

GLÓWNE ATMOSFERYCZNE ŹRÓDŁA FERROMAGNETYKÓW W WOJEWÓDZTWIE OPOLSKIM I ICH EKOLOGICZNA OCENA

Beata GOŁUCHOWSKA^a, Zygmunt STRZYSZCZ^b, Grzegorz KUSZA^a, Marzena RACHWAŁ^b

^a Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, tel. 77 401 6001; faks 774016030

^b Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze
beska@uni.opole.pl

STRESZCZENIE

Opolszczyzna jest regionem przemysłowym, który emituje rocznie około 3 tys. Mg pyłów, zajmując dwunaste miejsce w kraju. Większość z nich pochodzi ze spalania węgla kamiennego oraz produkcji cementu i wapna, w środkowej oraz wschodniej części województwa. Składnikami pyłów są ferrimagnetyczne minerały żelaza, które powstają w wysokotemperaturowych przemianach związków słabo magnetycznych, znajdujących się w surowcach i dodatkach stosowanych w procesach technologicznych. Ich obecność w pyłach można łatwo wykryć dzięki pomiarom podatności magnetycznej. Badaniami objęto pyły przemysłowe: metalurgiczne, energetyczne, koksownicze, cementowe oraz wapiennicze. Biorąc uwagę pod podatność magnetyczną pyłów, wielkość ich emisji obecnie i w latach ubiegłych oraz czas oddziaływania zakładów na środowisko, podjęto próbę ekologicznej oceny najważniejszych przemysłowych źródeł ferrimagnetyków w regionie opolskim.

1. Wstęp

Województwo opolskie położone jest w południowo-zachodniej części Polski, na Nizinie Śląskiej. Graniczy z województwami: śląskim, dolnośląskim, wielkopolskim i łódzkim, a od strony południowej z Republiką Czeską. Na powierzchni 9412 km² (stanowiącej 3% terytorium Polski), podzielonej na dwa podregiony: zachodni – Nyski i wschodni – Opolski, zamieszkuje około 1 mln ludności (2,7% populacji kraju). Stolicą regionu jest Opole, w którym mieszka 12,2% ludności województwa, położone w centralnej jego części. Gęstość zaludnienia wynosi 110 osób na km² i jest zbliżona do średniej krajowej. Podregion Opolski charakteryzuje się większą liczbą mieszkańców, gęstością zaludnienia oraz powierzchnią terenów zurbanizowanych, w porównaniu z Nyskim.

Opolszczyzna jest regionem przemysłowym. Charakterystyczną cechą przemysłu jest zróżnicowana struktura branżowa, a dominującą pozycję zajmują branże: paliwowo-energetyczna, elektromaszynowa, cementowo-wapiennicza i mineralna, metalowa, spożywcza, chemiczna, motoryzacyjna oraz meblarska. Produkuje się tu jedną piątą krajowej produkcji cementu oraz ponad jedną trzecią koksu i półkoksu. Największymi przedsiębiorstwami regionu są: Elektrownia Opole, Zakłady Koksownicze Zdzieszowice, Cementownia Góraždze oraz Zakłady Azotowe Kędzierzyn-Koźle. Najważniejszym obszarem uprzemysłowienia jest aglomeracja opolska. Jej filarem są dwa największe miasta w regionie: Opole i Kędzierzyn-Koźle, a uzupełnieniem: Zdzieszowice, Krapkowice, Ozimek, Strzelce Opolskie i Zawadzkie. W zakładach zlokalizowanych w tych ośrodkach produkowany jest koks, cement, wapno, odlewy stalowe, rury stalowe, amoniak syntetyczny, nawozy azotowe, alkohole OXO. Poza obszarem wysokiego uprzemysłowienia, ważniejszymi

ośrodkami są także: Nysa (przemysł środków transportu), Brzeg (przemysł elektromaszynowy i spożywczy), Prudnik (przemysł lekki) i Kluczbork (elektromaszynowy).

