

А. Г. Волконский

АНАЛИЗ КЛАРКОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТОСФЕРЕ, БИОСФЕРЕ И ГИДРОСФЕРЕ (НА ПРИМЕРЕ УГЛЕКИСЛЫХ СОДОВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПОЛЯНО-КВАСОВСКОГО ПОДТИПА УКРАИНСКИХ КАРПАТ)

(Рекомендовано чл.-кор. НАН Украины А. Ю. Митропольским)

Охарактеризованы властивості мікроелементів у процесі їх міграції у водних розчинах. Зібраний та опрацьований фактичний матеріал дозволив побудувати таблицю середніх (кларкових) вмістів окремих мікроелементів у різних об'єктах геосфер. Обчислені (за формулою В. І. Вернадського) кларки концентрації і кларки розсіювання мікроелементів у геосферах. За формулами О. І. Перельмана визначені коефіцієнти водної міграції мікроелементів у підземних водах зони гіпергенезу та вуглекислих содових мінеральних водах поляно-квасівського підтипу. Встановлена інтенсивність водної міграції мікроелементів у підземних і мінеральних водах. Висвітлена позиція автора у питанні генезису вуглекислих содових мінеральних вод поляно-квасівського підтипу Українських Карпат.

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 average abundance (clarkes) for the particular microelements in the different objects of geospheres. The clarkes of concentration and dispersion for the microelements in geospheres are calculated by the Vernadsky's formula. According to the Perelman's formula the water migration coefficients for the microelements in underground water within the hypergenesis zone as well as carbonaceous soda mineral water of the polyano-kvasova subtype are determined. The intensity of water migration for the microelements in underground and mineral waters is estimated. Author position on the genesis of carbonaceous soda mineral water of the polyano-kvasova subtype from the Ukrainian Carpathians is represented.

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 в обиход акад. А. Е. Ферсман в 1923 г. Признавая заслуги и приоритет своего американского коллеги и предшественника Ф. У. Кларка, он предложил в его честь называть среднее содержание химических элементов в земной коре, отдельных сферах Земли, планетах, космических объектах кларком. Кларк — важная константа, определяющая поведение химического элемента во всех геологических процессах, ведущих к дифференциации 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 объектах гидросферы помогает разрешению сложных вопросов 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.

Целью работы является исследование кларков микроэлементов в земной коре, а также био- и гидросфере. Полученные результаты будут служить опорным базисом для дальнейших разработок по миграции и концентрированию микроэлементов в подземных, в том числе и минеральных водах. Не исключено, что эти данные понадобятся нам и при изучении динамики рассеяния и накопления микроэлементов на геохимических барьерах различного типа и назначения в почвах, горных породах (глины, соли, изверженные и метаморфические породы).

При выполнении работы автор пользовался публикациями таких известных ученых: А. П. Виноградова, А. А. Беуса, Г. В. Войткевича, В. В. Добровольского, А. И. Перельмана, Е. В. Пиннекера, В. А. Алексеенко, А. М. Никанорова, С. Л. Шварцева, М. А. Глазовской, Н. А. Касимова, В. В. Гордеева, В. Д. Коржа, О. А. Алекина, Ю. И. Ляхина, а также классическими трудами В.И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. А. Саукова, Д. И. Щербакова.

Многие ответы по данной проблеме автор нашел в трудах украинских ученых: геохимиков, геологов, гидрогеологов, морских геологов — академиков Е. К. Лазаренко, Н. П. Семененко, А. С. Поваренных, Н. П. Щербака, Э. В. Соботовича, Е. Ф. Шнюкова, В. М. Шестопалова, П. Ф. Гожики; член-корреспондентов А. Е. Бабинца, А. Ю. Митропольского, А. Е. Лукина; видных научных деятелей Б. А. Гаврусевича, Б. Ф. Мицкевича, Н. С. Огняника, В. А. Емельянова, С. П. Ольштынского, Г. Н. Бондаренко, Е. П. Гурова, А. Я. Радзивилла, Г. И. Рудько, В. В. Колодия.

