

Marcin SZUSZKIEWICZ , Adam ŁUKASIK , Maria Magdalena SZUSZKIEWICZ 

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA, POLSKIEJ AKADEMII NAUK

## MAGNETYZM ŚRODOWISKOWY: RODZAJE WZBOGACENIA MAGNETYCZNEGO NA PRZYKŁADZIE GLEBY INICJALNEJ SKALISTEJ I RANKERA

ENVIRONMENTAL MAGNETISM: TYPE OF MAGNETIC  
ENHANCEMENT ON THE EXAMPLE OF LITHOSOL AND RANKER

### Wstęp

Magnetometria, czyli metoda magnetyczna (magnetometryczna) oparta jest na pomiarach ziemskiego pola magnetycznego, jak również zajmuje się badaniem właściwości magnetycznych, które charakteryzują wszystkie ciała występujące w przyrodzie – naturalne i antropogeniczne (Grabowska 2013). Metody stosowane w magnetyzmie środowiska, a w szczególności w magnetometrii glebowej, bazują na pomiarach parametrów magnetycznych, zależnych od mineralogii, koncentracji, czy też wielkości cząstek magnetycznych (Petrovský, Elwood 1999). Ponadto magnetometria glebowa jest narzędziem wykorzystującym właściwości magnetyczne w celu wychwycenia zarówno różnic, jak i podobieństw w glebie, w zależności od jej typu, rodzaju podłoża skalnego (utworów geologicznych) na którym została wytworzona, procesów w niej zachodzących (pedogenezy), czy też czynników antropogenicznych.

Prekursorem badań właściwości magnetycznych gleb na świecie był Le Borgne (1955), który jako pierwszy zauważył wzrost podatności magnetycznej w wierzchnich poziomach glebowych. Natomiast w Polsce pierwsze badania z zakresu magnetometrii glebowej zostały zainicjowane przez Strzyszcza i in. (1988).

Właściwości magnetyczne gleb zależą od koncentracji ferromagnetycznych *sensu lato* minerałów żelaza (Mullins 1977), tj. ferrimagnetyków (np. magnetytu i maghemitu) oraz antyferromagnetyków (np. hematytu i getytu). Ferromagnetyczne tlenki żelaza mogą pochodzić ze źródeł naturalnych (występowanie w głównej mierze skał magmowych i metamorficznych jako podłoża skalnego – poziom R; wtórne minerały żelaza pochodzenia pedogenicznego), jak również antropogenicznych (np. depozycja pyłów i/lub popiołów lotnych przemysłowych i miejskich oraz obecność magnetycznych artefaktów).

Z uwagi na pochodzenie cząstek magnetycznych w glebie, charakter wzbogacenia magnetycznego (wyrażony przez podatność magnetyczną) w układzie pionowym (w profilach glebowych), można określić jako naturalny (geogeniczny i pedogeniczny) bądź antropogeniczny (np. technogeniczny). Geogeniczne wzbogacenie magnetyczne odzwierciedla zasobność podłoża skalnego (poziom R) w minerały magnetyczne żelaza. Z kolei pedogeniczne wzbogacenie magnetyczne odzwierciedla obecność minerałów magnetycznych żelaza (np. magnetytu i maghemitu) występujących głównie jako ziarna superparamagnetyczne, formowane w wyniku dominujących procesów glebotwórczych. Ponadto z procesami pedogenezy ściśle związane są także ziarna superparamagnetyczne pochodzenia biogenicznego (wytworzone w wyniku bezpośredniej lub pośredniej działalności bakterii magnetotaktycznych w glebie). Natomiast technogeniczne wzbogacenie magnetyczne jest wynikiem obecności minerałów magnetycznych żelaza formowanych podczas wysokotemperaturowych procesów technologicznych, czy też spalania paliw stałych.

Pomiary parametrów magnetycznych, ze szczególnym uwzględnieniem podatności magnetycznej, od wielu lat z powodzeniem stosowane są w badaniach środowiskowych jako wstępne i zarazem pośrednie metody do określania zanieczyszczeń deponowanych w wierzchnich poziomach gleby (np. Hunt i in. 1984; Petrovský i in. 2000; Górka-Kostrubiec i in. 2013; Cao i in. 2015), czy też przypowierzchniowych przekształceń antropogenicznych (Łukasik i in. 2015; Howard, Orlicki 2016; Petrovský i in. 2018). Ponadto analiza profili glebowych pokazuje, że pedogeniczne minerały żelaza również mogą wpływać na magnetyczne właściwości gleby, w szczególności w poziomach mineralnych - B (np. Maher, Taylor 1988; Geiss, Zanner 2006; Jordanova i in. 2016; Grison i in. 2017). Natomiast właściwości magnetyczne głębszych poziomów mineralnych (C) są efektem obecności minerałów magnetycznych pochodzących z utworów geologicznych (podłoża skalnego) na których wytworzone zostały gleby (np. Lu 2000; Magiera i in. 2006; Karimi i in. 2017).

Głównymi źródłami pierwiastków w wierzchnich poziomach glebowych są procesy naturalne i aktywność ludzka, przy czym udział pierwiastków pochodzących z naturalnych źródeł jest mniejszy, niż udział antropogeniczny (Nriagu, Pacyna 1988). Wiele pierwiastków jest emitowanych do atmosfery podczas wysokotemperaturowych procesów technologicznych, jak również procesów spalania paliw stałych czy też procesów ekstrakcji (Pacyna i in. 1984). Charakterystyczną cechą tych pierwiastków jest współwystępowanie z antropogenicznymi minerałami żelaza, które formowane są podczas wyżej wspomnianych procesów technologicznych (Hulett i in. 1980). Większość pyłów przemysłowych zawiera antropogeniczne minerały żelaza, które powszechnie nazywane są technogenicznymi cząstkami magnetycznymi (ang. *Technogenic Magnetic Particles* – *TMPs*, Magiera i in. 2011) i charakteryzują się odmienną morfologią, strukturą krystalograficzną oraz stechiometrią, w porównaniu do naturalnie występujących minerałów żelaza (Jabłońska i in. 2010). Dlatego też podatność magnetyczna jest dość powszechnie wykorzystywana jako wskaźnik akumulacji potencjalnie toksycznych pierwiastków (ang. *Potentially Toxic Elements* – *PTEs*) oraz żelaza w wierzchnich poziomach glebowych. Korelacje podatności magnetycznej z pierwiastkami zależą przede wszystkim od źródła zanieczyszczeń przemysłowych. Jednakże to cynk i ołów są powszechnie uważane za

dobrze wskaźniki antropopresji w wierzchnich poziomach gleby oraz zazwyczaj wykazują wysokie dodatnie korelacje z podatnością magnetyczną (np. Heller i in. 1998; Chaparro i in. 2006; Attoucheik i in. 2017).