Działalności produkcyjnej towarzyszą zanieczyszczenia pyłowe i gazowe. W 2008 roku zakłady przemysłowe Opolszczyzny wyemitowały łącznie około 3 tys. Mg pyłów, plasując się na dwunastej pozycji w kraju [2]. Emisja pyłów przemysłowych w poszczególnych powiatach w 2008 roku była bardzo zróżnicowana i zmieniała się od 33 do 787 Mg. Największą emisją wyróżniał się powiat Opolski (25,4% łącznej emisji województwa), Kędzierzyńsko-Kozielski (19,2%), Krapkowicki (16,6%) oraz miasto Opole (10,4%). Prawie wszystkie pyły pochodziły z Podregionu Opolskiego, którego udział w ogólnej emisji województwa wynosił aż 81,2%. Podobnie przedstawiała się emisja zanieczyszczeń gazowych. Emisja pyłów, w przeliczeniu na jednostkę powierzchni, jest na Opolszczyźnie większa ($0,33 \text{ Mg km}^{-2}$) niż przeciętna dla Polski ($0,25 \text{ Mg km}^{-2}$), przy czym najwyższe wartości dotyczą miasta-powiatu Opole ($3,3 \text{ Mg km}^{-2}$), powiatu Krapkowickiego ($1,2 \text{ Mg km}^{-2}$) i Kędzierzyńsko-Kozielskiego ($1,0 \text{ Mg km}^{-2}$). Biorąc pod uwagę dużą koncentrację zakładów przemysłowych na stosunkowo małym obszarze oraz długi okres ich oddziaływania można się spodziewać niekorzystnego wpływu na środowisko przyrodnicze Opolszczyzny. Podregion Opolski charakteryzował się przekroczeniami dopuszczalnego stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀, a na terenie całej Opolszczyzny stwierdzono ponadnormatywne wartości stężeń pyłu PM_{2,5} [3]. Pyły o tak dużym stopniu rozdrobnienia z łatwością przenikają do organizmów ludzi i zwierząt przez drogi oddechowe, osiadając w ich dolnym odcinku, skąd mogą przedostawać się wprost do krwiobiegu [4].

Składnikami wielu pyłów przemysłowych są ferrimagnetyczne minerały żelaza (magnetyt, maghemit, pirotyn) oraz żelazo metaliczne o cechach ferromagnetycznych. Ich źródłem są wysokotemperaturowe procesy technologiczne, w których mogą powstawać wskutek przemian słabo magnetycznych związków żelaza znajdujących się w surowcach i dodatkach. Podatność magnetyczna magnetytu, maghemitu i żelaza α jest wielokrotnie wyższa, niż innych tlenków żelaza [5]. Z tego powodu obecność ferro- i ferrimagnetyków w pyłach można łatwo wykryć dzięki pomiarom podatności magnetycznej, która jest wielkością określającą łatwość, z jaką dana substancja ulega namagnesowaniu.

Cząstki magnetyczne, opadające na powierzchnię gleby wraz z pyłami, mogą powodować glebowe anomalie magnetyczne, zwłaszcza w rejonach przemysłowo-miejskich. Obecność minerałów magnetycznych w glebach można szybko i łatwo wykryć przy zastosowaniu metody magnetometrii terenowej, polegającej na pomiarach gleb *in situ*. Bardzo często z minerałami magnetycznymi związane są metale ciężkie, a więc zwiększeniu podatności magnetycznej gleb zazwyczaj towarzyszy wzrost zawartości metali. Potwierdzone statystycznie zależności między podatnością magnetyczną gleb a opadem i emisją pyłów, oraz między podatnością magnetyczną a zawartością metali ciężkich w pyłach i glebach świadczą o możliwości wykorzystania technogenicznych cząstek magnetycznych jako wskaźników oceny ekologicznego zagrożenia gleb objętych emisją pyłów. Na ten temat prowadzone są szerokie, międzynarodowe badania [6-11].

2. Zakres i metody badań

Badaniom poddano próbki pyłów metalurgicznych, energetycznych, koksowniczych, cementowych i wapienniczych. Większość z nich pochodziła z terenu województwa opolskiego: popioły z Elektrowni Opole, pyły metalurgiczne z Huty Małapanew w Ozimku, pyły cementowe z czterech cementowni (Groszowice, Odra, Strzelce Opolskie i Góraźdze), a wapiennicze z zakładów wapienniczych w Tarnowie Opolskim, Góraźdach i Strzelcach Opolskich. W przypadku pyłów koksowniczych wykorzystano próbki pobrane poza

Opolszczyzną, w koksowniach w Radlinie, Bytomiu, Dąbrowie Górniczej i Krakowie. Spoza Opolszczyzny pochodziły też próbki pyłów wielkopieczowych (z hut: Częstochowa, Pokój i Zawiercie), które zbadano w celu porównania z pyłami z Huty Małapanew, która jest zakładem produkującym odlewy i nie posiada wielkich pieców, tylko stalownie wyposażone w elektryczne piece łukowe oraz indukcyjne.

Zbadano również próbki węgla kamiennego, koksu oraz kamienia wapiennego – podstawowego surowca stosowanego w przemyśle cementowo-wapienniczym.

