

## ***Podatność magnetyczna gleb Pienińskiego Parku Narodowego jako efekt antropogenicznych zanieczyszczeń atmosfery\****

Soil magnetic susceptibility in the Pieniny National Park  
as a result of anthropogenic air pollution

TADEUSZ MAGIERA

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41–813 Zabrze*

**Abstract.** Currently scientists need fast and inexpensive methods of estimating the soil pollution in areas exposed to increased immission by atmospheric particles of industrial origin which in some conditions could be alternative to traditional, chemical techniques. One of such methods is soil magnetometry, which seems to be suitable tool, at least in some cases. A study of the distribution of the magnetic susceptibility value within 5 soil profiles in the Pieniny National Park is an example of such methods.

### WSTĘP

Badania podatności magnetycznej gleb zostały zapoczątkowane w latach 50. przez Le Borgne'a (1955), który jako pierwszy dostrzegł i opisał zjawisko skokowego wzrostu wartości podatności magnetycznej górnych poziomów gleb w niektórych rejonach. Le Borgne, a po nim i inni zaczęli badać mechanizmy kierujące tym zjawiskiem. Dostrzeżono związek pomiędzy wzrostem podatności magnetycznej gleb, a przebiegiem niektórych procesów pedogenicznych, w trakcie których wytwarzają się magnetyczne tlenki żelaza (Łu-

kszin i in. 1968; Vadiunina, Babanin 1972), litologią (Mullins, Tite 1973), zjawiskami klimatycznymi (Tite, Linington 1975) oraz pożarami lasów (Le Borgne 1960). We wszystkich tych zjawiskach podstawą wzrostu podatności magnetycznej górnej warstwy gleb było powstawanie drobnych kryształów ferrimagnetycznych tlenków żelaza (magnetyt, maghemit) in situ w glebie w wyniku skomplikowanych procesów pedogenicznych.

W drugiej połowie lat siedemdziesiątych stwierdzono antropogeniczny charakter kulistych cząstek magnetycznych znajdujących w osadach morskich oraz zasugerowano, że źródłem ich może być spalanie paliw stałych (Doyle i in. 1976; Scoullou i in. 1979; Puffer i in. 1980). Jednocześnie zauważono znaczny wzrost wartości podatności magnetycznej gleb w rejonach przemysłowych i zurbanizowanych (Thompson, Oldfield 1986). Rozpoczęcie pomiarów podatności magnetycznej w Polsce w najbardziej uprzemysłowio-

\* Badania były realizowane w ramach Grantu KBN nr. 3 P407 066. Pragnę jednocześnie podziękować Prof. Zygmuntowi Strzyszcowskiemu za opiekę naukową w trakcie prowadzenia badań, Prof. Friedrichowi Hellerowi za pomoc w trakcie badań magnetycznych prowadzonych w laboratorium geomagnetycznym Instytutu Geofizyki ETH w Zurychu oraz merytoryczną konsultację i pomoc w interpretacji wyników pomiarów magnetycznych.

nym i zanieczyszczonym rejonie Górnego Śląska potwierdziło przypuszczenie o bardzo wysokiej wartości podatności magnetycznej gleb w tym rejonie nie spadającym poniżej  $500 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , a lokalnie wokół hut żelaza i dużych elektrowni węglowych dochodzącej do wartości  $1500 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  (Strzyszczyński i in. 1988; Strzyszczyński 1989a, b, 1993; Strzyszczyński i in. 1994, 1996), przy czym tło dla terenów słabo zanieczyszczonych waha się zależnie od rodzaju podłoża skalnego, rodzaju gleb i odległości od źródeł emisji w granicach  $30 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  (Słowiński Park Narodowy) do  $150 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  (większość rejonów rolniczych i leśnych woj. opolskiego i częstochowskiego).

Zauważalny wzrost wartości podatności magnetycznej górnej warstwy gleby (głównie podpoziomy fermentacyjny –  $O_f$  i humusowy –  $O_h$  poziomu organicznego) zauważalny jest również w wielu innych rejonach Polski nawet znacznie oddalonych od dużych źródeł emisji. Do niedawna był on uważany wyłącznie za wynik procesów naturalnych jednak analiza możliwości transgranicznego transportu zanieczyszczeń pyłowych, w tym i popiołów lotnych zawierających znaczne ilości cząstek magnetycznych wskazuje na to, że również i w tych odległych rejonach wzrost podatności magnetycznej górnej warstwy gleby może mieć charakter antropogeniczny. Potwierdzone to zostało faktem odkrycia cząstek magnetycznych pochodzących ze spalania paliw stałych w torfowiskach Finlandii (Oldfield i in. 1981) i Kanady (Tolonen, Oldfield 1986) na obszarach oddalonych setki kilometrów od dużych źródeł emisji. Ilości spalanego węgla w Polsce (ok. 108 mln t węgla kamiennego i 67 mln t węgla brunatnego rocznie), rozmieszczenie dużych elektrowni węglowych w Polsce oraz wysokości ich kominów zwiększające zasięg transportu pyłów i popiołów lotnych przez wiatry i prądy powietrzne, skłania do przypuszczeń, że ferrimagnetyczne cząstki pochodzenia antropogenicznego mogą być obecne w glebach niemal w każdym zakątku kraju. Nie można również zapominać o oddziaływaniu lokalnych źródeł tzw. niskiej emisji, które również powodują wzrost zapylenia i wzrost podatności magnetycznej gleb.

Przy rozpoznawaniu naturalnego bądź antro-

pogenicznego charakteru cząstek magnetycznych istotnym jest ich rozmieszczenie w obrębie profilu glebowego wyrażane przebiegiem wartości podatności magnetycznej oraz wielkość domen magnetycznych. W przypadku litologicznego pochodzenia z wietrzejących skał podłoża, magnetyczne tlenki żelaza koncentrują się w dolnej części profilu. Magnetyt lub maghemit wytwarzające się w górnej warstwie glebowej w wyniku skomplikowanych procesów pedogenicznych, które powodują czasami naturalny wzrost wartości podatności magnetycznej górnej części profilu glebowego, występują w bardzo drobnej frakcji (znacznie poniżej  $1 \mu\text{m}$ ), przy czym znaczna część domen magnetycznych tych ziaren leży poniżej granicy superparamagnetyk/pojedyncza domena (w przypadku ziaren kulistych  $0.03 \mu\text{m}$ ), co wyraża się zmianą wartości podatności magnetycznej przy zastosowaniu wyższej częstotliwości pomiaru. W geofizyce parametr ten nazywany jest zależnością częstotliwościową podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ) i podawany jest w procentach. W przypadku ziaren pochodzenia naturalnego, dla których charakterystyczna jest pewna zawartość superparamagnetyków, wartość parametru  $\chi_{fd}$  zbliża się do ok. 10%. W przypadku cząstek magnetycznych pochodzenia antropogenicznego zawartych w pyłach przemysłowych i popiołach lotnych opadających na powierzchnię gleby wartość  $\chi_{fd}$  jest niższa, rzędu zaledwie kilku procent. Powoduje to większa średnica antropogenicznych cząstek magnetycznych, najczęściej powyżej  $1 \mu\text{m}$ . Wielkości cząstek magnetycznych można określać również za pomocą innych parametrów magnetycznych.