Celem pracy jest wykazanie, że geneza cząstek magnetycznych determinuje ich cechy charakterystyczne umożliwiając wyodrębnienie zróżnicowanych sygnałów magnetycznych w glebie, w zależności od ich źródła (sygnał geo-, pedo- i technogeniczny). Prezentowane badania oparte są o pomiary magnetyczne (podatności magnetycznej i częstotliwościowej zależności podatności magnetycznej), wsparte przez analizy geochemiczne (określenie zawartości wybranych pierwiastków współwystępujących z cząstkami magnetycznymi). Identyfikacja czynników decydujących o wzbogaceniu magnetycznym i geochemicznym gleb, przedstawiając przestrzenną zmienność koncentracji cząstek magnetycznych i pierwiastków w układzie wertykalnym, umożliwi także uzupełnienie wiedzy uzyskanej w wyniku dotychczasowych badań w tym zakresie.

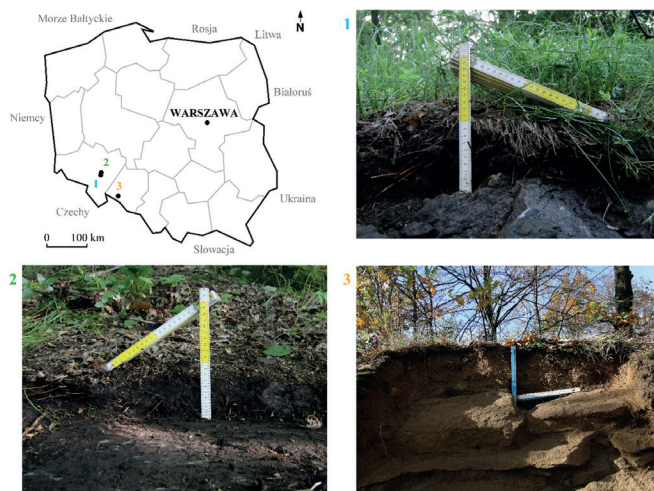
## Obszar badań i metody

Badania prowadzone były na obszarach leśnych zlokalizowanych w południowo-zachodniej części Polski (rys. 1 i tab. 1), podczas których wyróżnione zostały dwa typy gleb (tab. 2), w tym: dwie gleby inicjalne skaliste (litosole) i jeden ranker (ranker brunatny). Badane profile zlokalizowane były na wierzchowinach (o zerowym stopniu nachylenia).

Profil nr 1 przedstawia litosol wytworzony z wczesnodewońskich (Dubińska i in. 2004) skał masywu serpentynitowego Jordanów-Gogolów - JGSM (Przedgórze Sudeckie - ofiolit sudecki - Góra Radunia). Odkrywka glebowa wykonana została w okolicy szczytu Raduni, w około 100-letnim drzewostanie mieszanym z gatunkiem dominującym świerka pospolitego (*Picea abies* L.). Masyw Jordanów-Gogolów zbudowany jest głównie z zserpentynizowanych skał płaszczowych w różnych odmianach teksturalnych: serpentynity pseudomorficzne, serpentynity lizardyto-chryzotyłowe o budowie niepseudomorficznej, serpentynity antygorytowe o budowie niepseudomorficznej, azbesty chryzotyłowe i serpentynity zbudowane z rozetek lizardytu (Dubińska, Gunia 1997).

Profil nr 2 przedstawia litosol wytworzony na amfibolicie (Przedgórze Sudeckie - ofiolit sudecki - Góra Gozdnicza) wieku wczesnodewońskiego (Kryza, Pin 2010). Odkrywka wykonana została poniżej szczytu Gozdnicy w ponad 100-letnim lesie mieszanym: świerk pospolity (*Picea abies* Karst.), modrzew europejski (*Larix decidua* Mill.), brzoza brodawkowata (*Betula pendula* Roth), sosna zwyczajna (*Pinus silvestris* L.), buk zwyczajny (*Fagus sylvatica* L.) oraz czereśnia (*Prunus avium* L.). Występujące na badanym obszarze amfibolity to ciemnozielone ortoamfibolity afanitowe o strukturze skrytokrystalicznej (Majerowicz 1972) zbudowane głównie z amfibolu (hornblendy) i plagioklazów oraz akcesorycznie, m.in. z minerałów magnetycznych, takich jak: magnetyt czy ilmenit (Żaba 2010).

Profil nr 3 przedstawia ranker brunatny wytworzony na granitoidzie masywu żulowskiego (Przedgórze Sudeckie). Odkrywka wykonana została w przylegającym



Rys. 1. Schematyczna mapa obrazująca geograficzne położenie profili glebowych wraz z fotografiami: 1 – gleba inicjalna skalista wytworzona z serpentynitu, 2 – gleba inicjalna skalista wytworzona na amfibolicie, 3 – ranker brunatny wytworzony z granitoidu żułowskiego

Fig. 1. Schematic map, showing location of the soil profiles and photographs of: 1 – Lithosol (developed from serpentinite), 2 – Lithosol (developed on amphibolite), 3 – Brown Ranker (developed from granitoid)

bezpośrednio do Kopalni Granitu Kamienna Góra terenie zadrzewionym (na zachód od kamieniołomu). Występujące na badanym obszarze granitoidy żułowskie (wieku karbońskiego) to skały jasne, drobnoziarniste, głównie biotytowe o składzie granodiorytów lub granitów monzonitowych, które intrudowały w formie pni lub żył w utwory metamorficzne bloku przedsudeckiego (Depciuch, Lis 1972).

Materiał badawczy (w ilości od 500 do 1000 g) pobrany został z poszczególnych poziomów glebowych, z wykluczeniem podpoziomu organicznego O<sub>1</sub>, czyli ściółki. Natomiast w przypadku podłoża skalnego (poziom R) materiał był w postaci świeżo odlupanych fragmentów skały, z której wytworzyła się dana gleba.

Przed przystąpieniem do pomiarów i analiz laboratoryjnych, zarówno magnetycznych jak i niemagnetycznych, pobrane próbki gleby zostały doprowadzone do stanu powietrznie suchego i przesiane przez sito o średnicy oczek 2 mm. Z kolei pobrane próbki skały zostały skruszone i zmielone przy pomocy młynka (moździerza) agatowego (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein). Odpowiednio przygotowany materiał badawczy został przesypany do diamagnetycznych pojemniczków o objętości 10 cm<sup>3</sup> i stałej masie. Wypełnione próbką pojemniczki zostały ponownie zważone w celu ustalenia masy próbek.

Podatność magnetyczna jest wielkością fizyczną opisującą zdolność danej substancji do zmian namagnesowania pod wpływem działania przyłożonego (zewnętrznego) pola magnetycznego o niskim natężeniu (Thompson, Oldfield 1986). Podatność magnetyczna objętościowa ( $\kappa$ ) jest wyrażana przez stosunek objętościowego namagnesowania  $M$  (A·m<sup>-1</sup>) do stałego pola magnetycznego  $H$  (A·m<sup>-1</sup>). Natomiast podatność magnetyczna

Tabela 1. Geograficzna lokalizacja profili glebowych

Table 1. Geographic location of the soil profiles

Profil glebowy Soil profile	Lokalizacja profilu glebowego Soil profile location	Współrzędne geograficzne Coordinate	Wysokość n.p.m. Altitude above sea level	Dystans do źródła depozycji przemysłowej Distance to the source of industrial deposition
			(m)	(km)
1	Góra Radunia (województwo dolnośląskie) Mt Radunia (Lower Silesian Voivodeship)	N50.83874 E16.70607	569	Elektrownia Świebodzice (zasilana węglem kamiennym) ~28 Hard Coal Power Plant Świebodzice ~28 Elektrownia Czechnica (zasilana węglem kamiennym) ~38 Hard Coal Power Plant Czechnica ~38
2	Góra Gozdnicza (województwo dolnośląskie) Mt Gozdnicza (Lower Silesian Voivodeship)	N50.89526 E16.72641	301	Elektrownia Świebodzice (zasilana węglem kamiennym) ~27 Hard Coal Power Plant Świebodzice ~27 Elektrownia Wrocław (zasilana węglem kamiennym) ~36 Hard Coal Power Plant Wrocław ~36
3	Kamienna Góra (województwo opolskie) Kamienna Góra (Opole Voivodeship)	N50.38887 E17.27342	340	Elektrownia Opole (zasilana węglem kamiennym) ~59 Hard Coal Power Plant Opole ~59 Elektrownia Blachownia (zasilana węglem kamiennym) ~71 Hard Coal Power Plant Blachownia ~71

masowa ( $\chi$ ) jest wyrażana przez stosunek podatności magnetycznej objętościowej ( $\kappa$ ) do gęstości objętościowej próbki ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) i umożliwia porównanie próbek o różnej gęstości (np. próbek pochodzących z różnych poziomów gleby). W Międzynarodowym Układzie Jednostek Miar, czyli w układzie SI (fr. *Système International d'Unités*), podatność magnetyczna objętościowa jest wielkością bezwymiarową, natomiast podatność magnetyczna masowa wyrażana jest w  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Podatność magnetyczna wykazuje zależność częstotliwościową w przypadku obecności w próbce ziaren superparamagnetycznych. Zależność częstotliwościową podatności magnetycznej (objętościowej -  $\kappa_{fd}$  % lub masowej -  $\chi_{fd}$  %) jest parametrem wyliczonym w oparciu o pomiary podatności magnetycznej w dwóch częstotliwościach, niskiej -  $f_l$  (ang. *low frequency*) i wysokiej -  $f_h$  (ang. *high frequency*) (Hunt i in. 1995):

$$\chi_{fd} \% = \frac{\chi_{f(465 \text{ Hz})} - \chi_{f(4650 \text{ Hz})}}{\chi_{f(465 \text{ Hz})}} \times 100\% \quad (1)$$

Tabela 2. Charakterystyka fizyko-chemiczna profili glebowych; C – węgiel organiczny, N – azot całkowity, Hh – kwasowość hydrolityczna, S – suma kationów wymiennych, T – pojemność sorpcyjna, V – wysycenie kationami

Table 2. Basic soil analyses of the profiles; C – organic carbon, T – total nitrogen, HA – hydrolytic acidity, BC – base cations, CEC – cation exchange capacity, BS – base saturation

Profil glebowy Soil profile		1		2		3		
Typ/rodzaj Type/bedrock		Litosol/serpentyt Lithosol/serpentine		Litosol/amfibolit Lithosol/amphibolite		Ranker brunatny/granit Brown Ranker/granitoid		
Poziom Horizon		AC	R	Ofh Oea	R	Ah	BbrC BoC	R
Głębokość Depth	(cm)	0,0-8,0	>8,0	0,0-10,0	>10,0	0,0-5,0	5,0-21,0	>21,0
pH	(H <sub>2</sub> O)	4,9	-	4,4	-	5,1	5,1	-
C	(%)	1,42	-	12,35	-	6,63	-	-
N		0,11	-	0,81	-	0,45	-	-
C/N		12,91	-	15,26	-	14,9	-	-
CaCO <sub>3</sub>		-	-	-	-	-	-	-
Hh HA	(cmol(+)kg <sup>-1</sup> )	7,64	-	25,97	-	8,71	3,70	-
S BS		3,78	-	2,42	-	8,63	0,99	-
T CEC		11,42	-	28,39	-	17,34	4,69	-
V BS	(%)	33,10	-	8,52	-	49,77	21,11	-
Piasek Sand	(%)	19	-	-	-	82	67	-
Pył Silt		73	-	-	-	17	28	-
Il Clay		8	-	-	-	1	6	-

Zależność częstotliwościowa podatności magnetycznej nie była liczona dla próbek charakteryzujących się wartościami  $\kappa < 20 \times 10^{-5}$  jednostek SI, gdyż błąd procentowy wyniku może być zbyt duży (Dearing i in. 1996).