Próbki popiołów i pyłów koksowniczych pobierano w latach 2007-2009, natomiast pyłów metalurgicznych, cementowych i wapienniczych w okresie wcześniejszym. W przypadku pyłów cementowych umożliwiło to zbadanie zależności między podatnością magnetyczną, a metodą produkcji klinkieru, ponieważ w okresie poboru prób na Opolszczyźnie działały jeszcze cementownie stosujące różne metody produkcji – mokrą oraz suchą. Obecnie są tylko cementownie metody suchej (Góraźdze i Odra, przebudowana na metodę suchą w latach 1998-2000). Przygotowanie prób do badań laboratoryjnych polegało na ich wysuszeniu, wstępnym rozdrobieniu i roztarciu do granulacji poniżej 200 μm .

Zakres badań obejmował pomiary podatności magnetycznej za pomocą miernika Bartington oraz czujnika laboratoryjnego MS2B. Miernik Bartington wykorzystuje zasadę indukcji prądu zmiennego. Prąd jest dostarczany do obwodu drgań elektrycznych czujnika, który wytwarza zmienne pole magnetyczne o niskim natężeniu. Próbką (o znanej gęstości) umieszczona w obrębie działania tego pola powoduje zmianę częstotliwości drgań obwodu oscylacyjnego. Informacja o zmianie częstotliwości jest przekazywana do miernika w formie impulsu i przetwarzana na wartość podatności magnetycznej. W małych polach magnetycznych ($\ll 1$ T) podatność magnetyczna nie jest znacząco zależna od wielkości przyłożonego pola, a więc pomiary wykonuje się w polach < 1 mT. Uzyskane wyniki pozwoliły na obliczenie:

- *podatności specyficznej (masowej, χ)*, korzystając z wzoru:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho}$$

gdzie: χ – podatność magnetyczna specyficzna (masowa), $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
 κ - podatność magnetyczna objętościowa niskopolowa, wielkość niemianowana
 ρ – gęstość objętościowa próbki w stanie naturalnym, kg m^{-3} ;

• *zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej (χ_{fd})*, która jest parametrem pozwalającym na identyfikację superparamagnetyków w próbce. Są to cząstki ferro- i ferrimagnetyków o granulacji $< 0,02 \mu\text{m}$, najczęściej pochodzenia naturalnego, których podatność magnetyczna ulega istotnej zmianie ze wzrostem częstotliwości pola magnetycznego. W celu obliczenia zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej pomiary wykonano przy dwóch częstotliwościach: niskiej (χ_{LF} 470 Hz) i wysokiej (χ_{HF} 4700 Hz), a następnie skorzystano z wzoru:

$$\chi_{fd} = \frac{\chi_{LF} - \chi_{HF}}{\chi_{LF}} \times 100 \quad (\%)$$

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Pyły metalurgiczne

Pyły pobrane w Hucie Małapanew mają bardzo zróżnicowaną podatność magnetyczną w zależności od procesu technologicznego, z którego pochodzą (tabela 1).

Tabela.1. Podatność magnetyczna (χ) pyłów przemysłowych

Opis prób	Pochodzenie prób	χ ($\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)				
		Liczba prób	min	max	średnia arytm. \bar{x}	mediana Me
Pyły metalurgiczne z procesów produkcji i obróbki odlewów stalowych (z oddziałów stalowni, oczyszczalni, formiarni i rdzeniarni)	Huta Małapanew w Ozimku	7	866	24793	6743	2780
Pyły metalurgiczne z procesu wielkopiecowego	Huty: Częstochowa, Pokój i Zawiercie	5	4136	33031	21145	29446
Popiół lotny po spaleniu węgla kamiennego	Elektrownia Opole	3	950	1185	1047	1005
Popiół lotny po spaleniu mieszaniny węgla kamiennego i biomasy (10%)	Elektrownia Opole	3	399	504	469	503
Pyły koksownicze	Zakłady koksownicze w Radlinie, Bytomiu, Dąbrowie Górniczej i Krakowie	43	80	1165	368	273
Pyły cementowe z metody mokrej	Cementownie: Groszowice, Odra, Strzelce Opolskie	21	34	256	133	130
Pyły cementowe z metody suchej	Cementownia Górażdże	5	78	276	168	127
Pyły cementowe z pieców obrotowych	Cementownie: Groszowice, Odra, Strzelce Opolskie, Górażdże	18	34	256	121	106
Pyły cementowe z młynów cementu	Cementownie: Groszowice, Odra, Strzelce Opolskie, Górażdże	13	30	230	94	75
Pyły wapiennicze	Zakłady wapiennicze w Tarnowie Opolskim, Strzelcach Opolskich i Górażdżach	14	25	74	39	37

Najniższe wartości uzyskano dla pyłów z pól zalewania w stalowni, a najwyższe – dla pyłów pochodzących z pieca żarzalnego oraz filtrów przewałowych oczyszczalni odlewów. Pyły są podstawowym zanieczyszczeniem powstającym podczas wytopu stali w piecach łukowych, a ich skład mineralogiczny oraz ilość zależą m.in. od wielkości i charakterystyki pieca, gatunku wytapianej stali, czasu trwania oraz cyklu wytopu. Najwięcej pyłów powstaje w czasie świeżenia, przy czym są to ziarna o granulacji poniżej $0,5 \mu\text{m}$ [12].

