

## ZAGROŻENIE GLEB UŻYTKÓW ROLNYCH I SIEDLISK LEŚNYCH PRZEZ IMISJE FERROMAGNETYKÓW

ZYGMUNT STRZYSZCZ

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Keywords: ferromagnetics, industrial immission, dust fall, magnetic susceptibility of soil, heavy metals.

### HAZARDS TO ARABLE SOILS AND FOREST SITES CAUSED BY IMMISSIONS OF FERROMAGNETIC MINERALS

All substances can be divided into three groups: dia-, para- or ferromagnetics. A relatively high content of ferrimagnetic minerals is observed in industrial dust as a result of different kinds of high temperature technological processes applied in specific branches of industry. A high temperature transformation from dia- or paramagnetic iron minerals contained in raw materials to the ferrimagnetic minerals enhances the magnetic susceptibility of industrial dusts. Dust fall in areas influenced by industrial emissions causes the magnetic enhancement of topsoil as well as peat and sediment surface layers thus enhanced susceptibility can be a tracer of chemical contamination, mostly heavy metals pollution.

In order to determinate heavy metals content in magnetic phase of fly ashes the magnetic particles from ashes emitted by Jaworzno Power Plant were separated using the hand magnet. Then the sequential chemical analysis for determination of the particular heavy metal occurrence was applied. The heavy metals were mostly connected with iron oxides and silicates.

On the basis of magnetic susceptibility measurement the following degrees of industrial dust immission hazard was proposed:  $< 30 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – low;  $30\text{--}50 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – moderate;  $> 50 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – high. In the case of susceptibility  $> 50 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , Pb content (extracted in  $2\text{M HNO}_3$ ) very often exceeds the value of  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### Streszczenie

Wszystkie substancje można podzielić na trzy grupy: diamagnetyki, paramagnetyki i ferromagnetyki. Przyczyną wysokiej zawartości ferromagnetyków w pyłach przemysłowych są procesy technologiczne różnych gałęzi przemysłu. Powstają one na skutek wysokotemperaturowych przekształceń dia- lub paramagnetycznych form żelaza zawartego w surowcach, w minerały ferromagnetyczne o wysokiej podatności magnetycznej. Ferromagnetyki zawarte w pyłach opadających na powierzchnię ziemi powodują wzrost podatności magnetycznej (PM) górnej warstwy gleb, torfów i osadów, co jest sygnałem ich zanieczyszczenia chemicznego, szczególnie metalami ciężkimi.

Z popiołów elektrowni „Jaworzno” wydzielono cząstki magnetyczne i określono w nich zawartość metali ciężkich metodą sekwencyjną Zeiena i Brümmera. Badane metale związane są głównie z tlenkami żelaza oraz krzemianami.

Na podstawie pomiarów podatności magnetycznej można przyjąć następujące stopnie zagrożenia gleb przez imisje przemysłowe:  $< 30 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – zagrożenie małe;  $30\text{--}50 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – zagrożenie średnie;

$> 50 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – zagrożenie duże. Przy wartości  $> 50 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , zawartość ołowiu w glebie z reguły przekracza graniczną wartość  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Pb rozpuszczalnego w  $2\text{M HNO}_3$ .

## WSTĘP

Wszystkie substancje można podzielić na trzy grupy: diamagnetyki, paramagnetyki i ferromagnetyki. Te ostatnie dzielą się na ferrimagnetyki i antyferromagnetyki [27]. Dwie pierwsze grupy ujawniają swoje własności magnetyczne jedynie pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Do tych dwu grup należy zdecydowana większość substancji i minerałów występujących w przyrodzie. Najpospolitsze ferromagnetyki naturalne występujące w glebach to magnetyt i maghemit, a spośród antyferromagnetyków hematyt, getyt i w szczególnych warunkach lepidokrokit. Bardzo rzadko znacznie większą rolę odgrywają siarczki, takie jak pirotyt, czy greigit. Magnetyt w większej ilości występuje w glebach, w których skałą macierzystą są bazalty i serpentynity.