Za pomocą aparatury pomiarowej – miernika MS2 Bartington (Bartington Instruments Ltd.) wyposażonego w czujnik MS2B (przeznaczony do pomiarów w dwóch częstotliwościach: niskiej – 465 Hz i wysokiej – 4650 Hz) – zostały wykonane pomiary objętościowej podatności magnetycznej.

W kolejnym etapie, w oparciu o uzyskane wartości  $\kappa$ , zostały wyliczone wartości masowej podatności magnetycznej oraz zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej. W ramach badań niemagnetycznych wykonane zostały podstawowe analizy

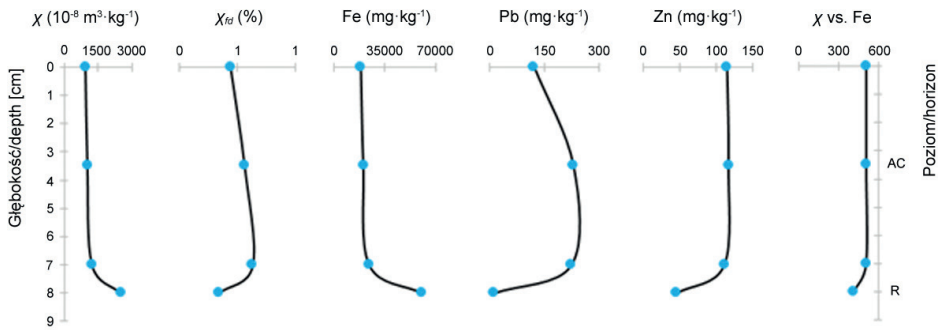
fizyko-chemiczne (w charakterze danych dokumentujących klasyfikację badanych gleb) oraz określono zawartość wybranych pierwiastków (Fe, Pb i Zn) w próbkach glebowych pochodzących z różnych poziomów. Do badań wykorzystano metodę płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ang. *Flame Atomic Absorption Spectrometer – FAAS*) przy użyciu aparatu PerkinElmer (PerkinElmer Inc.), po uprzednim przesianiu próbek przez sito o średnicy oczek 0,2 mm i ekstrakcji w wodzie królewskiej.

Wyodrębnienie wzbogacenia geochemicznego różnego pochodzenia (naturalnego czy technogenicznego) w profilu glebowym zostało przeprowadzone w oparciu o zastosowanie wskaźnika geoakumulacji (ang. *Geoaccumulation Index – Igeo*; Müller 1969). Igeo został obliczony jako logarytm ( $\log_2$ ) ilorazu koncentracji rozpatrywanego pierwiastka – Cn (Pb i Zn) w analizowanej próbce, pochodzącej z danego poziomu glebowego, do zawartości tego samego pierwiastka w podłożu skalnym – poziom R (przyjęte tło geochemiczne – Bn) pomnożonej przez współczynnik (1,5) uwzględniający naturalną zmienność litologiczną tła geochemicznego.

## Wyniki i dyskusja

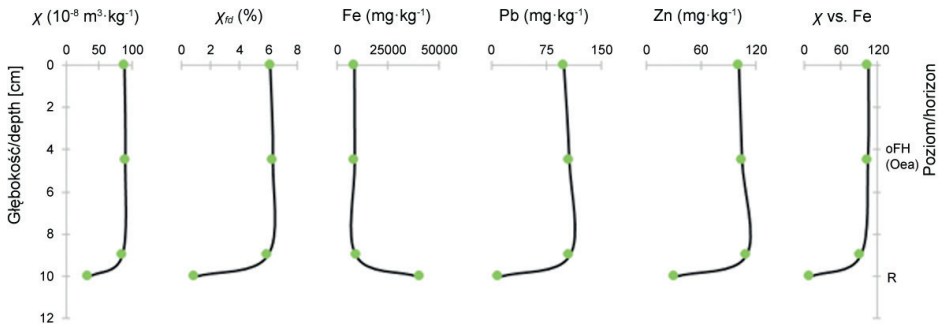
W przypadku gleby wytworzonej ze skał (poziom R) charakteryzujących się wysokimi wartościami podatności magnetycznej, wyróżnienie wzbogacenia magnetycznego innego niż geogeniczne jest wyzwaniem. Stwierdzone w serpentynicie (profil nr 1) geogeniczne i silne magnetycznie minerały (magnetyt i/lub maghemit i/lub tytanomagnetyt i/lub tytanomaghemit) (Szuszkiewicz i in., 2016) podlegają procesom wietrzenia oraz ich redystrybucji w glebie. Dlatego też wartości podatności magnetycznej w wierzchnich (nieorganicznych) poziomach gleby są zdecydowanie bardziej zależne od geologii, niż antropopresji czy pedogenezy. Z kolei w przypadku gleb wytworzonych ze skał, które charakteryzują się stosunkowo niskimi wartościami podatności magnetycznej (z powodu dominacji diamagnetyków i/lub paramagnetyków i/lub antyferromagnetyków), stanowią dobrą matrycę do wykrywania wzbogacenia magnetycznego różnego pochodzenia (profile nr 2 i 3).

W profilu nr 1 wartość  $\chi$  wzrasta wraz z głębokością i osiąga maksimum w podłożu skalnym (poziom R), jednoznacznie wskazując na dominację geogenicznego wzbogacenia magnetycznego (rys. 2). Kolejną specyficzną cechą tego profilu są niskie wartości zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej (rys. 2) oraz prawdopodobnie maskowanie przez silny geogeniczny sygnał magnetyczny obecności TMPs (Jordanova i in. 2016). Maskowanie wzbogacenia technogenicznego przez geogeniczne w glebie wytworzonej na silnie magnetycznej skale (i.e. serpentynicie) wydaje się być czymś zupełnie naturalnym, w szczególności biorąc pod uwagę szeroki zakres wartości podatności magnetycznej pyłów i/lub popiołów lotnych (Szuszkiewicz i in. 2015). Jednakże wzrost wartości parametru  $\chi/Fe$  (jednocześnie przy stosunkowo niskich zawartościach żelaza) w poziomie przejściowym AC, w porównaniu do podłoża skalnego (poziomu R), może także sugerować technogeniczne wzbogacenie magnetyczne (rys. 2).



