

УДК 551.464

**Стехиометрическая модель органического вещества —
основа количественного изучения продукционно-
деструкционных процессов в океане***B.B. Сапожников, M.P. Метревели*

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии
(ФГБНУ «ВНИРО», г. Москва)

Подробно рассмотрена история создания стехиометрической модели органического вещества. Рассмотрена возможность её использования для количественной оценки интенсивности продукционно-деструкционных процессов в океане. Показано, что использование стехиометрических коэффициентов позволяет рассчитать величину первичной продукции по утилизированному фитопланктоном количеству фосфатов, нитратов или кремния, а на основе данных о потреблении кислорода оценить скорость регенерации биогенных элементов. Исследование ОР-диаграмм доказывает справедливость стехиометрических соотношений в Мировом океане. При уменьшении масштаба до размера мезокосмов справедливость стехиометрических соотношений сохраняется, но на уровне отдельного вида или нескольких видов стехиометрические соотношения нарушаются. При достаточно надёжных данных по вертикальному распределению йода и кадмия в океане эти элементы также удалось вставить в стехиометрическую модель. Все биогеохимические процессы в природе происходят под действием живых организмов, но протекают они в соответствии с законами термодинамики.

Ключевые слова: стехиометрия, продукционно-деструкционные процессы, органическое вещество, биогенные элементы, скорости регенерации, первичная продукция.

ВВЕДЕНИЕ

За период двадцатого столетия океанология накопила огромное количество первичных гидрологических и гидрохимических данных. В ходе исследований изменений гидрохимических и гидробиологических показателей, становилось ясно, что существует определённая связь не только между отдельными гидрохимическими показателями (фосфаты, нитраты, кремний, кислород), но и между концентрациями биогенных элементов и величиной первичной продукции. Создание стехиометрической модели органического вещества позволило

строго количественно связать все эти характеристики. Мало того, стехиометрическая модель позволила сделать гидрохимию количественной наукой, способной рассчитать величину первичной продукции по утилизированному фитопланктоном количеству фосфатов, нитратов или кремния, способной оценить скорость регенерации биогенных элементов, имея данные по количеству потребленного кислорода и т.д.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Изучая сезонные изменения концентрации фосфатов и нитратов, Аткинс [Atkins, 1926]

заметил, что эти биогенные элементы извлекаются из воды при фотосинтезе и возвращаются обратно при деструкции органического вещества в постоянных пропорциях. Тщательное изучение вертикального распределения фосфатов и нитратов в водах Атлантики позволило А. Редфилду [Redfield, 1934] утверждать, что в глубинных водах соотношение N/P довольно стабильно и колеблется от 14 до 17. Л. Купер [Cooper, 1937, 1938] подтвердил результаты этих наблюдений и предложил величину соотношения $N/P = 15$, но он отметил, что в составе фито- и зоопланктона это соотношение может изменяться от 5 до 28. Огромное количество анализов водных гидробионтов, выполненное А.П. Виноградовым [1939], Р. Флемингом [Sverdrup et al., 1942] и Л. Купером [Cooper, 1937, 1938], позволило получить средние величины содержания фосфора и азота в телах фитопланктона и в воде. А. Редфилд с соавторами [Redfield et al., 1963] системати-

зировал эти данные и получил величины отношения запасов азота и фосфора в морской воде и скорости утилизации этих элементов при фотосинтезе (табл. 1). Если судить по величинам последней колонки таблицы, то следует признать, что основным лимитирующим элементом в океане является азот, так как потребности в нём удовлетворяются не полностью.

На самом деле, если учесть все формы азота (нитриты, нитраты, аммиак, мочевина, гидроксиламин, закись азота и т.д.), а также возможность прямой азотфиксации, то положение с азотом не так уж катастрофично. Более того, следует вспомнить быструю оборачиваемость азота на уровне аминокислот и аммиака и возврат аммонийного азота из донных отложений, чтобы понять, какими механизмами природа компенсирует недостаток азота в океанских водах.

Количество углерода в морской воде превышает потребности в этом элементе в 10 раз (табл. 1), или, другими словами, общее содер-

Таблица 1. Доступность биогенных элементов в «средней» морской воде ($S = 34,7\%$; $T = 2^{\circ}\text{C}$), утилизация их фитопланктоном и соотношение этих величин [Redfield et al., 1963]

Элемент	Доступность в «средней» морской воде		Утилизация фитопланктоном	Соотношение доступных и утилизированных величин
	мг-ат / м ³	Отношения (нормированы по фосфору)		
Фосфор	2,3	1	1	1
Азот	34,5	15	16	0,94
Углерод	2340	1017	106	9,60
Кислород	735	320	276	1,16

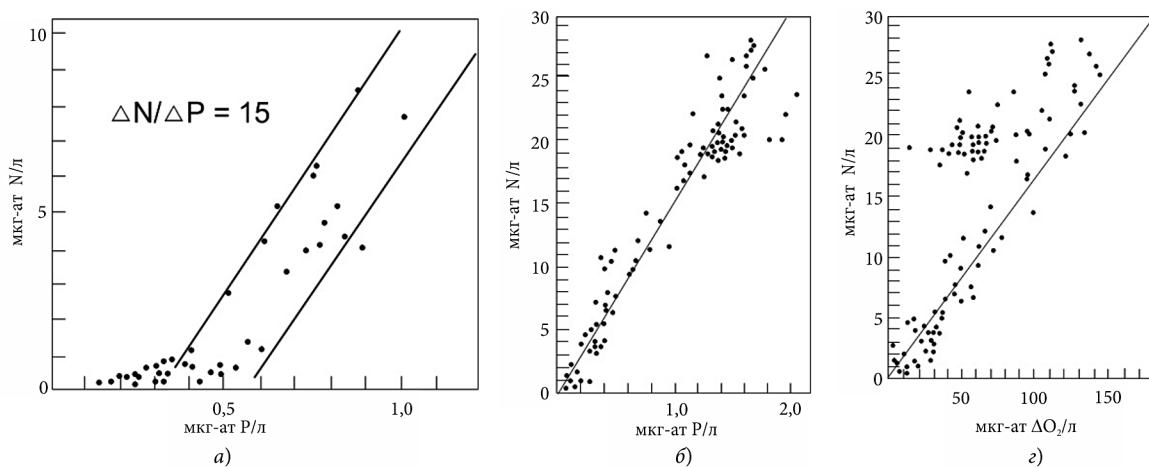
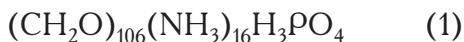


