

第一部分



生物地球化学基础

生物地球化学发展简史

回顾诸多自然科学学科的发展,其动力不外乎来自两个方面:人类对自然界的好奇心和社会生产的需要。近代社会的发展已使科学研究职业化,看似社会功利在推动科学技术前行,但人类原始的好奇心始终是科学——特别是基础科学——发展的原动力。在人类对自己周围世界的探索中,宇宙和生命的关系问题始终处于核心地位。虽然中外古代文明已在这方面有些朴素的猜想,但在化学元素被发现之前,人们是不可能深入认识生命与环境间的本质联系的。生物地球化学是人类思想在这一方向的延伸。

生物地球化学是通过追踪化学元素迁移转化来研究生命与环境相互作用的科学。这一学科的发展与人类化学知识的积累并进。

1.1 原始数据的积累

在 17 世纪之前,人们认为世界是由“气”“水”“火”“土”等几种基本要素组成的。到了 17 世纪后半叶,炼金术在欧洲蔚然成风,炼丹师们希图从自然物质中提取或创造有价值的东西,如金子。如有些炼丹师猜想金黄色的尿液中可能含有黄金;于是他们在作坊里熬尿,结果没有炼出金子,却得到了一种可以在空气中发光,甚至自燃的物质。英国先驱化学家玻意耳(Robert Boyle, 1627—1691)经过实验确认这是一种不能再分解的基本物质,他称之为 Phosphorus,意思是“发光之物”,我们现在称之为“磷”。由此可见,在人类化学还处在襁褓时期,元素的研究就和生命活动结了缘。

在 18 世纪后半期,随着氧气、氮素和二氧化碳的渐次发现,伦敦和巴黎的科学家们开始热衷于讨论植物对大气化学成分的影响。法国化学家拉瓦锡(图 1-1)发现了植物活动中氧和二氧化碳的等当量交换关系。拉瓦锡用实验证明植物体内的碳是从空气中吸收来的 CO_2 ,同时释放出 O_2 ;当植物遗体分解时,这些碳又以二氧化碳的形式返回大气。另外,他通过对动物热量散发的测量,提出动物的呼吸实质是氧在生物体内缓慢燃烧的大胆猜想。在拉瓦锡所发表的论文“陆地表面的元素转化”(The turnover of elements on the surface of the terrestrial globe)中,他阐述了化学元素在矿物质、植物和动物三者之间的循环。这位被誉为“化学之父”的研究者不仅为近代化学奠定了基础,也开创了生物地球化学研究的先河。

由拉瓦锡所提出的关于生命和大气化学组成之间关系的思想,引导了其后的许多生命现象研究。德国化学家列伯格(Justus Freiherr von Liebig, 1803—1873)发现化学元素可以通过两个途径进入植物:有些元素来自空气(如碳),有些来自土壤(如钾)。列伯格测定了许多土壤、植物和动物的化学组成以及它们的代谢产物。根据大量观测,列伯格认识到植物对化学元素的吸收是有选择性的。由此,他提出了限制植物生产力的“最低营养量理论”。在此理论中,植物需要多种营养物,但限制植物生长的仅是环境中含量最低的营养元素(图 1-2)。列伯格首次提出了通过向土壤施加矿物质肥料以实现植物-土壤元素交换的人为控制。这是最早的关于施肥的思想。列伯格在他 1840 年出版的名著《有机化学及其在农业上的应用》(Organic Chemistry in its Application to Agriculture and Physiology)



图 1-1 法国化学家拉瓦锡(Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743—1794)



图 1-2 德国化学家列伯格提出的最低营养量理论

中,甚至预测到某些化学元素如果在自然循环中出现异常,可能引发人类的健康问题。

19 世纪末和 20 世纪初是边缘学科思想萌芽的时代。在传统的自然科学学科,诸如化学、地质学和生物学之间,出现了边缘杂交的趋势。植物学与化学的结合导致了植物无机营养学说的出现。与此同时,地质学与化学的交汇催生了地球化学。早期地球化学的研究对象是地球物质的元素组成及其在各种地质过程(如岩浆演化、矿产形成、风化搬运、沉积再造等)中的行为。地球化学(geochemistry)这一名词是由瑞士化学家许拜恩(Christian Friedrich Schönbein, 1799—1868)在 1838 年首先提出的,主旨是研究地球的化学组成。在此后的一百多年中,许多优秀科学家投身于此领域研究,为认识化学元素在地壳的含量和分布积累了大量资料,也为生物地球化学的发展准备了基础数据与方法论。地球化学的发展与生物地球化学有直接关系,人们普遍认为生物地球化学是地球化学的一个直接学科分支。