Pod pojęciem ferromagnetyków, których źródłem są imisje przemysłowe, rozumiane są te minerały magnetyczne, które nie są formowane w środowisku naturalnym, lecz są rezultatem działalności gospodarczej człowieka, a do gleby dostają się w wyniku opadu pyłów przemysłowych. Powstają one w procesach technologicznych hutnictwa żelaza, metali nieżelaznych, w odlewnictwie, przemyśle cementowym i ceramicznym, koksownictwie, a przede wszystkim, na największą skalę, w procesach spalania paliw stałych jak węgiel kamienny i brunatny, które są podstawowym surowcem energetycznym w Polsce. Maksymalny roczny opad żelaza –  $170 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  stwierdzono w 1981 roku w Sosnowcu, a wartości  $60\text{--}100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  występowały na znacznym obszarze (przeszło 60%) byłego województwa katowickiego [18]. Oznacza to, że w ciągu roku na powierzchnię ziemi opada od 0,5–1,0 Mg żelaza na 1 hektar. Ilości nagromadzonego żelaza w glebach mają realne podstawy, bowiem imisja trwa od 1788 roku. W tym roku na Śląsku po raz pierwszy spalono węgiel w celach przemysłowych (uruchomienie maszyny parowej dla odwodnienia kopalni). Brak urządzeń odpylających oraz niskie kominy pogłębiły to zjawisko. Zawartość żelaza w glebach leśnych w rejonie działania elektrowni „Jaworzno” przekracza wartość 10%, a w Rudzie Śląskiej wokół huty „Pokój” przekracza 5% przy średniej zawartości w różnych typach gleb – około 2% [23].

Z badań własnych i danych literaturowych wynika, że w zależności od rodzaju emitowanych pyłów przemysłowych (metalurgiczne, energetyczne, cementowe i inne), wśród ferromagnetyków opadających na powierzchnię ziemi są głównie takie minerały żelaza, jak: żelazo metaliczne, magnetyt, maghemit, hematyt, syderyt, pirotyt, spinele typu  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , wustyt, krzemiany żelaza, ferryty oraz fazy pośrednie [3, 5, 11, 12, 16–18, 20, 23]. Emitowane cząstki magnetyczne oprócz żelaza zawierają inne metale ciężkie takie jak: mangan, cynk, ołów, chrom, nikiel, miedź, kadm [4, 22], a ich ilość jest mocno zróżnicowana i w przypadku pyłów energetycznych zależy głównie od ich zawartości w paliwach, np. zawartość cynku w popiele węgla kamiennego może wahać się od 3,4 do  $198,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  [8]. Pyły metalurgiczne i cementowe z reguły mają zasięg lokalny, natomiast pyły energetyczne, które ilościowo dominują wśród opadających pyłów przemysłowych, co związane jest z ilością spalanego w Polsce węgla kamiennego i brunatnego, a także wysokością kominów zakładów energetycznych oraz stosowanymi urządzeniami do zatrzymywania pyłów, swym zasięgiem obejmują cały kraj. Wiadomo również, że tzw. aerozole (cząstki o średnicy  $< 10 \mu\text{m}$ )

transportowane są na znaczne odległości i spotkać je można w glebach na obszarach oddalonych na wschód i południowo-wschód od źródeł emisji na Śląsku i w Krakowie, tj. w okolicach Bieszczad oraz takich parków narodowych, jak: Ojcowski, Pieniński, Babiogórski i Tatrzański. Wśród metali ciężkich we frakcji aerozolowej dominuje ołów, stąd jego zawartość w glebach na tych obszarach jest często większa od zawartości cynku [6, 9, 12–15].

Dedik i in. [1] stwierdzili w aerozolach obecność magnetytu (1,2–7,6%), hematytu (0,8–5,5%) i getytu (0,05–2,4%). Podwyższona zawartość ferromagnetyków w glebie powoduje wzrost jej podatności magnetycznej. Efekt taki został zauważony w rejonach przemysłowych północnej Anglii przez Thompsona i Oldfielda [24]. Zostało to również potwierdzone w regionach przemysłowych w Polsce [23]. Przy tym warto sobie uzmysłowić, że nawet przy zastosowaniu elektrofiltrów o efektywności 98%, elektrownia o wielkości 2000 MW emituje 2,6 Mg popiołów lotnych na godzinę [6]. Do tego należy dodać również niską emisję pochodzącą z tysięcy małych kotłowni miejskich i milionów palenisk domowych rozmieszczonych praktycznie we wszystkich rejonach kraju.

