

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Analitycznej

Rozprawa doktorska

**Pokrywa śnieżna jako źródło informacji o zanieczyszczeniu środowiska
(na przykładzie wyników badań próbek śniegu z Sudetów Zachodnich i Arktyki)**

mgr inż. Katarzyna Cichała-Kamrowska

Promotorzy:
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik
dr hab. inż. Żaneta Polkowska, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2012

Składam serdeczne podziękowania

*Panu **prof. dr hab. inż. JACKOWI NAMIEŚNIKOWI**
za wyrozumiałość, nieustanną presję i mobilizację, poświęcony mi czas i wszystkie wskazówki
metodyczne i rzeczowe*

*Pani **dr hab. inż. ŻANECIE POLKOWSKIEJ, prof. nadzw. PG**
za życzliwość, troskliwą opiekę przez cały okres studiów,
za poświęcony czas przy wykonywaniu badań i redagowaniu pracy*

Pragnę podziękować

*Panom **dr MARKOWI BŁASIOWI** i **dr MIECZYŚLAWOWI SOBIKOWI**
z Zakładu Meteorologii i Klimatologii Uniwersytetu Wrocławskiego,
za przybliżenie mi zagadnień z zakresu meteorologii i klimatologii, za wspaniałą
atmosferę naukową, cenne rady i wskazówki podczas badań terenowych oraz za
udostępnienie niezbędnych materiałów do przygotowania niniejszej rozprawy*

*Pracownikom **Polskiej Stacji Polarnej im. St. Siedleckiego w Hornsundzie,**
na Spitsbergenie, za możliwość przeprowadzenia badań i ich pomoc w pobieraniu próbek*

Dziękuję również za owocną współpracę:

*Pani **dr hab. WIESŁAWIE EWIE KRAWCZYK** i **mgr ELŻBIECIE MAJCHROWSKIEJ**
z Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego
Panu **mgr BARTŁOMIEJOWI LUKS** i **mgr DARIUSZOWI PUCZKO**
z Instytutu Geofizyki Polskiej Akademii Nauk
Panu **mgr DARIUSZOWI LECHOWI**
z Centralnego Laboratorium Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie*

Dziękuję

PRACOWNIKOM I DOKTORANTOM
Katedry Chemii Analitycznej za stworzenie miłej i serdecznej atmosfery pracy

DYPLOMANTOM
*mgr inż. SABINIE STOPA, mgr inż. MONICE SENWICKIEJ,
mgr inż. MARII RADZISZOWSKIEJ, mgr inż. BEACIE SŁUŻEWSKIEJ,
mgr inż. JOANNIE ZABROCKIEJ, mgr inż. KATARZYNIE KOZAK,
za pomoc przy pobieraniu próbek*

Podziękowania kieruję także do

MINISTERSTWA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO
za przyznanie środków finansowych na wykonanie części badań

W sposób szczególny dziękuję

MOJEMU MĘŻOWI i RODZICOM
za cierpliwość, mobilizację, wsparcie duchowe i wiarę we mnie

SPIS TREŚCI

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	-5-
WSTĘP	-8-
1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	-11-
1.1. STAŁE OPADY ATMOSFERYCZNE - PROCES TWORZENIA ŚNIEGU	-11-
1.2. PROCESY DEPOZYCJI ZANIECZYSZCZEŃ ORAZ MECHANIZMY ICH USUWANIA Z ATMOSFERY	-13-
1.2.1. DEPOZYCJA MOKRA	-15-
1.2.1.1. ROLA WYMYWANIA WEWNĄTRZCHMUROWEGO	-16-
1.2.2. DEPOZYCJA SUCHA	-18-
1.2.3. DEPOZYCJA MGIELNA	-19-
1.3. POKRYWA ŚNIEŻNA	-19-
1.3.1. FORMOWANIE SIĘ POKRYWY ŚNIEŻNEJ I JEJ METAMORFIZACJA	-20-
1.3.2. KLIMATYCZNA I HYDROLOGICZNA ROLA POKRYWY ŚNIEŻNEJ	-27-
1.3.3. POMIARY POKRYWY ŚNIEŻNEJ	-28-
1.4. ROLA POKRYWY ŚNIEŻNEJ W DEPOZYCJI ZANIECZYSZCZEŃ	-30-
1.5. PROBLEMY I WYZWANIA ZWIĄZANE Z ANALITYKĄ PRÓBEK OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH	-37-
1.6. DANE LITERATUROWE NA TEMAT SKŁADU CHEMICZNEGO PRÓBEK ŚNIEGU	-38-
1.6.1. SKŁAD CHEMICZNY POKRYWY ŚNIEŻNEJ W REGIONACH POLARNYCH	-42-
2. CEL PRACY	-44-
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	-47-
3.1. ODCZYNNIKI, WZORCE I APARATURA POMIAROWA	-47-
3.2. METODYKI OZNACZANIA WYBRANYCH SKŁADNIKÓW W ZEBRANYCH PRÓBKACH ŚNIEGU	-48-
3.3. POBIERANIE PRÓBEK ŚNIEGU Z SZURFÓW	-49-
3.4. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WARUNKÓW KLIMATYCZNYCH SUDETÓW ZACHODNICH	-53-
3.4.1. SPECYFIKA KLIMATU KARKONOSZY	-53-
3.4.2. SPECYFIKA KLIMATU GÓR IZERSKICH	-58-
3.4.3. ZNACZENIE LASU ORAZ MORFOLOGII TERENU W ROZWOJU POKRYWY ŚNIEŻNEJ W SUDETACH ZACHODNICH	-59-
3.4.3.1. ORGANIZACJA POMIARÓW TERENOWYCH	-59-
3.4.3.2. METODY OPRACOWANIA ZMIENNYCH NIEZALEŻNYCH	-61-
3.4.3.3. MODEL REGRESJI WIELOCZYNNIKOWEJ	-63-
3.4.3.4. CHARAKTERYSTYKA SEZONU ZIMOWEGO 2003/2004	-64-
3.4.3.5. ROZKŁAD PRZESTRZENNY WYSOKOŚCI POKRYWY ŚNIEŻNEJ W KOLEJNYCH FAZACH JEJ ROZWOJU	-65-
3.4.3.6. ROLA LASU W KSZTAŁTOWANIU MIĄŻSZOŚCI POKRYWY ŚNIEŻNEJ W MIKROSKALI	-74-
3.5. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WARUNKÓW KLIMATYCZNYCH W REJONIE POLSKIEJ STACJI POLARNEJ	-76-
3.6. PROCEDURY I TECHNIKI OZNACZANIA POSZCZEGÓLNYCH ANALITÓW ORAZ PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W ZEBRANYCH PRÓBKACH ŚNIEGU	-82-
3.7. WALIDACJA PROCEDURY OZNACZANIA ANIONÓW I KATIONÓW Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI CHROMATOGRAFII JONOWEJ	-83-
3.8. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ	-87-
3.8.1. PARAMETRY SŁUŻĄCE DO OCENY CHEMIZMU ZEBRANYCH PRÓBEK ŚNIEGU	-87-
3.8.2. SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK ŚNIEGU POBRANYCH Z SZURFÓW NA TERENIE SUDETÓW ZACHODNICH	-88-
3.8.2.1. STACJA POBIERANIA PRÓBEK – SZRENICA	-95-
3.8.2.2. STACJA POBIERANIA PRÓBEK – KAMIENNIK	-98-
3.8.2.3. STACJA POBIERANIA PRÓBEK – ORLE	-101-
3.8.2.4. PORÓWNANIE WYNIKÓW BADAŃ PRÓBEK ŚNIEGU ZEBRANYCH W TRZECH PUNKTACH POMIAROWYCH NA TERENIE SUDETÓW ZACHODNICH	-103-

SPIS TREŚCI

3.8.2.5. ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ORAZ CHEMIZMU POKRYWY ŚNIEŻNEJ W SEZONIE ZIMOWYM 2011/2012 W SUDETACH ZACHODNICH	-110-
3.8.2.5.1. ZMIANY FIZYCZNYCH CECH POKRYWY ŚNIEŻNEJ NA PRZYKŁADZIE SEZONU ZIMOWEGO 2011/2012	-113-
3.8.2.5.2. ZMIANY CHEMIZMU POKRYWY ŚNIEŻNEJ NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH WYNIKÓW Z SEZONU ZIMOWEGO 2011/2012	-121-
3.8.2.6. WYKORZYSTANIE CHEMOMETRII NA ETAPIE OPRACOWANIA WIELOPARAMETROWYCH ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ ANALITYCZNYCH PRÓBEK ŚNIEGU POBRANYCH Z SZURFÓW NA TERENIE SUDETÓW ZACHODNICH	-125-
3.8.2.6.1. WYKORZYSTANIE KLASYCZNEJ TECHNIKI PCA ORAZ ANALIZY WIĄZKOWEJ NA ETAPIE OCENY ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE ANALIZY ZEBRANYCH PRÓBEK ŚNIEGU W TRZECH PUNKTACH POMIAROWYCH (SZRENICA, KAMIENNIK, ORLE)	-127-
3.8.2.6.2. WYKORZYSTANIE KLASYFIKACJI Z ZASTOSOWANIEM SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ MAP NA ETAPIE OCENY ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE ANALIZY ZEBRANYCH PRÓBEK ŚNIEGU W TRZECH PUNKTACH POMIAROWYCH (SZRENICA, KAMIENNIK, ORLE)	-139-
3.8.3. SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK ŚNIEGU NA TERENIE ŁODOWCA HANSA – REJON POLSKIEJ STACJI POLARNEJ, POŁUDNIOWY SPITSBERGEN	-142-
3.9. WNIOSKI I PODSUMOWANIE	-147-
4. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	-149-
5. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	-151-
6. LITERATURA	-153-
7. DOROBEK NAUKOWY	-171-

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/Akronim 1	Termin angielski 2	Termin polski 3
	<i>below-cloud scavenging</i>	wymywanie podchmurowe
	<i>freezing nuclei</i>	zarodki jąder kryształków lodu
	<i>in-cloud scavenging, rain-out scavenging</i>	absorpcja gazów oraz dyfuzyjne i inercyjne zderzanie aerozoli z cząstkami hydrometeorów
	<i>ionic pulse</i>	zjawisko fali frontальной
	<i>seeder - feeder effect</i>	efekt chmura „siewca” - chmura „żywiciel”
	<i>wash - out</i>	wymywanie podchmurowe
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>	Spektrometria absorpcji atomowej
AP	<i>Acidifying potential</i>	Potencjał kwasowy
CA	<i>Cluster Analysis</i>	Analiza skupień
C _{aniony}		stężenie anionów
C _{kationy}		stężenie kationów
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>	chemiczne zapotrzebowanie tlenu
COND	<i>Conductivity</i>	przewodność
CORINE	<i>Coordination of Information on the Environment Land Cover</i>	System informacji na temat przyrody nadzorowany przez Europejską Agencję Środowiskową
CV	<i>Coefficient of variation</i>	współczynnik zmienności
CVAFS	<i>Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry</i>	Spektrometria absorpcji fluorescencyjnej z generowaniem zimnych par
ČHMÚ		Český Hydrometeorologický Ústav
D	<i>Grain size</i>	wielkość kryształów
D		ładunek zanieczyszczeń w pokrywie śnieżnej
DEM	<i>Digital Elevation Model</i>	numeryczny model terenu
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i>	Rozpuszczony węgiel organiczny
E		wschód
E		wschodni kierunek cyrkulacji
EMEP	<i>European Monitoring Environmental Program</i>	System Międzynarodowych Sieci Pomiarowych
ENE		wschodnio-północno-wschodni kierunek cyrkulacji
ESE		wschodnio-południowo-wschodni kierunek cyrkulacji
ESE-SSE		wschodnio-południowo-wschodni – południowo-południowo-wschodni kierunek cyrkulacji
f		częstość występowania danego składnika w próbie
f*		stopyień swobody
F	<i>Grain shape</i>	forma ziaren
FN		Faza wiosennych nawrotów pokrywy śnieżnej
FMEW		Faza maksymalnego równoważnika wodnego
FW		Faza wzrostu pokrywy śnieżnej
GC	<i>Gas Chromatograph(y)</i>	chromatograf gazowy/chromatografia gazowa
GC-ECD	<i>Gas Chromatograph(y) – Electron Capture Detector</i>	Chromatografia gazowa z wykorzystaniem detektora wychwytu elektronów
GC/ECNI/MS	<i>Gas chromatographic electron capture negative ionization mass spectrometry</i>	Chromatograf gazowy sprzężony z spektrometrem mas w trybie jonizacji chemicznej z wychwytem elektronów
GC/EI/MS	<i>Gas chromatography electron impact mass spectrometry</i>	Chromatograf gazowy sprzężony z spektrometrem mas w trybie jonizacji elektronami
GC-HRMS	<i>GC/High Resolution MS</i>	Chromatograf gazowy sprzężony z detektorem mas o wysokiej rozdzielczości
GC-MS	<i>Gas Chromatography With Mass Spectrometry</i>	Chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas
GC-MSD	<i>Gas Chromatograph interfaced to Mass Selective Detector Quadrupole Mass Spectrometer</i>	Chromatograf gazowy sprzężony z wadrułowym spektrometrem mas
GC-MS-FID	<i>Gas Chromatography with Mass Spectrometry and Flame Ionization Detection</i>	Spektrometria mas sprzężona z chromatografią gazową w połączeniu z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>	Spektroskopia absorpcji atomowej z atomizacją w piecu grafitowym
GIS	<i>Geographic Information System</i>	System Informacji Geograficznej
GMT	<i>Greenwich Mean Time</i>	czas środkowoeuropejski
GRASS GIS	<i>Geographic Resources Analysis Support System</i>	program do tworzenia, analizy i przetwarzania danych geoprzestrzennych
H		wysokość [m n.p.m.]
H*		równoważnik od podstawy aż do wysokości

1	2	3
HW		równoważnik od podstawy aż do wysokości
HARD	<i>Total hardness</i>	twardość ogólna
HCHO	<i>Formaldehyde</i>	formaldehyd
HNW		równoważnik śniegu świeżo spadłego
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	Wysokosprawna chromatografia cieczowa
HPLC-MS	<i>High Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>	Wysokosprawna chromatografia cieczowa w połączeniu ze spektrometrem mas
HPLC-MS-TOF	<i>High Performance Liquid Chromatography with time-of-flight Mass Spectrometer</i>	Wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrem mas czasu przelotu
HS-GC	<i>Headspace Gas Chromatography</i>	Chromatografia gazowa z fazy nadpowierzchniowej
HS	<i>Snow cover depth</i>	głębokość pokrywy śnieżnej
HSW	<i>Snow water equivalent</i>	równoważnik wodny śniegu
HSW*		współczynnik sublimacji
HSW*		modelowana wysokość pokrywy śnieżnej [cm]
IC	<i>Ion chromatography</i>	Chromatografia jonowa
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>	Spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej
ICP-SFMS	<i>Inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry</i>	Spektrometria mas sprzężona z indukcyjnie sprzężoną plazmą
ICP-SMS	<i>Inductively Coupled Plasma Selected Mass Spectrometry</i>	Selektywny spektrometr mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie
ICSI	<i>The International Commission on Snow and Ice</i>	Międzynarodowa Komisja np. Śniegu i Lodu
IF		teren zalesiony
IMGW		Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
K		Kamiennik
L		równoważnik pojedynczej warstwy
LC-ESI-MS	<i>Liquid Chromatography with Electrospray Ionisation Mass Spectrometry</i>	Chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrem mas z jonizacją przez rozpylanie
LC-MS-TOF	<i>Liquid Chromatography with time-of-flight Mass Spectrometer</i>	Chromatografia cieczowa ze spektrometrem mas czasu przelotu
LC-MS-MS	<i>Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry</i>	Chromatografia cieczowa sprzężona z podwójnym spektrometrem mas
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i>	ekstrakcja ciecz-ciecz
loss Mg ²⁺	<i>Loss magnesium</i>	ubytek stężenia magnezu
LW		równoważnik pojedynczej warstwy
L_H ⁺	<i>Load of H⁺ ion in snow cover</i>	ładunek jonu H ⁺ w pokrywie śnieżnej
max		wartość maksymalna
min		wartość minimalna
MDL	<i>Limit of detection</i>	granica wykrywalności
MLR		Model regresji wieloczynnikowej
MQL	<i>Limit of quantitation</i>	granica oznaczalności
n		liczba badanych próbek
N		północ
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>	Narodowa Agencja Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej
n.b.		nie badano
NCDC	<i>National Climatic Data Center</i>	Narodowe Bazy Danych Klimatycznych
NE		północno-wschodni kierunek cyrkulacji
NNW-NNE		północno-północno-zachodni – północno-północno-wschodni kierunek cyrkulacji
NP.	<i>Neutralization Potential</i>	potencjał neutralizacji (<i>obojętności</i>)
n.w.		nie wykryto
NW		północno-zachodni kierunek cyrkulacji
NW _c		północno-zachodni kierunek cyrkulacji o charakterze cyklonalnym
nss Ca ²⁺	<i>Non-sea-salt calcium</i>	jony wapniowe nie pochodzące z soli morskiej
nss SO ₄ ²⁻	<i>Non-sea-salt sulfate</i>	jony siarczanowe nie pochodzące z soli morskiej
O		Orle
OF		teren bezleśny
P		poziom ufności
pAi		hipotetyczne pH wody z opadu atmosferycznego
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>	analiza głównych składowych
PCB	<i>Polychlorinated Biphenyls</i>	Polichlorowane bifenyle
PDI	<i>Percentage difference of the ionic balance</i>	procentowa różnica bilansu jonowego
PHEN	<i>Sum of phenols</i>	suma fenoli
PIOŚ		Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska

1	2	3
r		współczynnik korelacji
r*		współczynnik regresji
R²		współczynnik determinacji
S		południe
S*		południowy kierunek cyrkulacji
S*		Szrenica
S*		procentowy skład chemiczny wybranych jonów
SE		południowo-wschodni kierunek cyrkulacji
SOM	<i>Self-organizing maps</i>	samoorganizujące się mapy
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>	ekstrakcja do fazy stałej
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>	mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej
SRTM	<i>Shuttle Radar Topography Mission</i>	Międzynarodowa misja przeprowadzona przez agencje kosmiczne Stanów Zjednoczonych (NASA), Niemiec (DLR) oraz Włoch (ASI)
SW		południowo-zachodni kierunek cyrkulacji
SWE	<i>Snow water equivalent</i>	równoważnik wodny śniegu
SW-NE		południowo-zachodni - północno-wschodni kierunek cyrkulacji
śred		wartość średnia
T	<i>Temperature</i>	średnia dobową temperaturą
TIC	<i>Total Inorganic Ionic Content</i>	całkowita zawartość głównych jonów nieorganicznych
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>	całkowity węgiel organiczny
W	<i>Liquid water content</i>	wilgotność
W		zachodni kierunek cyrkulacji
W_c		zachodni kierunek cyrkulacji o charakterze cyklonalnym
WNW		zachodnio-północno-zachodni kierunek cyrkulacji
WSW		zachodnio-południowo-zachodni kierunek cyrkulacji
WWA	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>	Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne
WZ		współczynnik zmienności
x		współrzędna
α		współczynnik istotności

* dla odróżnienia akronimy pisane są z wykorzystaniem różnej czcionki

WSTĘP

Atmosfera jest tym elementem środowiska, do którego emitowane są coraz większe ilości zanieczyszczeń gazowych, pyłów jak i aerozoli zarówno ze źródeł naturalnych jak i sztucznych. Zanieczyszczenia te ulegają różnorodnym procesom fizycznym i chemicznym, takim jak: konwekcja, dyfuzja, reakcje chemiczne i fotochemiczne. Substancje stanowiące zanieczyszczenie atmosfery mogą powodować skażenia świata roślinnego i zwierzęcego, gleby i wód powierzchniowych. Dlatego też na terenie obszarów uprzemysłowionych i zurbanizowanych, jak również na terenach górskich i tych oddalonych od działalności ludzkiej istnieje potrzeba monitoringu zanieczyszczeń powietrza [1]. Substancje stanowiące zanieczyszczenia atmosfery mogą być deponowane stosunkowo blisko źródła emisji, lub być transportowane na odległość dziesiątków, a nawet setek kilometrów, stając się poważnym problemem na znacznych obszarach. Szczególnie, zanieczyszczenia gazowe przemieszczają się w kierunku zgodnym z cyrkulacją mas powietrza oraz wiejącymi wiatrami. Zanieczyszczenia przenoszone przez masy powietrza docierają do powierzchni ziemi w wyniku [2]:

- wymywania substancji z atmosfery wraz z opadami atmosferycznymi (deszcz, śnieg, rosa, mgła);
- sedymentacyjnego osiadania cząstek na podłożu;
- pochłaniania substancji gazowych i aerozoli przez podłoże.

Zanieczyszczenia te za pośrednictwem cząstek opadu w formie ciekłej (mżawka, deszcz) lub stałej (śnieg, grad, krupa, pył diamentowy, lód) wnoszone są do ekosystemu.

Cząstki opadu wymywają zanieczyszczenia zawarte w chmurach, a w czasie opadania także część substancji znajdujących się poniżej podstawy chmur. Poziom zawartości zanieczyszczeń obecnych w opadach atmosferycznych jest zatem odzwierciedleniem stanu zanieczyszczenia powietrza. Opady są źródłem składników mineralnych pochodzących nie tylko bezpośrednio z atmosfery, ale również spłukiwanych z powierzchni obiektów budowlanych i roślin. Nie należy przy tym zapominać, że stężenia poszczególnych substancji w próbkach śniegu zależą od takich czynników jak:

- czas trwania opadów;
- intensywność opadów;
- długość okresu bezopadowego.

Pokrywa śnieżna jest swoistym “magazynem” zanieczyszczeń atmosferycznych i z tego powodu jej znaczenie jest szczególnie istotne w wyższych partiach gór, gdzie retencja śnieżna może trwać nieprzerwanie nawet kilka miesięcy. Osobną kategorię stanowią

lodowce istniejące w górach, czy też w obszarach polarnych, które powstają przez wiele lat (od kilku do nawet tysięcy lat, jak w przypadku czaszy lodowej Antarktydy).

Zjawisko przejmowania zanieczyszczeń atmosferycznych przez podłoże za pośrednictwem cząstek opadu w formie ciekłej i stałej nazywany jest depozycją moką. Cząstki opadu zawierają w swoim składzie zanieczyszczenia zawarte w chmurach, a podczas opadania także część zanieczyszczeń znajdujących się poniżej podstawy chmury. W skład pokrywy śnieżnej, poza opadem stałym, mogą także wchodzić wszystkie formy hydrometeorów¹ w postaci stałej bądź ciekłej, zdeponowane na jej powierzchni. W przypadku gdy nie występuje zjawisko topnienia śniegu dochodzi do kumulowania się całego ładunku zanieczyszczeń w pokrywie śnieżnej, ale jednocześnie trzeba podkreślić, że skład chemiczny wody powstałej z jej topienia nie jest prostą sumą składników chemicznych wniesionych przez kolejne porcje opadu. Bardzo istotne znaczenie ma proces redystrybucji wody i zawartych w niej zanieczyszczeń wskutek występującego przewiewania śniegu, które w miejscach deflacji (wywiewania) prowadzi do zmniejszenia, a w miejscach akumulacji (nawiewania) do zwiększenia przychodu wody i depozycji zanieczyszczeń. Może zachodzić także zjawisko częściowego topnienia pokrywy śnieżnej od góry lub od dołu i odprowadzanie części wody do gruntu. Na jej powierzchni zachodzi sucha i mgielna depozycja zanieczyszczeń. Zjawiska te prowadzą w efekcie do ciągłych zmian chemizmu pokrywy śnieżnej. Określenie składu zanieczyszczeń obecnych w próbkach śniegu pobranych z szurfów pozwala na poznanie roli najważniejszych czynników wpływających na kształtowanie się składu chemicznego na danym terenie oraz na zbilansowanie całkowitego ładunku zanieczyszczeń obecnych w pokrywie śnieżnej i tą drogą dostarczanych do środowiska.

Do uwolnienia zanieczyszczeń z pokrywy śnieżnej i ich realnego przeniknięcia do gleby, wód podziemnych i powierzchniowych dochodzi dopiero w czasie epizodu odwilżowego. Skutkuje to wyprowadzeniem z pokrywy śnieżnej, w krótkim czasie (kilku dni), dużej części nagromadzonego ładunku zanieczyszczeń i wystąpieniem stresu środowiskowego. Jego natężenie i wynikające z tego negatywne skutki są wypadkową budowy geologicznej, cech siedliskowych oraz wrażliwości konkretnych gatunków roślin i zwierząt.

¹ Hydrometeory - to wszystkie zjawiska atmosferyczne związane z obecnością wody w postaci ciekłej lub stałej w atmosferze. Do hydrometeorów można zaliczyć nie tylko cząstki, ale też i zjawiska z nimi związane (np. opady i osady atmosferyczne, mgła, pył wodny, zamieć śnieżna) .

Atlantycki sektor Arktyki uważany jest za niezwykle istotny obszar globu, który jest czuły na zmiany klimatyczne. Sezonowa pokrywa śnieżna na lądach jest najbardziej zmiennym elementem kriosfery na Ziemi, a dynamika procesów w niej zachodzących niesie ze sobą informację o zmianach klimatu. Długość okresu występowania pokrywy śnieżnej, jej miąższość oraz dynamika procesów jej formowania i topnienia mają daleko idące implikacje środowiskowe dla ekosystemu tundrowego oraz lodowców. Czas trwania okresu zalegania pokrywy śnieżnej oraz tempo jej degradacji mają wpływ na: grubość warstwy czynnej wieloletniej zmarzliny, warunki hydrologiczne panujące na tundrze, a co za tym idzie długość okresu wegetacyjnego oraz dostępność pożywienia dla zwierząt.

Obecny stan wiedzy na temat stopnia zanieczyszczenia pokrywy śnieżnej na terenie obszarów odległych od antropogenicznych źródeł emisji takich jak obszary polarne, budzi zainteresowanie wielu badaczy. Jak do tej pory stan ekologiczny tych obszarów jest słabo poznany, a badania analityczne i monitoring prowadzone są w niewielu miejscach i to zazwyczaj wyrywkowo z wykorzystaniem stacjonarnych lub mobilnych systemów monitoringu powietrza.

Wyniki analizy zebranych próbek śniegu oraz rejestracja zmian zachodzących w środowisku polarnym, terenie oddalonym od działalności ludzkiej, jakim jest Spitsbergen, zapewni możliwość nie tylko stwierdzenia aktualnego stanu środowiska przyrodniczego, ale także prognozowania krótkoterminowych zmian w środowisku na tym obszarze.

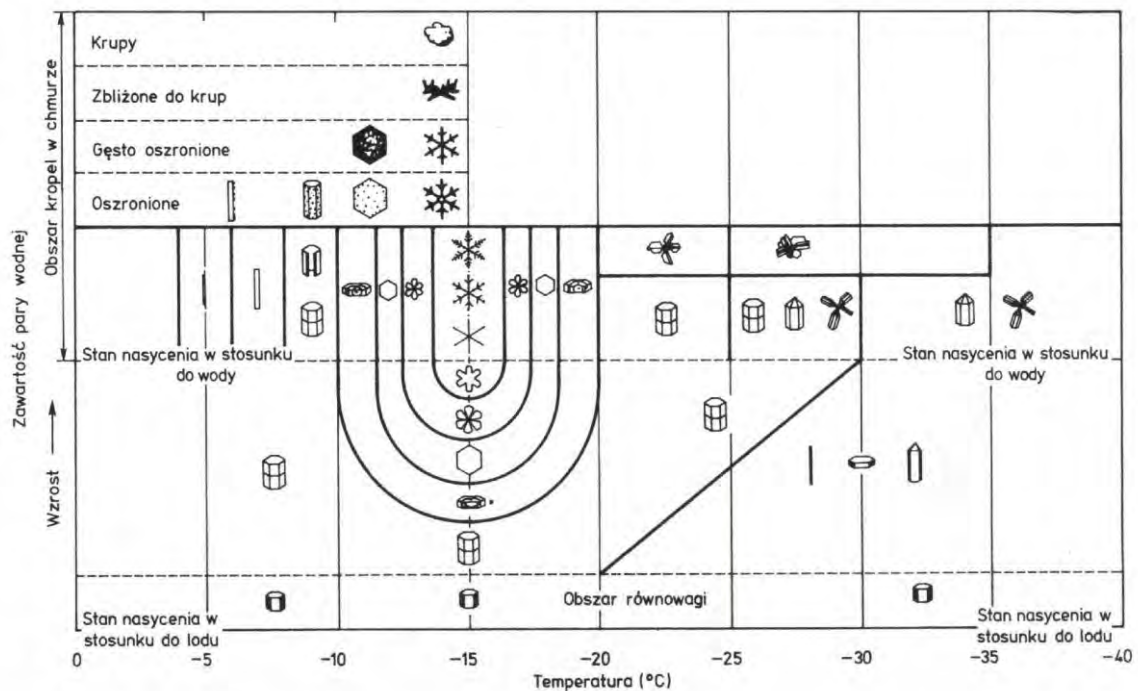
Wydaje się, że ważnym wnioskiem, który można wysnuć po lekturze pracy jest fakt, że różne procesy i czynniki mogą w konkretnym miejscu mieć wpływ na kształtowanie się tempa i wielkości depozycji zanieczyszczeń poprzez pokrywę śnieżną.