Stwierdzenie obecności ferrimagnetyków antropogenicznych (magnetycznych cząstek pochodzenia antropogenicznego) w górnych poziomach glebowych poprzez stosunkowo prosty i szybki pomiar podatności magnetycznej może być wskaźnikiem wielkości emisji przemysłowych w glebach badanego rejonu. Co więcej – jak wykazały badania prowadzone w Stanach Zjednoczonych z fazą magnetyczną popiołów lotnych po spalaniu paliw stałych związanych jest wiele metali ciężkich, zwłaszcza tych, które w węglu występują w postaci siarczków lub są z nimi chemicznie powiązane (Hulett i in. 1980). W czasie spa-

lania węgla paryt i inne siarczki przekształcają się w formy tlenkowe i powiązane są w różny sposób z fazą magnetyczną popiołów lotnych. W wielu przypadkach potwierdzone zostały wysokie korelacje pomiędzy wzrostem wartości podatności magnetycznej, a wzrostem koncentracji takich metali jak Pb, Zn i Cd (Hunt i in. 1984; Beckwith i in. 1986). Tak więc znaczny wzrost wartości podatności magnetycznej gleby może być również sygnałem alarmującym, sugerującym znaczny wzrost ilości potencjalnie toksycznych metali ciężkich w glebach.

Stosowanie pomiarów magnetycznych w badaniach nad stanem środowiska glebowego nie jest do tej pory stosowane na szeroką skalę, ale ze względu na swoją prostotę szybkość i stosunkowo niewielkie koszty jest dziedziną bardzo perspektywiczną, szczególnie w celu prowadzenia stałego monitoringu glebowego na obszarach w znacznej mierze narażonych na emisje przemysłowe lub na obszarach chronionych. Taki monitoring w odniesieniu do gleb i osadów jeziornych na większą skalę zaczęto już stosować na niektórych obszarach w Wielkiej Brytanii (Dearing i in. 1996) i Kanady (Versteeg i in. 1995).

W latach 1994–96, w ramach pracy doktorskiej pt. „Ferromagnetyki pochodzenia antropogenicznego w glebach wybranych parków narodowych” (Magiera 1996) zostały wykonane pomiary podatności magnetycznej gleb w kilku polskich parkach narodowych, w tym również na terenie Pienińskiego Parku Narodowego. W trakcie tych badań w wielu parkach zidentyfikowano niewątpliwie antropogeniczny charakter cząstek magnetycznych powodujących wyraźny wzrost podatności magnetycznej górnej warstwy gleby.

Według klasyfikacji Grodzińskiej (1978, 1990), opartej na badaniach zawartości metali ciężkich w mchach, a prowadzonych we wszystkich istniejących w tym czasie w Polsce Parkach Narodowych, Pieniński Park Narodowy uważany jest jako średniozanieczyszczony, jednak w dziesięcioletnim okresie badań (1978–1988) poziom zanieczyszczenia wzrastał. Teren Parku narażony jest na emisje z największego w Polsce Śląsko-Krakowskiego Rejonu Przemysłowego. Według danych Kassenberga i Rolewicza (1985) oraz Kassenberga i Marka (1986) badających rozkład emisji

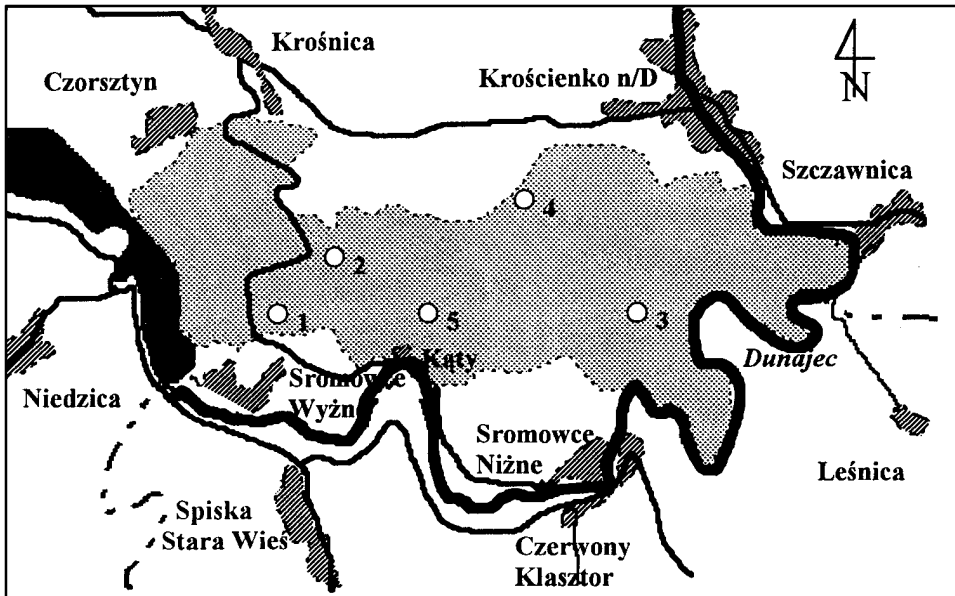
przemysłowych w Polsce Pieniński Park Narodowy wraz z Ojcowskim, Babiogórskim i Tatrańskim leżą w grupie najbardziej narażonych na oddziaływanie emisji przemysłowych i najbardziej zanieczyszczonych. Dodatkowo Pieniński Park Narodowy narażony jest również na napływ emisji z terenu Słowacji i Czech, dlatego też oprócz istniejących danych na temat emisji antropogenicznych zanieczyszczeń na terenie Parku zasadnym wydaje się wykorzystanie również przy ocenie wielkości i rozkładu emisji przemysłowych łatwych do przeprowadzenia i tanich pomiarów podatności magnetycznej. Prezentowane tu pomiary magnetyczne w pięciu założonych profilach glebowych traktować należy jako rozpoznawcze i miejmy nadzieję poprzedzające założenie stałego monitoringu magnetycznego.