在美国,早期的地球化学研究者们以巨大热忱投入了对各种岩石、矿物、天然水和其他地质体的采样和分析。当时日渐成熟的湿化学分析方法和新出现的发射光谱分析为元素的定量分析提供了技术基础。在对大量化学分析数据处理的基础上,美国地质调查所(US Geological Survey)的克拉克(图 1-3)计算了 10 种主要化学元素在各种岩石、天然水和其他地球介质中的平均含量。他在 1908 年出版的《地球化学数据》(The Data of Geochemistry, Series E. Chemistry and Physics 54, Bulletin No. 330, Department of Interior, USGS, Government Printing Office, Washington, 1908)一书中,首次全面论述了主要化学元素在地壳的分布。时至今日,当我们描述元素在地壳的平均含量时,我们仍说它们的“克拉克值”是多少。克拉克及其同事发表的《地壳的平均化学成分》和《地球化学数据》是最早的地球化学著作。此后,在美国首都华盛顿的卡内基研究院(Carnegie Institution of Washington)建立了地球物理实验室,开辟了实验地球化学研究的新方向。



图 1-3 美国地球化学家克拉克(Frank Wigglesworth Clarke, 1847—1931)

在欧洲,地球化学作为矿物学的一个分支发展起来。挪威的奥斯陆大学(Oslo University)是地质学中传统矿物学派的大本营,这里研究者们的主要兴趣是研究化学元素在矿石中的含量比例。在这一学派中,知名的矿物化学家戈尔德施密特(图 1-4)提出了一个理论,认为全球化学元素的含量分布与它们的原子结构有关。他十分强调要研究那些支配元素含量分布的规律。据此,他将周期表中的所有化学元素,根据它们的外层电子结构,分成了亲石元素、亲铁元素、亲钙元素、亲气元素和稀有元素。这一理论的要点发布于 1937 年伦敦的化学学会的年会上。这种将元素地球化学行为与原子结构联系起来的想法,使地球化学从一个单纯观察、测量的描述

科学向理论分析升华。戈尔德施密特赋予地球化学更广阔的视野,他指出地球化学不仅要研究化学元素,而且要研究同位素的分布和丰度。他的遗著《地球化学》(1954)是一本经典的元素地球化学著作,几十年来一直是世界各国地质院系学生的教科书。戈尔德施密特曾在德国哥廷根大学工作多年,现在该大学设有“戈尔德施密特地球化学研究所”。

随着化石燃料能源的开发,有机地球化学取得了长足的进步。应用有机地球化学对石油的生成和演化机制研究获得了成功。通过对烃类等生物标志化合物的研究,人们获得了许多重要的化学信息,从而对沉积盆地的成油条件和油气田勘探提出了地球化学指标。陨石和古老岩石中有机物的研究对地球早期生物的存在形式和演化、对生命的起源提供了新的信息。

在 20 世纪后半叶,随着第二次世界大战后国际合作的发展,地球科学的研究内容和范围得到迅速扩展。登月计划、深海钻探计划、上地幔计划以及 60 年代国际地球物理年计划等的实施,促进了高温高压实验技术、微区微量分析技术、同位素质谱分析技术的发展,从而大幅度地拓宽了地球化学的研究广度和深度。1973 年,美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会以美国国家科学院的名义编写了《地球化学发展方向》一书。在此书中,地球化学被给予了如下定义:“地球化学是关于地球与太阳系的化学成分及化学演化的一门科学,它包括了与它有关的一切学科的化学内容。地球化学包括组成太阳系的宇宙尘埃化学,地球、月球和行星化学,地壳、地幔和地核化学,岩石循环(包括剥蚀、搬运、沉积和抬升)化学,海洋与大气的化学和岩石中有机质的化学。”在这一定义中,地球化学已经从早期的对地壳研究发展到整个地球以及太阳系星体。但令人有点遗憾的是,生物在地球化学中的地位与作用,在这一定义中被忽略了。

地球化学在 20 世纪的迅速发展,得益于日益完善的物理和化学分析方法。利用这些元素定性和定量分析方法,有关地球元素组成的数据迅速积累起来。此阶段的研究大体上完成了人类对地壳化学组成的统计学认识。这一将地球物质解析成元素组成,并由此入手认识地球系统的思想,使地球化学成为地球科学中一支久战不衰的生力军。

