

# Magnetismus hornin a jeho aplikace při studiu znečištění životního prostředí.

A.Kapička, E.Petrovský, Geofyzikální ústav AV ČR, Praha

## Úvod.

Obory magnetismu hornin, paleomagnetismu a magnetismu životního prostředí jsou velmi úzce propojeny. Zatímco paleomagnetismus se zabývá vyšetřováním a analýzou remanentních parametrů zafixovaných v horninách a sedimentech jako funkce podmínek jejich vzniku a geologického času, magnetismus hornin vyšetřuje magnetické vlastnosti nositelů remanentního záznamu. Pro dosažení tohoto cíle využívá teorie pevných látek, laboratorních experimentů a numerických simulací různých fyzikálních procesů v těchto minerálech s tzv. uspořádanou magnetickou strukturou. Magnetismus hornin tvoří fyzikální základ paleomagnetismu, především ve vztahu k nabytí a stabilitě magnetického záznamu v horninách při působení geologického času.

V magnetismu životního prostředí jsou magnetické vlastnosti širokého spektra materiálů využívány jako parametry, které odrážejí řadu procesů ovlivňujících životní prostředí. Příklady úspěšně využívaných směrů jsou: analýza paleoklimatu, studie původu sedimentů, vyšetřování archeologických objektů a v neposlední řadě studium znečištění životního prostředí způsobené lidskou činností, např. [1]. Magnetismus životního prostředí je založen na studiu analogických magnetických minerálů jako v paleomagnetismu (včetně minerálů antropogenního původu), pro které využívá přístrojového vybavení a metodických postupů používaných v magnetismu hornin a minerálů. V širším rámci magnetismu životního prostředí je směr zabývající se znečištěním v důsledku lidské činnosti relativně nový a v současné době vysoce aktuální. Průkopnická práce v tomto oboru z osmdesátých let [2] ukazuje na analogii (ale také na podstatné rozdíly) mezi silně magnetickými (tzv. ferimagnetickými) minerály antropogenního a přírodního původu. Shrnuje první systematické studie magnetických vlastností kontaminovaných půd a sedimentů, včetně interpretace těchto měření. Je poukázáno na možné korelace mezi magnetickými parametry a koncentracemi zdraví škodlivých těžkých kovů v půdách, a tedy na potenciální využitelnost magnetických měření při řešení jedné ze zásadních otázek ochrany životního prostředí. Řada experimentálních i teoretických výsledků, zaměřených na různé aspekty magnetometrie v problematice životního prostředí, je shrnuta v nedávných přehledových pracích [3 - 6]. Odtud vyplývá, že směry současného výzkumu se koncentrují především na detailní charakteristiky antropogenních ferimagnetik z různých zdrojů a emisí a na magnetické mapování úrovně znečištění v lokálním i regionálním měřítku.

Na rozdíl od magnetismu hornin je v magnetismu životního prostředí rozšířena škála studovaných vzorků. Vedle sedimentů jsou magneticky vyšetřovány půdy, atmosférický spad, rašeliny a organické materiály. Jejich magnetické vlastnosti umožňují určit magnetomineralogii, koncentraci a velikost magnetických zrn ve vzorcích. Tyto údaje jsou pak zpětně využívány pro posouzení kontaminace životního prostředí průmyslovým spadem.

Nespornou předností magnetické metody je její vysoká citlivost. Koncentrace řádově ppm silných ferimagnetik mohou být spolehlivě identifikovány ve vzorcích. Současné přístrojové vybavení umožňuje měřit některé důležité makroskopické parametry (např. magnetickou susceptibilitu) in situ. Doplňující laboratorní magnetická měření nevyžadují komplikovanou přípravu vzorků a jsou ve většině případů nedestruktivní. To

předurčuje magnetickou metodu pro rychlé a relativně levné získání rozsáhlých souborů dat.