#### POBÓR PRÓBEK

Na terenie Pienińskiego Parku Narodowego założono 5 profili glebowych (Ryc. 1). Wszystkie profile zostały założone w terenie leśnym, w odległości co najmniej 100 m od brzegu lasu w obrębie starych drzewostanów, ok. 1.5 m od pnia drzewa. Przy pobieraniu próbek zwracano uwagę aby w promieniu ok. 200 m nie było żadnych zabudowań i dróg dostępnych dla samochodów.

Na terenie Parku gleby są bardzo słabo wykształcone i profile glebowe jakie udało się założyć są bardzo płytkie. Tylko profil nr 4 dochodził do głębokości 20 cm, a profile nr 1 i 2 sięgały zaledwie 8 cm. Poniżej tej głębokości występuje zwierzelina skały wapiennej. W niektórych przypadkach istnieją trudności z wydzieleniem poszczególnych poziomów i podpoziomów glebowych. Dotyczyło to również podpoziomów ściółki, które są szczególnym przedmiotem zainteresowania w tej pracy.

Próbki z profili glebowych pobierane były selektywnie, z wydzieleniem poszczególnych poziomów i podpoziomów glebowych. Szczególnie uważnie starano się rozdzielać podpoziomy organiczne. Do badań magnetycznych próbki z poszczególnych podpoziomów zostały pobrane do plastikowych cylinderek, które zostały szczelnie zamknięte i po przetransportowaniu do laboratorium przeprowadzone zostały pomiary magnety-



Ryc. 1. Lokalizacja profili glebowych na terenie Pienińskiego Parku Narodowego.  
The location of soil profiles in the Pieniny National Park.

czne. W przypadku utworów luźnych (np. piaski) przy niektórych pomiarach magnetycznych prowadzonych na magnetometrze wirowym, w celu uniemożliwienia przesuwania się poszczególnych ziaren w czasie pomiaru stosowano żel krzemionkowy. Oprócz próbek pobieranych bezpośrednio do cylinderków pomiarowych z poszczególnych podpoziomów zostały pobrane również większe ilości próbki do woreczków foliowych lub plastikowych cylinderków, które służyły do badań chemicznych. Pobrano również próbę podłoża skalnego.

#### METODYKA POMIARÓW MAGNETYCZNYCH.

W celu charakterystyki cząstek magnetycznych występujących w glebach Pienińskiego Parku Narodowego dokonano pomiarów wartości następujących parametrów magnetycznych:

- specyficzna podatność magnetyczna –  $\chi$
- zależność częstotliwościowa podatności magnetycznej –  $\chi_{fd}$
- izotermiczne wysycenie namagnesowania szcztątkowego – SIRM
- izotermiczne namagnesowanie szcztątkowe – IRM

- koercja wysycenia namagnesowania szcztątkowego (remanencja) –  $(B_0)_{CR}$
- temperaturowe zależności wysycenia namagnesowania –  $M_S(T)$
- temperatura Curie –  $T_C$

Pomiary podatności magnetycznej, czyli stopnia lub łatwości, z jaką dana substancja może być namagnesowana, prowadzono na niskoczęstotliwościowym mostku podatnościowym KLY-2 w niskich polach. Podatność magnetyczna, określana jest wzorem  $\kappa = M/H$ , gdzie  $M$  jest objętościowym namagnesowaniem indukowanym w materiale o podatności  $\kappa$  poprzez zastosowanie pola  $H$ . Tak zdefiniowana podatność magnetyczna zwana również podatnością objętościową jest wartością bezwymiarową i podawana w jednostkach SI jest  $4\pi$  razy większa, niż w jednostkach CGS. W celu umożliwienia porównania podatności magnetycznej próbek pochodzących z różnych poziomów glebowych wyniki pomiarów przeliczano na podatność specyficzną (masową). Przeliczenia dokonywano na podstawie wzoru  $\chi = \kappa/\rho$ , gdzie  $\rho$  jest gęstością materiału próbki przy stałej objętości  $11.4 \text{ cm}^3$  będącej objętością komory pomiaro-

wej instrumentu KLY-2. Wartość wyrażano w standardowych jednostkach  $\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ .

Pomiary częstotliwościowej zależności podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ) prowadzono w celu określenia ewentualnego udziału w próbce naturalnych ziaren magnetytu lub maghemitu o wielkości domen magnetycznych zbliżonej do granicy superparamagnetyków i pojedynczych domen. Są one charakterystyczne dla naturalnego magnetytu tworzącego się w górnej warstwie gleby w wyniku procesów glebotwórczych (Stevenson 1971; Mullins, Tite 1973). Pomiary te przeprowadzono na mostku podatnościowym Bartingtona w niskim polu magnetycznym przy częstotliwościach: 0.47 kHz ( $\chi_{lf}$ ) i 4.7 kHz ( $\chi_{hf}$ ). Wyniki przedstawiono jako różnicę pomiarów  $\chi_{lf}$  i  $\chi_{hf}$  wyrażoną w procentach.

Do bardziej czasochłonnych i skomplikowanych badań parametrów histerezy w indukowanych polach magnetycznych wybrano tylko dwa profile glebowe, wykazujące najwyższą wartość specyficzną podatności magnetycznej. Pomiary parametrów histerezy prowadzone były na wirowym magnetometrze Digico.

Wybrane próbki umieszczane były stopniowo w coraz silniejszym polu magnetycznym i na każdym etapie dokonywano pomiaru wartości namagnesowania szczątkowego. Pomiary rozpoczynano w polu 2 mT, które podwyższano stopniowo do 1T. Na podstawie tych pomiarów wykreślono krzywą magnetyzacji i określono wartość wysycenia SIRM, którą przyjęto umownie jako wartość 100% i każde pośrednie wartości IRM podawano w procentach.

W następnym etapie prowadzono proces demagnetyzacji, poczynając od wartości SIRM (przyjętej jako 100%) umieszczano próbkę w przeciwnym polu magnetycznym stopniowo roznamagnesowując próbkę. Demagnetyzację prowadzono w zakresie od  $-1$  do  $-300$  mT. Na podstawie tych pomiarów uzyskano wartości tak istotnych parametrów histerezy jak: koercję wysycenia namagnesowania szczątkowego  $(B_0)_{CR}$ , czyli wartość pola, przy którym namagnesowanie szczątkowe osiąga wartość zero po poprzednim wysyceniu oraz wartości bezwzględnej stosunku IRM/SIRM, czyli parametru  $S$  (Stober, Thompson 1979).

Badania termomagnetyczne prowadzono na próbkach o maksymalnej wartości  $\chi$ , z wybranych profili. Analizę termomagnetyczną przeprowadzono przy użyciu wagi Curie. W czasie pomiaru próbka została poddawana cyklowi ogrzewania i ochładzania z szybkością  $18^\circ\text{C}/\text{min}$ . w powietrzu w stałym polu magnetycznym 100 mT.

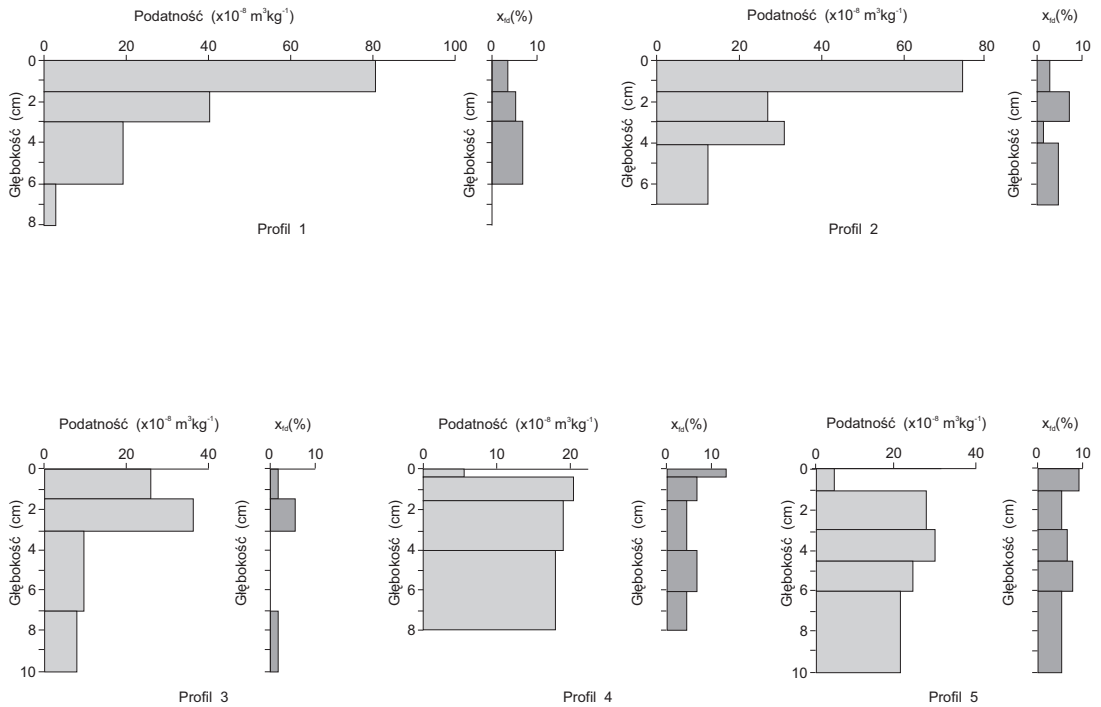
Wszystkie pomiary magnetyczne zostały przeprowadzone w laboratorium geomagnetycznym Instytutu Geofizyki Politechniki Federalnej (ETH) w Zurychu.

Dodatkowo przeprowadzono również pomiary zawartości żelaza całkowitego oznaczanego metodą Absorbcyjnej Spektrometrii Atomowej (ASA) w celu porównania rozmieszczenia żelaza całkowitego w profilu glebowym i rozkładu wartości podatności magnetycznej.

## OPIS ZAŁOŻONYCH PROFILI

Profil nr 1 założony został w południowo-zachodniej części Parku na zachodnim zboczu wzgórza Cisowiec (665 m) (Ryc. 1), niedaleko od szosy Krośnica – Kąty, w niedalekiej odległości od koryta Dunajca, gdzie prowadzone są zakrojone na olbrzymią skalę roboty ziemne przy wznoszeniu zapory. W górnym poziomie tego profilu stwierdzono najwyższą pomierzoną na terenie Pienińskiego PN wartość  $\chi = 80.5 \times 10^{-8} \text{m}^3\text{kg}^{-1}$  (Ryc. 2). Profil ten jest bardzo płytki i sięga zaledwie do głębokości 8 cm. Zdołano w nim wyróżnić zaledwie 4 poziomy: 0–1.5 cm nierozdzielony podpoziom  $O_l/O_f$ , w którym zanotowano wspomnianą wyżej maksymalną wartość  $\chi$ . W równie cienkiej warstewce poniżej występuje materiał organiczny wymieszany z poziomem próchniczno-mineralnym, poniżej którego aż do głębokości 6 cm znajduje się poziom B, a pod nim warstewka gliny z okruchami skały wapiennej (C). Poniżej warstewki  $O_l/O_f$  następuje systematyczny spadek wartości  $\chi$ , aż do bardzo niskiej ( $2.7 \times 10^{-8} \text{m}^3\text{kg}^{-1}$ ) w poziomie C. Spadkowi wartości  $\chi$  towarzyszy równoczesny wzrost wartości  $\chi_{fd}$ , aż do głębokości 6 cm. W poziomie C ze względu na bardzo niską  $\chi$  wartość  $\chi_{fd}$  jest nieoznaczalna.

Profil nr 2 założony w północno-zachodniej części Parku, również niedaleko szosy Krośnica – Kąty, w pobliżu miejsca gdzie wchodzi ona od



**Ryc. 2.** Rozmieszczenie wartości podatności magnetycznej w obrębie profili glebowych w Pienińskim Parku Narodowym. Distribution of magnetic susceptibility value within soil profiles in the Pieniny National Park.

strony Krośnicy na teren Parku (Ryc. 1). W profilu tym również bardzo płytkim, w górnym poziomie ściółki ( $O_f/O_r$ ) zanotowano równie wysoką wartość  $\chi$  wynoszącą  $73.5 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ . Poniżej, do głębokości 3 cm, gdzie występuje znów trudny do rozdzielenia poziom humusowy i próchniczno-mineralny, wartość  $\chi$  spada, by wzrosnąć nieco w poziomie B i znowu spaść w poziomie zwietrzeli-ny. Wartość  $\chi_{fd}$  do głębokości 4 cm (poziom B) jest odwrotnie proporcjonalna do podatności magnetycznej. W poziomie C nieco się podnosi.

