

中文版序一

For more than a century, we've recognized that the movements and availability of many chemical elements at the surface of the Earth are affected by biology, defining an interdisciplinary scientific field known as biogeochemistry. With the Earth's burgeoning population and increasing resource demands, humans now have a huge impact on the movement of geological materials at the Earth's surface—in many cases more than doubling the natural movement of materials in the Earth's global biogeochemical cycles. Indeed, the impact of a single species, *Homo sapiens*, now dominates many aspects of the Earth's biogeochemistry, with deleterious effects on the environment both locally and globally.

Human impacts on the carbon cycle are well known, yielding anticipated global changes in the Earth's climate. Likewise, human impacts on the availability of nitrogen, largely to improve agricultural yield, leave their mark on greater levels of water pollution in rivers and coastal marine waters. Nitrogen that escapes from agricultural fields, largely as ammonia, affects air quality, especially fine particulate matter, in regions downwind of agriculture. Other gaseous losses of nitrogen yield acidic rain and depletion of stratospheric ozone.

Human extraction of a wide variety of chemical elements—boron, copper, lithium, mercury and vanadium—from the Earth's crust now vastly exceeds the natural release of these materials from rock weathering, yielding high inadvertent pollutant concentrations in runoff waters and potential resource depletion for future generations. Our extraction of phosphorus from the Earth's crust is likely to deplete the global supplies of mineable phosphorus within this century.

一个多世纪以来，我们认识到地球表面众多化学元素的迁移过程和有效性均受生物学影响，研究该问题的多学科交叉领域被命名为生物地球化学。随着地球人口的激增和资源需求的持续增长，人类对地球表面地质物质迁移造成了巨大影响，在很多情况下，超过了全球生物地球循环物质自然迁移量的两倍之多。事实上，人类的影响已主导了生物地球化学的多个方面，给区域和全球造成了不良影响。

人类对碳循环的影响已经众所周知，引起预期的全球气候变化。同样，人类对氮有效性的影响极大地提高了农业产出，但同时导致了河流和滨海水体高水平氮污染。农业土壤释放的氮，大多为氨气（尤其是细小颗粒物），影响了下风向地区的大气质量。其他含氮气体排放则会引起酸雨和平流层臭氧的损耗。

人类从地壳中提取各类化学元素，如硼、铜、锂、汞和钒等，提取量远远超过岩石风化的自然释放量，导致地表水污染物浓度升高，并减少了人类后代可利用的潜在资源。人们从地壳获取磷素可能会导致全球矿物磷供应在本世纪被消耗殆尽。

We wrote this textbook to satisfy the curiosity of a growing cadre of students who are fascinated by the role of biology in controlling geological processes on Earth—from the earliest dawn of life on Earth to modern times. Understanding the role of microbial processes should bring some humility to the human species; microbial processes have stabilized Earth's surface conditions for much of its history. The current impact of humans is upsetting earth system processes, with impacts on climate, stratospheric ozone, seawater chemistry and biodiversity. Nearly all environmental problems that face us have a chemical component, which must be understood from the molecular to global levels.

From the beginning of our work on a textbook for biogeochemistry, we wanted to have an edition in Chinese for students in China. China will play a huge role in the health of our environment in the coming years. Graciously, Dr. Shen Yu of the Institute of the Urban Environment in the Chinese Academy of Sciences, offered to guide the translation effort with his colleagues and students. The result is a delightful volume, which we hope will aid a new generation of students in China to continue their work to stabilize human population growth and its impact on our planet. The alternatives are less certain and less desirable, both for us and our descendants.



24 May 2016
William H. Schlesinger, Lubec, Maine, USA
Emily S. Bernhardt, Durham, North Carolina, USA

我们撰写本书是为了满足不断壮大的对地球地质过程生物学（从地球生命起源到现代）感兴趣的研究群体的好奇心。微生物过程的作用不可小觑，在大部分地球历史进程中微生物过程稳定了地球表面性状。人类近期的冲击使地球系统过程变得不稳定，包括对气候、平流层臭氧、海水化学性质和生物多样性等影响。我们所面临的环境问题几乎都有化学因素，需要从分子水平到全球水平进行认知。

在撰写本书之初，我们就希望能有中文版供中国学生阅读。在未来数年内，中国将对我们全球环境健康扮演一个非常重要的角色。幸运的是，中国科学院城市环境研究所俞慎博士与他的同事和研究生一起承担了这一工作。希望本书中文版能够推动新一代中国学生在稳定人口增长和人类活动对地球影响方面的研究工作。换言之，这一努力或多或少都是为了我们自己和我们的后代。

威廉 H. 施莱辛格 于美国缅因州卢贝克
埃米莉 S. 伯恩哈特 于美国北卡罗来纳
州达勒姆
2016年5月24日
(俞慎直译)

中文版序二

我和中国科学院城市环境研究所有很深的渊源，在 2008 年其建所之初便曾访问，其后又几次到访，并与其青年学者多有交流。2016 年 5 月，我再次到厦门，俞慎研究员请我为他领衔翻译的著作《生物地球化学——全球变化分析》作序，我欣然应允。该书是美国科学院院士 William H. Schlesinger 博士与其同事杜克大学教授 Emily S. Bernhardt 博士共同撰写的，在杜克大学和美国其他著名高校被用于本科生、研究生教材，且被学界认为是生物地球化学领域研究者的必备参考书。

Schlesinger 院士在生物地球化学研究领域取得了卓越的成就，该书是其重要代表成果之一，全书共 14 章，分为两大部分：过程和反应、全球变化。全书以生命相关的水和重要元素（碳、氮、磷、硅、硫等）为主线，将地球作为一个化学系统来认知其自然功能和正面临的人类活动的影响，并以陆地生态系统、陆地水体水生生态和海洋生态系统逐一分述。该书涉猎范围极广，从空间物理学到分子生物学的多学科融合，从地球起源到未来数十年的大时间跨度均有涉及。翻译这样一部力作，无疑是一个巨大的挑战。

俞慎研究员从浙江大学获得土壤学博士学位后，在美国游学 6 年，曾在氮素循环研究领域的著名科学家 Joan G. Ehrenfeld 教授实验室工作数年，于 2008 年受中国科学院“百人计划”项目资助加入城市环境研究所。俞慎博士基础知识扎实、治学严谨、学术经历丰富、知识体系涉猎也较广。即便如此，如其在“译者的话”中所说的那样，他仍是在忐忑中接下的这个任务。为了保证质量，在翻译完成之后，他又花费了长达半年的时间逐字逐句对照原文进行审校和通稿，为此放弃了大量休息时间。此外，他还颇费心思地在译稿中保留了图中的英文，并在图注中特意列出其对应中文，以方便读者学习相关专业词汇，其用心可见一斑。