Zbadano również pyły pochodzące procesu wielkopiecowego w innych hutach i okazało się, że ich podatność magnetyczna jest znacznie większa, niż pyłów z Huty Małapanew

(tabela 1). Według danych literaturowych [13] w pyłach wielkopieczowych występuje ferromagnetyczne żelazo metaliczne (α Fe), które ma największą podatność magnetyczną, a także magnetyt, maghemit i ferryty, którym towarzyszą metale ciężkie np. Zn i Pb, zawarte w stosowanych rudach i topnikach. Magnetyt może pochodzić z rud żelaza oraz powstawać w procesach hutniczych [14].

3.2. Popioły lotne

Podatność magnetyczna popiołów lotnych z węgla kamiennego jest znacznie niższa i mniej zróżnicowana, niż pyłów metalurgicznych (tabela 1). Zwraca uwagę niewielka, w porównaniu do popiołów, podatność magnetyczna węgla (tabela 2).

Tabela 2. Podatność magnetyczna (χ) węgla, koksu oraz kamienia wapiennego

Opis prób	Pochodzenie prób	χ ($\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)				
		Liczba prób	Min	Max	średnia arytm. \bar{x}	mediana Me
Węgiel kamienny	kopalnie Górnego Śląska	4	27	94	54	48
Koks	Zakłady Koksownicze Zdieszowice	3	78	99	86	81
Kamień wapienny	cementownie i zakłady wapiennicze Opolszczyzny	5	26	35	30	30

Jest to zgodne z literaturą. Według Flandersa [15] paliwa kopalne są słabo magnetyczne, ale produkty ich spalania są znacznie bogatsze we frakcję magnetyczną, której udział w popiołach węglowych osiąga nawet 16% mas. Według innych autorów [9] zawartość ferrimagnetyków w popiołach często przekracza 6% mas. Żelazo znajdujące się w węglu głównie w postaci słabo magnetycznego pirytu, w procesie spalania węgla jest utleniane do silnie magnetycznych tlenków żelaza, przede wszystkim magnetytu i maghemitu [16]. Zawartość ferrimagnetyków w popiołach zależy więc od zawartości siarczków, głównie framboidalnej odmiany pirytu w węglu, a wzrost zawartości siarczków o 1% wag. powoduje wzrost zawartości tlenków żelaza w popiele o 7% [15]. O ilości i jakości ferrimagnetyków w popiołach decyduje więc jakość paliwa oraz technologia spalania, które są charakterystyczne dla poszczególnych źródeł spalania. Struktura, skład mineralogiczny i chemiczny fazy magnetycznej popiołów lotnych są dobrze poznane i szeroko opisane w literaturze [m.in. 15-19]. Po dodaniu do spalanego węgla biomasy w ilości 10% mas. odnotowano około 2-krotny spadek podatności magnetycznej popiołów (tabela 1). Może to być spowodowane mniejszą zawartością żelaza w biomacie, w porównaniu z węglem i obniżeniem zawartości tego metalu w spalanej mieszance węgla z biomasą.

Wartość zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej (χ_{fd}) uzyskana w badaniach próby popiołu z Elektrowni Opolo (tabela 3) wskazuje na przewagę wielodomenowego magnetytu charakterystycznego dla popiołów po spalaniu węgla kamiennego [5, 9].

Tabela 3. Podatność magnetyczna (χ) pyłów przemysłowych oraz jej zależność częstotliwościowa (χ_{fd})

Opis próby	Pochodzenie próby	χ ($\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	χ_{fd} (%)
Popiół lotny	Elektrownia Opole	950	1,4
Popiół lotny	Elektrownia Konin	856	0,6
Pył z pieca obrotowego – metoda sucha	Cementownia Górażdże	121	1,17
Pył z pieca obrotowego – metoda mokra	Cementownia Proszowice	295	2,17
Pył z pieca obrotowego – metoda mokra	Cementownia Strzelce Opolskie	58	4,25
Pył z pieca obrotowego – metoda mokra	Cementownia Odra	149	6,36

