеличение скорости фотосинтеза с возрастанием содержания в атмосфере CO_2 или, наоборот, уменьшение скорости фотосинтеза при снижении давления углекислоты является основным механизмом, поддерживающим постоянство состава океана и атмосферы.

3. Далее была рассмотрена эволюция системы атмосфера — океан — осадки, завершившаяся формированием нового — стационарного — состояния океана и атмосферы незадолго до нача-

ла фанерозоя. Сначала мы обсудили модель деградации современной системы. В основу этой модели положено условие прекращения фотосинтеза и возможности самопроизвольного восстановления системы. Установленная таким образом последовательность событий была использована затем в качестве руководящего принципа для обсуждения эволюции системы. При этом мы полагали, что эта эволюция шла в направлении, обратном процессам восстановления. Этот анализ привел к выводу о параллельном росте массы окисленного железа, сульфата, органического вещества и свободного кислорода за счет минералов восстановленных форм железа. Были высказаны также общие соображения относительно изменения средних значений δS^{13} и δS^{34} для резервуара углерода (карбонатного и органического) сульфата.

4. Было показано, что образование свободного кислорода в атмосфере связано с определенным соотношением скоростей поглощения O_2 и выделения CO_2 при окислении резервуара минералов восстановленного железа. Установлено, что если скорость выделения CO_2 превышает скорость поглощения кислорода, то в результате фотосинтетической деятельности должен накапливаться в атмосфере свободный кислород. Показано, что масса свободного кислорода в современной атмосфере должна коррелировать с соотношением количеств FeS_2 , $FeSiO_3$ и $FeCO_3$ в осадках, окисление которых началось приблизительно 2 млрд. лет назад. Достижение стационарного состояния приблизительно к 600 млн. лет назад связывается нами с окислением большей части массы существовавшего ранее резервуара $FeCO_3$ с последующим уменьшением содержания CO_2 в атмосфере примерно до современного уровня и ограничением скорости фотосинтеза современным уровнем CO_2 в атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

- Broecker W. S.* A boundary condition on the evolution of atmospheric oxygen.— J. Geophys. Res., 1970, **75**, 3553—3557.
- Bolin B.* The Carbon Cycle.— Sci. Amer., 1970, **233**, 124—132.
- Chave K. E.* Aspects of the Biogeochemistry of magnesium. I. Calcareous marine organisms.— J. Geol., 1954, **62**, 587—599.
- Cloud P., Giber A.* The oxygen cycle.— Sci. Amer., 1970, **223**, 110—123.
- Compston W.* The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1960, **18**, 1—22.
- Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, **3**, 53—92.
- Craig H.* The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas.— Proc. Spoleto Nuclear Geology Conference; Nuclear Geology on Geothermal areas, Consiglio Nazionale Delle Ricerche. Laboratorio di Geologia Nucleare. Pisa, 1963, 17—53.
- Deevey E. S.* Mineral cycles.— Sci. Amer., 1970, **233**, 148—158.
- Degens E. T.* Biogeochemistry of stable isotopes. In «Organic Geochemistry». New York, 1969, 304—329.
- Drever J. I.* Early diagenesis of clay minerals. Rio Ameca Basin, Mexico.— J. Sed. Pet., 1971, **41**, 982—994.
- Epstein S.* Distribution of carbon isotopes and their biochemical and geochemical significance.— In «CO₂: Biochemical and Physiological Aspects», Symposium at Haverford College, 1968. NASA, Office of Technology Utilization, 1968, 5—14.
- Fanale F. P.* A case for catastrophic early degassing of the earth.— Chem. Geol., 1971, **8**, 79—105.
- French B. V.* Some geologic implications of equilibrium between graphite and a C—H—O gas phase at high temperatures and pressures.— Rev. Geophys., 1966, **4**, 223—253.
- Garrels R. M., Mackenzie F. T.* Evolution of Sedimentary Rocks. New York, 1971, 397 p.
- Garrels R. M., Mackenzie F. T.* A quantitative model for the Sedimentary rock cycle.— Marine Chem., 1972, **1**, p. 21—41.