我本人在全球变化与冰冻圈领域研究数十年，一直关注气候变化及其相关的生物地球化学过程等交叉学科的研究。在我看来，《生物地球化学——全球变化分析》是一部非常值得推荐的好书，也是生物地球化学和全球变化领域的研究者，尤其是青年学者不可多得的参考书。谨此为序，向译者表示敬意，同时期待更多青年人才的成长。



于北京
2016 年 5 月 25 日

译者的话

能够有幸成为《生物地球化学——全球变化分析》一书的译者缘于一次访问。2010年7月下旬，我陪同朱永官所长访问美国的卡里生态研究所（Cary Institute of Ecosystem Studies），本书的第一作者美国科学院院士 William H. Schlesinger 正是该所的所长。我因此有幸见到了 Schlesinger 院士，并听他谈起这本书，当时他就表达了希望能将该书译为中文的意愿，可由于没见到书的具体内容，我们没有贸然答应承接这一工作。

2012年，Schlesinger 院士获得了中国科学院爱因斯坦讲席教授项目的资助，于当年6月9-16日来我所访问、讲学，他再次向我提起此事，希望我能承担中文版的翻译工作。2013年年底，我收到了 Schlesinger 院士寄来的原版书，可翻看一番后却深感自己的知识体系不足以胜任这一工作。我是土壤学专业出身，而书中的内容涉及天文学、地理学、地质学、水文学、海洋学、生物学、生态学、化学计量学等一系列学科，正如原版书前言所写的“本教科书可以将从微生物学到全球变化生态学的孤立生物地球化学领域联系起来”。但在朱永官所长的鼓励下，我还是忐忑地接下了这个工作，其后，在和科学出版社接洽后，该书中文版于2014年正式列入出版计划。

这是一部巨作，我能作为译者是荣幸的。在翻译过程中，我的知识体系得到拓展的同时，也将已有的零散知识做了梳理。但我不得不承认，整个翻译工作是个不小的磨难。起初，我把书稿按章节分给了我的学生和研究伙伴，大家分头翻译，但在陆续收到反馈的译稿后，我发现由于每个人的语言习惯和理解角度不同，整个译稿的风格很不协调，读起来缺乏连贯性。思考良久，我还是希望中译本不仅能保持原书的科学性，还要尽可能保证其可读性。于是2015年年底，我下决心在已有译稿的基础上，一字一句对照原文进行审校和统稿。为此，我不仅放弃了2016年国家自然科学基金的申请工作，还在整整6个月期间，占用了所有周末和节假日，长期的伏案劳作让我的颈椎和腰椎常常疼痛难忍，但每每累到不行时，数数已完成的章节，总能体会到一种莫名的成就感，继而给自己打气：坚持就是胜利！终于，2016年5月15日我完成了全书的翻译工作。

我的多位同行、朋友和学生参与了本书的翻译工作，他们是本所吝涛博士团队（第5、11章）、浙江农林大学吴胜春博士、梁鹏博士、张进博士（第6、7、8章），以及我团队的韦莉莉博士（第9、10章）、历红波博士（第3、13章）、袁永强博士、高进波、丁晶、洪兵、郗秀平、许敬华（第4、8、9章），非常感谢他们的付出，希望他们和我一样从中获益良多。必须说明的是，全部书稿是在我通读、审校后交给出版社的，如有任何错误或疏漏之处，都是我的责任，与他们无关。

由衷地感谢两位原版书的作者，William H. Schlesinger 院士和 Emily S. Bernhardt 教授（美国杜克大学），是他们让这部力作诞生。感谢 Schlesinger 院士的信任和朱永官所长的鼓励，是他们让参译的同仁和学生以及我成为这本书的译者。感谢科学出版社王

海光编辑及其同事，是他们的耐心、鼓励和出色的编校工作让本书成为精品。感谢中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室资助本书出版。感谢书中图表版权所有者授权使用绝大部分图表，尽可能保证了本书的完整性。需要说明的是，经过出版社多次努力，书中仍有个别图表未能联系上版权所有者，为了保持原书风貌，我们思虑再三，决定保留这些图表。如版权所有者看到本书，请与出版社联系，我们将积极配合补办手续及支付费用。

全球变化研究领域著名科学家秦大河院士为本书撰写了中文版序言，这是对我们翻译工作的莫大肯定，特此表示衷心的感谢！

本书涉及学科领域众多，翻译过程中虽已尽全力忠于原书，但限于能力和水平，疏漏之处在所难免，请使用本书的读者，无论是专家、教授，还是研究生、本科生，如有赐教，欢迎随时与我联系（syu@iue.ac.cn），以便在后续重印时修订。期待本书能对我国全球变化研究领域的莘莘学子和青年学者们有所帮助。

俞 慎

于厦门杏林湾畔

2016年5月23日下午3:30

前 言

这是一本关于地球表面化学的教科书。众多生命所依赖的地球表面现正面临着不断增加的人类活动影响。现有的众多环境问题——从全球变化到海洋酸化，都源于人类活动引起的地球表面化学的变化。我们希望学生们使用这本教科书后能把地球作为一个化学系统来认知其自然功能，并明确引起地球表面化学变化的历史事件，以及明白当前我们星球快速变化的原因。本书融合了从空间物理学到分子生物的多学科和从地球起源到未来数十年的大时间尺度。

和前两版一样，本书架构是源于早期 Schlesinger 教授和近期 Bernhardt 教授，以及两人在（美国）杜克大学（Duke University）多年教授的生物地球化学课程。根据课程教学大纲，我们将本书分为两部分：第一部分包括了在大气、陆地、淡水水体和海洋中的微生物和化学反应；第二部分包括了一系列的短章节，用于解释第一部分章节中相关机理及大尺度生物地球化学循环。

本书的各个章节都曾在 1997 年的上一版本中被修订，主要针对淡水和水生生态系统的拓展，包括了基于卫星和模型的地球化学特性全球地图，并提供了针对主要元素和汞生物地球化学循环的全球计量新成果。

综观全书，我们注重于那些对生命具有重要作用的元素的化学反应。全球尺度的元素耦合循环源于生物化学。在一些区域，我们表述了计算机模型是如何被用于了解和预测元素循环及生态系统功能的。多数这样的数学模型是源于生物化学及生物化学元素的内部相互作用。数学模型是将小尺度的观测扩展到全球尺度的有效方法。这些数学模型已被基于卫星的观测所证实，尤其是 NASA（美国国家航空航天局）的地球观测系统（earth observation system, EOS）的应用。我们希望这本教科书可以从微生物学到全球变化生态学的孤立生物地球化学领域联系起来。

本书提供了生物地球化学的授课框架。附加的近期阅读文献使一些特别感兴趣的领域或最近研究进展得以进一步的深入。虽然不可能包罗万象，但本书包括了超过 4500 篇文献，有助于学生和其他希望了解相关领域的人得到较全面的了解。本书具有多学科交叉的特性，因此我们努力提供丰富的章节间相互引用和图表。