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. STAŁE OPADY ATMOSFERYCZNE – PROCES TWORZENIA ŚNIEGU

Opady atmosferyczne zarówno ciekłe jak i stałe tworzą się powyżej poziomu kondensacji, czyli wysokości na której para wodna osiąga stan nasycenia. Chmury z których powstają opady dzielą się na wodne, mieszane i lodowe. Chmury wodne tworzą się w dodatnich temperaturach, mieszane w zakresie temperatur od 0 do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Chmury lodowe tworzą się tylko przy bardzo niskich temperaturach. Natomiast śnieg powstaje z chmur: *Altostratus*, *Nimbostratus*, *Stratocumulus*, *Stratus* (tylko śnieg ziarnisty), *Cumulus*, *Cumulonimbus*.

Śnieg jest traktowany jako opad atmosferyczny w postaci stałej składający się z drobnych kryształków lodu, często połączonych ze sobą w różne formy (płatki śniegu). Po opadnięciu na ziemię tworzy porowatą pokrywę śnieżną o niewielkiej gęstości także zwaną śniegiem. Kształt, rozmiary i ilość (w jednostce objętości) kryształków śniegu są znacznie zróżnicowane w zależności od temperatury, w której powstały i warunków w których następował ich rozwój (Rysunek 1) [3,4]. Śnieg nie jest jedynym spotykanym rodzajem opadu stałego. Gdy płatki śniegu na swojej drodze w dół chmury zderzają się z przechłodzonymi kropelkami przyjmują postać ziarnistą, a duże krople otaczając je i na nich zamarzając przekształcają je w deszcz lodowy lub grad.



Rysunek 1. Uwarunkowania termiczne i wilgotnościowe powstawania kryształów śniegu w atmosferze [4].

Na proces tworzenia się płatka śniegu ma wpływ duża liczba czynników. To one właśnie powodują ogromną różnorodność kształtów przybierających nieraz formę kunsztownych ornamentów. W trakcie trwania jednego opadu śniegu można zazwyczaj wyróżnić szereg typów kryształków, a w naturze występuje nieskończona ich liczba. W celu ich usystematyzowania stworzono międzynarodowe klasyfikacje. Jedną z pierwszych była klasyfikacja zaproponowana przez prof. U. Nakai z Uniwersytetu Hokkaido "Klasyfikacja kryształów śnieżnych" [5]. Klasyfikacja ta obejmuje opis 41 różnych typów morfologicznych podzielonych na różne grupy (Tabela 1):

- kryształy w postaci igieł,
- kryształy w postaci słupków,
- kryształy płaskie,
- agregaty (kombinacje) kryształów słupkowych i płaskich,
- kryształy słupkowe z rozbudowanymi powierzchniami bocznymi,
- kryształy oszronione i w postaci krup (kryształy z elementami składowymi chmur)
- śnieżne partykuły (cząstki) nieregularne.

Jeszcze bardziej dokładna i precyzyjna jest klasyfikacja opracowana przez Magono i Lee – jest to najbardziej rozbudowana klasyfikacja kryształów śnieżnych, którą można traktować jako rozszerzenie poprzedniej klasyfikacji i obejmuje 80 odrębnych typów morfologicznych [6].









Zgodnie z obowiązującą klasyfikacją opracowaną przez specjalistów Międzynarodowej Komisji ds. Śniegu i Lodu można wyróżnić następujące postaci stałych opadów atmosferycznych (Tabela 1).

Do powstania płatka śniegu niezbędna jest obecność niewielkiego ciała stałego pochodzącego z powierzchni Ziemi (np. pył czy cząsteczka gleby). Takie zanieczyszczenie stanie się wówczas jądrem zamarzania (krystalizacji) wokół, którego tworzyć się będą kryształki zarodnikowe poprzez kondensację lodu na cząstce pyłku. Dzięki procesom *sublimacji*² lub *koagulacji*³ powstaje płatek śniegu. Największe z nich spadają w dół chmury pokonując siłę wstępujących prądów powietrza osiagając warstwę w której przeważają przechłodzone kropelki wody. Drogą sublimacji lub na skutek wzajemnego łączenia się śnieżynka zwiększa swoją objętość. Na rysunku 2 przedstawiono schemat przebiegu procesu powstawania opadów atmosferycznych, w tym także śniegu.

² Sublimacja - bezpośrednie przejście lodu w parę wodną, któremu towarzyszy pobieranie ciepła z otoczenia.

³ Koagulacja - łączenie się w większe kropelki kropelek wody na skutek zderzania się ze sobą w czasie grawitacyjnego spadania lub w wyniku ruchów turbulencyjnych.

Tabela 1. Podstawowe informacje o różnych postaciach stałych opadów atmosferycznych (wg. ICSI) [7].

<i>Postać stałego opadu atmosferycznego</i>		<i>Warunki powstawania</i>	<i>Krótki opis (kształt)</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>Kolumny</i>		Wzrastają z pary wodnej w temp. -3 do -8 °C i poniżej -30 °C	Pryzmatyczny, całkowity lub wydrążony kryształ, do tej klasy zalicza się również piramidki oraz połączenia słupków.
<i>Igły</i>		Wzrastają z pary wodnej w stanie przesylenia w temp. -3 do -5 °C i poniżej -60 °C	Bardzo cienka cząsteczka śniegu, o kształcie zbliżonym do cylindrycznego.
<i>Płatki</i>		Wzrastają z pary wodnej w temp. 0 do -3 °C i -8 do -70 °C	Cienki i płaski kryształ o kształcie zbliżonym do sześciokąta.
<i>Dendryty</i>		Wzrastają z pary wodnej w stanie przesylenia w temp. 0 do -3 °C i -12 do -16 °C	Przestrzenne kryształy, przypominające wzorzyste gwiazdki, składają się z 6 ramion
<i>Kryształy nieregularne</i>		Polikryształy rosnące w różnych warunkach środowiskowych	Klastry bardzo małych kryształów
<i>Krupa śnieżna</i>		Oszronione cząsteczki wzrastające z przechłodzonych kropelek wody	Mocno oszronione cząsteczki, o kulistym, stożkowym, sześciokątnym lub nieregularnym kształcie (rozmiar: ≤ 5 mm)
<i>Grad</i>		Wzrost poprzez przyrost przechłodzonej wody	Laminarna wewnętrzna struktura, o przezroczystej lub mlecznej, przeskłonej powierzchni (rozmiar: > 5mm)
<i>Deszcz lodowy</i>		Zamrożone krople deszczu lub ponowne zamrażanie stopionych kryształów śniegu lub śniegu.	Przezroczysta powierzchnia, głównie małe granulki o białym rdzeniu. (rozmiar: ≤ 5 mm)

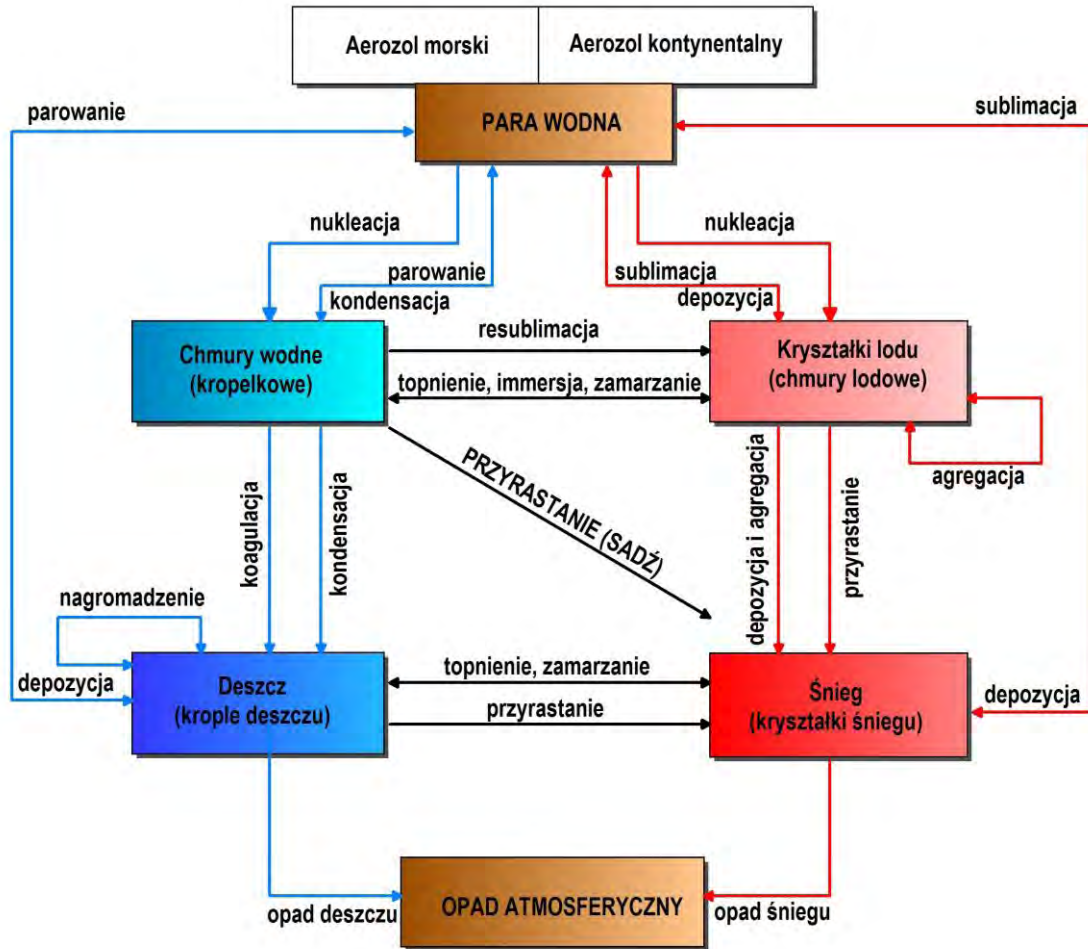
1.2. PROCESY DEPOZYCJI ZANIECZYSZCZEŃ ORAZ MECHANIZMY ICH USUWANIA Z ATMOSFERY

Zanieczyszczenia po ich emisji do atmosfery oraz transporcie wraz z masą powietrza są deponowane na powierzchni gleby, roślin czy też opadają do zbiorników wodnych, rzek, strumieni. Transport mas powietrza za pośrednictwem wiatru i dyfuzja spowodowana turbulencyjnym ich mieszaniem odgrywają zasadniczą rolę w rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym [8-10].

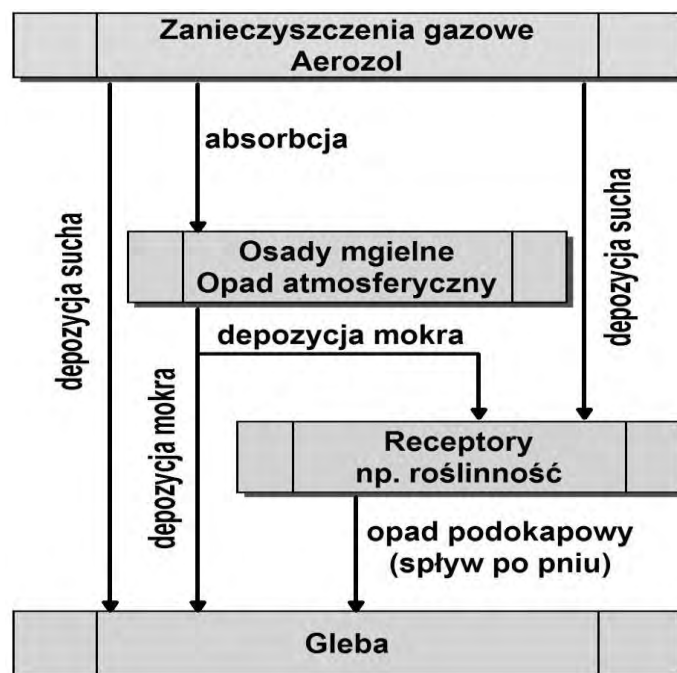
Czas przebywania zanieczyszczeń w atmosferze i odległość, na którą mogą zostać przeniesione po ich emisji do atmosfery zależy od:

- czynników mających wpływ na procesy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń;
- wysokości, na którą zanieczyszczenie jest wyrzucane ze źródeł emisji;
- warunków meteorologicznych.

Transport zanieczyszczeń do podłoża wraz z masą powietrza odbywa się najczęściej za pomocą procesów depozycji mokrej, suchej oraz chmurowej/mgielnej (Rysunek 3) [11].



Rysunek 2. Schemat obrazujący przebieg procesu powstawania opadów atmosferycznych [12].



Rysunek 3. Schemat obrazujący procesy depozycji zanieczyszczeń z powietrza atmosferycznego [11].

1.2.1. DEPOZYCJA MOKRA

Proces *depozycji mokrej* czy też *wymywania zanieczyszczeń* polega na przechwytywaniu zanieczyszczeń atmosferycznych przez cząsteczki opadu w formie ciekłej (deszcz, mżawka) lub stałej (śnieg, grad, krupa śnieżna, krupa lodowa, ziarna lodowe, śnieg ziarnisty, pył diamentowy) [1].

Wymywanie atmosferyczne odnosi się głównie do usuwania zanieczyszczeń gazowych i pyłowych z atmosfery przez opady atmosferyczne. Wymywanie zanieczyszczeń z atmosfery zachodzi różnymi drogami.

Gdy powietrze ochładza się (np. przy ruchu wstępującym na powierzchni frontalnej, przy wznoszeniu konwekcyjnym, albo przy wymuszonym piętrzeniu na stoku) jego wilgotność względna stopniowo rośnie, aż do osiągnięcia stanu nasycenia i zainicjowania kondensacji pary wodnej w postaci drobniutkich kropelek tworzących chmurę. Kondensacja pary wodnej zachodzi sprawnie w sytuacji, gdy powietrze zawiera dostateczną ilość aerozoli pełniących rolę jąder kondensacji, na których tworzą się kropelki. W przypadku, gdy aerozole są higroskopijne, kondensacja jest inicjowana jeszcze zanim powietrze osiągnie stan nasycenia. Proces wymywania zanieczyszczeń z powietrza drogą tworzenia się kropeł na jądrach kondensacji określa się za pomocą terminu *nukleacja* i jest to najbardziej efektywny sposób pojawiania się zanieczyszczeń w cząstkach opadu i kropelkach chmury. Szacuje się, że usuwanie aerozoli SO_4 i NO_3 przez nukleację jest odpowiedzialne za większą część siarczanów i azotanów, które są oznaczane w próbkach opadów atmosferycznych [13-15]. W próbkach aerozoli zebranych na terenach uprzemysłowionych i zurbanizowanych dominują cząstki pochodzenia antropogenicznego, stąd szczególnie silne zanieczyszczenie hydrometeorów w takich regionach.

Po utworzeniu kropelek chmury, o ile ochładzanie powietrza trwa, kropelki wzrastają nadal wskutek różnorodnych procesów zachodzących wewnątrz chmury. Szczególnie efektywny wzrost cząstek opadu zachodzi, gdy w chmurze współwystępują kryształki lodu i kropelki wody. Zarodki jąder kryształków lodu (*ang. freezing nuclei*) są dużo mniej powszechne niż jąder kondensacji potrzebnych do formowania kropelek wody, a ich liczba wzrasta wraz ze spadkiem temperatury powietrza. Po utworzeniu formy małych kryształków lodu, ich dalszy wzrost jest determinowany przez dwa procesy. W pierwszym przypadku ciśnienie pary nasyconej w stosunku do wody jest wyższe niż wobec lodu, stąd dla kryształków lodu powietrze jest nasycone parą wodną (a nawet w niewielkim stopniu przesycone), natomiast dla kropelek wody występuje niewielki niedosyt. W takiej sytuacji kropelki wody ulegają parowaniu, co prowadzi do zmniejszenia ich objętości, a kryształki

lodzie rosną drogą resublimacji pary wodnej na dendrytycznych rozgałęzieniach. W drugim przypadku przyrost kryształów i włączanie zanieczyszczeń zachodzi poprzez procesy wewnątrzchmurowe, określane w literaturze anglojęzycznej jako „*in-cloud scavenging*” albo „*rain-out scavenging*”. Zjawisko to obejmuje **absorpcję gazów przez kropelki, dyfuzyjne zderzanie aerozoli z cząstkami hydrometeorów i zderzanie inercyjne większych hydrometeorów** o stosunkowo dużej prędkości opadania z aerozolami znajdującymi się na ich drodze [16,17].

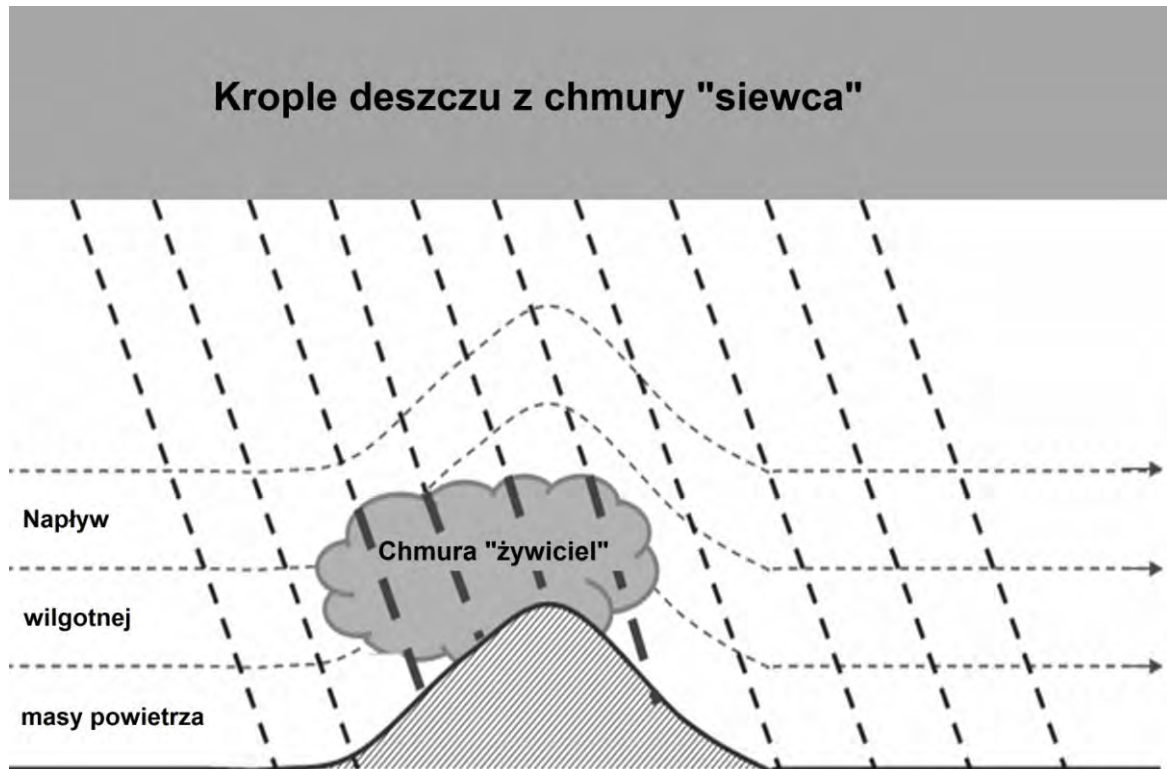
Wymywanie zanieczyszczeń z atmosfery zachodzi także podczas dalszego przemieszczania cząstek hydrometeorów już **poniżej dolnej podstawy chmur** (ang. *below-cloud scavenging* lub *wash-out*). W tej fazie procesu najważniejsze mechanizmy to absorpcja gazów oraz wychwytywanie inercyjne aerozoli znajdujących się w powietrzu o średnicy większej niż 1 mikrometr [18]. Proces wymywania podchmurowego (ang. *below-cloud scavenging*) osiąga w porównaniu z wymywaniem wewnątrzchmurowym (ang. *in-cloud scavenging*) istotne znaczenie, gdy stężenie zanieczyszczeń poniżej podstawy chmur jest znacznie wyższe niż w ich wnętrzu. Taki przypadek zachodzi między innymi wewnątrz smug zanieczyszczeń w pobliżu źródeł ich emisji, a także podczas zwiększonego stężenia zanieczyszczeń w sytuacjach z silnie stałą równowagą termiczną w najniższej części troposfery. Z drugiej strony jednak, poniżej podstawy chmur może także zachodzić proces odwrotny polegający na uwalnianiu zanieczyszczeń znajdujących się w hydrometeorach w przypadku całkowitego odparowania wody bądź sublimacji lodu z cząstki opadu wskutek istniejącego niedosytu wilgotności w warstwie pomiędzy dolną podstawą chmur, a powierzchnią ziemi.

1.2.1.1. ROLA WYMYWANIA WEWNĄTRZCHMUROWEGO

Wymywanie wewnątrzchmurowe związane jest z występowaniem **efektu chmura „siewca” - chmura „żywiciel”** (ang. *seeder - feeder effect*).

Efekt ten występuje podczas napływu stosunkowo wilgotnej masy powietrza na szczytach grzbietów górskich i izolowanych wzniesień, kiedy to dochodzi do formowania się chmur orograficznych (*chmura „żywiciel” - feeder*) przy jednoczesnym występowaniu opadu z chmur wyższego poziomu (*chmura siewca - „seeder”*). Zjawisko to prowadzi z jednej strony do wzrostu natężenia opadu, a z drugiej do wzmożonej depozycji zanieczyszczeń, gdyż w wymywanych kropelkach chmury „żywiciel”, powstającej w obrębie zanieczyszczonej warstwy granicznej, stężenie zanieczyszczeń jest kilkakrotnie

wyższe niż w kropelkach chmury „siewca” i opadzie atmosferycznym (Rysunek 4) [19-21].



Rysunek 4. Schemat funkcjonowania efektu chmura „siewca” - chmura „żywiciel” [22].

Znaczenie efektu chmura „siewca” - chmura „żywiciel” jest zależne od ukształtowania terenu i najbardziej charakterystyczne dla obszarów o klimacie wilgotnym [23-27]. Stwierdzono również jego malejące znaczenie wraz ze wzrostem kontynentalizmu klimatu [26,28,29]. Zdecydowana część procesu wzbogacenia opadu (rzędu nawet 80 % całości) ma miejsce na terenach nie wyższych niż 1500 m n.p.m. W strefie zachodniego wybrzeża Skandynawii obserwowano średnio 2-krotny wzrost natężenia opadu atmosferycznego oraz nawet 5-krotny wzrost depozycji zanieczyszczeń [22,30-33]. Ponadto wykazano, iż najwydajniej działa on przy opadzie śniegu (dzięki znacznie większej powierzchni recepcyjnej płatków śniegu w porównaniu z kroplą deszczu dochodzi do skuteczniejszego wmywania kropelek chmury „żywiciel” – strona dowietrzna masywu górskiego) [26,34].

Analogicznie natomiast, już na stronie zawietrznej masywu oraz na kolejnych progach orograficznych obserwuje się stopniowe zmniejszanie stężenia zanieczyszczeń i tempa depozycji. Zjawisko to w mniejszym stopniu zaznacza się przy opadzie śniegu, gdyż prędkość opadania płatków jest znacznie mniejsza niż kropel deszczu i efekt rozkłada się na

większą powierzchnię. Małe śnieżynki w postaci igieł i słupków mają zwykle prędkość do 0.5 m/s, płatki i gwiazdki 0.5-1.0 m/s, krupa śnieżna i lodowa od 1.0 do 2.7 m/s.

1.2.2. DEPOZYCJA SUCHA

Proces *depozycji suchej* odnosi się do transportu pyłów i zanieczyszczeń gazowych z atmosfery na powierzchnię śniegu bez opadów atmosferycznych [17,35]. Proces suchej depozycji zawartych w atmosferze gazów i aerozoli na powierzchni ziemi uzależniony jest głównie od:

- stężenia tych zanieczyszczeń w powietrzu;
- turbulencyjnego i molekularnego transportu zanieczyszczeń w obrębie warstwy granicznej atmosfery;
- fizyko-chemicznych właściwości i cech deponowanych zanieczyszczeń;
- zdolności podłoża (powierzchni receptora) do absorpcji zanieczyszczeń z otoczenia [18].

W trakcie procesu osiadania gazów i cząstek na powierzchni podłoża może wystąpić kilka zjawisk. Można tutaj wymienić takie zjawiska jak:

- *przechwytywanie* (efektywne przechwytywanie cząstek w powietrzu);
- *inercyjne zderzanie się* (cząstek, które deponowane są na powierzchni ziemi i na wszelkich obiektach z tej powierzchni sterzających, stanowiących bierne receptory osadu);
- *burzliwe osadzanie bezwładnościowe* (cząstka uderza w powierzchnię, gdy jest pod wpływem burzliwych ruchów, poruszając się przy tym prostopadle do powierzchni, strumień zanieczyszczeń ku powierzchni ziemi rośnie wraz ze wzrostem intensywności ruchów turbulencyjnych w atmosferze);
- *sedymentacja* (grawitacyjne osiadanie cząstek na powierzchni, kiedy to prędkość wiatru jest mała lub nawet występuje cisza atmosferyczna);
- *sorpcja składników gazowych* (bezpośrednio na kryształach śniegu lub warstwie ciekłej wody) [11].

Podczas badań przeprowadzonych w centrum Antarktydy naukowcy oszacowali strumień suchej depozycji dla kilku substancji chemicznych i na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że proces ten jest dominującym mechanizmem osadzania się cząstek dla części śródlądowych, gdzie akumulacja zanieczyszczeń jest na ogół niska [36,37].

1.2.3. DEPOZYCJA MGIELNA

Proces *depozycji mgielnej* dotyczy bezpośredniego dostarczenia do podłoża zanieczyszczeń zawartych w kropelkach mgły lub chmury przez zderzenie się tych kropel z powierzchnią gleby, zbiorników wodnych czy przedmiotów sztucznych. Występowanie depozycji mgielnej dokonuje się za pośrednictwem osadów atmosferycznych (sadź i osad ciekły).

Zanieczyszczenia atmosferyczne po transformacji dokonanej w ramach procesu wymywania wewnątrzchmurowego (*ang. rain-out scavenging*) są w zdecydowanej większości uwięzione w kropelkach chmury. Proces bezpośredniego osadzania kropel mgły na powierzchni pokrywy śnieżnej może spowodować wzrost zanieczyszczeń deponowanych i tą drogą wprowadzanych do środowiska. Stężenie substancji chemicznych zawartych we mgle może znacznie przekraczać te zawarte w opadach atmosferycznych. Z tego też powodu, w ciągu ostatniej dekady, w wielu miejscach na całym świecie prowadzone są badania dotyczące składu chemicznego mgły i chmur [15,38-41]. Wyniki badań przeprowadzonych na Grenlandii wykazały, iż średnie stężenia zanieczyszczeń zgromadzonych we mgle były wyższe od tych, które zostały zdeponowane na powierzchni śniegu [42,43]. Tak więc, mgła może mieć nieproporcjonalny wpływ na skład chemiczny osadzających się cząstek na powierzchni śniegu.

Wyniki badań naukowych prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych prowadzą do wniosku, że największy wpływ na intensywność procesu powstawania osadów mgielnych mają:

- warunki meteorologiczne (częstość występowania mgły, wodność mgły, prędkość wiatru);
- warunki morfologiczne (wysokość względna, wysokość bezwzględna, typ formy terenu, odległość i wysokość sąsiednich masywów górskich, szata roślinna).

1.3. POKRYWA ŚNIEŻNA

Przy odpowiednio niskiej temperaturze powietrza, śnieg przez dłuższy okres utrzymuje się na gruncie. Obecność śniegu na gruncie bywa nazywana *szatą śnieżną*. Natomiast gdy na danym obszarze co najmniej połowa powierzchni gruntu pokryta jest śniegiem o grubości ponad 1 cm mówi się o *pokrywie śnieżnej*.

