

**А.В. Степанюк<sup>1</sup>, А.Г. Волконский<sup>2</sup>**

**КЛАРКИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТОСФЕРЕ, БИОСФЕРЕ И ГИДРОСФЕРЕ**

**O.V. Stepanuyk, A.G. Volkonsky**

**CLARKES OF THE MICROELEMENTS IN LITHOSPHERE, BIOSPHERE AND HYDROSPHERE**

Охарактеризовані властивості мікроелементів у процесі їх міграції у водних розчинах. Зібраний та опрацьований фактичний матеріал дозволив побудувати таблицю кларкових складових окремих мікроелементів у різних об'єктах геосфер. Висвітлена позиція авторів у питанні генезису вуглекислих содових мінеральних вод Поляно-Квасовського підтипу Українських Карпат.

*Ключові слова:* геосфера, кларк, мінеральні води.

The study has focused on the microelement properties in migration processes into the aqueous solutions. The field data have been collected and processed that allows making the table of the clarkes for the particular microelements in the different objects of geospheres. Author's position on the genesis of carbonaceous soda mineral water of the Polyano- Kvasova subtype from the Ukrainian Carpathians is represented.

*Key words:* geosphere, clark, mineral waters.

**ВВЕДЕНИЕ**

Первой научной публикацией о средних содержаниях химических элементов в земной коре стала монография знаменитого американского геохимика Ф.У. Кларка (1847–1931) «Распространенность химических элементов», вышедшая в 1889 г. Эта работа явилась по существу сводкой наших знаний о химическом составе земной коры.

Сведения, полученные Ф.У. Кларком, за прошедший многолетний период неоднократно проверялись, уточнялись, корректировались. Однако следует заметить, что порядок содержания важнейших химических элементов в земной коре — O, Si, Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, Ti — остается практически неизменным. Числа Кларка в своем первоизданном виде отражали химический состав земной коры.

В настоящее время наука располагает почти всеми средними значениями химических элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева в геосферах Земли, пригодными для использования в практике.

Термин «кларк» ввел акад. А.Е. Ферсман в 1923 г. Признавая заслуги и приоритет своего американского коллеги и предшественника Ф.У. Кларка, А.Е. Ферсман предложил в его честь называть среднее содержание химических элементов в земной коре, отдельных сферах Земли, планетах, космических объектах кларком. Кларк — важнейшая константа, определяющая поведение химического элемента во всех геологических процессах, ведущих к диф-

ференциации вещества Земли.

Знание кларков химических элементов способствует успешному решению вопросов миграции, концентрирования, рассеяния элементов в почвах, породах различного минерального и литологического состава, генезиса, возраста.

Установление кларков (локальных, региональных, планетарных) в системах и объектах гидросферы помогает разрешить сложные вопросы гидрогеохимии подземных вод, генезиса и оценки минеральных вод, их качества и запасов.

Геохимия наших дней — это наука о законах распределения элементов на Земле, о причинах концентрации и рассеяния элементов в разных объектах геосфер при различных геологических, биогеохимических, а также антропогенных процессах и событиях.

Цель настоящей работы — исследование кларков микроэлементов в земной коре и окружающих био- и гидросферах.

**СОДЕРЖАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

Содержание отдельных элементов в водной среде различно, поскольку зависит от многих факторов и причин. Одним из наиболее важных показателей является ионный потенциал, определяемый отношением валентности к ионному радиусу, выраженному в ангстремах. От ионного потенциала зависит щелочность и кислотность химических элементов. С увеличением ионного потенциала у элементов умень-

шаются основные свойства и увеличиваются кислотные. Элементы, обладающие сильными кислотными свойствами (C, N, P, S, Se), образуют комплексные анионы. Последние дают и металлы ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  и др.), хотя у них более слабые кислотные свойства.

Ряд элементов ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$  и др.) отличается амфотерными свойствами. Элементы с основными свойствами и пониженным ионным потенциалом образуют в воде типичные катионы (Na, Cu, Zn, Ca, Mg, Sn, Hg).

Миграция многих элементов в водной среде зависит от их способности изменять свою валентность. Благодаря этому свойству труднорастворимые сульфиды ( $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) переходят в растворимые сульфаты ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ), что свойственно и халькофильным элементам (Fe, Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Au, Hg, Pb, Bi). Элементы (U, Cr, V, As) и некоторые другие с повышением валентности увеличивают свою миграционную способность, в то время как (Fe, Mn, Co) образуют практически нерастворимые соединения.

Элементы с переменной валентностью в окислительной и восстановительной обстановках мигрируют по-разному. Железо и марганец в восстановительной среде мигрируют хорошо, а в окислительной образуют труднорастворимые соединения и теряют способность к миграции. Окислительные условия увеличивают миграционные свойства элементов с переменной валентностью (Mo, U, S). Такие элементы, как Zn, Ag, Al, Ni, имеют постоянную валентность, а среда может оказывать влияние на их миграционные свойства в воде только в том случае, если они дают соединения с элементами переменной валентности.

Характер среды определяет и форму нахождения элементов в природе: Pt, Au, Ag обладают положительным значением окислительно-восстановительного потенциала и часто встречаются в самородном состоянии; Na, Mg, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn и другие элементы с высокими отрицательными значениями (*Eh*) отдают свои электроны и легко вступают в соединения с различными окислителями ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Cl и др.). В самородном состоянии эти элементы не встречаются.

Химические элементы мигрируют во взвешенной, коллоидной и растворенной формах. Размер частиц, мигрирующих во взвешенной форме, — 0,0001–0,001 мм. В такой форме переносятся наиболее устойчивые минералы, на-

ходящиеся в породах в тонкодисперсном виде (Au, S и др.).

Коллоидные частицы имеют размеры от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см и образуются при диспергировании и соединении молекулярных частиц. Это промежуточная форма между кристаллическим состоянием вещества и истинным раствором.

Соединения Si, Al, Ti, Mn, Fe (~84% литосферы) плохо растворимы и образуют коллоидные осадки (золи, гели).

Большая часть соединений As, Zr, Mo, V, Cr, Th мигрирует в коллоидной форме, аналогично мигрируют Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Sn. Коллоиды сорбируют ионы и молекулы из растворов. Главными сорбентами являются гумусовые вещества, минеральные коллоиды (глина,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и др.).

Растворенная форма миграции характеризуется размерами частиц менее  $10^{-7}$  см. При этом миграция может происходить в виде нейтральных молекул, простых, сложных и комплексных ионов.

Нейтральные молекулы неорганических соединений образуются при взаимодействии разнозаряженных ионов ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  и др.). Нейтральные органические комплексы (соединения металлов с органическими кислотами) изучены недостаточно, но их роль в миграции металлов, в частности в почвенно-покровных ландшафтах Украинских Карпат, значительна.

Среди ионных форм миграции элементов выделяются простые ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), сложные ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ) и комплексные ионы.

В зависимости от физико-химической обстановки ионы могут изменять свой знак. Например, Zn, Cu, Pb, Ni мигрируют в кислых водах в виде простых положительных ионов, а в слабокислых и щелочных водах — в виде отрицательно заряженных или нейтральных комплексных соединений. Комплексные соединения являются наиболее широко распространенной формой миграции. Они образуются при взаимодействии ионов металла-комплексобразователя с полярными молекулами или ионами противоположного заряда. Возникающие при этом химические связи не обусловлены образованием новых электронных пар. Центральное место в комплексном соединении занимает положительный ион-комплексобразователь. Непосредственно вокруг него размещено или координировано некоторое количество полярных молекул

или отрицательных ионов. В водном растворе комплексное соединение полностью диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней сферы (противоионы).

Комплексные соединения микроэлементов с органическим веществом весьма устойчивы. Большое значение для комплексообразования имеют различные органические кислоты (фульвокислоты, гуминовые, жирные), углеводороды, фенольные производные, амины, аминокислоты.

Нахождение элементов в виде устойчивых комплексных соединений предполагает смещение равновесий в геологических процессах (растворение, выщелачивание, ионный обмен, сорбция и др.) в сторону водной фазы. При этом, чем устойчивее элементоорганическое соединение, тем сильнее эти смещения.

Воднорастворенные органические вещества влияют также на изменение молекулярно-кинетических свойств воды. Неполлярные или малополярные небольшие молекулы (бензол, толуол, уксусная и муравьиная кислоты и др.) при малых концентрациях стабилизирующе действуют на структуру воды, что приводит к повышению вязкости воды, изменению гидратации ионов в растворе. Согласно теории высаливания, стабилизация водных растворов должна вызывать уменьшение гидратации соли в растворе, обезвоживание ионов и увеличение их подвижности.

Большие полярные органические молекулы (нафеновые кислоты, масла, смолы, высокомолекулярные спирты), наоборот, приводят к расшатыванию и разрушению структуры воды, что усиливает сольватацию ионов, интенсифицирует процесс выщелачивания элементов из пород. Следовательно, воднорастворенные органические вещества, влияя на изменение структуры воды, косвенно участвуют в миграции и концентрации микроэлементов в подземных водах.

Результаты выполненной нами работы представлены в таблицах. Из которых следует, что максимальные содержания исследуемых нами микроэлементов находятся в литосфере, особенно в осадочных породах (глины + сланцы) — Al, Fe, Ti, B.

Биосфера — сложная многоплановая сфера, в которой, наряду с рассеянием микроэлементов, существуют системы (объекты), где микроэлементы концентрируются. В почвах микроэлементы преимуще-

ственно концентрируются, достигая высоких кларковых значений (анионогенные — B, Mo, As, Br, I). Менее высокие кларковые содержания микроэлементов в растениях, а некоторые элементы даже рассеиваются — Hg, Sr, Co. Отметим, что между величинами кларков в почвах и растениях наблюдается определенная пропорциональная зависимость (в почвах значения кларков на один-два порядка выше). Ряд микроэлементов концентрируется в золе растений. Высокими коэффициентами биологического поглощения характеризуются переходные элементы (Zn, Mn, Cu) и анионогенные (B, Mo, Br, I).

В отличие от первых двух сфер, гидросфера — область рассеяния микроэлементов с минимальными кларками (речные и океанические воды). При этом максимальные значения коэффициента таласофильности характерны для анионогенных элементов (Br, B, I).

Пресные подземные воды зоны гипергенеза, как и поверхностные воды (речные и океанические), отличаются минимальными значениями кларков содержания и кларков рассеяния микроэлементов ( $Br < I < Hg < B < Mo < As$ ).

#### ПОДЗЕМНЫЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ УКРАИНСКИХ КАРПАТ

На фоне пресных подземных вод зоны гипергенеза резко выделяются углекислые минеральные воды Украинских Карпат. Для них характерны высокие кларки содержания микроэлементов, хотя и минерализация этих вод значительно выше ( $\sim 7$  г/дм<sup>3</sup>), чем у подземных вод зоны гипергенеза — всего  $\sim 0,4$  г/дм<sup>3</sup>. Кроме того, кларки содержания микроэлементов пресных подземных вод зоны гипергенеза региональные, а углекислых минеральных вод Украинских Карпат — локальные. И, тем не менее, углекислые минеральные воды — природная «аномалия» среди подземных вод зоны гипергенеза.

Образование углекислых минеральных вод Украинских Карпат зависит от ряда природных физико-географических факторов (высотная поясная зональность, резко рассеченный рельеф, изобилие атмосферных осадков, благоприятные климатические условия и пр.). Формированию минеральных вод способствует геологическое строение района, тектонические структуры.

Углекислые минеральные воды отличаются невысокими кларками рассеяния; а такие

микроэлементы как, бор и йод, концентрируются ( $K_B = 3$ ,  $K_I = 2,2$ ). Рассчитанный нами коэффициент водной миграции микроэлементов (по формуле А.И. Перельмана, 1989) углекислых минеральных вод показывает их существенное отличие от пресных подземных вод зоны гипергенеза: высокие значения  $K_{B.M.}$  для анионогенных микроэлементов —  $Br > I > V$ , а из катионогенных — для  $Li$ . Эти данные косвенно подтверждают высокую степень водообмена в углекислых минеральных водах. Они находятся в зоне активного водообмена, которая на юго-западных склонах Украинских Карпат достигает 500–600 м от поверхности земли.

Основу (молекулу) углекислых минеральных вод составляют ультрапресные атмосферные осадки поступающие из регионов Средиземноморья и Атлантического океана, а также осадки инфильтрационного питания (снег, роса, изморозь, влага корневой системы деревьев и кустарников, талых вод и пр.). Продвигаясь от горных вершин вниз по склонам в виде поверхностного стока (ручьи, ручейки), они насыщают почвенный слой карпатских буроземов. Именно почва является той фундаментальной основой, на которой происходит «наработка» углекислоты и соды в процессе серии сложных биогеохимических преобразований. Углекислота атмосферного генезиса (0,03 об. %) захватывается из воздуха в горах как бы мощным насосом, стекает вниз по склонам, где усваивается в зеленой зоне (процессы фотосинтеза) лесов, лугов, кустарников. Растительность поглощает  $CO_2$ , а в процессе сложных фото-химических реакций вырабатывает кислород ( $O_2$ ), и хотя коэффициент полезного действия фотосинтеза невелик, всего ~5%, этого оказывается достаточно, чтобы «процесс пошел». В свою очередь, кислород, которого в сосновых, еловых, буковых, дубовых лесах Карпат избыток, окисляет лесной опад (подстилку), органические и минеральные остатки. Так как, конечным продуктом окисления углерода является  $CO_2$ , то в почвах образуется до 10–15 об. % углекислоты. Установлено, что в средневропейской зоне с 1 га лесной подстилки продуцируется 100–150 кг  $CO_2$  ежедневно!!! Это и есть «кладовая» для насыщения минеральных вод углекислотой, а не «мифические» процессы термокатагенеза на больших глубинах — 5–6 км.