与本书的第一、第二版一样，我们希望本版能激发新一代学生学习全球变化相关科学的兴趣。放弃不是选择，我们的星球需要大家的共同呵护！

W. H. 施莱辛格

Cary Institute of Ecosystem Studies, Millbrook NY, USA

E. S. 伯恩哈特

Department of Biology, Duke University, Durham NC, USA

致 谢

很多人为本书第三版的出版提供了帮助，包括直接为我们提供数据、文献、审稿和图的科学家，以及间接对我们职业产生早期影响的科学家。对 William H. Schlesinger 来说，后者包括 Jim Eicher、Joe Chadbourne、John Baker、Russ Hansen、Bill Reiners、Noye Johnson、Bob Reynolds、Peter Marks。对 Emily S. Bernhardt 来说，包括 Gene Likens、Barbara Peckarsky、Lars Hedin、Alex Flecker、Margaret Palmer、Pat Mulholland、Bob Hall。

对本版早期草稿审阅提供巨大帮助的朋友包括 Ron Kiene、Susan Lozier、Elise Pendall、Emma Rosi-Marshall、Dan Richter、Lisa Dellwo Schlesinger、Jim Siedow、Dave Stevenson、Mike Tice 和 Paul Wennberg。其中一些朋友还对部分章节进行了课堂试教。Greg Okin 和 Daniel Giammar 帮助进行了课后问题的测试。

我们感谢以下朋友为本版提供文献、图和建议，无论帮助大小，都为提高本书质量做出了贡献。他们是：Geoff Abers、Andy Andreae、Alison Appling、Dennis Baldocchi、Mike Behrenfeld、Neil Bettez、Jim Brown、Amy Burgin、Oliver Chadwick、Terry Chapin、Ben Colman、Jim Clark、Jon Cole、Bruce Corliss、Randy Dahlgren、Paul Falkowski、Ian Faloon、Jack Fishman、Jacqueline Flückiger、Wendy Freeman、Jim Galloway、Nicholas Gruber、Jim Hansen、Kris Havstad、James Heffernan、Ashley Helton、Kristen Hofmockel、Ben Houlton、Dan Jacob、Steve Jasinski、Jason Kaye、Gabriel Katul、Ralph Keeling、Emily Klein、George Kling、Jean Knops、Arancha Lana、Steve Leavitt、Lance Lesack、Gene Likens、Gary Lovett、George Lutter、Brian Lutz、John Magnuson、Pat Megonigal、Patrick Mitchell、Scott Morford、Karl Niklas、Ram Oren、Steve Piper、Jim Randerson、Sasha Reed、Bill Reiners、Joan Riera、Phil Robertson、Jorge Sarmiento、Noelle Selin、Gus Shaver、Hank Shugart、John Simon、Emily Stanley、Phil Taylor、Eileen Thorsos、Kevin Trenberth、Remco van den Bos、Peter Vitousek、Mark Walbridge、Matt Wallenstein、Kathie Weathers 和 Charlie Yocum。另外，Deb Fargione 整理了 4500 多篇文献，使它们使用起来非常容易。

我们还要感谢杜克大学多年来选修生物地球化学课程的学生，帮助我们精炼了对生物地球化学的认知。

我们要再一次重申的是，所有的错误都是我们的过失，期待听到您宝贵的建议。您可以通过以下电子邮箱联系我们：schlesingerw@caryinstitute.org 或者 emily.bernhardt@duke.edu。

W. H. 施莱辛格

Cary Institute of Ecosystem Studies, Millbrook NY, USA

E. S. 伯恩哈特

Department of Biology, Duke University, Durham NC, USA

目 录

中文版序一	
中文版序二	
译者的话	
前言	
致谢	

第 1 篇 过程与反应

第 1 章 简介	3
1.1 什么是生物地球化学?	3
1.2 地球是一个化学系统	4
1.3 研究尺度	8
1.3.1 热动力学	8
1.3.2 计量学	9
1.3.3 大尺度试验	11
1.3.4 模型	11
1.4 Lovelock 的盖亚假设 (即地球是一个生物体)	11
第 2 章 起源	13
2.1 引言	13
2.2 元素起源	14
2.3 太阳系和固体地球起源	16
2.4 大气和海洋起源	19
2.5 生命起源	22
2.6 代谢途径进化	25
2.6.1 光合作用: 地球氧气起源	27
2.6.2 化学自养作用	30
2.6.3 厌氧呼吸作用	30
2.7 行星历史比较: 地球、火星和金星	34
2.8 小结	38
第 3 章 大气	40
3.1 引言	40
3.2 大气层结构与大气环流	41
3.3 大气组成	45
3.3.1 气体	45
3.3.2 气溶胶	48

3.4	对流层生物地球化学反应	52
3.4.1	主要组成——氮气和氧气	52
3.4.2	二氧化碳	53
3.4.3	痕量生物源气体	53
3.5	大气沉降	60
3.5.1	过程	60
3.5.2	区域特征与变化趋势	62
3.6	平流层生物地球化学反应	66
3.6.1	臭氧	66
3.6.2	平流层含硫化合物	70
3.7	大气和全球气候模型	71
3.8	小结	73
第4章	岩石圈	75
4.1	引言	75
4.2	岩石风化	76
4.2.1	化学风化	77
4.2.2	次生矿物	82
4.3	土壤化学反应	83
4.3.1	阳离子交换量	83
4.3.2	土壤缓冲能力	84
4.3.3	阴离子吸附量	86
4.3.4	含磷矿物	88
4.4	土壤发育	90
4.4.1	森林	90
4.4.2	草地	94
4.4.3	沙漠	95
4.4.4	土壤发育模型	96
4.5	风化速率	97
4.5.1	化学风化速率	97
4.5.2	机械风化	104
4.5.3	总剥蚀率	106
4.6	小结	107
第5章	生物圈：陆地生态系统碳循环	110
5.1	引言	110
5.2	光合作用	111
5.2.1	水分利用率	112
5.2.2	养分利用率	114
5.3	呼吸作用	115
5.4	净初级生产量	116

5.4.1	NPP 的测量和分配	116
5.5	净生态系统生产量和涡度相关研究	119
5.6	净初级生产量去向	121
5.7	初级生产量和生物量遥感监测	122
5.8	全球净初级生产量和生物量估算	124
5.9	净初级生产量和全球变化	127
5.10	凋落物(碎屑)	130
5.10.1	矿化作用过程	130
5.10.2	腐殖质形成和土壤有机质	132
5.10.3	周转过程	135
5.11	土壤有机质和全球变化	137
5.12	小结	139
第 6 章	生物圈: 陆地系统的生物地球化学循环	141
6.1	引言	141
6.2	陆地植物的生物地球化学循环	143
6.2.1	养分吸收	143
6.2.2	养分平衡	145
6.2.3	氮同化	146
6.2.4	固氮作用	147
6.2.5	菌根真菌	150
6.3	陆地植被中养分归趋与循环	152
6.3.1	系统内养分年循环	152
6.3.2	凋落物	154
6.3.3	系统内循环的养分质量平衡	156
6.3.4	养分利用率	158
6.4	土壤生物地球化学循环	159
6.4.1	土壤微生物生物量和降解过程	159
6.4.2	氮循环	164
6.4.3	土壤含氮气体释放	166
6.4.4	土壤磷循环	173
6.4.5	硫循环	174
6.4.6	林火转化作用	176
6.4.7	动物的作用	177
6.5	景观尺度物质平衡计算	179
6.6	陆地生物地球化学过程的人类活动影响	183
6.6.1	酸雨	183
6.6.2	氮饱和	184
6.6.3	CO ₂ 浓度升高与全球变暖	185
6.7	小结	185