W pozostałych trzech profilach założonych we wschodniej części Pienińskiego PN  $\chi$  nie przekracza wartości  $40 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  i tylko w przypadku profilu nr 3, założonego na zachodnim zboczu Zamkowej Góry można mówić o zauważalnym wzroście  $\chi$  w górnej warstwie gleby. W pozostałych dwóch profilach: nr 4 założonym powyżej Białego Potoku i nr 5 założonym na południowych zboczach Macelaka nie zaobserwowano wzrostu podatności magnetycznej.

## WARTOŚCI PARAMETRÓW HISTEREZY

Na terenie Pienińskiego PN szczegółowej analizie w zewnętrznym polu magnetycznym poddano dwa profile (nr 1 i 2), w których zanotowano widoczny wzrost podatności magnetycznej w górnej warstwie. Miejsca założenia tych profili zostały opisane wyżej. W profilu nr 1, w górnej warstwie 1.5 cm, gdzie wartość  $\chi$  jest najwyższa ( $80.5 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ), w trakcie magnetyzacji próbki krzywa magnetyzacji uległa wysyceniu już w polu 350 mT. W poziomie poniżej, stanowiącym mieszaninę poziomu organicznego i próchniczno-mineralnego nie nastąpiło już całkowite wysycenie w polu 1 T, ale przy tej wartości pola krzywa magnetyzacji zbliżyła się bardzo do wartości wysycenia. W niższych poziomach krzywa magnetyzacji była daleka od wysycenia nawet przy maksymalnej wartości przyłożonego pola.

W tym wypadku o wartości SIRM możemy mówić wyłącznie w najwyższej warstwie profilu,

gdyż tylko tam następuje pełne wysycenie wartości IRM w zakresie pól wytwarzanych przez standardowy elektromagnes (maksymalnie do 1T). W niższych poziomach profilu możemy mówić jedynie o wartości IRM w polu 1T ( $IRM_{1T}$ ). Rozkład tej wartości w obrębie profilu jest odzwierciedleniem rozkładu wartości  $\chi$  (Ryc. 3), podobnie jak rozmieszczenie wartości stosunku  $IRM_{1T}/\chi$  do głębokości 6 cm. Poniżej, w poziomie C następuje ponowny wzrost wartości stosunku  $IRM_{1T}/\chi$ . W tym wypadku podwyższona wartość tego stosunku nie jest wynikiem wzrostu wielkości cząstek lecz znacznego wzrostu udziału antyferromagnetycznego hematytu pochodzenia litologicznego.

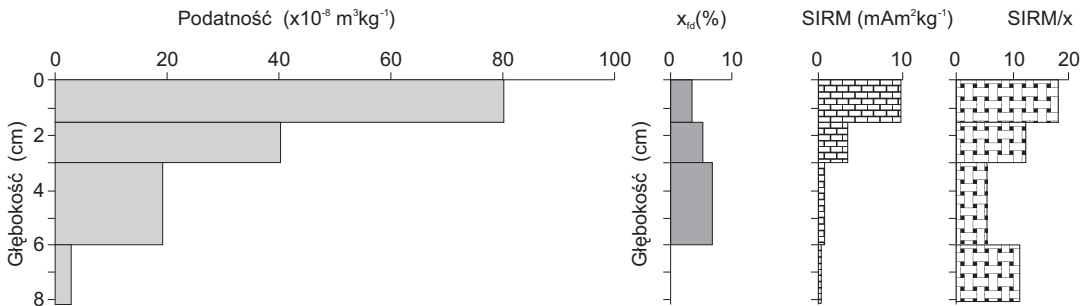
W trakcie demagnetyzacji w pierwsze dwie warstwy profilu nr 1 wykazują te same wartości parametrów histerezy (Tab. I). Pomimo nie całkowitego wysycenia krzywej magnetyzacji w poziomie 1.5–3 cm parametr  $S$  prawie nie różni się od tego w poziomie powyżej. Waha się on w zakresie 0.71 do 0.72. Wartość koercji namagnesowania szczytkowego  $(B_0)_{CR}$  wskazująca wielkość cząstek magnetycznych, wynosi w całej warstwie organicznej 36 mT. Również w poziomie  $A_h/B$  wartość ta nie zmienia się, jednak parametr  $S$  spada znacznie do wartości 0.57 wskazując na znaczny już udział antyferromagnetyków wśród minerałów magnetycznych tego poziomu. Próbką pochodząca z poziomu C była daleka od wysycenia, a krzywa demagnetyzacji zupełnie nie przypominała swym kształtem krzywej typowej dla ferrimagnetyków.

Jest to klasyczna krzywa demagnetyzacji antyferromagnetyka (przypuszczalnie hematytu). Wartość  $(B_0)_{CR}$  wynosi tu 119 mT, a parametr  $S$  jest ujemny i wynosi  $-0.11$ , z czego wynika, że w polu o przeciwnym znaku i wartości 100 mT materiał magnetyczny nie został jeszcze rozmagnesowany do zera po uprzednim namagnesowaniu w polu 1T.

W profilu nr 2 materiał magnetyczny zawarty w całym poziomie organicznym sięgającym do 3 cm uległ wysyceniu już w polu 500 mT. Materiał magnetyczny pochodzący z poziomów poniżej poziomu organicznego nie wysycił się całkowicie nawet w polu 1 T.

Wartość SIRM (w dolnej części profilu praktycznie wartość  $IRM_{1T}$ ) wykazuje ciągły spadek w dół profilu, co nie odpowiada całkowicie zachowaniu się wartości  $\chi$ , gdyż w warstwie na głębokości 3–4 cm następuje niewielki wzrost  $\chi$  (Ryc. 4). W konsekwencji tego również rozkład wartości stosunku  $SIRM/\chi$  nie przebiega zgodnie z rozkładem wartości  $\chi$ .

Parametr  $S$  w poziomie organicznym utrzymuje się na stałym poziomie 0.67, natomiast wartość  $(B_0)_{CR}$  zmienia się z 37 mT w poziomie  $O_1$  do 34 mT w poziomie  $O_f/O_h$  (Tab. I). W dolnej części profilu (poziom C) parametr  $S$  niespodziewanie wzrasta ponownie do wartości 0.75, a  $(B_0)_{CR}$  spada do bardzo niskiej wartości 18 mT, co przy założeniu, że mamy do czynienia z magnetytem odpowiada stosunkowo grubej średnicy ziaren ( $> 100 \mu m$  wg Thompsona i Oldfielda). W poziomie



**Ryc. 3.** Rozmieszczenie wartości podatności magnetycznej ( $\chi$ ), częstotliwościowej zależności podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ) oraz wartości SIRM i stosunku  $SIRM/\chi$  w obrębie profilu glebowego nr 1 w Pienińskim Parku Narodowym.

Distribution of magnetic susceptibility value ( $\chi$ ), frequency-dependent susceptibility ( $\chi_{fd}$ ), SIRM value and  $SIRM/\chi$  ratio within the soil profile no. 1 in the Pieniny National Park.

**Tabela I.** Wartości charakterystycznych parametrów histerezy.  
Values of characteristic parameters for histeresis.

Głębokość (cm) Depth	Poziom genetyczny Genetic horizon	(B <sub>0</sub> ) <sub>CR</sub>	S
PROFIL 1			
0–1.5	O <sub>1</sub>	36	0.72
1.5–3	O <sub>f</sub> /O <sub>h</sub>	36	0.71
3–6	A <sub>h</sub> /B	36	0.57
< 6	C	119	-0.11
PROFIL 2			
0–1.5	O <sub>1</sub>	37	0.67
1.5–3	O <sub>f</sub> /O <sub>h</sub>	34	0.66
3–4	O <sub>h</sub> /A <sub>h</sub>	37	0.53
4–7	C	18	0.75

O<sub>h</sub>/A<sub>h</sub> wzrosłowi wartości  $\chi$ , odpowiada bardzo niska wartość  $\chi_{fd}$  (0.9% – najniższa w obrębie profilu), spadek wartości SIRM i najniższy w całym profilu wartość stosunku SIRM/ $\chi$ .

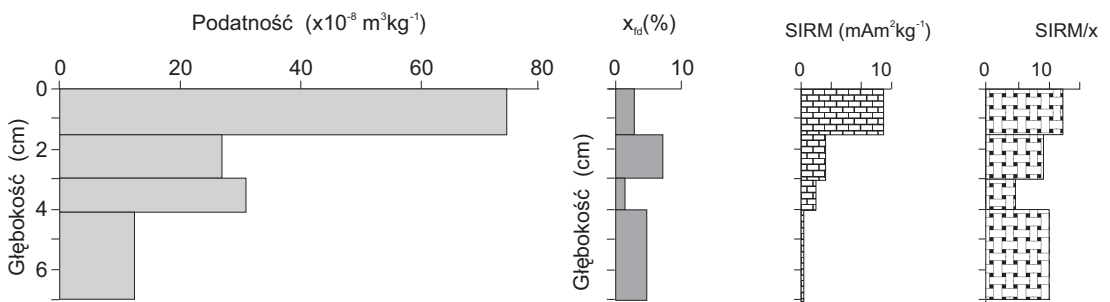
nesowania próbki wzrosła o około 25% w stosunku do materiału wyjściowego. Część minerałów paramagnetycznych, lub antyferromagnetycznych przekształciła się więc w minerały bardziej magnetyczne.

#### ANALIZA TERMOMAGNETYCZNA

Do analizy termomagnetycznej wybrano górny podpoziom ściółki z profilu nr 1, a więc podpoziom wykazujący najwyższą wartość  $\chi$  z pośród wszystkich próbek pobranych w pienińskim PN. Punkt Curie jest zbliżony do wartości 585°C (Ryc. 5), a więc do wartości magnetytu. Krzywa termomagnetyczna nie jest odwracalna. Po zakończeniu cyklu grzania i chłodzenia wartość namag-

#### ROZKŁAD ŻELAZA W OBRĘBIE PROFILU GLEBOWYCH

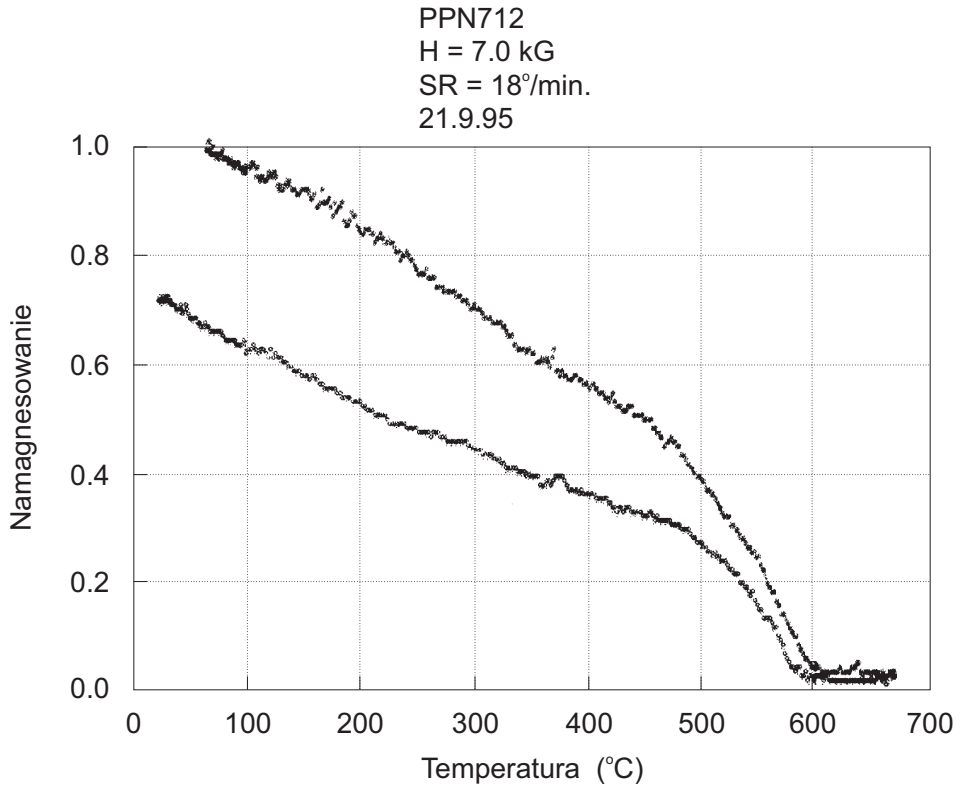
Zawartość żelaza w poszczególnych poziomach i podpoziomach glebowych potwierdziła antropogeniczny charakter cząstek magnetycznych powodujących wzrost wartości podatności magnetycznej w górnej części profilu glebowego. Rozkład żelaza w większości profili jest odwrotnie propo-



**Ryc. 4.** Rozmieszczenie wartości podatności magnetycznej ( $\chi$ ), częstotliwościowej zależności podatności magnetycznej ( $\chi_{fd}$ ) oraz wartości SIRM i stosunku SIRM/ $\chi$  w obrębie profilu glebowego nr 2 w Pienińskim Parku Narodowym.