Часть углекислоты из почвы захватывается поверхностным и подземным (грунтовым) стоками. Мигрируя вниз по склону, углекислота

принимает участие в геохимических процессах, в частности взаимодействует с породами коры выветривания. Следует отметить, что как речной, так и подземный сток в горах Карпат содержит много органического вещества. Встречая на своем пути барьеры (трещиноватая зона, разломы), грунтовой сток переходит в подземный (минерализованный).

При благоприятных условиях, когда глубинная трещиноватая зона составляет многие сотни метров, подземный сток «уходит» на глубину, где окислительную обстановку сменяет восстановительная. Температурный интервал +38 ... +45°C способствует процессу метанообразования из органического вещества, захороненного вместе с подземным стоком.

Однако, весь сток — поверхностный, грунтовой, подземный (в том числе глубинный) — направлен с юго-западных склонов Карпат в сторону Закарпатского прогиба.

Складчатую зону Украинских Карпат от Закарпатского прогиба отделяет Закарпатский глубинный разлом. Этот разлом барражирует зону активного водообмена подземных вод, поступающих в Поляно-Свалявскую котловину. Здесь, в узлах пересечения Латорицкого глубинного разлома и оперяющих его разломов, находится ряд месторождений углекислых содовых минеральных вод: Нелипинское, Свалявское, Лужанское, Голубинское, Полянское, Ново-Полянское, Плосковское. На абсолютных отметках ~350–220 м над уровнем моря — вскрываются скважинами минеральные воды. Глубина скважин составляет 100–150 м. Именно в этом интервале происходит разгрузка подземного минерализованного стока с минерализацией 10–12 г/дм<sup>3</sup> в Поляно-Свалявскую котловину. А на большей глубине (однако в зоне активного водообмена) идет окисление метана до  $CO_2$ . Отметим, что в газовом составе углекислых минеральных вод метан составляет (5–10 об. %).

Минерализованный (10–12 г/дм<sup>3</sup>) подземный сток «выжимается» под давлением вертикально вверх (разница в абсолютных отметках высот между областью питания и разгрузки составляет 800–1300 м), где, смешиваясь с подрусловым аллювиальным стоком, и образует углекислые содовые минеральные воды Поляно-Квасовского подтипа.

Мы изложили представление о формировании углекислых содовых минеральных вод Украинских Карпат, их генезисе. Возраст этих вод не

сотни тысяч — миллионы лет, как считалось еще до недавнего времени, а современный. Кроме того, юго-западные склоны Украинских Карпат (по сравнению с северными — Предкарпатье) отличаются весьма благоприятными условиями солнечного и радиационного режима, способствующего развитию буйной растительности, избытию атмосферных осадков и пр. Здесь увеличивается скорость окислительно-восстановительных реакций, интенсивность обменных процессов.

#### **ВЫВОДЫ**

На основании приведенного можно сделать следующие выводы:

1. Углекислые содовые минеральные воды Поляно-Квасовского подтипа, являясь составной частью подземных вод зоны гипергенеза,

тем не менее представляют собой на их фоне «аномалию».

2. Лечебно-столовые питьевые минеральные воды Поляно-Квасовского подтипа — одни из самых ценных минеральных вод Украины. Они обогащены микроэлементами В, Вг, I, Li, Cu, Zn, Fe.

3. Генезис этих вод — современный. Запасы их весьма ограничены. Требуют тщательного надзора и охраны от истощения и загрязнения.

<sup>1</sup> — Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев  
E-mail: Stepanuyk@meta.ua

<sup>2</sup> — Институт геологических наук НАН Украины, Киев

*Рецензент — чл.-кор. НАН Украины А.Ю. Митропольский*