随着地球化学研究思想和方法的日臻成熟,一些地球化学研究者的兴趣开始超出传统的矿物岩石的研究疆界,将视野扩展到生物体。对生命体元素组成的研究在 20 世纪中期形成了一个高潮。在 20 世纪 50—60 年代,原子能科学研究逐渐走出了“曼哈顿计划”的神秘帷幕,开始付诸广泛的工业应用。人们开始关心放射性元素对人体的影响。从 1959 年,国际放射性保护组织(International Commission on Radiological Protection)发布了一系列报告,公布了在人体各种组织中的 46 种元素的含量数据,指出了人体代谢过程中化学元素的重要性(如 ICRP Publication 11: A review of the radiosensitivity of tissues in bone, 1968)。60 年代早期,参与发展原子弹的美国橡



图 1-4 挪威矿物化学家戈尔德施密特(Victor Moritz Goldschmidt, 1888—1947)

树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory)对人体各种组织器官的化学元素含量进行了全面研究,并出版了系统的数据(Tipton et al,1963,1964)。在1967—1971年间,英国医学研究委员会和放射性健康保护部也主持了一系列研究,对人体元素进行了大量分析,从这些研究中所产生的数据已由英国地球化学家汉密尔顿(E. I. Hamilton)综合处理并发表(Hamilton,1979)。这些以人体健康为目标的研究工作作为生物地球化学的深入发展提供了基础数据。苏联科学院的维纳格拉多夫也进行了植物和动物体内多种化学元素的测量(Виноградов,1950)。

1.2 地球化学思想向生物圈的延伸

当西欧和北美的科学家获取大量数据对地球上化学元素分布进行实证性研究的时候,俄国的研究者们走上了一条稍微不同的道路。俄国科学家们更倾向于系统分析,即把自然界的不同过程纳入包含多种驱动因素的体系,寻求这些因素相互作用与系统发展的关系。



图 1-5 俄国土壤学家道库恰耶夫(Vasily V. Dokuchaev, 1846—1903)

在19世纪80年代,俄国的土壤学研究领先世界,其领军人物是道库恰耶夫(图1-5)。道库恰耶夫认为,土壤的生成是多种因素联合作用的结果。这些因素包括地质母岩、气候、动植物活动、地形、地下水、物理和化学风化等。土壤是由生命物质和非生命物质组成的复杂自然体;在不同地理地带或不同景观环境中,会有不同类型的土壤发展出来。道库恰耶夫的理论指出生命体活动在土壤形成过程中起着重要作用。在道库恰耶夫的思想影响下,俄国的研究者们开展了许多对地球表层的地球化学研究。如维尔纳茨基的生物地球化学研究、波雷诺夫(Boris Polynov,1877—1952)的景观地球化学研究和可夫达(Vikto Kovda,1904—1988)的土壤地球

化学研究都已成为全世界的知识财富。

维尔纳茨基是俄国地球化学家,是世界生物地球化学的奠基者(图1-6)。在20世纪20年代初期,维尔纳茨基融合了俄国及世界的地球化学进展,在研究中逐渐形成他的生物地球化学思想。他移居巴黎后,在梭朋大学(Sorbonne University)讲授地球化学课程,进一步完善他对生物地球化学的思考。在维尔纳茨基的研究中,地球化学的思想方法不再被局限于个别生物种群或地区的研究,而是扩展到了全球。维尔纳茨基将人类活动包括在生物地球化学的研究范围之内。他高度重视人类在地球系统中的特殊作用,为此,他甚至创造出一个新词“智慧圈”(Noosphere)来突



图 1-6 俄国生物地球化学家维尔纳茨基(Vladimir Ivanovich Vernadsky, 1863—1945)

显人类对地球系统的特殊影响。在 1926 年出版的《论生物地球化学》(La Biogeochemie, Paris, Sorbonne, 1926)一书中,维尔纳茨基写道:“为了正确理解生命物质的地球化学作用,我们必须知道生命物质的元素化学组成,以及这种化学组成与地球物质的关系。”我们现在使用的生物地球化学(biogeochemistry)一词,即是由维尔纳茨基率先在他的著作中使用的。