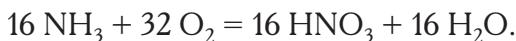
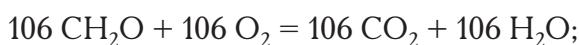
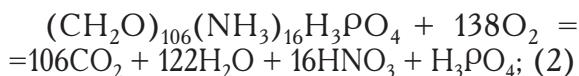
Рис 1. NP-диаграмма прибрежных вод Северной Америки (а) [Ketchum et al., 1958], NP-диаграмма (б) и NΔO₂-диаграмма (в) для водной толщи (0–1000 м) Западной Атлантики (б) [Redfield, 1934]

жение карбонатов уменьшается лишь на 10% при полном исчерпании запасов минерального азота. Таким образом, можно утверждать, что углерод не является лимитирующим элементом. Исходя из рис. 1., аналогичные рассуждения можно повторить относительно фосфора. При полном исчерпании нитратов остаётся ещё 0,15 мкг-ат P/l, но с учётом аммонийного азота и мочевины, концентрация которых в олиготрофных районах океана равна приблизительно 0,20–0,40 мкг-ат/l, кривая (N/P) будет проходить через начало координат.

Следующий шаг в изучении закономерностей изменения концентрации фосфора и азота в результате продукционно-деструкционных процессов сделал Ф. Ричардс [Richards, 1965]. Он предложил стехиометрическую модель органического вещества, где соотношение между углеродом (в форме углеводов), азотом (в форме аммиака) и фосфором (в виде фосфорной кислоты) было равно (C:N:P) = (106:16:1):



Соотношение в такой модели (C: N: P) довольно близко к природным соединениям (ДНК, РНК и т.д.). В данной модели не рассматриваются другие элементы, хотя известно, что в состав живых организмов входят также кремний, сера, железо, молибден, марганец, кобальт, ванадий и т.д. Основное внимание сосредоточено на азоте и фосфоре, так как именно эти элементы являются наиболее существенными при синтезе белка, но поскольку они находятся в морской воде в очень малых количествах, то могут лимитировать рост водорослей. Стехиометрическая модель органического вещества позволила превратить биогидрохимию в количественную науку. Теперь все процессы разложения, гидролиза и окисления органического вещества в водах, содержащих свободный кислород, записываются следующим образом:



$\Delta G^\circ = -13472$ ккал/моль стехиометрической молекулы органического вещества при

нормальных условиях и $pH = 7$. ΔG° - изменение свободной энергии реакции.

Из такой записи становится ясно, что при потреблении 276 атомов кислорода высвобождается один атом фосфора, а на окисление аммиака требуется 64 атома кислорода. Если бы не процессы нитрификации, то уравнение (2) годилось бы для описания процессов деструкции и процессов фотосинтеза. Однако, несмотря на якобы необратимое расходование кислорода в процессах нитрификации, стехиометрические отношения между кислородом, с одной стороны, и фосфором и азотом, с другой стороны, строго выполняются в продукционно-деструкционных процессах.

Разгадку этого парадокса мы находим в работах Г. Фогга [Fogg, 1972], где показано, что ассимиляция нитратного азота фитопланктоном сопровождается восстановлением его до аммиака:



Эта реакция катализируется на свету, но может протекать и в темноте, и обычно сопровождает фотосинтез. Из уравнения (3) можно видеть, что усвоение 1 мкг-ат нитратного азота сопровождается выделением 4 атомов избыточного кислорода, которые впоследствии при разложении и окислении органического вещества будут израсходованы в процессе нитрификации. Таким образом, будут сохранены стехиометрические соотношения в продукционно-деструкционном цикле органического вещества.

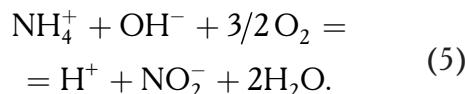
В той же работе Г. Фогга находим ещё одно очень интересное уравнение:



Фотосинтезирующие бактерии и сине-зелёные водоросли при фиксации атмосферного азота выделяют свободный кислород. Хотя эта реакция протекает в темноте, она также ускоряется на свету.

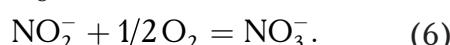
Подобные реакции имеют очень большое практическое значение. Выделение свободного кислорода при азотфиксации и ассимиляции нитратов, особенно в темноте, объясняет часто наблюдаемое увеличение содержание кислорода в тёмной склянке при определении первичной продукции скляночным методом, которое раньше считалось явной ошибкой.

