

Лекция 2

Теоретическая основа экологической геохимии

1. . Основные законы геохимии как теоретическая основа прикладных исследований

Первый закон (закон Вернадского-Кларка).

Это постулат **о всеобщем** присутствии химических элементов. В каждой песчинке, капле воды, можно обнаружить все известные химические элементы. Если какой либо из них вы не обнаружили в вашем образце, это не означает, что его здесь нет – просто недостаточна чувствительность того метода, которым вы определяете этот элемент. Этот постулат пока находит подтверждение практикой. До сих пор не удалось обнаружить абсолютно чистых веществ, даже при самой высокой чувствительности современных методов анализа. Что это означает? А означает то, что не существует значений концентраций нулевых или наоборот 100%.

Второй закон. **Об абсолютности движения** или миграции химических элементов.. Они постоянно мигрируют, хотя и скорость миграции имеет широкий диапазон от скоростей близких к скорости света и до диффузии атомов или ионов, когда скорость может составлять всего доли мм за сотни или тысячи лет. Абсолютного покоя для атомов не существует

Третий закон. **О многообразии структурных форм** химических элементов. Нет абсолютно застывших форм материи, все течет, все изменяется, но с очень разной скоростью. Химические элементы находятся в природе в различных формах – атомарном и ионном состоянии, самородном, как золото и углерод, или в молекулярной форме – вода, газы; химические соединения. оксиды, сульфиды, силикаты. Растворы – жидкие и твердые, в

разных растворителях; минералы и изоморфные смеси, горные породы и их расплавы, живые организмы, планеты и звезды, звездная пыль и т.д. Разные структурные комбинации атомов это способность их соответствовать изменяющимся внешним условиям природной среды. При этом более сложные комбинации это возможность большей аккумуляции потенциальной энергии, но с минимумом энтропии. Жидкая магматическая лава горячая и плохо структурирована. При остывании она часть энергии аккумулирует в связи между атомами в зарождающихся кристаллах, а часть энергии теряется бесполезно для данной системы в виде теплового рассеяния.

Четвертый закон. **О преобладании рассеянного состояния** над концентрированным. Этот постулат достаточно очевиден. Мы видим, что на земле много пустых горных пород и гораздо меньше руд. Мы видим сколь огромные массы планет, а еще больше солнца и звезд, но в межзвездном пространстве общая масса материи намного ее превосходит. Почему рассеянного вещества больше, чем концентрированного? Наверное, потому что, согласно второму закону термодинамики, самопроизвольно идут те процессы, направленность которых связана с уменьшением свободной энергии, а это и есть рассеивание. Теория Большого Взрыва также показывает, что рассеивание вещества и энергии для нынешней Вселенной есть главная характеристика ее состояния.

2. О причинах миграции химических элементов

В настоящее время экологическая наука в основном нацелена на выявление антропогенной составляющей в системе факторов изменения естественных свойств окружающей среды. Химическое загрязнение, т.е. нарушение сложившегося баланса вещества, лежит в основе большинства экологических проблем. Но в природе повсюду действует один и тот же закон, который может формулироваться по-разному, но суть его одна –

абсолют движения и относительность покоя. В геохимии это закон миграции атомов, под которым понимается постоянное перераспределение атомов в пространстве. Под влиянием внешних источников воздействия и свойств самих атомов в пространстве возникают неоднородности в их плотности, Последняя может измеряться разными единицами, но всегда относительно объема или массы вмещающей среды. Например, в мг/кг. Это будет обозначать, что в каждом кг природной среды имеется столько то мг того или иного вещества. Т.е это удельная плотность атомов вещества или его концентрация.

Все природные системы в состоянии относительной устойчивости находятся в результате двух противоположных тенденций – центробежной и центростремительной.

Центробежные тенденции. Согласно второму закону термодинамики, движение атомов, как и иных микрочастиц, носителей энергии, направлено от мест большей их плотности к меньшей. В этом проявляется центробежная тенденция – самопроизвольное стремление природных систем к минимуму свободной энергии и максимуму энтропии, а в пределе в системе хаос и разброд, анархия. Каждая его частица сама по себе свободна, никем не координируется и система не способна совершать полезную работу $dU = dQ - pdV$, работа равна нулю (pdV), вся энергия системы превращается в рассеянное тепло каждой частицы.