1.3.1. FORMOWANIE SIĘ POKRYWY ŚNIEŻNEJ I JEJ METAMORFIZACJA

Pokrywa śnieżna zarówno na powierzchni jak i w głębi podlega ciągłym zmianom na skutek nieustannie zachodzących w niej procesów fizycznych. Na procesy te i czas ich występowania mają wpływ czynniki zewnętrzne i wewnętrzne. Do czynników zewnętrznych zalicza się:

- temperaturę;
- wiatr;
- promieniowanie;
- wilgotność powietrza.

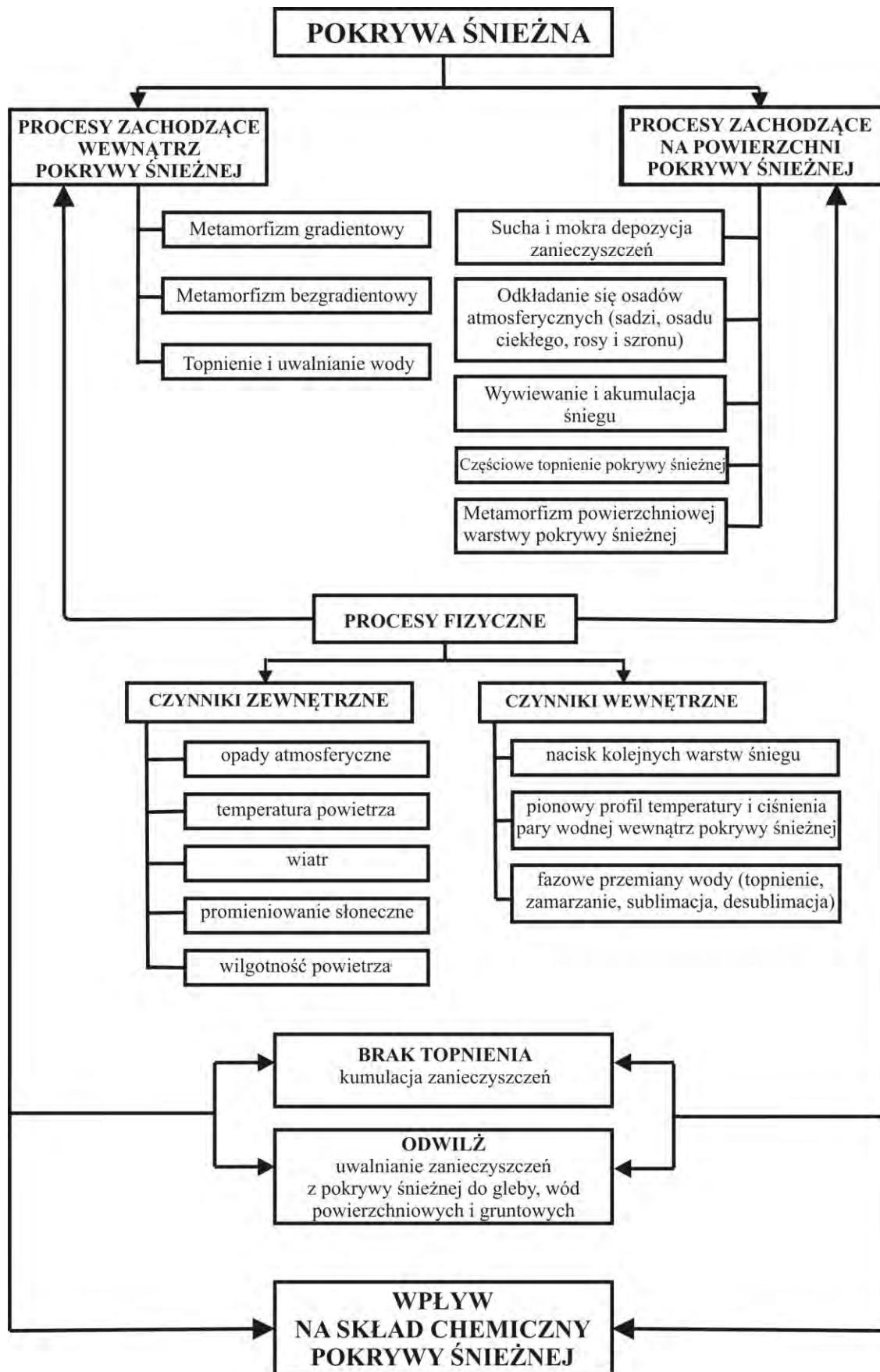
Natomiast do czynników wewnętrznych:

- nacisk kolejnych warstw śniegu;
- temperaturę wewnątrz pokrywy.

Wszystkie te procesy mają wpływ na skład chemiczny pokrywy śnieżnej. Gdy pokrywa śnieżna utrzymuje się przez długi czas następuje kumulacja zanieczyszczeń, natomiast podczas odwilży zanieczyszczenia zostają uwolnione do gleby, wód podziemnych i powierzchniowych (Rysunek 5).

Pokrywa śnieżna stanowi skomplikowaną strukturę złożoną z współistniejących kryształów śniegu, wody w stanie ciekłym oraz powietrza z parą wodną. Proporcje między tymi składnikami nieustannie się zmieniają i zwykle są silnie zróżnicowane w sekwencji kolejnych warstw śniegu, co powoduje, że pokrywa śnieżna w danym miejscu i czasie ma niepowtarzalny charakter. Większość reakcji chemicznych, które zachodzą w śniegu zachodzi w fazie ciekłej lub w przestrzeniach ziarna polikrystalicznego ponieważ szybkość procesu dyfuzji i stężenia zanieczyszczeń są w nich wyższe niż w regionach pomiędzy kryształami.

Miarą zawartości powietrza jest gęstość śniegu – w suchym śniegu świeżo spadłym o gęstości mniejszej niż $0,1 \text{ g/cm}^3$ ponad 90 % objętości pokrywy może stanowić powietrze, następnie w miarę upływu czasu gęstość rośnie i w silnie zmetamorfizowanym wiosennym śniegu firnowym o gęstości przekraczającej $0,5 \text{ g/cm}^3$ udział powietrza może być mniejszy (40 % objętości pokrywy) [44,45]. W miarę wzrostu gęstości śniegu penetracja pary wodnej w obrębie pokrywy śnieżnej jest coraz trudniejsza z uwagi na malejące rozmiary wolnych przestrzeni między kryształkami lodu, które w przypadku śniegu firnowego stają się już tylko izolowanymi pęcherzykami powietrza. Przeobrażenie świeżo spadłego śniegu w śnieg drobnoziarnisty trwa do dwóch tygodni, natomiast wzrost ziaren (2-3 mm) zachodzi przez kolejnych kilka miesięcy.



Rysunek 5. Procesy wpływające na zmiany składu chemicznego pokrywy śnieżnej.

Oprócz różnych form wody i powietrza pokrywa śnieżna zawiera śladowe ilości różnych substancji chemicznych wniesionych przez opady atmosferyczne. Substancje te wykazują preferencję do pozostawania w roztworze wodnym w fazie ciekłej. Przy zachodzącym spadku temperatury w zakresie poniżej 0 °C woda w fazie ciekłej częściowo zamarza, a część pozostała obniża swoją temperaturę bez zmiany stanu skupienia, stając się wodą przeschłodzoną nawet w temperaturze głęboko poniżej zera. Domieszki chemiczne mają tendencję do pozostawania w roztworze, podczas gdy strukturę krystaliczną lodu buduje woda chemicznie czysta, stąd stężenie zanieczyszczeń w ciekłej wodzie w pokrywie śnieżnej rośnie wraz ze spadkiem temperatury. Prostym wskaźnikiem malejącego udziału wody ciekłej przy spadku temperatury jest charakterystyczne skrzywienie śniegu przy nacisku. Dźwięk ten jest wynikiem tarcia wewnętrznego pomiędzy kryształami lodu przy małej ilości wody ciekłej, która nie zapewnia dostatecznego „smarowania” zmniejszającego współczynnik tarcia [46].

W zależności od czasu trwania przerwy pomiędzy dwoma kolejnymi opadami śniegu oraz od warunków pogodowych panujących w przerwach pomiędzy tymi opadami – warstwy śniegu ulegają przemianie zarówno na powierzchni jak i wewnątrz wówczas zaczynają formować się różne gatunki śniegu. W stosowanych klasyfikacjach wyróżnia się najczęściej 9 gatunków śniegu (Tabela 2).

Zachodzące zmiany struktury wewnętrznej pokrywy śnieżnej określa się jako jej **metamorfizm**. Metamorfizm śniegu przyjmuje dwie formy zależne od rozkładu temperatury w obrębie pokrywy śnieżnej: *metamorfizm gradientowy i bezgradientowy*. **Metamorfizm gradientowy** występuje w sytuacji, gdy w pokrywie śnieżnej występują duże różnice temperatury na stosunkowo krótkim odcinku w kierunku pionowym. Sytuacja taka zachodzi przede wszystkim, gdy głębokie warstwy pokrywy pozostają w temperaturze 0 °C lub niewiele od niej odbiegają, podczas gdy warstwy zalegające powyżej są wyraźnie chłodniejsze z uwagi na panującą mroźną pogodę. W takich warunkach kształtuje się także silny gradient ciśnienia pary wodnej skierowany pionowo w górę, który powoduje migrację pary z głębszych warstw pokrywy ku jej powierzchni. Para wodna przemieszczając się ku górze trafia na coraz chłodniejsze regiony wewnątrz śniegu, co powoduje przekroczenie stanu nasycenia i resublimację części pary wodnej w formie narastających wewnątrz pokrywy śnieżnej nowych kryształów lodu. W ten sposób, pomimo braku topnienia, dochodzi do przemieszczania masy w obrębie pokrywy i do wzrostu gęstości warstw, w których dochodzi do resublimacji kosztem warstw głębszych, w których kryształy stopniowo zmniejszają się wskutek sublimacji. Ten rodzaj metamorfizmu nie powoduje

istotnych zmian stężenia domieszek chemicznych w pokrywie śnieżnej. Forma tworzących się kryształów zależy od tempa w jakim wzrastają zaokrąglone ziarna [46,47]. Zarówno równowaga jak i kinetyka procesów wzrostu mają wpływ na przemieszczanie się zanieczyszczeń chemicznych wraz z ziarnami śniegu.

Tabela 2. Informacje o podstawowych gatunkach śniegu występujących w Polsce na obszarach górskich [48-50].

<i>Gatunki śniegu</i>	<i>Warunki tworzenia</i>
1	2
<i>Świeży</i>	Śnieg puszysty, osiadające kryształy w temp < -10 °C nie łączą się ze sobą, tworząc puszystą lekką warstwę (puch), nie związaną z podłożem.
<i>Sypki, krupiasty</i>	Śnieg powstały z opadu krupy, drobnych ziaren śniegu.
<i>Zsiadły, przewiany</i>	Śnieg suchy, w temp. od -10 do -3 °C wykazuje nieznaczną tendencję do łączenia się, pokrywa śniegu zaczyna osiadać i powstaje puch zsiadły. Istotną cechą tego rodzaju śniegu jest jego duża lotność. Śnieg ten bardzo łatwo unoszony jest przez wiatr. Powstaje wtedy puch przewiany.
<i>Zbity, suchy</i>	Tzw. deska śnieżna, gips występuje często tylko miejscami, jest to śnieg ciężki, lecz nie mokry, silnie ubity wskutek oddziaływania wiatru i własnego ciężaru.
<i>Śnieg mokry</i>	W temp. od -3 °C padające kryształy śniegu są wilgotne, co ułatwia ich łączenie się. Warstwa takiego śniegu łatwo wiąże się z podłożem. Śnieg ten odznacza się dość dużym ciężarem właściwym (do 200 kg/m ³) i dużą plastycznością. Jest to śnieg wilgotny.
<i>Szeń</i>	Śnieg o powierzchni zlodowaciałej, łamliwej, pod zlodowaciałą warstwą znajduje się przeważnie śnieg suchy.
<i>Lodoszeń</i>	Śnieg o powierzchni zlodowaciałej, niełamliwej.
<i>Śnieg ziarnisty</i>	Pokrywa śnieżna ziarnista składa się z dużych, twardych kryształów powstałych na skutek rekrytalizacji.
<i>Firn</i>	Składa się z dużych nieregularnych ziaren, nie połączonych ze sobą, stale mokrych. Pomiedzy ziarnami występują pory wypełnione powietrzem. Jest to ostatnia faza metamorfizacji śniegu.

Metamorfizm bezgradientowy zachodzi, gdy różnice temperatury w kierunku pionowym nie są duże, a w pokrywie okresowo pojawia się zwiększona ilość wody ciekłej np. pod wpływem powierzchniowego topnienia lub opadów deszczu. Woda jest wchłaniana w przestrzenie między kryształami lodu, a częściowo może grawitacyjnie penetrować w głąb pokrywy śnieżnej. Jeżeli woda natrafi na chłodniejsze regiony w pokrywie, stopniowo zamarza. Podobnie dzieje się, gdy po okresie odwilży przychodzi kolejna fala mrozów. Taka sekwencja rozmarzania i zamarzania prowadzi do stopniowego zaokrąglania się kryształów lodu i budowaniu silniejszych powiązań między nimi. Wraz z ciekłą wodą przemieszczającą się w pokrywie śnieżnej migrują także rozpuszczone w niej substancje chemiczne o stężeniu wyraźnie wyższym niż stężenia średnie dla całej pokrywy śnieżnej.

W sytuacji, gdy ilość zanieczyszczeń zmagazynowanych w pokrywie jest duża, pierwsze porcje wody ablacyjnej wypływające z pokrywy do gleby i cieków mogą nieść ze sobą ładunek zanieczyszczeń w istotny sposób negatywnie wpływający na środowisko przyrodnicze.

Zmiany temperatury w obrębie pokrywy śnieżnej przebiegają wolniej niż w powietrzu. Najwyższa temperatura występuje zwykle w spągowej części pokrywy śnieżnej, dlatego wskutek ubytków kryształków śniegu w tej części następuje rozluźnienie dolnych warstw, co w konsekwencji prowadzi do zaburzenia równowagi pokrywy śnieżnej.

Na powierzchni pokrywy śnieżnej wywiera wpływ temperatura powietrza i wiatr. Temperatura powietrza powoduje topnienie wierzchnich warstw śniegu, sublimacje lub rekrytalizacje. Natomiast wiatr modeluje powierzchnie pokrywy śnieżnej, tworząc na niej różnorodne formy powierzchniowe: nawisy śnieżne, wydmy, kliny poduszki czy zaspas śnieżne, a przy bardzo dużych prędkościach formy deflacyjne, zwane zastrugami. Liczne formy powstają również w skutek ablacji⁴, powodowanej napływami ciepłego powietrza i wywołanego nim topnienia i parowania.

Zanik pokrywy śnieżnej zależy od procesu wymiany ciepła i wilgoci, ilości dostarczonej energii słonecznej oraz turbulencyjnej wymiany ciepła między atmosferą a pokrywą śnieżną. Znaczenie wymienionych procesów zależy od obszaru na jakim znajduje się pokrywa śnieżna i pary, w której zanika. Zanik pokrywy śnieżnej następuje w procesie tajania lub sublimacji [4,35].

Topnienie jest procesem odwrotnym do zamarzania, jest to zatem zmiana śniegu i lodu w wodę. Procesowi temu towarzyszy pobieranie ciepła: jednostka masy śniegu lub lodu pochłania taką samą ilość ciepła, jaka zostaje wydzielona podczas zamarzania, czyli 334 J/g w temperaturze 0 °C. Temperatura topnienia maleje wraz ze wzrostem ciśnienia pary wodnej. Zanim jednak rozpocznie się topnienie pokrywy śnieżnej, znaczna część śniegu musi osiągnąć temperaturę punktu topnienia i zyskać nadwyżkę ciepła konieczną do zmiany fazowej ze śniegu w wodę. Ilość otrzymanego przez pokrywę śnieżną ciepła musi być zatem większa od „*zapasu chłodu*”, definiowanego jako ilość ciepła potrzebnego do podniesienia temperatury pokrywy śnieżnej o jednostkowej powierzchni do temperatury 0 °C.

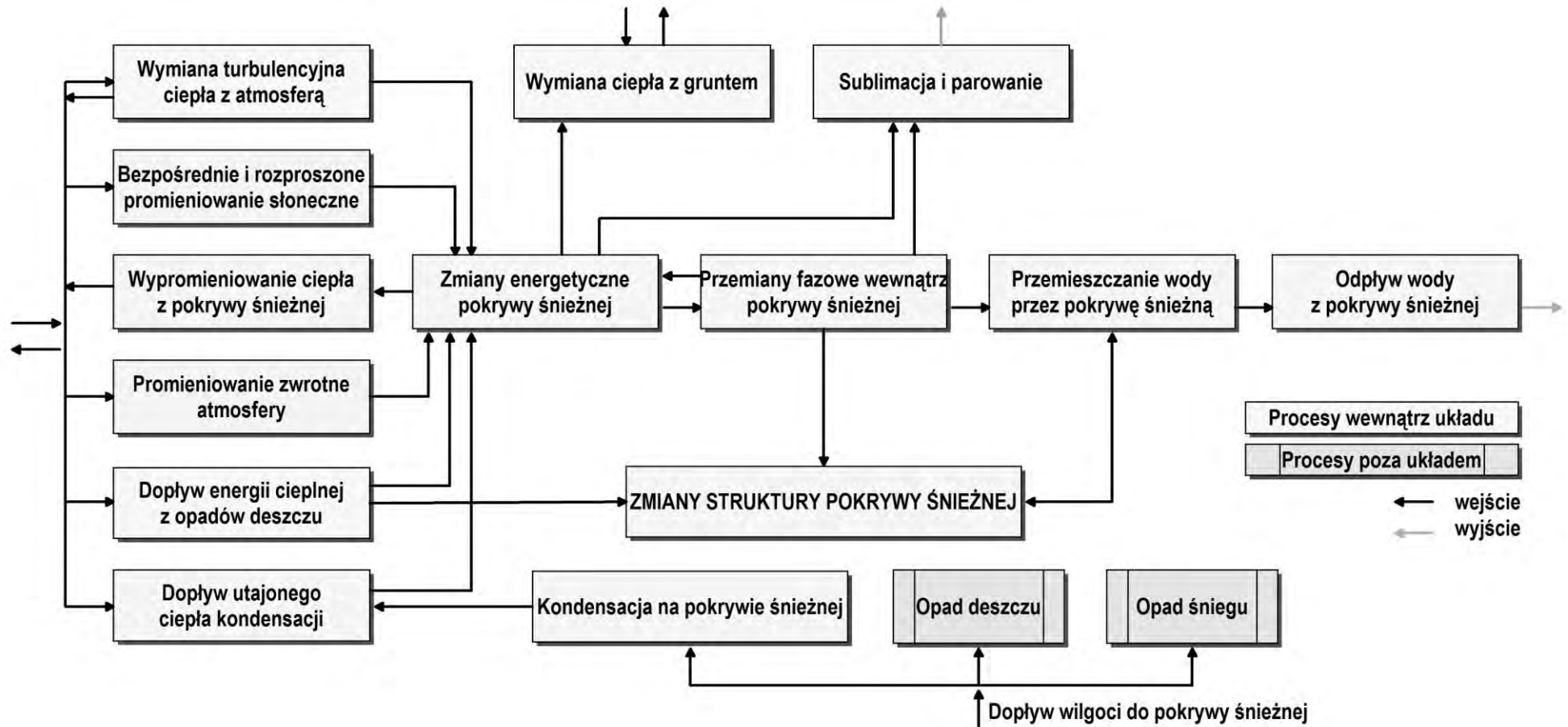
Źródłem ciepła powodującego topnienie pokrywy śnieżnej jest bezpośrednie promieniowanie słoneczne oraz wymiana turbulencyjna ciepła z przyległą warstwą atmosfery (podczas adwekcji ciepłych mas powietrznych). Ciepło topnienia może pochodzić także z procesu kondensacji pary wodnej na powierzchni śniegu. Skroplenie na powierzchni śniegu warstwy 1 mm wody z wilgoci atmosferycznej wydziela ciepło wystarczające do stopnienia takiej ilości śniegu, że utworzy się dodatkowa warstwa wody o

⁴ Ablacja - proces topnienia śniegu lub lodowca; splukanie warstw gruntu z obszernej powierzchni przez wodę, albo usunięcie ich przez lodowiec.

grubości 7,5 mm. Ciepło kondensacji powoduje, że nawet w temperaturze 0 °C może nastąpić topnienie śniegu, jeśli jednocześnie jest dużo wilgotności powietrza. Topnienie pokrywy śnieżnej następuje też pod wpływem ciepłego wiatru, ciepłego deszczu, a także ciepłego i niezamarzniętego gruntu, który topi śnieg w nieznacznej ilości w ciągu całej zimy.

Jeżeli proces tajania pokrywy śnieżnej przebiega powoli, to powstająca z topnienia woda nasycza grunt, jeśli natomiast przebiega gwałtownie- powoduje roztopy i powodzie, których nie wywołuje zanik pokrywy śnieżnej w procesie sublimacji. Utajone ciepło sublimacji, czyli ilość ciepła absorbowanego z otoczenia przez jednostkową masę lodu w procesie sublimacji, to jest w procesie przejścia ze stanu stałego w gazowy bez zmiany temperatury, jest równe sumie ciepła parowania i topnienia i wynosi 2834 J/g w temperaturze 0 °C. Intensywna sublimacja zachodzi wówczas gdy ciśnienie pary wodnej w powietrzu jest niższe od ciśnienia pary wodnej nad lodem w danej temperaturze. Warunki takie występują w czasie słonecznej, mroźnej pogody [3]. Na rysunku 6 przedstawiono schemat modelu fizycznego obrazujący przebieg procesu topnienia pokrywy śnieżnej.

Pokrywa śniegowa stanowi medium bardzo dynamiczne. Zarówno fizyczne, jak i chemiczne procesy mogą wpływać na zmianę jej składu chemicznego, dlatego powinny być prowadzone wszechstronne badania składu zanieczyszczeń zawartych w śniegu. Skład chemiczny warstw śniegowych jest odbiciem składu rodzimych aerozoli atmosferycznych, suchego opadu oraz charakteru powierzchni adsorbującej. Akumulacja składników występujących w atmosferze w pokrywie śniegowej zależy od warunków pogodowych oraz od właściwości powierzchni, na której ta pokrywa leży. Znajomość składu chemicznego śniegu może być podstawą do uzyskania wielu przydatnych informacji na temat poziomu zanieczyszczeń atmosfery, zmian tych poziomów w czasie, a także na temat mechanizmu ich transportu i depozycji. Zmiany składu chemicznego atmosfery znajdują odbicie w zmianach składu chemicznego śniegu i należy powiązać je z różnymi źródłami emisji i ścieżkami transportu zanieczyszczeń.



Rysunek 6. Schemat modelu fizycznego obrazujący przebieg procesu topnienia pokrywy śnieżnej [3].

1.3.2. KLIMATYCZNA I HYDROLOGICZNA ROLA POKRYWY ŚNIEŻNEJ

Pokrywa śnieżna jest ważnym czynnikiem klimatotwórczym. Długość jej zalegania i grubość decyduje o warunkach zimowania roślin i zwierząt, a nagromadzony w niej zapas wody określa stosunki wilgotnościowe podłoża i powietrza u progu okresu wegetacyjnego.

Tworzenie się i zaleganie pokrywy śnieżnej wpływa w istotny sposób na klimat. Wpływ ten zachodzi różnymi drogami: jest związany z barwą śniegu, temperaturą, powierzchnią pokrywy i jej właściwościami cieplnymi.

Pokrywa śnieżna jest najjaśniejszą powierzchnią, jaka występuje na kuli ziemskiej, a zatem bardzo silnie odbija promieniowanie słoneczne, w wyniku czego nagrzewa się ona w bardzo niewielkim stopniu. Część promieniowania przenika w głąb pokrywy, szczególnie promieniowanie długofalowe, a także pokrywa sama wypromieniowuje duże ilości ciepła. Na skutek zachodzenia tych procesów powierzchnia pokrywy śnieżnej pozostaje bardzo zimna i ochładza przylegającą warstwę powietrza. Powoduje to, że nad powierzchnią pokrytą śniegiem tworzą się inwersje temperaturowe. Można zatem stwierdzić, iż pokrywa śnieżna działa silnie ochładzająco na znajdujące się nad nią powietrze. Jednocześnie pełni także funkcje warstwy izolacyjnej, chroniącej przed wychłodzeniem podłoża, na którym zalega zimą lub opóźnia wzrost temperatury gruntu i ewentualne jego rozmrożenie na wiosnę. Wynika to z właściwości cieplnych pokrywy śnieżnej, mianowicie właściwości powietrza, które znajduje się między kryształami lodu. W atmosferze ciepło jest szybko przekazywane dzięki ruchom powietrza, natomiast w pokrywie śnieżnej powietrze jest uwięzione między kryształami lodu, stanowi ono bardzo istotny czynnik hamujący wymianę ciepła między górną i dolną powierzchnią pokrywy śnieżnej.

Pokrywa śnieżna ma również ogromne znaczenie hydrologiczne, ponieważ jest formą retencji wody – tzw. retencja śnieżna, która stanowi ważny zapas wody zmagazynowany w sposób naturalny. W czasie zimy, jeśli pokrywa śnieżna przykrywa niezamarznięty grunt, część zawartej w niej wody przenika do podłoża, zwiększając wilgotność glebową i zasila wody podziemne, a za ich pośrednictwem rzeki i jeziora. Jeśli śnieg przykryje grunt zamarznięty, to jego długotrwałe zaleganie może być przyczyną wystąpienia niżówek zimowych⁵. Podczas odwilży lub wiosennego topnienia zgromadzona

⁵ Niżówka - to co najmniej 20-dniowy okres występowania niskich stanów wody i przepływów w rzekach, kiedy są one zasilane prawie wyłącznie wodami gruntowymi; okres kiedy przepływy są niższe od średnich minimalnych przepływów; niżówki zimowe głównie spowodowane są przez retencję śnieżną

w pokrywie śnieżnej woda wsiąka w podłoże, albo spływa powierzchniowo. Proces ten może przebiegać powoli lub gwałtownie, powodując wtedy roztopy i powodzie.

Z opadami śniegu i pokrywą śnieżną mogą być związane groźne zjawiska. Należą do nich burze śnieżne czy ogólnie obfite opady, które prowadzą do groźnych sytuacji drogowych, katastrof budowlanych itp. Śniegi zalegające w górach są przyczyną lawin, a szybkie topnienie pokrywy śnieżnej może powodować gwałtowne wezbrania cieków i katastrofalne powodzie [3].

1.3.3. POMIARY POKRYWY ŚNIEŻNEJ

Standardowe obserwacje pokrywy śnieżnej nie uwzględniają w szerszym zakresie jej wewnętrznej budowy i właściwości. Uzyskanie pełnej informacji o aktualnej budowie i procesach w niej zachodzących, pozwala na analizę jej stabilności, co z kolei jest kluczowym elementem dla określenia i prognozowania zagrożenia lawinowego. W tym celu wykonuje się regularne i szczegółowe pomiary pokrywy śnieżnej (Tabela 3,4). Pomiary te wykonuje się raz w tygodniu w wytypowanych do tego celu poletkach pomiarowych.

Najlepszą alternatywą, na szczególnie narażonych na działanie wiatru terenach górskich, dla monitoringu zanieczyszczeń, w tym opadów atmosferycznych, są *szurfy*. Jeżeli w pokrywie śnieżnej wykopie się dół i jedną z jego ścian zetnie pionowo to odsłania się jej warstwową budowę. Osad zgromadzony w warstwach powierzchniowych śniegu nazywany jest *szurfem* (Rysunek 7). Umożliwia to badanie poszczególnych warstw pokrywy śnieżnej. Warstwy występujące w pokrywie śnieżnej różnią się między sobą właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, w zależności od warunków i czasu w których powstawały, a także okresu ich zalegania. *Szurfy* są rutynowo wykorzystywane w rejonach górskich jako materiał do określenia zawartości wody w pokrywie śnieżnej. Dzięki połączeniu obliczeń równoważnika wodnego śniegu i stężeń danych zanieczyszczeń w poszczególnych warstwach pokrywy, można bardzo precyzyjnie oszacować wartość całkowitego ładunku zanieczyszczeń w danym miejscu. Mając komplet pomiarów dla danego profilu, po wprowadzeniu danych do programu komputerowego otrzymuje się graficzny obraz pokrywy śnieżnej oraz pionowy rozkład jej parametrów. Można mówić wówczas o wykonaniu opisu *profilu stratygraficznego*.



Rysunek 7. Wygląd szurfu śnieżnego.

Tabela 3. Informacje o dodatkowych pomiarach pokrywy śnieżnej [7].

