

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

ÚSTAV GEOCHEMIE, MINERALOGIE A NEROSTNÝCH ZDROJŮ



**Využití magnetické susceptibility při
studiu kontaminace půd**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Petra Surmová

Vedoucí: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2012

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně pod vedením mého školitele prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc. a všechny prameny jsem řádně uvedla v seznamu literatury.

Petra Surmová

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je formou rešerše stručně shrnout využití magnetické susceptibility při kontaminaci půd. Práce má kompilační charakter a čerpá převážně z vědeckých článků zabývajících se touto problematikou. V jednotlivých kapitolách se věnuji magnetickým vlastnostem hornin a minerálů, především magnetické susceptibilitě. Magnetická susceptibilita ve slabém magnetickém poli je jedním z nejdůležitějších parametrů, který indikuje změnu koncentrace ferimagnetik v půdách a sedimentech (*Kapička et al., 2004*). Popsány jsou hlavní magnetické minerály, antropogenní ferimagnetika a magnetické vlastnosti půd. Práce je založena na faktu, že ferimagnetické částice antropogenního původu jsou akumulovány ve svrchních vrstvách půd. Popisují rovněž přístroje, které se používají na měření magnetické susceptibility v terénu i v laboratoři.

V závěrečné kapitole se věnuji příkladovým studiím, v nichž bylo využito měření magnetické susceptibility. Z hlediska znečištění porovnávám dvě odlišné geografické oblasti, relativně čistý Krkonošský národní park a průmyslově znečištěné Horní Slezsko.

Klíčová slova: antropogenní ferimagnetika, magnetická susceptibilita, magnetické minerály

ABSTRACT

The aim of this thesis is briefly summarize the application of magnetic susceptibility in study of soil pollution. The manuscript is based on scientific articles focusing on the above mentioned subject. In each chapter I deal with magnetic properties of rocks and minerals, in particular the magnetic susceptibility. Magnetic susceptibility in a weak magnetic field is one of the most important parameters, which indicates a change in the concentration of ferimagnetics in soils and sediments (*Kapička et al., 2004*). Main magnetic minerals are described with respect to their occurrence in soils and anthropogenic origin. Both field and laboratory instruments for the measurement of magnetic susceptibility are also described.

In the final chapter I deal with two case studies, where magnetic susceptibility measurements were used in environmental study. I compare two different geographical areas in terms of pollution, relatively clean Krkonoše Mountains National Park and industrially polluted Upper Silesia.

Keywords: antropogenic ferimagnetics, magnetic susceptibility, magnetic minerals

OBSAH

1 ÚVOD	1
2 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI HORNIN A MINERÁLŮ	2
2.1 Magnetická susceptibilita	4
2.2 Magneticky významné minerály.....	5
2.3 Antropogenní ferimagnetika	6
3 PŮDA	7
3.1 Magnetické vlastnosti půd	7
3.2 Půdní minerály	8
3.3 Použité přístroje	9
3.3.1 Měření magnetické susceptibility v terénu.....	9
3.3.2 Měření magnetické susceptibility v laboratoři	10
4 PŘÍKLADOVÉ OBLASTI MĚŘENÍ MAGNETICKÉ SUSCEPTIBILITY	11
4.1 Krkonošský národní park.....	11
4.2 Horní Slezsko.....	14
5 ZÁVĚR	18
6 POUŽITÁ LITERATURA	19

1 ÚVOD

Jednou z nejdůležitějších magnetických vlastností látek je magnetická susceptibilita. Magnetická susceptibilita je vhodnou veličinou k určení přítomnosti koncentrace magnetických minerálů v půdě a ke kontaminaci půd pevným spadem. Pevný spad je především antropogenního původu a obsahuje nezanedbatelné procento (obvykle 5–9 %) silně ferimagnetických částic (*Kapička et al., 2004*). Šíří se ve formě částic a dopadá na svrchní části půdy. Antropogenní ferimagnetika jsou v nezanedbatelném množství obsažena ve většině průmyslových emisí. Nejdůležitějším zdrojem antropogenních částic, jsou úletové popílky vznikající při spalování fosilních paliv. Mezi významné zdroje těchto emisí patří především hutě, cementárny, koksovny, teplárny a silniční doprava. Měření magnetické susceptibility umožňuje klasifikovat antropogenní částice v půdních horizontech a určit hloubku distribuce antropogenních ferimagnetických částic. Za pomoci techniky, která měří magnetickou susceptibilitu lze získat přehled oblastí s koncentrací antropogenních ferimagnetik. Měření magnetické susceptibility je metoda rychlá, levná a vyznačuje se vysokou citlivostí. K měření magnetické susceptibility v terénu se používá např. přístroj Bartington MS2. K podrobnějšímu zkoumání v laboratoři se využívá např. přístroj KLY-3. Pro detailnější výzkum se v laboratoři používá termomagnetické měření, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a atomová absorpční spektrometrie (AAS).

2 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI HORNIN A MINERÁLŮ

Magnetické vlastnosti hornin jsou závislé na stavbě vnitřních a vnějších elektronových obalů atomů prvků a na krystalicko-chemických vlastnostech minerálů tvořících horninu. Dále jsou magnetické vlastnosti hornin závislé na fyzikálně-chemických podmínkách při vzniku horniny a na procesech přeměny, jimž je hornina podrobena (*Gruntorád a kol., 1985*).

Magnetické vlastnosti minerálů závisí na uspořádání elektronů ve struktuře atomového obalu, a to především na čtvrtém kvantovém čísle, které se označuje jako spinové. Spinové kvantové číslo definuje směr rotace elektronu a má hodnoty $+ \frac{1}{2}$ nebo $- \frac{1}{2}$.

Magnetické vlastnosti hornin jsou určeny magnetickými vlastnostmi minerálů, ze kterých se skládají. Jako **diamagnetické minerály** označujeme ty, jejichž magnetická susceptibilita (χ_m)¹ je záporná a dosahuje hodnot 10^{-6} až 10^{-5} (SI). Patří sem např. grafit, halit, sádrovec, diamant, křemen, živec nebo galenit.

Paramagnetické minerály mají kladnou magnetickou susceptibilitu o hodnotách 10^{-5} až 10^{-3} (SI). Mezi tyto minerály náleží pyrit, muskovit, amfibol, biotit, chromit, wolframit, siderit či pyroxen. Při měnící se intenzitě magnetického pole zůstává velikost magnetické susceptibility diamagnetických a paramagnetických minerálů konstantní.

Horniny se nejčastěji chovají jako feroparamagnetické. Jejich vlastnosti jsou určeny především podílem nejsilněji zastoupených magnetických minerálů (*Gruntorád a kol., 1985*).

Magnetická susceptibilita **feromagnetických minerálů** je kladná s velmi vysokými hodnotami, které se složitě mění v závislosti na teplotě. Feromagnetické látky se vyznačují existencí spontánní magnetizace, při které jsou magnetické momenty samovolně uspořádané paralelně. Feromagnetické minerály jsou charakterizovány Curieovou teplotou². Feromagnetické minerály patří mezi dominantní minerály v půdě. Dělí se na primární (magnetit nebo titanomagnetit) a sekundární minerály (magnetit, hematit nebo maghemit).