Центростремительные тенденции. С другой стороны мы видим, что природные системы устроены центростремительно (планетные системы, структура атома, стая животных во главе с вожаком, государственное устройство с политическим центром.) Существует всемирный закон *геохимической зональности*, по которому распределение в пространстве материи происходит по схеме плотный эпицентр и рыхлая периферия. А плотность в свою очередь является следствием проявления сил связи между компонентами. Чем они сильнее, тем больше вещества в единице пространства, тем больше в них энергии. Масса атома в основном

сосредоточена в ядре. Ядерная энергия по своей концентрации превосходит все виды химической энергии. Ядро Земли сложено наиболее плотным веществом – оно железоникелевое. Температура его максимально высокая для планеты. Литосфера каменная – силикатная, она менее плотная и менее нагретая. Гидросфера – водная оболочка еще менее плотная, а самая легкая – атмосфера она занимает периферию нашей планеты. Основная масса солнечной системы сосредоточена в Солнце, далее в ней расположены внутренние железо-каменные планеты Меркурий, Венера, Земля, а внешние – газовые. Такое распределение в пространстве масс имеет универсальный характер. Это и есть примеры геохимической зональности, которая проявляется на двенадцати иерархических уровнях.

В социальных системах мы также видим взаимодействие центробежных и центростремительных сил. Почему возникли города и почему они превращаются в мегаполисы. Они выгодны энергетически. Чем сложнее и компактнее структура, тем больше в ней ресурсов, тем она более энергоемка.

Однако всему есть свой предел. Переизбыток нейтронов и протонов в ядре атомов вызывает их распад. С точки зрения экологии и биологических законов чрезмерная концентрация также плохо. Болезни и эпидемии всегда там, где перенаселение. Очевиден основной вклад в загрязнение геосфер именно крупных мегаполисов с чрезмерной концентрацией населения и промышленного производства.

Распространение загрязняющих веществ в пространстве строго следует второму закону термодинамики, т.е. рассеивается относительно генерирующих центров. Вокруг городов образуются ореолы загрязнения. При этом площади ореолов загрязнения гораздо больше, чем площади, занимаемые городами.

В геохимии рудных месторождений модели заполнения пространства химическими элементами те же. Рудные тела это центры концентрации, вокруг них возникают ореолы рассеяния с меньшими концентрациями,

убывающими к их периферии. Внешняя зона это пространство с фоновыми (наименьшими) концентрациями. Рудные тела и ореолы рассеяния вокруг них с точки зрения геохимии это геохимические аномалии как области пространства, где концентрации выше фоновых. В поисковой геохимии эти модели созданы давно, еще в 30 годы прошлого столетия.

Понятие рудного тела и геохимического ореола не только геологическое, но одновременно и экономическое. С точки зрения экологии геохимическая аномалия не просто концентрация выше фоновой, но это такая концентрация, которая вызывает дискомфортное состояние и даже гибель живых организмов. То есть понятия геохимической аномалии у геолога и эколога сходные, но мера ее значимости разная.

Усилия экологов в настоящее время сосредоточены на оценке уровней загрязнения, а задача эта тонкая и порой политическая, так как нередко связана с правовыми отношениями. Мало получить анализы из лаборатории, надо будет еще уметь их обработать и показать, что называется товар лицом, убедить не только себя, но и других в значимости тех выводов, которые мы делаем на основании полученных данных. Их смысловая интерпретация, что не менее важно, чем сами анализы.

Геохимическую аномалию можно выявить, не зависимо от профессиональных пристрастий, чисто математически по законам вероятности, используя такие базовые понятия статистики как среднее и отклонение от среднего.

2. Математические параметры как модели геохимического поля

И вещество и энергия могут рассеиваться и концентрироваться в координатах пространства и времени по определенным законам, которые можно описать математическими формулами. Практика показывает, что распределение малых химических компонентов в системах можно описать двумя математическими законами: нормального и логнормального распределения случайной величины. Эти распределения графически выглядят как кривая Гаусса – симметричная относительно наиболее

вероятного значения. При нормальном законе распределения модальное и медианное значение на кривой Гаусса совпадают, а это означает идеальную симметрию отклонения от наиболее вероятной частоты встречаемости, которую можно рассчитать как среднее арифметическое.

Особенность логнормального распределения в том, что симметричное распределение имеют логарифмы значений параметра, но среднее значение как наиболее вероятное здесь уже не арифметическое, а геометрическое, которое можно вычислить как антилогарифм от среднего арифметического логарифмов содержания. В природе встречается распределение атомов, соответствующее как нормальному, так и логнормальному распределению, но аналитические лаборатории имеют ошибку определения концентраций, которая подчиняется логнормальному распределению, поэтому фоновое значение элементов всегда следует определять как среднее геометрическое, т.е. считать через логарифмы.