<i>Pomiary pokrywy śnieżnej</i>	<i>Jednostka</i>	<i>Opis sposobu wykonania pomiaru</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Wysokość (współrzędna pionowa)</i>	cm	Współrzędna mierzona w pionie od podstawy (gruntu). Na polach firmowych, lodowcach, podstawa jest równoznaczna z ich poziomem.
<i>Grubość</i>	cm	Pomiary wykonywane pod kątem prostym do nachylenia stoku pokrywy śnieżnej. Mierzona od podstawy (gruntu).
<i>Wysokość pokrywy śnieżnej</i>	cm	Całkowita wysokość pokrywy śnieżnej. Odległość w pionie od podstawy do powierzchni śniegu.
<i>Wysokość świeżego śniegu</i>	cm	Grubość świeżo spadłego śniegu, podczas standardowego okresu obserwacji (24 h).
<i>Równoważnik wodny</i>	mm; l/m ²	Jest produktem wysokości śniegu w metrach i zintegrowanej pionowo gęstości śniegu. Można opisać go na wiele sposobów: równoważnik wodny pokrywy śnieżnej (SWE, HSW); równoważnik od podstawy aż do wysokości (H, HW); równoważnik pojedynczej warstwy (L, LW); równoważnik śniegu świeżo spadłego (HNW)
<i>Równoważnik wodny</i>	mm; l/m ²	Równoważnik mierzony podczas standardowego okresu obserwacji (24h).
<i>Siła/Kohezja</i>	Pa	Zdolność śniegu do stawiania oporu przeciw naprężeniom, odkształceniom. Odporność na pęknięcia.
<i>Przenikalność powierzchni śniegu</i>	cm	Przenikalność w głąb śniegu z powierzchni.
<i>Rzeźba terenu</i>	cm	Opis pokrywy śnieżnej pod względem chropowatości, elementów, które nie są związane z mikrostrukturą śniegu: gładki, falisty, wklęsłe czy wypukłe bruzdy, bruzdy, losowe bruzdy.
<i>Pokrycie terenu</i>	l; %	Powierzchniowa ocena pokrycia terenu śniegiem. Wyrażony jako ułamek (%) całkowitego badanego obszaru.
<i>Kąt nachylenia</i>	°	Jest to ostry kąt mierzony od poziomu do płaszczyzny stoku. Kąt nachylenia jest mierzony za pomocą chylomierza.
<i>Współrzędne nachylenia stoku</i>	°	Współrzędne mierzone w stosunku do kąta nachylenia stoku (wzdłuż linii spadku).
<i>Czas</i>	s; min; h; dzień; tydzień; miesiąc; rok	Czas zwykle podawany jest w sekundach.

Tabela 4. Podstawowe cechy fizyczne śniegu (ICSI– 2009) [7].

<i>Parametr</i>		<i>Opis wg klucza ICSI</i>			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Forma ziaren		1.	Cząstki opadu – świeży opad		
		2.	Okrągłe cząstki polikrystaliczne		
		3.	Cząstki rozdrobnione, fragmentaryczne		
		4.	Ziarna zaokrąglone		
		5.	Ziarna otoczone powierzchniami płaskimi		
		6.	Ziarna wydrążone		
		7.	Kryształy pierzaste - szron		
		8.	Ziarna wilgotne		
		9.	Wkładki lodu		
Wielkość kryształów	Bardzo drobnoziarnisty		< 0.2 mm		
	Drobnoziarnisty		0.2-0.5 mm		
	Średnioziarnisty		0.5-1.0 mm		
	Gruboziarnisty		1.0-2.0 mm		
	Bardzo gruboziarnisty		2.0-5.0 mm		
	Ekstremalnie ziarnisty		> 5 mm		
Gęstość śniegu [kg/m³]	Jest określana poprzez warzenie śniegu w naczyniu o znanej objętości.				
Zwartość śniegu	<i>HH indeks</i>	<i>Test ręczny</i>	<i>Test na odporność [N]</i>		
			<i>Zakres</i>	<i>Średnia</i>	
	1.	Bardzo słaba	Pięść	0-50	20
	2.	Słaba	Cztery palce	50-175	100
	3.	Średnia	Jeden palec	175-390	250
	4.	Duża	Ołówek	390-715	500
	5.	Bardzo duża	Ostrze noża	715-1200	1000
	6.	Wkładki lodu	Lód	> 1200	> 1200
Wilgotność śniegu		<i>Wskaźnik wilgotności</i>	<i>Zakres</i>		
		1.	Suchy	0 % wody	
		2.	Lekko wilgotny	< 3 % wody	
		3.	Wilgotny	3-8 % wody	
		4.	Mokry	8-15 % wody	
		5.	Przesycony wodą	> 15 % wody	
Temperatura [°C]	Pomiar temperatury, temperatury powietrza na powierzchni śniegu, temperatury gruntu, temperatury w całym profilu pokrywy śnieżnej: 5 cm od gruntu (wzwyż co 10 cm), 5 cm pod powierzchnią (w dół co 10 cm).				
Zanieczyszczenia	Część opisowa przypadków, kiedy to rodzaj i ilość zanieczyszczenia mają wpływ na właściwości fizyczne śniegu.				
Grubość warstwy [cm]	Parametr opisujący aktualny stan pokrywy śnieżnej, mierzony w pionie.				

1.4. ROLA POKRYWY ŚNIEŻNEJ W DEPOZYCJI ZANIECZYSZCZEŃ

Pokrywa śnieżna jest swoistym “magazynem” zanieczyszczeń atmosferycznych, a skład chemiczny wody powstałej z jej stopienia nie jest tylko prostą sumą składników chemicznych wniesionych przez kolejne porcje opadu. Podczas zalegania pokrywy śnieżnej

dokonywane na jej powierzchni sucha depozycja zanieczyszczeń, odkłada się szadź, śnieg może być wywiewany z określonych miejsc w inne, może zachodzić także częściowe jej topnienie od góry lub od dołu oraz częściowe odprowadzanie wody do gruntu. Zjawiska te prowadzą w efekcie do ciągłych zmian chemizmu pokrywy śnieżnej. **Przy braku topnienia śniegu dochodzi do kumulowania się całego ładunku zanieczyszczeń wnoszonego przez kolejne porcje opadu atmosferycznego.**

Do uwolnienia zanieczyszczeń z pokrywy śnieżnej i ich przeniknięcia do gleby, wód podziemnych i powierzchniowych dochodzi dopiero podczas tajania śniegu. Z uwagi na długi czas formowania się oraz duży zapas wody, pokrywa śnieżna ma ogromne znaczenie w kształtowaniu struktury przychodu wody oraz depozycji zanieczyszczeń [51-53]. Tempo depozycji zanieczyszczeń uwolnionych z pokrywy śnieżnej jest bardzo ściśle powiązane z liczbą i głębokością epizodów odwilżowych. Dzieje się tak, ponieważ, zanieczyszczenia zawarte w pokrywie śnieżnej z reguły nie wchodzą w strukturę krystaliczną lodu, ale mają tendencję do pozostawania w przestrzeniach między kryształkami w roztworze wodnym o podwyższonym stężeniu [54]. Im niższa temperatura tym więcej wody przechodzi w lód i tym większe stężenie roztworu [55]. Podczas ablacji pokrywy śnieżnej rośnie ilość wody w stanie ciekłym, która w rezultacie nasycy pokrywę i zaczyna przenikać do gruntu. Stąd też, pierwsze porcje wody dostające się z pokrywy śnieżnej do gleby, wód podziemnych i powierzchniowych charakteryzują się, znacznie większym ładunkiem zanieczyszczeń w stosunku do przeciętnego w całym profilu śnieżnym czy też ważonego po wielkości opadu i zawartych w nim zanieczyszczeń [56-58].

To oznacza, że w początkowej fazie odwilży, a szczególnie podczas wiosennych roztopów, dochodzi do najbardziej wydajnego odprowadzania zanieczyszczeń, co prowadzi do istotnego zakwaszania gleby oraz ekosystemów lądowych i wodnych. Zakwaszanie to jest tym większe im pokaźniejszy jest zapas wody w śniegu oraz całkowity ładunek jonowy (TIC). Zjawisko to zostało określone w literaturze mianem **„fali frontalnej”** (*ang. ionic pulse*) i ma największe znaczenie w warunkach górskich, gdzie faza przyrostu i kumulacji zanieczyszczeń w pokrywie śnieżnej może trwać nawet kilka miesięcy [59,60]. Rozwój pokrywy śnieżnej podczas zimy, wysokość maksymalna i zapas wody zmieniają się znacznie z roku na rok, jednakże podstawowe prawidłowości związane ze zjawiskiem „fali frontalnej” (*ang. ionic pulse*) przebiegają w podobny sposób. W przypadku zim, podczas których pokrywa śnieżna występuje w kilku izolowanych, epizodach oddzielonych głębokimi odwilżami, zjawisko zachodzi parokrotnie, ale z mniejszą intensywnością. Największe znaczenie zjawiska „fali frontalnej” (*ang. ionic*

pulse) występuje przede wszystkim w górach, gdzie mamy do czynienia z dłuższą zalegającą pokrywą śnieżną. Do tego dokłada się także struktura oraz wielkość ładunku zanieczyszczeń wnoszonego poprzez mokrą i suchą depozycję oraz osady atmosferyczne (depozycja mgielna, rosa, szron). Zjawisko „fali frontalnej” obserwowane w różnych stadiach zależy od następujących czynników:

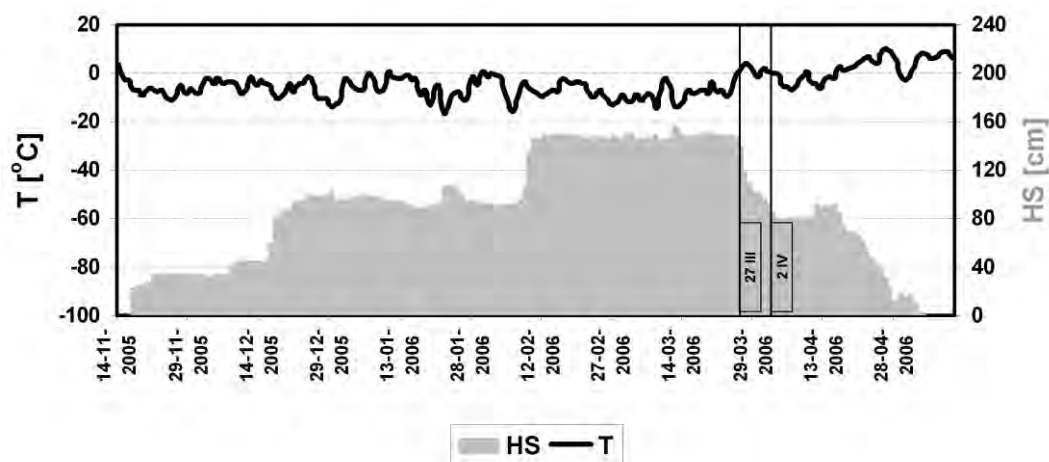
- szybkości topnienia [52];
- ilości cykli topnienia i zamarzania [61,62];
- stężenia substancji rozpuszczonej [63,64];
- zmienności stężenia jonów w profilu pokrywy śnieżnej [52,65];
- niejednorodnej drogi przepływu zanieczyszczeń [66,67];
- historii przemian pokrywy śnieżnej [68,69];
- energii przepływu zanieczyszczeń w pokrywie śnieżnej [70];
- efektu jakości pobierania próbek śniegu [71].

Na problem roli pokrywy śnieżnej w zanieczyszczaniu ekosystemów górskich w Polsce na obszarze Sudetów i Karpat zwracano uwagę od połowy lat dwudziestych XX wieku [72,73]. Jest to bardzo istotny problem m.in. w Karkonoszach czy Górach Izerskich ze względu na bardzo ograniczoną zdolność buforową skał.

Wyobrażenie na temat skali zjawiska dają wyniki eksperymentalnych pomiarów, przeprowadzonych w sezonach zimowych 2005/2006 oraz 2007/2008 w Karkonoskiej Stacji Meteorologicznej na Szrenicy w Karkonoszach.

W trakcie sezonu zimowego 2005/2006 pobrano w dwóch terminach (w odstępie tygodnia) rdzenie śniegu, reprezentujące cały przekrój pionowy pokrywy, w celu określenia podstawowych parametrów hydrochemicznych (Rysunek 8, Tabela 5). Pokrywa śnieżna w analizowanym sezonie zimowym zaczęła tworzyć się stosunkowo późno, bo na początku drugiej połowy listopada i narastała w trzech wyraźnych etapach, aż do drugiej połowy marca. Podczas tych czterech miesięcy nie odnotowano istotnej odwilży, która mogłaby spowodować powierzchniowe topnienie śniegu. Dlatego też, w dniu 27.03.2006 roku miąższość pokrywy śnieżnej na Szrenicy w Karkonoszach przekraczała 150 cm, zapas wody wyniósł aż 570 mm, a całkowity zapas jonu wodorowego osiągnął blisko 45 mMoli/m². Intensywne topnienie rozpoczęło się na początku ostatniego tygodnia marca. W okresie pomiędzy 27.03.-02.04. odnotowano wyraźny spadek miąższości pokrywy śnieżnej (70 cm), któremu towarzyszyła nieco mniejsza redukcja zapasu wody (177 mm, tj. 31 %). W tym samym czasie wartość liczbowa parametru TIC spadła blisko o połowę (Tabela 5), a zapas wolnego jonu wodorowego zmniejszył się o 33,7 mMoli/m² (75 %). **Po upływie**

siedmiu dni odwilży, 30 % zapasu wody spowodowało wypłukanie z pokrywy śnieżnej na Szrenicy w Karkonoszach, blisko połowy zanieczyszczeń, które przez okres ponad czterech miesięcy były w niej kumulowane.



Rysunek 8. Czasowe zmiany głębokości pokrywy śnieżnej (HS) oraz średnia dobowa temperatura (T) podczas sezonu zimowego 2005/2006 na Szrenicy (zaznaczone dodatkowo dwa pobrane profile śnieżne).

Tabela 5. Ładunek zanieczyszczeń oraz podstawowe parametry hydrochemiczne próbek śniegu pobranych na Szrenicy (27.03.2006 – maksymalny równoważnik wodny śniegu; 2.04.2006 – środkowa część okresu ablacji).

PARAMETRY	Jednostka	27.03.2006	2.04. 2006	Zmiana [%]
1	2	3	4	5
HS	[cm]	152	82	46%
HSW	[mm]	570	393	31%
pH		4,21	4,74	0,53
L_H+	[mMol/m ²]	23,8	7,4	69%
Przewodność	[μS/cm]	19,2	10,1	47%
Cl ⁻		13,0	10,2	21%
NO ₃ ⁻		19,9	7,5	62%
SO ₄ ²⁻		19,0	9,3	51%
Na ⁺		6,6	6,0	9%
NH ₄ ⁺	[mMol/m ²]	11,8	10,1	14%
Mg ²⁺		11,2	5,4	52%
Ca ²⁺		8,6	4,9	44%
TIC		118,4	65,7	45%

Bardzo podobnie przedstawiają się wyniki uzyskane u schyłku sezonu zimowego 2007/2008. Tym razem w oznaczeniach składu chemicznego kolejnych rdzeni śnieżnych, uwzględniono także związki organiczne. Po 4-ro dniowym okresie odwilży (14-18.04.2008) 22 % wody uwolnionej z pokrywy śnieżnej doprowadziło do utraty 68 % ładunku jonu H⁺ oraz blisko 80 % SO₄²⁻ i Cl⁻, tj. jonów, które mają największy wpływ na efekt zakwaszenia gleby. Ze składników organicznych najszybciej jest uwalniany formaldehyd (Tabela 6).

Tabela 6. Redukcja ładunku zanieczyszczeń w pokrywie śnieżnej na Szrenicy (14.04. – maksymalny zapas wody; 18.04 – faza intensywnej ablacji wiosennej, 13.05. – faza zaniku).

PARAMETRY	Jednostka	14.04.2008	18.04. 2008	13.05.2008	Zmiana [%]
1	2	3	4	5	6
HS	[cm]	96	83	12	14%
HSW	[mm]	434	340	52	22%
Przewodność	[μ S/cm]	31,03	6,42	5,82	79%
L_H+		19,1	6,2	1,1	68%
Cl ⁻		21,9	4,2	5,6	81%
NO ₃ ⁻		10,2	3,6	2,9	65%
SO ₄ ²⁻	[mMol/m ²]	20,8	4,1	0,6	80%
Na ⁺		17,1	1,7	0,4	90%
NH ₄ ⁺		6,1	4,9	2,5	20%
K ⁺		3,7	0,9	0,7	76%
Ca ²⁺		21	10,4	5,5	50%
TOC		11,23	7,84	1,20	30%
Formaldehyd		0,078	0,001	0,001	99%
Suma fenoli	[g/m ²]	0,079	0,051	0,005	35%
Σ surfaktantów anionowych		0,085	0,049	0,019	42%
Σ surfaktantów kationowych		0,098	0,071	0,013	28%
Σ surfaktantów niejonowych		0,379	0,235	0,047	38%

W okresie topnienia pokrywy śnieżnej, przy zmianie jej wysokości o 30 %, uwalnianych zostaje ponad 50 % jonów [74]. Jeżeli „fala frontalna” reprezentowana jest przez współczynnik stężenia określony jako stosunek stężenia poszczególnych substancji chemicznych do tego nadrzędnego w śniegu, to można stwierdzić, że początkowo waha się on w zakresie od 2 do 6, spadając do wartości od 0,2 do 0,5 w czasie zaniku pokrywy śnieżnej do 50 % [53,75].

Wyniki pomiarów zawartości jonów w próbkach z obu rdzeni zebranych na Szrenicy wskazują również, że w pierwszym etapie odwilży do grupy najszybciej uwalnianych jonów należy zaliczyć H⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ oraz Mg²⁺ (Tabela 5). Stwierdzono również, że uwalnianie poszczególnych jonów z pokrywy śnieżnej wraz z topniejącą wodą, odbywa się zazwyczaj w tej samej kolejności [50,76-78]. Rozkład jonów na poszczególnych kryształach może być główną przyczyną ich elucji [53]. Na przykład jądra kondensacji tworzone przez aerozole soli morskiej (Cl⁻) są zatrzymywane w kryształach i oczyszczane wraz z opadem śniegu, podobnie jak jony SO₄²⁻ i NO₃⁻, które zostają uwalniane jako pierwsze [54,69,77]. Znana jest jednak ogólna zasada, że jony Na⁺ i Cl⁻ są najmniej mobilne w fazie rozuszczonej, prawdopodobnie dlatego, że lepiej rozpuszczają się w lodzie niż te pozostałe [53]. Ponadto informacje dotyczące miejsc o mniejszej akumulacji zanieczyszczeń w Antarktyce wskazują na to, iż stężenie NO₃⁻ maleje wraz z wysokością już na pierwszym metrze rdzenia lodowego [79]. Nie ma jednak żadnych dowodów świadczących o utracie azotanów w miarę upływu czasu, w ciągu kolejnych paru dni [80].

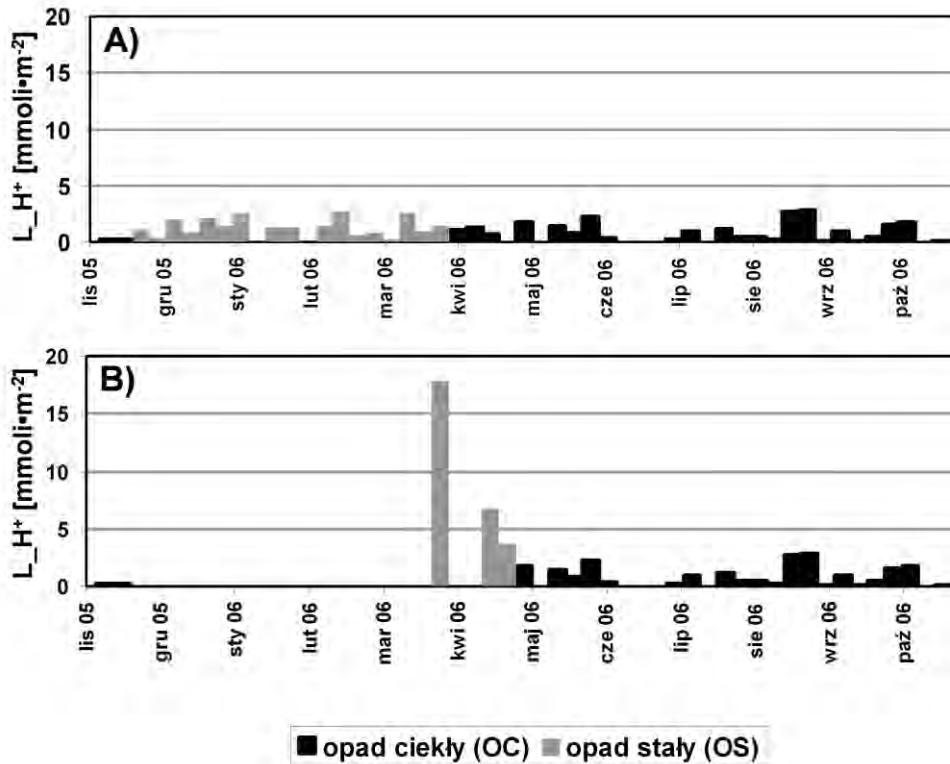
Wręcz przeciwnie, na powierzchni pokrywy śnieżnej do 1 m, w okresie od 24 h do tygodnia zaobserwowano, zarówno wzrost jak i spadek stężenia jonów NO_3^- [72].

Uwolnienie tak dużego ładunku zanieczyszczeń w tak krótkim czasie może przyczynić się do drastycznego obniżenia pH w warstwie glebowej i wodach powierzchniowych. Jest to szczególnie niebezpieczne przy niskiej zdolności buforowania substancji kwaśnych. Dotyczy to np. granitu, który przeważa na terenie Karkonoszy. Na obszarach gdzie występują skały węglanowe bogate w wapń, potas i magnez buforowanie kwaśnej depozycji atmosferycznej jest stosunkowo skuteczne. O ile skały węglanowe mogą zbuforować ponad 200 mMoli H^+ na powierzchni 1 m^2 w ciągu roku, o tyle w przypadku skał magmowych zdolność ta jest szacowana na około 20–30 mMoli/ $\text{m}^2 \cdot \text{r}$ [81,82]. Z tego powodu w Karkonoszach obserwuje się zakwaszenie gleby obejmujące całą jej warstwę, aż do skały macierzystej, czego przejawem jest obniżenie jej pH nawet o 0,5–1, a w pojedynczych przypadkach nawet o 1,5 [83]. Z powodu zakwaszenia zmniejsza się ilość dżdżownic i bakterii glebowych, przez co rozkład martwych części organicznych odbywa się głównie przy udziale grzybów [84]. Powoduje to spowolnienie tempa rozkładu, a co za tym idzie wolniejsze uwalnianie substancji odżywczych, uwalnianie aluminium z podłoża oraz eliminowanie wielu gatunków roślin i zwierząt z ekosystemów wodnych. Jest to także jedna z bezpośrednich przyczyn wciąż postępującej degradacji środowiska na obszarze Sudetów Zachodnich i między innymi dokonujących się na wielką skalę wylesień. W okresie wczesnego topnienia pokrywy śnieżnej obserwuje się również najbardziej intensywne zakwaszanie jezior i strumieni rzecznych [53,85-88].

Charakterystyka fizykochemiczna pokrywy śnieżnej, jej wysokość i zapas wody zmieniają się znacznie z roku na rok, jednakże podstawowe prawidłowości związane z wzmożonym zakwaszaniem środowiska pod wpływem ablacji śniegu u schyłku zimy są podobne do przedstawionych na przytoczonych przykładach. W tych sezonach zimowych, gdy pokrywa śnieżna występuje w kilku izolowanych epizodach, oddzielonych głębokimi odwilżami, zjawisko zachodzi parokrotnie i charakteryzuje się mniejszą intensywnością. **Największe znaczenie zjawiska „fali frontalnej” występuje w miejscach o najwyższej i najdłużej zalegającej pokrywie śnieżnej, a więc w pobliżu górnej granicy lasu, ze wskazaniem na lokalne wklęsłe formy terenu.**

W tym kontekście, należy jeszcze raz podkreślić, że wielkość depozycji obliczona na podstawie wyników pomiarów stężeń zanieczyszczeń w dobowych porcjach opadu atmosferycznego nie odzwierciedla jej faktycznego tempa. Dzięki retencji śnieżnej zanieczyszczenia są kumulowane, a do ich uwalniania i realnej depozycji dochodzi dopiero

w trakcie procesu ablacji (Rysunek 9). Wtedy to, ze względu na efekt „fali frontalnej” w ciągu kilku dni uwalniana jest znaczna część ładunku zanieczyszczeń zgromadzonych w pokrywie śnieżnej.



Rysunek 9. Zdeponowany ładunek jonu H^+ : A) obliczony na podstawie pomiarów dziennego pH i sumy opadów; B) rzeczywista depozycja, włączając w to rolę pokrywy śnieżnej.

Wyniki badań pokrywy śnieżnej na obszarze Sudetów Zachodnich opisano w wielu pracach. Podkreśla się w nich fakt wzrostu, czasu trwania i grubości pokrywy śnieżnej wraz z wysokością bezwzględną [89-93]. W pracach tych zwraca się również uwagę na wpływ lokalnej rzeźby terenu i szaty roślinnej na zróżnicowanie miąższości i czasu zalegania śniegu. W strefie szczytowej Karkonoszy wielkości niektórych parametrów charakteryzujących pokrywę śnieżną są znacznie zaniżone ze względu na brak warunków do gromadzenia się śniegu, silną deflację i częste inwersje temperatury [90,94]. Ponadto, w wyniku bardziej szczegółowych badań, wykazano liczne odstępstwa od ogólnej reguły przyrostu pokrywy śnieżnej z wysokością [94-97]. Zróżnicowanie cech pokrywy śnieżnej nawet na stosunkowo niewielkich obszarach jest bardzo duże z uwagi na pokrycie terenu i ekspozycję [95,98]. Najdłużej śnieg zalega w zasłoniętych od wiatru i bezpośredniego promieniowania słonecznego kotłach oraz górnych odcinkach dolin [90,92]. Wykazano

również, że w rejonie Kotła Szrenickiego pokrywa śnieżna ma największą grubość wzdłuż górnej granicy lasu, a jej zanik ma inwersyjny charakter postępując od strefy szczytowej w dół stoku [96]. W szczytowej partii Karkonoszy występują niewielkie powierzchniowo rejonu intensywnej akumulacji śniegu, co jest uwarunkowane lokalnymi stosunkami cyrkulacyjnymi oraz topografią terenu [94,99]. Najgrubsza pokrywa występuje około połowy marca w strefie wysokościowej 1200-1300 m n.p.m. w pobliżu górnej granicy lasu i wynosi 175 cm, co jest efektem przesunięcia strefy największych opadów nieco na zawietrzną stronę gór oraz zwiewania śniegu z wierzchołków i jego akumulacji w miejscach gdzie maleje prędkość wiatru [92]. Pomiary prowadzone na Szrenicy potwierdzają, że faza zaniku pokrywy śnieżnej może cechować się bardzo głębokimi ubytkami zapasu wody, a przez to może dochodzić do uwalniania się w bardzo krótkim czasie ogromnej porcji zanieczyszczeń. Przy sprzyjających warunkach pogodowych w ciągu 12 dni zanikała pokrywa śnieżna o miąższości 70 cm.

Okres zalegania pokrywy śnieżnej w Sudetach Zachodnich podzielony został na charakterystyczne fazy. Najczęściej mówi się o podziale tego okresu [91,92] na 4 fazy:

1. **początkowego wzrostu** (przeciętnie do drugiej dekady grudnia),
2. **stabilizacji** (na ogół do połowy lutego),
3. **ponownego wzrostu z rocznym maksimum** (do połowy marca) oraz
4. **zaniku** (ablacji).

Dla Gór Izerskich wydzielono dodatkowo trwającą średnio 28 dni fazę maksimum wysokości pokrywy [98]. W fazie stabilizacji oraz ablacji pokrywy, korony drzew ograniczają dopływ promieniowania słonecznego pełniąc rolę powierzchni czynnej, przez co przyczyniają się do znacznego zmniejszenia tempa ablacji [92,96,98].

1.5. PROBLEMY I WYZWANIA ZWIĄZANE Z ANALITYKĄ PRÓBEK OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH

Źródłem wiarygodnych informacji o chemizmie pokrywy śnieżnej są wyniki badań analitycznych zebranych próbek śniegu (po przeprowadzeniu odpowiednich operacji przygotowania do analizy) z wykorzystaniem odpowiednich urządzeń na zawartość poszczególnych składników i parametrów charakteryzujących skład chemiczny i procesy zachodzące wewnątrz pokrywy śnieżnej.