Depozycja pyłów przemysłowych w ostatnich latach zdecydowanie zmalała, ale należy brać pod uwagę lata wcześniejsze, kiedy to depozycja pyłów i zawartość w nich metali ciężkich była bardzo znaczna i zdecydowanie wpływała na wzrost ilości żelaza i innych metali ciężkich w glebie [10].

Ważny jest również problem współzależności pomiędzy opadem pyłu, zawartością w nim metali ciężkich a wielkością podatności magnetycznej gleb. Nie bez znaczenia jest fakt, że na zawartość ferromagnetyków w glebach, z czym związany jest wzrost ich podatności magnetycznej, wpływa roślinność niska i wysoka [25]. To ostatnie zagadnienie, jak również zagrożenia związane z ilością i formami żelaza i innych metali ciężkich w cząstkach magnetycznych emitowanych przez energetykę jest celem niniejszej pracy.

## MATERIAŁ I METODY

Chcąc uzyskać odpowiedź, jak sposób użytkowania gleb wpływa na ich podatność magnetyczną, wiosną (maj) 1996 roku z poszczególnych użytków pobrano od 20 do 50 próbek gleb w rejonie oddziaływania zespołu elektrowni „Jaworzno I, II, III”. Pod uwagę brano gleby orne, obsiane zbożami ozimymi (głównie żyto), odłogi, użytki zielone oraz gleby leśne. Pod względem składu granulometrycznego były to piaski słabogliniaste do piasków gliniastych mocnych. Próbkę pobrano z głębokości 0–10 cm, czyli z poziomu próchnicznego, natomiast w glebach leśnych (sosna 80–100 lat) próbki pobierano ze ściółki i poziomu Ah. Pomiarów podatności magnetycznej próbek glebowych dokonano na mierniku firmy Bartington sondą MS2B.

Opad pyłu w rejonie oddziaływania elektrowni do 1990 roku nie spadał poniżej  $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ , przekraczając często w niektórych punktach wartość graniczną  $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ , przy maksymalnej wartości  $352 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ . Dopiero po 1990, a zwłaszcza po 2000 roku nastąpiło wyraźne obniżenie opadu pyłu do wartości  $10\text{--}61 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ , a tym samym opadu metali ciężkich, który kształtował się następująco: 1984 r.: Zn: 176–6746, Pb: 63–1318, Cd: 1,5–3,97  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ; 2000 r.: Zn: 74–1814, Pb: 9–36, Cd: 0,56–1,3  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$  (dane SANEPID-u 1984–2000).

W celu określenia zależności pomiędzy ferromagnetykami w pyłach energetycznych (pr. 1), zawartością w nich metali ciężkich oraz formą ich występowania w popiołach lotnych

elektrowni „Jaworzno”, magnesem ręcznym wydzielono ferromagnetyki (pr. 2), które następnie poddano analizie sekwencyjnej metodą Zeiena i Brümmera [28] – tabela 1. Metoda ta pozwala na określenie związków łatwo rozpuszczalnych, wymiennych, związanych z substancją organiczną, z tlenkami żelaza o różnym stopniu krystalizacji oraz z tzw. rezidium.

Tabela 1. Ekstrakcja sekwencyjna [28]  
Sequential extraction [28]