Нитрифицирующие бактерии включают в себя несколько автотрофных видов. Кроме окисляющих аммоний *Nitrosomonas* известны наиболее широко распространенные в морских водах *Nitrosocystis*.



$$\Delta G^\circ = -59400 \text{ кал.}$$

Окисление нитритов до нитратов осуществляется в море бактериями *Nitrococcus mobilis* и *Nitrospina gracilis*.



$$\Delta G^\circ = -18000 \text{ кал.}$$

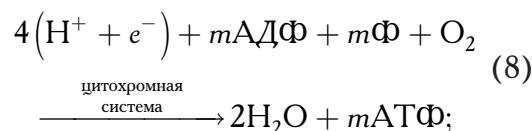
Последние виды являются факультативными хемоавтотрофами, то есть несмотря на способность синтезировать органическое вещество из CO_2 , они также могут использовать в качестве источника углерода органические субстраты [Schlegel, 1975].

Бактериальный механизм окисления аммиака до нитритов и нитратов был вскрыт ещё в позапрошлом веке работами знаменитого русского микробиолога С.Н. Виноградского [Winogradski, 1890, 1891], но только после работ К. Гундерсена [Gundersen, 1968] и Банкера [Bunker, 1936] стало окончательно ясно, что молекулярный кислород в окислении аммиака и нитритов, а также сероводорода, двухвалентного железа и метана напрямую не участвует. При бактериальном хемосинтезе на окисление расходуется в конечном счете кислород воды.

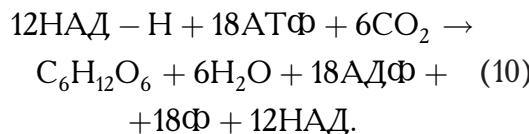
В общем виде процесс хемосинтеза в соответствии с теорией Банкера-Гундерсена происходит в три стадии. В результате дегидрирования происходит разделение зарядов и образуется высокий редокс-потенциал (I стадия):



Редокс-потенциал частично используется для накопления энергии (синтез АТФ) путём переноса электрона цитохромной системой к кислороду, а частично для восстановления никотинамидадениндинуклеотида (НАД) в его восстановленную форму НАД-Н (II стадия):



Некоторые анаэробные организмы могут использовать связанный кислород из неорганических соединений (SO_4^{2-} , NO_3^-), а не свободный кислород, как указано в уравнении (8). Синтезирование АТФ и НАД-Н используется для ассимиляции углекислого газа (III стадия):



Таким образом, окисление аммония и нитритов при бактериальном хемосинтезе не требует свободного кислорода, но при этом создаётся полноценная органика, которая, в свою очередь, потребляется высшими животными и окисляется в соответствии со стехиометрией.

Различные неорганические соединения, используемые хемосинтезирующими бактериями, являются не только единственным источником энергии, но и единственным источником редокс-потенциала этих организмов. В природных водах сообщество хемоавтотрофов всегда сопряжено с гетеротрофными организациями, а на изменение концентрации соединений азота или фосфора влияет суммарный результат их деятельности.

Следовательно, если проследить происхождение энергии, используемой в хемосинтезе, то процессы хемосинтеза не могут считаться процессами первичной продукции. Однако, в ходе хемосинтеза связывается CO_2 и образуется новое органическое вещество, но оно образуется на основе уже готовых восстановленных соединений, которые являются результатом

предшествующих процессов производства первичной продукции.

Таким образом, хемосинтез только удлиняет цепь деструкционных процессов, а мы фиксируем конечный результат, который неизменно укладывается в рамки стехиометрической модели. Другими словами, уравнения (8) и (9) отражают протекание продукционно-деструкционных процессов только для всей экосистемы. Попытки использовать стехиометрическую модель для описания продукционно-деструкционных процессов отдельных элементов экосистемы (фитопланктон, зоопланктон, бентос и т.д.) не приводят к положительным результатам. Особенно обескураживают результаты экспериментов *in vitro*. Например, в опытах по дыханию зоопланктона и мальков рыб нами были получены величины соотношений между выделенными биогенными элементами и потребленным кислородом, которые варьировали, сильно отличались от стехиометрических коэффициентов (табл. 2). Понятно, что в экспериментах *in vitro* сказывается физиологическое состояние гидробионтов, его предшествующая история (возбуждён, пассивен, съят, голоден и т.д.), влияющая на интенсивность процессов метаболизма. Было найдено, что количество выделенного зоопланкtonом фосфора обратно пропорционально количеству пищи. При избытке пищи фосфор используется для образования резервных веществ и яиц, а когда пищи мало, фосфор выде-

ляется вследствие относительного повышения уровня метаболизма [Martin, 1968].

В природных экосистемах продукционно-деструкционные процессы настолько сбалансированы, что даже в период весенней вспышки развития фито- и зоопланктона концентрация фосфатов часто остаётся постоянной [Раймонт, 1983]. Но если зоопланктон по каким-либо причинам отсутствует, то снижение концентрации фосфатов происходит очень резко.

Только эксперименты с большим объёмом воды в контролируемых экосистемах СЕРЕХ, MES [Бурдин, Лямин, 1980] позволили зарегулировать стехиометрические соотношения между изменениями концентрации растворённого кислорода и биогенных элементов в эвфотическом слое.

Заканчивая обсуждение стехиометрической модели органического вещества необходимо указать, в каком соотношении находится кремний с азотом и фосфором.

Трудно ожидать строгого стехиометрического соотношения, так как пропорция содержания диатомовых водорослей в фитопланктоне и степень содержания в них кремния значительно варьирует. Для Атлантического океана Ф. Ричардс [Richards, 1958] получил следующие величины соотношения кремния, азота и фосфора: $\Delta Si : \Delta N : \Delta P = 16 : 16 : 1$. Для вод моря Ирмингера соотношение кислорода, кремния, азота и фосфора состави-

Таблица 2. Потребление кислорода и выделение биогенных элементов в опытах по дыханию различных гидробионтов *in vitro* (34-й рейс НИС «Академик Курчатов», 1982 г.)