Možnosti magnetické metody studia znečištění životního prostředí jsou mnohem širší: detailní analýzou magnetických parametrů emisí a kontaminovaných vzorků lze, alespoň v některých případech, definovat zdrojové oblasti kontaminace, např. [7]. Dále v emisích většiny průmyslových provozů jsou přítomny stopové prvky jako např. nebezpečné těžké kovy, vázané různými fyzikálními procesy na antropogenní ferimagnetika. Buďto jsou substituovány v jejich krystalové mřížce (např. Cr, Ni, Co, Zn) nebo adsorbovány na povrch emitovaných částic (Cd, Pb, Hg). V takovýchto případech může být magnetických měření použito pro první přibližné vymezení oblastí ohrožených zvýšenými koncentracemi těchto nebezpečných elementů, např. [8 - 10].

Studiem magnetických vlastností hornin a jejich aplikací na současné problémy životního prostředí se v ČR věnují skupiny na dvou pracovištích. Kromě našeho pracoviště (Geofyzikální ústav AV ČR v Praze), kde je v rámci mezinárodní spolupráce tento výzkum prováděn již zhruba 10 let, se mu věnují také na Vysoké škole báňské TU Ostrava [11].

### **Magnetická metoda studia znečištění životního prostředí.**

Atmosférický spad je jednou z velkých zátěží pro životní prostředí. Naprostá většina spadu je průmyslového původu a obsahuje nezanedbatelné procento ferimagnetických částic, např. [12]. Emise jsou finálně akumulovány především v půdách a sedimentech. Při kvantifikaci průmyslového znečištění je však nezbytné odlišit příspěvky přírodního (vliv geologického podloží, pedogenní procesy) a antropogenního původu. To lze úspěšně provést analýzou magnetických vlastností kontaminovaných vzorků ve vyšetřovaných regionech.

Magnetická susceptibilita ( $\kappa$ ) měřená ve slabém magnetickém poli je jedním z nejdůležitějších parametrů v magnetismu životního prostředí. Jako makroskopický parametr měřených (např. půdních) vzorků  $\kappa$  zahrnuje diamagnetické (silikáty a karbonáty bez Fe), paramagnetické (silikáty obsahující Fe, Mn), antiferomagnetické (např. hematit) a ferimagnetické minerály (magnetit, maghemit). Magnetická susceptibilita je uvažována jako koncentračně závislý parametr. V prvním přiblížení to platí, neboť její změny vlivem variace velikosti zrn lze považovat za okrajové a  $\kappa$  lze brát jako míru koncentrace silně magnetických ferimagnetických minerálů.

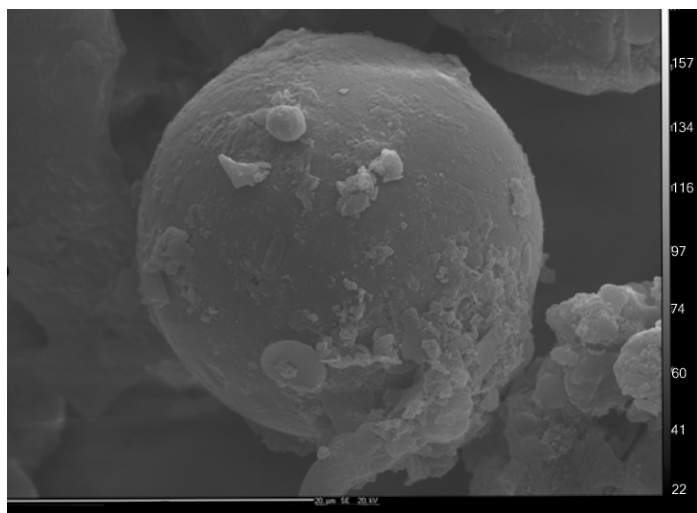
Snadnost či neshodnost interpretace magnetických měření závisí na výběru vyšetřovaných vzorků. Poměrně jednoduchá je při využití tzv. pasivních biomonitorů jako jsou listy, jehličí, kůra stromů či rašeliniště, kdy antropogenní spad je fixován na diamagnetických kolektorech [13 - 15]. Podstatnou nevýhodou je však omezenost výběru těchto kolektorů v různých oblastech. Nejprirozenějšími záchytnými místy atmosférického spadu jsou půdní plochy. Svrchní půdní horizonty jsou proto nejčastěji využívány při vyšetřování kontaminace životního prostředí [10 - 12, 16, 17]. Interpretace výsledků je v těchto případech složitější, poněvadž podíl ferimagnetik přírodního původu v půdních profilech může být nezanedbatelný.