Z tego typu badaniami związanych jest szereg problemów i wyzwań, które muszą rozwiązać analitycy zajmujący się tego rodzaju badaniami. Za najważniejsze należy uważać:

- ograniczony dostęp właściwych urządzeń do zbierania próbek poszczególnych typów stałych opadów i warstw pokrywy śnieżnej;
- wpływ materiałów konstrukcyjnych próbników i sposobu pobierania opadów atmosferycznych na ich skład chemiczny;
- konieczność zastosowania odpowiednich procedur na etapie transportu i przygotowania zebranych próbek przed etapem oznaczeń końcowych;
- niskie poziomy stężenie oznaczanych analitów;
- prawdopodobieństwo obarczenia wyniku końcowego dużą niepewnością pomiaru;
- utrudniony dostęp lub brak odpowiednich wzorców i materiałów odniesienia niezbędnych dla przeprowadzenia walidacji stosowanych procedur analitycznych, zapewnienia właściwego poziomu kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych;
- specyficzny skład matrycy, możliwość występowania interferencji od innych składników próbki charakteryzujących się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi i występującymi w próbce niekiedy na wyższych poziomach stężeń niż anality.

1.6. DANE LITERATUROWE NA TEMAT SKŁADU CHEMICZNEGO PRÓBEK ŚNIEGU

Skład chemiczny próbek opadów atmosferycznych może dostarczyć informacji o pochodzeniu zanieczyszczeń zarówno ze źródeł lokalnych jak i tych transportowanych na duże odległości.

Udział poszczególnych składników w różnych formach depozycji mokrej determinowany jest przez ich właściwości oraz warunki meteorologiczne, które decydują o rozproszeniu oraz transformacji niektórych z nich podczas transportu atmosferycznego. Należą do nich:

- częstość i wielkość występowania opadów atmosferycznych;
- kierunek i prędkość napływu mas powietrznych z rejonów, gdzie zlokalizowana jest duża ilość emiterów.

W tabeli 7 przedstawiono informacje literaturowe na temat charakterystyki chemicznej próbek śniegu. Informacje literaturowe dotyczą wyników badań próbek śniegu zebranych w różnych regionach geograficznych świata, w tym także wyników analiz próbek z obszarów, na których intensywność antropopresji jest znikoma (brak lokalnych źródeł emisji zanieczyszczeń) [100-114].

Tabela 7. Dane literaturowe na temat zawartości analitów i wartości określonych parametrów fizykochemicznych próbek śniegu zebranych w różnych regionach geograficznych świata.

Badany obszar	Parametry/Anality	Zakres	Technika analityczna	Literatura
1	2	3	4	5
REGIONY GÓRSKIE	<i>Ph</i>	4.05-7.05	Elektroda jonowa	[41,115-123]
	<i>Przewodność</i> [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1.3-20	Konduktometr	[122]
	<i>Aniony</i> [$\mu\text{eq}/\text{l}$]	0.000092-870	IC	[41,104,117,119-130]
	<i>Kationy</i> [$\mu\text{eq}/\text{l}$]	0.000009-1 087.5	IC, FES, ICP	[41,104,117,119-123,129-132]
	<i>Metale</i> (wraz z metalami ciężkimi) [$\mu\text{g}/\text{l}$]	0.000006-13 900	ICP-MS, -SFMS, -SMS	[121-123,133-139]
	<i>TOC</i> [mg/l]	0.170-5.10	Analizator TOC	[115,116,131]
	<i>WWA</i> [pg/l]	3.6-32000	GC-MS, GC-ECD, GC/ECNIMS, GC/EIMS	[140,141]
	<i>PCB</i> [pg/l]	130-2200		[140,141]
	<i>Benzeny</i> [μg/l]	0.16-316	GC-MS	[142]
	OBSZARY ODLEGE OD DZIAŁALNOŚCI CZŁOWIEKA	<i>pH</i>	3.1-8.45	Elektroda jonowa
<i>Przewodność</i> [$\mu\text{S}/\text{cm}$]		1.21-19.10	Konduktometr	[149]
<i>Aniony</i> [$\mu\text{eq}/\text{l}$]		0.006-845 070	IC	[39,53,58,128,131,143,144,146,147,149-170]
<i>Kationy</i> [$\mu\text{eq}/\text{l}$]		0.01-20 000 000		[39,53,58,128,131,143,144,147,149-155,157,160,161,164,166,168-173]
<i>Metale</i> (wraz z metalami ciężkimi) [$\mu\text{g}/\text{l}$]		0.000004-13 900	ICP-MS, AAS, CVAFS	[58,139,147,159,173-209]
<i>TOC</i> [mg/l]		0.040-2.5	Analizator TOC	[157,210]
<i>DOC</i> [mg/l]		1.0-1.5		[164]
<i>HCHO</i> [μg/l]		1.2-12.5	HPLC	[211]
<i>Pestycydy</i> [ng/l]		0.91-3100	GC-ECD, GC/ECNIMS, GC/EIMS	[212,213]
<i>PCB</i> [pg/l]		1.63-307	GC-MS	[213]
<i>WWA</i> [pg/l]		0.43-11 250 000	GC-MS, HPLC	[166,213,214]
<i>Aldehydy</i> [ng/l]		2-1891		[215-217]

Tabela 7 c.d.

1	2	3	4	5
ŚNIEG MIEJSKI	<i>Alkany</i> (C10-C35)[ng/l]	0.24-9 000	GC-MS-FID	[215,217-219]
	<i>Alkohole</i> [ng/l]	2-36000		
	<i>Fenole</i> [ng/l]	39-11 000	GC-MS	[215,217,219]
	<i>Estry</i> [ng/l]	2 -21 000		
	<i>Benzeny</i> [ng/l]	1-43 600		[142,215,216]
	<i>Lotne związki</i> <i>polifluorowcowęglowodorowe</i> [pg/l]	1.2-259	GC-MS, GC-ECD	[157,220]
	<i>Kwasy monokarboksyłowe</i> [μg/l]	2.25-13.95	IC	[163]
	<i>Kwasy dikarboksyłowe</i> [μg/l]	2,72-58.5	HPLC, LC/MS-TOF	[157,221]
	<i>Sulfoniany perfluoroalkilowe</i> [μg/l]	0.000001-0.000250	LC-MS-MS	[222]
	<i>pH</i>	3.57-9.02	Elektroda jonowa	[118,144,174,223-228]
	<i>Przewodność</i> [μS/cm]	3-56 000	Konduktometr	[118,225,227,229-231]
	<i>Aniony</i> [μeq/l]	0.4565-57 042	IC	[118,125,144,197,223,224,226,230-238]
	<i>Kationy</i> [μeq/l]	0.0069-56 957	IC, AAS	[118,125,144,223,224,230-232,235,237,239,240]
	<i>SiO₂</i> [mg/l]	0.03-15.5		
	<i>Aniony organiczne</i> [μeq/l]	6.2-10.6	Metody standardowe	[231]
	<i>Metale ciężkie</i> [μg/l]	0.0000001-9 140	ICP-MS, AAS, GFAAS	[133,134,146,174,191,225,228,231,233-235,237,239-249]
	<i>TOC</i> [mg/l]	23.1		[250]
	<i>DOC</i> [mg/l]	0.0000007-19.7	Analizator TOC	[228,231,250,251]
	<i>COD</i> [mg/l]	0.250-0.340	Utlenianie COD Mn	[241]
	<i>HCHO</i> [mg/l]	0.05-2.77	Spektrometria	[252]
	<i>WWA</i> [ng/l]	0.5-15 800	GC-MS	[141,224,251,253,254]
	<i>PCB</i> [ng/l]	0.00642-1.92	GC-ECD	[251,255]
	<i>Pestycydy fosforoorganiczne</i> [μg/l]	100-250	LLE, LC-ESI-MS, GC-MS	[256,257]
	<i>Aldehydy</i> [μg/l]	2.2-54	GC-MS	[258-260]
	<i>Ftalany</i> [μg/l]	0.06-124.42	ICP-MS, GC-MS	[254]
	<i>Estry</i> [μg/l]	1.7-44.0	GC/MS	[258]

Tabela 7 c.d.

1	2	3	4	5
	<i>Fenyle</i> [$\mu\text{g/l}$]	1.87-621	SPME, GC-MSD	[261]
	<i>Kwasy dikarbonylowe</i> [$\mu\text{g/l}$]	1.39-17.1	GC, GC-MS, GC-FID	[250,259]
	<i>Alkohole</i> [$\mu\text{g/l}$]	1.4-25.4	GC-MS	[254,259]
	<i>Fenole</i> [$\mu\text{g/l}$]	0.1-4.4	HPLC, GC	[254,262]
	<i>Plichlorowane dibenzo-p-dioksyny</i> [pg/l]	0.55-18	SPE, LLE, GC-HRMS	[263]
	<i>Plichlorowane dibenzofurany</i> [pg/l]	0.60-15.4		
	<i>Kwasy monokarboksyłowe (C1-C9)</i> [$\mu\text{g/l}$]	0.58-28.54	GC, HPLC	[260]
	<i>Kwasy dikarboksyłowe</i> [$\mu\text{g/l}$]	0.14-85.53	GC, GC-MS, HPLC-MS, HPLC-MS-TOF	[221,250,258-260,264]
	<i>Kwasy ketokarboksyłowe</i> [$\mu\text{g/l}$]	0.12-6.1	GC, GC-MS	[250,258]
	<i>Sulfoniany perfluoroalkilowe</i> [$\mu\text{g/l}$]	0.00091-0.0239	GC-MS	[265]
	<i>Kwas trifluoroctowy</i> [$\mu\text{g/l}$]	0.051-0.584	GC-MS, HS-GC	[266]

1.6.1. SKŁAD CHEMICZNY POKRYWY ŚNIEŻNEJ W REGIONACH POLARNYCH

Proces topnienia pokrywy śnieżnej (opisany powyżej - pkt. 1.3.1.), który prowadzi do odprowadzania wody na zewnątrz do gruntu, jest typowy dla większości obszarów, gdzie pokrywa śnieżna występuje sezonowo lub całorocznie, jednak nie ma on zastosowania w regionach wiecznych mrozów, gdzie epizody odwilżowe się nie zdarzają. Przypadek ten jest szczególnie widoczny dla kontynentu Antarktyki i wyższych partii Grenlandii. We wnętrzu Antarktydy z powodu trwałych cyrkulacji antycyklonalnych typowe są stabilne warunki meteorologiczne. W takich warunkach temperatura powietrza waha się od około $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ w lecie, do $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ w miesiącach zimowych, sumy opadów są bardzo niskie (poniżej 100 mm rocznie) [267].

Dlatego też oszacowano, że w centrum Antarktydy, dominującym mechanizmem usuwania zanieczyszczeń z atmosfery jest ich osadzanie [9,36,37]. W wyniku oddziaływania cząstek pyłów i gazów z powierzchnią można określić, czy dana cząsteczka lub zanieczyszczenie gazowe pozostaje na powierzchni czy też wraca do niższych warstw atmosfery. Cząstki pyłu mogą przyklejać się do kryształów śniegu lub od nich odbijać, w zależności od ich cech i panujących warunków pogodowych [14]. W wyniku sedimentacji kwasu azotowego na powierzchni pokrywy śnieżnej, może dojść nawet do 70 % strat dla jonów azotanowych [72,73,268]. Dostępne informacje literaturowe mogą być podstawą do identyfikacji szeregu procesów powodujących utratę azotanów na powierzchni pokrywy śnieżnej, są to m.in.:

- fotochemiczny rozkład azotanów;
- ulatnianie kwasu azotowego;
- efekt działania wiatru w warstwach powierzchniowych pokrywy śnieżnej (*wymywanie azotanów, innych cząstek i gazów*) [72,229,269-271].

Wykazano również, że w tych warunkach, H_2O_2 , jest najlepszym przykładem związku, który poddał się dyfuzyjnemu wygładzaniu całej warstwy firnowej [272]. Natomiast migracja podepozycyjna spowodowana jest przez ruchy cząsteczki H_2O_2 w fazie gazowej w przestrzeniach między porami [232].

Sublimacja pary wodnej w śniegu (podniesionym z powierzchni Ziemi przez wiatr na wysokość mniejszą niż 1,5 do 2,0 m nad powierzchnią) może doprowadzić do znacznej poprawy wzrostu stężenia zanieczyszczeń obecnych w warstwach powierzchniowych pokrywy śnieżnej [9,229]. Szacunkowe obliczenia współczynnika sublimacji, z obserwacji meteorologicznych w brytyjskiej stacji Halley położonej na szelfie lodowym w Antarktyce,

podają, że jest ona znacznie niższa (HSW=3,71 mm dla 6-cio miesięcznego okresu jesienno-zimowego) w porównaniu z wybrzeżem Antarktydy (244 mm rocznie) [273,274].

Procesy te nie są wydajne pod względem transportu składników chemicznych wraz z masą powietrza, ponieważ wielkości stężeń zanieczyszczeń w śniegu są dwu-trzykrotnie mniejsze, w porównaniu z gęsto zaludnionymi regionami. Wynika to głównie z braku działalności człowieka na półkuli południowej, obszernego oceanicznego pokrycia całego regionu Antarktydy oraz skutecznego usuwania zanieczyszczeń z troposfery poprzez proces suchej depozycji [275]. Pomimo tego, skutki degradacji środowiska na rozległych obszarach Antarktyki i Grenlandii są widoczne, ponieważ procesy te zachodzą przez bardzo długi czas i są główną przyczyną przemian chemicznych pokrywy śnieżnej.

2. CEL PRACY

Opady atmosferyczne odgrywają istotną rolę w procesie oczyszczania powietrza atmosferycznego. Informacje o występowaniu w nich określonych zanieczyszczeń oraz ich ładunku mogą być podstawą do oceny stanu atmosfery i procesów, które w niej zachodzą. Bezpośredni monitoring stopnia zanieczyszczenia środowiska atmosferycznego jest procesem pracochłonnym i czasochłonnym. Często wymaga skomplikowanego oprzyrządowania oraz wykwalifikowanego personelu. Coraz więcej uwagi zwraca się na podejście alternatywne polegające na oznaczaniu zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych określonych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach opadów atmosferycznych, które są główną drogą ich usuwania z atmosfery.

Takie podejście prowadzi do uproszczenia całego postępowania prowadzącego do uzyskania pożądaných informacji analitycznych. Systematyczne badania składu fizykochemicznego próbek opadów oraz równoległe obserwacje i pomiary parametrów meteorologicznych mogą być źródłem informacji o obciążeniu (w skali kraju i nie tylko) obszarów leśnych, gleb, wód powierzchniowych i wód podziemnych substancjami deponowanymi z powietrza – związkami zakwaszającymi, biogennymi i metalami ciężkimi tworząc podstawy do analizy istniejącego stanu i oceny skuteczności programów ochronnych.

Badania analityczne chemizmu próbek opadów atmosferycznych (w tym próbek śniegu) i depozycji zanieczyszczeń do podłoża dostarczają niezbędnych danych o stanie jakości wód opadowych i rzeczywistych wielkościach wprowadzanych ładunków w danym miejscu i czasie oraz informacji o przyczynach tego stanu i dając możliwość określenia tendencji zmian w czasie [276].

Badania tego typu prowadzi się jedynie w kilku ośrodkach analitycznych na świecie.

W ten temat badawczy wpisują się również badania prowadzone w ramach rozprawy doktorskiej. Przedmiotem badań są próbki śniegu pobrane z szurfów na terenie Sudetów Zachodnich oraz odległej Arktyki. Badania te należy traktować jako kontynuację badań zapoczątkowanych w 2008 roku, w ramach pracy dyplomowej, w Katedrze Chemii Analitycznej, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Głównym celem podjętych badań jest wykorzystanie wyników badań analitycznych próbek śniegu do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza oraz stanu środowiska na terenie Sudetów Zachodnich oraz na Spitsbergenie, największej wyspie archipelagu *Svalbard*.

Stan wiedzy na temat zanieczyszczeń atmosferycznych obecnych w próbkach śniegu, w których intensywność antropopresji jest znikoma (obszary polarne), budzi zainteresowanie wielu badaczy.

Wyniki zaplanowanych badań będą stanowiły wkład do poznania chemizmu tej niezwyklej, tajemniczej i jak dotąd mało poznanej krainy (*Spitsbergen*), która dla większości ludzi jest tylko martwą skalno-lodową pustynią.

Program badawczy będzie realizowany przez interdyscyplinarny zespół złożony z pracowników następujących jednostek:

- Katedra Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej;
- Zakład Klimatologii i Ochrony Atmosfery Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego;
- Instytut Geofizyki Polskiej Akademii Nauk;
- Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego;
- Centralne Laboratorium Chemiczne Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

W ramach prac terenowych, będą pobierane próbki szurfów śnieżnych z rdzeni śnieżnych reprezentujących pełny pionowy profil pokrywy. Oznaczenia hydrochemiczne będą wykonywane dla każdej warstwy rdzenia (o grubości 10 cm), co pozwoli na uzyskanie szczegółowej informacji o zmienności chemizmu pokrywy śnieżnej, dokonującej się w czasie oraz na różnych poziomach pionowego profilu pokrywy śnieżnej. Kolejne kampanie zbierania próbek będą tak planowane, aby miały miejsca w okresie przed i po odwilży oraz w okresie gdy pokrywa śnieżna charakteryzuje się największą miąższością.

Planowane badania analityczne zebranych próbek śniegu, będą obejmowały oznaczanie zawartości szeregu składników i parametrów fizykochemicznych zestawionych w tabeli 8.

Ponadto realizacja programu badawczego, będącego przedmiotem niniejszej rozprawy, związana jest z wykonaniem takich zadań, jak:

- rozpoznanie czynników wpływających na czasową i przestrzenną zmienność składu chemicznego pokrywy śnieżnej;
- pomiary tempa usuwania zanieczyszczeń skumulowanych w pokrywie śnieżnej, ze szczególnym uwzględnieniem początkowej fazy epizodu ablacyjnego (pomiary terenowe podczas kolejnych sezonów zimowych);
- określenie zróżnicowanego tempa uwalniania analitów z pokrywy śnieżnej;

- opis profilu stratygraficznego pokrywy śnieżnej (w zebranych próbkach oznaczone zostaną takie właściwości śniegu jak: twardość, gęstość, wilgotność, forma ziaren, wielkość kryształów, zapas wody w śniegu).

Tabela 8. Informacje o parametrach fizykochemicznych i analitach, które będą oznaczone w zebranych próbkach opadów atmosferycznych.

Parametry/Anality	
1	2
<i>pH</i>	
<i>Przewodność</i>	
<i>Związki nieorganiczne</i>	aniony: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} kationy: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} metale: <i>Li, Be, Bi, B, As, Se, Rb, Sr, Al, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb, Zn, Tl, U</i>
<i>Związki organiczne</i>	całkowity węgiel organiczny (<i>TOC</i>) formaldehyd suma zawartości fenoli suma surfaktanów: anionowych, kationowych, niejonowych

Zintegrowane podejście, polegające na jednoczesnym wykorzystaniu danych pomiarowych dotyczących poziomów stężeń szeregu związków chemicznych w próbkach śniegu, pozwoli na pogłębienie analizy stanu środowiska.

Zastosowanie technik chemometrycznych na etapie obróbki wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych, umożliwi uzyskanie dodatkowych informacji o istniejących współzależnościach pomiędzy zawartością poszczególnych analitów i wartością parametrów fizykochemicznych, a miejscem pobierania badanych próbek śniegu.

3. CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. ODCZYNNIKI, WZORCE I APARATURA POMIAROWA

Charakterystykę odczynników chemicznych, wzorców oraz materiałów stosowanych w trakcie badań, przedstawiono w tabeli 9, natomiast w tabeli 10 zestawiono podstawowe informacje o wykorzystanych urządzeniach kontrolno-pomiarowych.

Tabela 9. Stosowane odczynniki, wzorce oraz materiały odniesienia.

Odczynniki	
1	2
Woda dejonizowana (zawartość TOC: 1-3 ppb C)	Millipore, USA
Chloran (VII) magnezu	GFS Chemicals, USA
Roztwór anodowy	UIC INC Coulometrics, USA
Roztwór katodowy	
Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania formaldehydu	MERCK, Niemcy
Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania sumy fenoli	
Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania sumy surfaktantów: anionowych, kationowych, niejonowych	
Roztwory buforowe pH 4,01; 7,00; 9,00 (25°C) Certi PUR®	
Roztwory wzorcowe KCl: 1M, 12,90 mS/cm (25°C); 0,01M, 1,41 mS/cm (25°C)	Elmetron, Polska
NaHCO ₃	MERCK, Niemcy
Na ₂ CO ₃	
CH ₃ SO ₃ H	Sigma Aldrich, USA
Wzorce	
Fluorki (fluorek sodu), 1001±2 mg·l ⁻¹	MERCK, Niemcy
Chlorki (chlorek sodu), 1000±2 mg·l ⁻¹	
Azotyny (azotan (III) sodu), 1001±5 mg·l ⁻¹	
Bromki (bromek sodu), 1001±2 mg·l ⁻¹	
Azotany (azotan (V) sodu), 1004±5 mg·l ⁻¹	
Fosforany (diwodorofosforan (V) potasu), 1002±2 mg·l ⁻¹	
Siarczany (siarczan (VI) sodu), 1002±2 mg/l	
Amon (chlorek amonu), 1001±2 mg·l ⁻¹	
Sód (azotan (V) sodu), 1001±5 mg·l ⁻¹	
Potas (azotan (V) potasu), 996±5 mg·l ⁻¹	
Wapń (azotan (V) wapnia), 998±2 mg·l ⁻¹	
Magnez (azotan (V) magnezu), 1000±2 mg·l ⁻¹	
Materiały odniesienia	
Analytical Reference Material; Rain-97, Lot.:903; Exp.Date: 10/2004	National Water Research Institute, Environment Canada
Reference Material No 409, Major Elements in Rain Water (high contents); Sample No 0742 (BCR 409)	Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium

Tabela 10. Aparatura wykorzystana w trakcie badań analitycznych zebranych próbek śniegu.

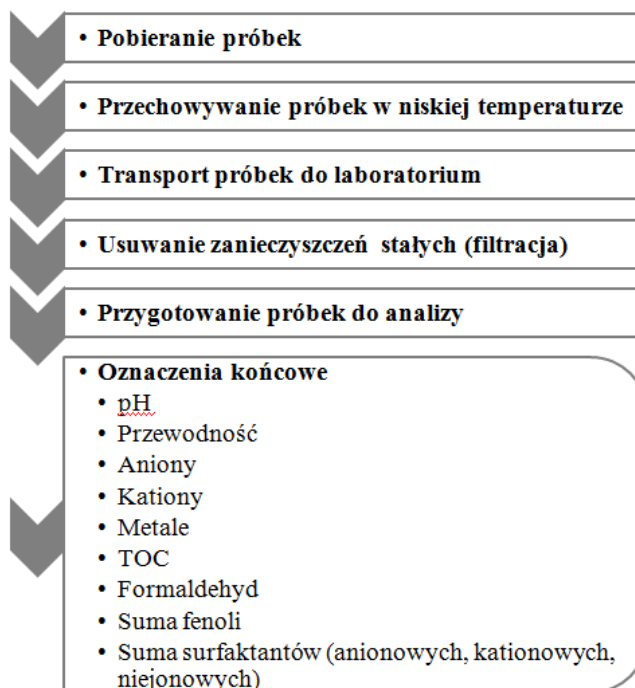
Pomiar / Parametr		Aparatura pomiarowa
1		2
		<ul style="list-style-type: none"> urządzenie do wytwarzania czystej wody Mili-Q, Millipore Corporation, USA
pH		<ul style="list-style-type: none"> mikrokomputerowy pH-metr/jonometr (CI-316), ELMETRON, Polska elektroda typu ESAGP-301W - ogniwo pomiarowe złożone z półogniwa szklanego i nasyconego półogniwa chloro srebrnego

Tabela 10 c.d.

1	2
przewodność	<ul style="list-style-type: none"> • wodoszczelny przyrząd wielofunkcyjny (CX-401), ELMETRON, Polska • czujnik konduktometryczny typu CD-2-układ dwóch elektrod platynowych w postaci pierścieni
TOC	<ul style="list-style-type: none"> • kulometr CM 5014 CO₂, UIC INC, COULOMETRICS USA • moduł do oznaczania węgla nieorganicznego - CM 5130 Acidification Module • temperatura 100 °C, gaz nośny - powietrze, natężenie przepływu 100 ml/min • spektrofotometr SQ 118, MERCK, Niemcy • testy kuwetowe Spectroquant® nr 114878, długość fali 585 nm • termoreaktor TR 300, MERCK, Niemcy
formaldehyd	<ul style="list-style-type: none"> • spektrofotometr SQ 118, PHARO 100, MERCK, Niemcy • testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.14678.0001, długość fali 495 nm
Σ fenoli	<ul style="list-style-type: none"> • spektrofotometr SQ 118, PHARO 100, MERCK, Niemcy • testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.00856.0001, długość fali 585 nm
Σ surfaktantów anionowych kationowych niejonowych	<ul style="list-style-type: none"> • spektrofotometr SQ 118, PHARO 100, MERCK, Niemcy • testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.14697.0001, długość fali 650 nm • testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.01764.0001, długość fali 413 nm • testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.01787.0001, długość fali 479 nm
aniony	<ul style="list-style-type: none"> • chromatograf jonowy DX 500 IC system, Dionex Corporation, USA • kolumna IonPac® AS9-HC (2 x 250 mm) • eluent 9,0 mM Na₂CO₃, natężenie przepływu 0,25 ml/min, ciśnienie 1310 PSI • detekcja konduktometryczna, supresor ASRS®-ULTRA, 2 mm • objętość próbki wprowadzanej do kolumny 7,5 µl, czas analizy 25 min • chromatograf jonowy DX ICS3000 system, Dionex Corporation, USA • kolumna IonPac® AS16 (3×250 mm) • eluent 1.4 mM HCO₃⁻ and 4.5 mM CO₃²⁻, natężenie przepływu 0,3 ml/min, ciśnienie 1700-2000 PSI • detekcja konduktometryczna, supresor ASRS® 300, 2 mm • objętość próbki wprowadzanej do kolumny 5 µl, czas analizy 16 min
kationy	<ul style="list-style-type: none"> • chromatograf jonowy DX 500 IC system, Dionex Corporation, USA • kolumna IonPac® CS12A (2 x 250 mm) • eluent 20 mM CH₃SO₃H, natężenie przepływu 0,25 ml/min, ciśnienie 720 PSI • detekcja konduktometryczna, supresor CSRS®-ULTRA, 2 mm • objętość próbki wprowadzanej do kolumny 2,5 µl, czas analizy 15 min • chromatograf jonowy DX ICS3000 system, Dionex Corporation, USA • kolumna IonPac® CS16 (3×250 mm) • eluent 30 mM CH₃SO₃H, natężenie przepływu 0,3 ml/min, ciśnienie 1600-2000 PSI • detekcja konduktometryczna, supresor CSRS® 300, 2mm • objętość próbki wprowadzanej do kolumny 5 µl, czas analizy 22 min
metale	<ul style="list-style-type: none"> • spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, Elan DRC, PerkinElmer, USA • układ wprowadzania próbki: szybkość pobierania roztworu ~ 1 ml/min, nebulizer krzyżowy, komora mgielna <i>Scott double-pass</i> – nietermostatowana • plazma: gaz nebulizera Ar - 0,98 l/min, gaz plazmowy Ar - 15 l/min, moc 1200 W • pomiar: tryb skanowania <i>peak hopping</i>, czas zatrzymania - 100 ms, liczba odczytów/powtórzenie - 10, ilość powtórzeń - 3, całkowity czas analizy ~ 100 s

3.2. METODYKI OZNACZANIA WYBRANYCH SKŁADNIKÓW W ZEBRANYCH PRÓBKACH ŚNIEGU

Na rysunku 10 przedstawiono ogólny schemat postępowania analitycznego z zebranymi próbkami śniegu, w celu oznaczenia w nich zawartości poszczególnych składników śladowych.



Rysunek 10. Schemat procedur analitycznych wykorzystanych do analizy zebranych próbek śniegu.

3.3. POBIERANIE PRÓBEK ŚNIEGU Z SZURFÓW

W celu uzyskania wiarygodnych informacji odnośnie występowania i poziomów zawartości poszczególnych zanieczyszczeń obecnych w próbkach opadów atmosferycznych, niezbędne są specyficzne urządzenia i procedury ich zbierania. Odpowiednie techniki pobierania próbek śniegu zostały opracowane przez pracowników Zakładu Klimatologii i Ochrony Atmosfery Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego i wdrożone do praktyki zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej.