Rys. 2. Rozkład pionowy masywnej podatności magnetycznej ( $\chi$ ), zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ), zawartości żelaza (Fe), zawartości ołowiu (Pb), zawartości cynku (Zn), stosunku  $\chi/Fe$  ( $10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Fe}$ ) w glebie inicjalnej skalistej wytworzonej z serpentynitu (profil nr 3)

Fig. 2. The vertical distribution of mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ), frequency-dependent susceptibility ( $\chi_{fd}$ ), iron concentration (Fe), lead concentration (Pb), zinc concentration (Zn), ratio  $\chi/Fe$  ( $10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Fe}$ ) in Lithosol (developed from serpentinite)



Rys. 3. Rozkład pionowy masywnej podatności magnetycznej ( $\chi$ ), zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ), zawartości żelaza (Fe), zawartości ołowiu (Pb), zawartości cynku (Zn), stosunku  $\chi/Fe$  ( $10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Fe}$ ) w glebie inicjalnej skalistej wytworzonej na amfibolicie (profil nr 2)

Fig. 3. The vertical distribution of mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ), frequency-dependent susceptibility ( $\chi_{fd}$ ), iron concentration (Fe), lead concentration (Pb), zinc concentration (Zn), ratio  $\chi/Fe$  ( $10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Fe}$ ) in Lithosol (developed on amphibolite)

Natomiast w profilu nr 2 (rys. 3), w poziomie Ofh maksymalnej wartości  $\chi$  ( $90,4 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ), towarzyszy stosunkowo wysoka wartość  $\chi_{fd}$  (6,5%). W profilu tym dominującym czynnikiem odpowiedzialnym za pochodzenie wzbogacenia magnetycznego jest obecność pedogenicznych cząstek magnetycznych. Wynika to z faktu, iż parametr  $\chi_{fd}$  powyżej 5%, odzwierciedla znaczący udział bardzo drobnych ziaren superparamagnetycznych będących efektem procesów pedogenicznych (Dearing i in. 1996).



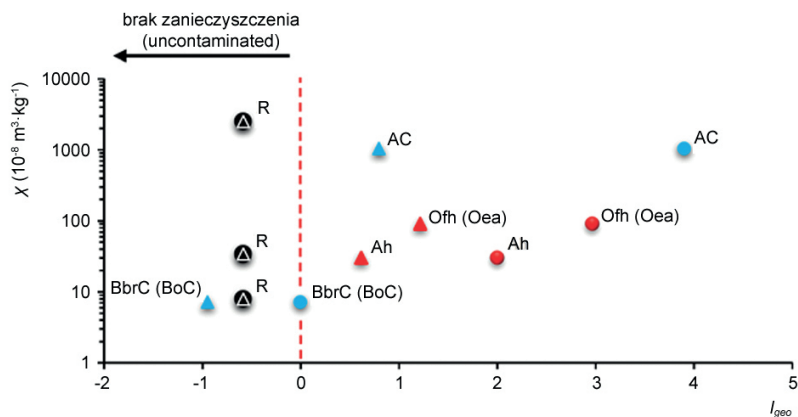


Rys. 4. Rozkład pionowy masy podatności magnetycznej ( $\chi$ ), zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ), zawartości żelaza (Fe), zawartości ołowiu (Pb), zawartości cynku (Zn), stosunku  $\chi/\text{Fe}$  ( $10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Fe}$ ) w rankerze brunatnym wytworzonym z granitoidu żułowskiego (profil nr 1)

Fig. 4. The vertical distribution of mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ), frequency-dependent susceptibility ( $\chi_{fd}$ ), iron concentration (Fe), lead concentration (Pb), zinc concentration (Zn), ratio  $\chi/\text{Fe}$  ( $10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Fe}$ ) in Brown Ranker (developed from granitoid)

Rozkład pionowy masy podatności magnetycznej w profilu nr 3 charakteryzuje się wyraźnie zaznaczonym wzrostem wartości w wierzchnim poziomie gleby – poziomie Ah, (rys. 4). Widoczny wzrost wartości  $\chi$  nazywany jest pikem technogenicznym. Pik ten jest typowy dla antropogenicznego wzbogacenia magnetycznego, czyli akumulacji TMPs w wyniku depozycji pyłów i/lub popiołów lotnych w wierzchnich poziomach gleby. Ponadto technogeniczne wzbogacenie magnetyczne odzwierciedla także rozkład parametru  $\chi/\text{Fe}$ , którego przebieg jest niemalże identyczny do przebiegu wartości  $\chi$  w tym profilu. Zastosowany parametr ( $\chi/\text{Fe}$ ) dostarcza informacji na temat zmian wartości podatności magnetycznej spowodowanej udziałem ferrimagnetycznych tlenków żelaza (Szuszkiewicz i in. 2016). Kolejną charakterystyczną cechą omawianego profilu są niskie wartości  $\chi_{fd}$  w poziomie Ah (rys. 4). Wartości  $\chi_{fd}$  poniżej 3% wskazują na dominację ziaren wielodomenowych TMPs, bądź też geogenicznych cząstek magnetycznych nad superparamagnetykami (Dearing i in. 1996; Lu i in. 2008). Jednakże biorąc pod uwagę skałę (tj. granit charakteryzujący się niskimi wartościami  $\chi = 7,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , rys. 4), z której wytworzył się profil, należy interpretować niską wartości  $\chi_{fd}$  jako wskaźnik dominacji TMPs, gdyż naturalne (geogeniczne) cząstki magnetyczne (ferrimagnetyki *sensu stricto*) w tym profilu nie występują.