Tři nejdůležitější faktory mohou podstatně ovlivnit poměr antropogenních a přírodních ferimagnetik ve svrchních půdních horizontech: geologické podloží, pedogeneze a magnetická stabilita antropogenních ferimagnetik v půdních podmínkách. Vzhledem k tomu, že půdy se formují na určitých geologických jednotkách, koncentrace ferimagnetik je primárně ovlivněna lokální geologií. Magnetickou analýzou hloubkových půdních profilů však lze lokality s výrazným vlivem geologie na magnetické obohacení svrchních půdních vrstev identifikovat, např. [15]. Pedogenními oxidačně-redukčními procesy mohou být slabě krystalické (amorfní) fáze Fe-oxidů v

půdních horizontech transformovány na silně magnetický magnetit/maghemit. Pedogenní ferimagnetika jsou však převážně ve formě velmi jemných, superparamagnetických (SP) resp. jednodoménových (SD) zrn a jejich podíl lze stanovit měřením frekvenčně závislé susceptibility  $\kappa_{FD}$  [18], nebo pomocí standardní chemické extrakční CBD metody [19]. V závislosti na půdních podmínkách může v delším časovém horizontu také obecně docházet k poklesu koncentrace akumulovaných antropogenních ferimagnetik. Dlouhodobé laboratorní experimenty v široké škále půdních pH však ukázaly, že jejich makroskopické magnetické parametry jsou prakticky stabilní [20].

### Antropogenní ferimagnetika

Fe-oxidy, magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), jsou nejčastěji přítomny v atmosférickém spadu antropogenního původu. Nejdůležitějšími zdroji antropogenních ferimagnetik jsou spalovací procesy fosilních paliv (např. tepelné elektrárny). Ferimagnetika jsou výsledným produktem vysokoteplotní oxidace hlavně pyritu resp. transformace Fe-obohacených jílových minerálů, které jsou v určitém procentu vždy přítomny ve fosilních palivech [21]. Také emise z průmyslových provozů jako např. ocelárny a cementárny, ale i silný automobilový provoz jsou zdrojem těchto antropogenních ferimagnetik, např. [22, 23]. Magnetické vlastnosti průmyslového spadu jsou odlišné od přírodních ferimagnetik. Mají odlišnou morfologii a typické částice (Obr.1) jsou tvořeny magnetickými Fe-oxidy sintrovanými většinou na amorfni Si/Al-Si fázi. Jejich velikosti jsou 2 – 50  $\mu\text{m}$ , Fe je velmi často substituováno jinými prvky a z magnetického hlediska převažují MD struktury [24].

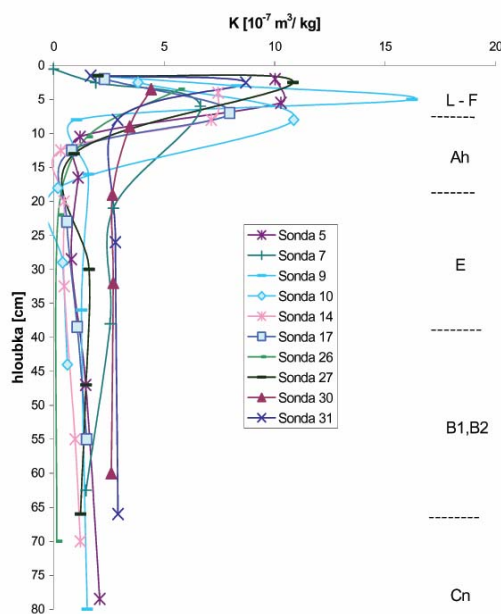


Obr.1. SEM typické magnetické částice antropogenního původu vyseparované z vrchní půdní vrstvy. Ferimagnetické Fe-oxidy jsou v silikátové matrici. (průměr částice 20 $\mu\text{m}$ ).