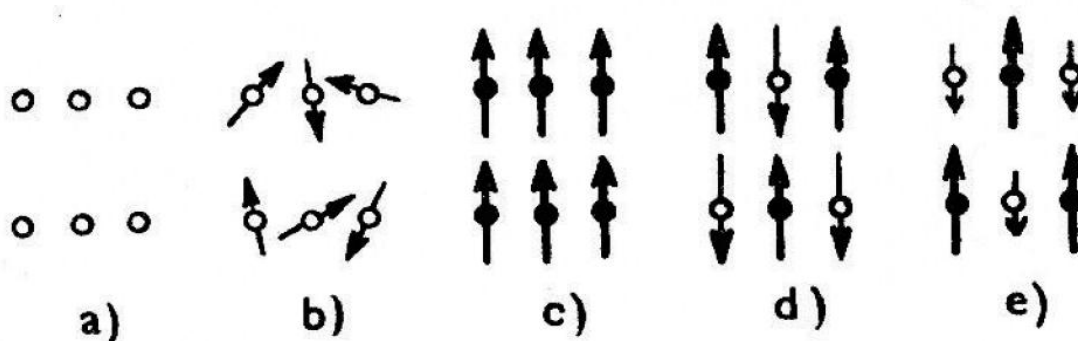
Ferimagnetické minerály jsou oxidy železa se spinelovou strukturou. Struktura ferimagnetik je tvořena dvěma podmřížkami s antiparalelními a různě velkými

¹ Magnetická susceptibilita je fyzikální veličina, která popisuje chování materiálu ve vnějším magnetickém poli.

² Teplota, při níž zahřívání horniny ztrácí feromagnetické vlastnosti a po překročení této teploty dochází k přeměně feromagnetické látky na paramagnetickou.

magnetickými momenty. Při teplotě vyšší než Curieova teplota se ferimagnetické minerály stávají paramagnetickými. Mezi ferimagnetické minerály patří oxidy a sulfidy železa (magnetit, maghemit nebo pyrhotin).

Antiferimagnetické minerály mají stejně velké magnetické momenty, které jsou uspořádané antiparalelně. Při překročení Curieovy teploty se antiferimagnetické minerály stávají paramagnetickými. Mezi antiferimagnetické minerály patří např. hematit nebo goetit. Typickým antiferimagnetickým minerálem je ilmenit, jenž má antiferimagnetické uspořádání pod teplotou -183°C (tzv. Neelova teplota). Nad touto teplotou je antiferimagnetické uspořádání porušeno a ilmenit přechází do paramagnetického stavu.



Obr. č. 1 Schematické uspořádání magnetických momentů v krystalové mřížce minerálů: a) diamagnetické, b) paramagnetické, c) feromagnetické, d) ferimagnetické, e) antiferimagnetické. (Mareš, 1990)

Magnetická susceptibilita vyvřelých hornin se mění v rozmezí od $0-10^{-1}$ (SI). Magnetická susceptibilita sedimentárních hornin je v porovnání s vyvřelými horninami o několik řádů nižší. Hlavní minerály tvořící sedimentární horniny jsou diamagnetické nebo paramagnetické. Zvýšení magnetické susceptibility může být způsobeno příměsí feromagnetických minerálů, vesměs oxidů železa. Magnetická susceptibilita metamorfovaných hornin se mění ve velkém rozmezí. Mění se v rozmezí od 0 až po 10^{-1} (SI) (Guntorád a kol., 1985).

Studiem magnetických vlastností hornin a jejich aplikací na současné problémy životního prostředí se v ČR věnují skupiny na dvou pracovištích. Jedná se o Geofyzikální ústav AV ČR v Praze a Vysokou školu báňskou – TU Ostrava.

2.1 Magnetická susceptibilita

Magnetická susceptibilita je poměr magnetizace k intenzitě magnetického pole. Udává poměr síly indukovaného magnetického pole k vnějšímu magnetickému poli. Nemá vlastní jednotku a označuje se χ_m nebo někdy také κ a je definována vztahem:

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

χ_m ...relativní susceptibilita

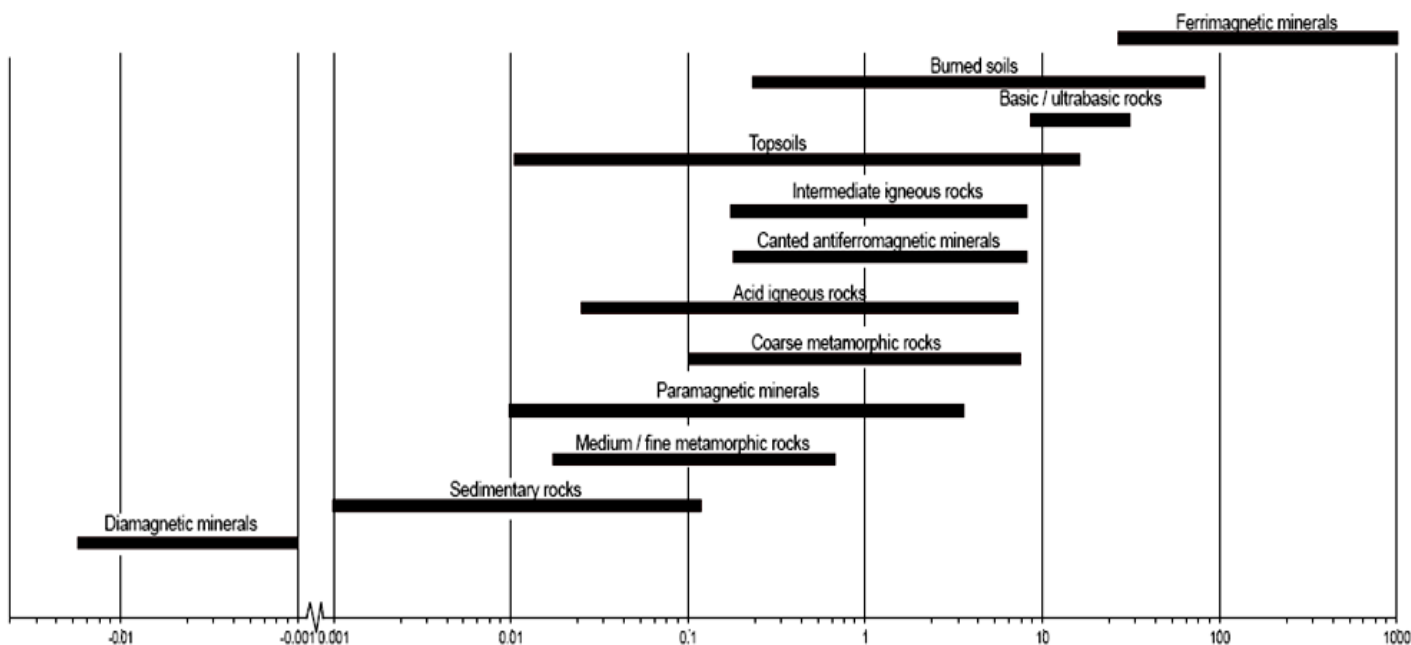
M...indukované pole [nT]

H...magnetické pole [nT]

V magnetismu hornin a půd se používá především susceptibilita měřená ve slabém magnetickém poli (κ_{LF}). Přístroje, kterými se měří magnetická susceptibilita, umožňují měřit jak objemovou, tak i specifickou susceptibilitu vzorků.