第 7 章 湿地生态系统	192
7.1 引言	192
7.2 湿地类型	194
7.2.1 湿地水文学	195
7.2.2 湿地土壤	196
7.2.3 湿地植物	197
7.3 湿地生态系统的生产力	198
7.4 湿地有机质储存	201
7.5 水饱和和沉积物微生物代谢作用	204
7.5.1 自由能计算	206
7.5.2 环境氧化还原电位测定	209
7.6 厌氧代谢途径	213
7.6.1 酵解作用	213
7.6.2 硝酸根异化还原作用	213
7.6.3 铁和锰还原作用	215
7.6.4 硫的还原	216
7.6.5 产甲烷作用	217
7.6.6 甲烷好氧氧化作用	219
7.6.7 甲烷厌氧氧化作用	219
7.6.8 微生物群落	221
7.7 湿地和水质	222
7.8 湿地与全球变化	222
7.8.1 全球湿地损失	222
7.8.2 海平面上升与海水入侵	222
7.8.3 升温	223
7.8.4 CO ₂ 浓度上升	223
7.9 小结	224
第 8 章 陆地水体	226
8.1 引言	226
8.1.1 水的特性	227
8.1.2 水陆关系	228
8.1.3 水生食物网的特性	236
8.2 湖泊	237
8.2.1 湖泊水收支和混合作用	237
8.2.2 湖泊碳循环	240
8.2.3 湖泊养分循环	249
8.3 河流	253
8.3.1 河流水收支和混合作用	254

8.3.2	河流碳循环	257
8.3.3	河流养分涡旋	262
8.4	河口	267
8.4.1	河口水收支与混合	268
8.4.2	河口碳循环	269
8.4.3	河口养分循环	272
8.5	陆地水体的人类影响	274
8.5.1	水利设施	274
8.5.2	富营养化	277
8.5.3	全球气候变化	278
8.6	小结	280
第9章	海洋	283
9.1	引言	283
9.2	海洋环流	283
9.2.1	全球格局	284
9.2.2	厄尔尼诺 (El Niño) 现象	288
9.3	海水的组成	289
9.3.1	主要离子	289
9.4	净初级生产量 (NPP)	291
9.4.1	测量	291
9.4.2	全球格局和估算	293
9.4.3	水溶性有机质	293
9.4.4	海洋净初级生产量的归趋	294
9.5	沉积成岩作用	296
9.5.1	有机成岩作用	296
9.5.2	生源碳酸盐	301
9.6	生物泵: 海洋碳循环模型	303
9.7	海洋养分循环	306
9.7.1	内循环	307
9.7.2	大气-海洋氮交换	310
9.7.3	全球海洋氮收支	312
9.7.4	磷	313
9.7.5	海洋养分循环的人类干扰	316
9.7.6	硅、铁和微量元素	317
9.8	深海热液口生物群落的生物地球化学	322
9.9	海洋硫循环	324
9.10	生物地球化学的沉积记录	325
9.11	小结	327

第2篇 全球循环

第10章 全球水循环	331
10.1 引言	331
10.2 全球水循环	332
10.3 水循环模型	337
10.4 水循环历史	339
10.5 水循环与气候变化	340
10.5.1 海平面上升	340
10.5.2 海冰	342
10.5.3 陆地水平衡	343
10.6 小结	345
第11章 全球碳循环	347
11.1 引言	347
11.2 现代碳循环	348
11.3 碳循环时间演变	354
11.4 大气甲烷	358
11.5 一氧化碳	363
11.6 碳循环和氧循环的耦合	364
11.7 小结	367
第12章 全球氮和磷循环	368
12.1 引言	368
12.2 全球氮循环	370
12.2.1 陆地	370
12.2.2 海洋	376
12.3 全球氮循环的时间变化	377
12.4 氧化亚氮	379
12.5 全球磷循环	382
12.6 全球生物地球化学循环的耦合关系	384
12.7 小结	385
第13章 全球硫和汞循环	387
13.1 引言	387
13.2 全球硫循环	388
13.2.1 全球硫循环的时间演变	392
13.2.2 大气羧基硫化物收支	396
13.3 全球汞循环	398
13.4 小结	400
第14章 展望	402

第 1 篇 过程与反应

第 1 章 简介

提 纲

- | | |
|------------------|-----------------------------------|
| 1.1 什么是生物地球化学? 3 | 1.3.2 计量学 9 |
| 1.2 地球是一个化学系统 4 | 1.3.3 大尺度试验 11 |
| 1.3 研究尺度 8 | 1.3.4 模型 11 |
| 1.3.1 热动力学 8 | 1.4 Lovelock 的盖亚假设 (即地球是一个生物体) 11 |

1.1 什么是生物地球化学?

今天我们可以在世界最深的大洋海沟和世界最高的喜马拉雅山上空的大气中找到生命；可以在世界最热、最干的智利沙漠和最冷的北冰洋的雪中找到生命；也可以在美国加利福尼亚州酸性 ($\text{pH} < 1.0$) 的矿区尾水和南非最碱性的地下水找到生命。早在 35 亿年前，地球上的生命已经开始了进化的步伐，遍布了大大小小不同的栖息地。这些生命或以废弃产物，或以副产物，或以它们自己的尸体等不同形式在环境中留下痕迹。如果仔细端详每一锹土壤，我们看到的有机物质就是生命的证据，这与没有生命的火星光秃秃的表面完全不一样。世界上任何实验室的检测都表明我们的大气含有近 21% 的氧气。这非同寻常的高氧浓度使地球存在大量的有机物质，比如木头，可以用于生火。所有的证据表明，地球大气层氧气的产生和浓度的维持源自绿色植物的光合作用。确切地说，氧气是地球生命的标志 (Sagan et al. 1993)。

已有 100 年历史的生物地球化学使人们认识到生命的影响是无所不在的，以至于在地球表面无法找到纯正 (无生物影响) 的地球化学 (Vernadsky 1998)。实际上，由于现在和历史上地球生命的丰富度，使得现代地球的众多特征是适应生命的结果 (Reiners 1996)。一些地球固有特征，比如重力、季节和来自太阳的射线等，决定了它在太阳系中的大小和位置。但是，其他特性，如液态水、气候、富氮大气等至少部分是由于生命存在的缘故。生命就是生物地球化学中的“生物”(bio)。

现在,大量的证据表明我们人类在地球化学中遗留了非同寻常的印迹。人类燃烧矿石燃料正在不断提高地球大气层二氧化碳的浓度,达到了过去 2000 万年以来的最高值 (Pearson and Palmer 2000)。同时,人类释放的一系列如氯氟碳类工业化合物正在不断消耗大气层上层中的臭氧,而臭氧则保护地球表面免受紫外线的危害 (Rowland 1989)。另外,为了养活全球 70 亿人口,我们生产和施用了大量的氮磷肥料,结果导致养分随地表径流流失,污染地表和滨海水体 (第 12 章)。煤燃烧和其他人类活动使得新鲜捕获的鱼含有比一个世纪前高得多的汞 (Monteiro and Furness 1997),导致许多品种的鱼无法为人类正常食用。当然,人类并不是改变地球化学环境的第一物种,只是如果人类现在的行为不受限制的话,可能会危及自身的生存。

1.2 地球是一个化学系统

就像实验室化学家在一支封闭的试管中观察和认知化学反应一样,生物地球化学家试图认知一个包括固态、液态、气态反应物在内的复杂自然界的化学。在很多情况下,生物地球化学对一个传统实验室化学家来说是一场梦魇,包括反应物不纯、浓度极低、系统温度多变。关于地球是一个化学系统,人们一般认为是质量封闭系统,除了少数流星进入和卫星离开我们的星球。这一封闭的化学系统由来自太阳的能量所驱动,使生命在不同栖息地繁衍 (Falkowski et al. 2008)。

生物地球化学家们经常会构建模型来描述什么控制地球表面化学和地球化学怎样随时间演变。不同于实验室化学家,我们没有可重复的星球来做实验,所以我们的模型必须在推论中检验和验证。如果我们的模型认为海洋沉积物中有机物质的积累是与石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的沉积有关,那么我们必须采集沉积物来验证这种相关性是否在地质记录中发生 (Garrels and Lerman 1981)。寻找这样的相关性不是为了证明相关模型,而是为了增加我们对地球演变规律的认知程度,也就是对生物地球化学的认知。当观测与模型预测结果不一致时,模型必须得到修正。

地球状况 (如大气的组成) 变化是非常缓慢的,需要很多年,因此,生物地球化学家经常构建稳态模型来描述。举个例子,在大气的稳态模型中,每年不同气体的消长是平衡的,而各种气体分子是变化,但总量相对不变。这种稳态假设使地球化学模型变得简单,但是我们已经知道地球众多特性行为是非线性和循环的。确切地说,有些循环,比如地球的每日绕地轴自转和每年绕太阳公转在现代已经是众所周知的,但在人类历史上,这对哲学家和科学家来说是非常神秘的。

稳态模型一般无法描述生生死死的生物圈循环活动。我们定义的生物圈是指地球上所有生和死物质的总和^①。在夏季,北半球植物总光合作用速率超过了分解者的呼吸速率。这导致碳暂时储存于植物组织中而大气 CO_2 呈季节性下降。北半球大气 CO_2 最低浓度一般出现在每年的 8 月 (图 1.1)。这种年度循环在冬季是很复杂的,那时大气 CO_2 浓度恢复到较高的水平,许多植物已经休眠或者落叶,而有机物分解仍在持续。当然,仅仅以夏季变化来模拟生物圈的活动可能是个错误,但是一个以一年中某个季节的状况

^① 一些研究者将生物圈定义为地球存在生命的区域或空间。我们对生物圈的定义可以将海洋、大气和地壳表面与生物圈一一区分开来。我们的生物圈定义不但认知到它的物质性,而且也包括了物种所带来的功能性属性。

来模拟数十年变化的稳态模型往往会忽视年度循环。

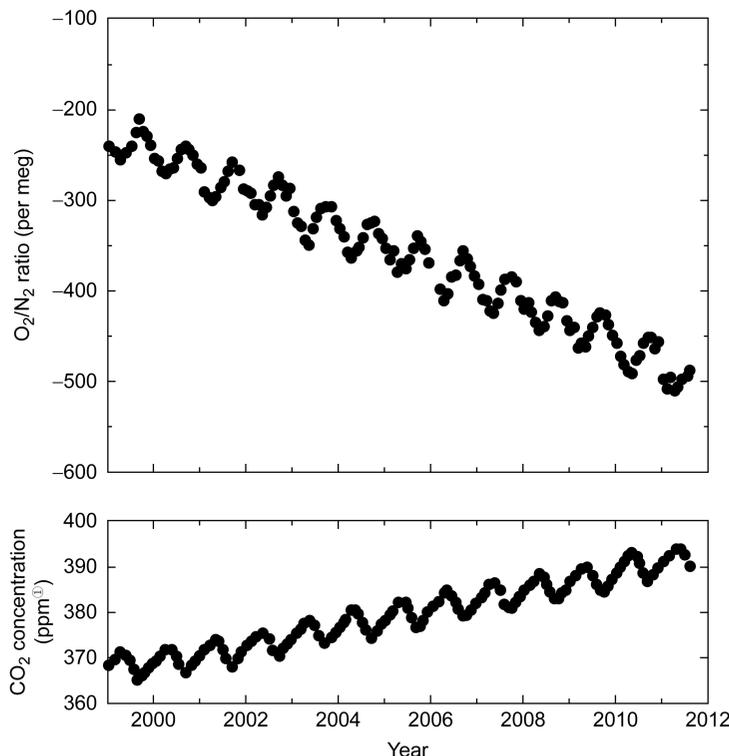


图 1.1 大气层 CO_2 和 O_2 的年变化。 O_2 浓度的变化以其与同一样本中 N_2 浓度比值来表示。注意大气中 O_2 峰值与夏末最低 CO_2 浓度相对应，这可能是由于北半球光合作用季节性变化所引起的。

来源：Ralph Keeling, 未发表数据, 已获作者授权。

图中文字： O_2/N_2 ratio: O_2/N_2 比值； CO_2 concentration: CO_2 浓度；Year: 年份。

从更长的时间尺度来说，生物圈的大小曾经在冰川时期降到最小，而在冰川后恢复期得以增长。同样，有机碳储存在 3 亿年前的石炭纪剧烈增长，大多数主要煤矿床都在那个时期形成。石炭纪的独特环境状况尚知之甚少，但是，这样的时期可能是长期循环的一部分，也可能会再次发生。显然，除非我们认知到这些循环的存在、周期及非线性行为，并且及时校正模型，不然我们基于稳态假设的生物地球化学可能是错误的。