Общее представление

Первым охарактеризовал значение свойств химических элементов в процессе их миграции акад. А. Е. Ферсман. Такие характерные параметры, как порядковый номер, атомная масса, валентность, ионный радиус, ионный потенциал, поляризация ионов,

энергетические, радиоактивные, диффузионные, гравитационные и другие показатели, А. Е. Ферсман относит к внутренним факторам миграции элементов. Внутренние факторы определяют степень растворимости природных соединений, форму нахождения элементов в подземных водах, порядок выпадения элементов в осадок, сорбционные, диффузионные и другие процессы водной миграции. К внешним факторам, по А. Е. Ферсману, принадлежат параметры обстановки миграции — температура, давление, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные показатели (pH, Eh).

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 нанометрах. От ионного потенциала зависит щелочность и кислотность химических элементов. С увеличением ионного потенциала у элементов уменьшаются основные свойства и увеличиваются кислотные. Элементы, обладающие сильными кислотными свойствами (C, N, P, S, Se), образуют комплексные анионы. Последние дают и металлы (Si^{4+} , Ce^{4+} , Mn^{4+} , V^{5+} и др.), хотя у них более слабые кислотные свойства.

Ряд элементов (Be^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , As^{3+} , Mn^{3+} , 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 (PbS , ZnS) переходят в растворимые сульфаты (PbSO_4 , 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 об-

разуют 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 E_h отдают свои электроны и легко вступают в соединения с различными окислителями (O_2 , H_2 , 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 (механической) форме, 0,0001—0,001 мм. В такой форме переносятся наиболее устойчивые минералы, находящиеся в породах в тонкодисперсном виде (Au, S и др.).

Коллоидные частицы имеют размеры от 10^{-6} до 10^{-8} мм и образуются при диспергировании и соединении молекулярных частиц. Это промежуточная форма между кристаллическим состоянием вещества и истинным раствором.

Соединения Si, Al, Ti, Mn, Fe (примерно 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, SiO_2 , $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, MnO_2 и др.).

Растворенная форма миграции характеризуется размерами частиц менее 10^{-8} мм. При этом миграция может происходить в виде нейтральных молекул, простых, сложных и комплексных ионов.

Нейтральные молекулы неорганических соединений образуются при взаимодействии разнозаряженных ионов ($ZnSO_4$,

$CuCl_2$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $NiSO_4$, $CaCl_2$, $FeCl_2$, $MnSO_4$ 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, по-видимому, существенна.

Среди ионных форм миграции элементов выделяются простые (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), сложные (MoO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , WO_4^{2-}) и комплексные ионы.

В зависимости от физико-химической обстановки ионы могут менять 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-комплексообразователя 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-комплексообразователь. 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 элементарно-органическое соединение, тем сильнее эти смещения.

Воднорастворенные органические вещества влияют также на изменение молекулярно-кинетических свойств воды. Непо-

лярные или малополярные небольшие молекулы (бензол, толуол, уксусная и муравьиная кислоты и др.) при малых концентрациях стабилизирующе действуют на структуру воды, что приводит к повышению ее вязкости, к 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 (нафтенновые кислоты, масла, смолы, высокомолекулярные спирты), наоборот, ведут 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.

Добавим также, что формы нахождения элементов влияют на их биологическую активность, определяя бальнеологическую роль минеральных лечебных вод. Так, в минеральной воде "Нафтуса" Трускавецкого месторождения лечебным фактором являются полярные соединения. В этой воде обнаружены органо-минеральные комплексы, в которых участвуют соединения, характерные для органического вещества пород и нефтей Бориславской группы. Кстати, подобный органо-минеральный комплекс характерен и для углекислых минеральных вод Поляно-Свалявской группы в Закарпатье.

О кларках микроэлементов

Результаты выполненной работы представлены в табл. 1—4.

Из табл. 1 следует, что максимальные содержания исследуемых нами микроэлементов литосферы находятся в осадочных породах (глины+сланцы) — Al, Fe, Ti, B; менее высокие значения кларков — в песчаниках и карбонатных породах [1—3, 5—11, 13—18, 21, 22].