Objemová magnetická susceptibilita (κ) je v soustavě SI bezrozměrná veličina. Je definována vztahem mezi indukovanou magnetizací a intenzitou vnějšího magnetického pole.

Specifická susceptibilita (χ) je definována vztahem $\chi = \kappa/\rho$, kde ρ je hustota daného materiálu (kg/m^3). Specifická susceptibilita se udává v m^3kg^{-1} .



Obr. č. 2 Rozsah hodnot magnetické susceptivity pro různé horniny a minerály.

(Dearing, 1994)

2.2 Magneticky významné minerály

Fe je součástí mnoha minerálů, mezi nejvýznamnější ferimagnetické minerály patří oxidy a sulfidy železa. Oxidy Fe, kterým se v této kapitole především věnuji, se vyznačují spinelovou strukturou a patří sem především magnetit, titanomagnetit a maghemit, dominantními magnetickými minerály v půdě jsou magnetit a maghemit.

Magnetit (Fe_3O_4) patří mezi ferimagnetické minerály. V krystalové mřížce magnetit obsahuje osm tetraedrických poloh vyplněných Fe^{3+} kationty a šestnáct oktaedrických poloh, které jsou vyplněné z jedné poloviny Fe^{3+} a z druhé Fe^{2+} kationty. Magnetit je charakterizován Curieovou teplotou, která se pohybuje kolem 578°C a Verweyovou teplotou³, která se pohybuje od 120–125 K. Nad Curieovou teplotou se magnetit stává paramagnetickým. Pod Verweyovou teplotou tvoří magnetit monoklinickou strukturu a stává se izolantem. Magnetit je obsažen ve vyvřelých a metamorfovaných horninách. V intruzích lokálně vytváří ložiska, často v asociaci s ilmenitem. Přítomnost magnetitu byla zjištěna i v tělech některých organismů.

V přítomnosti Ti v krystalické mřížce magnetitu vzniká plynulá izomorfní řada magnetit – ulvöspinel. Přejídným členem je **titanomagnetit ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$)**, kde $0 < x < 1$.

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) patří také mezi ferimagnetické minerály. Má stejnou krystalovou strukturu jako spinel a chemické složení jako hematit. Maghemit obsahuje kationty železa v oktaedrických a tetraedrických polohách. Od magnetitu se odlišuje polohou kationtů železa, které jsou vakantní. Maghemit je teplotně nestabilní, proto je velmi těžké u něho určit Curieovou teplotu. Hodnota Curieovy teploty se u maghemitu pohybuje v rozmezí 820–986 K. Za vyšších teplot se maghemit mění v hematit. Maghemit je přítomen v kyselých vulkanitech.

Nízkoteplotní oxidací titanomagnetitů mohou vznikat **titanomaghemity**. Vyznačují se spinelovou strukturou, která je obsazována řadou mezi magnetitem – ulvöspinelem a hematitem – ilmenitem. Chemické složení je závislé na poměru Fe/Ti a na stupni oxidace.

Ůlvöspinel (Fe_2TiO_4) patří mezi antiferimagnetické minerály. Má stejnou strukturu jako magnetit, ale odlišuje se složením, kde polovina oktaedrických poloh je místo Fe^{3+} vyplněna Ti^{2+} .

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) patří mezi antiferimagnetické minerály. Oktaedrické pozice obsahují železo. Struktura hematitu je izotopní s korundem. Curieova teplota je 675°C . Má vysokou

³ Verweyova teplota magnetitu znázorňuje přechod z elektricky vodivého stavu do izolantu, nad Verweyovým přechodem má magnetit kubickou strukturu a chová se jako vodič.

koercitivní sílu a nízkou objemovou susceptibilitu. Hematit se vyskytuje v magmatitech, pegmatitech nebo skarnech.

Ilmenit (FeTiO_3) je při nízké teplotě (do -218°C) antiferomagnetickým minerálem. Jinak se chová jako paramagnetický minerál. Je obsažen v bazických vyvěřelinách.

2.3 Antropogenní ferimagnetika

Antropogenní ferimagnetika jsou výsledným produktem vysokoteplotní oxidace hlavně pyritu, resp. transformace Fe – obohacených jílových minerálů, které jsou v určitém procentu vždy přítomny ve fosilních palivech (*Flanders, 1994*). Jsou to především Fe – oxidy, magnetit, maghemit a hematit. Antropogenní ferimagnetika se přenášejí jako prach a aerosoly na různé vzdálenosti a usazují se na povrchu půd.

Velikost ferimagnetických částic je 2–50 μm . Charakteristická velikost je 15–25 μm , kterou má zhruba 90–93 % všech částic (*Magiera, Strzyszc, 2000*). Velikost polétavých popílků je především závislá na filtrech, které se používají na snižování emisí. V atmosféře vytvářejí částice poletavých popílků shluk, jehož směr je závislý na meteorologických podmínkách. Ferimagnetické částice mají sférický tvar, nejčastěji vytvářejí kulové částice a magnetickou fázi slinutou do silikátů (např. mullite) nebo je pozorujeme jako amorfní oxid křemičitý. Magnetické vlastnosti popílků jsou závislé na výchozím materiálu (uhlí).

Antropogenní ferimagnetika vznikají při spalovacích procesech fosilních paliv nebo při spalování jako rezidua z oxidace pyritu, markazitu a sideritu. Pyrit patří k nejběžnějším minerálům železa, které jsou obsaženy v uhlí. Síra (z pyritu) ve formě plynu (oxidu síry – oxid siřičitý) uniká ze směsi (FeS_2) nebo v menší míře ve formě ($\text{Fe}_7\text{O}_8\text{S}$). Uvolněné železo se dostává do ferimagnetických minerálů, které jsou spolu s ostatními kontaminanty a prachem, emitovány do atmosféry (*Magiera, Strzyszc, 2000*). Produkty fosilního spalování jsou na magnetit relativně bohaté. Obsahují okolo 10 % ferimagnetických částic (*Kapička et al., 2000*). Mezi další zdroje antropogenních ferimagnetik patří emise z průmyslových provozů (cementárny, ocelárny, hutě a automobilky).

3 PŮDA

Ve své práci se zabývám výzkumy, jež byly provedeny na lesních půdách, na kterých bývají velmi dobře vyvinuty organické půdní horizonty a dochází k atmosférické depozici popílků. Atmosférická depozice ferimagnetických částic antropogenního původu přispívá k velkému množství koncentračně závislých magnetických vlastností ornice. Lesní půdní profil umožňuje vertikální měření ve všech půdních horizontech a subhorizontech a jeví se proto jako vhodný při měření magnetické susceptibility. Nejvyšší koncentrace antropogenních ferimagnetik bývá zpravidla identifikována v humusových, resp. fermentačních horizontech, lokalizovaných pod vrstvou padanky, kam se mohou dostat přirozenou filtrací vody (*např. Stryzszcz, 1989*).

Nejsvrchnější horizont A lesních půd má několik subhorizontů:

Subhorizonty L, H, F jsou horizonty nadložního humusu lesních půd.

- subhorizont L – horizont opadanky, obsahuje nerozložitelné organické látky (jehličí, listí);
- subhorizont F – horizont fermentační, tvořen převážně částečně rozloženými organickými zbytky;
- subhorizont H – horizont humifikační, tvořen silně rozloženými rostlinnými zbytky (bez možnosti rozeznání původu).

3.1 Magnetické vlastnosti půd

Rozmanitost magnetických vlastností půd vychází ze složitosti půdních systémů. Magnetická susceptibilita půd se mění v závislosti na typu půdy, genezi a environmentálních podmínkách. Záporné hodnoty magnetické susceptibility půd jsou v horizontech s vyšším zastoupením pískové a šterkové frakce. Slabé kladné hodnoty magnetické susceptibility půd najdeme v horizontech obohacených CaCO_3 (kolem $0,001 \mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$) a nejvyšší hodnoty magnetické susceptibility jsou v horizontech tropických lateritů (až $35 \mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$). Magnetické vlastnosti půd jsou citlivé na přítomnost feromagnetických a ferimagnetických minerálů. V půdě přítomné minerály odrážejí chování magnetických vlastností půd.

Minerál	Vzorec	Primární/ sekundární	χ^*10^8 (m^3kg^{-1})	Status	Výskyt
Magnetit	Fe_3O_4	P, S	56 500	Ferimagnetický	Poměrně běžný minerál, primární i sekundární
Maghemit	$\gamma-Fe_2O_3$	P, S	26 000	Ferimagnetický	Častý v silně zvětralých tropických a subtropických půdách
Hematit	αFe_2O_3	P, S	40	Antiferomagnetický	V sušších, vysoce oxidovaných půdách, často oblastech s vyšší teplotou
Goetit	$\alpha FeOOH$	S	70	Antiferomagnetický	Ve vlhčích půdách mírného klimatického pásu
Lepidokrit	$\gamma FeOOH$	S	70	Paramagnetický	Ve špatně (slabě) odvodňovaných půdách

Tab. č. 1 Běžné oxidy železa v půdách a jejich objemová susceptibilita.

3.2 Půdní minerály

Půdní ferimagnetické minerály dělíme na primární a sekundární.

Primární ferimagnetické minerály jsou obsaženy v matečném materiálu a nebyly ovlivněné zvětráváním či půdotvornými procesy. Primární ferimagnetické minerály mají zachované původní magnetické vlastnosti. Patří k nim magnetit nebo titanomagnetit.

Sekundární ferimagnetické minerály vznikají v půdním horizontu a od primárních se odlišují přítomností magnetických oxidů ve spodních vrstvách substrátu. Jejich magnetické vlastnosti byly dostatečně změněny díky procesům jako např. diagenese. Mezi hlavní sekundární ferimagnetické minerály patří minerály, které se do půdy dostaly spolu s antropogenním prachem. Jedná se především o magnetit, maghemit a hematit.

3.3 Použité přístroje

3.3.1 Měření magnetické susceptibility v terénu

BARTINGTON MS2/MS3

Výrobce přístroje Bartington MS2/MS3 je britská firma Bartington Instruments Limited se sídlem ve městě Witney.

Systém MS2/MS3 je vysoce všestranný nástroj uznávaný jako standart pro měření magnetické susceptibility životního prostředí. Je k dispozici pro měření v terénu i pro laboratorní měření. Přístroj měří susceptibilitu v rozsahu teplot -200°C až 850°C . Měřicí cívka produkuje nízkofrekvenční magnetické pole, které v měřeném materiálu indukuje magnetizaci. Ta je přímo úměrná magnetické susceptibilitě. Susceptibilita je měřena relativně ke vzduchu, jenž představuje nulovou hodnotu magnetické susceptibility. Výsledná hodnota je řádu 10^{-5} a v jednotkách SI (Dearing, 1994).

Pro měření v terénu se používá přenosná polní sonda MS2D s kruhovou měřicí cívkou o poloměru 185 cm.

Pro laboratorní měření se používá senzor MS2B, který umožňuje měřit susceptibilitu při dvou různých frekvencích magnetického pole. Výsledkem měření je frekvenčně závislá susceptibilita κ_{FD} (%), která se vypočítá podle vztahu:

$$\kappa_{FD} = (\kappa_{lf} - \kappa_{hf}) / \kappa_{lf} * 100$$

- κ_{lf} je susceptibilita měřená na nižší frekvenci (0,47 kHz)
- κ_{hf} je susceptibilita měřená na vyšší frekvenci (4,6 kHz)

3.3.2 Měření magnetické susceptibility v laboratoři:

KLY – 3

Přístroj vyrábí Agico, s. r. o. se sídlem v Brně. Firma Agico patří mezi přední světové výrobce geofyzikálních přístrojů.

Měření teplotní závislosti magnetické susceptibility je měřeno pomocí aparatury CS-2 ve spojení s můstkem pro měření susceptibility KLY-3. V současnosti jde o nejpřesnější přístroj umožňující v krátkém čase měřit magnetickou susceptibilitu. Měření jednoho vzorku trvá 2–3 minuty. Přístroj měří susceptibilitu za postupného zvyšování teploty. Měření lze provádět na vzduchu nebo v argonové atmosféře (zamezení oxidaci). Výsledkem měření jsou dvě křivky (zahřívací a ochlazovací) a z jejich průběhu je možné posoudit na základě Curieovy teploty, jaká feromagnetika jsou obsažena ve zkoumaném vzorku.

K podrobnějšímu výzkumu se v laboratoři provádí další měření:

Termomagnetické měření

Termomagnetickým měřením se analyzují magnetické fáze. Vysokoteplotní a nízkoteplotní měření magnetické fáze se provádí pomocí KLY-3 kappa můstku s CS-3. Termomagnetické analýzy se obvykle používají pro stanovení Curieovy teploty magnetických minerálů.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie za pomoci WDS techniky se používá na magnetické částice oddělené z organického horizontu a na měření složení magnetických částic. Skenovací elektronový mikroskop umožňuje vizuální představu a možnost analýzy.

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie je spektrometrická analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Pomocí AAS se stanovuje např. koncentrace těžkých kovů (Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Co a Ni). V půdních horizontech byly koncentrace těžkých kovů stanoveny atomovou absorpční spektrometrií ve vyluzích 2 - M HNO₃ a korelovány s hodnotami magnetické susceptibility.

4 PŘÍKLADOVÉ OBLASTI MĚŘENÍ MAGNETICKÉ SUSCEPTIBILITY

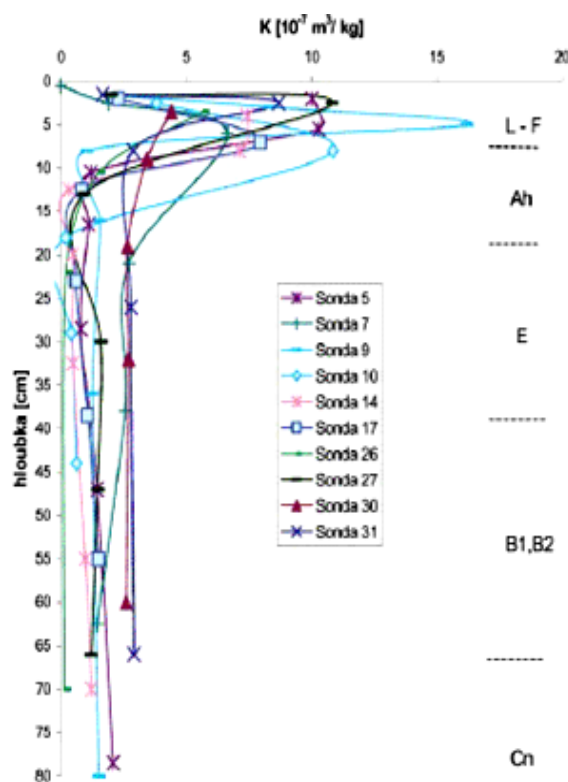
Ve své práci se zabývám dvěma výzkumy, které byly v České republice provedeny. První lokalitou, kde bylo provedeno měření magnetické susceptibility, je Krkonošský národní park, kde se předpokládá nízký spad antropogenních částic v půdě. Druhou lokalitou je Horní Slezsko. Jedná se o průmyslovou oblast s vysokou koncentrací antropogenních částic v půdách.

4.1 Krkonošský národní park

V rámci České republiky patří Krkonošský národní park ke slaběji znečištěným oblastem. V bezprostřední blízkosti nejsou významné zdroje znečištění a kontaminace půd je pouze z dálkového přenosu emisí z tepelných elektráren v jižním Polsku a severovýchodních Čechách, případně z malých lokálních zdrojů. Měření magnetické susceptibility se provádělo na lesních půdách. Na výzkumu se podíleli především Aleš Kapička, Eduard Petrovský, Hana Fialová a Vilém Podrázský, kteří za pomoci pracovníků VULHM⁴ v Opočně provedli detailní magnetický průzkum (*Kapička et al., 2001*). Pro magnetický průzkum bylo rozmístěno 30 půdních sond. Hloubka sond byla 40–60 cm a zasahovala až do C horizontu. V místě bylo provedeno magnetické měření susceptibility a odebráno 160 vzorků pro pozdější laboratorní podrobnější výzkum.

Průběh změn magnetické susceptibility v závislosti na hloubce všech půdních profilů je zobrazen na obrázku č. 3. Vyneseny jsou výsledky měření magnetické susceptibility jednotlivých půdních horizontů (*Kapička et al., 2004*). Všechny profily vykazují společný nárůst hodnot magnetické susceptibility v nejsvrchnějších vrstvách půdy. Obvykle se jedná o hloubku 4–6 cm pod povrchem. Z pedologického hlediska se jedná o subhorizonty L, F a A_h (*Kapička et al., 2004*). V horizontu L jsou atmosférické částice spláchnuté do nižších půdních profilů, proto horizont L nevykazuje tak vysoké hodnoty magnetické susceptibility. V nižších půdních horizontech B a C je magnetická susceptibilita výrazně nižší než v horizontu A. Maximální hodnoty hmotnostně specifických susceptibilit v regionu Krkonošského národního parku jsou v rozmezí 12–15 ($10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$), zatímco u hlubších půdních partií jsou hodnoty 1–3 ($10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$).

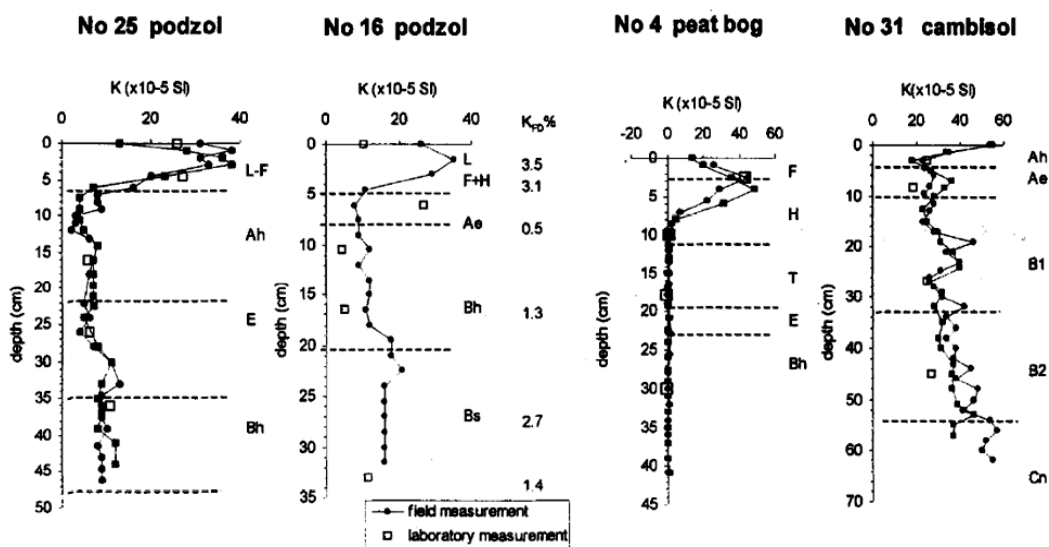
⁴ Výzkumná stanice Opočno se zabývá aplikovaným výzkumem, poradní a expertizní činností v oboru pěstování lesa, a to s celostátní působností a pro všechny uživatele, správce a vlastníky lesa.



Obr. č. 3 Hloubkové profily hmotnostně-specifické magnetické susceptibility (κ) pro půdní sondy v různých lokalitách regionu Krkonošského národního parku. Vyznačeny jsou jednotlivé půdní horizonty (L - Cn).

(Kapička et al., 2004)

Výrazné maximum magnetické susceptibility ve vrchních vrstvách půd a nízké hodnoty v hlubších půdních horizontech svědčí o zanedbatelném příspěvku feromagnetik litogenního původu. Na obr. č. 4 jsou zaznamenány změny magnetické susceptibility vertikálního profilu. Většina profilů vykazovala průběh magnetické susceptibility jako v profilu č. 16 a 25. Na profilu č. 4 byla naměřena nejvyšší hodnota magnetické susceptibility. Výjimkou byly 4 profily (č. 25, 16, 4 a 31), kde bylo změřeno nevýrazné maximum v povrchových vrstvách půd a hodnota susceptibility vzrůstala s hloubkou. Odlišný průběh vykazuje profil č. 31 (kambisol), u kterého magnetická susceptibilita roste směrem do hloubky. Tento nárůst je způsoben vyššími obsahy přírodních feromagnetik ve zdrojových horninách této půdy.



1. Changes in low-field magnetic susceptibility with depth for typical soil profiles.

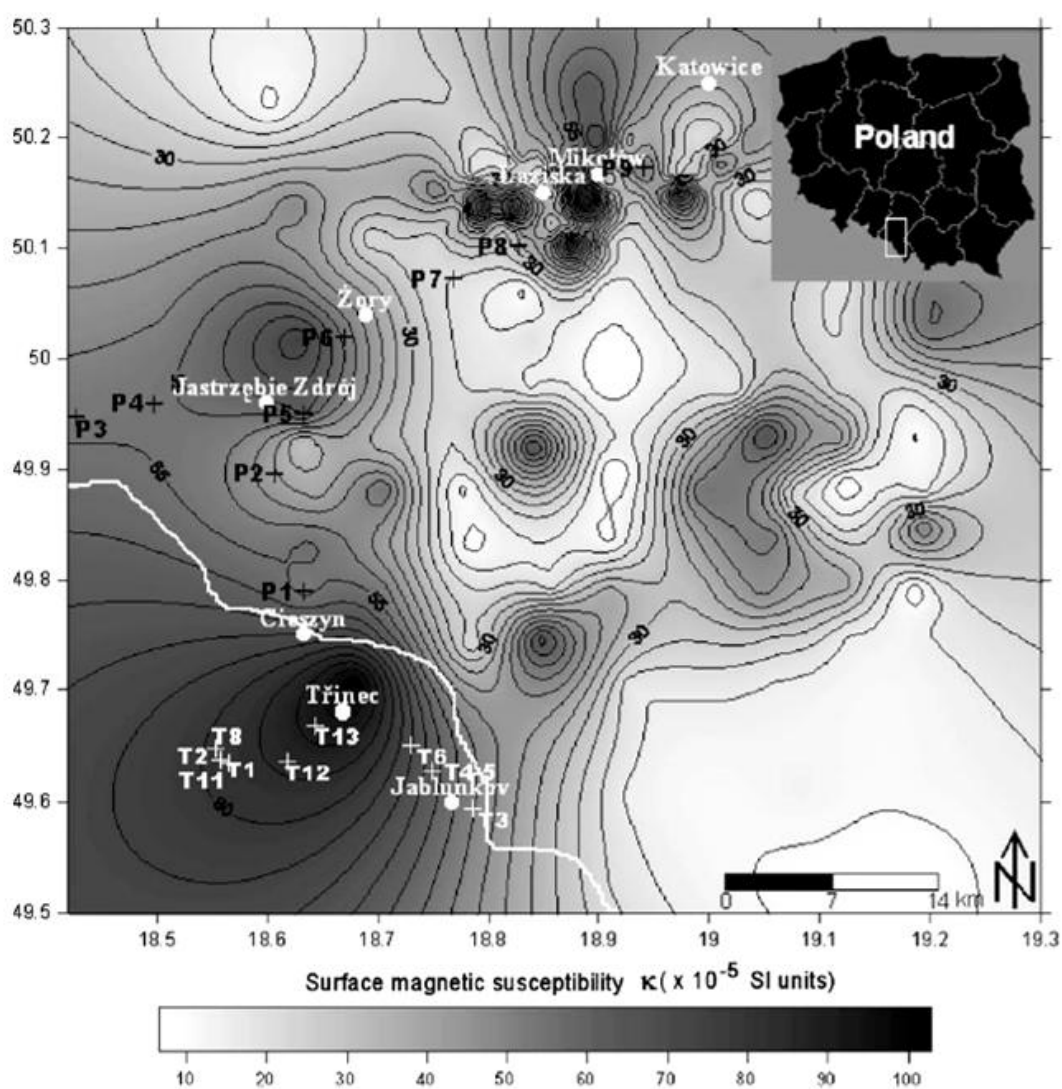
Obr. č. 4 Změny magnetické susceptibility vertikálního profilu.

(Kapička et al., 2001)

Významným zdrojem sekundárních ferimagnetik v povrchových půdních vrstvách (vedle antropogenních ferimagnetik v pevném spadu) mohou být však také pedogenní, resp. biogenní, procesy (Kapička et al., 2004). Bylo nutné provést laboratorní měření pro bližší charakteristiku, resp. identifikaci, dominantních ferimagnetik v jednotlivých půdních subhorizontech (Kapička et al., 2003). Detailní identifikace jednotlivých ferimagnetik byla provedena termomagnetickým měřením. Pomocí termomagnetického měření pro jednotlivé půdní subhorizonty bylo zjištěno, že ve svrchní půdní vrstvě je dominujícím ferimagnetikem magnetit s $T_c \sim 580^\circ\text{C}$. Jedná se o hrubozrně magnetický měkký magnetit, který je pravděpodobně antropogenního původu a vzniká jako důsledek dálkového přenosu pevných emisí. Hlubší horizonty půd obsahují méně primárních ve srovnání se sekundárními ferimagnetiky. Při teplotě kolem 260°C se objevila neidentifikovaná magnetická fáze (Kapička et al., 2003).

4.2 Horní Slezsko

Měření magnetické susceptibility na území Horního Slezska se provádělo podél Česko-polské hranice, od města Jablunkov (body označené T) až po Katowice (body označené P) obr. č. 5. (Magiera et al., 2008). Měření magnetické susceptibility bylo provedeno na 19 místech (10 na české straně a 9 na polské straně), která byla v různé vzdálenosti od sebe i od průmyslových oblastí. Měření se provádělo na lesní půdě, jednalo se především o kyselé půdy vykazující hodnoty pH = 4 – 5. V některých případech ale bylo obtížnější určit správný typ půdy.



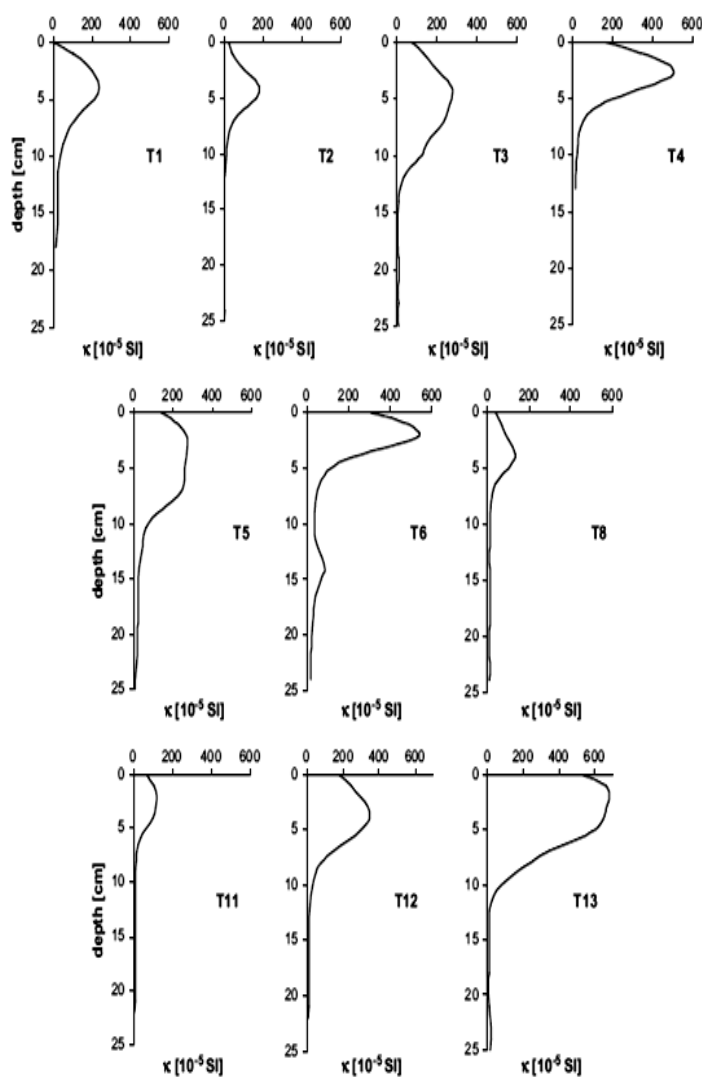
Obr. č. 5 Mapa měření magnetické susceptibility.