Stopień ekstrakcji Extraction degree	Forma Form	Roztwór ekstrahujący Extractant
I	Wymienne, rozpuszczalne w wodzie oraz łatwo rozpuszczalne kompleksy metaloorganiczne Exchange, water soluble, metal organic complex	1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 5)
II	Łatwo dostępne frakcje: zaadsorbowane i związane z $\text{CaCO}_3$ kompleksy metaloorganiczne o małej sile wiązania Absorption fraction, bound with $\text{CaCO}_3$ , metal organic complex	1M $\text{NH}_4\text{OAc}$ (pH 6)
III	Frakcje związane z tlenkami Mn Fraction compound with Mn oxide	0,1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1M $\text{NH}_4\text{OAc}$ (pH 6)
IV	Frakcje związane z materią organiczną Fraction compound with organic matter	0,025M $\text{NH}_4\text{-EDTA II}$ (pH 4,6)
V	Frakcje związane ze słabo skryształizowanymi tlenkami Fe Fraction compound with amorphous Fe oxide	0,2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3,25)
VI	Frakcje związane ze skryształizowanymi tlenkami Fe Fraction compound with crystalline Fe oxide	0,1M kwas askorbinowy w 0,2M buforze szczawianowym (pH 3,25) 0,1 M ascorbic acid + 0,2 M oxalate buffer
VII	Pozostałe (rezidium) Rest	stęż. $\text{HNO}_3$ / stęż. $\text{HClO}_4$ conc. $\text{HNO}_3$ / conc. $\text{HClO}_4$

Oprócz pyłów energetycznych w badaniach wykorzystano również magnetyt wydzielony z tych pyłów dla celów przemysłowych przez elektrownię „Jaworzno III” (pr. 3). Badano również zachowanie żelaza metalicznego (pr. 4 odczynnik firmy Serva z Heidelbergu Niemcy), a dla porównania wzięto poziom próchniczny mady rzecznej (pr. 5). Żelazo metaliczne występuje głównie w pyłach metalurgicznych i może na badany obszar napływać z zachodniej części województwa. Zawartość metali ciężkich w poszczególnych wyciągach oznaczono metodą ASA (na spektrometrze Perkin Elmer 1100B).

## WYNIKI BADAŃ

Z danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że podatność magnetyczna jest najwyższa w glebach leśnych, stąd ich zagrożenie przez depozycje metali uznać należy za największe. Przyczyną są zdolności zatrzymywania i zagęszczania zanieczyszczeń powietrza przez drzewostany [25]. Również roślinność niska ma większe zdolności akumulacji zanieczyszczeń. Dotyczy to nie tylko użytków zielonych, ale także gleb ornych obsianych roślinnością ozimą. Odłogi wykazują zbliżoną do użytków zielonych podatność magnetyczną. W porównaniu do torfów torfowisk wysokich podatność magnetyczna obszarów pokrytych roślinnością niską i wysoką jest 10–50 razy większa [21].

Tabela 2. Podatność magnetyczna gleb w rejonie Jaworzna w zależności od sposobu ich użytkowania  
Magnetic susceptibility of soils in the Jaworzno area depending on the way of land use

Rodzaj użytku Kind of land	Gleby orne Arable soil	Odłogi Fallow	Użytki zielone Grassland	Lasy Forest
PM [ $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	47–156	106–276	101–330	561–2158

Biorąc pod uwagę stopień zagrożenia gleb przez depozycje metali ciężkich, czego pośrednim dowodem jest wysokość podatności magnetycznej gleb, rozpuszczalność poszczególnych metali badanych sekwencyjnymi metodami rozpoczyna się od określenia łatwo rozpuszczalnych form metali ciężkich. Najslabiej rozpuszczalne jest żelazo. Z całkowitej zawartości żelaza przechodzi do roztworu od 0,00 do 0,10%. Inaczej zachowuje się mangan (Mn), którego procentowa zawartość wzrasta do 13%, cynku (Zn) do 10%, chromu (Cr) do 11%, niklu (Ni) do 13% (Tab. 3–7). Jeszcze mniej jest frakcji związanych ze specyficznymi zasorbowanymi kompleksami metaloorganicznymi o małej sile wiązania, a także związanych z  $\text{CaCO}_3$ . Tylko w surowym popiele występują nieznaczne ilości Mn, Zn i Ni (Tab. 3–7). Biorąc pod uwagę frakcję następną, czyli metale związane z tlenkami manganu, stwierdzić należy, że w wydzielonych ferromagnetykach metali ciężkich jest bardzo mało, choć odczyn ekstrahenta obniża się do wartości 5,5–6,0. W popiołach, a także w wydzielonych ferromagnetykach występuje substancja organiczna w postaci koksiku, grafitu i być może innego rodzaju substancji organicznej. Metale ciężkie są ekstrahowane przy pomocy 0,025 M  $\text{NH}_4\text{-Edta(II)}$  o pH 4,6. Ekstrahent ten rozpuszcza związki żelaza, ale zdecydowanie mniejszy jest udział pozostałych metali ciężkich, poza miedzią, która związana jest często z substancją organiczną, a także nikiem, często towarzyszącym ferromagnetykom.