Степень дифференциации микроэлементов в литосфере различна: высокая — Co, Mn (переходные элементы), Ba, Sr (катионогенные); низкая — Fe (переходные), F, I (анионогенные).

Биосфера — сложная многоплановая оболочка, в которой, наряду с рассеянием микроэлементов, существуют объекты, в которых микроэлементы концентрируются, например, в почвах, достигая высоких кларков (анионогенные — B, Mo, As, Br, I); менее высокие кларковые содержания микроэлементов в растениях, а некоторые элементы рассеиваются (Hg, Sr, Co). Отметим, что между значениями кларков в почвах и растениях наблюдается определенная пропорциональная зависимость (в почвах они на один—два порядка выше). Ряд микроэлементов концентрируется в золе растений. Показатели коэффициента биологического поглощения высокие (I, Br, B — анионогенные); средние — (Zn, Mn, Cu — переходные элементы); низкие — (Al, Ti — комплексообразователи, Ba, Sr — катионогенные).

Именно высокие коэффициенты биологического поглощения анионогенных элементов (I, Br, B) способствуют, на наш взгляд, накоплению этих микроэлементов в почвах юго-западного склона Карпат, откуда они транспортируются грунтовым и подземным потоком в зону разгрузки — месторождения углекислых минеральных вод.

В отличие от первых двух сфер, гидросфера — область рассеяния микроэлементов с минимальными кларками (речные и океанические воды). При этом максимальные значения коэффициента талассофильности характерны для анионогенных элементов (Br, B, I), что подтверждает нашу мысль о высокой миграционной активности этих микроэлементов в минеральных водах Карпат.

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

Углекислые содовые минеральные воды поляно-квасовского подтипа

На фоне пресных подземных вод зоны гипергенеза резко выделяются углекислые минеральные воды Украинских Карпат. Для них характерны высокие кларки содержания микроэлементов, что можно объяснить минерализацией этих вод (примерно 7 г/дм³),

Таблица 4. Сопоставление кларков рассеяния и коэффициентов водной миграции подземных вод зоны гипергенеза и углекислых содовых минеральных вод поляно-квасовского под-типа

Элемент	КЛАРКИ РАССЕЯНИЯ		КОЭФФИЦИЕНТ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ	
	Подземные воды / углекислые минеральные воды	Углекислые минеральные воды / подземные воды	Подземные воды зоны гипергенеза / углекислые содовые минеральные воды	Углекислые содовые минеральные воды / подземные воды зоны гипергенеза
КАТИОНОГЕННЫЕ				
Li	697	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	25
Sr	1,6	0,61	13	$7,7 \cdot 10^{-2}$
Ba	264	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	14,3
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ				
Al	5,4	0,18	4	0,25
Ti	0,44	2,25	29,4	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Pb	4,4	0,23	3,75	0,27
ПЕРЕХОДНЫЕ				
Mn	11,8	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,71	1,4
Fe	25,5	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,43	2,3
Co	3,8	0,26	0,50	2
Ni	24,4	$4 \cdot 10^{-2}$	1	1
Cu	483	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	24,7
Zn	113	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	39
Hg	0,83	1,20	85	$1,18 \cdot 10^{-2}$
АНИОНОГЕННЫЕ				
B	Концентрирование	Концентрирование	0,18	5,5
F	11,8	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,85	1,18
As	2,4	0,42	23,3	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Br	9,7	0,10	0,43	2,32
Mo	1,4	0,70	21	$4,8 \cdot 10^{-2}$
I	Концентрирование	Концентрирование	0,27	3,68

минерализация в подземных водах зоны гипергенеза — около $0,4 \text{ г/дм}^3$. Кроме того, кларки содержания микроэлементов пресных подземных вод зоны гипергенеза региональные (рассчитаны на более представительной базе), а углекислых минеральных вод Украинских Карпат локальные. Локальные кларки микроэлементов рассчитаны нами на основе фактического материала, полученного в процессе многолетней работы автора в Институте геологических наук НАН Украины, а также собранного в фондах Закарпатской ГРЭ, Укргеоинформа и опубли-

кованных работ. Мы полагаем, что углекислые минеральные воды — природная геохимическая аномалия на фоне подземных вод зоны гипергенеза.