现今观测到的全球变化必须在物质循环和潜在的不稳态状况下的地球系统中得到检验。现代大气 CO_2 浓度的变化可以通过过去 80 万年来北冰洋冰川气泡中 CO_2 浓度循环变化得以验证。这些被分析的气泡 CO_2 浓度来自于靠近北冰洋 Vostok 镇的冰柱芯中 (图 1.2)。在整个 80 万年历史中，大气 CO_2 浓度在温暖期高值和冰川间隔期低值间振荡。冰川周期与地球轨迹的细小变化有关，这些细小变化改变了地球接收到的太阳辐射强度 (Berger 1978, Harrington 1987)。在最后一次冰川期盛期 (2 万年前)，大气 CO_2 浓度为 180~200 ppm。而在最后一次冰川期结束 (1 万年前) 时，大气 CO_2 浓度急剧增加，并稳定在 280 ppm 直到工业革命开始。最后一次冰川期结束时，大气 CO_2 浓度的快速增加可能加速了全球变暖，使陆地冰原融化 (Sowers and Bender 1995, Shakun et al. 2012)。

① $1\text{ppm}=1\times 10^{-6}$

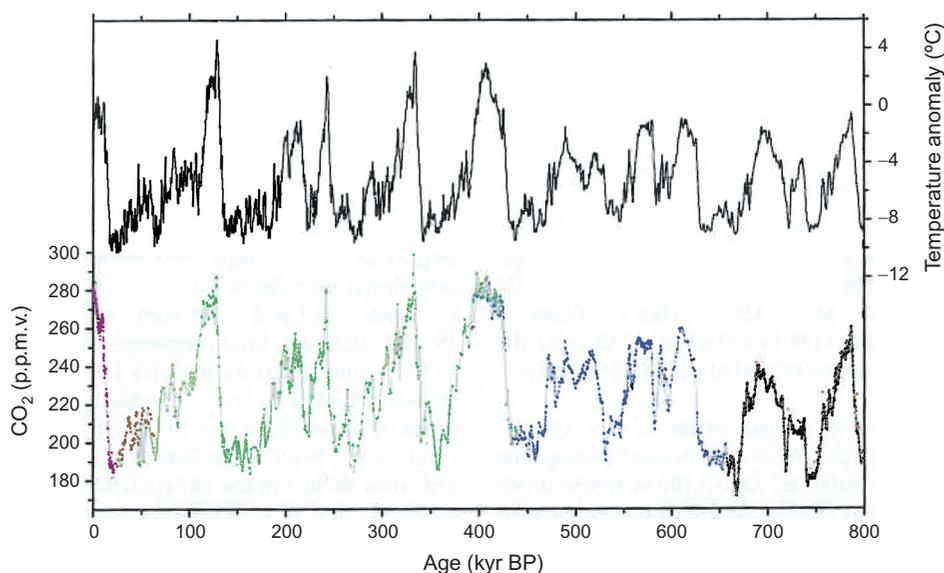


图 1.2 大气 CO₂ 浓度和温度的 80 万年记录。表明低温与低 CO₂ 浓度相对应周期约 12 万年，与更新世的冰川期有关。

来源: Luthi et al. 2008

图中文字: CO₂ (p.p.m.v.): CO₂ 浓度 (体积 ppm); Age (kyr BP): 年龄 (千年, 距今); Temperature anomaly (°C): 温度变化 (°C)。

如果进一步深入研究大气 CO₂ 循环, 我们可以发现近代大气 CO₂ 浓度以极快的速率达到了今天的 400 ppm。这一 CO₂ 浓度快速升高始于 8000 年前人类社会和经济的发展, 是地球历史上从未经历过的 (Fluckiger et al. 2002)。如果过去可以精确预测未来的话, 高浓度的大气 CO₂ 将引起全球变暖, 但是, 任何观察到的全球气候变化也必须放到一个长期尺度的气候变化中去, 以确认可能的原因 (Crowley 2000, Stott et al. 2000)。

地球具有多种反馈机制来缓冲平衡它的化学扰动, 这使得稳态模型在很多情形下运行不错。比如, 耶鲁大学的 Robert Berner 和他的同事在地质年代尺度下精确描述了碳酸-硅酸循环对地球气候变化及大气化学的稳定作用 (Berner and Lasaga 1989)。该模型的构建基于 CO₂ 和地壳的相互作用关系。大气中的 CO₂ 溶于雨水中形成碳酸 (H₂CO₃), 与地表矿物发生反应, 即岩石风化 (详见第 4 章)。岩石风化产物则随河水输入海洋 (图 1.3)。

在海洋中, 石灰石 (碳酸钙) 和有机物质沉积于海洋沉积物中, 因塌陷进入地球的上层地幔中。在地幔中经历成岩过程, 钙和硅被转化为硅酸岩矿物, 碳以 CO₂ 形式经火山喷发释放回大气。在地球上, 在过去 2 亿年, 整个海洋地壳通过该过程循环 (Muller et al. 2008)。地球生命的出现没有加速这一循环, 但是可能通过加快陆地岩石风化速率和碳酸沉降进入大海, 提高了不同途径物质迁移的数量。

碳酸-硅酸模型是一个稳态模型, 假设在不同流动途径中物质传输是均一的, 并且不同空间之间物质质量没有因时间而变化。实际上, 这样的模型是一个自我调控的系统, 火山喷发的高 CO₂ 释放时期将引起岩石高风化速率, 以减少大气 CO₂ 浓度, 使该系统恢复平衡。但是, 这样的稳态假设在瞬变过程中可能并不存在。比如, 4000 万年前始新世火山频发时期暂时提高了大气中 CO₂ 浓度, 并引起了全球变暖 (Owen and Rea 1985)。

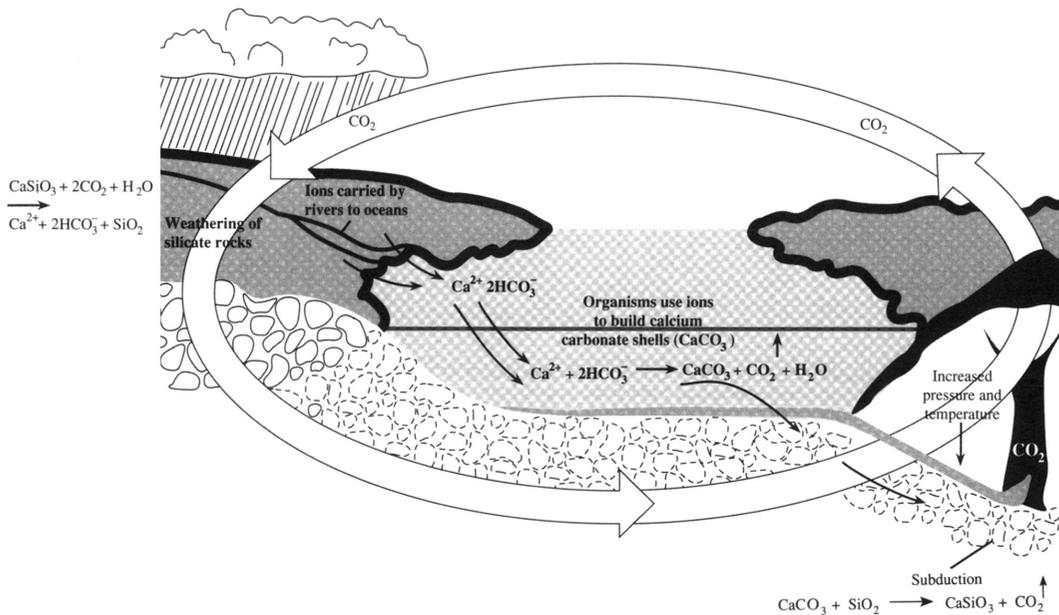


图 1.3 地球表面碳酸和硅酸循环的相互作用。大气 CO_2 的长期作用是使 CO_2 溶于地表水中并参与岩石风化。碳以重碳酸 (HCO_3^-) 形式输入海洋，形成碳酸沉积物，最后被埋藏在海洋地壳中。当这些碳酸沉积物在地球深层高温和高压下成岩时， CO_2 被再次释放到大气中。