在维尔纳茨基的倡议下,世界第一个生物地球化学研究机构于 1928 年在莫斯科建立,名为“苏联科学院生物地球化学实验室”,维尔纳茨基担任实验室主任。后来这个实验室改名为“维尔纳茨基地球化学和分析化学研究所”(Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В. И. Вернадского)。20 世纪 30—40 年代,这一实验室进行了大量探索性研究,分析了苏联境内多种生物体的化学组成,并寻求生物地球化学在国民经济中的实际应用。从 1930 到 1959 年,该实验室共出版了 24 卷《生物地球化学实验室文集》。这些文集从多方面报道了生物地球化学在苏联的进展(图 1-7)。从这些发表的文章来看,当时的苏联生物地球化学十分侧重应用研究。例如,苏联地质工作者们通过对野生植物的化学分析,来定位异常的“生物地球化学晕”,以寻找埋藏在地表下的重要金属矿床。生物地球化学研究还为在苏联牧场发生的一些地方性牲畜疾病找到了导致疾病发生的土壤微量元素。这个《生物地球化学实验室文集》应当是世界上最早的生物地球化学专业刊物。

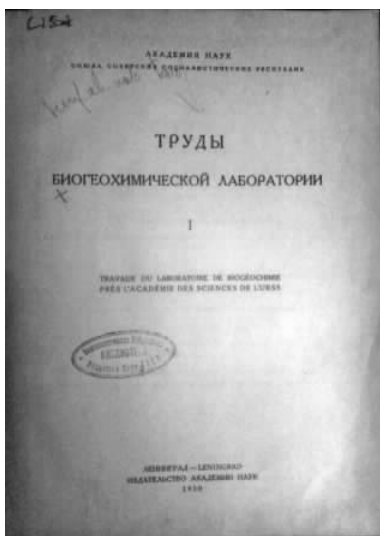


图 1-7 世界上第一份生物地球化学刊物《生物地球化学实验室文集》(Труды Биогеохимической Лаборатории),由苏联科学院生物地球化学实验室(Биогеохимическая Лаборатория, Академии Наук СССР)在 1930—1959 年间出版

资料来源: Artem Blagodatsky 提供

在 20 世纪 50 年代,当前苏联对中国的经济建设实施援助时,整套的《生物地球化学实验室文集》由苏联援华专家带到中国,在中国科学院和中国科学技术大学等单位的图书馆里上架供借阅。20 世纪 50—70 年代时,这些弥足珍贵的文献是中国研究者及学生们能够获得的唯一的生物地球化学启蒙教材。

1.3 生物地球化学的早期应用

在当今的生态环境研究领域,生物地球化学已成为一个响亮的学科名称;每年,在有关的学术刊物和会议中,生物地球化学的名字总会被成百上千次地提及。但仅在半世纪之前,生物地球化学还只是科学界一个默默无闻的“丑小鸭”。

像许多基础科学的发展一样,早期的生物地球化学家们尽管钟爱这一科学的朴素哲学思想,但却为它的社会应用价值而苦恼。这是一个常见的、存在于科学思想发展与实际社会需要之间的时间差。在生物地球化学出现后的近乎半个世纪中,生物地球化学只能在几个狭小的领域内艰难地谋求生存,这些领域包括地质找矿和地方病元素病因研究。

生物地球化学找矿是利用植物具有富集某些化学元素的功能,寻找没有地面露头的盲矿体。深层矿体通过风化作用和土壤水分移动,有时会在土壤层形成一些地球化学异常区;即在埋藏不是很深的铜、锌、铀、稀土等金属矿床上面的土壤中,有相关金属元素的异常浓度晕形成。这种浓度差异有时十分微小,用普通化学普查的方法难以察觉。但生长在这一土壤上的某些植物可以通过自己的根系活动将这些元素富集起来;通过对这些植物进行采样和化学分析,就有可能找到有希望的矿体埋藏点。20世纪中期,这一生物地球化学找矿方法在一些国家试用。在苏联,在生物地球化学家维诺格拉多夫(А. П. Виноградов, 1895—1975)领导的地质考察中,这种地植物找矿方法被用来寻找重要的战略矿产资源——铀。这一地植物找矿方法在瑞典、英国、加拿大、澳大利亚、新西兰、斯里兰卡、印度尼西亚等国也曾得到推广应用。苏联地球化学家马柳加(D. P. Maluga)将生物地球化学这一应用总结在他的著作《生物地球化学方法找矿》(Maluga, 1964)一书中。在中国,生物地球化学方法曾被用来寻找金矿和铀矿。如在金矿区上生长的植物对金及伴生元素有较强的吸收和聚集作用,植物明显受到生物地球化学效应的毒化作用;金及伴生元素的过量吸收,使植物叶片中的叶绿素、类胡萝卜素含量、水含量和叶面温度相应降低;植物叶片细胞结构发生变异,叶冠波谱反射率和波形等光谱特征明显变化;在遥感图像上,金矿区的植被表现出异常特征信息。这些信息可以用来在植被覆盖的地区寻找隐伏矿床。利用遥感生物地球化学的技术方法,从遥感数据中分析金矿的植被图像特征,提取与金矿化有关的植被异常特征信息,已成为植被覆盖地区快速有效的探矿方法(马跃良, 2002)。