Zależność pomiędzy podatnością magnetyczną i typowymi technogenicznymi pierwiastkami (Pb i Zn) prezentuje diagram stosunku  $\chi$  do Igeo (rys. 5). Biorąc pod uwagę przyjęte wartości graniczne dla Igeo (Müller 1981) można w sposób bezpośredni wydzielić dwie grupy próbek. Pierwsza grupa zlokalizowana jest na prawo od przyjętych wartości granicznych dla Igeo i jest zdominowana przez wierzchnie poziomy glebowe (poziomy Ofh i Ah oraz poziom mineralny, przejściowy AC; rys. 5). Z kolei, druga grupa próbek umiejscowiona jest na lewo od przyjętych wartości granicznych i odnosi się do



Rys. 5. Masowa podatność magnetyczna ( $\chi$ ) versus wskaźnik geoakumulacji ( $I_{geo}$ ) dla ołowiu (Pb) i cynku (Zn) w próbkach pochodzących z różnych poziomów gleby; kropka -  $I_{geo}$  dla Pb, trójkąt -  $I_{geo}$  dla Zn, kolor czerwony - wierzchnie poziomy glebowe (Ofh i Ah), niebieski kolor - poziomy mineralne przejściowe (AC i BbrC), kolory czarny i biały - podłoże skalne (R); sześć klas  $I_{geo}$  (Müller 1981):  $I_{geo} \leq 0$  - niezanieczyszczona,  $0 < I_{geo} < 1$  - niezanieczyszczona do umiarkowanie zanieczyszczona,  $1 < I_{geo} < 2$  - umiarkowanie zanieczyszczona,  $2 < I_{geo} < 3$  - umiarkowanie do silnie zanieczyszczona,  $3 < I_{geo} < 4$  - silnie zanieczyszczona,  $4 < I_{geo} < 5$  - silnie do ekstremalnie zanieczyszczona,  $I_{geo} > 5$  - ekstremalnie zanieczyszczona

Figure 5. Mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ) versus geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ) for lead (Pb) and zinc (Zn); dot -  $I_{geo}$  for Pb, triangle -  $I_{geo}$  for Zn, red color - topsoil horizon (Oea and Ah), blue color - transitional subsoil horizon (AC and BoC), black and white color - bedrock (horizon R); six classes of the geoaccumulation index (Müller 1981):  $I_{geo} \leq 0$  - practically uncontaminated,  $0 < I_{geo} < 1$  - uncontaminated to moderately contaminated,  $1 < I_{geo} < 2$  - moderately contaminated,  $2 < I_{geo} < 3$  - moderately to heavily contaminated,  $3 < I_{geo} < 4$  - heavily contaminated,  $4 < I_{geo} < 5$  - heavily to extremely contaminated,  $I_{geo} > 5$  - extremely contaminated

próbek podłoża skalnego (poziom R) oraz próbki pochodzącej z głębszego poziomu mineralnego (przejściowego) BbrC (rys. 5).

Obserwowane w poziomach Ofh, Ah i AC (rys. 2-4) wzbogacenie geochemiczne (w Fe, Pb i Zn) jest rezultatem braku stosowania w Polsce w elektrowniach efektywnych elektrofiltrów, aż do początku lat 90. XX w. Pomimo tego, że poziom depozycji pyłów i/lub popiołów lotnych drastycznie spada, efekt akumulacji jest wciąż wykrywalny w glebie z powodu obecności TMPs. Same zjawisko wykrywalności TMPs zostało potwierdzone przez wielu autorów (np. Hunt i in. 1984; Matysek i in. 2008; Łukasik i in. 2016).

## Wnioski

Wertykalna zmienność wartości podatności magnetycznej w profilach glebowych odzwierciedla stopień zmienności pozostałych analizowanych parametrów.

W odniesieniu do profilu wytworzonego z granitu, magnetyczny i geochemiczny sygnał w wierzchnim poziomie mineralnym (Ah) jest efektem wzbogacenia w TMPs (i.e. wzrost wartości  $\chi$ , której towarzyszą podwyższone koncentracja ołowiu i cynku). Wskaźnik Igeo wyliczony dla Pb i Zn jest pomocny przy wskazywaniu technogenicznego udziału i stopnia zanieczyszczenia wierzchnich poziomów gleby, niezależnie od występujących skał – podłoża skalnego (poziomu R).

W niniejszych badaniach pedogeniczne wzbogacenie magnetyczne związane było z podpoziomem organicznym Ofh, gdzie stwierdzona została obecność superparamagnetycznych cząstek.

W przypadku geogenicznego wzbogacenia magnetycznego wysoka wartość podatności magnetycznej w poziomie mineralnym (przejściowym) AC wskazuje na dominującą rolę procesów wietrzenia i redystrybucji ferrimagnetycznych minerałów z podłoża skalnego (poziom R) do wierzchnich poziomów gleby.

## Podziękowania

Prezentowane wyniki badań są częścią autorskiego projektu pt. „Wykorzystanie magnetometrii w celu określenia wpływu podłoża geologicznego na skałę macierzystą w oparciu o ich właściwości magnetyczne i geochemiczne”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2011/01/N/ST10/07548).

## L i t e r a t u r a

- Attoucheik L., Jordanova N., Bayou B., Lagroix F., Jordanova D., Maouche S., Henry B., Boutaleb A., 2017, Soil metal pollution from former Zn-Pb mining assessed by geochemical and magnetic investigations: case study of the Bou Caid area (Tissemsilt, Algeria), *Environmental Earth Sciences*, 76, 298, DOI: 10.1007/s12665-017-6622-9
- Cao L., Appel E., Hu S., Yin G., Lin H., Rösler W., 2015, Magnetic response to air pollution recorded by soil and dust-loaded leaves in a changing industrial environment, *Atmospheric Environment*, 119, 304-313, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.06.017
- Chaparro M.A.E., Gogorza C.S.G., Chaparro M.A.E., Irurzun M.A., Sinito A.M., 2006, Review of magnetism and pollution studies of various environments in Argentina, *Earth, Planets and Space*, 58 (10), 1411-1422, DI: 10.1186/BF03352637
- Dearing J.A., Dann R.J.L., Hay K., Lees J.A., Loveland P.J., Maher B.A., O'Grady K., 1996, Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials, *Geophysical Journal International*, 124, 228-240, DOI: 10.1111/j.1365-246X.1996.tb06366.x
- Depciuch T., Lis J., 1972, Wiek bezwzględny (K-Ar) granitoidów strzelińskich, *Kwartalnik Geologiczny*, 16 (1), 95-102