Distribution of magnetic susceptibility value ( $\chi$ ), frequency-dependent susceptibility ( $\chi_{fd}$ ), SIRM value, and SIRM/ $\chi$  ratio within the soil profile no. 2 in the Pieniny National Park.





**Ryc. 5.** Krzywa termomagnetyczna – Pieniński Park Narodowy, profil nr 1, podpoziom  $O_f/O_h$   
Thermomagnetic curve – Pieniny National Park, profile no. 1, subhorizon  $O_f/O_h$ .

rcjonalny do rozkładu wartości podatności magnetycznej (Tab. II). Największe ilości żelaza zaobserwowano w dolnej części profilu, gdzie podatność magnetyczna jest najniższa, a więc żelazo to występuje w formach zdecydowanie słabiej magnetycznych (prawdopodobnie antyferromagnetyczny hematyt lub goethyt pochodzenia naturalnego), niż formy żelaza występujące w górnej części profilu. Znacznie mniejsza ilość silnie magnetycznych tlenków żelaza takich jak magnetyt lub maghemit daje znacznie silniejszy efekt magnetyczny (podatność magnetyczna magnetytu jest ok.  $1 \times 10^4$  raza większa od podatności magnetycznej hematytu).

## WNIOSKI

1. Analiza rozmieszczenia wartości podatności magnetycznej w obrębie profili glebowych zało-

zonych na terenie Pienińskiego Parku Narodowego pozwoliła na jednoznaczne stwierdzenie wzrostu podatności magnetycznej górnej warstwy gleby mającego charakter antropogeniczny w dwu z pięciu badanych profili. Profile te zlokalizowane zostały w zachodniej części Parku, w rejonie bardziej narażonym na imisje przemysłowe.

2. Antropogeniczny charakter cząstek magnetycznych powodujących wzrost podatności magnetycznej górnej warstwy gleby został stwierdzony za pomocą badań magnetycznych, które pozwalają na wykrycie nawet minimalnej ilości ferromagnetyków zawartych w glebie, a właściwa interpretacja kilku parametrów magnetycznych pozwala na stwierdzenie ich antropogenicznego bądź naturalnego pochodzenia.

3. Wzrost wartości podatności magnetycznej górnej warstwy gleb związany jest z opadem pyłów przemysłowych, zwłaszcza popiołów lotnych

**Tabela II.** Zawartość żelaza całkowitego w glebach Pienińskiego Parku Narodowego.  
Proportion of total Fe in the soil of the Pieniny National Park.

Nr odkrywki Exposure number	Poziom genetyczny Genetic horizon	Głębokość pobrania Sampling depth (cm)	Fe (mg/kg)
I	O <sub>1</sub>	0–1.5	558
	O <sub>f</sub> /O <sub>h</sub>	1.5–3	1854
	A <sub>h</sub> /B	3–6	2285
	C	6–8	2035
II	O <sub>1</sub>	0–1.5	227
	O <sub>f</sub>	1.5–3	660
	O <sub>h</sub> /A <sub>h</sub>	3–4	1532
	B	4–7	3610
III	O <sub>1</sub>	0–1.5	922
	O <sub>f</sub> /O <sub>h</sub> /A <sub>h</sub>	1.5–3	1865
	B	3–7	2045
	C	7–10	2665
IV	O <sub>1</sub>	0–1	955
	O <sub>f</sub> /O <sub>h</sub>	1–4	1635
	A <sub>h</sub> /B <sub>br</sub>	4–10	2415
	C <sub>1</sub>	10–15	2140
	C <sub>2</sub>	15–20	nie oznaczono not sampled
V	O <sub>1</sub>	0–1	2030
	O <sub>f</sub> /O <sub>h</sub>	1–3	oznaczono łącznie sampled totally
	A <sub>h</sub>	3–4.5	2015
	B	4.5–6	oznaczono łącznie sampled totally
	C	6–10	1860

po spalaniu węgla zawierających magnetyczne tlenki żelaza (ferromagnetyki). Wzrost ten może sugerować również podwyższoną zawartość niektórych metali ciężkich związanych w obrębie pyłów przemysłowych z fazą magnetyczną.

4. Zjawisko wzrostu podatności magnetycznej gleb w wyniku imisji przemysłowych może w przyszłości posłużyć za podstawę szerszego wykorzystania metod magnetycznych w badaniach nad stanem środowiska glebowego biorąc pod uwagę fakt, że są to metody znacznie czulsze, szybsze i tańsze od klasycznych metod chemicznych i mogą być wykorzystane do prowadzenia stałego monitoringu glebowego na obszarach w znacznej mierze narażonych na imisje przemysłowe lub na obszarach chronionych. W związku

z tym, zasadnym byłoby założenie na terenie Parku bardziej gęstej sieci pomiarowej, lub przeprowadzenie pomiarów podatności magnetycznej bezpośrednio w terenie w celu stworzenia komputerowej mapy rozkładu podatności magnetycznej obrazującej rozkład imisji przemysłowych w glebach Parku. Na bazie założonej sieci pomiarowej możliwe jest również prowadzenie stałego monitoringu magnetycznego imisji przemysłowych.