На образование углекислых минеральных вод Украинских Карпат влияют различные природные физико-географические факторы: высотная поясная зональность; резко рассеченный рельеф; изобилие атмосферных осадков; перепады температуры и давления; благоприятные климатические условия и др. Способствуют формированию минеральных вод геологическое

строение района, тектонические структуры, глубинные разломы, трещиноватость коры выветривания.

Углекислые минеральные воды отличаются невысокие кларки рассеяния, а микроэлементы В и I концентрируются ($K_{\kappa B} = 3$; $K_{\kappa I} = 2,2$). Рассчитанный нами коэффициент водной миграции микроэлементов (по формуле А. И. Перельмана) [19] углекислых минеральных вод показывает их существенное отличие от такого пресных подземных вод зоны гипергенеза: высокие значения коэффициента водной миграции ($K_{B.M.}$) для анионогенных микроэлементов — $Bg > I > B$, а из катионогенных — для Li, что косвенно подтверждает 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.

Основа углекислых минеральных вод состоит из ультрапресных атмосферных осадков, поступающих из регионов Средиземноморья и Атлантического океана и выпадающих на юго-западных склонах Украинских Карпат, а также инфильтрационного питания (снег, роса, изморозь, влага корневой системы деревьев и кустарников, талых и конденсационных вод). Влиянию последних сейчас уделяется мало внимания, хотя роль конденсационных вод в водном балансе региона значительна, так как высокогорная часть Украинских Карпат характеризуется резкими колебаниями температуры воздуха в течение суток, а также контрастом температур между воздухом и подстилающей поверхностью. Продвигаясь от горных вершин вниз по склонам в виде поверхностного стока (ручьи, ручейки), воды насыщают почвенный слой карпатских буроземов. Именно почва является той средой, где происходит образование углекислоты и соды, а также микроэлементов в процессе серии сложных биогеохимических преобразований. Углекислота атмосферного генезиса (0,03% по объему) захватывается из воздуха в горах, где давление несколько пониженное, как бы всасывается насосом, стекает вниз по склонам, поглощаясь в зеленой зоне (процессы фотосинтеза) лесов, лугов, кустарников. Растительность поглощает CO_2 . Известно, что в солнечный летний день

1 га среднеевропейского леса поглощает 240—260 кг CO_2 и выделяет 180—210 кг O_2 , т. е. в процессе сложных фотохимических реакций вырабатывает кислород (O_2); КПД фотосинтеза невелик, всего около 5%; однако этого оказывается достаточно, чтобы "процесс пошел". В свою очередь, кислород, которого в сосновых, еловых, буковых, дубовых лесах Карпат в избытке, окисляет лесной опад (подстилку), органические и минеральные остатки; не последнюю роль в таких преобразованиях играют микроорганизмы (бактерии) [12]. В летний период частых грозовых ливней воздух лесов Украинских Карпат обогащается еще более мощным окислителем — озоном (O_3). Так как конечным продуктом окисления углерода является CO_2 , то в почвах образуется до 10—15 % (по объему) углекислоты. Установлено, что в среднеевропейской зоне с 1 га лесной подстилки продуцируется 100—150 кг CO_2 ежедневно!!! Это и есть "кладовая" для насыщения минеральных вод углекислотой, а не в процессе термокатагенеза на больших глубинах (5—6 км).

Часть CO_2 из почвы захватывается поверхностным и подземным (грунтовым) стоком. Мигрируя вниз по склону, CO_2 принимает участие в геохимических процессах, в частности взаимодействуя с породами коры выветривания, где дополнительно воды обогащаются микроэлементами. Следует отметить, что речной сток и подземный (в значительно меньшей степени) содержат в горах Карпат 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 метанообразованию из захороненного вместе с подземным стоком органического вещества.