### Regionální studie

Využití magnetických vlastností půd pro studium znečištění atmosférickým spadem je v regionálním měřítku demonstrováno našimi výsledky získanými v Krkonošském národním parku, který nepatří k silně znečištěným oblastem pevnými imisemi. Kontaminace půd je pouze důsledkem dálkového transportu emisí z tepelných elektráren v jižní Polsku a severovýchodních Čechách. K lokálnímu znečištění mohou přispívat také malé zdroje na okraji oblasti. Detailní studium magnetických vlastností bylo provedeno na reprezentativním souboru hloubkových půdních profilů s cílem využít magnetických parametrů půd pro stanovení imisní zátěže v této oblasti.

Charakteristickým rysem je výrazný nárůst magnetické susceptibility v nejsvrchnějších půdních vrstvách. Z pedologického hlediska je zvýšená susceptibilita pozorována v organických horizontech L-F, resp. Ah (Obr. 2). Přestože jsou v různých sondách jednotlivé subhorizonty různě vyvinuty (a některé mohou chybět), je zvýšená susceptibilita zjištěna pouze v hloubkách do 4 – 6 cm pod povrchem. Maximální hodnoty hmotnostně specifických susceptibilit ( $\kappa$ ) v regionu Krkonošského národního parku jsou v rozmezí  $12 - 15 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ , zatímco u hlubších půdních subhorizontů jsou typické hodnoty  $1 - 3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Ve srovnání s hodnotami magnetické susceptibility povrchových půdních vrstev v okolí silných průmyslových zdrojů [12] to svědčí o relativně nízké úrovni kontaminace půd pevným atmosférickým spadem v Krkonošském národním parku. Hloubkové profily susceptibilit ukazují na zanedbatelný příspěvek ferimagnetik litogenního původu. Půdní lokality jsou proto velmi vhodné pro účely magnetického monitorování kontaminace průmyslovým spadem.



Obr.2. Hloubkové profily hmotnostně-specifické magnetické susceptibility ( $\kappa$ ) pro půdní sondy v různých lokalitách regionu Krkonošského nár. parku. Vyznačeny jsou jednotlivé půdní horizonty (L - Cn)

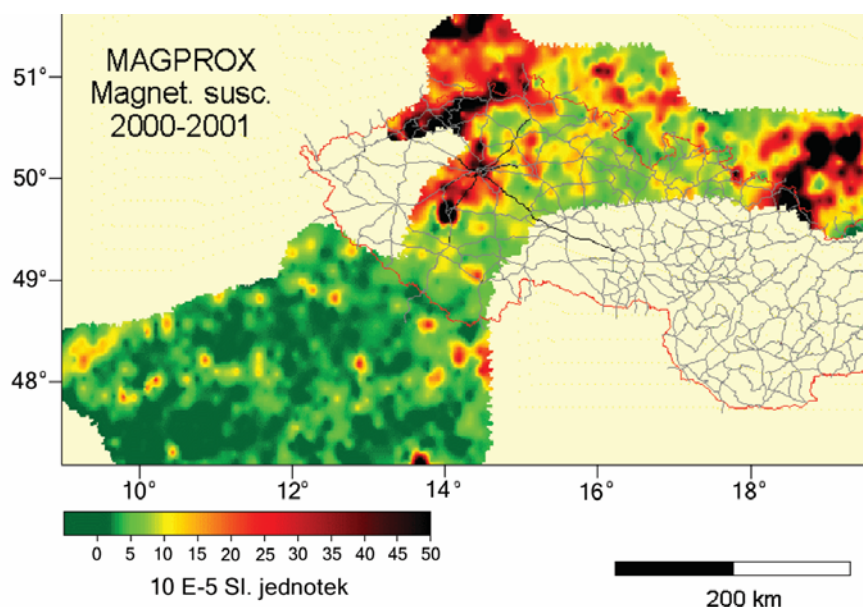
Dominujícím ferimagnetikem ve svrchních půdních vrstvách je magnetit s Curieovou teplotou  $T_c \sim 580^\circ\text{C}$  [15]. Výrazně odlišný, mnohem komplikovanější průběh mají termomagnetické křivky pro spodní půdní vrstvy. Koncentrace primárních ferimagnetik je zde nízká a pravděpodobně v důsledku tepelné alterace Fe-obohacených jílových minerálů vzniká sekundární magnetit. Kromě toho další, dosud neidentifikovaná, magnetická fáze se projevuje při teplotách okolo  $260^\circ\text{C}$ . Izotermální remanentní magnetizace svrchních půdních vrstev je saturována již při poli 200 mT, což svědčí o dominantní přítomnosti magneticky měkké, MD magnetitové fáze.