Zgodnie z badaniami mineralogicznymi różnych pyłów przemysłowych metale ciężkie są związane z ferromagnetykami i to zarówno ze słabo skryształizowanymi, jak również z dobrze skryształizowanymi, których zawartość określa się w szczawianie i roztworze buforowym o jednakowym pH 3,25. Na frakcje te przypada od 20 do 70% całości metali ciężkich, a w przypadku kadmu nawet 100% (Tab. 3–7). Reszta metali pozostaje w krzemowej osnowie, a jej udział jest różny dla poszczególnych metali i rodzajów pyłu. Mało w tej frakcji jest cynku w popiołach energetycznych, nieco więcej jest ołowiu. Jak wynika z sumy poszczególnych metali ciężkich, ich ilość w ferromagnetykach jest bardzo zróżnicowana i nie przekracza wartości dopuszczalnych dla gleb. Z punktu widzenia zagrożenia gleb należy jednak brać pod uwagę wielkość depozycji ferromagnetyków w poszczególnych punktach

Tabela 3. Procentowy udział metali ciężkich w zależności od roztworu ekstrahującego pr. 1 pył elektrowni Jaworzno III – PM 900 [ $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]  
Heavy metal content (in %) depending on extracting solution sample no. 1 dust from power plant Jaworzno III

Metal Metal	Stopień ekstrakcji I – VII [%] Extraction degree							Suma 7 frakcji Total
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[mg/kg]
Fe	0,01	0,01	0,15	1	20	66	12	26803
Mn	13	3	4	3	27	25	26	257
Zn	10	8	2	4	23	33	20	94
Pb	0	0	0	8	16	21	55	37
Cd	0	0	38	0	0	0	62	1
Cu	0	0	0	9	27	39	25	22
Cr	11	0	6	10	16	29	27	24
Ni	13	9	2	11	22	15	28	23
Co	0	0	0	0	6	56	38	8

Tabela 4. Procentowy udział metali ciężkich w zależności od roztworu ekstrahującego pr. 2 pył magnetyczny Jaworzno III – PM 18383 [ $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]  
Heavy metal content (in %) depending on extracting solution sample no. 2 magnetic dust from power plant Jaworzno III

Metal Metal	Stopień ekstrakcji I – VII [%] Extraction degree							Suma 7 frakcji Total
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[mg/kg]
Fe	0,10	0	0,02	0,23	29	43	28	231228
Mn	5	0	0	1	45	32	17	440
Zn	3	1	0	1	36	37	22	94
Pb	0	0	0	0	31	45	24	15
Cd	0	0	0	0	100	0	0	1
Cu	11	0	0	2	16	9	62	128
Cr	5	0	2	4	28	43	17	23
Ni	1	4	0	9	32	21	34	28
Co	0	0	0	0	31	31	38	20

Tabela 5. Procentowy udział metali ciężkich w zależności od roztworu ekstrahującego pr. 3 magnetyt elektrowni Jaworzno III – PM 17941 [ $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]

Heavy metal content (in %) depending on extracting solution sample no. 3 magnetite from power plant Jaworzno III

Metal Metal	Stopień ekstrakcji I – VII [%] Extraction degree							Suma 7 frakcji Total
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[mg/kg]
Fe	0,08	0,00	0,03	0,23	27	42	31	259196
Mn	5	0	0	1	41	30	22	458
Zn	3	0	0	0	36	35	25	101
Pb	20	0	0	0	0	27	53	4
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	11	1	0	2	17	8	60	144
Cr	7	0	0	4	34	36	19	26
Ni	2	4	0	7	30	19	39	29
Co	0	0	0	0	34	23	43	24