环境中某些化学元素含量发生异常时,植物和农作物生长会受影响,人类或其他动物的健康也可能受影响。区域性的元素分布异常通过食物链作用于人体或动物。科瓦斯基(Kovalsky, 1974)及其同事在苏联的研究指出,牛群的健康与溴、钴、铜、钼和硒在饲料中的含量有关。在美国和英国的研究发现了饮水和食物中的微量元素含量水平与类健康之间的关系(Webb, 1964; Hansford, 1970; Jackson et al, 1985);在加拿大(Warren, 1961)和中国(Li, 1985; Zheng and Hong, 1988)都开展过这方面的研究。在1967—1988年间,以美国密苏里大学为中心定期召开“微量物质与人体健康”研讨会,通过每年出版的会议文集(D. D. Hemphill, ed., Trace Substances in

Environmental Health— I -XVII, 1967—1988, University of Missouri, Columbia, MO, USA),系统地报道了世界各国在微量元素与人体健康方面的研究;其中许多研究者以人体健康问题为中心,开展了有关化学元素在生态系统中的丰度和循环研究。

中国的研究者们对生物地球化学的接触始于20世纪50年代。由苏联留学回国的一些地质或地理方面的学者带回了苏联生物地球化学发展的信息。中国科学院地质所孙枢、地理所章申、北京大学陈静生都曾撰写或翻译文章介绍生物地球化学的概念;微生物所王大珍将地质微生物方法应用在中国石油工业;植物所侯学煜首次对中国野生植物的化学元素进行了全面分析;地球化学所傅家谟建立了有机地球化学研究。这些先辈科学家们是中国生物地球化学的播种者。正是他们对生物地球化学这一交叉学科的介绍和开拓,引发了新一代研究者的兴趣,使他们开始寻找在中国发展生物地球化学的契机。

中国农村存在着多种地方病,威胁为数众多的农民的健康。由于中国农村社会长期处于封闭的自给自足状态,水或土壤中化学元素的异常会直接危及人体对元素的吸收和代谢,导致克山病、大骨节病、地方性甲状腺肿、氟中毒等地方病发生。20世纪60年代末期,一批地学研究者加入了地方病的研究行列,寻找地方病与生物地球化学异常区的关系。在大量野外采样分析的基础上,利用空间环境因子综合分析方法,找到了一些地方病(如克山病)与土壤化学元素迁移转化的关系,为地方病的病因研究和防治提供了新思路。生物地球化学方法在地方病研究上的成功鼓励了中国的研究者们;通过地方病研究发展起来的生物地球化学思想方法,在中国后来的环境污染(如北京西郊环境质量评价、官厅水库水质保护)研究中得到继续发展和应用,逐渐形成了一条以生物地球化学思想为中心的开展环境评价研究的路子。

但是,无论是地植物找矿还是地方病研究都不足以构成重大社会需要;与同时代的其他学科相比,生物地球化学发展步履艰难。这一直是20世纪早期和中期困扰生物地球化学研究者们的的问题。

1.4 环境科学的大潮

自1926年维尔纳茨基提出生物地球化学概念之后,在大约半个多世纪中,生物地球化学像是一条小溪,在山间默默流淌;在世界科学的洪流中,几乎听不到它的声音。但1962年的一声春雷,为这条小溪带来了新的生命。

1962年,一位来自美国宾夕法尼亚乡间的女学者卡逊(图1-8)出版了一本书,名为《寂静的春天》(Silent Spring)。这是一本描述美国农药污染环境的科普读物;该书第一次从生态科学的角度揭示了人类活动对自身所赖以生存的自然环境的深度破坏。该书的问世不仅震惊了广大民众,而且激怒了化学工业界和政府农业部门。身患癌症的卡逊饱受攻击。但她依凭着自己的科学信念,顽强斗争,终于赢得了科学辩论中的胜利,促使美国联邦政府通过了保护环境立法;世界上第一个环境保护政府机构也应运而生。美国前副总统戈尔(Al Gore, 1948—)这样评价卡逊的贡献: