



Agnieszka Gałuszka
Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska
Instytut Chemii
Akademia Świętokrzyska
ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce
aggie@pu.kielce.pl

Regionalne Studia Ekologiczno-Krajobrazowe
Problemy Ekologii Krajobrazu, tom XVI
Warszawa 2006

Metody określania tła geochemicznego w badaniach środowiska przyrodniczego

Methods of determining geochemical background in environmental studies

Abstract: Geochemical background is usually defined as a natural concentration of a given substance in a natural sample. The term "geochemical background" is the subject of much controversy regarding its widespread use but without giving a precise definition. The present author has made an attempt to solve this problem by proposing a new definition of this term. In addition, this article presents three different approaches to determining geochemical background, i.e. direct (geochemical), indirect (statistical) and integrated. The first approach concerns the chemical analyses of different environmental samples that have not been influenced by an anthropogenic activity, e.g. tree rings, dated sediments, ice cores, samples stored in archives since the mid 19th century, i.e. the so called "industrial revolution". The second approach uses statistical methods to eliminate outlier results from large datasets. The outliers are considered as anthropogenically influenced. Three statistical techniques described in this article (4 -outlier test, iterative 2 -technique and calculated distribution function) are good examples of an indirect approach. The last method of determining geochemical background links the two mentioned earlier. Samples for analyses are collected from sites located far from major pollution sources and the range (mean ± 2) is calculated from original values. This range is considered as a geochemical background. Advantages and disadvantages of each approach are discussed in detail.

Key words: geochemical background, direct approach, indirect approach, integrated approach, 4 -outlier test, iterative 2 -technique, calculated distribution function

Słowa kluczowe: tło geochemiczne, metody bezpośrednie, metody pośrednie, metody zintegrowane, test eliminacji wartości skrajnych 4 - wielokrotna technika 2 - obliczona funkcja rozkładu

Termin „tło geochemiczne”, którego synonimami są określenia: „koncentracje pierwotne” lub „koncentracje naturalne”, jest często używany, choć różnie definiowany i rozumiany. W większości definicji powtarza się odniesienie tła geochemicznego do teoretycznych zawartości substancji w próbkach niepoddanych wpływowi zanieczyszczeń antropogenicznych. Podstawowym celem wyznaczania tła geochemicznego jest więc rozróżnienie, jaka koncentracja jest naturalna (geogeniczna i/lub biogeniczna), a jaka odbiegająca od naturalnej – antropogeniczna. W rzeczywistości wszystkie wyniki analiz chemicznych współczesnych próbek naturalnych są odzwierciedleniem zarówno naturalnych,

jak również antropogenicznych zmian w środowisku przyrodniczym, przy czym w każdej próbce zaznacza się zróżnicowany wpływ antropogeniczny.

Termin „tło geochemiczne” pojawia się też w definicji zanieczyszczenia, w której oznacza swoisty poziom odniesienia (próg), powyżej którego substancję uznaje się za zanieczyszczenie. Problem zanieczyszczeń odgrywa kluczową rolę w ochronie środowiska, ważne jest zatem by powstała precyzyjna definicja tła geochemicznego oraz aby wśród licznych metod określania tła geochemicznego wybrać najwłaściwszą. Dla geochemików wartość tła ma również istotne znaczenie, ponieważ pozwala na powiązanie procesów geochemicznych z wpływem antropogenicznym, modyfikującym cykle biogeochemiczne pierwiastków w przyrodzie.

Z badaniem tła geochemicznego związanych jest wiele kontrowersyjnych zagadnień. Po pierwsze, jest to pojęcie ściśle teoretyczne, ze względu na brak miejsc na Ziemi pozbawionych negatywnych skutków działalności człowieka. Po drugie, większość badaczy uznaje za naturalne koncentracje pierwiastków sprzed tzw. Ery Przemysłowej, co również może budzić pewne zastrzeżenia w przypadku regionów, które już we wczesnych czasach historycznych służyły z wytopu rud metali. Na obszarze Gór Świętokrzyskich odnaleziono pozostałości po co najmniej 400 000 pieców dymarskich o łącznej wydajności około 8000 ton żelaza, które wytapiano na tym terenie w II–IV wieku n.e. (Szczepański 2002). Wydaje się, że wpływały one znacznie bardziej degradingo na otoczenie, niż współczesne huty.