Etap zbierania próbek poprzedzony był oczyszczeniem wewnętrznych powierzchni próbników z wykorzystaniem odpowiednich odczynników (woda z detergentem, rozcieńczone roztwory kwasu azotowego i kwasu solnego oraz woda ultraczystą). Aby zminimalizować niebezpieczeństwo zmiany składu zebranych próbek, zarówno na skutek procesów fizycznych jak i chemicznych (adsorpcja powierzchniowa, odparowanie, reakcje chemiczne, bio- i fotochemiczne), ich analiza przeprowadzana była w możliwie jak najkrótszym czasie od momentu dostarczenia do laboratorium. Do czasu analizy, próbki przechowywano w temperaturze 4 °C. Próbek nie poddawano procesowi konserwacji za pomocą odczynników chemicznych. Próbki poddawano filtracji z wykorzystaniem filtrów Millex®-HV (0,45 µm) w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych.

Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono odpowiednio schemat oraz lokalizację punktów pobierania próbek śniegu z szurfów. Natomiast w tabeli 11 przedstawiono charakterystykę miejsc zbierania próbek śniegu na terenie Sudetów Zachodnich.



Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie pobierania próbek szurfów.



Rysunek 12. Lokalizacja miejsc pobierania próbek (✚ Szrenica, Kamiennik; ▲ Orle).

Tabela 11. Charakterystyka miejsc zbierania próbek opadów atmosferycznych

Miejsce pobierania próbek	Wysokość m n.p.m.	Typ terenu	Ukształtowanie terenu	Opis miejsca zbierania próbek	Źródła zanieczyszczeń
1	2	3	4	5	6
Szrenica Karkonosze 50°48"N 15°31"E	1330	Grzbiet górski	Wypukły	Stacja Meteorologiczna Uniwersytetu Wrocławskiego zlokalizowana w zachodniej części Karkonoszy, około 30 m poniżej szczytu Szrenicy, na lekko nachylnym (10 %) stoku o ekspozycji WSW. Z racji swojego położenia punkt reprezentuje warunki meteorologiczne charakterystyczne dla grzbietowych partii Karkonoszy. Najwyższe pasmo gór Sudeckich o średniej wysokości 1200-1400 m n.p.m. rozciąga się z NW na SE przez prawie 30 km. Cały masyw Szrenicy, tak jak i cała zachodnia część Karkonoszy, zbudowany jest z granitu karkonoskiego, który w wyniku wietrzenia utworzył na szczycie i na zboczach grupy skałek oraz rumowiska skalne, które pokrywają szczególnie wschodnią stronę zbocza. W rejonie Szrenicy występuje specyficzny mikroklimat rodzaju alpejskiego.	Wszystkie miejsca pobierania próbek położone są na grzbietach górskich, poza Orlem, w pozycjach szczytowych i podszczytowych oddalonych o kilka kilometrów od najbliższych źródeł emisji zanieczyszczeń, innych niż emisja z pobliskiego schroniska. Główne zanieczyszczenia: - spalanie węgla (bogatego w związki siarki) w przygranicznym rejonie uprzemysłowionym Polski, Niemiec i Czech; - przemysł ciężki, zanieczyszczenia przenoszone po nawietrznej stronie gór wraz z wiatrami zachodnimi na odległość wielu kilometrów. Depozycja zanieczyszczeń obserwowana w wypukłej części terenu po nawietrznej stronie masywu górskiego - duża rola depozycji mgielnej. Mniejsze znaczenie mają zanieczyszczenia pochodzące z emisji niskiej (transport, indywidualne ogrzewanie mieszkań, rolnictwo).
Kamiennik Karkonosze 50°48"N 15°30"E	1228	Grzbiet górski	Wypukły	Okolice tzw. „Ośrodka Kamieńczyk” (OK), punkt usytuowany ok. 30 m poniżej szczytu Kamiennik, na stoku o nachyleniu 12° oraz ekspozycji NE, dowietrzny próg orograficzny Karkonoszy Zachodnich; stałe miejsce do wykonywania szurfów śnieżnych. Zbudowany z granitu karkonoskiego. Wierchołek i okolice porośnięte są kosodrzewiną. Niżej rosną lasy świerkowe regła górnego. Północne zbocza są podmokłe, z licznymi torfowiskami wiszącymi – wiszarami, które zasilane są wodą z licznych źródeł.	
Orle Góry Izerskie 50°78"N 15°38"E	860	Płaska niecka	Wklęsły	Stara osada, położona w SE części Gór Izerskich, u stóp góry Granicznik. Stanowisko reperowe do monitorowania warunków meteorologicznych. Góry Izerskie tworzą rozległy i rozgałęziony system orograficzny, stanowiący odzwierciedlenie złożonej struktury geologicznej całego górotworu z granitową częścią centralną i metamorficzną aureolą. Polska część Gór Izerskich należy do jednostki zwanej metamorfikiem izerskim stanowiącym pn.-zach. osłonę waryscyjskiej intruzji granitowej bloku karkonosko-izerskiego. Budują ją różnego rodzaju skały metamorficzne: gnejsy, granitoidy i łupki łyszczykowe.	

Na rysunku 13 przedstawiono lokalizację punktów pobierania próbek śniegu z szurfów, natomiast w tabeli 12 przedstawiono ilość próbek śniegu pobranych na terenie Lodowca Hansa - rejon Polskiej Stacji Polarnej, południowy Spitsbergen (w dwóch punktach pomiarowych, gdzie wykonywane są całoroczne, cotygodniowe pomiary meteorologiczne temperatury, wilgotności powietrza, promieniowania słonecznego, siły i kierunku wiatru oraz wysokości pokrywy śnieżnej, dla potrzeb opracowania nazwane jako T_4 i T_9):

- T_4 – „tyczka pomiarowa nr 4” N 77.04507°, E 15.63436 °; 174,95 m n.p.m.;
- T_9 – „tyczka pomiarowa nr 9” N 77.11612°, E 15.48993°; 418,77m n.p.m.



Rysunek 13. Lokalizacja miejsc pobierania próbek (Hansbreen - rejon Polskiej Stacji Polarnej, południowy Spitsbergen).

Tabela 12. Informacje na temat ilości pobranych do analizy próbek śniegu (Lodowiec Hansa, rejon Polskiej Stacji Polarnej, południowy Spitsbergen).

Rodzaj próbki	Miejsce pobierania próbek	Ilość pobranych próbek
1	2	3
Śnieg pobrany z szurfów	Hansbreen (T_4)	22
	Hansbreen (T_9)	43
	Suma	65

3.4. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WARUNKÓW KLIMATYCZNYCH SUDETÓW ZACHODNICH

Do najważniejszych czynników różnicujących warunki klimatyczne Sudetów należą:

- wysokość nad poziomem morza;
- ekspozycja i nachylenie stoków;
- kategoria formy terenu;
- rozmieszczenie i orientacja głównych elementów rzeźby.

Najważniejszym rysem ich rzeźby jest wyraźny próg morfologiczny, który oddziela Sudety od Przedgórze Sudeckiego i Niziny Śląskiej. Chociaż nie są zwartym górotworem, to jednak ciągi wyraźnie wykształconych grzbietów głównych i poprzecznych oraz charakter sieci dolinnej, decydują o powstaniu dość zróżnicowanych cech klimatu.

3.4.1. SPECYFIKA KLIMATU KARKONOSZY

Ukształtowanie masywu Karkonoszy, jego wysokość oraz położenie w obrębie pasma Sudetów istotnie wpływają, przede wszystkim poprzez deformację pola przepływu powietrza, na cechy klimatu tych gór, w tym na częstość i wielkość zarówno opadów jak i osadów atmosferycznych. Skały podłoża i wytworzone na nich gleby decydują o pojemności buforowej środowiska i możliwościach neutralizowania zanieczyszczeń pochodzących z atmosfery. Istotny wpływ na stan ekosystemów mają także stosunki wodne, głównie poprzez zasilanie części obszaru gór wodami podziemnymi o korzystniejszych parametrach hydrochemicznych niż wody atmosferyczne i wody zaskórne. Z kolei występująca w Karkonoszach szata roślinna jest z jednej strony czynnikiem wpływającym na wielkość depozycji zanieczyszczeń, a z drugiej strony jej charakter i kondycja są syntetycznym wskaźnikiem oddziaływania czynników siedliskowych (w tym klimatu) i zanieczyszczenia środowiska [83].

Zarys warunków klimatycznych panujących w szczytowych partiach Karkonoszy można przedstawić na podstawie 30-letniej serii pomiarów meteorologicznych przeprowadzonych w Obserwatorium Uniwersytetu Wrocławskiego na Szrenicy w latach 1961-1990 [277].

O dynamice atmosfery decydują stosunki baryczne kształtujące poziomy ruch powietrza. W rocznym przebiegu *ciśnienia atmosferycznego* wyróżniają się dwa okresy:

- od maja do października - charakteryzujący się wyraźnie podwyższonym ciśnieniem (średnie miesięczne w zakresie 856-864 hPa z maksimum w lipcu);

- od listopada do kwietnia - z niższym ciśnieniem (średnie miesięczne w przedziale 854-856 hPa) i minimum w lutym.

Okres o obniżonym ciśnieniu pokrywa się z porą największego poziomego gradientu ciśnienia w tej części Europy, dlatego miesiące jesienno-zimowe charakteryzują się największą prędkością wiatru, której średnie miesięczne od listopada do marca przekraczały 10 m/s, zatem najbardziej dynamiczną cyrkulacją atmosferyczną.

Wiatr na szczycie Szrenicy, ze względu na wybitnie wypukły charakter tego miejsca, dość dobrze charakteryzuje kierunek, z którego napływa masa powietrza nad górne partie Karkonoszy. Jest faktem oczywistym, że **kierunek wiatru implikuje również rodzaj i natężenie zanieczyszczeń atmosferycznych napływających od źródeł emisji**. W tabeli 13 przedstawiono informacje o najczęściej występujących kierunkach wiatru, wskazane przez róże wiatru dla roku z okresu 1961-1990.

Tabela 13. Kierunki cyrkulacji dominujące w Karkonoszach.

Kierunek cyrkulacji		Częstość występowania (ogółem)
1		2
SW	południowo-zachodni	38%
WSW	zachodnio-południowo-zachodni	
W	zachodni	
NE	północno-wschodni	15%
ENE	wschodnio-północno-wschodni	
NNW-NNE	północno-północno-zachodni - północno-północno-wschodni	1,6%
ESE-SSE	wschodnio-południowo-wschodni - południowo-południowo-wschodni	

Zdecydowana przewaga napływu powietrza z kierunków o składowej zachodniej powoduje napływ zanieczyszczeń z terenów Europy Zachodniej, a przede wszystkim obszaru pogranicza polsko-czesko-niemieckiego (tzw. „Czarny Trójkąt”), gdzie rozwinął się przemysł energetyczny oparty na paliwach kopalnych. Z tego powodu Sudety, a szczególnie ich północno-zachodnia część charakteryzuje się dużą częstością silnie zanieczyszczonych mgieł/chmur.

Przepływ powietrza w obszarach górskich pozostaje pod silnym wpływem rzeźby terenu. W Sudetach Zachodnich w obszarze karkonosko-izerskim wyróżnione zostały tzw. *systemy anemo-orograficzne*, które powstają dzięki kanalizowaniu się przepływu powietrza w dolinach, których przebieg pokrywa się, lub nieznacznie różni od kierunku wiatru gradientowego [278]. W kształtowaniu rzeczywistego pola wiatru najważniejszą rolę odgrywają główne doliny tej części Sudetów, których orientacja preferuje określone kierunki przepływu powietrza. System anemo-orograficzny *Mumlawy* przyczynia się do

wystąpienia istotnych odstępstw rozkładu kierunku wiatru na Szrenicy w stosunku do wiatru geostroficznego (występuje tu wyraźna nadreprezentacja kierunku SW i S).

Deformacja pola wiatru w Karkonoszach wywołana jest nie tylko przez lokalną rzeźbę terenu lecz także dokonuje się w mezoskali pod wpływem ogólnej orientacji i przebiegu pasma Sudetów oraz istnienia rozległego i słabo rozczłonkowanego masywu Gór Izerskich bezpośrednio na NW od Karkonoszy, co powoduje wymuszony rzeźbą terenu ruch wstępujący już na dalekim przedpolu Karkonoszy, a w warunkach silnie stałej stratyfikacji atmosfery może także prowadzić do rozdzielania zachodniej i północno-zachodniej strugi powietrza [279].

Na kształtowanie warunków pogodowych w Sudetach, mają wpływ następujące *typy mas powietrza*:

- ***polarno-morskie*** tworzące się nad Północnym Atlantykiem, które przynoszą wilgotne powietrze z opadami, w zimie dają ocieplenie i odwilż, natomiast latem ochłodzenie (średnio rocznie około 70 % dni);
- ***polarno-kontynentalne*** znad Europy Wschodniej, które przynoszą powietrze suche i mroźne zimą oraz suche i upalne latem (średnio rocznie około 12,7 % dni);
- ***arktyczne*** napływające sporadycznie z basenu Morza Arktycznego w ciągu całego roku, które przynoszą wyraźne ochłodzenie, powodując wiosną niebezpieczne dla upraw przymrozki (średnio rocznie około 12,5 % dni);
- ***zwrotnikowe*** mogą napływać w odmianie: kontynentalnej z rejonu Bliskiego Wschodu i Północnej Afryki (przynosząc powietrze suche i gorące) oraz morskiej napływając znad Atlantyku z kierunku południowo-zachodniego (niosąc powietrze ciepłe i wilgotne), (średnio rocznie około 4,9 % dni).

Udział pogód cyklonalnych utrzymuje się na poziomie 45 % dni w roku (średnia roczna), przy większym ich udziale w miesiącach zimowych do 55 % i najmniejszym wiosną (38 %) [280]. Zdecydowana przewaga adwekcji mas o cechach morskich przyczynia się w Sudetach do przewagi pogód pochmurnych, mglistych z wydajnymi opadami i osadami atmosferycznymi.

Duże znaczenie w przekształceniach chemicznych zanieczyszczeń atmosferycznych ma ***promieniowanie słoneczne***. Średnia suma roczna usłonecznienia na Szrenicy wyniosła 1213 godzin, wahając się w poszczególnych latach od 1000 do 1500 godzin. Średnie miesięczne usłonecznienie przekraczające 100 godzin występowało od kwietnia do października, przy czym największe, ponad 140 godzin, było kolejno w maju (146 godzin), lipcu i czerwcu. Pozostałe miesiące charakteryzowały się usłonecznieniem poniżej 90

godzin z najmniejszą sumą w listopadzie (49 godzin). Największa zmienność charakteryzowała sumy usłonecznienia w styczniu i październiku (współczynnik zmienności $WZ > 60 \%$), najmniejsza zaś sumy kwietnia i listopada ($WZ < 40 \%$) [277].

Usłonecznienie zależy bezpośrednio od stopnia zachmurzenia nieba. W przebiegu rocznym *zachmurzenie* na Szrenicy było mało zróżnicowane. Duże zachmurzenie charakterystyczne było dla miesięcy od listopada do kwietnia (≥ 8 stopni), a mniejsze (7,5-8 stopni) w pozostałych miesiącach z wyjątkiem czerwca (8,1 stopnia) charakteryzującego się największą częstością chmur konwekcyjnych. Najmniejsze było przeciętne zachmurzenie w październiku (7,5 stopnia) lecz równocześnie wykazywało ono największe zróżnicowanie w poszczególnych latach ($WZ = 14,9 \%$). Z kolei najmniejszym zróżnicowaniem ($WZ = 8 \%$) odznaczało się zachmurzenie w marcu, wynoszące średnio 8,3 stopnia, a więc ustępujące jedynie listopadowemu (8,5 stopnia).

W zależności od dostawy energii słonecznej kształtują się warunki cieplne atmosfery, których wyrazem jest *temperatura powietrza*. W analizowanym 30-leciu średnia roczna temperatura na Szrenicy wyniosła $2,0 \text{ }^\circ\text{C}$. W średnim przebiegu rocznym temperatury powietrza najcieplejszymi miesiącami były lipiec i sierpień, a najzimniejszym styczeń. Kalendarzowa jesień okazała się wyraźnie cieplejsza od wiosny, podczas której duża ilość ciepła jest zużywana na topnienie pokrywy śnieżnej, a nie na ogrzewanie atmosfery. Średnia temperatura zimy wahała się od blisko $-10,0$ do $-2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ wykazując największą spośród wszystkich pór roku zmienność, a najchłodniejszego miesiąca (stycznia) od $-12,4$ do $2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ [277].

Wilgotność powietrza jest ważnym czynnikiem kontrolującym tempo depozycji zanieczyszczeń. Na wierzcholinie Karkonoszy powietrze często jest nasycone parą wodną, czemu towarzyszy występowanie mgły i osadów atmosferycznych. Przy podwyższonej wilgotności powietrza sucha depozycja zanieczyszczeń zachodzi w sposób bardziej efektywny. Wilgotność względna przez cały rok była wysoka z maksimum w listopadzie i marcu ($> 87 \%$), a minimum w październiku (83 %) i w maju (84 %). W ciągu całego roku na wierzcholinie Karkonoszy notuje się dużą częstość występowania mgły. Maksimum częstości mgły o godzinie 12 GMT występowało na Szrenicy w listopadzie i grudniu (odpowiednio 60 % i 59 %) przy minimum w sierpniu i lipcu (21 % i 22 %) przy średniej rocznej 39 %. Uśrednione wielkości frekwencji mgły dla całej doby są prawdopodobnie o kilka procent wyższe, ze względu na dobowy przebieg zjawiska, które osiąga swoje minimum w porze maksimum temperatury czyli wczesnym popołudniem.

Opady atmosferyczne

Silnie urozmaicona rzeźba Sudetów przyczynia się do dużego zróżnicowania pola opadowego. Poza prostym związkiem wielkości sumy opadów atmosferycznych z wysokością bezwzględną czy względną, istotne jest także uprzywilejowanie dowietrznej części masywu górskiego. Na stokach dowietrznych dochodzi bowiem do intensywniejszego piętrzenia się napływającej masy powietrznej i powstania chmury orograficznej o większej wodności [281]. Z tego też powodu, Sudety Zachodnie, a przede wszystkim ich pierwsze progi orograficzne znajdują się w strefie zwiększonych opadów atmosferycznych.

Najwyższe sumy opadów atmosferycznych w Sudetach, przekraczające 1500 mm notowano w Górach Izerskich, na Stogu Izerskim, 1528 mm. Bardzo wysokie opady 1200-1500 mm mierzono również na całej wierzchowinie Gór Izerskich (Orle, Rozdroże Izerskie, Skalno, Kamienna). Najbardziej rozległy obszar z sumami opadów przekraczającymi 1400 mm występuje właśnie w Górach Izerskich, a nie w Karkonoszach czy innych wyższych od nich masywach górskich. Szczególną cechą opadów w Górach Izerskich jest ich wyrównany przebieg roczny i wtórne maksimum zimowe przypadające na grudzień. W miesiącach chłodnej części roku opady o genezie frontalnej i orograficznej dominują nad konwekcyjnymi, których wielkość w mniejszym stopniu naśladuje rzeźbę terenu. Przy tak wyrównanym przebiegu rocznym opadów atmosferycznych i ich sumach w przedziale 1200-1500 mm można mówić o nadoceanizmie Gór Izerskich [282].

Podobny charakter mają także opady w Karkonoszach, choć ich przebieg roczny nie jest już tak wyrównany. Suma roczna opadów wzrasta od 900 mm u ich podnóża, do ok. 1500 mm w strefie grzbietowej [277,282]. Przy adwekcji powietrza z sektora S-W dochodzi do wyraźnego obniżenia wielkości opadów atmosferycznych na północno-wschodnim stoku Karkonoszy, w konsekwencji wystąpienia lokalnej cyrkulacji fenowej.

W zależności od pory roku i charakteru opadów atmosferycznych zmienia się znaczenie cieni opadowych. Maleje w lecie, kiedy notuje się wzrost udziału opadu konwekcyjnego mniej związanego z rzeźbą, a rośnie zimą, kiedy notuje się większe znaczenie efektów orograficznych. Sudety Zachodnie jako dowietrzne, w porównaniu do ich części zawietrznej, charakteryzują się także największymi bezwzględnymi gradientami opadowymi sięgającymi 100 mm opadów na 100 m wysokości [283].

To właśnie czynnik cyrkulacyjny jest kluczem do wyjaśnienia przestrzennej zmienności opadów atmosferycznych w Sudetach [284,285]. Wyróżnia się tu cztery podstawowe typy orograficznych deformacji pola opadów:

- transfluencyjne;
- spiętrzeniowe dynamiczno-frontowe;
- spiętrzeniowe dynamiczno-stacjonarne;
- spiętrzeniowe quasi-statyczne.

Przy cyrkulacji W_c i NW_c , najczęściej związanych z występowaniem opadu, najsilniejsze efekty orograficzne, transfluencyjne i spiętrzeniowe występują właśnie w Górach Izerskich i Karkonoszach.

3.4.2. SPECYFIKA KLIMATU GÓR IZERSKICH

Przy przewadze zachodniej adwekcji wilgotnych mas morskich Góry Izerskie, drugi co do wysokości masyw Sudetów Zachodnich o skrajnym północno-zachodnim położeniu, stanowi dowietrzną stronę całych Sudetów. Góry te współuczestniczą z całym blokiem sudeckim w formowaniu się mezoskalowego, wstępującego ruchu powietrza wymuszanego przez cały blok sudecki, ale właśnie w ich obrębie skutki mezoskalowej deformacji pola wiatru są najbardziej spektakularne. Skala pionowej deformacji linii prądu jest tutaj większa w porównaniu z Karkonoszami, a suma opadu atmosferycznego i częstość pojawiania się mgły w partiach wierzchwinowych Gór Izerskich odpowiada strefom położonym o 300-400 m wyższej w Karkonoszach [83,282].

Specyfika klimatyczna Gór Izerskich ma swoje uzasadnienie w wyjątkowych cechach morfologii terenu, należą do nich:

- charakter partii wierzchwinowych;
- wyrazistość ich krawędzi morfologicznych;
- skrajne północno-zachodnie położenie (pierwszy próg orograficzny).

Ich wnętrze wyróżnia się wyjątkowo dużym zasięgiem partii wierzchwinowych wyniesionych ponad 800 m n.p.m. o bardzo niewielkich nachyleniach stoków. Bardzo ważne z punktu widzenia deformacji pola wiatru są ich strome i prostoliniowe krawędzie o wysokościach względnych 300-600 m, co przy szerokości paru kilometrów strefy krawędziowej powoduje znaczny gradient wysokościowy. Bardzo wyraźnie dominują nad okolicą, gdyż w sektorze SW-NE są otoczone przez kotliny śródgórskie i niskie pogórza i tylko od południowego-wschodu przechodzą w wyższy masyw Karkonoszy. Od strony zachodniej nie licząc Ještědu (1012 m n.p.m.), najbliższym masywem górskim o porównywalnej wysokości są odległe o około 150 km wierzchwinie Rudaw. Te blokowe wyniesienie Gór Izerskich, przy ich skrajnym usytuowaniu w ramach całych Sudetów

i przewadze zachodnich adwekcji wilgotnych mas powietrza warunkuje szczególne cechy klimatu [286]:

- znaczny opad atmosferyczny (najwyższy w Sudetach) dochodzący do 1500 mm rocznie i jego równomierny rozkład w ciągu roku;
- gruba i długotrwała pokrywa śnieżna;
- duża częstość mgieł pochodzenia adwekcyjnego i radiacyjnego;
- wyjątkowo intensywne nocne zastoiska zimnego powietrza pochodzenia radiacyjnego występujące we wklęsłych formach terenu.

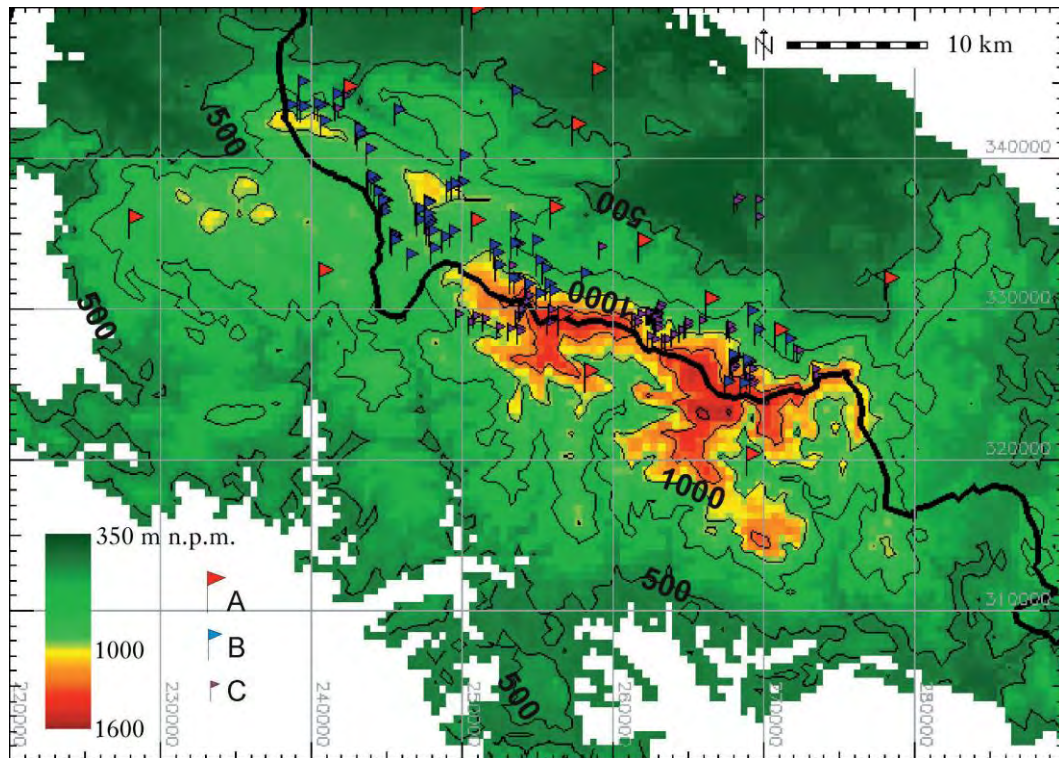
3.4.3. ZNACZENIE LASU ORAZ MORFOLOGII TERENU W ROZWOJU POKRYWY ŚNIEŻNEJ W SUDETACH ZACHODNICH

Dzięki uprzejmości zespołu naukowców z Zakładu Klimatologii i Ochrony Atmosfery Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego, w ramach nawiązanej współpracy, udostępniony został materiał na temat rozkładu przestrzennego wysokości pokrywy śnieżnej w Sudetach Zachodnich, opracowany na przykładzie sezonu zimowego 2003/2004.

3.4.3.1. ORGANIZACJA POMIARÓW TERENOWYCH

Materiał badawczy dotyczący pomiarów miąższości pokrywy śnieżnej odnosi się do danych uzyskanych w sezonie zimowym 2003/2004. Dane zgromadzono na podstawie pomiarów, które można podzielić na trzy grupy:

- *dane zbierane w 20 punktach pomiarowych rozmieszczonych na terenie Karkonoszy i Gór Izerskich*. W większości są to profesjonalne posterunki meteorologiczne Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej (Jagniątków, Jakuszyce, Karpacz, Kopaniec, Kowary, Pobiedna, Przesieka, Rębiszów, Stara Kamienica, Świeradów, Szklarska Poręba) oraz stacje ČHMÚ (Český Hydrometeorologický Ústav: Bedřichov, Desná–Souš, Špindlerův Mlýn – Labská Bouda, Pec pod Sněžkou, Horní Mísečky);
- *98 stanowisk z zainstalowanymi tyczkami śnieżnymi*;
- *dane uzyskane przy użyciu przenośnych sond śnieżnych* (pomiaru polowe były prowadzone tylko w wybranych terminach dla uzyskania bardziej szczegółowego obrazu w przestrzennym rozkładzie miąższości pokrywy śnieżnej) (Ryunek 14).



Ryunek 14. Rozmieszczenie punktów pomiaru miąższości pokrywy śnieżnej A) posterunki i stacje IMGW i ČHMÚ, B) stanowiska z zainstalowanymi tyczkami śnieżnymi, C) pomiary przy użyciu przenośnych sond śnieżnych [287].