Tabela 6. Procentowy udział metali ciężkich w zależności od roztworu ekstrahującego pr. 4 żelazo metaliczne [ $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]

Heavy metal content (in %) depending on extracting solution sample no. 4 metallic iron

Metal Metal	Stopień ekstrakcji I – VII [%] Extraction degree							Suma 7 frakcji Total
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[mg/kg]
Fe	0	0	0	5	19	20	56	1080770
Mn	0	2	2	8	5	4	79	249
Zn	0	0	0	0	22	13	65	12
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	0	2	1	13	2	1	82	62
Cr	0	0	0	4	2	10	83	45
Ni	10	7	7	9	8	0	60	95
Co	0	0	0	8	9	4	78	79

Tabela 7. Procentowy udział metali ciężkich w zależności od roztworu ekstrahującego pr. 5 mada rzeczna próchniczna, poz. A – PM 16 [ $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]  
 Heavy metal content (in %) depending on extracting solution sample no. 5 alluvial soil, A-layer

Metal Metal	Stopień ekstrakcji I – VII [%] Extraction degree							Suma 7 frakcji Total
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[mg/kg]
Fe	0,01	0,02	0,61	12	20	33	34	16404
Mn	10	7	65	6	5	4	3	624
Zn	8	7	7	14	26	24	14	122
Pb	0	0	9	51	21	9	10	34
Cd	18	34	25	6	17	0	0	2
Cu	0	7	1	72	14	1	6	73
Cr	0	0	3	3	11	19	64	18
Ni	0	12	0	15	8	19	46	13
Co	0	0	100	0	0	0	0	1

badania, czas jej nagromadzenia oraz właściwości filtracyjne roślinności.

Nasuwa się pytanie, czy metale ciężkie zawarte w magnetycie i innych ferromagnetykach mogą w środowisku glebowym przechodzić do roztworu. Z danych wynika, że taka możliwość istnieje przy odczynie  $\text{pH} < 4,0$ . Dotyczy to szczególnie ołowiu [26]. Z badań wcześniejszych wynika, że w przypadku magnetytu przy  $\text{pH} 3,5$  jego rozpuszczanie zaczyna się od uwalniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , a nie  $\text{Fe}^{3+}$ , tych ostatnich jest zdecydowanie mniej [20].

Jako, że w większości gleb leśnych takie systemy buforowe jak węglanowy i wymienny są wyczerpane, pozostaje system związany z obecnością wodorotlenków glinu i żelaza, którego funkcje rozpoczynają się, gdy odczyn roztworu glebowego osiąga wartość  $\text{pH} 4,2$  dla  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $3,8$  dla  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [25]. Dodatkowe ilości żelaza pochodzącego z depozycji mogą wpłynąć na jego wielkość i trwałość, co z ekologicznego punktu widzenia nie jest korzystne. Nie ulega wątpliwości, że przeważające w ferromagnetykach związki żelaza, po przedostaniu się do gleb o odczynie kwaśnym, a takim odczynem charakteryzuje się przeważająca ilość gleb leśnych, wpływają na tzw. buforowość spowodowaną obecnością tlenków żelaza.

Znaczna depozycja pyłów w byłym województwie katowickim, przekraczająca w latach 1970–1990 wartości dopuszczalne ( $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) powoduje, że zależności korelacyjne pomiędzy opadem pyłu a podatnością magnetyczną gleb i zawartością w nich takich metali ciężkich jak cynk i ołów są wyraźne (Tab. 8). Nasuwa się pytanie, przy jakiej podatności magnetycznej i jakim opadzie pyłu zależność między tymi parametrami a zawartością metali ciężkich jest jeszcze w warunkach terenowych istotna. Badania własne dotyczące gleb w rejonie Torunia, gdzie średni opad pyłu w latach 1987–92 wahał się od  $13\text{--}55 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  [19], a także badania Kuszy [7] pozwalają na stwierdzenie, że w przypadku gleb leśnych tą wartością jest opad pyłu rzędu  $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ , czyli prawie siedmiokrotnie niższy niż wartości dopuszczalne.

