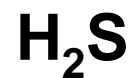


# CYKL SIARKI W BIOSFERZE

# SIARKA

Stopnie utlenienia:

-II



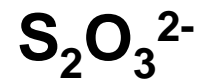
-I



0



II



IV



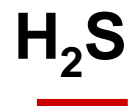
VI



# SIARKA

Stopnie utlenienia:

-II



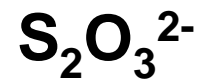
-I



0



II



IV



VI



# SIARKA

Stopnie utlenienia:

-II



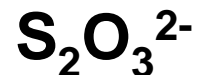
-I



0



II



IV

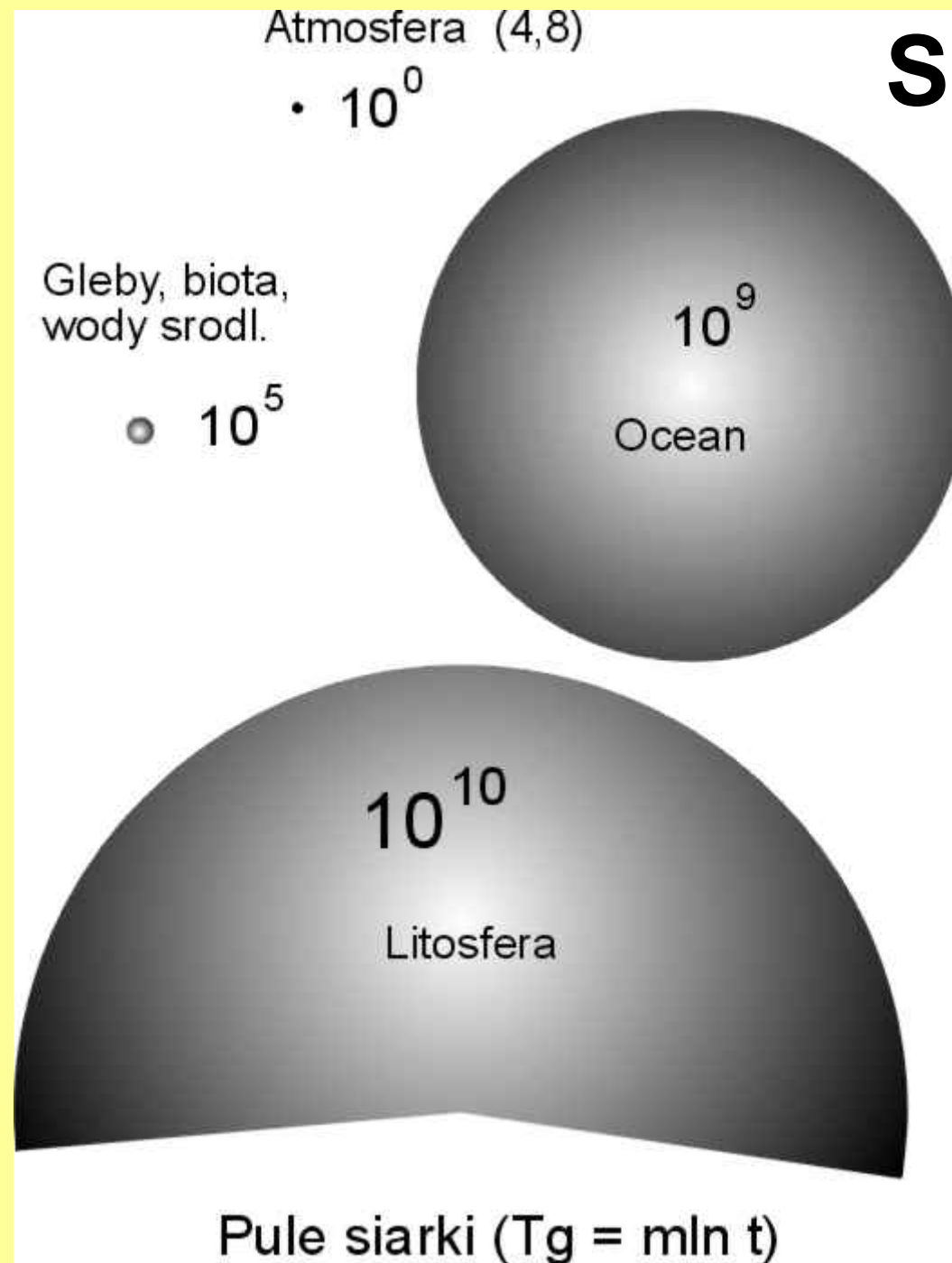


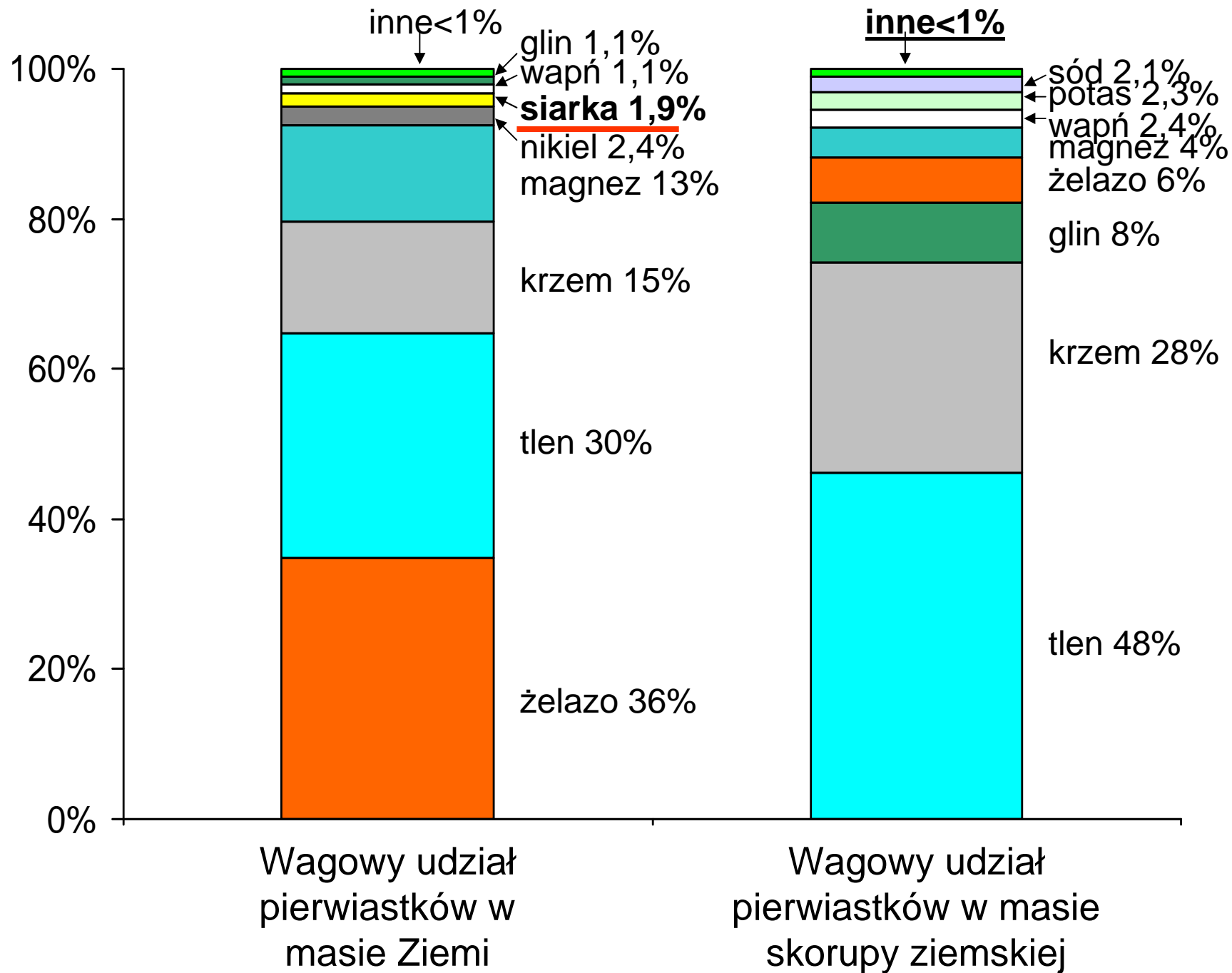
VI



Izotopy stabilne: <sup>32</sup>S (95%), <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S (4%), <sup>36</sup>S

# SIARKA



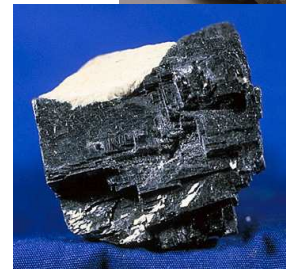


# Siarka w litosferze

siarka rodzima



siarczki np: piryt ( $\text{FeS}_2$ )  
galena ( $\text{PbS}$ )



siarczany: np. gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )



# Siarka w oceanie

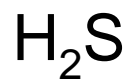
rozpuszczona:  $(\text{SO}_4^{2-})$

osady: siarczki  $(\text{FeS})$

ewaporaty



# Siarka w atmosferze



siarkowodór



dwutlenek siarki



dwusiarczek węgla



siarczek karbonylu



merkaptan metylowy



siarczek dwumetylu, "DMS"



dwusiarczek dwumetylu, "DMDS"

# Siarka w organizmach żywych

ok. 1% masy ciała

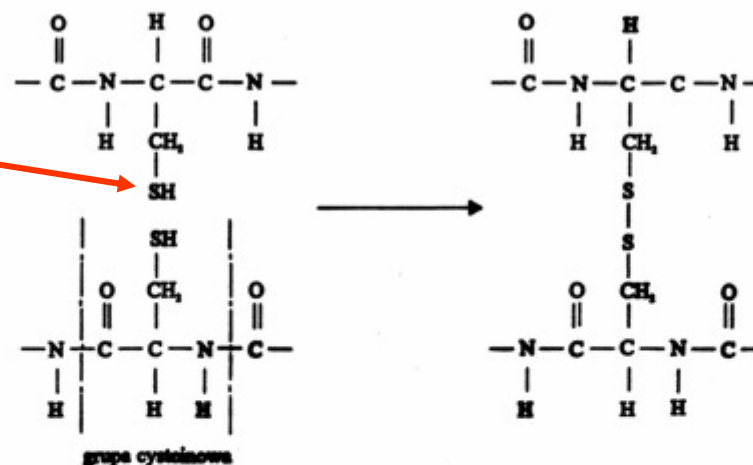
-grupa sulfhydrylowa –SH

-aminokwasy siarkowe  
(metionina, cysteina)

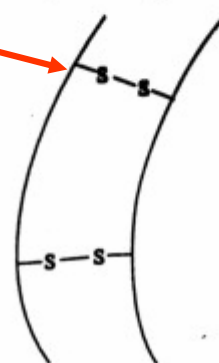
-mostki siarczkowe w  
białkach

-białka o dużej zawartości  
siarki (rogi, pazury, włosy,  
pióra)

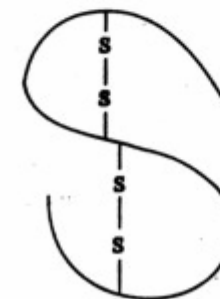
(a) Tworzenie się wiązania disiarczkowego w wyniku połączenia się dwóch grup cysteinowych sąsiadujących segmentów łańcuchów białkowych – reakcja przebiega w warunkach redukcyjnych



(b) Wiązanie międzycząsteczkowe powstałe w wyniku połączenia się ze sobą dwóch cząsteczek białka



(c) Wiązanie wewnątrzcząsteczkowe utrzymujące szczególny kształt łańcucha białka

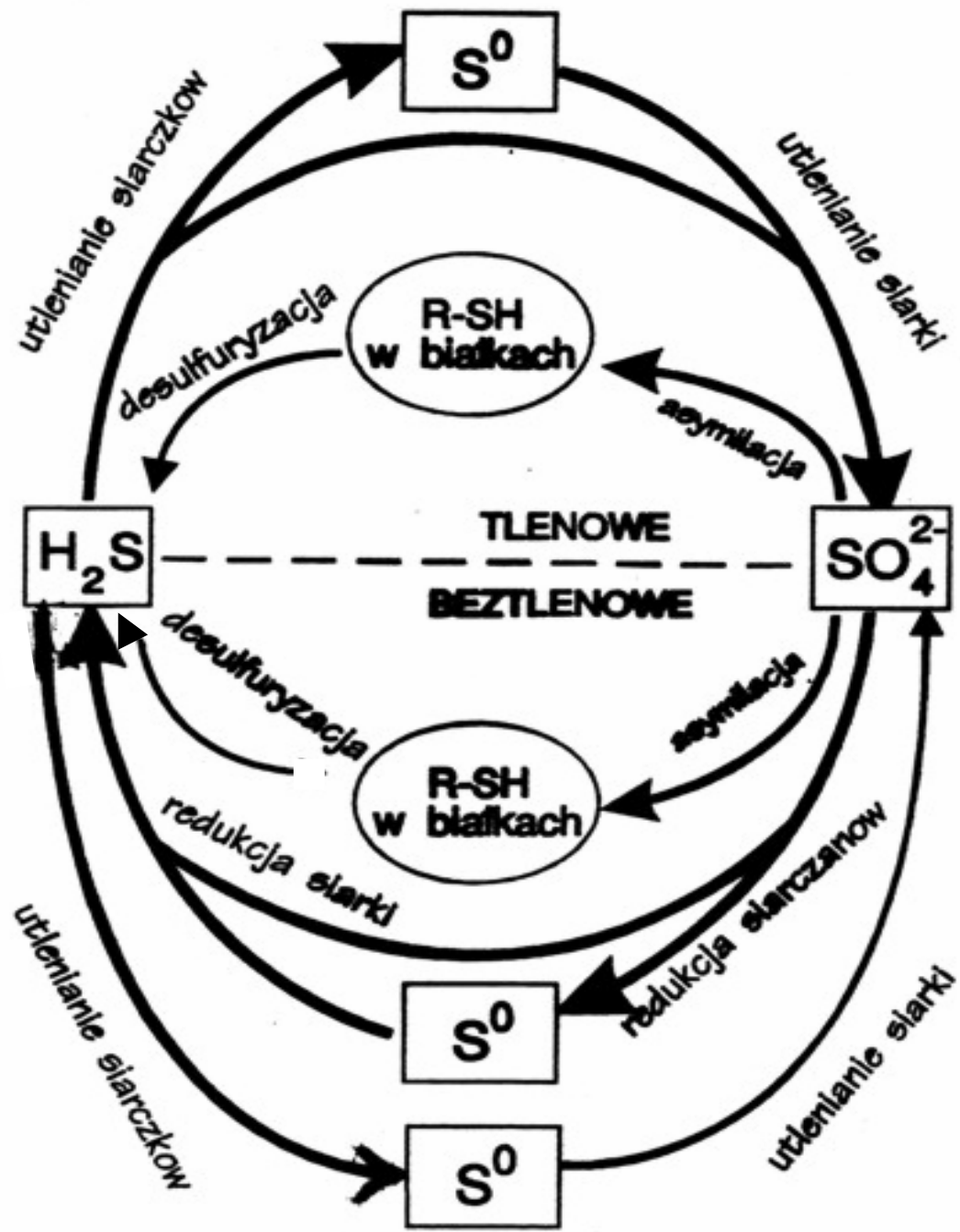


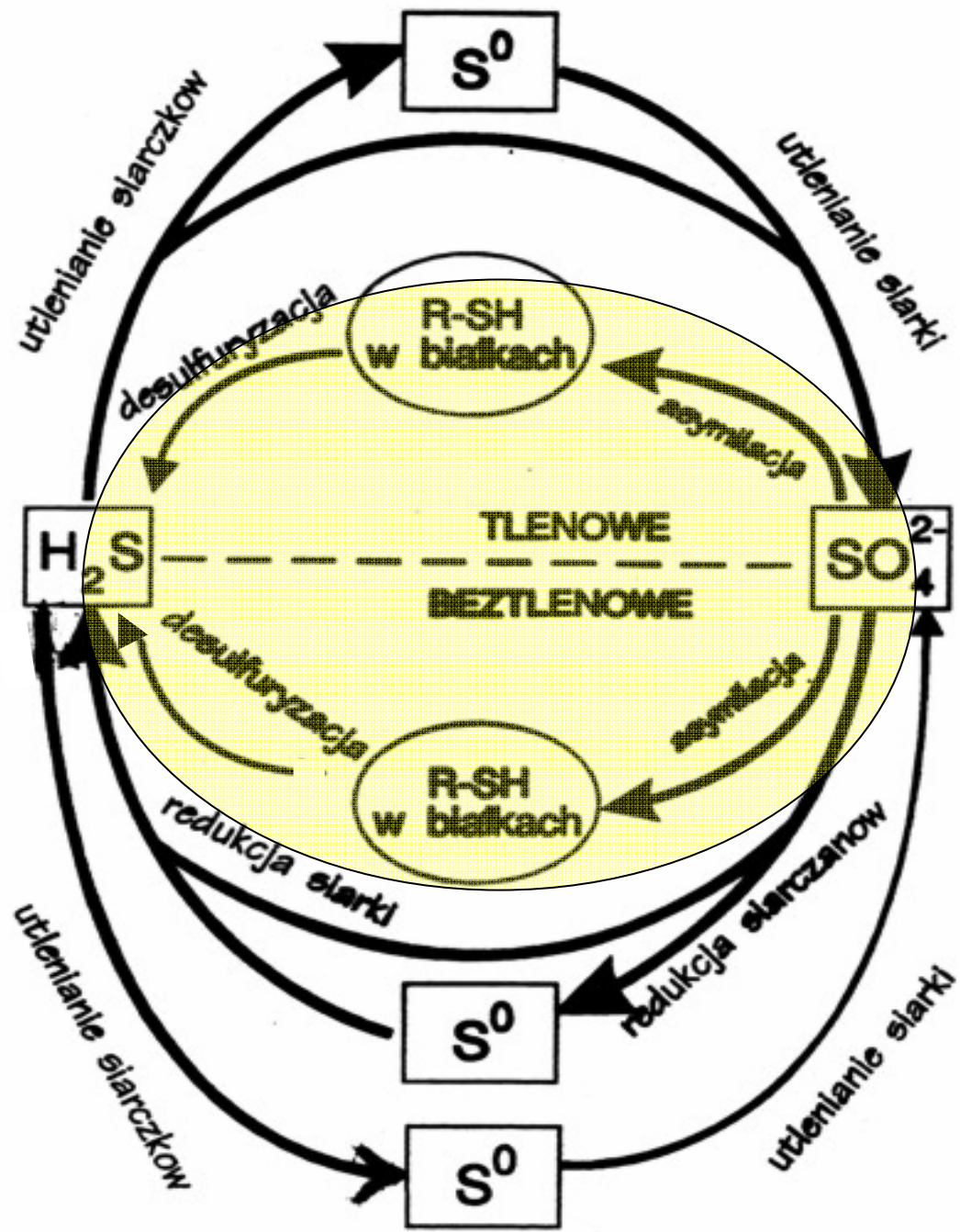
Rys. 6.3. Tworzenie się wiązań siarka–siarka (wiązania disiarczkowe) w białkach

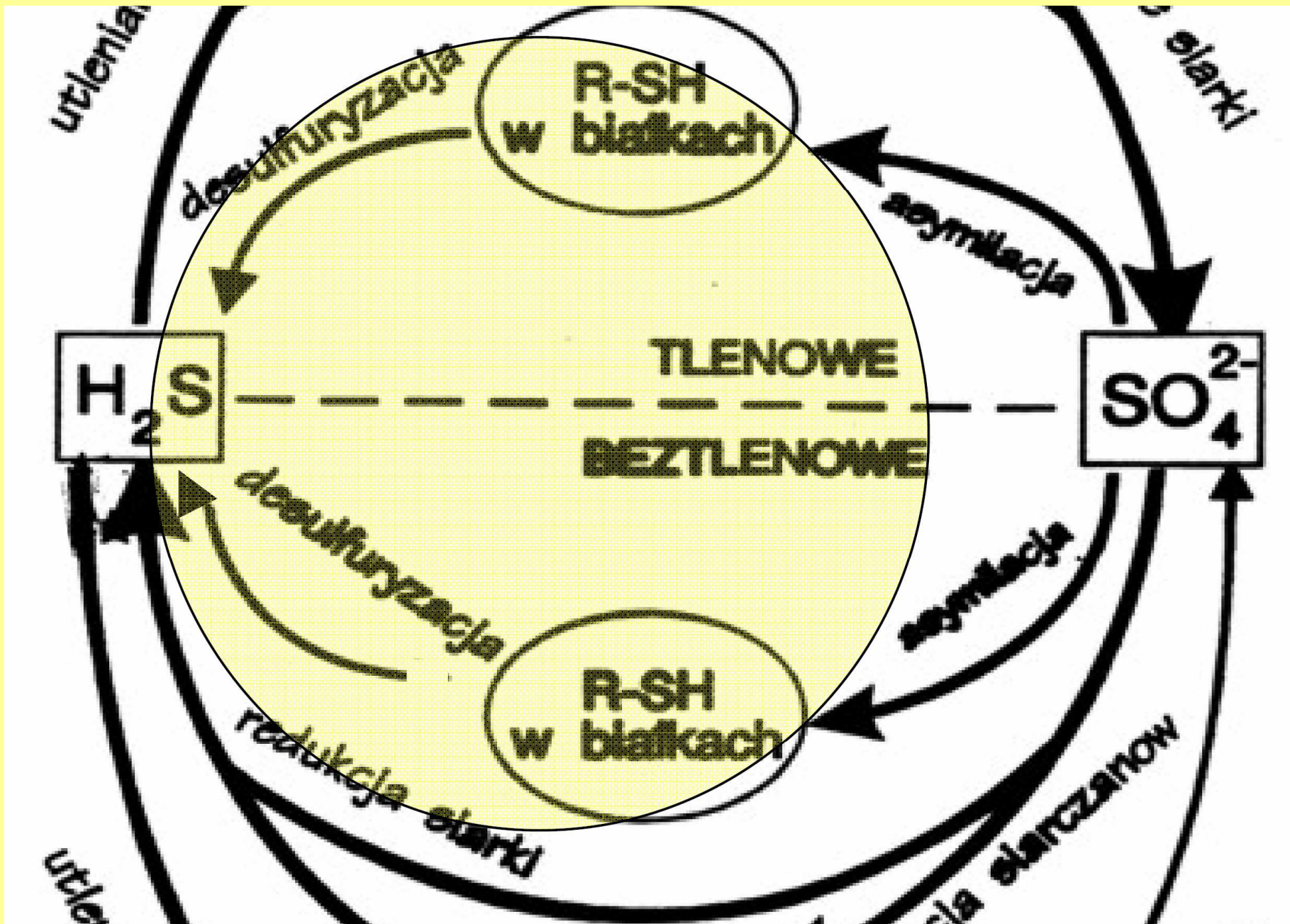
# Siarka w organizmach żywych

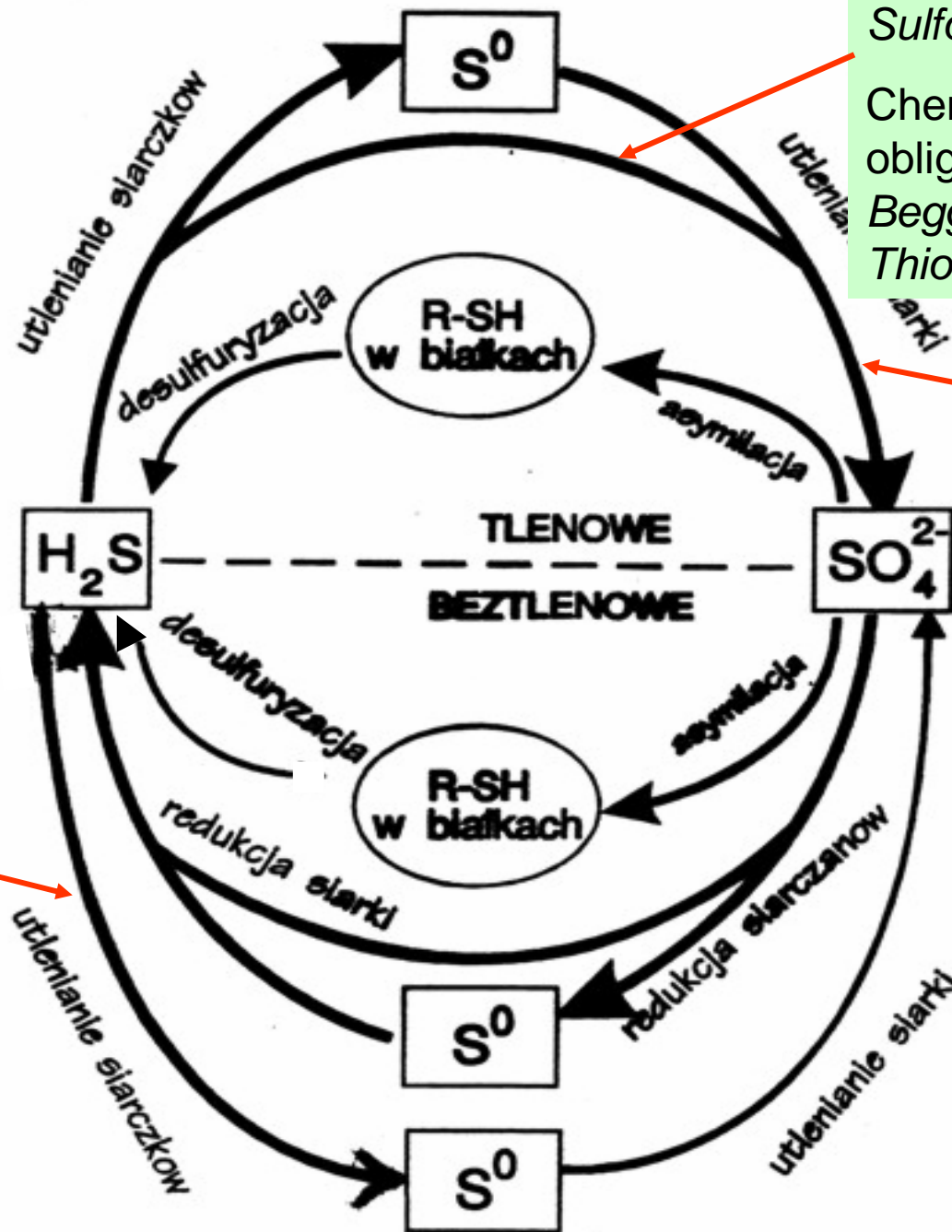
Pobieranie przez organizmy

- rośliny: **siarczan**
- zwierzęta: **aminokwasy** siarkowe
- mikroorganizmy: różne związki organiczne i nieorganiczne







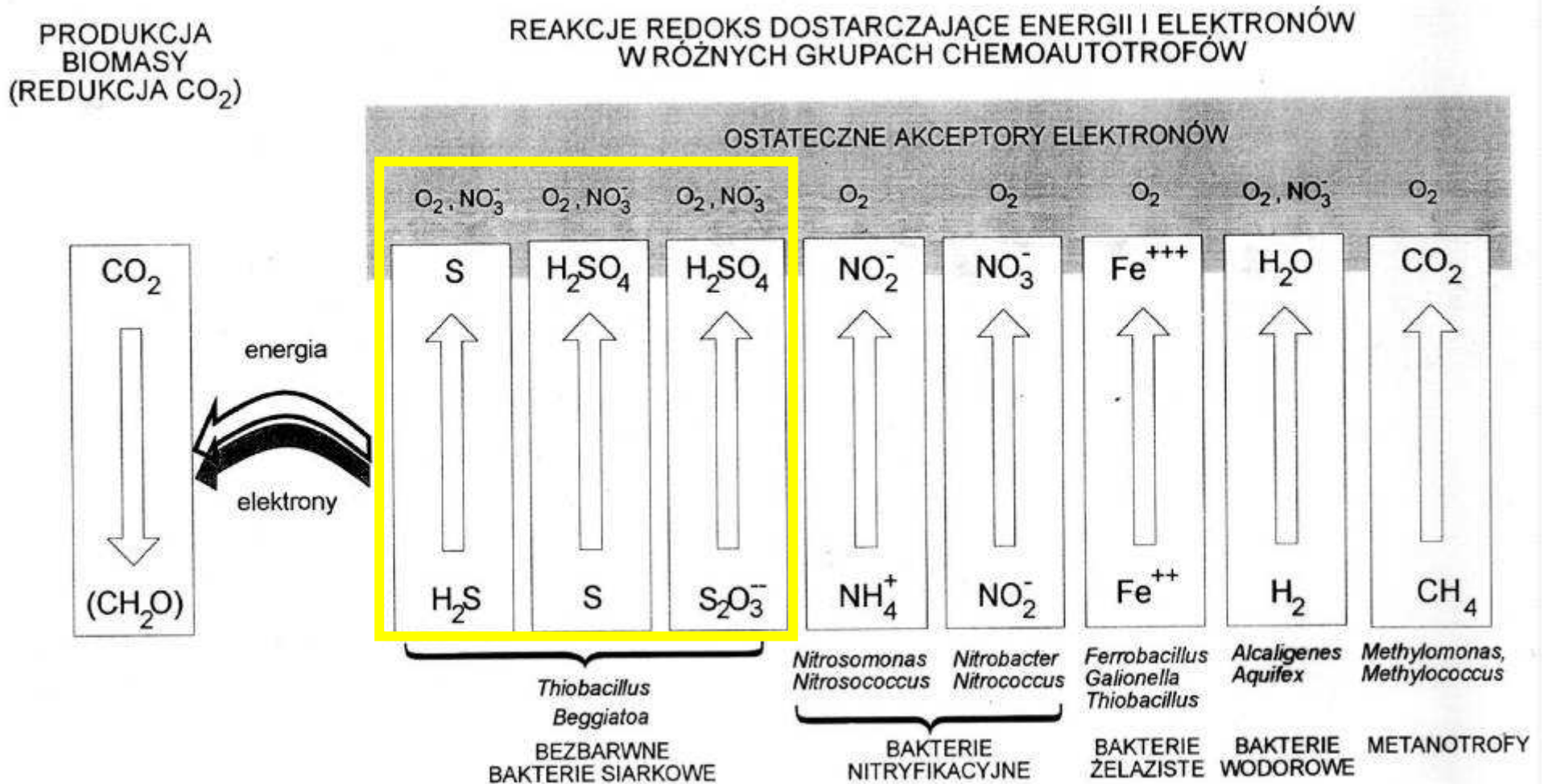


*Sulfolobus* (Archea)  
 Chemoautotrofy obligatoryjne:  
*Beggiatoa*, *Thiorix*,  
*Thiovolum*

*Thiobacillus denitrificans*

*Chromatium*,  
*Chlorobium*

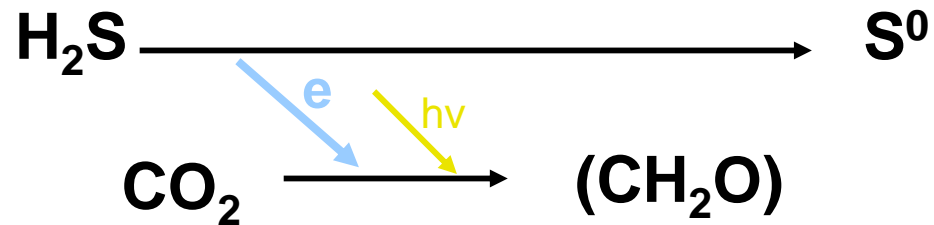
# Metabolizm chemoautotrofów





# Siarka jako donor elektronów

1. Fotoautotroficzne bakterie purpurowe i zielone  
(Chromatium, Chlorobium)

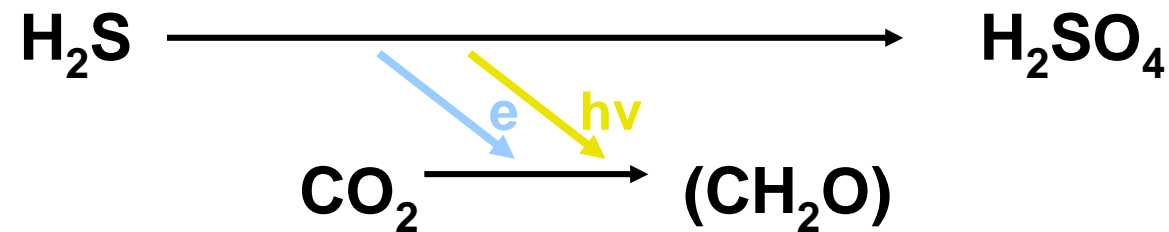


T. D. Brock

Zakwit bakterii  
purpurowych

# Siarka jako donor elektronów

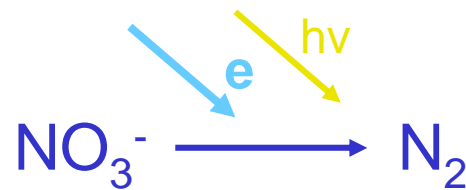
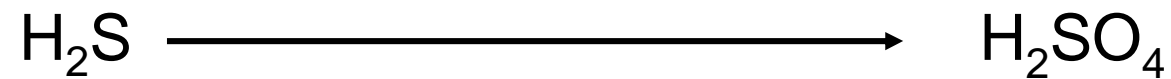
2. Chemoautotrofy obligatoryjne  
Bakterie tionowe (*Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Thiovolum*),  
*Sulfolobus*



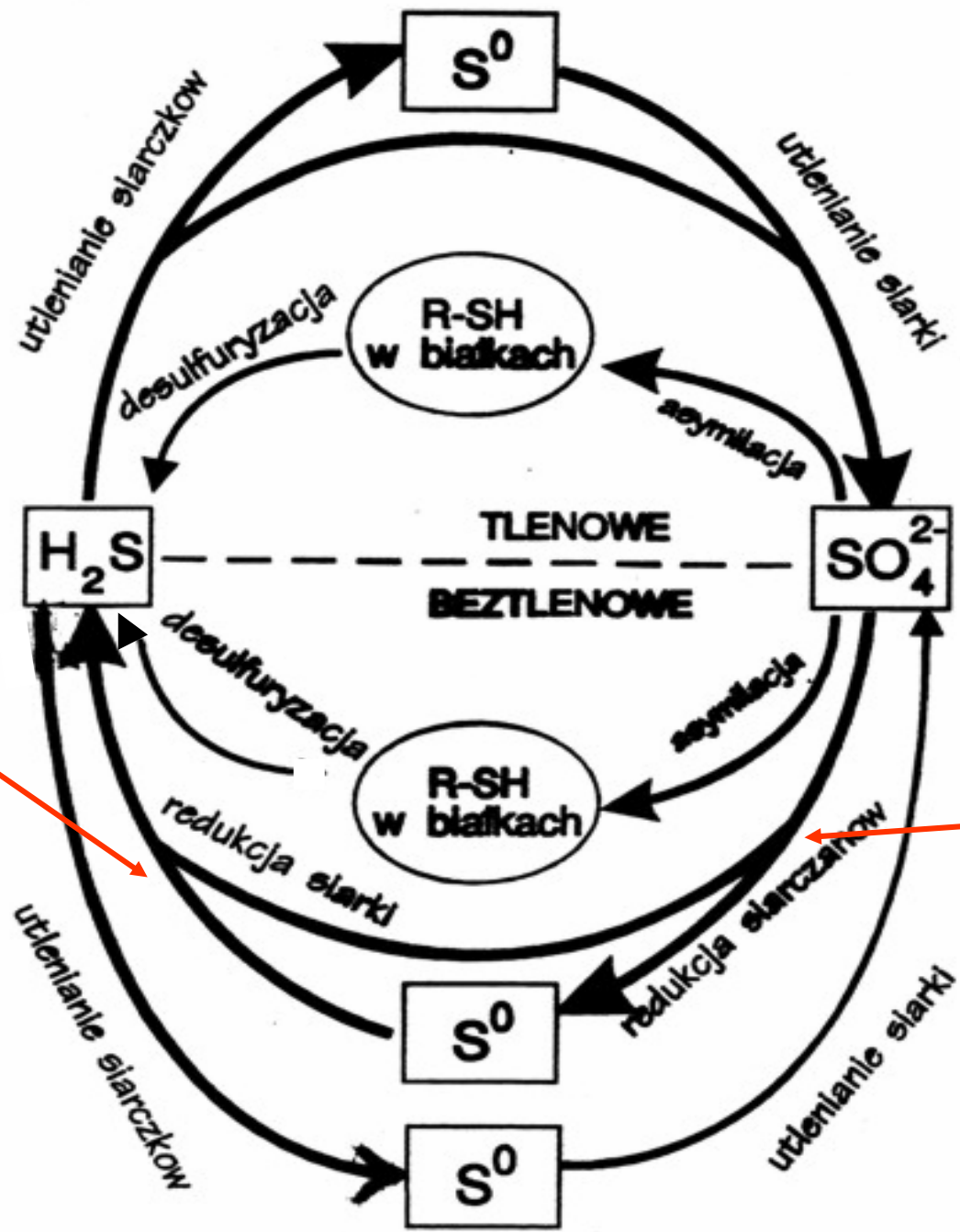
# Siarka jako donor elektronów

## 2. Chemoautotrofy obligatoryjne

*Thiobacillus denitrificans*



denitryfikacja



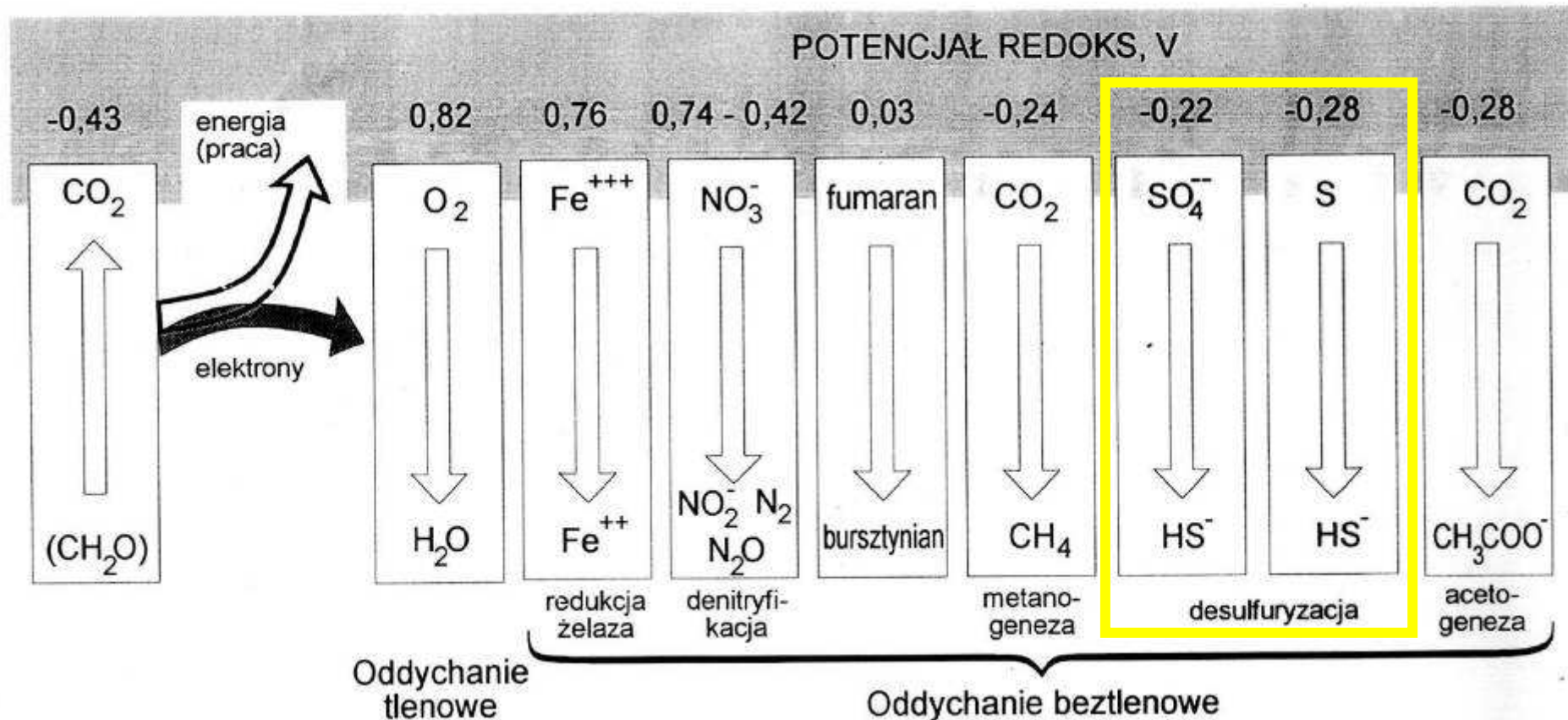
Desulfomonas

Desufovibrio

# Metabolizm chemoautotrofów

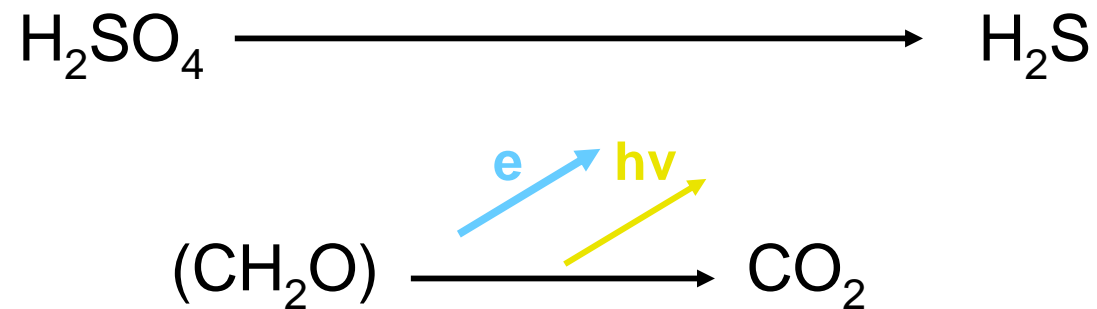
ODDYCHANIE  
(UTLENIANIE  
ZWIĄZKÓW  
WĘGLA)

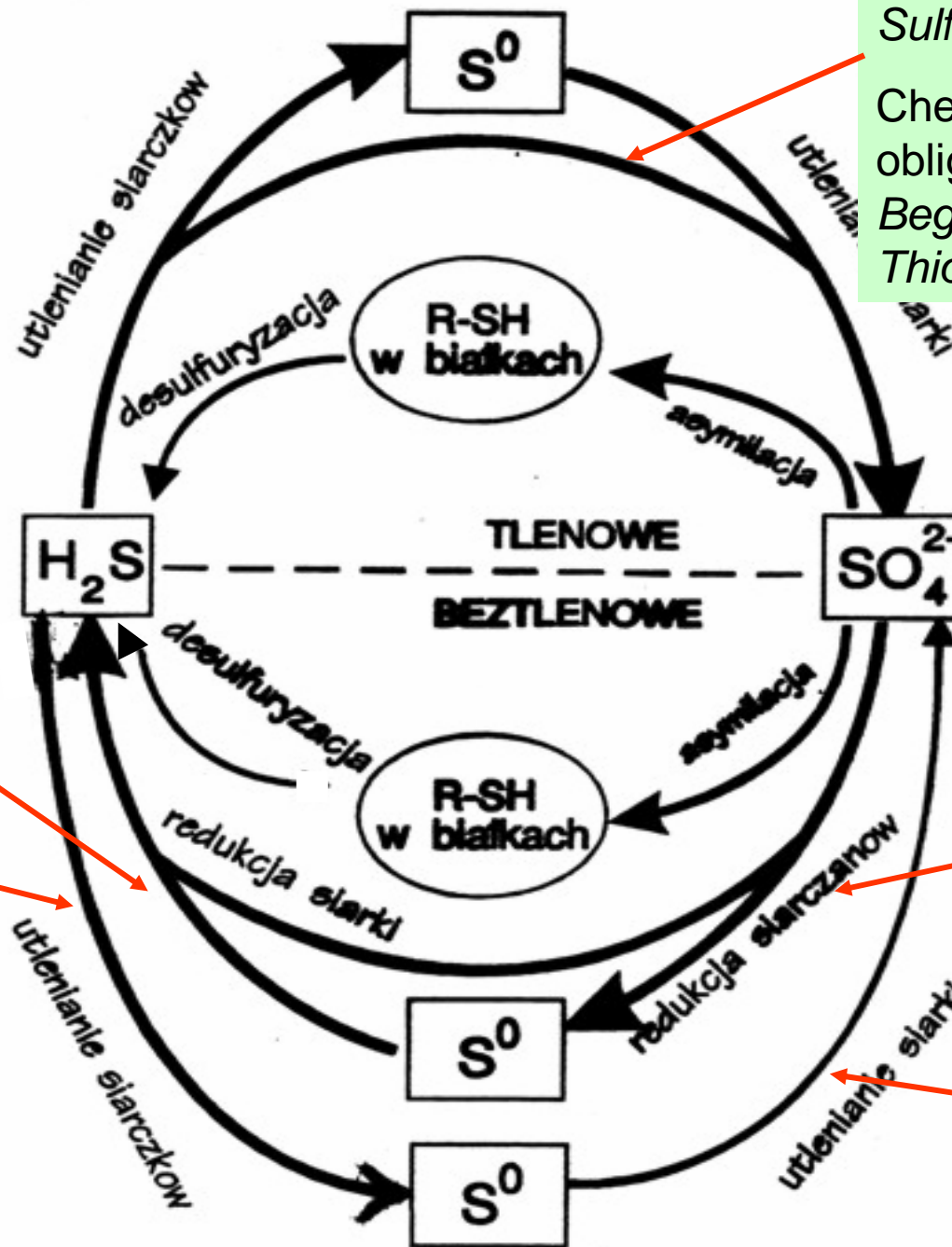
REAKCJE REDOKS PO STRONIE AKCEPTORA ELEKTRONÓW  
W RÓŻNYCH TYPAH ODDYCHANIA



# Siarka jako akceptor elektronów

Bakterie beztlenowe (*Desulfovibrio*, *Desulfomonas*)





*Sulfolobus* (Archea)  
 Chemoautotrofy obligatoryjne:  
*Beggiatoa*, *Thiorix*,  
*Thiovolum*

*Desulfomonas*

*Chromatium*,  
*Chlorobium*

*Desufovibrio*

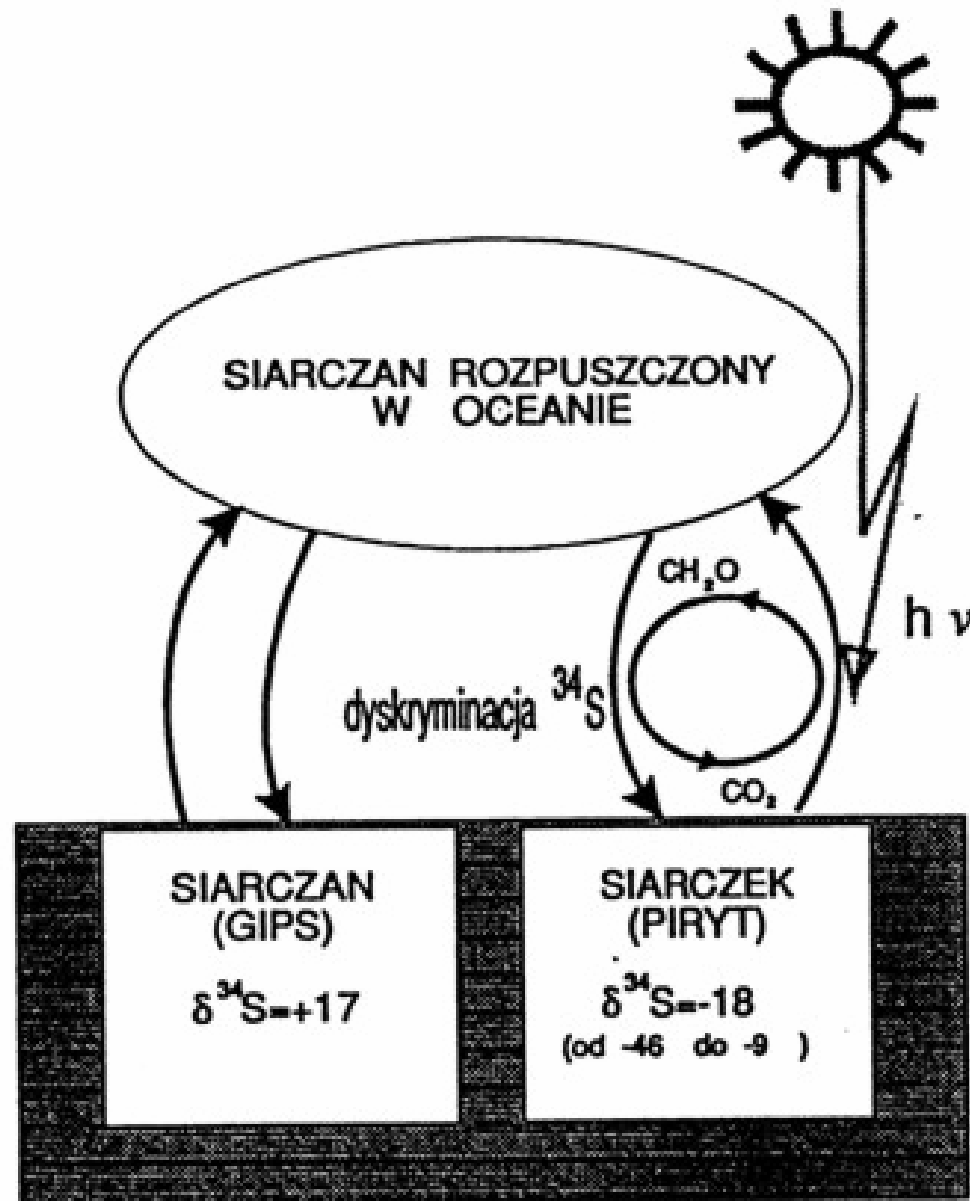
*Thiobacillus denitrificans*

## Izotopy stabilne

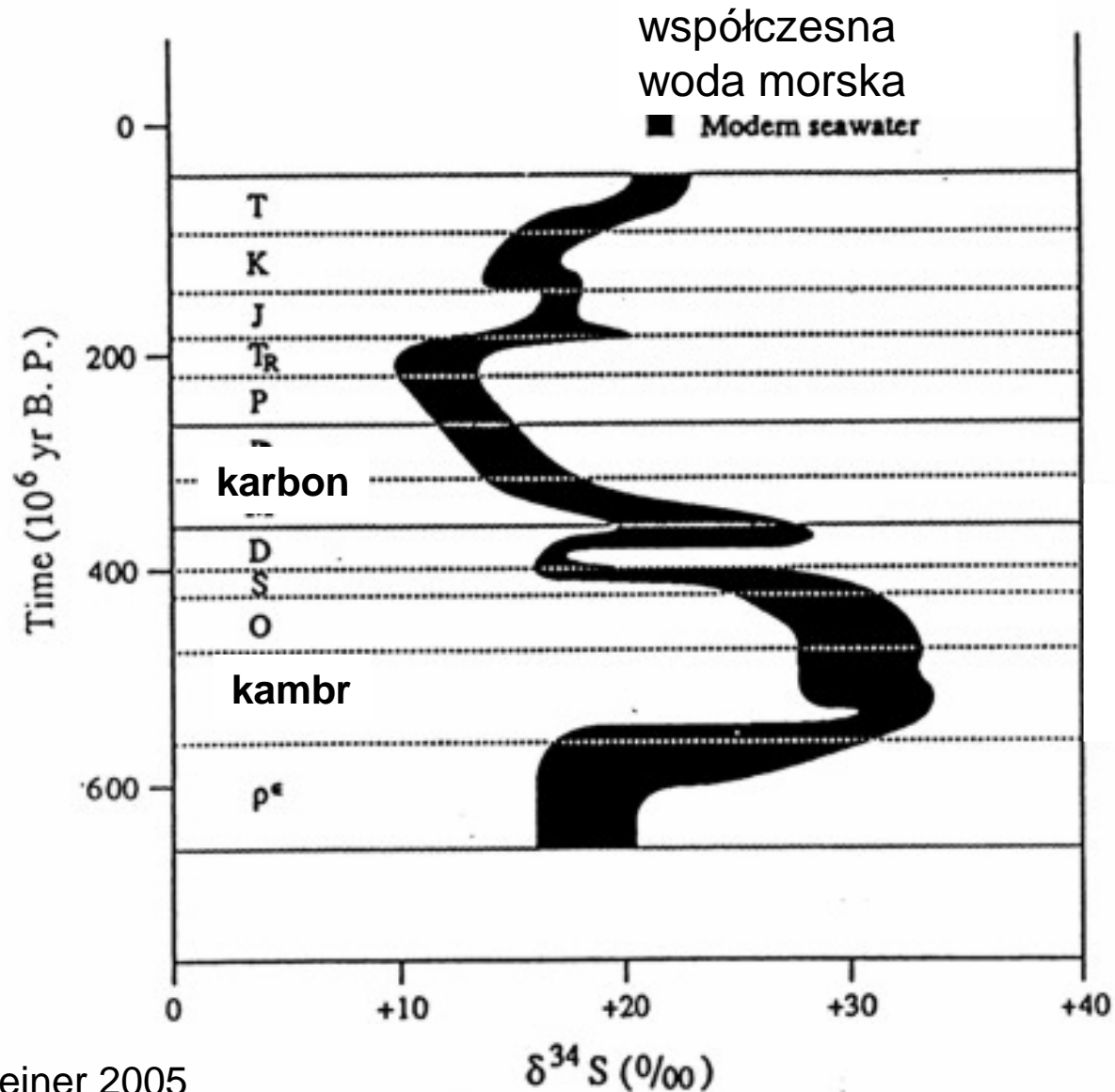
$^{32}\text{S}$  (ok. 95%),  $^{34}\text{S}$  (4%),  $^{33}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$



# Dyskryminacja izotopu $^{34}\text{S}$



# Zmiany zawartości $^{34}\text{S}$ siarczanów morskich na przestrzeni fanerozoiku



# Lotne związki siarki



19,4 mln t



5,0-48,5 mln t



38,7–56,7 mln t



7,1–9,1 mln t



9,0 mln t

Źródło	Wydzielane lotne związki siarki (mln ton S/rok)						
	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	DMS (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	DMDS i inne	CS <sub>2</sub>	COS	Razem
Ocean		0 - 15	38 - 40	0 - 1	0,3	0,4	38,7– 56,7
Słone błota		0,8– 0,9	0,58	0,13	0,07	0,12	1,7–1,8
Bagna		11,7	0,84	0,2	2,8	1,85	17,4
Gleba i rośliny		3 - 41	0,2– 4,0	1	0,6– 1,5	0,2– 1,0	5,0- 48,5
Spalanie biomasy	7	0 - 1		0 - 1		0,11	7,1 – 9,1
Wulkany i fumarole	8	1		0– 0,02	0,01	0,01	9,0
<b>Razem</b>	<b>15</b>	<b>16,5– 70,6</b>	<b>39,6– 45,4</b>	<b>1,3– 3,4</b>	<b>3,8– 4,7</b>	<b>2,7– 3,5</b>	<b>78,9– 142,6</b>

Wg. Kelleya i Smitha 1990, ze Schlesingera 1991

Źródło	Wydzielane lotne związki siarki (mln ton S/rok)						
	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	DMS (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	DMDS i inne	CS <sub>2</sub>	COS	Razem
Ocean		0 - 15	38 - 40	0 - 1	0,3	0,4	38,7– 56,7
Słone błota		0,8– 0,9	0,58	0,13	0,07	0,12	1,7–1,8
Bagna		11,7	0,84	0,2	2,8	1,85	17,4
Gleba i rośliny		3 - 41	0,2– 4,0	1	0,6– 1,5	0,2– 1,0	5,0- 48,5
Spalanie biomasy	7	0 - 1		0 - 1		0,11	7,1 – 9,1
Wulkany i fumarole	8	1		0– 0,02	0,01	0,01	9,0
<b>Razem</b>	<b>15</b>	<b>16,5– 70,6</b>	<b>39,6– 45,4</b>	<b>1,3– 3,4</b>	<b>3,8– 4,7</b>	<b>2,7– 3,5</b>	<b>78,9– 142,6</b>

Wg. Kelleya i Smitha 1990, ze Schlesingera 1991



Pinatubo (1991) - 20 mln t SO<sub>2</sub>  
Globalne ochłodzenie o 0,6°C



**SO<sub>2</sub>**

Aktywność

Emisja  
(10<sup>3</sup> kg SO<sub>2</sub>  
dzień<sup>-1</sup>)

Przed erupcją

10/50

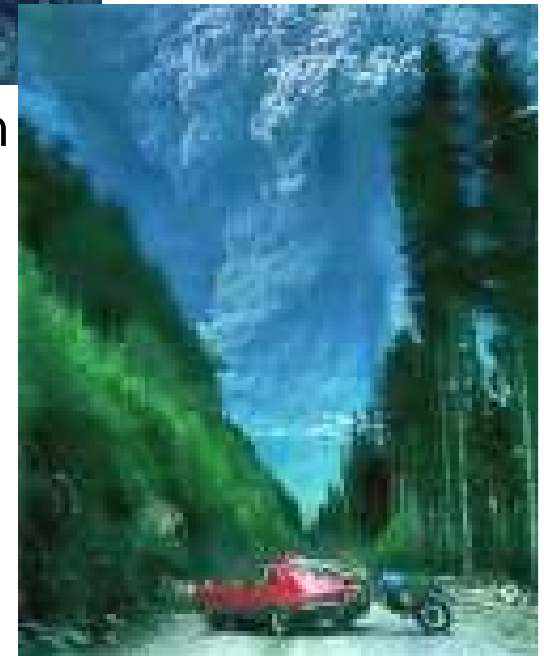
Erupcja

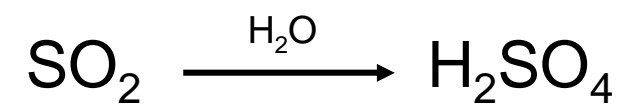
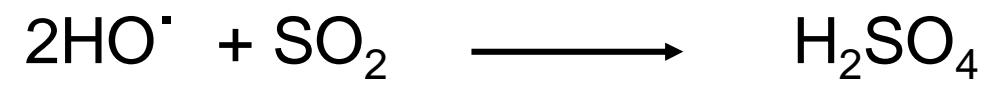
1300/2400



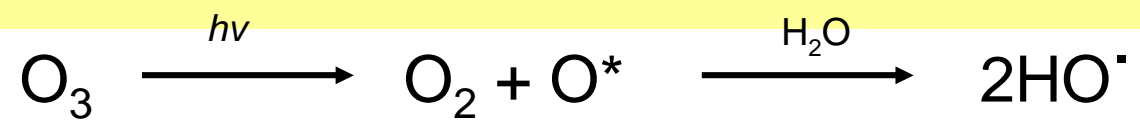
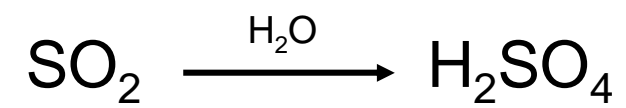
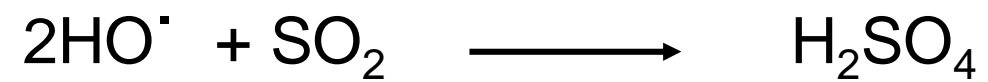
Wulkan St. Helen

18. 05. 1980

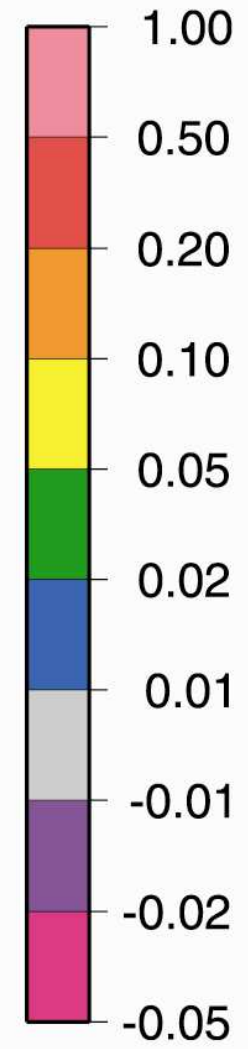




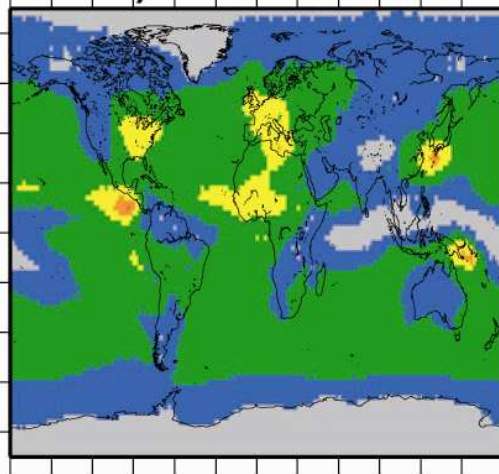




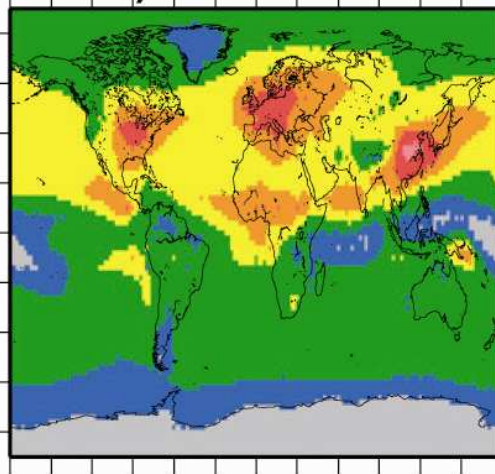
# Aerozole siarczanowe



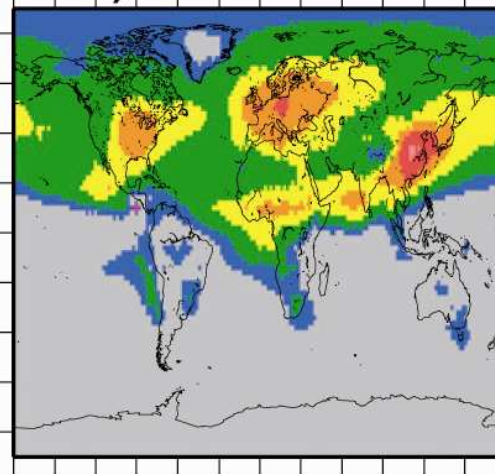
d) SO4 1890



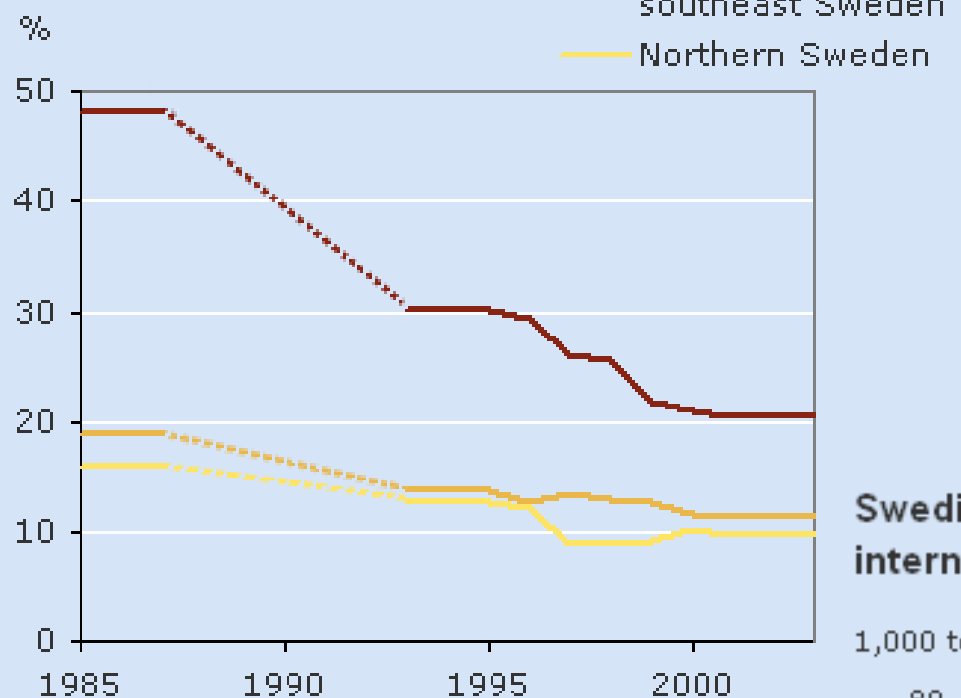
e) SO4 1995



f) 1995-1890

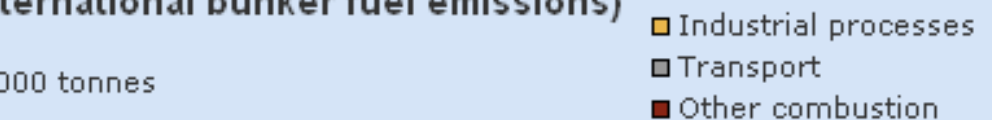


## Percentage of severely acidified forest soils in different parts of Sweden



## Swedish emissions of sulphur dioxide to air (excluding international bunker fuel emissions)

1,000 tonnes



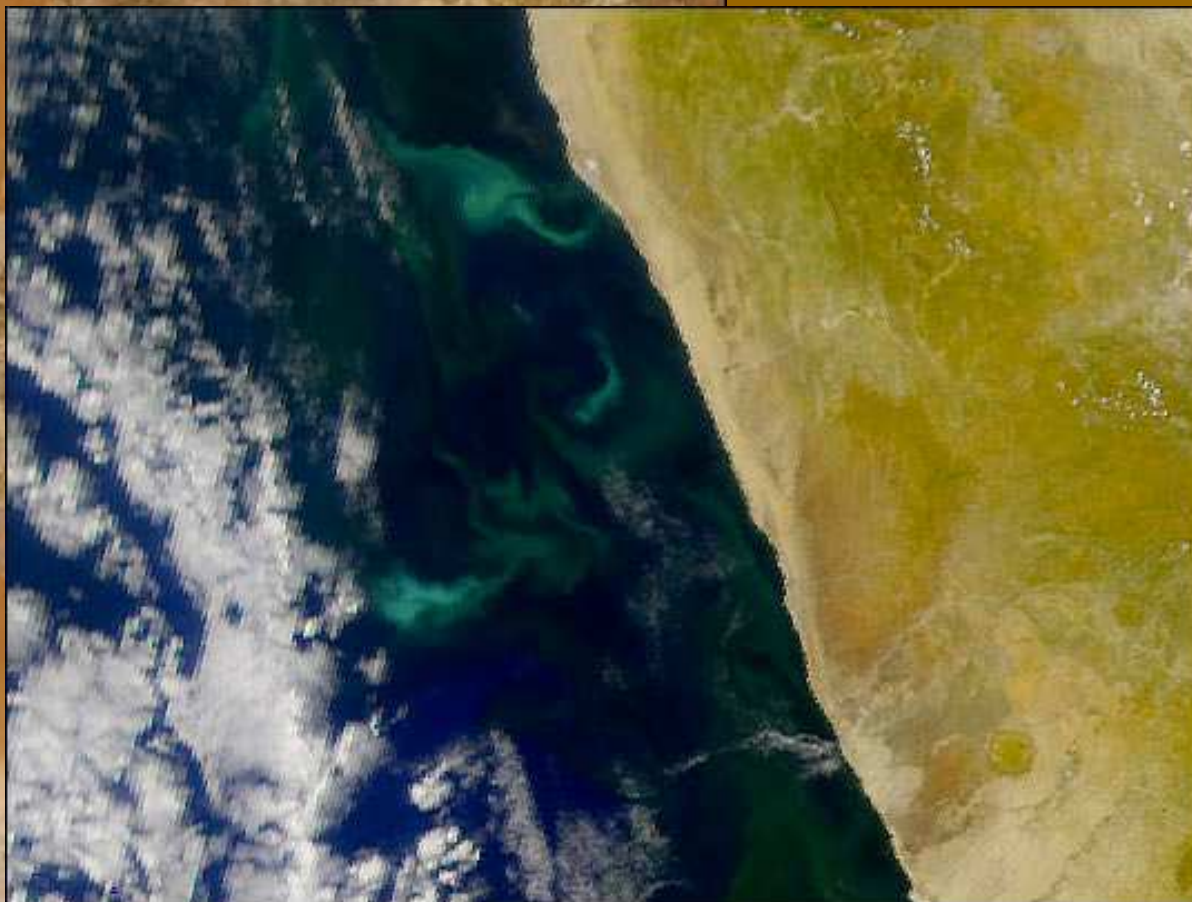
Źródło	Wydzielane lotne związki siarki (mln ton S/rok)						
	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	DMS (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	DMDS i inne	CS <sub>2</sub>	COS	Razem
Ocean		0 - 15	38 - 40	0 - 1	0,3	0,4	38,7– 56,7
Słone błota		0,8– 0,9	0,58	0,13	0,07	0,12	1,7–1,8
Bagna		11,7	0,84	0,2	2,8	1,85	17,4
Gleba i rośliny		3 - 41	0,2– 4,0	1	0,6– 1,5	0,2– 1,0	5,0- 48,5
Spalanie biomasy	7	0 - 1		0 - 1		0,11	7,1 – 9,1
Wulkany i fumarole	8	1		0– 0,02	0,01	0,01	9,0
<b>Razem</b>	<b>15</b>	<b>16,5– 70,6</b>	<b>39,6– 45,4</b>	<b>1,3– 3,4</b>	<b>3,8– 4,7</b>	<b>2,7– 3,5</b>	<b>78,9– 142,6</b>

Wg. Kelleya i Smitha 1990, ze Schlesingera 1991

**H<sub>2</sub>S**

**CHMURY SIARKOWODORU  
WYDZIELANEGO PRZEZ  
GŁĘBINOWE BAKTERIE ANAEROBOWE  
(24.04.2002, PÓŁNOCNA NAMIBIA)**

NASA/  
MODIS



Źródło	Wydzielane lotne związki siarki (mln ton S/rok)						
	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	DMS (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	DMDS i inne	CS <sub>2</sub>	COS	Razem
Ocean		0 - 15	38 - 40	0 - 1	0,3	0,4	38,7– 56,7
Słone błota		0,8– 0,9	0,58	0,13	0,07	0,12	1,7–1,8
Bagna		11,7	0,84	0,2	2,8	1,85	17,4
Gleba i rośliny		3 - 41	0,2– 4,0	1	0,6– 1,5	0,2– 1,0	5,0- 48,5
Spalanie biomasy	7	0 - 1		0 - 1		0,11	7,1 – 9,1
Wulkany i fumarole	8	1		0– 0,02	0,01	0,01	9,0
<b>Razem</b>	<b>15</b>	<b>16,5– 70,6</b>	<b>39,6– 45,4</b>	<b>1,3– 3,4</b>	<b>3,8– 4,7</b>	<b>2,7– 3,5</b>	<b>78,9– 142,6</b>

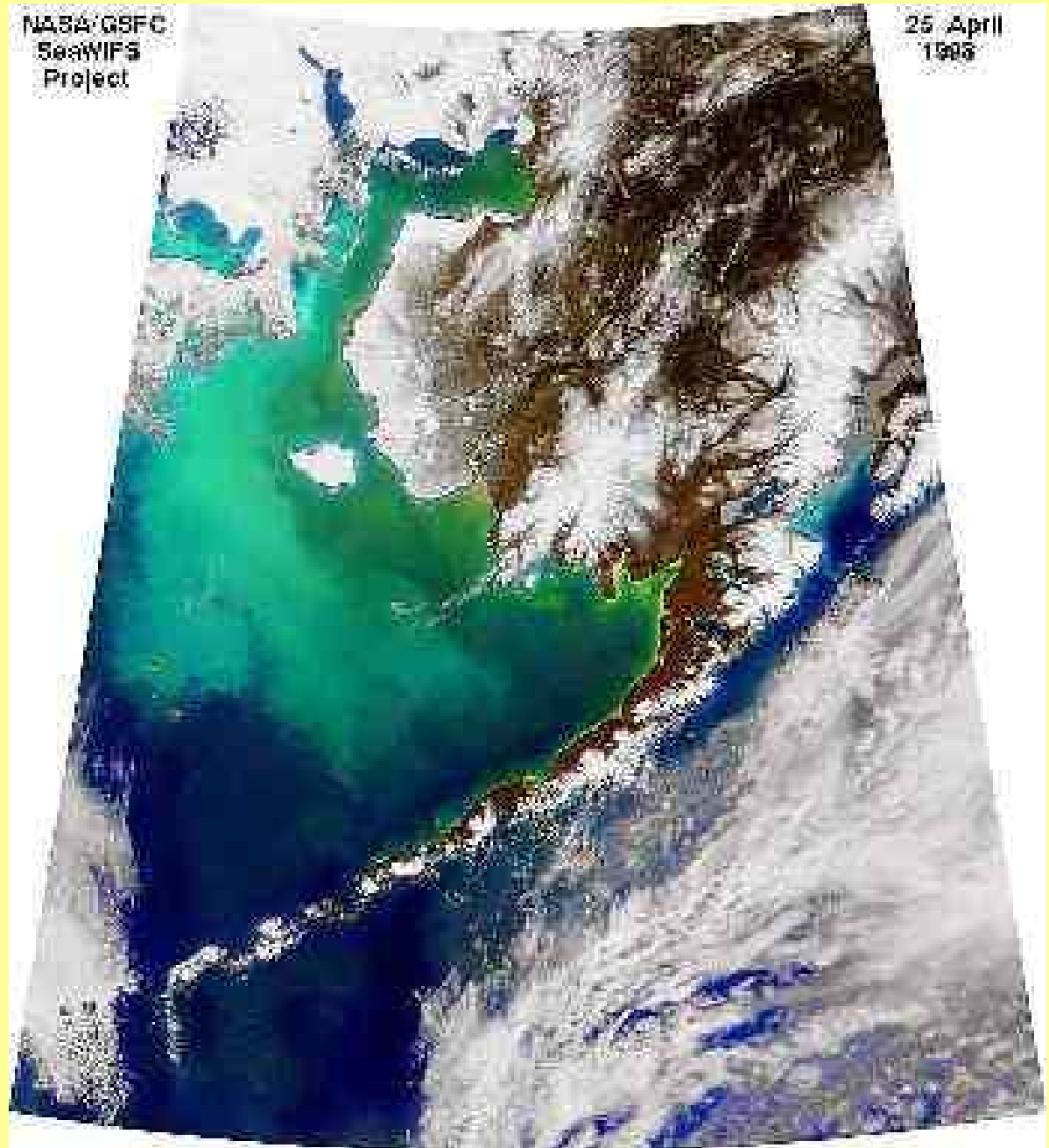
Wg. Kelleya i Smitha 1990, ze Schlesingera 1991

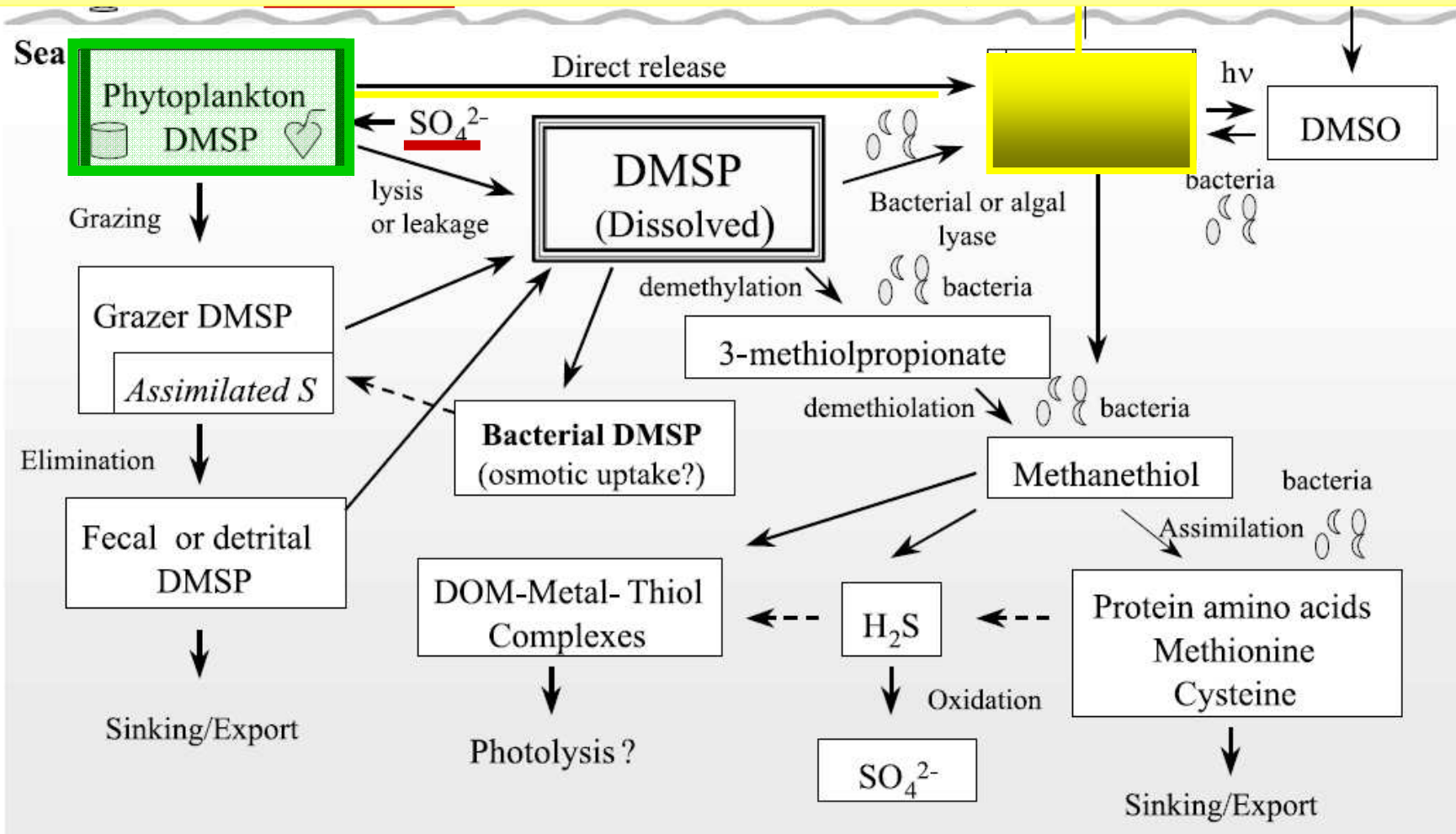
# DMS



*Emiliana huxleyi*

*Phaeocystis* sp

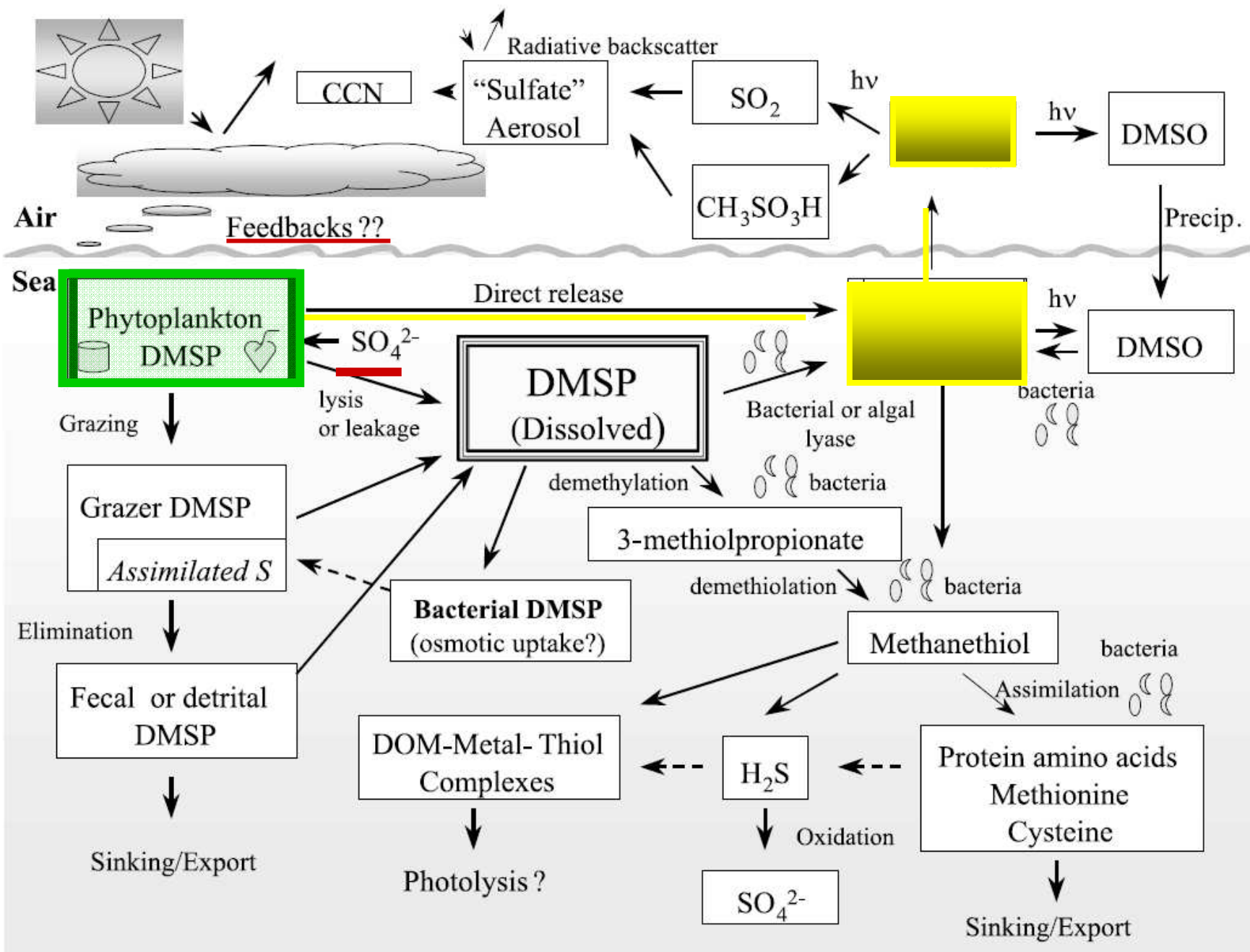




Gabric i in. 2001

Fig. 1. The DMSP and DMS cycles in the upper ocean.