3.3. Pyły koksownicze

Podatność magnetyczna pyłów koksowniczych jest bardzo zróżnicowana, co wynika z różnic w składzie mineralogicznym pyłów powstających na poszczególnych etapach produkcji, pobranych z różnych oddziałów koksowni (tabela 1). Najwyższą podatnością magnetyczną charakteryzują się pyły pochodzące z baterii koksowniczych oraz z procesu gaszenia i wypychania koksu. W porównaniu do popiołów lotnych po spaleniu węgla, pyły koksownicze mają wprawdzie znacznie bardziej zróżnicowaną podatność magnetyczną, ale jej wartości średnie (średnia arytmetyczna i mediana) są kilkakrotnie niższe. Można również zauważyć, że podatność magnetyczna produktu pirolizy – koksu – jest dużo mniejsza, niż popiołów lotnych (tabela 2).

Pyły koksownicze są w literaturze słabo rozpoznany źródłem cząstek magnetycznych. Wiadomo, że wśród ferrimagnetyków, powstających na skutek wysokotemperaturowych przemian minerałów żelaza zawartych w węglu podczas pirolizy, dominuje pirotyn Fe_7S_8 [20]. Powstaje on w wyniku transformacji zawartego w węglu paramagnetycznego pirytu FeS_2 w warunkach redukcyjnych. Pirotyn ma mniejszą podatność magnetyczną od magnetytu, maghemitu wüstytu i żelaza α , które również mogą powstawać podczas pirolizy. Z minerałami magnetycznymi mogą być związane metale ciężkie oraz zanieczyszczenia organiczne np. WWA, których znaczne ilości tworzą się w procesie koksowania, a ich zawartość w pyłach koksowniczych zależy od m.in. od jakości zastosowanego węgla [21, 22].

3.4. Pyły cementowe

W porównaniu do pyłów metalurgicznych i popiołów lotnych, podatność magnetyczna pyłów cementowych jest znacznie mniejsza, co świadczy o mniejszej zawartości frakcji magnetycznej (tabela 1). Uzyskane wartości są bardzo zróżnicowane. Dotyczy to zarówno pyłów pobranych w cementowniach stosujących odmienne metody produkcji klinkieru (mokrą i suchą), pyłów z pieców obrotowych, jak i z młynów cementu. Jak wynika z badań Gołuchowskiej [23], przyczyną takiego zróżnicowania są dodatki żelazonośne, wprowadzane do mieszanin surowcowych oraz te, z którymi klinkier jest mielony na cement. Największy wpływ na podatność magnetyczną pyłów mają dodatki pochodzące z hutnictwa, zwłaszcza z procesu wielkopieczowego. Nawet niewielki udział tych dodatków w mieszaninach surowcowych (1-3% mas.) może prowadzić do znacznego wzrostu zawartości frakcji magnetycznej w pyłach unoszonych z pieców obrotowych, dlatego należy je uznać za niebezpieczne z punktu widzenia ochrony środowiska. Wpływ na podatność magnetyczną pyłów cementowych ma również rodzaj surowców oraz paliw stosowanych do produkcji klinkieru, wielkość ich zużycia, warunki prowadzenia procesu wypalania (zawartość tlenu

węgla w gazach piecowych). Metoda produkcji klinkieru (mokra i sucha), z którą jest związana konstrukcja pieców obrotowych i wymienników ciepła, ma mniejszy wpływ na zawartość ferrimagnetyków w pyłach cementowych, co tłumaczy podobne wartości podatności magnetycznej uzyskane dla prób z zakładów stosujących odmienne metody produkcji (tabela 1). Badania wykazały także możliwość tworzenia się ferrimagnetyków ze słabo magnetycznych form żelaza w procesie wypalania klinkieru [23].

Parametr χ_{fd} dla pyłów cementowych przyjmuje wyższe wartości, niż dla popiołu z Elektrowni Opole (tabela 3). Wartości uzyskane dla cementowni Góraźdze i Groszowice (1,17% i 2,17%) świadczą o przewadze wielodomenowego magnetytu we frakcji magnetycznej, natomiast w przypadku cementowni Strzelce Opolskie i Odra – mogą sugerować obecność superparamagnetyków [5, 9].

3.5. Pyły wapiennicze

Z badań wynika, że pyły wapiennicze charakteryzują się najniższą podatnością magnetyczną, w porównaniu do innych analizowanych pyłów. Może to wynikać z faktu, że zakłady wapiennicze w procesie technologicznym stosują tylko kamień wapienny o bardzo małej podatności magnetycznej (tabela 3), natomiast nie używają surowców niskich, jak margle i iły oraz dodatków. Ponadto zużywają mniej paliwa, niż cementownie.