Velikost ferimagnetických částic obsažených v půdách je rozhodujícím parametrem při vyšetřování jejich původu a odlišení antropogenních a pedogenních ferimagnetik. Měření frekvenčně závislé susceptibility  $\kappa_{FD}$  bylo zjištěno, že její hodnoty v organických svrchních půdních horizontech jsou poměrně nízké [25] a lze proto

vyloučit výrazný podíl ferimagnetik pedogenního původu. Zvýšená magnetická susceptibilita v povrchových půdních vrstvách vyšetřovaného regionu je tedy jednoznačně důsledkem vyšší koncentrace antropogenních ferimagnetik obsažených v pevném spadu.

### **Magnetické mapování v evropském měřítku.**

V návaznosti na několik studií v regionálním měřítku a práci [17], prezentující hodnoty magnetické susceptibility půd Velké Británie, byl ve spolupráci čtyř laboratoří (Univerzita Tübingen, SRN, Univerzita Leoben, Rakousko, Ústav ochrany životního prostředí PAN Zabrze, Polsko, a Geofyzikální ústav AVČR Praha, ČR) realizován projekt „MAGPROX“ v rámci 5. rámcového programu EU, zaměřený na mapování a interpretaci magnetické susceptibility lesních půd ve velké oblasti střední Evropy (Obr. 3). Velkoplošné mapování v síti 10x10 km bylo doplněno detailním mapováním několika vybraných oblastí v síti 500x500 m. Výsledky projektu jasně prokázaly schopnost magnetometrie půd jako přibližné metody pro rychlé a snadné relativní odlišení oblastí se zvýšenou magnetickou susceptibilitou, ať již v důsledku podloží bohatého na ferimagnetické minerály, anebo v důsledku atmosferické depozice pevného spadu [26]. Postup měření a výběr míst, vyvinutý v rámci projektu MAGPROX, je použitelný univerzálně a vhodný i pro detailní mapování malých oblastí v okolí lokálních zdrojů znečištění. Nicméně se potvrdilo, že důležitým faktorem, ovlivňujícím magnetické obohacení svrchních vrstev půd, je geologické podloží. Proto je pro správnou interpretaci anomálií, zjištěných pomocí povrchových měření, nutné vyhodnotit význam příspěvku geologického podloží pomocí vertikálního rozložení magnetické susceptibility. Za tímto účelem byl ve spolupráci s ZH Instruments Brno vyvinut přístroj SM400 pro měření magnetické susceptibility půdních profilů v reálném čase přímo v terénu, který umožňuje s dostatečnou citlivostí odlišit vrstvy s různou koncentrací ferimagnetických částic.



Obr. 3. Mapa objemové magnetické susceptibility lesních půd měřená v období 2000-2001 v síti 10x10 km.