- Gibbs M. The inhibition of photosynthesis by oxygen.—*Amer. Sci.*, 1970, 58, 634—640.
- Gregor B. Carbon and atmospheric oxygen.—*Science*, 1971, 174, 316—317.
- Holland H. D. On the chemical evolution of the terrestrial and Cytherean atmosphere.—In «The Origin and Evolution of Atmosphere and Oceans». New York, 1964, 86—101.
- Holland H. D. The abundance of CO₂ in the earth's atmosphere through geologic time.—In «Origin and distribution of the elements». London, 1968, 951—954.
- Holland H. D. The geologic history of sea water—an attempt to solve the problem.—*Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1972, 36, 637—651.
- Holland H. D. Ocean water, nutrients, and atmospheric oxygen. Preprint, 1972, 21 p.
- Holser W. T., Kaplan I. R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates.—*Chem. Geol.*, 1966, 1, 93—135.
- Hutchinson G. E. The biochemistry of the terrestrial atmosphere.—In «The Earth as a Planet». Chicago, 1954, 371—433.
- James H. Sedimentary facies of iron formation.—*Econ. Geol.*, 1954, 49, 235—293.
- James H. L. Chemistry of the iron—rich sedimentary rocks.—In «Data of Geochemistry», 6th ed.—U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1966, 44OW, W1-W60.
- Kastner M. Authigenic feldspars in carbonate rocks.—*Amer. Min.*, 1971, 56, 1403—1442.
- Keith M. L., Weber J. N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils.—*Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1961, 28, 1787—1816.
- Krumbein W. C., Garrels R. M. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation—reduction potentials.—*J. Geol.*, 1952, 60, 1—33.
- Leopold A. C. Plant and Development. New York, 1964, 466 p.
- Li Y. H. Geochemical mass balance among lithosphere, hydrosphere, and atmosphere.—*Amer. J. Sci.*, 1972, 272, 119—137.
- Mackenzie F. T., Garrels R. M. Chemical mass balance between rivers and oceans.—*Amer. J. Sci.*, 1966, 264, 507—525.
- McKenzie J. A. A mathematical model for the isotopic balance of sulfur in the oceans. Preprint, 1972.
- Oehler D. Z., Schopf J. W., Kvenvolden K. A. Carbon isotopic studies of organic matter in Precambrian rocks.—*Science*, 1972, 172, 1246—1248.
- Perry E. A., Hower Jr., J. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments.—*Clays Clay Min.*, 1970, 18, 165—177.
- Rasool S. I., Schneider S. H. Atmospheric carbon dioxide and aerosols: effects of large increases on global climate.—*Science*, 1971, 173, 138—141.
- Rhoads D. C., Morse J. W. Evolutionary and ecologic significance of oxygen—deficient marine basins.—*Lethaia*, 1971, 4, 413—428.
- Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью).—*Геохимия*, 1958, № 5, с. 409—423.

- Ронов А. Б.* Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы.— *Геохимия*, 1964, № 8, с. 715—743.
- Ronov A. B.* Allgemeine entwicklungstendenzen in der zusammensetzung der ausseren Erclhulle. *Ges. Geol. Wiss., A., Geol. Palaont.*, 1971, 16, 331—350.
- Rubey W. W.* Geologic history of sea water: An attempt to state the problem. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1951, 62, 1111—1147.
- Sagan C., Mullen G.* Earth and Mars: Evolution of atmospheres and Surface temperatures.— *Science*, 1972, 177, 52—56.
- Sillén L. G.* The physical chemistry of sea water.— In «*Oceanography*», Washington, 1961, 549—581.
- Sillén L. G.* The ocean as a chemical system.— *Science*, 1967, 156, 1189—1197.
- Sillén L. G.* Gibbs Phase Rule and Marine Sediments.— In «*Equilibrium Concepts in Natural Water System*».— Series 67. Washington, 1967, 57—69.
- Stumm W., Morgan J. J.* *Aquatic Chemistry*. New York, 1970, 583 p.
- Тод Х. Г., Монстер Дж.* Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах.— Сб. «Химия земной коры», т. II. Изд-во «Наука», 1964.
- Wickman F. E.* The «total» amount of sediments and the composition of the «average igneous rock».— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1954, 5, N 3, 97—110.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Стационарные модели для главных элементов	3
Обмен резервуаров с постоянными по составу океаном и атмосферой	19
Баланс энергии	22
Стабильные изотопы и накопление избытка сульфата	23
Роль фотосинтеза	27
Древние резервуары	28
Заключение	42
Литература	44

Р. М. Гаррелс

**Круговорот углерода, кислорода и серы
в течение геологического времени**

*Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом
геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского*

Редактор издательства *И. А. Клинцева*
Технический редактор *И. Н. Жмуркина*
Корректор *Г. Н. Лац*

Сдано в набор 20/V 1975 г. Подписано к печати 8/IX 1975 г.

Формат 60×90¹/₁₆. Бумага № 2. Усл. печ. л. 3.

Уч.-изд. л. 2,9. Тираж 1500 экз. Т-14933. Тип. зак. 4567.

Цена 24 коп.

Издательство «Наука»

103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10