来源：改自 Kasting et al. 1988

图中文字：Weathering of silicate rock: 硅酸盐矿化；Ions carried by rivers to ocean: 离子随河流进入海洋；Organisms use ions to build calcium carbonate shells (CaCO_3): 生物利用离子生成碳酸盐贝壳；Increased pressure and temperature: 不断升高的压力和温度；Subduction: 地层潜没。

同样非常清楚的是，工业革命以来人类每年向大气排放的 CO_2 量已超过了碳酸-硅酸循环系统或者海洋能吸收的 CO_2 量（详见第 11 章）。

由于大气混合非常均匀，因此大气组成的变化可能是表明人类对地球表面化学改变的最好的证据。当我们清晰地看到大气组成中 CO_2 、甲烷(CH_4)和氧化亚氮(N_2O) 史无前例地大幅增加，使得由此引起的全球变化受到广泛关注。这些气体是由生物产生的，因此其全球组成中的丰度变化必然是生物圈中生物组成或者活性的巨大变化引起的。

人类活动也改变着地球上其他自然生物化学特性。比如，当人类活动增加土壤侵蚀时，我们改变着向海洋输送沉积物，以及沉积物在海床上沉积的自然速率 (Wilkinson and McElroy 2007, Syvitski et al. 2005)。与大气 CO_2 变化一样，因人类活动引起的全球侵蚀变化是由于气候和海平面变化引起的地壳暴露、风化和沉积等速率长期演化的结果 (Worsley and Davies 1979, Zhang et al. 2001)。

与地质抬升和地表风化等自然过程相比，人类抽取化学燃料和采集金属矿石实质性地增强了这些物质进入生物圈的速度 (Bertine and Goldberg 1971)。比如，对铅矿的开采和工业使用使铅(Pb)在全球河流中的输送增加了约 10 倍 (Martin and Meybeck 1979)。近年来，滨海沉积物中 Pb 含量的增加与人类 Pb 使用量直接相关，尤其是含 Pb 汽油 (Trefry et al. 1985)。这已远远超出了 Pb 在地球表面的自然迁移 (Marteel et al. 2008,

Pearson et al. 2010)。

近期估算表明，全球金属循环被人类活动显著加速（表 1.1）。其中的一些金属被释放到大气中，并被传输到遥远的地区沉降（Boutron et al. 1994）。比如，过去近一个世纪的煤燃烧提高了格陵兰（Greenland）冰层中汞（Hg）的浓度（Weiss et al. 1971）。针对过去 34 000 年间北极冰盖中 Hg 沉降的巨大变化（Vandal et al. 1993），我们必须在过去大气循环 Hg 传输背景下估算近期 Hg 沉降。同样，人类引起的经大气循环的物质传输也必须在地球系统的自然循环背景下去认知（Nriagu 1989）。

表 1.1 一些元素在大气中传输

元素	自然源			人类源		人类源/自然源比值
	陆地尘埃 ^a	火山		工业颗粒	化石燃料	
		尘埃	气体			
铝 (Al)	356 500	132 750	8.4	40 000	32 000	0.15
铁 (Fe)	190 000	87 750	3.7	75 000	32 000	0.38
铜 (Cu)	100	93	0.012	2 200	430	13.63
锌 (Zn)	250	108	0.14	7 000	1 400	23.46
铅 (Pb)	50	8.7	0.012	16 000	4 300	345.83

a. 所有的数据单位为 10^8 g/yr。

来源: Lantzy and MacKenzie, 1979。授权使用。

1.3 研究尺度

作为一门学科，生物地球化学具有相当广阔的空间和时间尺度，包括了绝大部分地球历史的地质年代（见封三）。分子生物学家利用他们对化学结构和生物化学分子的空间构象解释了为什么有些生物化学反应比其他反应更容易发生（Newman and Banfield 2002）。基因测序使生物地球化学家能进一步鉴别土壤和沉积物中生活的微生物，以及揭示什么调控这些基因的表达（Fierer et al. 2007）。生理学家测试的是生物活性变化，而生态学家则在确定的景观单元内研究物质和能量的迁移。

地质学家研究岩石和土壤中矿物的化学风化，以湖泊、海洋和大陆冰盖的沉积柱芯来描述地球历史。大气科学家研究不同气体间的反应细节及地球的辐射特性。同时，飞机和卫星的遥感技术使得生物地球化学家能够在最大尺度观测地球，测量地球光合作用（Running et al. 2004），以及跟踪沙漠尘埃绕地传输的过程（Uno et al. 2009）。事实上，现代生物地球化学家所需要的技术非常广泛，许多学生可以找到他们进入这一新领域的切入点。但是，作为一名生物地球化学家的重要挑战来自于整合多学科造就一门新科学。幸运的是，已有一些基本规律可循，具体介绍如下。

1.3.1 热动力学

两个物理化学的基本公理，即热动力学公理，告诉我们能量可以从一种形式向另一种形式转化，并且环境中化学反应同时发生，产生最低的自由能（ G ）。化学反应的最低自由能代表一种平衡，可以在化合物混合时发现，表现为最大的键合强度和组分的最大

无序状态。根据这些基本公理，生物系统可以创建不平衡的条件，即生物获取能量来抵消那些可能加大无序状态的反应。

即使是一个最简单的细胞，也是一个有序的系统。细胞膜将细胞内部和外部分开，细胞内包括了一系列特殊的生物分子。生物分子是一类键合能相对较弱的物质。比如，打开两个碳原子间的共价键需要 83 kcal/mol，而打开 CO₂ 中碳氧双键需要 192 kcal/mol (Davies 1972, Morowitz 1968)。在活组织中，主要的生物化学元素——碳(C)、氢(H)、氮(N)、氧(O)、磷(P)和硫(S)间大部分双键键能被降低，或者是键能相对较低的“富电子”键(详见第7章)。在有强氧化剂 O₂ 存在的大气中，生物分子弱键合能键的存在明显违背了热动力学公理。热动力学可预测这些生物组分同时产生的 CO₂、H₂O 和 NO₃ 等高键合能分子。实际上，当生物死去后，这些反应是确实发生的。活的生物体必须持续地产生能量来维持热动力学平衡，以防具有高键能氧化分子引起的无序系统。