Na podstawie pomiarów podatności magnetycznej można więc przyjąć następujące stopnie zagrożenia gleb przez imisje przemysłowe:  $< 30 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  – zagrożenie małe;



30–50 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> – zagrożenie średnie; > 50 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> – zagrożenie duże. Przy wartości > 50 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>, zawartość ołowiu w glebie z reguły przekracza graniczną wartość 50 mg·kg<sup>-1</sup> Pb rozpuszczalnego w 2M HNO<sub>3</sub> [2].

Tabela 8. Współczynnik korelacji pomiędzy podatnością magnetyczną (PM), a zawartością Zn i Pb w pięciu profilach glebowych w zależności od wielkości opadu pyłu  
Correlation coefficients between magnetic susceptibility ( $\chi$ ) and heavy metals (Zn, Pb) for five soil profiles in relation to increasing dust fall

Opad pyłu [g·m <sup>-2</sup> ·rok <sup>-1</sup> ] Dust fall	Zn / PM	Pb / PM
4	0,195	0,147
50	0,225	0,794
227	0,992	0,980
352	0,993	0,981
457	0,985	0,977

## WNIOSKI

1. Siedliska leśne są najbardziej zagrożone przez imisje ferromagnetyków i towarzyszących im metali ciężkich, na co głównie wpływają zdolności ich zatrzymywania przez drzewostany. W porównaniu z glebami ornymi, również odłogi i użytki zielone mają większe zdolności do akumulacji przemysłowych zanieczyszczeń powietrza.
2. Wraz ze spadkiem pH wzrasta rozpuszczalność metali ciężkich, zarówno w popiele energetycznym, jak i w wydzielonych z popiołów ferromagnetykach. Wartością graniczną odczynu jest pH około 3.
3. Na związek pomiędzy ferromagnetykami a pozostałymi metalami ciężkimi wskazuje fakt, że prawie wszystkie metale ciężkie związane są ze słabo lub dobrze skryształizowanymi tlenkami żelaza (frakcja V i VI). Około 20–60% metali związanych jest z krzemianami (frakcja VII). Inny układ stwierdzono w madzie rzecznej, gdzie większość metali ciężkich, zwłaszcza Mn, Pb, Cd, Cu i Co przypada na frakcje związane z tlenkami manganu i substancją organiczną (frakcje III i IV).

## LITERATURA

- [1] Dedik A.N., P. Hoffmann, J. Ensling: *Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols*, Atmospheric Environment, **26A**, 2545–2548 (1992).
- [2] *Erläuterungen zur Verordnung vom 9. Juni 1986 über Schadstoffe im Boden (VSBö)*, Bundesamt für Umweltschutz, Bern, 1987.
- [3] Goluchowska B.: *Podatność magnetyczna i zawartość metali ciężkich w pyłach z przemysłu cementowopapienniczego w województwie opolskim w aspekcie ochrony środowiska*, praca doktorska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 1998.
- [4] Hundesrügge T.: *Phasenanalytische Untersuchungen an Filteraschen aus Müllverbrennungsanlagen*, Aufschluss, **41**, 281–285 (1990).