Kolejna wątpliwość pojawia się, gdy rozważany jest aspekt przestrzenny tła geochemicznego. Panują rozbieżne opinie na temat kwestii: czy zasięg badanej koncentracji pierwotnej jest lokalny, regionalny czy globalny. Pierwsze próby ustalenia wartości tła geochemicznego, podjęte przez Bowena w 1979 roku, dotyczyły wyznaczenia globalnego tła geochemicznego dla poszczególnych elementów środowiska przyrodniczego na podstawie danych geochemicznych z literatury światowej. Te pierwsze wartości tła były znacznie wyższe od podawanych obecnie, co należy wiązać z ujednoczeniem metodyki badań oraz wysoką precyzją analiz chemicznych. Dziś wiadomo także, że ze względu na znaczne zróżnicowanie regionalne nie można ustalić wartości tła dla określonych elementów środowiska przyrodniczego w skali globalnej. Mimo że większość badaczy zgadza się z regionalnym, lub wręcz lokalnym charakterem wartości tła, wciąż zbierane są dane do światowej bazy danych geochemicznych (ang. *Global Geochemical Database*), a wielu geochemików stosuje jako poziom odniesienia, zaproponowany przez Turekiana i Wedepohla (1961), „wzorzec łupka” (ang. *shale standard*) – średnie zawartości pierwiastków w skorupie ziemskiej, czyli tzw. klarki.

Można się również zastanawiać, na ile wartości tła są stałe w czasie. Podstawową cechą przyrody jest jej zmienność. Zmianom w czasie podlegają zarówno elementy abiotyczne, jak również organizmy żywe i ich grupy – biocenozy.

Działalność przemysłowa człowieka przyczyniła się do przyspieszenia tempa zmian w ekosystemach, nadając im jednocześnie nowy kierunek (Mannion 2001). Również naturalne zmiany zachodzące w środowisku przyrodniczym wpływają na chemizm jego komponentów. Stąd też ważne jest, aby rozważając problem tła geochemicznego uwzględnić w nim zmienność czasową.

Listę kontrowersji związanych z badaniami tła geochemicznego kończy zagadnienie założeń, jakie są przyjmowane przy ustalaniu wartości tła. W metodach statystycznych służących określeniu tła geochemicznego zakłada się, że działalność człowieka przyczynia się tylko do wzbogacenia w składniki. Nie uwzględnia się w takim podejściu faktu, że w niektórych przypadkach ważniejszy może się okazać wpływ chemiczny i/lub fizyczny na procesy geochemiczne, których kierunek wyznacza mobilność pierwiastków w środowisku. Dla przykładu można przytoczyć problem kwaśnych opadów, które oddziałują nie tylko negatywnie na środowisko przyrodnicze (w przypadku deficytu siarki w glebie wpływ ten może być nawet pozytywny), lecz również powodują zwiększoną rozpuszczalność związków metali w glebie i w ten sposób wpływają na ich mobilność.

Definicja tła geochemicznego

Termin „tło geochemiczne”, choć często używany, jest niejednoznacznie definiowany w literaturze z zakresu geochemii i ochrony środowiska. Często też pojawia się on w rozmaitych opracowaniach bez podania jego definicji, co pogłębia istniejący chaos terminologiczny. W rozumieniu tła geochemicznego stosowane są różne podejścia, które zostaną w skrócie omówione poniżej.

W geochemii prospekcyjnej i kartografii geochemicznej wartość tła oznacza brak anomalii geochemicznej, czyli występowanie takich zawartości pierwiastków w skałach otaczających ciało rudne, które odpowiadają klarkom charakterystycznym dla ich środowiska geochemicznego, np. piaskowców, wapieni, granitów.

Inne podejście do definicji tła stosuje się w ochronie i inżynierii środowiska. W definicji zaczerpniętej ze *Słownika nauk o środowisku przyrodniczym i technologii* (Porteous 1996), tło jest rozumiane jako zawartość substancji zanieczyszczającej, z wykluczeniem jej lokalnego źródła. Z kolei T.M. Pankratz (2001) w *Słowniku i wykazie terminów z inżynierii środowiska* wyróżnia oddzielnie koncentracje tła i poziom tła. Za koncentracje tła uznaje „ogólny poziom zanieczyszczeń w danym regionie, po zignorowaniu ich lokalnych źródeł”, natomiast za poziom tła: „zawartości zanieczyszczeń na danym obszarze, w jednostce czasu, przed uruchomieniem inwestycji i oceną jej wpływu na środowisko przyrodnicze”. W obu cytowanych opracowaniach uwzględnia się prognozy i oceny oddziaływania lokalnych źródeł zanieczyszczeń na środowisko przyrodnicze, które są wymagane także w Polsce zgodnie z Ustawą „Prawo Ochrony Środowiska” (Dz.U. 2001 Nr 62, poz. 627, z późniejszymi zmianami) przed każdą inwestycją mogącą wpłynąć na środowisko przyrodnicze.

Według L.P. Gougha (1993) tło geochemiczne to „naturalna zawartość składnika w naturalnej matrycy, z wyłączeniem wpływu antropogenicznego”. Cytowany autor twierdzi, że prawdziwa wartość tła może być wyznaczona tylko w przypadku pobierania i analizowania materiałów o minimalnym wpływie człowieka, takich, jak pierścienie przyrostów rocznych drzew, rdzenie lodowców, czy głęboko pogrzebane osady oceaniczne lub jeziorne. Przykładem takich badań są analizy związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, wykonane w osadach jeziora Wigry przez zespół Z.M. Migaszewskiego (Gałuszka, Migaszewski 2005). Wyniki zestawione w tabeli 1 sugerują, że osady z głębszych warstw rdzeni rzeczywiście reprezentują koncentracje WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) sprzed Ery Przemysłowej, jednak brak precyzyjnych datowań nie wyklucza możliwości zaburzeń w sekwencji osadów. Należy także brać pod uwagę zmiany zachodzące w osadach po ich depozycji, zwłaszcza procesy mikrobiologiczne, mogące modyfikować zawartości WWA w profilu pionowym. Analiza wyników z tabeli 1 wskazuje na wyraźne zróżnicowanie koncentracji WWA nie tylko wraz ze zmianą głębokości, lecz również w zależności od rodzaju osadu (gytia, kreda jeziorna).

Tab. 1. Sumaryczne zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w rdzeniach osadów z jeziora Wigry (Gałuszka, Migaszewski 2005)

Tab. 1. Total PAHs concentrations in sediment cores from Lake Wigry (Gałuszka, Migaszewski 2005)

Stanowisko <i>Site</i>	Głębokość jeziora <i>Lake depth</i> (m)	Głębokość osadu <i>Sediment depth</i> (cm)	Rodzaj osadu <i>Sediment type</i>	17 PAHs ppb (g · kg ⁻¹)
1	71	0–10	gytia	876
		40–53	gytia	85
2	65	0–10	gytia	878
		38–45	gytia	182
3	29	0–10	gytia	506
		33–42	gytia	58
4	1,3	0–13	kreda jeziorna	9
		54–66	kreda jeziorna	5
		108–120	kreda jeziorna	4
5	33	0–11	gytia	795
		39–50	gytia	54

Mimo że takie bezpośrednie oceny tła geochemicznego najmniej modyfikują dane wyjściowe, zwłaszcza w przypadku stosowania metod statystycznych, to jednak należy mieć na uwadze możliwość ich odniesienia tylko do warunków lokalnych. Oprócz tego, zawartości różnych pierwiastków i związków chemicznych w osadach reprezentują często okres sprzed kilku tysięcy lat, co wydaje się być zbyt długim przedziałem czasu, aby uwzględnić wszystkie zmienne warunki środowiska, jakie mogły oddziaływać na tło geochemiczne. Według autorki wiarygodnie tło geochemiczne osadów można ocenić dla okresu najwyżej kilkuset lat.

Według J. Matschullata i współautorów (2000) tło geochemiczne lub naturalne należy definiować jako: „względny pomiar, którego dokonuje się w zbiorze próbek, aby odróżnić naturalną zawartość pierwiastka lub związku chemicznego od koncentracji antropogenicznie zmienionych”. Mimo że autor ten założył w swoim opracowaniu podanie precyzyjnej definicji tła geochemicznego, to jednak sam nie ustrzegł się pewnych błędów. Nie potraktował tła jako konkretnej zawartości czy zakresu zawartości, podkreślił zaś czynność wyznaczania tła, co wydaje się być celem badań, a nie istotnym elementem definicji. Autorka proponuje następującą definicję tła geochemicznego: „Tło geochemiczne jest to teoretyczna ‘naturalna’ zawartość substancji w próbkach środowiskowych, uwzględniająca czynnik przestrzeni i czasu, możliwa do wyznaczenia metodami bezpośrednimi w próbkach o jak najmniejszym wpływie antropogenicznym, pośrednio metodami statystycznymi lub z zastosowaniem obu rodzajów metod”.

Sposoby wyznaczania wartości tła

Wśród sposobów określania wartości tła geochemicznego można wyróżnić dwa podejścia: bezpośrednie (geochemiczne) i pośrednie (statystyczne). Pierwsze dotyczy bezpośrednich badań materiałów pochodzących sprzed Ery Przemysłowej, czyli sprzed II połowy XIX wieku (archiwalne rdzenie, datowane osady wodne, materiały zielnikowe itp.) (Gough 1993, Förstner 1990). Wartości tła otrzymuje się analizując uzyskane wyniki z uwzględnieniem zachowania się substancji w poszczególnych środowiskach geochemicznych. Inne podejście w badaniach bezpośrednich reprezentują badania prowadzone w ekosystemach o względnie niskiej antropopresji, zwykle na obszarach wiejskich. Otrzymane wyniki uznaje się za wartości tła. W ten sposób wyznacza się poziomy odniesienia w badaniach regionalnych. Przedstawione metody są często krytykowane za ich subiektywność przez zwolenników metod statystycznych.

Często stosowanymi sposobami określania wartości tła geochemicznego są metody statystyczne (m.in. Matschullat i in. 2000). Podobnie jak w przypadku definicji tła, wśród badaczy zajmujących się problemem tła geochemicznego nie ma zgody co do wyboru jednej metody wyznaczania jego wartości.

Przegląd metod statystycznych stosowanych w ocenie tła podają w swojej publikacji J. Matschullat i współautorzy (2000). Przyznają oni, że w praktyce jest prawie niemożliwe wyznaczenie prawdziwego tła geochemicznego, choć zasugerowane przez nich metody statystyczne dają możliwość przybliżonej i wiarygodnej jego oceny.

Przed omówieniem metod statystycznych należy podać założenia, jakie są przyjmowane, aby było możliwe ich zastosowanie. Pierwszym założeniem jest prawidłowa metodyka badań, gwarantująca, że na etapie pobierania, przygotowania i analiz chemicznych próbek nie dojdzie do strat analitu bądź kontaminacji. Drugie założenie dotyczy względnej homogeniczności pobranych próbek, tak aby reprezentowały one podobne warunki klimatyczne, litologiczne itp. W praktyce oznacza to ograniczenie obszaru badań do określonej przestrzeni, zależnej głównie od zróżnicowania litologiczno-petrograficznego. Kolejno przyjmuje się, że wpływ antropogeniczny objawia się tylko wzbogaceniem w substancje zanieczyszczające, a wartość tła geochemicznego jest reprezentowana nie przez pojedynczą koncentrację, lecz górny poziom (próg) zawartości dla konkretnej substancji.

Metody statystyczne wyznaczania tła geochemicznego wymagają dużej liczby wyników (zwykle 30). Wstępnie określa się przebieg rozkładu dla danej próby statystycznej. Zgodnie z przyjętym wcześniej założeniem, wpływ antropogeniczny objawia się rozszerzeniem zakresu danych i jednocześnie zwiększeniem odchylenia standardowego. Celem metod statystycznych wyznaczania tła geochemicznego jest przedstawienie rozkładu normalnego dla zestawu wyników. Można go uzyskać poprzez eliminację części wyników (testy eliminacji wartości skrajnych) lub poprzez zastąpienie części wyników obliczonymi wartościami (obliczanie funkcji rozkładu). Poniżej zostaną przedstawione trzy wybrane metody statystyczne oceny tła geochemicznego.

Test eliminacji wartości skrajnych 4 zakłada normalny rozkład pierwiastków w próbkach środowiskowych i wymaga danych w ilości n (Matschullat i in. 2000). Metoda ta polega na eliminacji wartości skrajnych, które odbiegają od średniej o co najmniej 4 odchylenia standardowe. Wartości skrajne interpretuje się wpływem antropogenicznym lub obecnością anomalii i odrzuca się je. Na podstawie uzyskanego w ten sposób zakresu danych wylicza się średnią ± 2 , stanowiącą zakres rozkładu normalnego do oceny tła geochemicznego. Wielokrotna technika 4 polega również na eliminacji wartości skrajnych w celu zbliżenia oryginalnego rozkładu do rozkładu normalnego (Erhardt i in. – cyt. Matschullat i in., 2000). Pierwszym krokiem w tej technice jest wyliczenie średniej i odchylenia standardowego z wartości oryginalnych. Kolejno odrzuca się wartości różniące się od średniej o 4σ i z otrzymanego zakresu oblicza się średnią i odchylenie standardowe, a jeśli w otrzymanym zakresie pojawiają się wartości różniące się od nowej średniej o 4σ czynno-

ści te powtarza się aż do momentu, gdy wszystkie wartości znajdują się w przedziale średnia ± 2 .

Obliczanie funkcji rozkładu jest techniką polegającą na zachowaniu oryginalnych wartości od minimum do mediany i dopasowanie do nich na zasadzie „odbicia lustrzanego” odpowiednich wartości teoretycznych, co w rezultacie daje rozkład normalny (Matschullat i in. 2000).

Opisane powyżej techniki wykorzystano do obliczenia tła geochemicznego dla zestawu wyników zawartości Pb w plechach epifitycznego porostu *Hypogymnia physodes*, rosnącego na korze sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*) z obszaru Gór Świętokrzyskich (okres 1994–2002, materiały archiwalne). Otrzymane wartości parametrów statystycznych przedstawiono na ryc. 1. Ponieważ wszystkie wyniki mieściły się w zakresie średnia ± 4 , obliczenia wykonano dla oryginalnych danych (rozkład zbliżony do normalnego – ryc. 1a).

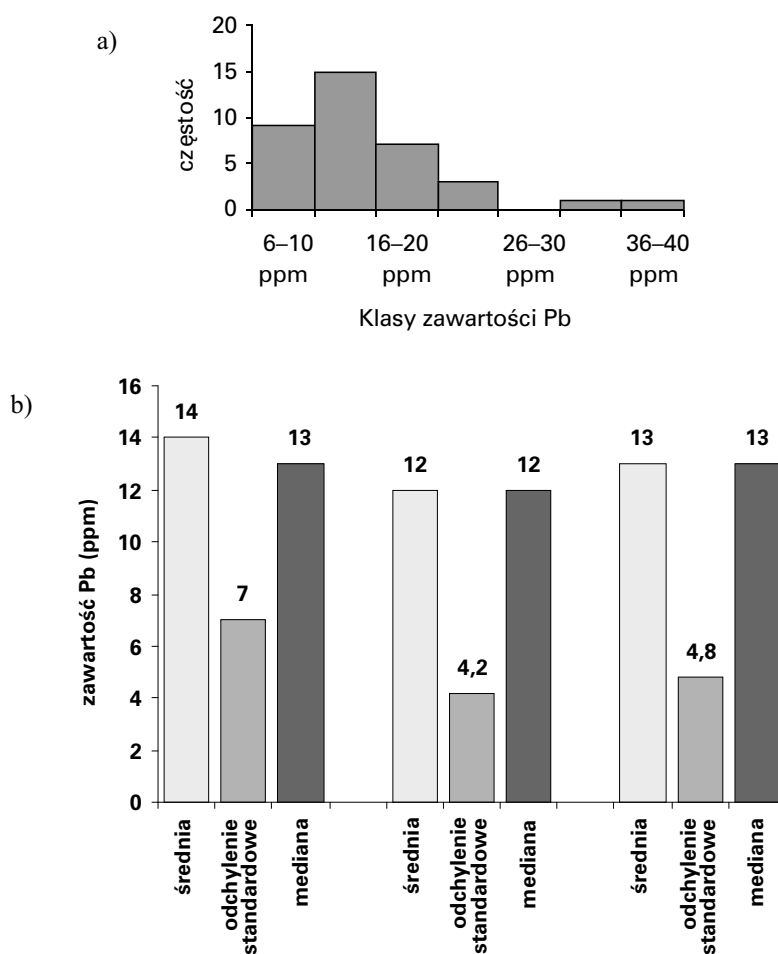
Na podstawie danych z ryc. 1b można wyznaczyć górną granicę wartości tła geochemicznego dla zastosowanych metod – dla danych oryginalnych i techniki eliminacji wartości skrajnych 4 wynosi ona 28 ppm, dla wielokrotnej techniki 2 – 16,4 ppm, natomiast dla obliczonej funkcji rozkładu odpowiednio 22,6 ppm. Porównując te wartości z rozkładem częstości (ryc. 1a) można zauważyć, że wszystkie otrzymane wyniki leżą poza najliczniejszymi częstościami, a najbliższą im wartość uzyskano w wielokrotnej technice 2. Jednocześnie należy podkreślić, że stosując tę technikę wyeliminowano 5 oryginalnych wartości, natomiast dla obliczonej funkcji rozkładu – 19.

Znane i stosowane są także graficzne metody, w których w oparciu o statystyczne dane sporządza się wykresy, służące do oceny tła geochemicznego. Przykładem mogą być wykresy prawdopodobieństwa opisane przez Lepeltiera, Parslowa i Sinclaira, które posłużyły do wyznaczenia naturalnych koncentracji pierwiastków w glebach oraz do wyznaczenia norm jakości gleb (Tobias i in. 1997).

Geochemicy ze Służby Geologicznej Stanów Zjednoczonych wyróżniają obok tła geochemicznego termin „koncentracje bazowe”. Wyznacza się je do określenia stanu środowiska przyrodniczego przed realizacją określonej inwestycji, np. budowy elektrowni, kopalni itp. Koncentracje bazowe, w odróżnieniu od tła, reprezentują wartość średnią – sumaryczną naturalną i antropogeniczną. Przy takim podejściu, tło geochemiczne można wyznaczyć jedynie analizując materiały archiwalne. Tidball i Ebens (1976) definiują wartość koncentracji bazowych dla zakresu oczekiwanego (Z_o) na poziomie ufności 0,05 w oparciu o następujący wzór:

$$Z_o = \frac{M_G / GD^2}{M_G / GD^2}$$

gdzie M_G oznacza średnią geometryczną, GD – odchylenie geometryczne.



Ryc. 1. Ołów w plechach porostu *Hypogymnia physodes* z Gór Świętokrzyskich (n = 39);

a) rozkład dla oryginalnych wyników,

b) wartości średnie, odchylenie standardowe i mediana dla danych oryginalnych + technika eliminacji wartości skrajnych 4 (wszystkie wartości oryginalne mieściły się w zakresie średnia ± 4) (białe kolumny), dla wielokrotnej techniki 2 (jasnoszare kolumny) i dla obliczonej funkcji rozkładu (ciemnoszare kolumny)

Fig. 1. Lead in lichen *Hypogymnia physodes* from the Świętokrzyskie Mountains (n = 39);

a) distribution for original dataset,

b) means, standard deviations, and median values for original dataset + 4 σ -outlier test (all original values were within mean ± 4 range) (white columns), for iterative 2 σ -technique (light grey columns), and for calculated distribution function (dark grey columns)

Metody statystyczne wydają się być precyzyjnym sposobem oceny tła geochemicznego, jednak i one nie są pozbawione subiektywności. Przede wszystkim większość z nich zakłada normalny rozkład pierwiastków w próbkach środowiskowych, co bardzo rzadko jest zgodne z prawdą (Reimann, Filzmoser 2000). Wprawdzie w statystyce istnieją metody, które umożliwiają dopasowanie danych wejściowych do rozkładu normalnego (najczęściej stosowane jest logarytmowanie oryginalnych danych), to jednak każda tego typu operacja w pewnym sensie oddala od rzeczywistych koncentracji. W metodach statystycznych stosowanych w geochemii panują też zróżnicowane opinie na temat wartości poniżej progu wykrywalności dla stosowanych metod analitycznych, które w przypadku wyznaczania tła geochemicznego dla pierwiastków śladowych mogą mieć znaczny udział w puli wyników. Zwolennicy metod statystycznych w określaniu wartości tła krytykują metody bezpośrednie za ich kosztowność, mimo że wymogiem technik statystycznych jest duża liczba wyników – im większa, tym dokładniejsze dane się otrzymuje, zatem łączny koszt kilkudziesięciu analiz nie jest też niewielką sumą. Nie bez znaczenia jest także wybór obszaru badań. W badaniach tła geochemicznego powinien być on bardzo dobrze przemyślany. Na obszarach, gdzie występują anomalie związane z obecnością stref mineralizacji, czy też formacje skalne o złożonym składzie litologiczno-petrograficznym, należy pobrać więcej próbek na jednostkę powierzchni, niż na obszarach o mniej zróżnicowanej budowie geologicznej. Według autorki istotne jest, aby pobierać próbki do badań z obszarów o podobnej antropopresji, co znacznie zawęzi rozrzut danych i wyeliminuje późniejsze przekształcenia. Najlepiej do tego celu nadają się badania na obszarach o możliwie minimalnym wpływie antropogenicznym.

Tło geochemiczne można określić badając kompleksowo koncentracje pierwiastków lub związków chemicznych na przykład w skałach, glebach i roślinach na tle interakcji geochemicznych w obrębie i między elementami środowiska przyrodniczego w ekosystemach leśnych o minimalnym wpływie antropogenicznym, przy użyciu różnych metod i technik laboratoryjnych (Migaszewski, Gałuszka 2003). Lasy, zwłaszcza dojrzałe, reprezentują pod względem ekologicznym typ ekosystemów, gdzie bilans dopływu i odpływu materii jest równoważony (Krebs 1997). Ekologicznie są to więc najbardziej stabilne ekosystemy, dlatego też są one często przedmiotem badań nad cyklami biogeochemicznymi. Badania ekosystemów leśnych w aspekcie oceny stanu środowiska przyrodniczego są prowadzone od wielu lat przez zespół Z.M. Migaszewskiego (m.in. Migaszewski, Paślowski 1996, Migaszewski 1998, 1999, Migaszewski i in. 2001, 2002, 2004). Przedmiotem tych badań jest chemizm skał, gleb i wybranych bio-wskaźników roślinnych. Wyniki potwierdzają niski stopień zanieczyszczenia badanych obszarów, co stwarza potencjalne możliwości ich wykorzystania do określenia wartości tła geochemicznego.

Badania dodatkowe

Przy ocenie tła geochemicznego oprócz analiz chemicznych ważne są też dodatkowe badania, które mogą pomóc w oszacowaniu, na ile badany obszar jest antropogenicznie zmieniony. Nawet pozornie niezanieczyszczone ekosystemy leśne mogą być poddawane zróżnicowanej antropopresji. Przykładem takich badań są oznaczenia stabilnych izotopów, które pozwalają na powiązanie źródeł zanieczyszczeń z obiektami docelowymi, na które wpływają (np. z glebami lub roślinami). Wśród izotopów stabilnych najszerze zastosowanie w badaniach środowiska przyrodniczego znalazły izotopy siarki. Wartości ^{34}S w biowskaźnikach roślinnych i glebach stanowią niekiedy jedyny izotopowy „odcisk palca” (z ang. *isotopic fingerprint*) sprawcy, czyli źródła zanieczyszczeń (Krouse, Grinenko 1991). Coraz większego znaczenia nabierają też badania mineralogiczne, np. przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizatorem rentgenowskim, umożliwiające identyfikację źródeł cząstek pyłów (tzw. mineralogiczny „odcisk palca” – z ang. *mineralogical fingerprint*).

Podsumowanie

W literaturze geochemicznej coraz częściej zwraca się uwagę na problem tła geochemicznego. Wielu autorów krytycznie odnosi się do istniejących definicji i sposobów wyznaczania jego wartości, nikt jednak nie neguje potrzeby jego określania. Wartości tła geochemicznego mogą być przydatne nie tylko w interpretacji procesów biogeochemicznych – modelowania migracji pierwiastków – lecz również mogą znaleźć zastosowanie w wyznaczaniu norm jakości różnych elementów środowiska przyrodniczego lub w ocenie stanu środowiska przyrodniczego. Wobec powyższego istnieje pilna potrzeba ustalenia definicji oraz ujednoczenia metod wyznaczania wartości tła geochemicznego.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Panu Profesorowi dr. hab. Z.M. Migaszewskiemu za przejrzenie artykułu oraz cenne uwagi i dyskusję.

Literatura

- Bowen H. J. M., 1979: *Environmental Chemistry of Elements*. „Academic Press”, London.
- Förstner U., 1990: *Inorganic Sediment Chemistry and Elemental Speciation* [w:] Baudo R., Giesy J.P., Muntau H. (red.), *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants*. „Lewis Publishers”, Inc. Boston: 61–105.
- Gałuszka A., Migaszewski Z.M., 2004: *Koncentracje wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w osadach jeziora Wigry i wybranych rzek rejonu Suwałk*. Prace Komisji Paleogeografii Czwartorzędu Pol. Akad. Umiejętn., II: 49–54.

- Gough L.P., 1993: *Understanding Our Fragile Environment. Lessons from Geochemical Studies*. „U.S. Geol. Surv. Circ.”, 1105: 1–34.
- Krebs C.J., 1997: *Ekologia. Eksperymentalna analiza rozmieszczenia i liczebności*. PWN, Warszawa.
- Krouse H.R., Grinenko V. A. (red.), 1991: *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*. John Wiley and Sons. New York, Singapore.
- Mannion A.M., 2001: *Zmiany środowiska Ziemi*. PWN, Warszawa.
- Matschullat J., Ottenstein N.R., Reimann C., 2000: *Geochemical Background – Can We Calculate It?*. „Environ. Geol.”, 39 (9): 990–1000.
- Migaszewski Z.M., 1998: *Geochemistry of Soils and Vegetation of the Holy Cross Mts. between 1994 and 1996*. „Geol. Quart.”, 42 (1): 99–110.
- Migaszewski Z.M., 1999: *Determining Organic Compound Ratios in Soils and Vegetation of the Holy Cross Mts, Poland*. „Water, Air, and Soil Pollut.”, 111: 123–38.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., 2003: *Zarys geochemii środowiska*. Wyd. Akad. Święt., Kielce.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Świercz A., Kucharzyk J., 2001: *Element Concentrations in Soils, and Plant Bioindicators in Selected Habitats of the Holy Cross Mts, Poland*. „Water, Air, and Soil Pollut.”, 129: 369–386.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Paślawski P., 2002: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Phenols and Trace Metals in Selected Soil Profiles and Plant Bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-central Poland*. „Environ. Intern.”, 28/4: 303–313.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Paślawski P., 2004: *Baseline Element Concentrations in Soils and Plant Bioindicators of Selected National Parks of Poland*. „Geol. Quart.” 48 (4): 383–394.
- Migaszewski Z.M., Paślawski P., 1996: *Trace Element and Sulfur Stable Isotope Ratios in Soils and Vegetation of the Holy Cross Mountains*. „Geol. Quart.”, 40 (4): 575–594.
- Pankratz T.M., 2001: *Environmental Engineering Dictionary and Directory*. CRC Press Lewis Publishers. Boca Raton, Florida.
- Porteous A., 1996: *Dictionary of Environmental Science and Technology*. J. Wiley. Chichester.
- Reimann C., Filzmoser P., 2000: *Normal and Log-Normal Data Distribution in Geochemistry: Death of a Myth*. „Environ. Geology”, 39(9): 1001–1014.
- Szczepański J., 2002: *Staropolski Okręg Przemysłowy* [w:] Okła G. (red.), *Mała Ojczyzna Świętokrzyskie*. Dziedzictwo Kulturowe. Zakład Wyd. SFS, Kielce.
- Tidball R.R., Ebens R.J., 1976: *Regional Geochemical Baselines in Soils of the Powder River Basin, Montana-Wyoming* [w:] Laudon R.B. (red.), *Geology and Energy Resources of the Powder River Basin: Cheyenne, Wyoming*, Wyoming Geol. Assoc. 28th Ann. Field Conf. Guidebook: 299–310.
- Tobías F.J., Bech J., Algarra P.S., 1997: *Establishment of the Background Levels of Some Trace Elements in Soils of NE Spain with Probability Plots*. „Sci. Total Environ.”, 206: 255–265.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H., 1961: *Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust*. „Bull. Geol. Soc. Am.”, 72: 175–192.