## LITERATURA

- Beckwith P.R., Ellis J.B., Revitt D.M., Oldfield F. 1986. Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediments. — *Phys. Earth Plannt Int.* **42**: 67–75.
- Dearing J.A., Hay K.L., Baban S.M.J., Huddleston A.S., Well-

- ington E.M.H., Loveland P.J. 1996. Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conflicting theories using a national data set. — *Geophys. J. Int.* **127**: 728–734.
- Doyle J.L., Hopkins T.L., Betzer P.R. 1976. Black magnetic spherule fallout in the eastern Gulf of Mexico. — *Science* **194**: 1157–1159.
- Grodzińska K. 1978. Mosses as a bioindicators of heavy metal pollution in Polish National Parks. — *Water, Air and Soil Pollut.* **9**: 83–97.
- Grodzińska K., Szarek G., Godzik B., 1990: Heavy metal deposition in Polish National Parks – changes during ten years. — *Water, Air and Soil Pollut.* **49**: 409–419.
- Hullet L.D., Weinberger A.J., Northcutt K.J., Ferguson M. 1980. Chemical species in fly ash from coal-burning power plant. — *Science* **210**: 1356–1358.
- Hunt A., Jons J., Oldfield F. 1984. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. — *The Science of the Total Environment* **33**: 129–139.
- Kassenberg A., Marek M.J. 1986. *Ekologiczne aspekty przestrzennego zagospodarowania kraju*. PWN, Warszawa.
- Kassenberg A., Rolewicz C. 1985. *Przestrzenna diagnoza ochrony środowiska w Polsce*. Komitet Przestrzennego Zagospodarowania Kraju PAN, Biuletyn **68**: 9.
- Le Borgne E. 1955. Susceptibilité magnétique anormale du sol superficiel. — *Ann. Geophys.* **11**: 399–419.
- Le Borgne E. 1960. Influence du feu sur les propriétés magnétiques du sol et du granite. *Ann. Geophys.* **16**: 159–195.
- Łukszin A.A., Rumiancewa T.J., Kovrigo V.P. 1968. Magnitnaja wospriimciwost osnovnyh tipow počw Udmurtskoj ACCP. — *Pocvoviedenie* **1**: 93–98.
- Magiera T. 1996. *Ferromagnetyki pochodzenia antropogenicznego w glebach wybranych parków narodowych*. Praca doktorska. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze.
- Mullins C.E., Tite M.S. 1973. Magnetic viscosity, quadrature susceptibility and frequency dependence of susceptibility in single-domain assemblages of magnetite and maghaemite. — *J. Geophys. Res.* **78**: 804–809.
- Oldfield F., Tolonen K., Thompson R. 1981. History of particulate atmospheric pollution from magnetic measurements in dated Finnish peat profiles. — *Ambio* **10**: 185–188.
- Puffer J.H., Russell E.W.B., Rampino M.R. 1980. Distribution and origin of magnetite spherules in air, waters, and sediments of the Greater New York city area and the North Atlantic. — *Jour. of Sediment. Petrol.* **50**: 247–256
- Scoullou M., Oldfield F., Thompson R., 1979. Magnetic monitoring of marine particulate pollution in the Elefsis Gulf, Greece. — *Marine Pollut. Bull.* **10**: 287–291.
- Stevenson A. 1971. Single domain grain distributions. — *Phys. Earth Planet. Interiors* **4**: 353–360, 361–369.
- Stober J.C., Thompson R. 1979. Magnetic remanence acquisition in Finnish lake sediments. *Geophys. J.R. Astr. Soc.* **57**: 727–739.
- Strzyszczyk Z., Tölle R., Katzur J. 1988. Zur Anwendung eines hochfrequenten Messverfahrens für den Nachweis von ferromagnetischen Eisen in der Umwelt. — *Arch. Ochr. Środ.* **3-4**: 137–143.
- Strzyszczyk Z. 1989a. Anwesenheit des ferromagnetischen Eisen in oberschlesischen Waldböden und deren Ursachen. — *Mitt. Deut. Boden. Ges.* **59**: 1197–1202.
- Strzyszczyk Z. 1989b. Ferromagnetic properties of forest soils being under influence of industrial pollution. Air pollution and forest decline. In *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Meeting for Specialist in Air Pollution Effects on Forest Ecosystems*. IUFRO, Interlaken, pp 201–207.
- Strzyszczyk Z. 1993. Magnetic susceptibility of soils in the area influenced by industrial emissions. In *Soil Monitoring*. Monte Verita (ed.) Birkhäuser Verlag, Basel, pp 255–269.
- Strzyszczyk Z., Magiera T., Bzowski Z. 1994. Magnetic susceptibility as an indicator of soils contamination in some regions of Poland. — *Roczniki Gleboznawcze, Suppl. t. XLIV*, Warszawa, pp 85–93.
- Strzyszczyk Z., Magiera T., Heller F. 1996. The influence of industrial immissions on the magnetic susceptibility of soils in Upper Silesia. — *Studia geoph. et geod.* **40**: 276–286.
- Thompson R., Oldfield F. 1986. *Environmental magnetism*. Allen and Unwin, London.
- Tite M.S., Linnington R.E. 1975. Effect of climate on the magnetic susceptibility of soils. — *Nature* **265**: 565–566.
- Tolonen K., Oldfield F. 1986. The record of the magnetic-mineral and heavy metal deposition at Regent Street Bog, Fredicton, New Brunswick, Canada. — *Phys. Earth Planet. Interiors.* **42**: 57–66.
- Vadiunina A.F., Babanin V.F. 1972. Magnitnaja wospriimciwost niekatoryh počw CCCP. *Pocvoviedenie* **10**: 55–66.
- Versteeg K.J., Morris W.A., Rukavina N.A. 1995. The utility of magnetic properties as a proxy for mapping contamination in Hamilton Harbour sediment. — *J. Great Lake Res.* **21**: 71–83.

## SUMMARY

The study of the magnetic susceptibility of the soil in many countries show a remarkable increase in the magnetic low field susceptibility of topsoil (subhorizons O<sub>f</sub> and O<sub>h</sub>) in urban and industrial regions. The increase is a result of industrial dust-fall, which contains considerable amounts of anthropogenic magnetic particles originating during the coal combustion.

The total amount of coal combusted in Poland (annually ca. 108 millions t. of hard coal, and 67 millions t. of brown coal), location of large coal

power plants, the height of smoke-stacks, which favour the transport of fly ashes by winds into long distances suggest, that magnetic particles coming from industrial immission can be present in the topsoil also in areas distant from emission sources.

In 1994–96 in the framework of a PhD study, the soil magnetic susceptibility in some national parks in Poland (also in the Pieniny National Park) was measured. During the studies, in many parks the anthropogenic origin of magnetic particles which are responsible for the increase of magnetic susceptibility in the topsoil was found.

In the area of the Pieniny National Park 5 soil profiles were established. Two of them, undoubtedly, show the anthropogenic character of the topsoil magnetic susceptibility increase. The two profiles were established the western part of the Pieniny NP, near the Krośnica-Kąty road, not far from the Dunajec river. In three other soil profiles established in the park area, the presence of ferromagnetic minerals of anthropogenic origin was not confirmed. However, because of very shallow and poorly developed soil profiles, the interpretation of the results of magnetic measurement was difficult.