В геологии особенно при подсчете запасов полезного ископаемого применяется **среднее взвешенное**, в котором среднее считается не относительно числа проб в выборке, а относительно мощности интервалов проб с определенным содержанием элемента. Среднее взвешенное будет представлять себе отношение суммы произведений мощности каждого слоя на концентрацию элемента в нем к суммарной мощности всех интервалов. Например для трех интервалов средневзвешенное будет равно $C_1M_1+C_2M_2+C_3M_3/ M_1+M_2+M_3$.

Для экологии большее значение будет иметь не запасы металла, а то, сколько его может попасть в почву из этих слоев, а из них в растения, а из растений к нам на стол, то есть по пищевой цепочке. В этом случае нас будут интересовать формы металла в слоях, т.е. насколько они растворимы и насколько тесно связаны с почвенным слоем. В почвенном слое для оценки концентрации более важно знать отношение среднего содержания к допустимого т.е. к ПДК.

3. Нормальные и аномальные концентрации химических элементов

В прикладной геохимии часто используют понятие геохимической аномалии, под которой понимаются участки территории с повышенным или наоборот пониженным содержанием относительно некоторой нормы. В экологической геохимии под нормой принимаются концентрации веществ, обычные для данного ландшафта и к которым эндемичные (местные) биоценозы давно приспособлены. Такие концентрации называются природно-фоновыми. Это и есть норма. Однако в природе существуют территории, где возникают локальные превышения таких норм, установленных самой природой. В антропогенных ландшафтах возникают и техногенные аномалии,

Но как точно узнать, где граница между аномалией и нормой, по каким критериям ее определить, что следует считать нормой, а что аномалией, судьи кто будут? Во всех сферах жизни этот вопрос часто ставит людей в тупик. Опыт показывает, что между крайними проявлениями уйма промежуточных, переходных типов. Но выделение их имеет смысл в зависимости от поставленных задач.

В геохимии за фон принимается среднее содержание в пределах данной геохимической системы, под которой можно принять отдельный минерал, ту или иную горную породу, геологическое тело, геологическую формацию, провинцию, земную кору в целом. Для земной коры используется понятие кларков, как средних значений. В экологической геохимии за норму стали принимать значения меньше ПДК, ОДК, которые нормируются обычно статистическими методами по характеру физиологических воздействий. Научность этих норм не всегда бесспорна, хотя бы уже на примере того факта, что в России эти нормы другие в основном более мягкие, чем на западе. Что там люди из другого материала сделаны?

В природе более характерны постепенные переходы, поэтому при обработке лабораторных данных приходится применять специальные

приемы по определению границ аномалий. Для этого используется такой статистический параметр как стандартное отклонение от среднего при нормальном законе распределения или стандартный множитель при логнормальном. Порогом аномалии, как минимальным аномальным значением, принимается соответственно сумма фонового (среднего арифметического) и утроенного значения стандартного отклонения. При логнормальном распределении это антилогарифм от произведения среднегеометрического (фонового) значения на утроенное значение стандартного множителя. Такой способ определения границы называется методом трех стандартов. Он весьма точен, в том смысле, что обозначает с большой вероятностью границу между нормой и аномалией. Однако иногда такая точность бывает не только излишней, но и даже вредной. Но это уже специальная тема.

4. Ореолы рассеяния и классификация аномалий

Это пространство пониженных или повышенных содержаний того или иного вещества или химического элемента относительно некоего центра. В качестве последнего может выступать источник загрязнения или рудное тело, или любой объект, вызывающий центростремительную или центробежную миграцию от него тех или иных веществ. Например, это полигон ТБО. Ореолы на геохимических картах можно показать цветом или в изолиниях концентраций. Ореол от аномалии отличается принципиально тем, что ореол является объективной физической реальностью, в то время как аномалия это искусственное выделение в пределах ореола, размеры ее могут менять свои границы в зависимости от применяемой методики расчета.

Ореолы имеют генетическую классификацию, основанную на характере связей с источником. Выделяют сингенетические или первичные, эпигенетические или вторичные, а также бескорневые (аккумулятивные, диффузные). Примерами соответственно могут быть следующие: 1) повышенные концентрации вокруг магматических или гидротермальных руд, как результат единого процесса; 2) повышение концентрации вокруг рудного

тела при его выветривании; 3) повышение концентрации или на испарительном барьере или на механическом барьере.

Аномалии классифицируются по разным критериям.

По критерию противоположностей:

1. Истинная и ложная.
2. Положительная и отрицательная
3. Значимая и не значимая
4. Контрастная и слабоконтрастная
5. Региональная и локальная

По фазовому состоянию природной среды:

1. Литогеохимическая (в том числе и почвенная);
2. Гидрогеохимическая.
3. Атмохимическая;
4. Фитогеохимическая

По генезису:

1. Природная.
2. Природно-техногенная.
3. Техногенная
4. Радиоактивная