W celu prześledzenia zmian wysokości pokrywy śnieżnej w strefie brzegowej lasu wykorzystano 9 śniegowskazów stałych rozstawionych w pozycji 90, 75, 35 i 1 m przed granicą lasu oraz 10, 22, 42, 90 i 240 m w głąb lasu w strefie stokowej i szczytowej Cichej Równi (975–1000 m n.p.m.) w Górach Iżerskich. Dodatkowo, tam gdzie stwierdzano znaczne różnice wysokości pokrywy śnieżnej pomiędzy sąsiednimi stanowiskami, wykonywano pomiary uzupełniające przy pomocy przenośnej sondy. Pomiary miąższości pokrywy śnieżnej wykonywano wzdłuż wyznaczonego profilu średnio raz na dwa tygodnie, ogółem przeprowadzając 11 sesji pomiarowych we wszystkich charakterystycznych fazach rozwoju pokrywy.

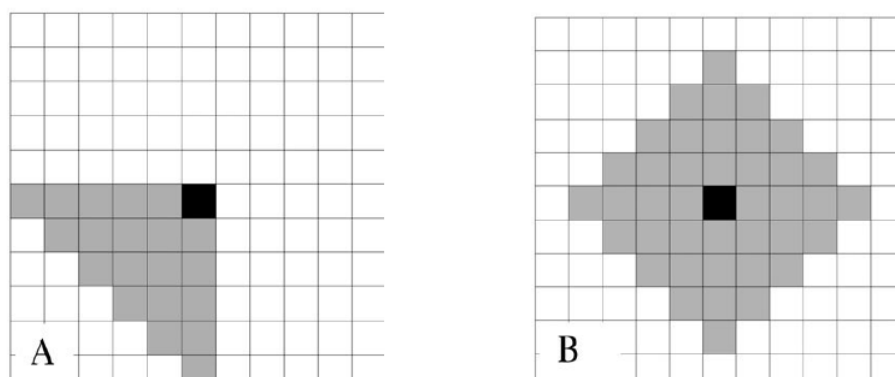
Do scharakteryzowania warunków meteorologicznych sezonu zimowego w szerszym, wieloletnim kontekście wykorzystano bazę danych z Terenowej Stacji Meteorologicznej Uniwersytetu Wrocławskiego na Szrenicy w Karkonoszach oraz dane ze stacji synoptycznych IMGW położonych w sąsiedztwie i na terenie Sudetów Zachodnich (Śnieżka i Jelenia Góra).

3.4.3.2. METODY OPRACOWANIA ZMIENNYCH NIEZALEŻNYCH

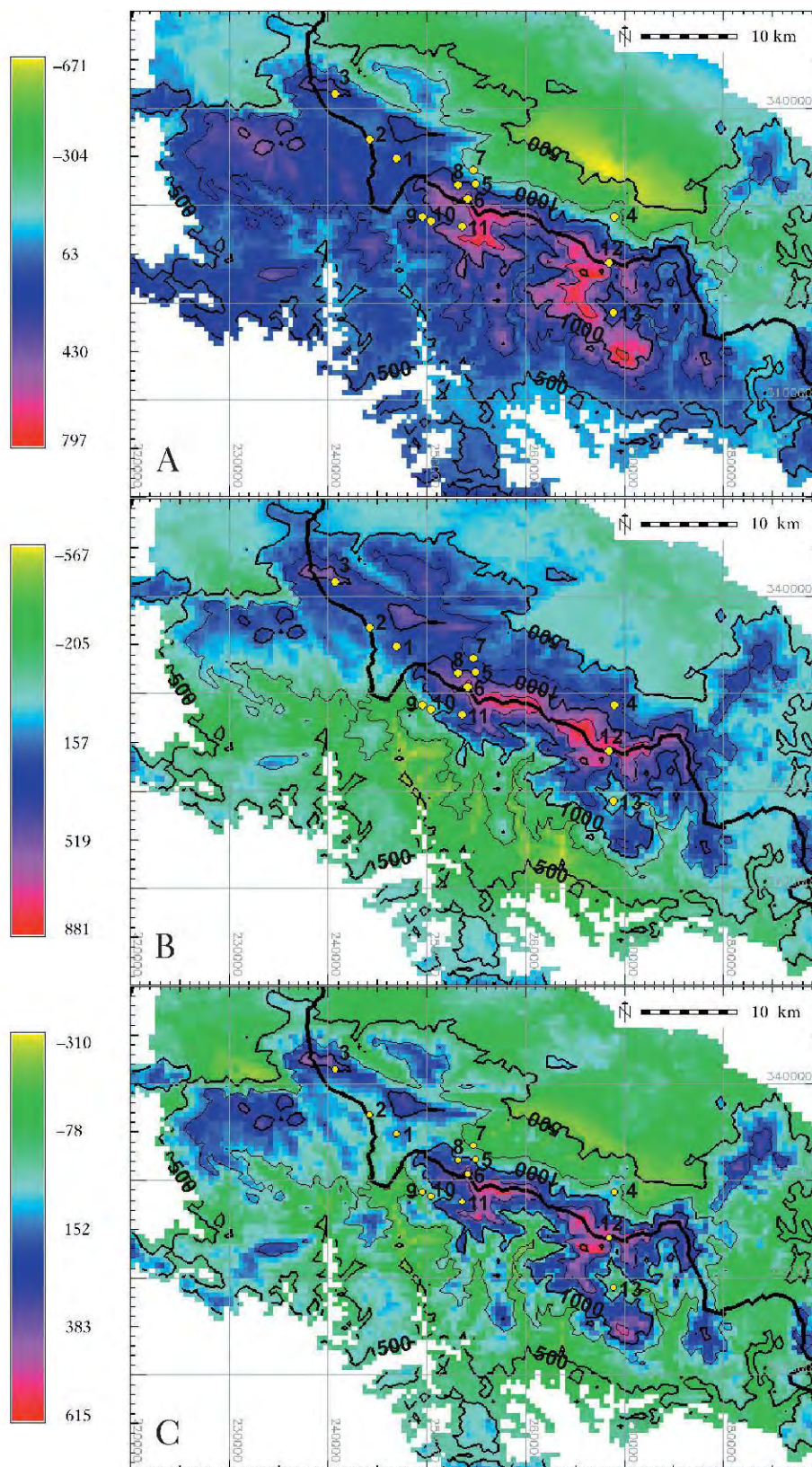
W analizach przestrzennych, prowadzonych przy wykorzystaniu programu GIS GRASS 6.2 (2006), wykorzystano numeryczny model terenu (*DEM*) o źródłowej rozdzielczości 90×90 m, przekształcony za pomocą standardowych procedur GIS do rozdzielczości 50×50 m oraz 100×100 m. DEM, udostępniony przez NASA (www.jpl.nasa.gov/srtm), został opracowany na podstawie zdjęć radarowych sporządzonych podczas misji promu Endeavour (*Shuttle Radar Topography Mission, SRTM*). Źródłowa rozdzielczość mapy pokrycia terenu CORINE (*Coordination of Information on the Environment Land Cover*), która służyła do identyfikacji terenów leśnych i niezalesionych, wynosi 100×100 m.

Na podstawie cyfrowego modelu terenu przygotowano 62 warstwy rastrowe GIS, tworzące zbiór potencjalnych zmiennych niezależnych (predyktorów) do budowy modelu regresji wieloczynnikowej. Zbiór ten obejmował: wysokość bezwzględną, ekspozycję i nachylenie stoków, średnią wysokość terenu wokół punktu pomiarowego (zwartość), zasłonięcie/wyeksponowanie na wskazane sektory kierunkowe cyrkulacji oraz formę terenu (wklęsłość/wypukłość).

Parametryzacja zasłonięcia/wyeksponowania polegała na obliczeniu różnicy wysokości bezwzględnej bieżącego pola elementarnego mapy rastrowej i średniej wysokości dla wskazanego sektora kierunkowego (SW, NW, NE, SE; Rysunek 15A,B). Wynik dodatni interpretowany jest jako wyeksponowanie, a ujemny jako zasłonięcie na dany sektor. Kolejny wskaźnik wypukłości/wklęsłości należy rozumieć jako różnicę pomiędzy wysokością bezwzględną i średnią wysokość w zadanym sąsiedztwie (Rysunek 15B, 16C).



Rysunek 15. A) Wskaźnik zasłonięcia/wyeksponowania na adwekcję powietrza z wybranego sektora kierunkowego, B) wskaźnik wklęsłości/wypukłości w analizie sąsiedztwa (kolor czarny – pole, dla którego obliczana jest wartość średnia, kolor szary – pola, z których liczona jest wartość średnia) [287].



Rysunek 16. A) Zastłonięcie/wyeksponowanie na sektor SW, B) zastłonięcie/wyeksponowanie na sektor NE, C) wklęsłość/wypukłość dla otoczenia o promieniu 25 km [287].

W tym przypadku wielkości dodatnie oznaczają formy wypukłe, natomiast ujemne odpowiadają formom wklęsłym. Opisane powyżej wskaźniki terenowe rozpatrywano w kilku wariantach, tj. w zależności od zasięgu analizowanego sąsiedztwa (np. 1; 2; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 50 km). Grupa wskaźników dotyczących zasłonięcia/wyeksponowania jest formą parametryzacji wzrostu natężenia opadu po dowietrznej stronie przeszkody orograficznej i pojawiania się efektu cienia opadowego po jej stronie zawietrznej [288]. Zadaniem wskaźnika wklęsłość/wypukłość jest uwzględnienie efektu deflacji śniegu na formach wypukłych oraz akumulacji śniegu i konserwującej roli inwersji termicznych we wklęsłych formach terenu.

3.4.3.3. MODEL REGRESJI WIELOCZYNNIKOWEJ

Wyniki pomiarów terenowych wysokości pokrywy śnieżnej stanowiły podstawę do uzyskania statystycznego modelu regresji wieloczynnikowej (*MLR*). Ponieważ wszystkie zmienne niezależne, włączone do *MLR*, istniały jako przestrzennie ciągłe warstwy GIS, model mógł być wyliczony również przestrzennie w formie map, prezentujących miąższość pokrywy śnieżnej w dowolnym punkcie analizowanego obszaru. Zastosowanie *MLR* w kontekście przestrzennym lokuje tą metodę w grupie interpolatorów wielowymiarowych [289-293].

Dobór predyktorów do równania regresji wielokrotnej, opisującej rozkład przestrzenny wysokości pokrywy śnieżnej, prowadzono w oparciu o metodę krokową, stosując kryterium najwyższego współczynnika determinacji R^2 i najbliższego zera współczynnika istotności α [294]. Liczbę zmiennych niezależnych uwzględnianych w równaniu regresji ograniczono do trzech, aby uniknąć błędów wynikających z ich wzajemnej korelacji. Oceny uzyskanych modeli regresji dokonano analizując współczynniki determinacji R^2 i średnie błędy standardowe reszt estymacji (*BSR*) oraz przeprowadzając ich weryfikację wizualną.

Przygotowano osobne modele dla 3 głównych faz rozwoju pokrywy śnieżnej:

- 18 grudnia 2003 – faza wzrostu (FW);
- 8 marca 2004 – faza maksymalnego równoważnika wodnego (FMEW);
- 17 kwietnia 2004 – faza wiosennych nawrotów pokrywy (FN).

Celem takiego podejścia jest zwrócenie uwagi na różnice w oddziaływaniu analizowanych wskaźników w kolejnych fazach kształtowania się pokrywy śnieżnej. Dodatkowo dla faz FMEW oraz FN opracowano osobne równania regresji dla dwóch głównych kategorii pokrycia terenu: leśne (wraz z kosodrzewiną) i niezalesione (głównie

terenach porośniętych trawą). W toku dalszego postępowania uzyskane formuły zastosowano do całej domeny, czyli wszystkich rastrów, uzyskując ciągłą informację przestrzenną o wysokości pokrywy śnieżnej w Sudetach Zachodnich.

3.4.3.4. CHARAKTERYSTYKA SEZONU ZIMOWEGO 2003/2004

Pokrywa śnieżna w sezonie zimowym 2003/2004 pojawiła się już w pierwszej dekadzie października 2003 roku, ale tylko w najwyższych partiach Sudetów (> 1000 m n.p.m.). Natomiast początek fazy jej trwałego wzrostu przypadał dopiero na 7-go grudnia. Większe opady śniegu odnotowano 7-go i 14-go grudnia (na Szrenicy było to odpowiednio 22,7 i 43,2 mm). Pierwszą serię pomiarów miąższości śniegu, reprezentującą fazę wzrostu pokrywy (FW), przeprowadzono 18-go grudnia. Grubość śniegu wahała się wówczas od 2 cm w Kotlinie Jeleniogórskiej do 40 cm w strefie górnej granicy lasu oraz w kosodrzewinie porastającej grzbietowe partie Karkonoszy. W drugiej połowie grudnia i w styczniu pokrywa systematycznie przyrastała, by na przełomie stycznia i lutego w większości stanowisk osiągnąć maksymalną miąższość sezonową (Szkłarska Poręba – 68 cm, Szrenica – 110 cm, Pec pod Sněžkou – 139 cm). W pierwszej dekadzie lutego miała miejsce głęboka odwilż, która objęła cały profil wysokościowy Sudetów. Maksymalna temperatura dobową osiągała 16,0 °C w Jeleniej Górze (344 m n.p.m.) i 6,0 °C na Śnieżce (1617 m n.p.m.). Odwilż ta spowodowała istotny lub całkowity zanik pokrywy śnieżnej w dolnych i środkowych partiach Karkonoszy. W ich zachodniej części dotyczyło to przede wszystkim strefy sięgającej od 700 do 800 m n.p.m., a we wschodniej nawet do 900 m n.p.m. W grzbietowych partiach Karkonoszy oraz w Górach Izerskich (> 750 m n.p.m.) redukcja pokrywy śnieżnej osiągnęła mniej więcej 50 %. Faza ponownego wzrostu rozpoczęła się w drugiej dekadzie lutego i zakończyła drugorzędnym maksimum miąższości pokrywy śnieżnej pod koniec pierwszej dekady marca (Szkłarska Poręba – 50 cm, Szrenica – 72 cm, Pec pod Sněžkou – 119 cm). 8-go marca przeprowadzono kolejną serię pomiarów terenowych, które są podstawą do szczegółowej charakterystyki czynników związanych z przestrzennym zróżnicowaniem pokrywy śnieżnej w fazie FMEW. Faza zaniku i wiosennych nawrotów pokrywy śnieżnej w analizowanym sezonie zimowym miała charakter dwuetapowy. W pierwszym (14–21 marca) zanotowano całkowite wycofanie się pokrywy w dolnych i środkowych partiach stoków Karkonoszy oraz jej 80 % redukcję w strefie powyżej 900 m n.p.m. W Górach Izerskich, które nie są w istotnym stopniu objęte wpływem fenu, ta redukcja wyniosła zaledwie 65 %. Po obfitych opadach śniegu, które wystąpiły w trzeciej dekadzie marca (23–25 marca), rozpoczął się kolejny etap odwilży. Na

terenach nieleśnych ciąga pokrywa śnieżna zaniknęła około połowy kwietnia. W piętrze regła górnego, na terenach porośniętych lasem notowano ją natomiast do pierwszych dni maja. Szczegółowe pomiary terenowe reprezentatywne dla tej części sezonu zimowego przeprowadzono 17-go kwietnia, a więc na etapie, kiedy pojawiły się już istotne różnice w występowaniu ciągłej pokrywy śnieżnej pomiędzy terenami leśnymi i nieleśnymi. Sezon zimowy zakończył się krótkim nawrotem zimy i opadów śniegu w dniach 23–26 maja. Pod względem śnieżności zimę 2003/2004 należy zaliczyć do przeciętnych w dolnych i środkowych partiach Karkonoszy i Gór Izerskich oraz nieco mniej śnieżną w partiach grzbietowych. Liczba dni z pokrywą śnieżną w sezonie 2003/2004 wyniosła w Jeleniej Górze 73 dni oraz 167 na Szrenicy, wobec 61 i 179 dni w wieloleciu 1971–2000. Maksymalna grubość pokrywy osiągnęła natomiast 20 cm w Jeleniej Górze i 108 cm na Szrenicy w porównaniu z 24 i 138 cm we wspomnianym wcześniej wieloleciu [295].

3.4.3.5. ROZKŁAD PRZESTRZENNY WYSOKOŚCI POKRYWY ŚNIEŻNEJ W KOLEJNYCH FAZACH JEJ ROZWOJU

Analizę determinant rozkładu wysokości pokrywy śnieżnej w czasie oparto na 5 modelach przygotowanych dla 3 etapów kształtowania pokrywy, przy czym dla okresu maksimum wysokości pokrywy oraz wiosennych nawrotów pokrywy osobne modele objęły tereny leśne i niezalesione. Spośród grupy 62 wskaźników najbardziej istotnymi ($\alpha < 0,05$) okazały się: zasłonięcie/wyeksponowanie na napływ mas powietrza z sektorów SW, NW i NE, wskaźnik wklęsłości/wypukłości oraz współrzędna X (Tabela 14). Warto zaznaczyć, że w grupie tej nie znalazła się wysokość n.p.m., która tylko w pośredni sposób jest uwzględniona we wcześniej wymienionych wskaźnikach.

Wyniki analizy regresji wieloczynnikowej wskazują, że w początkowym etapie formowania się pokrywy śnieżnej w Karkonoszach i Górach Izerskich (18-go grudnia 2003) najistotniejszą rolę w objaśnianiu jej przestrzennej zmienności, odgrywały wskaźniki zasłonięcia/wyeksponowania na sektor SW (rozpatrywane w odległości 20 km) oraz sektor NW (zakres 15 km). W fazie maksymalnego równoważnika wodnego pokrywy śnieżnej, poza dominującą rolę zasłonięcia/wyeksponowania na sektor SW, na terenach leśnych istotna była również współrzędna X, a na obszarach niezalesionych – mezoskalowa forma terenu. Istotna rola wskaźników zasłonięcia/wyeksponowania zaznacza się także w okresie wiosennych nawrotów pokrywy, z najistotniejszą rolą sektora NE, i dotyczy to szczególnie terenów niezalesionych. Największy współczynnik determinacji (0,76) uzyskano dla terenów leśnych w fazie FMEW, przy średnich błędach standardowych reszt z regresji

sięgających 20 cm. W konfrontacji z wynikami pomiarów najslabiej wypadł model dla FA, ponieważ współczynnik determinacji zarówno dla terenów leśnych, jak i nieleśnych wyniósł odpowiednio 0,42 i 0,47, a średnie błędy reszt z równań estymacji 32 i 30 cm (Tabela 14).

Tabela 14. Charakterystyka statystyczna modeli regresji wieloczynnikowej dla poszczególnych faz kształtowania się pokrywy śnieżnej i dwóch kategorii pokrycia terenu (α – współczynnik statystycznie istotny na poszczególnych poziomach) [287].

Zmienne	Faza wzrostu pokrywy (FW)		Faza maksymalnego ekwiwalentu wodnego (FMEW)		Faza wiosennych nawrotów pokrywy (FN)	
			tereny leśne	tereny nieleśne	tereny leśne	tereny nieleśne
1	2	3	4	5	6	7
Zasłonięcie/wyeksponowanie w sektorze SW	20 km 10 km 5 km	$0 < \alpha < 0,001$	$0 < \alpha < 0,001$	$0 < \alpha < 0,001$		
Zasłonięcie/wyeksponowanie w sektorze NW	15 km	$0 < \alpha < 0,001$			$0,001 < \alpha < 0,01$ $0,01 < \alpha < 0,05$	
Zasłonięcie/wyeksponowanie w sektorze NE	50 km 15 km			$0,001 < \alpha < 0,01$		$0 < \alpha < 0,001$ $0 < \alpha < 0,001$
Wskaźnik wklęsłości/wypukłości ($r=25$ km)				$0 < \alpha < 0,001$		
Współrzędna x			$0 < \alpha < 0,001$			
R2		0,66	0,76	0,63	0,42	0,47
Błąd standardowy reszt z równań estymacji		7 cm	20 cm	26 cm	32 cm	30 cm

W fazie wzrostu pokrywy śnieżnej najobfitsze opady zanotowano w dniach 14–17 grudnia 2003 roku. Charakteryzowały się one adwekcją mas powietrznych z sektora SW i NW. W strefie objętej ruchem wstępującym, tj. na stokach wyeksponowanych przede wszystkim na sektor SW, dochodziło do ochładzania się powietrza i, w dalszej konsekwencji, do wzrostu wodności chmury orograficznej. Po zawietrznej stronie przeszkody górskiej (ujemna wartość wskaźnika wyeksponowania), w strudze powietrza zstępującego, obserwowany był wzrost temperatury i spadek wodności. Zwiększona wodność chmury orograficznej po stronie dowietrznej ma kluczowe znaczenie w notowanym wzroście natężenia opadu atmosferycznego, co wynika z roli tzw. efektu chmura „siewca” - chmura „żywiciel” (*ang. „seeder–feeder effect”*) [281,296,297]. Jego wydajność jest wypadkową wodności chmury orograficznej oraz natężenia opadu, co szczególnie wyraźne jest podczas opadów śniegu, ze względu na duże rozwinięcie powierzchni płatków. Stąd też największą miąższość pokrywy śnieżnej w fazie wzrostu zmierzono w punktach wyeksponowanych na adwekcję mas powietrznych z sektora SW i NW (Rysunek 17A, Tabela 15). Dotyczy to przede wszystkim NW części Gór Izerskich

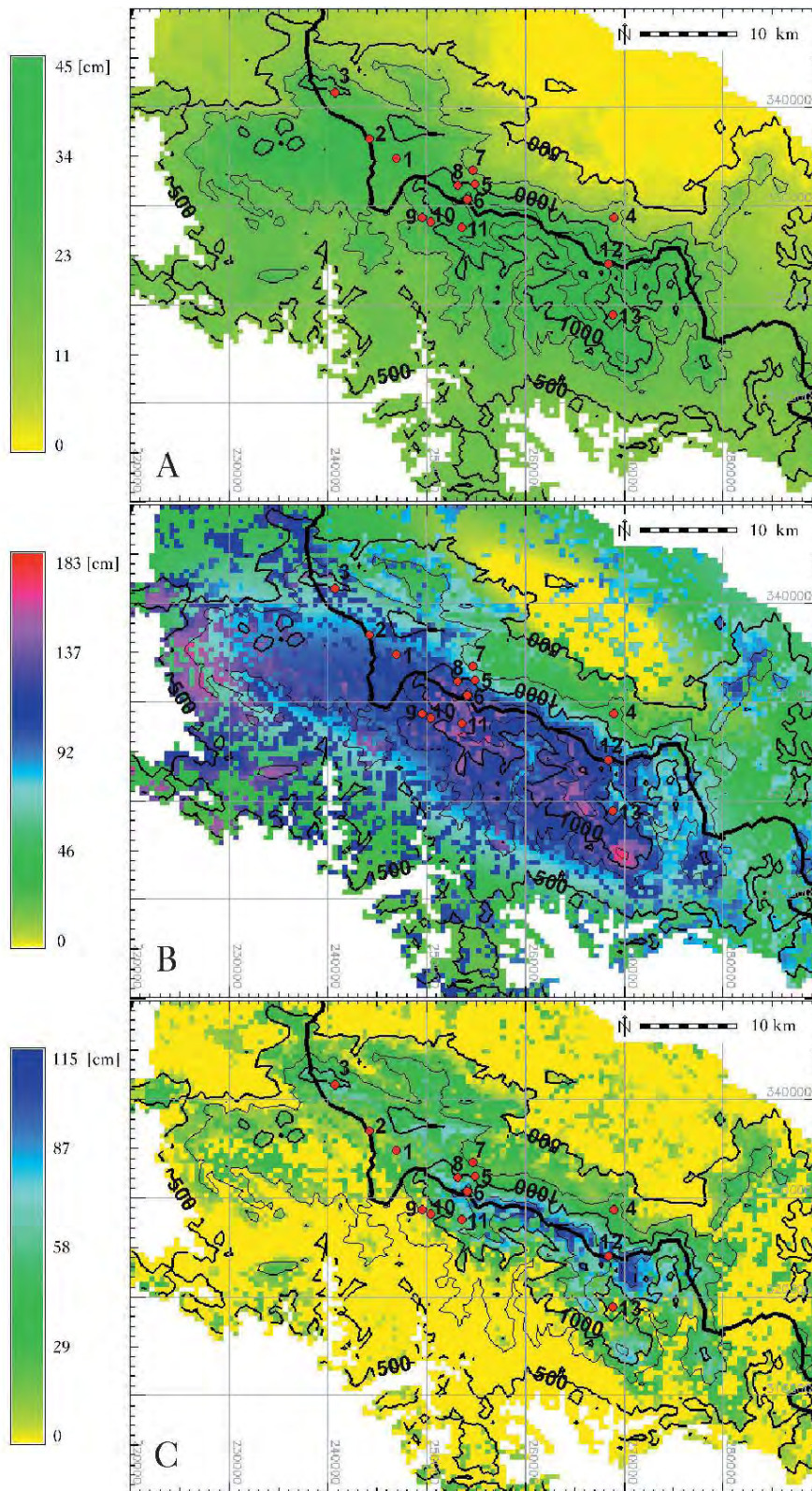
(np. Cicha Równia, przełęcz Łącznik) oraz SW części Karkonoszy (Wodospad Mumławy, Krakonošova Snidaně, Szrenica). Najmniejszą miąższość śniegu osiągnęły punkty charakteryzujące się największymi zasłonięciami w sektorze SW i NW, a więc położone po stronie zawietrznej (np. Karpacz–Wang, dolna i pośrednia stacja wyciągu na Szrenicę). Na tym etapie zróżnicowanie szorstkości podłoża pomiędzy terenami leśnymi i niezalesionymi nie jest jeszcze istotne dla wzrostu pokrywy śnieżnej, dlatego zdecydowano się na potraktowanie danych łącznie, bez rozgraniczania punktów na leśne oraz nieleśne. Darń o wysokości kilkunastu cm dość skutecznie utrzymuje śnieg i ogranicza jego deflację. Nie dotyczy to tylko grzbietowych partii Karkonoszy, gdzie ze względu na wyższą pokrywę śnieżną i dużą siłę wiatru obserwowano akumulację śniegu w miejscach porośniętych kosodrzewiną.

W fazie maksymalnego równoważnika wodnego pokrywy śnieżnej FMEW (8-go marca 2004), przy grubości śniegu przekraczającej na ogół 30–40 cm, zanika rola darni w redukcji efektu deflacji. Z tego powodu wyraźnie wzrastają różnice w szorstkości podłoża pomiędzy terenami leśnymi i niezalesionymi. W rozkładzie przestrzennym najważniejszym czynnikiem kontrolującym miąższość pokrywy śnieżnej (bez względu na kategorię pokrycia terenu) nadal pozostaje zasłonięcie/wyeksponowanie na sektor SW. Kolejne zmienne już w większym stopniu nawiązują do charakteru podłoża.

Tabela 15. Wielkości istotnych statystycznie wskaźników, objaśniających przestrzenną zmienność modelowanej wysokości pokrywy śnieżnej dla wybranych punktów z obszaru Karkonoszy i Gór Izerskich [287].

Nazwa stanowiska	Położenie		H *	HSW *			Wskaźniki zasłonięcia			Forma terenu (r=25 km)
	φ	λ		18 XII	8 III	17 IV	20 km SW	15 km NW	15 km NE	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Cicha Równia	50°49'31	15°24'22	983	29	95	17	239	149	249	135
2. Hala Izerska	50°50'30	15°21'55	832	27	99	36	69	78	129	6
3. Przełęcz Łącznik	50°52'55	15°18'43	976	26	68	38	241	469	437	277
4. Karpacz – Wang	50°46'51	15°43'26	833	19	43	38	–222	184	342	17
5. Pośrednia stacja wyciągu na Szrenicę	50°48'19	15°31'18	857	30	84	45	25	20	315	–2
6. Dolna stacja wyciągu na Szrenicę	50°49'30	15°31'50	712	37	103	70	–128	–88	211	–112
7. Szrenica – ogródek meteo.	50°47'26	15°30'43	1328	15	74	13	602	473	716	477
8. Szrenica – schron (połowa podejścia czerwonym szlakiem na szczyt)	50°48'12	15°29'51	1003	27	96	35	83	40	316	23
9. Wodospad Mumława	50°46'22	15°26'56	777	38	110	3	170	–61	–128	–77
10. Mumława – dolina	50°46'80	15°27'41	928	41	121	12	268	35	–49	17
11. Krakonošova Snidaně	50°45'57	15°30'24	1061	44	127	50	397	182	198	166
12. Równia pod Śnieżką	50°44'17	15°43'60	1432	44	123	110	602	530	753	502
13. Špindlerův Mlýn	50°46'12	15°32'43	1003	28	115	0	392	–19	96	–101

* H – wysokość [m n.p.m.]; HSW – modelowana wysokość pokrywy śnieżnej [cm]



Rysunek 17. Modelowana wysokość pokrywy śnieżnej w Sudetach Zachodnich – fazy: A) wzrostu, B) maksymalnego równoważnika wodnego, C) późnozimowych nawrotów pokrywy śnieżnej [287].