- Dubińska E., Bylina P., Kozłowski A., Dörr W., Nejbert K., Schastok J., Kulicki C., 2004, U-Pb dating of serpentinization: hydrothermal zircon from a metasomatic rodingite shell (Sudetic ophiolite, SW Po-land), *Chemical Geology*, 203 (3-4), 183-203, DOI: 0.1016/j.chemgeo.2003.10.005
- Dubińska E., Gunia P., 1997, The Sudetic ophiolite: current view on its geodynamic model, *Geological Quarterly*, 41 (1), 1-20
- Geiss C., Zanner W., 2006, How abundant is pedogenic magnetite? Abundance and grain size estimates for loessic soils based on rock magnetic analyses, *Journal of Geophysical Research*, 111 (B12), DOI: 10.1029/2006JB004564
- Górka-Kostrubiec B., Król E., Teisseyre-Jeleńska M., 2013, Magnetometria jako narzędzie do oceny zanie-czyszczenia środowiska, *Prace i Studia Geograficzne*, 51, 17-28
- Grabowska T., 2013, Magnetometria stosowana w badaniach środowiska. Tom II, Wydawnictwo AGH, Kraków, 172 s.
- Grison H., Petrovský E., Kapička A., Hanzlikova H., 2017, Detection of the pedogenic magnetic fraction in volcanic soils developed on basalts using frequency-dependent magnetic susceptibility: comparison of two instruments, *Geophysical Journal International*, 209 (2), 654-660, DOI: 10.1093/gji/ggx037
- Heller F., Strzyszczyński Z., Magiera T., 1998, Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland, *Journal of Geophysical Research. Solid Earth*, 103 (B8), 17767-17774, DOI: 10.1029/98JB01667
- Howard J.L., Orlicki K.M., 2016, Composition, micromorphology and distribution of microartifacts in anthropogenic soils, Detroit, Michigan, USA, *Catena*, 138, 103-116, DOI: 10.1016/j.catena.2015.11.016
- Hulett L.D., Weinberger A.J., Northcutt K.J., Ferguson M., 1980, Chemical species in fly ash from coal-burning power plant, *Science*, 210 (4476), 1356-1358, DOI: 10.1126/science.210.4476.1356
- Hunt A., Jones J., Oldfield F., 1984, Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin, *Science of the Total Environment*, 33 (1-4), 129-139, DOI: 10.1016/0048-9697(84)90387-5
- Hunt C.P., Moskowitz B.M., Banerjee S.K., 1995, Magnetic properties of rocks and minerals, *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants*, 3, 189-204, DOI: 10.1029/RF003p0189
- Jabłońska M., Janeczek J., Magiera T., 2010, Mineral composition and morphology of magnetic particles in industrial dust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, (12), A441-A450
- Jordanova N., Jordanova D., Petrov P., 2016, Soil magnetic properties in Bulgaria at a national scale - challenges and benefits, *Global and Planetary Change*, 137, 107-122, DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.12.015
- Karimi A., Haghnia G.H., Ayoubi S., Safari T., 2017, Impacts of geology and land use on magnetic susceptibility and selected heavy metals in surface soils of Mashhad plain, northeastern Iran, *Journal of Applied Geophysics*, 138, 127-134, DOI: 10.1016/j.jappgeo.2017.01.022
- Kryza R., Pin C., 2010, The Central-Sudetic ophiolites (SW Poland): Petrogenetic issues, geochronology and palaeotectonic implications, *Gondwana Research*, 17 (2-3), 292-305, DOI: 10.1016/j.gr.2009.11.001

- Le Borgne E., 1955, Susceptibilité magnétique anormale du sol superficial, *Annales de Géophysique*, 11, 399-419
- Lu S.G., 2000, Lithological factors affecting magnetic susceptibility of subtropical soils, Zhejiang Prov-ince, China, *Catena*, 40 (4), 359-373, DOI: 10.1016/S0341-8162(00)00092-8
- Lu S.-G., Xue Q.-F., Zhu L., Yu J.-Y., 2008, Mineral magnetic properties of a weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China, *Catena*, 73 (1), 23-33, DOI: 10.1016/j.catena.2007.08.004
- Lukasik A., Magiera T., Lasota J., Błońska E., 2016, Background value of magnetic susceptibility in forest topsoil: Assessment on the basis of studies conducted in forest preserve of Poland, *Geoderma*, 264, 140-149, DOI : 10.1016/j.geoderma.2015.10.009
- Lukasik A., Szuszkiewicz M., Magiera T., 2015, Impact of artifacts on topsoil magnetic susceptibility enhancement in urban parks of the Upper Silesian conurbation datasets, *Journal of Soils and Sediments*, 15, 1836-1846, DOI : 10.1007/s11368-014-0966-5
- Magiera T., Jabłońska M., Strzyszc Z., Rachwał M., 2011, Morphological and mineralogical forms of technogenic magnetic particles in industrial dusts, *Atmospheric Environment*, 45 (24), 4281-4290, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.076
- Magiera T., Strzyszc Z., Kapička A., Petrovský E., 2006, Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe, *Geoderma*, 130 (3-4), 299-311, DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.02.002
- Maher B.A., Taylor R.M., 1988, Formation of ultrafine-grained magnetite in soils, *Nature*, 336, 368-370, DOI: 10.1038/336368a0
- Majerowicz A., 1972, Masyw granitowy Strzegom – Sobótka, *Geologia Sudetica*, 6, 7-96
- Matysek D., Raclavska H., Raclavsky K., 2008, Correlation between Magnetic Susceptibility and Heavy Metal Concentrations in Forest Soils of the Eastern Czech Republic, *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 13 (1), 13-26, DOI: 10.2113/JEEG13.1.13
- Müller G., 1969, Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *Geojournal*, 2, 108-118
- Müller G., 1981, Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme, *Chemical Zeitung*, 105, 157-164
- Mullins C.E., 1977, Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – A review, *Journal of Soil Science*, 28 (2), 223-246, DOI: 10.1111/j.1365-2389.1977.tb02232.x
- Nriagu J.O., Pacyna J.M., 1988, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, 333, 134-139, DOI: 10.1038/333134a0
- Pacyna J.M., Semb A., Hanssen J.E., 1984, Emission and long-range transport of trace elements in Eu-rope, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 364 (3), 163-178, DOI: 10.3402/tellusb.v36i3.14886
- Petrovský E., Elwood B., 1999, Magnetic monitoring of air-, land- and water pollution, [w:] *Quaternary climates, environments and magnetism*, B. Maher, R. Thompson (red.), Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 279-322, DOI: 10.1017/CBO9780511535635.009
- Petrovský E., Kapička A., Jordanova N., Knab M., Hoffmann V., 2000, Low-field magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems, *Environmental Geology*, 39, 312-318, DOI: 10.1007/s002540050010