(Magiera et al., 2008)

Všechny profily vykazují podobné výsledky magnetické susceptibility. Nejvyšší hodnoty magnetické susceptibility jsou zaznamenány v hloubce 3–5 cm pod povrchem v JV a JZ okolí od Třince (profily T13, T6 a T4), viz obr. č. 6, a nízké až konstantní ve spodní vrstvě (pod 15 cm). Vysoké hodnoty magnetické susceptibility ve svrchním horizontu jsou způsobené antropogenními ferimagnetiky, která jsou obsažena v pevném spadu, dominuje v nich antropogenní magnetit. Magnetit vykazoval silné ferimagnetické vlastnosti a obsahoval zvýšené koncentrace Mn a Cr. Jednotlivé částice měly hranaté tvary a jsou typické pro emise z hutí (Magiera et al., 2008).

Nízké až konstantní hodnoty byly naměřeny ve spodních horizontech půd (pod 15 cm).

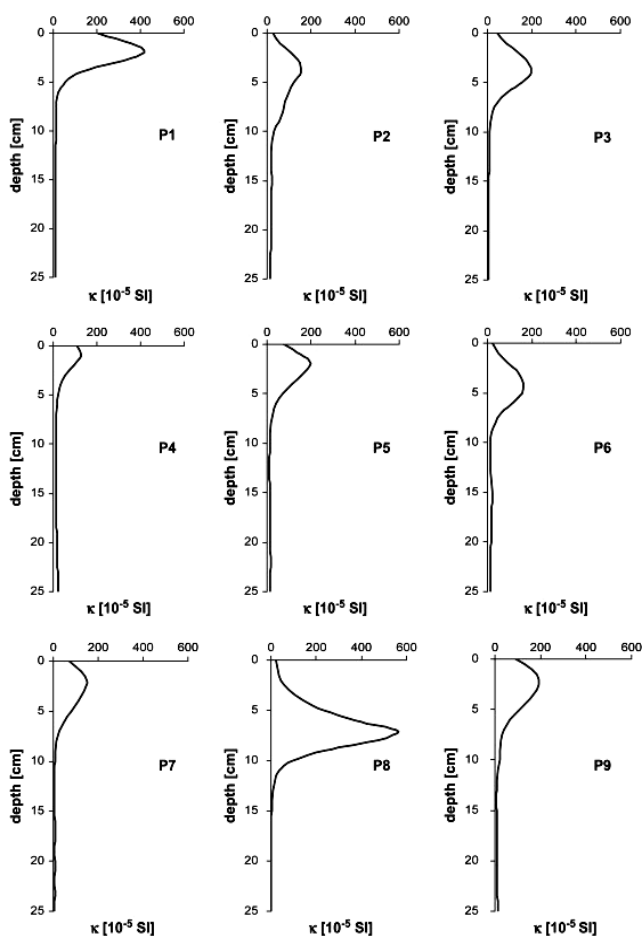
V 20 cm hloubce je magnetická susceptibilita 10–40krát nižší než maximální hodnota v horní vrstvě půdy.



Obr. č. 6 Průběh magnetické susceptibility v profilech na území České republiky.

(Magiera et al., 2008)

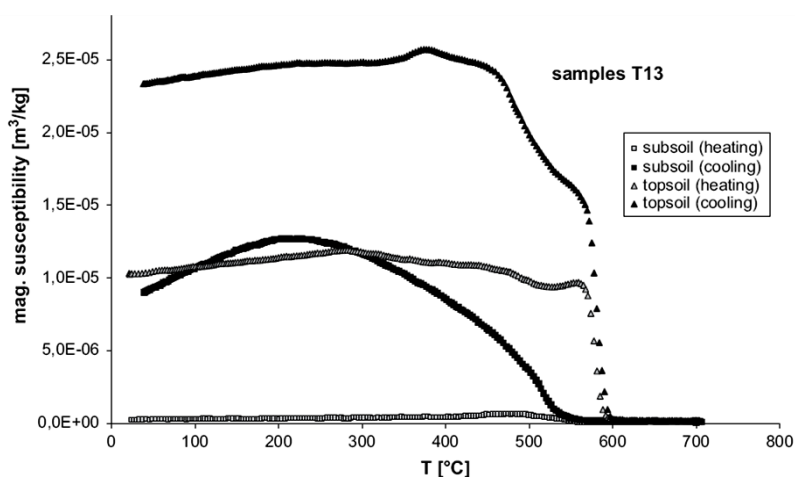
Na polské straně byly hodnoty oproti české straně výrazně nižší. Hodnoty magnetické susceptibility na povrchu půd v blízkosti Cieszyn (Polsko) a blízké Jastrzębie se pohybovaly mezi 70 a 100×10^{-5} SI jednotek. Nejnižší hodnoty (mezi 25 a 45×10^{-5} SI jednotek) byly naměřeny mezi Żory a Mikołów (Magiera et al., 2008). Největší nárůst magnetické susceptibility byl v hloubce 3–5 cm pod povrchem a převládaly zde ferimagnetické částice antropogenního původu. Profil P8 vykazoval zcela odlišné chování magnetické susceptibility než ostatní půdní profily. V jeho okolí se nachází železářny a elektrárny a proto zde magnetická susceptibilita dosahovala vysokých hodnot (377×10^{-5} SI) i v hloubce 11 cm pod povrchem, viz obr. č. 7. Profil P9 měřený na jižním předměstí Katowic obsahoval magnetické kuličky kombinované s magnetickými Fe – ložisky nerostů a Si – ložisky. Kuličky byly identifikované jako oxidy Fe, některé byly pohlceny Si kůrou, která je obohacena Pb, Cd a Zn. Magnetické kuličky jsou typické pro průmyslový a městský prach, který vzniká při spalovacích procesech a následně se usazuje na povrchu půdy (Magiera et al., 2008).