4. Ekologiczna ocena źródeł ferrimagnetyków

Stwierdzona w badaniach wysoka podatność magnetyczna popiołów lotnych oraz fakt, że w regionie opolskim przeważa emisja pyłów ze spalania węgla kamiennego (60,3% łącznej emisji województwa) sugeruje, że jest to główne źródło ferrimagnetyków. Z literatury wiadomo, że występują one głównie w obrębie frakcji popiołów lotnych o granulacji $<63 \mu\text{m}$, a niektóre sferule magnetyczne są wewnątrz puste i mają małą gęstość [18, 19]. Duży stopień rozdrobnienia ferrimagnetyków, ich struktura oraz wysokie kominy elektrowni i ciepłowni (Opole, Blachownia, ECO) sprawiają, że minerały te emitowane razem z popiołami mogą być transportowane na znaczne odległości od zakładów i pozostawać w powietrzu atmosferycznym przez długi okres czasu. Z badań Konieczyńskiego [24] wynika, że najdrobniejsze frakcje pyłów są zatrzymywane w elektrofiltrach z najmniejszą skutecznością. Zasięg oddziaływania zwiększa się wraz z rozdrobnieniem cząstek pyłów i tak, w przypadku kominów o wysokości ponad 100 m, w normalnych warunkach meteorologicznych, dla cząstek o średnicy $10 \mu\text{m}$ wynosi on 11 km, dla $5 \mu\text{m}$ – 44 km, a 2 dla μm – aż 275 km [7].

Znaczenie lokalne, ale duży udział w emisji ferrimagnetyków pochodzących ze spalania węgla, ma zapewne tzw. emisja niska (kotłownie miejskie i zakładowe, paleniska domowe), zwłaszcza w zimowym sezonie grzewczym, kiedy może przewyższać emisję przemysłową. Przemawia za tym fakt, że ze źródeł niskich (o wysokości poniżej 50 m) pochodzi ponad połowa całkowitej ilości pyłów emitowanych na Opolszczyźnie (51,7%) [2].

Bardzo ważnym źródłem cząstek ferrimagnetycznych są cementownie, pomimo mniejszej podatności magnetycznej pyłów z tych zakładów w porównaniu z pyłami metalurgicznymi oraz popiołami. Wiąże się to z długotrwałym (150 lat) oddziaływaniem przemysłu cementowego na środowisko regionu opolskiego oraz z faktem, że przemysł ten pod względem wielkości emisji pyłów plasuje się na drugim miejscu w województwie (19% udziału w łącznej emisji). Zakłady cementowe oraz wapiennicze skoncentrowane są na stosunkowo małym obszarze, w środkowo-wschodniej części województwa i tam należy się spodziewać najsilniejszych efektów wieloletniej depozycji pyłów cementowych w postaci m.in. magnetycznych anomalii glebowych. Badania przeprowadzone w glebach rezerwatów

leśnych na tym terenie wykazały podwyższoną podatność magnetyczną oraz zawartość metali ciężkich i udowodniły technogeniczne pochodzenie podatności magnetycznej, która jest skorelowana z zawartością metali [25].

Długą tradycję ma na Opolszczyźnie przemysł metalurgiczny. Huta Małapanew w Ozimku działa 250 lat i jest jednym z największych producentów odlewów stalowych i żeliwnych w kraju, a Walcownia Rur „Andrzej” w Zawadzkiem (wcześniej Huta „Andrzej”), funkcjonuje 170 lat. Jak wskazują dane literaturowe, niższe emitory, mniejszy stopień rozdrobnienia pyłów, oraz inna struktura cząstek magnetycznych w porównaniu z popiołami sprawia, że oddziaływanie tych zakładów na środowisko ma zasięg lokalny [6, 13]. Badania gleb w rejonie Huty Małapanew wykazały, że długotrwała depozycja pyłów metalurgicznych spowodowała wzrost podatności magnetycznej i zawartości metali ciężkich, zwłaszcza Zn, Pb i Mn, ale uzyskane wartości są wyraźnie mniejsze, niż wokół zakładów stosujących proces wielkopiecowy, jak Huta Pokój w Rudzie Śląskiej czy Huta Katowice [26, 28].