Заметим, что весь сток — поверхностный, грунтовой, подземный (в том числе глубинный), расположенный значительно ниже зоны активного водообмена, направлен с юго-западных склонов Карпат в сторону Закарпатского прогиба. В этом плане углекислые минеральные воды и подземный мине-

рализованнный сток межгорных речных долин Турье-Полянской впадины и Свалявской котловины представляя собой единое целое.

Складчатую зону Украинских Карпат от Закарпатского прогиба отделяет Закарпатский глубинный разлом. Этот разлом барражирует зону активного водообмена подземных вод, поступающих в Турье-Полянскую впадину и 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, Новополянское, Плосковское [4]. Площадь месторождений углекислых содовых минеральных вод в районе Поляна — Свалява покрыта густой сетью трещин выветривания до глубины 20—40 м. По этим трещинам происходит инфильтрация атмосферных осадков, пополняющих подрусловый аллювиальный сток. Пресные аллювиальные воды взаимодействуют с минерализованным подземным стоком, поступающим по глубокой трещиноватой зоне (в интервале до 150 м). Эта смесь и представляет собой углекислые минеральные воды указанных месторождений. Минеральные воды вскрываются скважинами на абсолютных отметках примерно 350—220 м над уровнем моря. Глубина скважин — 100—150 м. Именно в этом интервале происходит разгрузка подземного минерализованного стока с минерализацией 10—12 г/дм³. Базисом эрозии для подруслового аллювиального стока служит уровень р. Латорица при выходе ее в Закарпатскую впадину. А на более глубоких горизонтах подземных вод, расположенных еще в зоне активного водообмена, происходит окисление метана до СО₂. Отметим, что доля недоокисленного метана в газовом составе углекислых минеральных вод поляно-квасовского подтипа составляет 5—10% (по объему).

Минерализованный (10—12 г/дм³) подземный сток "выжимается" под давлением вертикально вверх, поскольку перепад высот между областью питания подземных вод и областью разгрузки минеральных вод составляет 800—1300 м.

Таково наше представление о формировании углекислых содовых минеральных вод Украинских Карпат, их генезисе. "Возраст" этих вод составляет не сотни тысяч — милли-

оны лет, как считали еще до недавнего времени отечественные ученые, а современный.

Необходимо дополнить следующее. Если убрать основные факторы формирования углекислых минеральных вод — зеленую зону (леса, луга, разнотравье), высотную зональность и пр., либо повернуть течение рек Латорица, Веча, Пиния и других на север, будут ли тогда месторождения углекислых содовых минеральных вод Украинских Карпат существовать? Мы в этом глубоко сомневаемся. Кроме того, юго-западные склоны Украинских Карпат (по сравнению с северными — Предкарпатьем) отличают весьма благоприятные условия солнечного и радиационного режима, способствующего развитию буйной растительности, изобилию атмосферных осадков и других составляющих. Здесь увеличиваются интенсивность обменных процессов, скорость течения окислительно-восстановительных реакций, активнее протекает микробиологическая деятельность.

В табл. 2 сопоставляются кларки микроэлементов рассмотренных систем относительно пресных подземных вод зоны гипергенеза и углекислых минеральных вод Украинских Карпат.

В объектах литосферы углекислые минеральные воды (относительно пресных подземных вод зоны гипергенеза) значительно более насыщены микроэлементами, ближе по содержанию кларков к объектам литосферы, за исключением Hg, Ti.

В объектах биосферы аналогичная картина. Исключение — микроэлементы Ti, Hg, Mo.

В гидросфере:

- относительно речных вод — углекислые минеральные воды более обогащены микроэлементами, чем подземные воды зоны гипергенеза, исключение — Ti, Hg;

- относительно океанических вод — углекислые минеральные воды и подземные воды зоны гипергенеза ведут себя подобно, исключение — Ti, Co;

- относительно подземных вод зоны гипергенеза — углекислые минеральные воды, по сравнению с речными и океаническими водами, занимают промежуточное положение, а микроэлементы ведут себя по-разному;

- углекислые содовые минеральные воды, по сравнению с океаническими, подземными и речными водами, также ведут

себя по-разному: катионогенные элементы Li, Sr близки к таковым у океанических вод; Ba ближе к таковому речных вод.

Комплексообразователи — Al, Ti, Pb — ближе к речным водам, как и переходные элементы; анионогенные элементы тяготеют к океаническим водам (B, F, Br, Mo), исключая As, I, которые ближе к речным водам.

Табл. 3 более наглядно и детально характеризует отношение подземных вод зоны гипергенеза и углекислых минеральных вод поляно-квасовского подтипа между собой, а также с другими объектами геосферы, точнее отражает существующие в природе закономерности миграции микроэлементов.

В табл. 4 анализируется отношение двух типов вод: в подземных водах зоны гипергенеза кларки рассеяния выше, чем в углекислых содовых минеральных водах — исключение Ti, Hg, B, I.

Коэффициенты водной миграции в подземных водах (относительно углекислых содовых вод) более высокие: Sr, Al, Ti, Pb, Hg, As, Mo. В углекислых содовых минеральных водах иная компоновка: Li, Ba, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Br, I.

Выводы

На основании приведенного можно утверждать следующее.

1. Максимальные значения кларков микроэлементов характерны для литосферы, в особенности для осадочных пород (глины+сланцы).

2. В биосфере высокими кларками отличаются почвы (анионогенные элементы B, Mo, As, Br, I) и растения.

3. Гидросфера — область рассеяния микроэлементов с минимальными кларками (океанические и речные воды).

4. Углекислые содовые минеральные воды поляно-квасовского подтипа Украинских Карпат — геохимическая аномалия на фоне пресных подземных вод зоны гипергенеза, обусловленная рядом специфических особенностей этого горного края.

1. *Алекин О. Л., Ляхин Ю. И.* Химия океана. — Л., 1984. — 343 с.

2. *Алексеев В. А.* Экологическая геохимия. — М.: Логос, 2000. — 627 с.

3. *Беус А. А.* Геохимия литосферы. — М., 1981. — 335 с.

4. *Бабінець А. Є.* Вуглекислі мінеральні джерела Радянських Карпат // Доп. АН УРСР. — 1947. — № 5. — С. 23—26.

5. *Билак С. П.* Минеральные воды Закарпатья. — Львов: Вища шк., 1986. — 168 с.

6. *Вернадский В. И.* Биосфера. — М., 1968. — 374 с.

7. *Вернадский В. И.* Избранные сочинения. — М., 1960. — Т. 6. — 422 с.

8. *Вернадский В. И.* Очерки геохимии. — М., 1983. — 422 с.

9. *Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. — М., 1990. — 479 с.

10. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555—571.

11. *Войткевич Г. В.* Справочник по геохимии. — М., 1990. — 479 с.

12. *Глазовская М. А., Добровольская Н. Г.* Геохимические функции микроорганизмов. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 152 с.

13. *Гордеев В. В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. — М., 1983. — 160 с.

14. *Добровольский В. В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. — М.: Высш. шк., 1983. — 272 с.

15. *Корж В. Д.* Геохимия элементного состава гидросферы. — М.: Наука, 1991. — 243 с.

16. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Гидрогеохимия. — М.: Недра, 1992. — 463 с.

17. *Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсянный Е. И.* Геохимия Черного моря. — Киев, 1987. — 146 с.

18. *Митропольский А. Ю.* Геохимия Средиземного моря. — Киев: Наук. думка, 1979. — 131 с.

19. *Перельман А. И.* Геохимия. — М.: Высш. шк., 1989. — 528 с.

20. *Основы гидрогеологии: Гидрогеохимия* / Под ред. Шварцева Л. С., Пиннекера Е. В., Перельмана А. И. и др. — Новосибирск: Наука, 1982. — 286 с.

21. *Справочник по гидрохимии* / Под ред. Никанорова А.М. и др. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 391 с.

22. *Шварцев Л. С.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. — М.: Недра, 1978. — 287 с.

Ин-т геол. наук НАН Украины,
Киев

Статья поступила
22.12.09

E-mail: geoj@bigmir.net