Объект	Время экспозиции, час	Кол-во потреблённого кислорода ΔO_2 , мг-ат/л	Кол-во выделенного аммиака ΔNH_3 , мг-ат/л	Кол-во выделенного фосфора ΔP , мг-ат/л	$\frac{\Delta O_2}{\Delta NH_3}$	$\frac{\Delta O_2}{\Delta P}$	$\frac{\Delta NH_3}{\Delta P}$
Копеподы	3 ³⁰	57,9	6,68	0,68	8,67	85,1	11,4
Микропланктон	10 ⁰⁰	64,08	6,14	1,32	10,44	48,54	4,65
Эукалянус	2 ⁰⁰	22,25	13,12	0,30	1,69	74,16	43,73
	6 ⁰⁰	40,05	6,92	0,11	5,79	364,1	62,9
Калянус австралис	14 ⁰⁰	217,2	10,63	1,43	20,43	151,9	7,43
	17 ⁰⁰	101,5	3,12	0,20	32,53	50,0	15,6
	8 ⁰⁰	27,6	1,51	0,16	18,3	172,5	9,44
Лангуст	3 ⁰⁰	173,6	16,9	0,15	10,3	1157,3	112,7
Гиперииды	4 ³⁰	107,7	3,72	1,01	28,95	106,6	6,62

ло $\Delta O : \Delta Si : \Delta N : \Delta P = -276 : 16 : 14 : 3 : 1$, а для Северного моря — $\Delta O : \Delta Si : \Delta N : \Delta P = -276 : 7,2 : 14,7 : 1,2$. Исследуя разложение диатомовых водорослей в экспериментальных условиях Е. Грилл и Ф. Ричардс [Grill, Richards, 1964] получили соотношение между кислородом и кремнием $\Delta O : \Delta Si = -276 : 23$. По-видимому, только часть кремнекислоты тесно связана с окислением органического вещества и последующей регенерацией азота и фосфора. Нам представляется, что наиболее обоснованными являются именно данные Е. Грилла и Ф. Ричардса [Grill, Richards, 1964].

В глубинных водах частично происходит нарастание концентрации кремнекислоты, не связанное с разложением и минерализацией органического вещества и, соответственно, не требующее потребления кислорода. Увеличение концентрации кремнекислоты глубже 1200 м связано с растворением взвешенного

кремния. Повышение гидростатического давления и понижение ρH в глубинных водах создает благоприятные условия для растворения взвешенного кремния, причем этот процесс продолжается и в донных осадках.

Наиболее наглядно действие стехиометрической модели можно видеть на ΔO_2-P -, ΔO_2-N - (нитраты + нитриты) и ΔO_2-Si -диаграммах, построенных для субтропических вод северо-восточной части Тихого океана (рис. 2). Использование ΔO_2-Si -диаграмм однозначно решает вопрос о стехиометрическом коэффициенте кремния в модели Ричардса. В поверхностных и промежуточных водах до глубин 200–300 м, где концентрация кремния не превышает 50 мкг-ат/л, выполняется соотношение $\Delta O : \Delta Si = -276 : 23$ (рис. 3). На этих глубинах идет разложение лабильной органики, а количество кремния, которое выделяется в воду при растворении кремни-

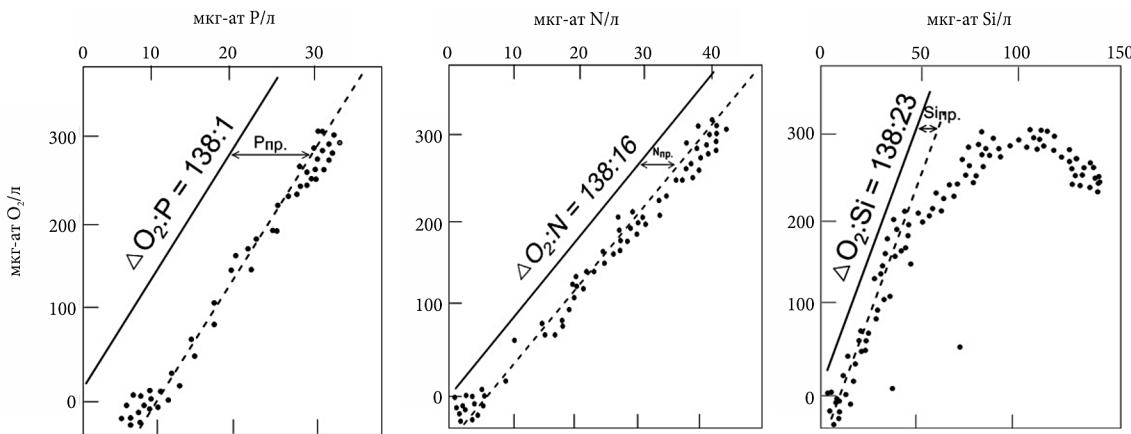


Рис. 2. Вертикальное распределение фосфатов, нитратов и кремния по отношению к дефициту кислорода в северо-западной части Тихого океана на OP-, ON- и OSi-диаграммах [Park, 1967]