在光合作用中，植物获取太阳能，并将高能键合的 CO₂ 碳氧键弱化，降低有机物质中的生物化学键能。作为异养生物，食草动物通过摄取植物，利用从低键能向高键能氧化物质(如 O₂)的自然电子流动获得这些能量。异养作用通过氧化有机物质中的碳碳键，将碳转化为 CO₂。还有一系列其他代谢途径发生于其他物质的转化中(详见第2章和第7章)，但在不同反应中，代谢能都是通过电子在物质氧化或还原态间的流动获得的。代谢反应是可能发生的，因为生物可以从环境中获得高浓度的氧化和还原物质。如果没有细胞膜来隔离生物细胞，热动力学可能仅仅预测一个单一的混合体系，而能量转换(比如呼吸作用)则不可能得到预测。

地球表面环境中的游离氧也来自自养光合作用生物(详见第2章)。游离 O₂ 是已知最强的氧化物质，电子从还原物质向 O₂ 的流动释放大量的自由能。因此，大量的自由能释放来自于好氧代谢，包括高效代谢的真核细胞。真核细胞的出现经历了漫长的进化：化石记录表明，从简单活细胞进化到真核细胞经历了约 15 亿年 (Knoll 2003)。可以推论的是，真核细胞的进化可能是当环境中 O₂ 浓度满足好氧代谢系统的水平后才发生的。也就是说，好氧代谢过程能提供足够的能量，使更高级的生物得以支持其结构和活性。客观来说，真核细胞运行的生物化学反应更快、更高效，但所有的已知生物化学转化在原核生物“王国”中都有发现。

1.3.2 计量学

生物地球化学的第二学科依据源于组成生命的分子(如纤维素、蛋白质等)化学结构中的元素耦合。Redfield (1958) 发现，浮游植物生物量中 C、N、P 的组成具有一定的比例，也就是 Redfield 比例 (Redfield ratio, 详见第9章)。Reiners (1986) 将这一可预测的计量比例概念扩展到生物圈中的各种生物中，使得我们可以通过测定一种元素而预测另一种元素在生态系统中的迁移。Sterner 和 Elser (2002) 将计量学作为生态系统结构和功能的主要调控因素。陆生植物的生长往往取决于其叶片中氮含量和土壤中氮的有效性(详见第6章)，而磷的有效性则很好地解释了湖泊中藻类的生物量(详见第8章)。一些动物群落数量则可以被钠含量预测。钠是生命必需元素，食物钠含量远低于其在生物组织中的含量。

虽然生物量计量学使我们可以预测生物体中元素的浓度，但是生物体元素比值并不像

试剂瓶中丙氨酸的碳氮比那么恒定。比如，一个浮游植物样品由一系列氮磷比不同的物种组成，其氮磷比的加权平均值接近 Redfield 比值 (Klausmeier et al. 2004)。当然，大型生物由大量含有不同元素成分的代谢产物(大部分为蛋白质)和结构性物质(如木头或骨头)组成 (Reiners 1985, Arrigo et al. 2005, Elser et al. 2010)。从某种意义上来说，吃什么取决于生物本身，但是分解者则能通过调控它们的代谢作用 (Manzoni et al. 2008) 和酶量 (Sinsabaugh et al. 2009) 来适应不同的基质，即便是其生物量保持稳定的计量平衡。

有些时候，微量元素调控着大量元素循环。例如，氮循环受催化剂和参与酶的合成及活性辅助因子调控。当氮供应水平低时，基于磷的信号转导激发细菌中固氮基因表达 (Stock et al. 1990)。参与固氮作用的固氮酶 (nitrogenase) 包括了铁和钼。在广袤的海洋中，Falkowski 等 (1998) 发现陆地沙漠土壤风蚀传输来的铁调控着受固氮作用影响的海洋生产力。同样，当磷供应水平低时，植物和微生物会产生含锌的碱性磷酸酶，降解死亡的生物质释放磷 (Shaked et al., 2006)。因此，一些生态系统生产力的激活可以通过添加限制元素本身或者添加微量元素促进其养分获得来实现 (Arrigo et al. 2005)。

元素的生命周期也与生物代谢相耦合。生物体将有些元素参与能量反应，而不是将它们整合到生物量中。元素代谢耦合的生物地球化学源于为所有生命提供能量的氧化/还原反应电子传输 (Morowitz 1968, Falkowski et al. 2008)。耦合代谢作用列于图 1.4 中。列上的不同元素还原的同时对应行上的元素被氧化。地球上所有的代谢作用都可以被放入这个矩阵中，一些相邻的方格可以放入铁或者其他金属元素到列和行中。这个矩阵包括了一系列地球上可能发生的代谢过程，关键是合适的条件存在 (Bartlett 1986)。

		Oxidized \longrightarrow Reduced			
		H_2O/O_2	C	N	S
↑ Oxidized	H_2O/O_2	X	Photosynthesis $CO_2 \longrightarrow C$ $H_2O \longrightarrow O_2$		
	C	Respiration $C \longrightarrow CO_2$ $O_2 \longrightarrow H_2O$	X	Denitrification $C \longrightarrow CO_2$ $NO_3 \longrightarrow N_2$	Sulfate-Reduction $C \longrightarrow CO_2$ $SO_4 \longrightarrow H_2S$
↓ Reduced	N	Heterotrophic Nitrification $NH_4 \longrightarrow NO_3$ $O_2 \longrightarrow H_2O$	Chemoautotrophy (Nitrification) $NH_4 \longrightarrow NO_3$ $CO_2 \longrightarrow C$	Anammox $NH_4 + NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$?
	S	Sulfur Oxidation $S \longrightarrow SO_4$ $O_2 \longrightarrow H_2O$	Chemoautotrophy (Sulfur-based Photosynthesis) $S \longrightarrow SO_4$ $CO_2 \longrightarrow C$	Autotrophic Denitrification $S \longrightarrow SO_4$ $NO_3 \longrightarrow N_2/NH_4$	X

图 1.4 基于氧化和还原耦合反应的胞内代谢矩阵图。生物细胞或者生物共生体还原每列上的元素，同时氧化每行上的元素。

来源: Schlesinger et al. 2011

图中文字: Reduced: 还原; Oxidized: 氧化; Respiration: 呼吸作用; Heterotrophic Nitrification: 异氧硝化作用; Sulfur Oxidation: 硫氧化作用; Photosynthesis: 光合作用; Chemoautotrophy (Nitrification): 化学自养硝化作用; Chemoautotrophy (Sulfur-based Photosynthesis): 化学自养含硫光合作用; Denitrification: 反硝化作用; Anammox: 厌氧氧化; Autotrophic Denitrification: 自养反硝化作用; Sulfate-Reduction: 硫酸还原作用。