Duże zakłady przemysłowe Opolszczyzny, jak Elektrownia Opole, ciepłownia ECO, Cementownia Góraźdże, Odra, Zakłady Koksownicze Zdzeszowice, Huta Małapanew posiadają nowoczesne urządzenia oczyszczające gazy odlotowe oraz systemy zarządzania środowiskiem, dostosowujące poziom emisji pyłów do standardów krajowych i europejskich. Ekologiczna ocena źródeł ferrimagnetyków wymaga jednak uwzględnienia znacznie większej emisji zanieczyszczeń w latach ubiegłych, wynikającej z niższej sprawności urządzeń odpylających, a często i przestarzałej technologii produkcji, zwłaszcza przed rokiem 1990, oraz długiego czasu oddziaływania zakładów na środowisko.

Dokonując ekologicznej oceny źródeł ferrimagnetyków należy wziąć pod uwagę fakt, że minerały te kumulują się w glebach objętych depozycją pyłów, a także możliwość powolnego uwalniania i przechodzenia do łańcucha pokarmowego metali ciężkich związanych z cząstkami magnetycznymi, w warunkach sprzyjającego odczynu, potencjału redox itd. Stwierdzono, że takie metale, jak Pb, Zn, Cd, V, Cr, Co, Ni i Cu, występujące w węglu głównie w formie siarczków, w popiołach są związane z frakcją magnetyczną [17, 29, 30]. Badania Huletta i in. [29] wykazały, że frakcja magnetyczna popiołów jest około 10-krotnie wzbogacona w metale przejściowe, w porównaniu do słabo magnetycznej frakcji krzemianowej, przy czym są to formy bardziej podatne na wymywanie, a więc stwarzające większe zagrożenie dla środowiska. Stwierdzono istotne, dodatnie korelacje między podatnością magnetyczną pyłów cementowych, a zawartością w nich metali ciężkich, jak Zn, Mn i Ni, które sugerują, że również w przypadku tych pyłów minerały ferrimagnetyczne mogą być nośnikami metali [23].

Wokół zakładów energetycznych, metalurgicznych, koksowniczych, cementowych i wapienniczych rozciągają się największe w województwie opolskim obszary chronionego krajobrazu: Park Krajobrazowy „Góra Św. Anny”, Lasy Stobrawsko-Turawskie oraz Lasy Niemodlińskie. Pyły powstające przy spalaniu paliw, produkcji i obróbki stali, koksu, cementu i wapna mogą przyczyniać się do degradacji gleb i roślinności tych obszarów, co dotyczy zwłaszcza Parku Krajobrazowego „Góra Św. Anny”.

Cząstki magnetyczne mogą pochodzić nie tylko ze źródeł przemysłowych, ale również z emisji komunikacyjnych. Z literatury wiadomo, że cząstki magnetyczne generowane przez pojazdy silnikowe mają znaczenie lokalne, gromadząc się w odległości 20-30 m od tras samochodowych [8].

5. Wnioski

1. Największą podatnością magnetyczną charakteryzują się pyły metalurgiczne, a najmniejszą wapiennicze. Stwierdzono znaczne różnice w podatności magnetycznej pyłów metalurgicznych, koksowniczych oraz cementowych.
2. O zawartości ferrimagnetyków w pyłach decyduje jakość surowców i dodatków oraz technologia produkcji, które są charakterystyczne dla poszczególnych źródeł powstawania pyłów.
3. Głównym źródłem cząstek magnetycznych na Opolszczyźnie jest spalanie węgla kamiennego w energetyce, ciepłownictwie oraz gospodarce komunalnej. Dominuje tu emisja popiołów węglowych, które mają wysoką podatność magnetyczną.
4. Bardzo istotnym źródłem cząstek magnetycznych jest przemysł cementowo-wapienniczy, co wynika z długotrwałego oddziaływania na środowisko przyrodnicze Opolszczyzny, dużej emisji pyłów, zwłaszcza w latach ubiegłych, oraz koncentracji wszystkich zakładów na stosunkowo małym obszarze, w środkowej części województwa.
5. Ponad 100-letnia depozycja pyłów pochodzących ze spalania węgla, produkcji cementu i wapna oraz hutnictwa przyczyniła się do niekorzystnych zmian w środowisku przyrodniczym regionu opolskiego wyrażających się m.in. w postaci glebowych anomalii magnetycznych.
6. Chociaż emisja pyłów przemysłowych na Opolszczyźnie z roku na rok zmniejsza się (w latach 2000-2008 obniżyła się prawie 3-krotnie), w glebach zachował się wpływ wysokiej emisji z lat wcześniejszych, w postaci podwyższonej podatności magnetycznej oraz zawartości metali ciężkich.