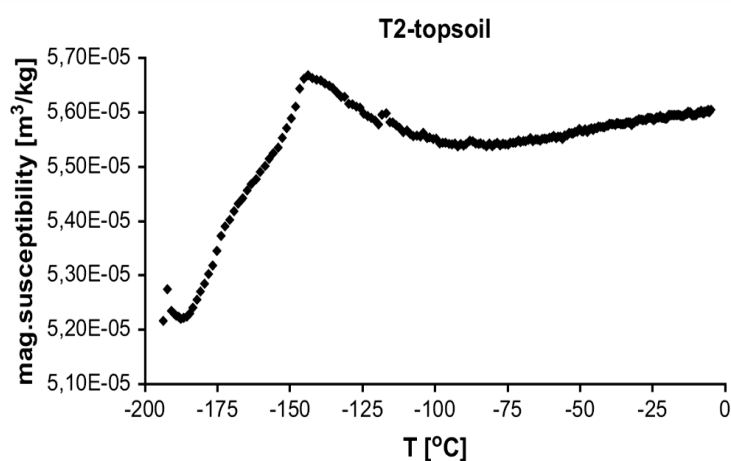
Obr. č. 7 Průběh magnetické susceptibility v profilech na území Polska.

(Magiera et al., 2008)

Vysokoteplotní měření magnetické susceptibility prokázalo měřením o Curieovy teploty to, že vzorky obsahují magnetit (*Magiera et al., 2008*). Vysokoteplotní závislost magnetické susceptibility ve svrchní vrstvě půdy je zobrazena na obr. č. 8. na profilu T13, který vykazuje relativně vysokou magnetickou susceptibilitu. Curieova teplota pro magnetit je pozorována ve svrchní vrstvě půdy a v hlubších vrstvách půdy se objevila odlišná, neidentifikovatelná teplota, která je mnohem nižší než pro magnetit. S cílem potvrdit přítomnost magnetitu bylo provedeno ještě nízkoteplotní měření magnetické susceptibility. Na obr. č. 9. je jasně viditelný Verwey přechod při teplotě -150°C , což je důkaz o přítomnosti antropogenního magnetitu ve svrchní vrstvě půdy.



Obr. č. 8 Vysokoteplotní měření magnetické susceptibility na lokalitě T13
(*Magiera et al., 2008*)



Obr. č. 9 Nízkoteplotní měření magnetické susceptibility v ornici
(*Magiera et al., 2008*)

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo popsat využití magnetické susceptibility při kontaminaci půd. Využití magnetických metod při studiu kontaminace půd se ukazuje jako atraktivní směr, během něhož lze časově nenáročným způsobem získat velké množství potřebných údajů. Je však třeba spolehlivě oddělit antropogenní a přírodní magnetický materiál, což ovšem současné laboratorní přístroje umožňují.

Bylo zjištěno, že ve svrchních půdních vrstvách lze za pomoci techniky dobře identifikovat zvýšené hodnoty magnetické susceptibility. Měření magnetické susceptibility v hlubších částech půdních horizontů je poměrně komplikované.

V Krkonošském národním parku byl na lesní půdě největší nárůst koncentrace patrný v hloubce 4–6 cm pod povrchem. Laboratorními metodami bylo zjištěno, že dominantním ferimagnetikem byl magnetit, jenž je obsažen v antropogenním spadu.

Na území Horního Slezska byl zaznamenán větší výskyt antropogenních ferimagnetik v jižní části, a to především v okolí Třince, kde je nárůst ovlivněn především hutnickým průmyslem. Největší nárůst antropogenních ferimagnetik byl v hloubce 3–5 cm pod povrchem půdy. Dominantním ferimagnetikem byl magnetit antropogenního původu, který je obsažen v antropogenním prachu, což potvrdilo i laboratorní měření. V hloubce pod 15 cm již byly hodnoty magnetické susceptibility nízké nebo dokonce konstantní.

Z provedených výzkumů vyplývá, že magnetické metody je možné využít v oblastech průmyslově znečištěných i v oblastech, kde je znečištění minimální.

6 POUŽITÁ LITERATURA

Dearing J.A., 1994. *Environmental magnetic susceptibility – Using the Bartington MS2 system*, Chi Publ., Kenilworth, UK, str. 184.

Fialová H., Maier G., Petrovský E., Kapička A., Boyko t., Scholger R., MAGPROX Team, 2006. *Magnetic properties of soils from sites with different geological and environmental settings*. Journal of Applied Geophysics, 59, str. 273–283.

Flanders, P.J., 1994. *Collection, measurement, and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment*. Journal of Applied Physics, 75, str. 5931–5936.

Gruntorád J., Marek F., Mareš S., Matolín M., Skopec J., *Principy metod užitých geofyziky*, Praha 1985.

Kapička A., Petrovský E., Ustjak S., Macháčková K., 1999. *Proxy mapping of fly – ash pollution of soils around a coal – burning power plant: a case study in the Czech Republic*. Journal of Geochemical Exploration, 66, 291–297.

Kapička A., Jordánová N., Petrovský E., Ustjak S., 2000. *Magnetic stability of power – plant fly ash in different soil solutions*. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy, 25: 431–436.

Kapička A., Petrovský E., 2001. *Magnetic properties of Soils-Antropogenic and Environmental Aspects*. György Füleký (Ed.) Soils and Archeology 2003. BAR International Series 1163, 1-3.

Kapička A., Petrovský E., Jordánová N., Podrázský V., 2001. *Magnetic parameters of forest soils in Krkonoše mountains, Czech Republic*. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy, 26: 917–922.

Kapička A., Jordánová N., Petrovský E., Podrázský V., 2003. *Magnetic study of weakly contaminated forest soils*. Water, Air and Soil Pollution, 148: 31–44.

Kapička A., Petrovský E., 2004. *Magnetismus hornin a jeho aplikace při studiu znečištění životního prostředí*. Československý časopis pro fyziku, 240-243. Praha.

Kapička A., Petrovský E., Fialová H., Podrázský V., 2004. *Využití magnetické susceptibility lesních půd pro mapování imisní zátěže v regionu KRNAP*. In: Štursa J., Mazurski K. R., Palucki A. & Potocka J. (eds.), *Geoekologické problémy Krkonoš*. Sborn. Mez. Věd. Konf., Listopad 2003, Szklarska Poręba. Opera Corcontica, 41: 55–59.

Magiera T., Strzyszczyński Z., 2000. *Ferrimagnetic Minerals of Anthropogenic Origin in Soils of Polish National Parks*. *Water, Air and Soil Pollution*, 124: 37–48.

Magiera T., Kapička A., Petrovský E., Strzyszczyński Z., Fialová H., Rachwał M., 2008. *Magnetic anomalies of forest soils in the Upper Silesia–Northern Moravia region*. *Environmental Pollution*, 156: 618–627.

Maher A., Taylor M., 1988. *Formation of ultrafine grained magnetite in soils*. *Nature* 336, 368-370.

Petrovský E., Ellwood, B. B., 1999. *Magnetic monitoring of air-land and water pollution*. In: *Quaternary Climates, Environments and Magnetism* (B. A. Maher, R. Thompson Eds.), Cambridge University Press.

Strzyszczyński Z., 1989. *Ferromagnetic properties of forest soils being under influence of industrial pollution*. In: Bucher J.B. & Bucher – Wallin I. (eds.), *Air pollution and Forest Decline*, Birmensdorf, 201–207.