- [5] Jarzębski S., J. Kapała: *Atlas zanieczyszczeń wydzielanych przy procesach hutnictwa żelaza*, Śląsk, Katowice 1976.
- [6] Koniecznyński J.: *Skuteczność pracy elektrofiltrów, a emisja metali śladowych w spalinach elektrowni węglowych*, *Ochrona Powietrza*, **1-3**, 7–14 (1982).
- [7] Kusza G.: *Wpływ imisji przemysłowych na podatność magnetyczną gleb w wybranych rezerwach leśnych województwa opolskiego*, praca doktorska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2003.
- [8] Kuśmierska J.: *Zanieczyszczenie polskich węgla w aspekcie ochrony środowiska. Problemy badań węgla w pracach geologiczno-złożowych w aspekcie nowych technologii jego utylizacji*, Wydawnictwo UŚ, Katowice 1984.
- [9] Magiera T.: *Ferromagnetyki antropogeniczne w glebach wybranych parków narodowych*, praca doktorska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 1996.
- [10] Mazur J., J. Koniecznyński: *Dystrybucja pierwiastków śladowych we frakcjach ziarnowych popiołu lotnego emitowanego z elektrowni*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [11] Pacyna J.M.: *Elektrownie węglowe jako źródła skażenia środowiska metalami ciężkimi i radionuklidami*, Prace Naukowe IiŚ Politechniki Wrocławskiej, **17** 1980.
- [12] Schejbal-Chwastek M., J. Tarkowski: *Mineralogia przemysłowych pyłów atmosferycznych i ich wpływ na zmiany geochemii środowiska w parkach narodowych południowej Polski*, Prace Mineralogiczne PAN **80**, 1988, 97 ss.
- [13] Skiba S.: *Ocena wpływu imisji przemysłowych na gleby Karkonoszy*, [w:] Fisher Z. (red.), *Problemy ekologiczne wysokogórskiej części Karkonoszy*, Oficyna Wydawnicza Inst. Ekol. PAN, Dziekanów Leśny 1995, 97–111.
- [14] Skiba S., M. Drewnik, R. Szmuc, R. Prędko: *Zawartość metali ciężkich w glebach Bieszczadzkiego Parku Narodowego*, *Roczniki Bieszczadzkie*, **4**, 111–116 (1995).
- [15] StrzyszcZ.: *Heavy Metal Contamination in Mountain Soils of Poland as a Result of Anthropogenic Pressure*, *Biology Bulletin*, **26**, 6, 593–605 (1999).
- [16] StrzyszcZ.: *Gehalt an Ferromagnetika in der von der Immission der Zementindustrie in der Wojewodschaft Opole Beeinflussten Boden*, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **76**, 1477–1480 (1995).
- [17] StrzyszcZ.: *Magnetic susceptibility of soils in the areas influenced by industrial emission*, [w:] *Soil Monitoring*, Schulin R., Desaulles A.(red.). Birkhauser Verlag, Basel 1993 155–269.
- [18] StrzyszcZ.: *Ferromagnetic properties of Forest Soils Being under the Influence of Industrial Pollution, Air Pollution and Forest Decline*, [in:] *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Meeting for Specialists in Air Pollution Effects on Forest Ecosystems*, IUFRO, Interlaken, Switzerland 1989, 201–207.
- [19] StrzyszcZ., R. Bednarek: *Magnetic susceptibility and heavy metal content in upper horizons of forest soil in areas with low pollution influx*, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **103**, 107–108 (2004).
- [20] StrzyszcZ., T. Magiera: *Chemical and mineralogical composition of some ferrimagnetic minerals occurring in industrial dusts and contaminated soils*, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **96**, 2, 697–698 (2001).
- [21] StrzyszcZ., T. Magiera: *Record of industrial pollution in Polish ombrotrophic peat bogs*, *Physics and Chemistry of the Earth*, **11-12**, 859–866 (2001).
- [22] StrzyszcZ., T. Magiera, F. Heller: *The influence of industrial immissions on the magnetic susceptibility of soils in Upper Silesia*, *Studia geoph. et geod.*, **40**, 276–286 (1996).
- [23] StrzyszcZ., R. Tolle, J. Katzur: *Zur Anwendung eines hochfrequenten Messverfahrens für den Nachweis von ferromagnetischen Eisen in der Umwelt*, *Arch. Ochr. Środ.*, **3-4**, 137–143 (1988).
- [24] Thompson R., F. Oldfield: *Environmental Magnetism*, Allan and Unwin, London 1986, ss. 227.
- [25] Ulrich B., R. Mayer, P.K. Khanna: *Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen des Sollings*, Sauerländer Verlag, Frankfurt 1979, ss. 291.
- [26] Veerhoff M., G.W. Brümmer: *Silicatverwitterung und Zerstörung in Waldböden als Folge von Versauerungsprozessen und deren ökologische Konsequenzen*, *Natur- und Landschaftskunde*, **28**, 25–32 (1992).
- [27] Westphal M.: *Paleomagnetizm i własności magnetyczne skal*, PWN, Warszawa 1993.
- [28] Zeien H., G.W. Brümmer: *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden*, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **59**, 1, 505–510 (1989).

Wpłynęło: 15 kwietnia 2004, zaakceptowano do druku: 29 lipca 2004.