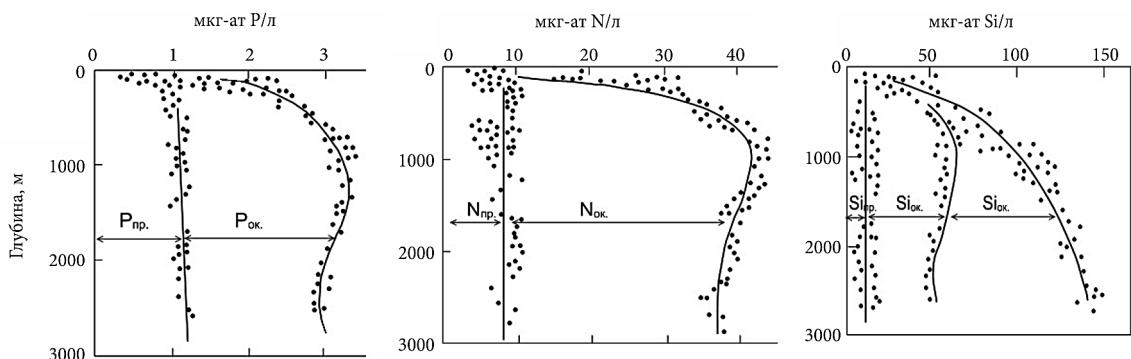


Рис. 3. Вертикальное распределение преформ-фосфатов, преформ-нитратов и преформ-силикатов; растворённого кремния, а также фосфатов, нитратов и кремния окислительного происхождения [Park, 1967]

вых скелетов и панцирей, очень невелико и им можно пренебречь. Таким образом, для верхних 200–300 м можно рассчитать силикаты окислительного происхождения и преформ-силикаты. Если по аналогии с преформ-нитратами и преформ-фосфатами считать, что в глубинных водах изменения концентрации преформ-силикатов невелики, то можно определить концентрацию растворённой кремнекислоты, образующейся за счёт обмена с дном и растворения кремниевых панцирей и скелетов. Соотношение между различными формами кремнекислоты выражается следующим образом: $\text{Si}_{\text{измерен.}} = \text{Si}_{\text{преформ.}} + \text{Si}_{\text{окисл.}} + \text{Si}_{\text{раствор.}}$ Кривые вертикального распределения всех генетических составляющих фосфора, азота и кремния показывают, что в поверхностных водах при низких концентрациях кремния (рис. 2) между потреблением кислорода и выделением кремния соблюдается стехиометрическое соотношение, которое наиболее близко к данным Е. Грилла и Ф. Ричардса [Grill, Richards, 1964].

Возможно, резкое увеличение кремния в промежуточных и глубинных водах возникает не только за счёт того, что начинается растворение кремниевых створок и нарушается стехиометрия с кислородом, но и в результате различного генезиса кремний-органического материала. Если в умеренных и тропических водах преобладают перидиниевые водоросли, в телах которых имеет место соотношение $\Delta C : \Delta Si = 106 : 7$, то в полярных районах, где формируются глубинные и придонные воды, а также в районе полярных фронтов, преобладают диатомовые водоросли, в телах и скелетах которых $\Delta C : \Delta Si = 106 : 94$. Естественно, что разложение диатомового планктона происходит по другой стехиометрической схеме, чем смесь перидиней и диатомовых водорослей низких широт.

Включение в стехиометрическую модель кремния позволило предложить схему расчёта преформ-силикатов, силикатов, регенерированных при окислении органического вещества, и силикатов, перешедших в раствор при растворении створок диатомовых водорослей или другого кремниево-скелетного материала. Принцип расчёта аналогичен определению преформ-фосфатов, но делается допущение

о постоянстве концентрации преформ-силикатов в глубинных водах.

Стехиометрическое соотношение между элементами в органическом веществе, очевидно, не ограничивается азотом, фосфором и углеродом. Последние работы К. Бруланда и др. [Bruland et al., 1978] показали, что кадмий линейно связан с концентрацией фосфора и нитратов. Причём содержание кадмия и содержание фосфатов прекрасно коррелируют на всех глубинах. Уравнение, связывающее концентрацию кадмия и фосфатов, необычайно просто:

$$\text{Cd нг/л} = -3,6 + 34,9P \text{ мкг-ат/л}$$

при $r = 0,998$; $n = 21$;

или

$$\text{Cd нг-ат/л} = -0,032 + 0,31P \text{ мкг-ат/л. (11)}$$

Аналогичная формула связывает концентрацию кадмия с содержанием нитратного азота:

$$\text{Cd нг/л} = 5,1 + 2,45N \text{ мкг-ат/л}$$

при $r = 0,998$; $n = 21$;

или

$$\text{Cd нг-ат/л} = 0,045 + 0,022N \text{ мкг-ат/л. (12)}$$

Кривые вертикального распределения кадмия практически повторяют ход кривых фосфатов и нитратов. Следовательно, и между кадмием и фосфором, а также кадмием и нитратами должна быть стехиометрическая зависимость. Отношение фосфора к кадмию в глубинных водах равно $P : Cd \approx 3400 : 1$, а азота к кадмию — $N : Cd = 48000 : 1$. В поверхностных водах это соотношение уменьшается до $P : Cd = 2200 : 1$, а в клетках планктонных водорослей достигает $P : Cd = 300–600$, что доказывает более быструю оборачиваемость кадмия в эвфотическом слое по сравнению с фосфором. То же самое можно сказать и в отношении азота.

Следует отметить, что столь хорошие корреляции между кадмием и биогенными элементами демонстрируются впервые, несмотря на то что кадмий определялся неоднократно. Вероятно, причина в большой точности и надёжности полученных результатов, так как в работе К. Бруланда и др. [Bruland et al., 1978] определение кадмия производилось пятью раз-

личными методами, и все они дали идентичные результаты.