Literatura

1. Województwo opolskie 2009, podregiony, powiaty, gminy. Urząd Statystyczny w Opolu, Opole 2009
2. Ochrona środowiska w województwie opolskim w 2008 r. Urząd Statystyczny w Opolu, Opole 2009
3. Stan środowiska w województwie opolskim w roku 2008. Inspekcja Ochrony Środowiska, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Opolu, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Opole 2009
4. Natusch D.F.S., Wallace J.R., Evans C.A.: Toxic trace elements, preferential concentration in respirable particles. *Science*, 1974, 183, 202-204
5. Thompson R., Oldfield F.: *Environmental magnetism*. Allen & Unwin, London 1986
6. Strzyszczyński Z.: Magnetic susceptibility of soils in the areas influenced by industrial emissions. *Monte Verit.*, 1993, 255-269
7. Strzyszczyński Z.: Heavy metal contamination in mountain soils of Poland as a result of anthropogenic pressure. *Biology Bull.*, 1999, 26 (6), 593-605
8. Petrovský E., Ellwood B. B.: Magnetic monitoring of air, land and water pollution. *Quaternary Climates, Environments and Magnetism* (Editors: B.A. Maher and R. Thompson), Cambridge University Press, Cambridge 1999, 279-322
9. Magiera T., Strzyszczyński Z.: Ferrimagnetic minerals of anthropogenic origin in soils of some Polish National Parks. *Water, Air, Soil Poll.*, 2000, 124, 37-48
10. Strzyszczyński Z., Magiera T., Rachwał M.: Application of soil magnetometry for identification of technogenic anomalies in trace metal and iron contents: a case study in the Katowice Forest District. *Polish J. Environ. Stud.*, 2006, 15 (2a), 176-184

11. Kapička A., Jardanova N., Petrovský E., Podrázský V.: Magnetic study of weakly contaminated forest soils. *Water, Air, Soil Poll.*, 2003, 148 (1-4), 31-44
12. Rutkowski J. D.: Źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993
13. Strzyszczyński Z., Ferdyn M., Magiera T., Gajda B.: Depozycja pyłów metalurgicznych a wzrost podatności magnetycznej i zawartości metali ciężkich w glebach. *Contributions to Geophysics and Geodesy*, Special issue, 2004, 1
14. Jarzębski S., Kapała J.: Atlas zanieczyszczeń wydzielanych przy procesach hutnictwa żelaza. Wyd. Śląsk, Katowice 1976
15. Flanders J. P.: Collection, measurements and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75, 5931-5936
16. Lauf R. J., Lawrence A. H., Rawiston S. S.: Pyrite framboids as the source of magnetite spheres in fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16, 218-220
17. Kukier U., Isaac C. F., Sumner M. E., Miller W. P.: Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environ. Pollut.*, 2003, 123, 255-266
18. Blaha U., Sapkota B., Appel E., Stanjek H., Rösler W.: Micro-scale grain size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 8359-8370
19. Magiera T., Jabłońska M., Strzyszczyński Z., Bzowska G.: Technogeniczne cząstki magnetyczne w pyłach atmosferycznych jako nośnik metali ciężkich. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN (red. Ozonka J, Pawłowska M.)* 58(1), 115-126
20. Strugała A.: Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 1998, 14 (1), 5-30
21. Strzyszczyński Z., Rachwał M., Magiera T.: Magnetic susceptibility and heavy metal content of soil around the coking plant in Silesia, *DBG Mitteilungen*, 2005, Band 107, Heft 2, 557-558
22. Zajusz-Zubek E., Koniecznyński J.: Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process. *Fuel*, 2003, 82, 1281-1290
23. Gołuchowska B. J.: Some reasons and ecological consequences for the increase in magnetic susceptibility of in cement dusts. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, T. 10, Nr 5, 406-416
24. Koniecznyński J., Tarkowski J.: Sposób odpylania spalin kotłowych a emisja metali. *Arch. Ochr. Środ.* 1984, 2, 33-51
25. Kusza G., Strzyszczyński Z.: Rezerwy leśne Opolszczyzny – stan i technogeniczne zagrożenia. *Prace i Studia IPIŚ PAN*, No. 63, Zabrze 2005
26. Gucwa J.: Ferromagnetyczność gleb w rejonie oddziaływania hutnictwa żelaza i stali, praca magisterska. Instytut Ochrony i Kształtowania Środowiska WSP w Opolu, Opole 1990
27. Gołuchowska B.: Właściwości chemiczne gleb w rejonie Huty „Małapanew”. *Przyroda i Człowiek*, 1993, 4, 101-116
28. Hullet L.D., Weisberger A.J., Northcutt K.J., Ferguson M.: Chemical species in fly ash from coal-burning power plants. *Science* 1980, 210, 1356-1358
29. Hansen L.D., Silberman D., Fischer G.L.: Crystalline components of stack-collected, size-fractionated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15, 1057-1062.