- Petrovský E., Remeš J., Kapička A., Podrázský V., Grison H., Borůvka L., 2018, Magnetic mapping of distribution of wood ash used for fertilization of forest soil, *Science of the Total Environment*, 626, 228-234, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.095
- Strzyszc Z., Tölle R., Katur J., 1988, Zur Anwendung eines Hochfrequenten Messverfahrens für den Nachweis von Ferromagnetischen Eisen in der Umwelt, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 3-4, 137-143
- Systematyka gleb Polski, 2011, *Roczniki Gleboznawcze*, 62 (3), 193 s.
- Szuszkiewicz M., Łukasik A., Magiera T., Mendakiewicz M., 2016, Combination of geo- pedo- and technogenic magnetic and geochemical signals in soil profiles – Diversification and its interpretation: A new approach, *Environmental Pollution*, 214, 464-477, DOI: 10.1016/j.envpol.2016.04.044
- Szuszkiewicz M., Magiera T., Kapička A., Petrovský E., Grison H., Gołuchowska B., 2015, Magnetic characteristics of industrial dust from different sources of emission: A case study of Poland, *Journal of Applied Geophysics*, 116, 84-92, DOI: 10.1016/j.jappgeo.2015.02.027
- Thompson R., Oldfield F., 1986, *Environmental magnetism*, Allen and Unwin, London
- Żaba J., 2010, *Ilustrowana encyklopedia skał i minerałów*, Wydawnictwo Videograf II, Chorzów

## S t r e s z c z e n i e

Celem niniejszej pracy było scharakteryzowanie źródeł pochodzenia cząstek magnetycznych na przykładzie gleby inicjalnej skalistej i rankera. Analiza rozkładów pionowych wybranych parametrów magnetycznych i geochemicznych prowadzona była w trzech profilach glebowych wytworzonych z/na różnym podłożu skalnym (serpentyńczie, amfibolicie i granitoidzie). Prezentowane badania oparte zostały o wykorzystanie wybranych parametrów magnetycznych: podatność magnetyczna ( $\chi$ ) i jej zależność częstotliwościowa ( $\chi_{fd}$ ), wspartych przez analizy geochemiczne (określenie zawartości wybranych potencjalnie toksycznych pierwiastków (PTEs: Pb i Zn) oraz Fe, a także zastosowanie wskaźnika geoakumulacji (Igeo). Wyniki wskazują na wertykalną zmienność wartości  $\chi$  w profilach glebowych, która także odzwierciedla stopień zmienności pozostałych parametrów. W przypadku geogenicznego wzbogacenia magnetycznego wysoka wartość podatności magnetycznej w poziomie mineralnym (przejściowym) AC wskazuje na dominującą rolę procesów wietrzenia i redystrybucji ferrimagnetycznych minerałów z podłoża skalnego (poziomu R) do wierzchnich poziomów gleby. Natomiast, pedogeniczne wzbogacenie magnetyczne związane było z podpoziomem organicznym Ofh, gdzie stwierdzona została obecność superparamagnetycznych cząstek. W odniesieniu do profilu wytworzonego z granitu, magnetyczny i geochemiczny sygnał w wierzchnim poziomie mineralnym (Ah) jest efektem wzbogacenia w technogeniczne cząstki magnetyczne (TMPs).

Słowa kluczowe: magnetyzm środowiskowy, wzbogacenia magnetyczne, potencjalnie toksyczne pierwiastki.

## S u m m a r y

The primary aim of this study was to characterize the origin and nature of magnetic particles on the example of Lithosol and Ranker. Analyses of the vertical distribution of selected magnetic and geochemical parameters were conducted in three different soil profiles developed on various bedrock to describe the local conditions and factors affecting magnetic enhancement. Examined soil profiles represent two type of soils (one Brown Ranker and two Lithosol) developed from igneous – plutonic (granitoid) and metamorphic (amphibolite and serpentinite) rocks, respectively. The measured magnetic parameters include: volume ( $\kappa$ ) and mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ) as well as frequency-dependent of magnetic susceptibility ( $\chi_{fd}$ ). Moreover, magnetic data were supported by geochemical measurement of the selected Potentially Toxic Elements (PTEs: Pb and Zn) and Fe content, and quantification of soil pollution parameter (i.e. Geoaccumulation Index – Igeo). The results show that the vertical variability of  $\chi$  values in soil profiles results also in a high variability of other presented 'parameters'. In the case of geogenic magnetic enhancement, the high magnetic susceptibility values measured in mineral (transitional) horizon AC indicated the predominant role of weathering processes together with the redistribution of ferrimagnetic minerals from bedrock (i.e. R horizon) to the topsoil. Whereas, the pedogenic magnetic enhancement was related to organic subhorizon Oea (in soil profile developed on amphibolite) and reflects the occurrence of ultra-fine superparamagnetic particles. Magnetic and geochemical signal in the topsoil horizon (i.e. Ah) of profile developed from granite cause the enhancement of Technogenic Magnetic Particles (TMPs), i.e. the increment of  $\chi$  is accompanied with the high concentration of iron, lead and zinc.

Key words: environmental magnetism, magnetic enhancement, potentially toxic elements.