Можно предположить, что с другими микроэлементами (медь, цинк, кобальт, никель, молибден, ванадий и т.д.), которые входят в состав энзимов, будет обнаружена хорошая корреляция, если они будут уверенно определяться химико-аналитическими методами. Необходимо также иметь в виду, что дальнейшее изучение микроэлементов надо сопровождать измерениями фосфора или углерода и азота, что существенно облегчит понимание их геохимических связей. Гидрохимия биогенных металлов в океане также определяется производственно-деструкционными процессами. Во всяком случае вертикальное распределение биогенных элементов контролируется потреблением их в поверхностном слое и накоплением в глубинных водах.

Работа Х. Эльдерфилда и В. Трусдейла [Elderfield, Truesdale, 1980] показала, что йод так же, как и кадмий, можно включить в стехиометрическую модель органического вещества: C: N: Si: P: Cd: I = 106:16:23:1:0,003:0,0106, причём йода в живых организмах приблизительно в 32 раза больше, чем кадмия. Биофильная природа йода известна давно [Виноградов, 1953; Goldschmidt, 1954]. Пока не ясно, в какой форме присутствует йод в живых клетках (скорее всего, в виде йодида и молекулярного йода), но в океанских водах основной формой существования йода является йодат. Вертикальное распределение йодата повторяет вертикальное распределение фосфатов и нитратов, а восстановленные формы йода (I^- и I_2) наблюдаются только в эвфотическом слое и ведут себя аналогично восстановленной форме азота (NH_3) и органическим соединениям фосфора.

На примере кадмия и йода показано, что микроэлементы, входящие в ферментативные системы гидробионтов, имеют сходное с фосфором геохимическое поведение (residence time, скорости ассимиляции и регенерации, а также кривую вертикального распределения). Дальнейшее изучение микроэлементов необходимо проводить в комплексе с биогенными элементами (фосфор, азот), так как это значительно расширяет возможности интерпретации данных. По фосфатам накоплено бо-

лее 30 тыс. наблюдений, что позволяет наложить данные по кадмию и йоду на известное поле пространственно-временных изменений фосфора и, пользуясь подобием геохимического поведения этих элементов, сделать некоторые экстраполяции. Так, например, уже сейчас можно с уверенностью утверждать, что аккумуляция кадмия и йода в водной толще и донных осадках должна происходить в высокопродуктивных районах Мирового океана.

Таким образом, окончательный ряд стехиометрических соотношений выглядит следующим образом:

$$\Delta O : \Delta C : \Delta Si : \Delta N : \Delta P : \Delta I : \Delta Cd = \\ = -276 : 106 : 23 : 16 : 1 : 0,0106 : 0,0003.$$

На большей части акватории Мирового океана при нормальном протекании производственно-деструкционных процессов (без лимитирования) фосфор и азот извлекаются из морской воды и возвращаются обратно в соответствии со стехиометрическими соотношениями. Однако известно, что в некоторых областях наблюдаются аномальные величины соотношений N: P. Например, исключительно высокие величины соотношений N: P были обнаружены в поверхностных водах Средиземного моря и в олиготрофных водах Тихого океана, а низкие величины этих соотношений определялись в Антарктической зоне, в Перуанском апвеллинге и в прибрежных высокопродуктивных районах. Там, где идёт снабжение поверхностного слоя биогенными элементами за счёт подъёма глубинных вод или за счёт обмена с придонным слоем на мелководье, фитопланктон очень быстро выбирает соединения азота и соотношение N: P падает до 8:1 или 3:1. В экстремальных случаях, таких как прибрежный Перуанский апвеллинг, величина соотношения N: P может упасть до нуля, так как нитраты исчерпаны полностью, и даже с учётом аммонийного азота это соотношение редко поднимается до 1:1. Следует также помнить, что стехиометрическая модель органического вещества и её применение в производственно-деструкционных процессах требует сохранения постоянства соотношений $\Delta O : \Delta C : \Delta N : \Delta P$, а не абсолютных величин O: C: N: P. Прекрасной иллюстрацией этого положения является изменение соотношения C: N: P

в клетках *Chlorella pyrenoidosa*, равное при лимитировании фосфором 231:30,9:1, а при лимитировании азотом — 75:2,9:1. В нормальных условиях в клетках хлореллы соотношение будет следующим С: Н: Р = 47:5,6:1 (в мг).

Вызывает изумление, что и в тропических, и в субтропических районах океана, где концентрация биогенных элементов крайне низка, а в некоторых случаях просто равна нулю, также сохраняется стехиометрическое соотношение (рис. 4). Развитие водорослей в этих районах явно лимитировано фосфором, а точнее скоростью минерализации органических соединений фосфора. В западно-тропических районах Тихого океана фосфаты, нитраты и кремнекислота практически отсутствуют в поверхностном слое 0—50 м, но аммонийный азот присутствует в количестве 0,2—0,3 мкг-ат/л. Казалось бы, вывод ясен — продукция лимитируется из-за отсутствия фосфатов. Но тогда почему выделение фосфатов и аммонийного азота зоопланктоном происходит в соотношении 1:16, ведь питается он фитопланктоном, который испытывает недостаток фосфора?