Gabric i in. 2001

Fig. 1. The DMSP and DMS cycles in the upper ocean.

# Hipoteza CLAW

Charlson, Lovelock, Andreae, Warren (1987)

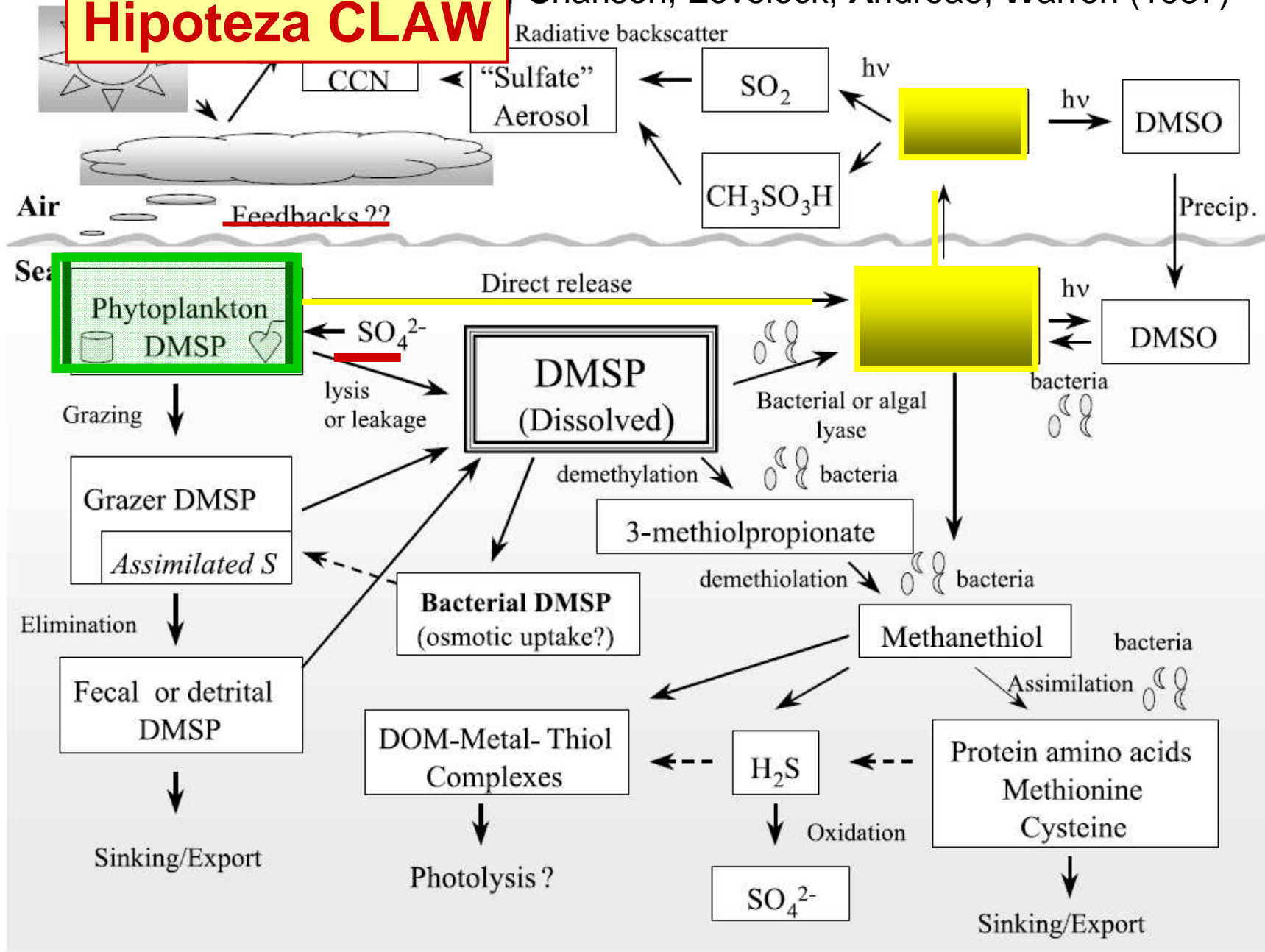
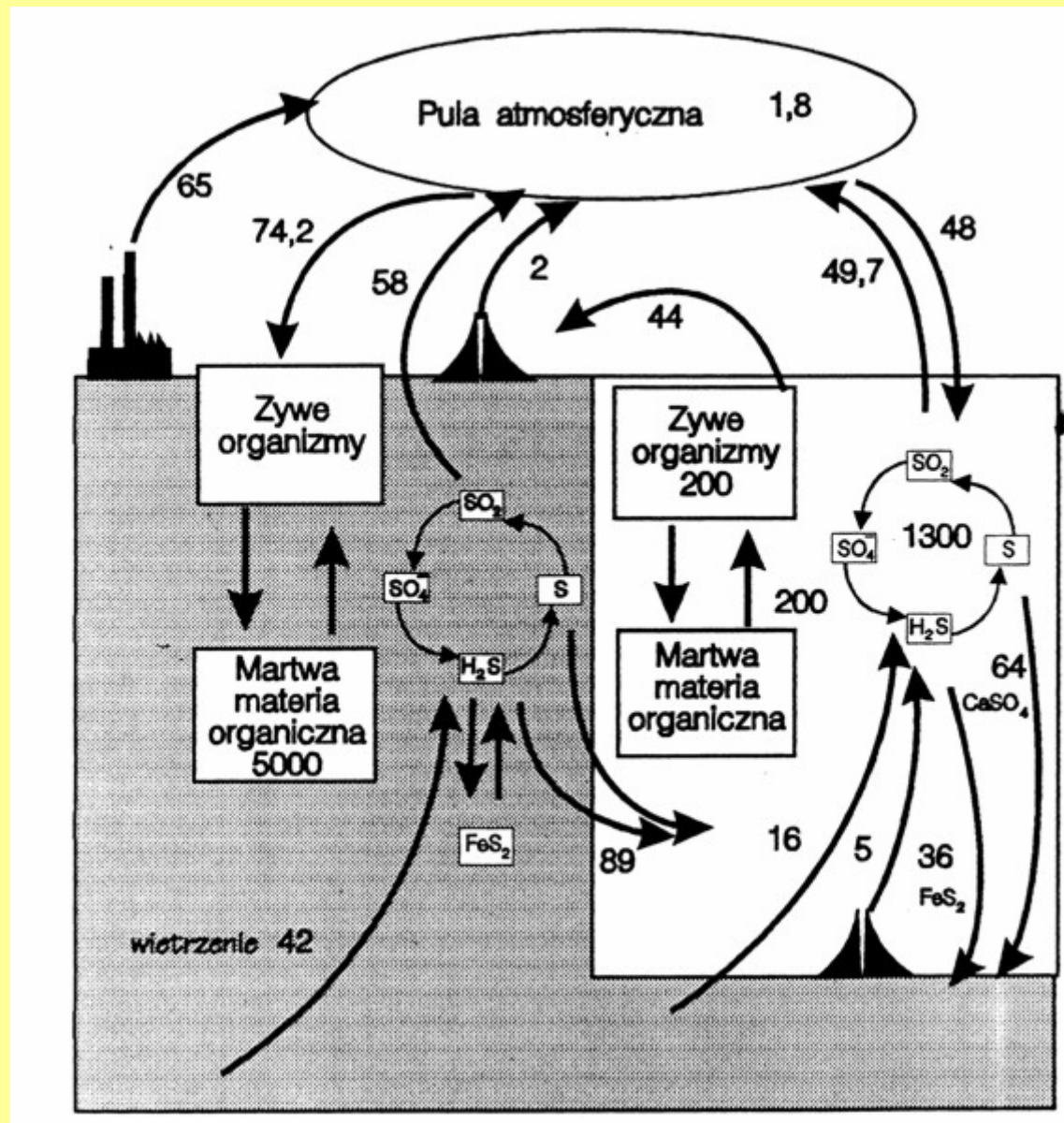
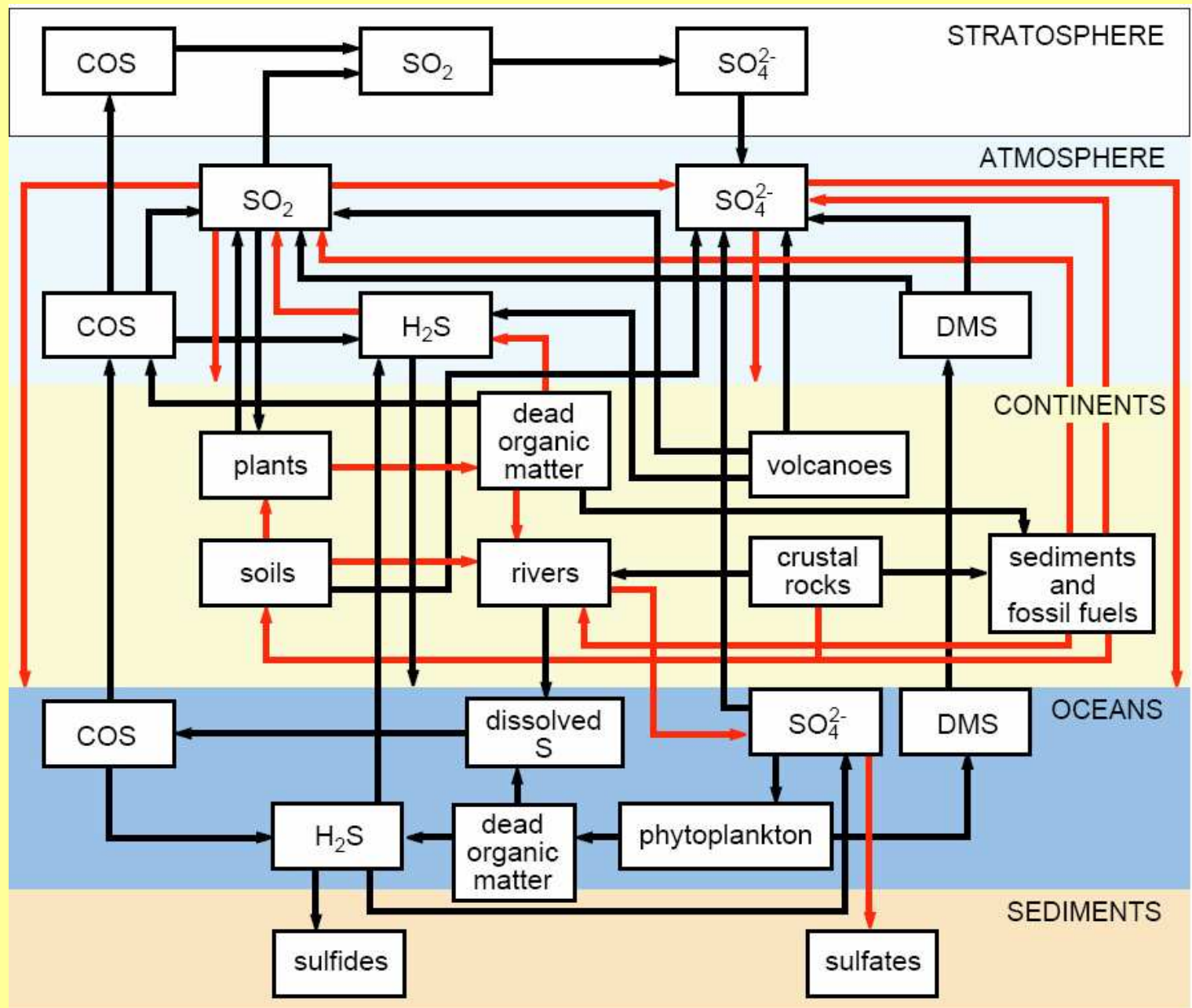


Fig. 1. The DMSP and DMS cycles in the upper ocean.

# Obieg siarki w biosferze ( $t \cdot 10^6$ oraz $t \cdot 10^6 / \text{rok}$ )





— flows dominated by human actions  
— other flows