## Závěr

Využití magnetických metod při studiu kontaminace životního prostředí se ukazuje jako atraktivní směr, poněvadž lze časově málo náročným způsobem získat širokou databázi relevantních údajů. Při zodpovědné interpretaci půdní magnetometrie je však třeba spolehlivě separovat antropogenní a přírodní magnetický signál. Současná metodika laboratorních měření magnetismu hornin to umožňuje. Sorpční kapacita antropogenních Fe-oxidů pro řadu zdraví škodlivých prvků dělá půdní magnetometrii zajímavou nejen pro stanovení úrovně atmosférického spadu, ale také pro prvotní vymezení oblastí se zvýšenými koncentracemi těchto elementů.

## Literatura

- [1] K.L. Verosub, A.P. Roberts, *J. Geophys. Res.*, **100** (No B2), 2175 (1995).
- [2] R. Thompson, F. Oldfield: *Environmental Magnetism*, Allen and Unwin, London 1986.
- [3] F. Oldfield, *Quat. Sci. Rev* **10**, 73 (1991).
- [4] M. Dekkers, *Geologie en Mijnbouw*, **76**, 163 (1997).
- [5] E. Petrovský, B.B. Ellwood: *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1999, s. 279.
- [6] T.E. Evans, F. Heller: *Environmental Magnetism*. Academic Press - Elsevier. 2003.
- [7] A. Hunt, *Phys Earth Planet Int.* **42**, 10 (1986).
- [8] R. Scholger, *Europ. J. Environ. Eng. Geophys.* **3**, 25, (1998).
- [9] F. Desenfant, E. Petrovský, P. Rochette, *Water, Air and Soil Pollution* (in print).
- [10] E. Petrovský, A. Kapička, N. Jordanova, M. Knab, V. Hoffmann, *Environmental Geology* **39**, 312 (2000).
- [11] D. Matýšek, H. Raclavská, *Ochrana ovzduší* **2**, 7 (2001).
- [12] A. Kapička, E. Petrovský, S. Ustjak, K. Macháčková, *Journ. of Geochem. Explor.* **66**, 291 (1999).
- [13] G. Schädlich, L. Weissflog, G. Schuurmann, *Fressenius Envir. Bull.* **4**, 7 (1995).
- [14] J. Matzka, B.A. Maher, *Atmospheric Environment* **33** (28), 4565 (1999).
- [15] A. Kapička, N. Jordanova, E. Petrovský, V. Podrázský, *Water, Air and Soil Pollution*, **148** (1-4), 31 (2003).
- [16] F. Heller, Z. Strzyszcz, T. Magiera, *J. Geophys. Res.* **103**, 17.767 (1998).
- [17] K.L. Hay, J.A. Dearing, S.M.J. Baban, P.J. Loveland, *Phys. Chem. Earth* **22**, 207 (1997).
- [18] B.A. Maher, R.M. Taylor, *Nature* **336**, 368 (1988).
- [19] I.H.M. van Oorschot, M.J. Dekkers, *Earth Planet Lett.* **167**, 283, (1999).
- [20] A. Kapička, N. Jordanova, E. Petrovský, S. Ustjak, *Phys. Chem. Earth* **25**, 431 (2000).
- [21] P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **75**, 5931 (1994).
- [22] Z. Strzyszcz, *Z: Soil Monitoring*. Monte Verita, Birkhäuser Verlag, Basel, 1993, s. 225.
- [23] V. Hoffmann, M. Knab, E. Appel, *Journ. of Geochem. Explor.* **66**, 313 (1999).
- [24] Z. Strzyszcz, T. Magiera, F. Heller, *Studia Geoph. Geod.* **40**, 276, (1996).
- [25] A. Kapička, E. Petrovský, N. Jordanova, V. Podrázský, *Phys. Chem. Earth (A)*, **26**, 917 (2001).
- [26] L. Schibler, T. Boyko, M. Ferdyn, B. Gajda, S. Holl, N. Jordanova, W. Rösler, *Stud. Geophys. Geod.*, **46**, 43, (2002).