Пока мы не знаем всех механизмов, позволяющих зоопланктону поддерживать метаболизм в соответствии со стехиометрией, но можно предположить, что здесь не обходится без увеличения скорости выделения и реутилизации фосфора. Недостаточное количество фосфора компенсируется увеличением скорости его обрачиваемости в продукционно-де-

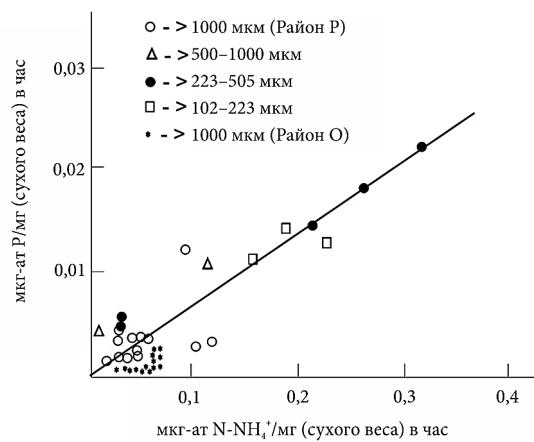


Рис. 4. Зависимость скоростей выделения аммония и фосфатов различной размерной фракцией зоопланктона [Smith, Whitlege, 1982]

структурционном цикле. Как видим, экосистема тропических вод уже на уровне второго, третьего звена трофической цепи восстановила необходимое соотношение между азотом и фосфором.

В промежуточных и глубинных водах строго выполняются стехиометрические соотношения Редфилда-Ричардса. Это не удивительно, так как известно, что воды средних и больших глубин, а вернее их физико-химические свойства, формируются в полярных районах, где концентрация биогенных элементов высока и не лимитирует фотосинтез.

Не менее убедительным доказательством сохранения постоянства соотношений между биогенными элементами и кислородом яв-

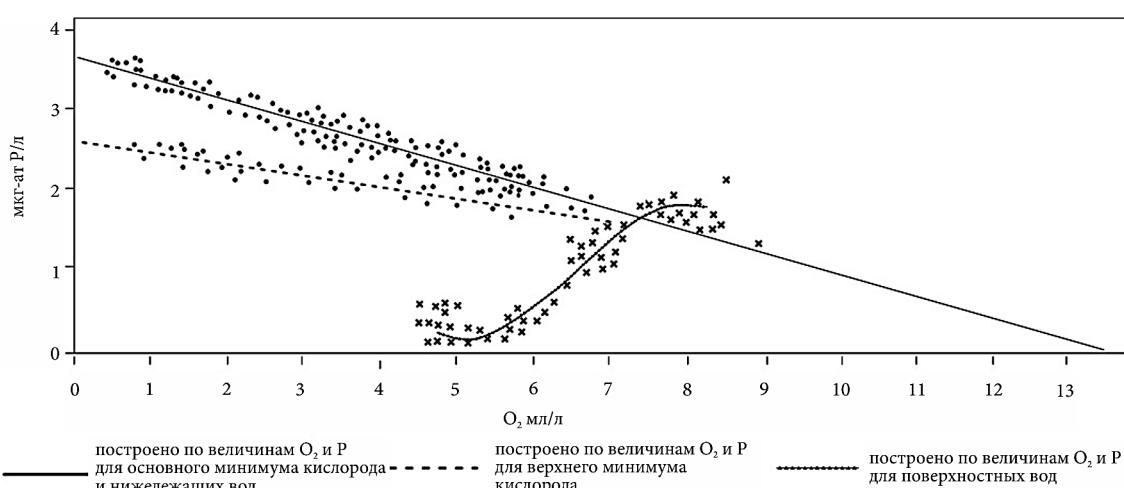


Рис. 5. ОР-диаграмма, построенная по данным меридиональных разрезов

ляется изучение ОР-диаграмм. Все значения фосфатов и кислорода для глубинных и придонных вод Тихого океана ложатся вдоль прямой линии диаграммы (рис. 5). Угол наклона этой «главной ОР-прямой» [Postma, 1964] определяется отношением $\Delta O : \Delta P$ и равен 276, то есть строго выполняется соотношение модели Редфилда-Ричардса. Из этого же рисунка ясно, что при полном исчерпании запасов кислорода на окисление органического вещества, когда его концентрация равна нулю, концентрация фосфора увеличивается до своих максимальных величин ($\sim 3,9$ мкг-ат/л); или при полном исчерпании запасов фосфора образуется максимальное количество кислорода (13,0 мл O_2 /л).

Анализ ОР-диаграмм позволяет не только определить максимально возможные концентрации фосфора, что очень важно для критической оценки и отбраковки экспедиционных данных, но и определить количество кислорода, переходящее в атмосферу. Для этого необходимо из максимальной концентрации кислорода, полученной по ОР-диаграмме, вычесть наблюдаемое значение концентрации кислорода в поверхностных водах высокотропных районов. Подобные оценки показали, что в атмосферу должно бы уходить порядка 5,0 мл/л кислорода, но в результате интенсивного вертикального перемешивания часть этого кислорода переходит в холодные подповерхностные воды, а затем расходуется на окисление органического вещества. В большинстве случаев в поверхностных водах высоких широт наблюдается даже некоторое недонасыщение поверхностных вод кислородом и высокие концентрации фосфора и азота, то есть теоретические предположения о максимальном фотосинтезе практически никогда не реализуются или возможно маскируются процессами вертикального перемешивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе были приведены многочисленные примеры работоспособности стехиометрической модели органического вещества. Были представлены многочисленные доказательства действенности стехиометрической модели в масштабах Мирового океана, когда все

данные по кислороду и фосфатам ложатся на главную ОР-кривую в строгом соответствии со стехиометрическими коэффициентами. На примере кадмия и йода было показано, что эти элементы также встраиваются в стехиометрическую модель. По мнению авторов, все элементы, которые находятся в живых организмах, должны встраиваться в стехиометрическую модель. Не произошло это до сих пор лишь потому, что химико-аналитические методы определения этих микро- и макроэлементов в настоящее время не отличаются достаточной воспроизводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

- Бурдин К.С., Лямин М.Я.* 1980. Использование лабораторных и полевых микроэкосистем при изучении водных биогеоценозов // Человек и биосфера. М.: Изд-во МГУ. Вып. 4. С. 6–65
- Виноградов А.П.* 1939. Химический состав планктона. Сообщение 3 // Тр. Биохим. лаб. АН СССР. С. 189–213
- Виноградов А.П.* 1953. Элементарный химический состав морских организмов. М.: Изд-во АН СССР. 189 с.
- Научный отчёт 34-го рейса НИС «Академик Курчатов» 1982. Фонды института ИОРАН. Т. 2. 215 с.
- Раймонд Д.* 1983. Планктон и продуктивность океана. М.: Лёгкая и пищевая пром-ть. 568 с.
- Atkins W.K.G.* 1926. A Quantitative Consideration of Some Factors Concerned with Plant Growth in Water // J. Cons. Explor. Mer. Part II. V. 1. P. 197–226.
- Bruland K.W., Knauer G.A., Martin J.H.* 1978. Cadmium in Northeast Pacific Waters // Limn. Oceanogr. V. 23. № 4. P. 618–625.
- Bunker H.J.* 1936. A Review of the Physiology and Biochemistry of the Sulfur Bacteria // Dept. Sci. Ind. Res. Chem. № 3. P. 7–13.
- Cooper L.H.N.* 1937. On the Ratio of Nitrogen to Phosphorus in the Sea // J. Mar. Biol. Ass. U.K. V. 22. P. 177–182.
- Cooper L.H.N.* 1938. Redefinition of the Anomaly in the Nitrate-Phosphate Ratio // Mar. Biol. Ass. U.K. V. 23. P. 171–178.
- Elderfield H., Truesdale V.W.* 1980. On the Biophilic Nature of Iodine in Sea Water // Earth and Planetary Sci. Letters. V. 5. P. 105–114.
- Fogg G.E.* 1972. Photosynthesis. NY: American Elsevier. 116 p.
- Goldschmidt V.M.* 1954. Geochemistry. Oxford: University Press. 346 p.

- Grill E.V., Richards F.A. 1964. Nutrient Regeneration from Phytoplankton Decomposing in Sea Water // J. Mar. Res. V. 22. № 1. P. 51–69.
- Gundersen K. 1968. The Formation and Utilization of Reducing Power in Aerobic Chemo-Autotrophic Bacteria // Zeitachrift. Allg. Microbiol. Bd. 8. P. 445–457.
- Martin I.H. 1968. Phytoplankton-Zooplankton Relationships in Narragansett Bay. P III. Seasonal Changes in Zooplankton Excretion Rates in Relation to Phytoplankton Abundance // Limn. Oceanogr. V. 13. № 4. P. 63–71.
- Park K. 1967. Nutrient Regeneration and Preformed Nutrient off Oregon // Limn. Oceanogr. V. 12. № 2. P. 2–11.
- Postma H. 1964. The Exchange of Oxygen and Carbon Dioxide between the Ocean and the Atmosphere // Netherlands J. Sea Res. V. 2. № 2. P. 258–283.
- Redfield A.C. 1934. On the Properties of Organic Derivatives in Sea Water and Their Relation to the Composition of Plankton // James Johnstone Memorial Volum. Liverpool. P. 177–192.
- Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. 1963. The Influence of Organisms on the Composition of Sea Water // The Sea. NY. V. 2. P. 26–49.
- Richards F.A. 1965. Anoxic Basins and Fjords // Chem. Oceanogr. I. NY-London: Acad. Press. P. 611–645.
- Richards F.A. 1958. Dissolved Silicate and Related Properties of Some Western North Atlantic and Caribbean Waters // J. Mar. Res. V. 17. № 2. P. 445–465.
- Schlegel H.J. 1975. Mechanisms of Chemo-Autotrophy // J. Mar. № 1. P. 15–57.
- Smith T.E., Whitledge T.E. 1982. Regeneration of Nutrients by Zooplankton and Fish off Northwest Africa // Rapp. et. proc. verb. reun. Cons. Int. explor. mer. V. 180. P. 206–208.
- Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H. 1942. The Oceans, Their Physics, Chemistry and General Biology. NY: Prentice Hall Inc. 1087 p.
- Winogradski S.N. 1890. Recherches sur les Organismes de la Nitrification // Ann. Inst. Pasteur. V. 4. P. 341–347.
- Winogradski S.N. 1891. Recherches sur les Organismes de la Nitrification. — Ann. Inst. Pasteur. V. 5. P. 441–449.

Поступила в редакцию 06.02.15 г.
Принята после рецензии 10.03.15 г.

Organic Matter Stoichiometry as a Basis for Quantitative Studies of Production and Destruction Processes in the Oceans

V.V. Sapozhnikov, M.P. Metrevely

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI «VNIRO», Moscow)

History of the organic matter (OM) stoichiometry is reviewed in detail. Usage of the OM stoichiometry for quantitative assessment of intensity of production and destruction processes in the World Ocean is discussed. It is shown that stoichiometric ratios help to estimate the rates of primary production on phytoplanktonic utilization of phosphates, nitrates, or silicates, while data on the oxygen uptake help to assess regeneration of nutrients. Examination of O¹⁸-diagrams supports validity of stoichiometric ratios in the World Ocean. Their validity remains on the mesocosmic levels, however, on levels of specific species, stoichiometric ratios are violated. After obtaining the adequate data on vertical distribution of iodine and cadmium in the ocean, they have been inserted in stoichiometric model. All biogeochemical processes in nature are affected by living organisms but follow the law of thermodynamics.

Key words: stoichiometry, production and destruction processes, organic matter, nutrients, regeneration rates, primary production.