Na terenach porośniętych lasem istotność współrzędnej X odzwierciedla wzrost natężenia opadów w zachodniej części obszaru i stopniowy spadek ich wydajności w kierunku wschodnim. Wynika to ze wzrostu natężenia opadu na stokach dowietrznych i stopniowego zubażania się masy powietrznej w wilgoć w trakcie przemieszczania się jej nad kolejnymi przeszkodami orograficznymi. Na wypukłych, pozbawionych lasu formach terenu, pokrywa śnieżna może być wyraźnie obniżona w wyniku deflacji (okolice Szrenicy – punkt nr 7).

Duże znaczenie ma także podniesienie sum opadu w głęboko wciętych dolinach po południowej stronie Karkonoszy. Oś tych wąskich i głęboko wciętych dolin przebiega prostopadle bądź skośnie do przeważającego kierunku cyrkulacji (SW–W). W efekcie notuje się w tych miejscach zwiększone opady atmosferyczne oraz przeciętnie dwukrotnie wyższą pokrywę śnieżną w porównaniu do północnej, polskiej, części Karkonoszy. Jest to szczególnie wyraźne dla środkowych partii stoków (750–1000 m n.p.m., Rysunek 17B). O ile po południowej stronie Karkonoszy pokrywa śnieżna w tym pasie oscyluje wokół 100 cm (punkty nr 9, 10 i 11, Tabela 15), o tyle po stronie północnej jest to tylko 50 cm (punkty nr 4, 5, 6). Znacznie słabsze warunki śnieżne po północnej stronie Karkonoszy wynikają z braku głęboko wciętych dolin, ale także podniesienia temperatury na stokach północnych w sytuacjach z fenem [92]. Te dysproporcje są znacznie mniejsze na terenie Gór Izerskich ze względu na ich mniejszą wysokość, skrajnie NW położenie w skali całych Sudetów oraz zróżnicowaną morfologię.

U schyłku sezonu zimowego, w fazie wiosennych nawrotów pokrywy śnieżnej FN (17-go kwietnia 2004), decydujące znaczenie w kształtowaniu miąższości pokrywy śnieżnej odgrywało pokrycie terenu. Na terenach niezalesionych pokrywa śnieżna była nieciągła, natomiast obszary zalesione charakteryzowały się pokrywą, która w strefie górnej granicy lasu w Karkonoszach przekraczała nawet 100 cm grubości. Zwarta korona drzew przejmuje tu rolę powierzchni czynnej i nie dopuszcza promieni słonecznych do powierzchni śniegu, co prowadzi do znaczącego zmniejszenia ablacji [98]. W efekcie, im bardziej zwarte są korony drzew, tym dłuższy czas zalegania pokrywy śnieżnej. Na etapie FN przestrzenne zróżnicowanie miąższości śniegu na całym badanym obszarze najlepiej tłumaczy zmienność współczynnika zasłonięcia/wyeksponowania na sektor NE (Tabela 15). Jest to o tyle zaskakujące, że przez cały sezon istotny był sektor SW oraz NW. Zdecydowały o tym praktycznie 4 dni (23–26 marca 2004) z intensywnymi opadami śniegu przy cyrkulacji atmosferycznej z kierunku NE i N. W tej sytuacji wyraźnie większe opady wystąpiły po północnej (dowietrznej) stronie Karkonoszy. W efekcie wyższą

miąższość pokrywy śnieżnej zanotowano po stronie północnej (np. 40–50 cm w pkt. 4, 5 i 8, Tabela 15) niż na podobnej wysokości po stronie południowej (10–20 cm w pkt. 9, 10, 11 i 13, Rysunek 17C). Spora część śniegu z tych opadów, szczególnie w obszarach leśnych, pozostała do 17-go kwietnia, wpływając na pewne modyfikacje w istotności zmiennych objaśniających. Na terenach poza lasami, gdzie pokrywa po wspomnianych opadach odbudowywała się na nowo, wskaźnik wyeksponowania/zasłonięcia na sektor NE należy uznać jako dominujący. Z kolei na obszarach porośniętych lasem za stan pokrywy śnieżnej nadal odpowiadają wcześniejsze opady kształtowane przez cyrkulację z sektora SW–NW. Stąd poza zasłonięciem/wyeksponowaniem na sektor NE, drugoplanową rolę odgrywa sektor SW oraz NW.

Korzystając z danych pomiarowych, podjęto także próbę uogólnienia informacji punktowej ze stacji pomiarowych w postaci ciągłego pola czasu trwania pokrywy śnieżnej na obszarze Sudetów Zachodnich. W tym celu utworzono statystyczny model regresji wieloczynnikowej typu „black box”, gdzie czas trwania pokrywy śnieżnej jest efektem oddziaływania szeregu czynników związanych z cechami hipsometrycznymi i morfologicznymi terenu, przy czym konstrukcja modelu nie wnika w fizyczne zależności dotyczące tej zmiennej klimatologicznej, poprzestając jedynie na wykorzystaniu stwierdzonych zależności statystycznych. Takie zastosowanie regresji wieloczynnikowej do interpolacji przestrzennej elementów klimatu odpowiada jej stochastycznej realizacji [293]. Metoda regresji wieloczynnikowej należy do grupy metod interpolacji wielowymiarowej i jest często wykorzystywana do przestrzennej interpolacji różnych elementów meteorologicznych [289,290,293].

Model regresji opisuje liniowo relacje między zmierzonym czasem trwania pokrywy śnieżnej a zmiennymi niezależnymi (predyktorami), które utworzono na podstawie cyfrowego modelu terenu. Zastosowany w analizie regresji wieloczynnikowej zbiór predyktorów obejmował charakterystyki rzeźby terenu (dla pól elementarnych rastra, w których znajdują się stanowiska pomiarowe) przygotowane na podstawie cyfrowego modelu terenu, np.:

- wysokość n.p.m.;
- średnia wysokość otoczenia stacji;
- średnia wysokość otoczenia stacji w zadanym sektorze kierunkowym;
- nachylenie i ekspozycja stoku;
- wklęsłość lub wypukłość formy terenu w różnej skali wielkości;

- wskaźniki zasłonięcia lub wyeksponowania danego miejsca względem terenu otaczającego.

Podczas analizy statystycznej dokonano selekcji zmiennych niezależnych, eliminując predyktory o niskim poziomie istotności. Ostateczna reguła regresji wieloczynnikowej wykorzystuje 4 zmienne niezależne, z których najistotniejszą okazało się zasłonięcie/wyeksponowanie danego miejsca w kierunku południowym, wyliczone jako różnica między wysokością danego rastra, a średnią wysokością rastrów położonych w promieniu do 10 km w 90-stopniowym sektorze. Współczynnik determinacji modelu wynosi 0,94, a reszty regresji mieszczą się w przedziale od -15,4 do +20,3 dni, przy czym dla 50 % stacji nie przekraczają ± 5 dni.

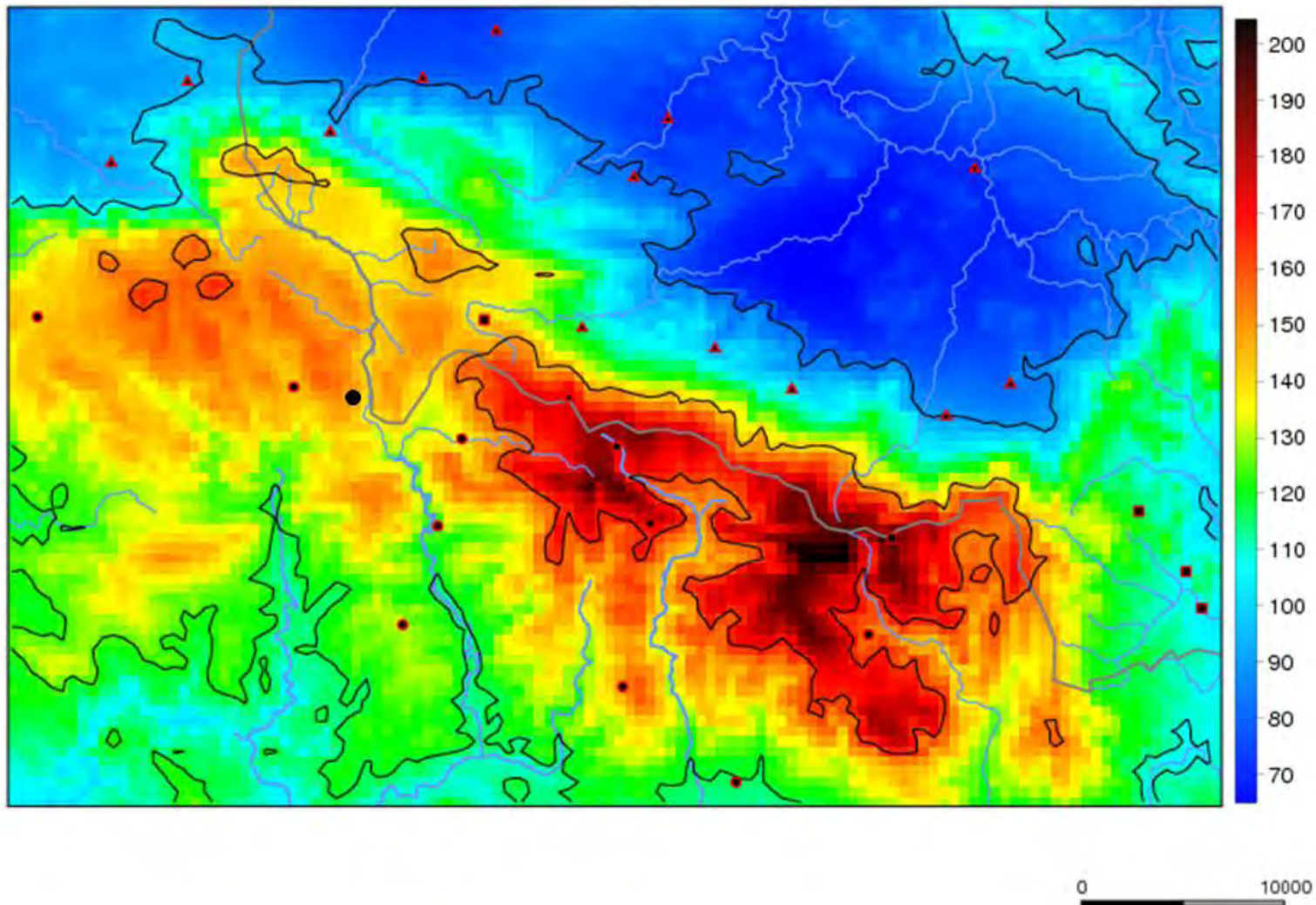
W kolejnym kroku uzyskaną formułę zastosowano do całej domeny modelu, czyli do wszystkich rastrów, uzyskując ciągłą informację przestrzenną o liczbie dni z pokrywą śnieżną w Sudetach Zachodnich (Rysunek 18). Prezentowana mapa pokazuje prawidłowości rozkładu przestrzennego podobne do przedstawionych powyżej.

Wśród potencjalnych przyczyn decydujących o odstępstwach wysokości i trwałości pokrywy śnieżnej od profilu hipsometrycznego⁶ należy wymienić:

- ekspozycję względem insolacji;
- zimowe sumy opadów atmosferycznych;
- temperaturę powietrza;
- przewiewanie przez wiatr;
- wpływ pokrycia terenu.

W przypadku pokrywy śnieżnej w Sudetach Zachodnich, rozpatrywanej w skali całego obszaru, można zaniedbać znaczenie ekspozycji solarnej, przewiewania i roślinności. Obserwowane zróżnicowanie pokrywy jest odwrotne od potencjalnych efektów insolacji – makro-stok południowy (zlewnia Łaby), ma lepsze warunki śniegowe niż stok przeciwny. Stąd też, wyraźnie dłużej zalega śnieg na porównywalnej wysokości w obszarze zlewni Łaby w stosunku do zlewni Odry. Pokrywa śnieżna najkrócej (poniżej 75 dni) trwa w południowej części Kotliny Jeleniogórskiej, gdzie wysokość n.p.m. jest stosunkowo niska i jednocześnie występuje silne zasłonięcie od południowego zachodu przez sąsiednie Karkonosze. Na podobnej wysokości w zlewni Łaby wielkość ta wynosi ok. 105 dni.

⁶ Profil hipsometryczny - pionowy przekrój łądu przedstawiający rozkład wysokości.



Ryunek 18. Rozkład przestrzenny średniej sezonowej liczby dni z pokrywą śnieżną w Sudetach Zachodnich w sezonie 2003/2004.

Przewiewanie może mieć istotne znaczenie tylko w miejscach o dostatecznie dużej prędkości wiatru, a więc w wysokich partiach gór oraz na rozległych terenach bezleśnych w niższych położeniach. Wśród uwzględnionych stacji pomiarowych jedynie położone powyżej granicy lasu (Śnieżka, Szrenica i Labská Louka) mogą w istotny sposób pozostawać pod wpływem tego czynnika. Jednak stwierdzone największe odstępstwa śnieżności od profilu hipsometrycznego zachodzą w niższych partiach gór. Stacjonarne pomiary pokrywy śnieżnej w sieci IMGW i ČHMÚ są prowadzone w warunkach standardowych, tzn. na powierzchni trawiastej – stąd pokrycie roślinnością nie ma istotnego wpływu na zróżnicowanie warunków pomiarów.

Z uwagi na fakt, że nie dysponowano danymi z analogicznej, jak w przypadku pokrywy śnieżnej, serii pomiarowej opadów atmosferycznych i temperatury powietrza, wpływ tych czynników został określony na podstawie wcześniejszych danych. Wśród zaprezentowanych stacji pomiarowych wyróżniono trzy grupy z nieco innym podziałem niż w przypadku pokrywy śnieżnej. Dwie grupy należą do subregionów odpowiadającym terenom w obrębie zlewni Odry i Łaby. Trzecia kategoria „wierzchowina” skupia stacje położone w bliskim sąsiedztwie lub na linii wododziału. Zimowe opady atmosferyczne, rozumiane jako suma z trzech miesięcy (grudzień-luty), wykazują silne zróżnicowanie regionalne. Najmniejsze opady występują w części zlewni Odry o istotnym zasłonięciu przez rzeźbę od strony południowej, wynosząc od 100-150 mm poniżej wysokości 400 m n.p.m., do ok. 250 mm na podobnej wysokości w zachodniej części obszaru. Na północno-wschodnim stoku Karkonoszy nawet na wysokości ok. 870 m n.p.m. (stacja Wang) opady zimowe tylko nieznacznie przekraczają 200 mm. Tymczasem na porównywalnej wysokości, w obrębie plateau Gór Izerskich, tj. w stacjach kategorii „wierzchowina” opady są znacznie większe, osiągając w stacji U Studanki nawet 450 mm. Opady w obrębie zlewni Łaby są co najmniej o kilkadziesiąt milimetrów wyższe niż na tej samej wysokości w zlewni Odry. Warto zaznaczyć, że należąca do dorzecza Odry górna część zlewni Nysy Łużyckiej charakteryzuje się równie dużymi opadami jak zlewnia Łaby, co jest uzasadnione podobnym położeniem tego obszaru w stosunku do głównych rysów rzeźby.

Podsumowując, pole zimowych opadów atmosferycznych wykazuje istotne podobieństwo do zróżnicowania śnieżności i w dość dużym stopniu jest odpowiedzialne za stwierdzone prawidłowości rządzące pokrywą śnieżną w Sudetach Zachodnich. Zimowe opady atmosferyczne nie składają się tylko z hydrometeorów stałych, lecz po części występują w postaci ciekłej. Jednak proporcja między nimi jest zmienna głównie w funkcji wysokości nad poziomem morza, co oznacza, że wraz z wysokością przybywa opadów w

formie stałej. Ten fakt, wraz z pionowym gradientem sumy opadów, przyczynia się do bardzo wyraźnego pionowego gradientu wielu wskaźników charakteryzujących pokrywę śnieżną.

Obszary z długotrwałą pokrywą śnieżną (ponad 130 dni) znajdują się w zdecydowanej większości po południowo-zachodniej stronie najwyższych części gór, a więc Grzbietu Śląskiego w Karkonoszach i Grzbietu Wysokiego w Górach Izerskich.

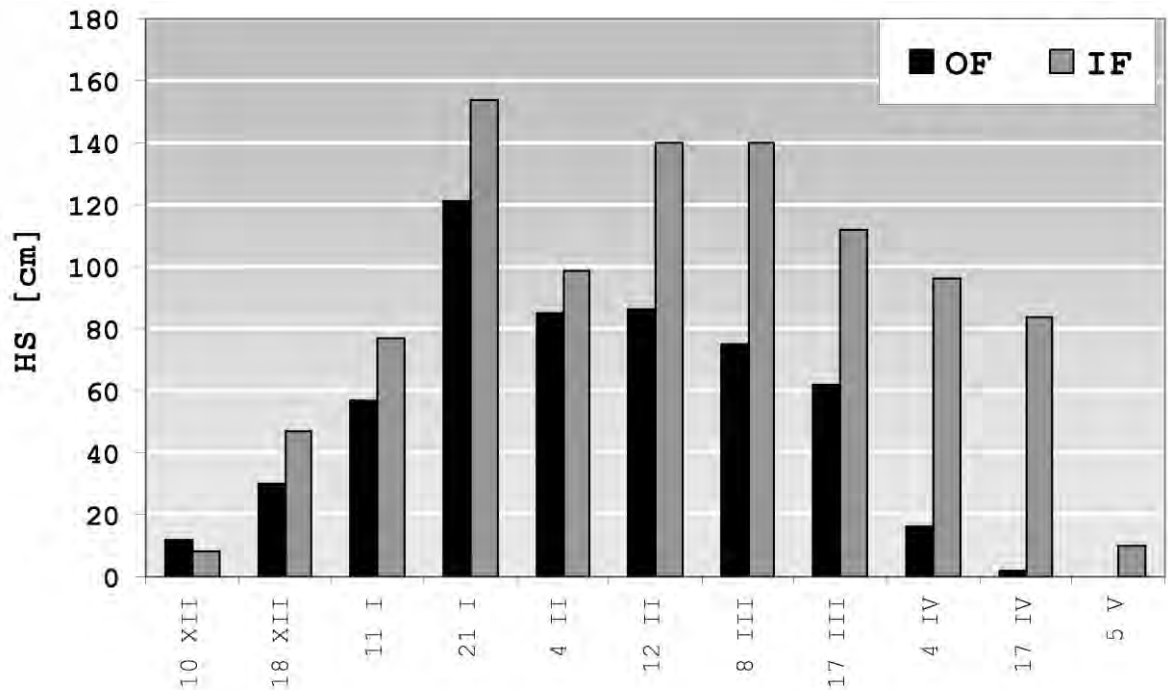
3.4.3.6. ROLA LASU W KSZTAŁTOWANIU MIĄŻSZOŚCI POKRYWY ŚNIEŻNEJ W MIKROSKALI

Na rozkład przestrzenny wysokości pokrywy śnieżnej na terenach zalesionych mają wpływ nieco inne czynniki niż na terenach niezalesionych. Dane ze stacji meteorologicznych, jak i stałe punkty pomiaru śniegu, nie odzwierciedlają jednocześnie roli czynników mikroklimatycznych. Dla uzyskania reprezentatywności w odniesieniu do większego obszaru przez minimalizację wpływów lokalnych, stacje te są lokalizowane na ogół w miejscach względnie płaskich i odsłoniętych o podłożu trawiastym. Jednak w rzeczywistości pokrywa śnieżna jest silnie zróżnicowana w skali mikroklimatycznej w związku ze zmieniającym się pokryciem terenu, które decyduje o szorstkości i wymianie energii między podłożem i atmosferą. Zaprezentowany model nie jest w stanie uwzględnić wpływu tych czynników z uwagi na jego rozdzielczość przestrzenną (100 m × 100 m). W celu ilościowego scharakteryzowania wpływu pokrycia terenu na warunki śnieżne przeprowadzono dodatkowe szczegółowe pomiary w profilu przez eksponowaną w kierunku zachodnim i północno-zachodnim krawędź lasu na Cichej Równi w Górach Izerskich. Mamy tutaj do czynienia z względnie zdrowym drzewostanem świerkowym o wysokości około 10 m i zwartości 80 %.

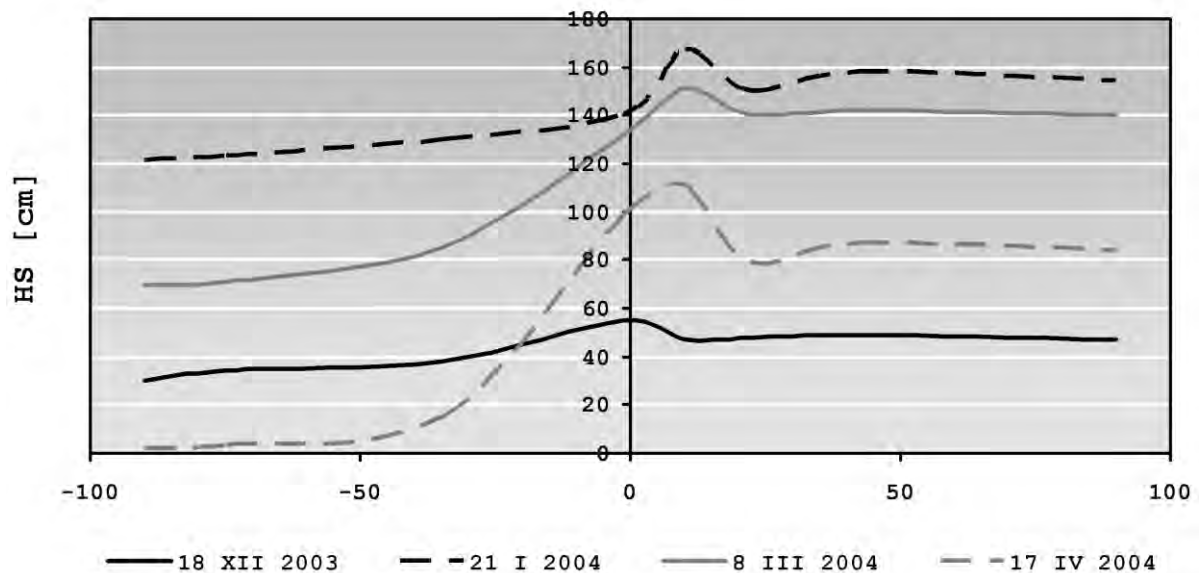
Na początku fazy wzrostu obserwowano nieco większą miąższość pokrywy śnieżnej na terenie otwartym niż w zwartym lesie, ponieważ przy pierwszych opadach spora część śniegu zostaje zatrzymana na powierzchni koron drzew (Rysunek 19). Jednocześnie, mimo wyraźnie mniejszej szorstkości terenów porośniętych trawą, nie stwierdzono istotnej roli wiatru w wywiewaniu i transporcie śniegu do stref o większej szorstkości. Darń wystająca z cienkiej pokrywy śnieżnej dość skutecznie ogranicza deflację śniegu. Jej znaczenie podlega istotnemu ograniczeniu, o ile grubość pokrywy śnieżnej przekracza wyraźnie 20 cm (18-go grudnia).

Po kolejnych epizodach opadowych (11-go i 21-go stycznia) pokrywa śnieżna systematycznie przyrastała, a jej miąższość wynosiła przeciętnie 120 cm na terenie

otwartym i była nieco większa na obszarze porośniętym lasem (ok. 150 cm). Na tym etapie zmiana szorstkości podłoża wzdłuż profilu pomiarowego przekładała się jedynie na powstanie poprzecznego wału o szerokości kilkunastu metrów, przebiegającego w odległości około 10 m od krawędzi lasu (Rysunek 20).



Rysunek 19. Wysokość pokrywy śnieżnej [cm] w terenie bezleśnym (OF) i zalesionym (IF) na Cichej Równi w Górach Iżerskich podczas zimy 2003/2004 roku [287].



Rysunek 20. Pokrywa śnieżna w profilu poprzecznym na Cichej Równi w Górach Iżerskich podczas zimy 2003/2004 roku (teren niezalesiony – -100 m; krawędź lasu – 0 m; las – 100 m) [287].

Pomiary wykonane 4-go lutego dokumentują epizod z intensywną odwilżą, po którym na powierzchni pokrywy śnieżnej pojawia się warstwa lodoszreni. Od tego momentu przyrost pokrywy śnieżnej w lesie i poza lasem zaczyna się różnicować w znacznie większym zakresie niż dotychczas. Pojawienie się lodoszreni powoduje dodatkową redukcję szorstkości podłoża, co znacząco ułatwia przemieszczanie śniegu przez wiatr na terenie otwartym. Pomiary przeprowadzone 12-go lutego i 8-go marca wskazują, że pomimo kolejnych opadów śniegu obserwowana jest tu stabilizacja pokrywy. Jej przyrost ma miejsce jedynie na terenie zalesionym, gdzie ze względu na wyraźnie wyższą szorstkość dochodzi do akumulacji śniegu transportowanego przez wiatr z miejsc odsłoniętych. Przekłada się to na stopniowy przyrost miąższości pokrywy śnieżnej w wąskim pasie wzdłuż krawędzi lasu. 8-go marca jej grubość dochodziła do 230 cm i była ponad dwukrotnie większa w porównaniu z wysokością na terenie otwartym (Rysunek 19,20).

W fazie zaniku pokrywy śnieżnej różnice pomiędzy terenem bezleśnym i lasem nadal się zaostrzają. Korony drzew przejmują na tym etapie rolę powierzchni czynnej, ograniczając dopływ promieniowania słonecznego do powierzchni śniegu oraz utrudniają odpływ na zewnątrz lasu powietrza wychłodzonego od podłoża, co w konsekwencji zmniejsza tempo ablacji. Potwierdzają to wyniki pomiarów, które dokumentują dwukrotnie szybsze zanikanie śniegu na terenie otwartym. W ciągu miesiąca (17.03–17.04.2004) na terenie poza lasem pokrywa śnieżna zmniejszyła się o około 60 cm, natomiast w lesie jedynie o 28 cm. 17-go kwietnia poza lasem notowana jest już pokrywa z przerwami o miąższości kilku centymetrów, natomiast w lesie jest to nadal pokrywa ciągła o przeciętnej grubości 80 cm. Bardzo wyraźnie zaznacza się usypany na skraju lasu wał śniegu o szerokości kilkunastu metrów, którego przeciętna wysokość sięgała 120 cm (Rysunek 20). W czasie ostatniej sesji pomiarowej przeprowadzonej 5-go maja 2004, teren bezleśny był całkowicie pozbawiony pokrywy śnieżnej, a w lesie śnieg występował w formie izolowanych płatów. Ciągła pokrywa, o miąższości dochodzącej do 20 cm, pozostała jedynie w wąskim pasie przebiegającym wzdłuż krawędzi lasu.

3.5. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WARUNKÓW KLIMATYCZNYCH W REJONIE POLSKIEJ STACJI POLARNEJ

Polska Stacja Polarna umiejscowiona jest, w południowo-zachodniej części wyspy Spitsbergen, na północnym brzegu fiordu Hornsund (Rysunek 21). Współrzędne

geograficzne to: 77°00'N, 015°33'E. Na podniesionej abrazyjnie, subtelnie nachylonej ku południowi, terasie morskiej usytuowane są zabudowania stacji. W rejonie stacji szerokość terasy jest znaczna, wynosi od 650 do 800 m. Na SSE (157,2°) od zabudowań stacji terasa nadmorska ulega poszerzeniu, tworząc tym samym wychodzący w wody Hornsundu Przylądek Wilczka (Wilczekodden). Linia brzegowa Hornsundu, na wschód od Przylądka Wilczka, gwałtownie się załamuje w kierunku północnym, tworząc Zatokę Białego Niedźwiedzia (Isbjornhamny). Do zatoki uchodzi, spływający z północy, Lodowiec Hanasa (Hansbreen), kończący się klifem lodowym (wysokość: 20-40 m). Odległość od końcowych partii Lodowca Hansa do zabudowań stacji wynosi około 2 km [298].



Rysunek 21. Położenie Polskiej Stacji Polarnej na Spitsbergenie.

„Ogromne znaczenie dla klimatu archipelagu ma jego usytuowanie w przerwie masywów lądowych otaczających basen arktyczny. Ta naturalna „brama” ułatwia wymianę wód oceanicznych między umiarkowanymi i dużymi szerokościami geograficznymi oraz południkową cyrkulację powietrza, tj. wymianę mas powietrza między południem i północą” [299].

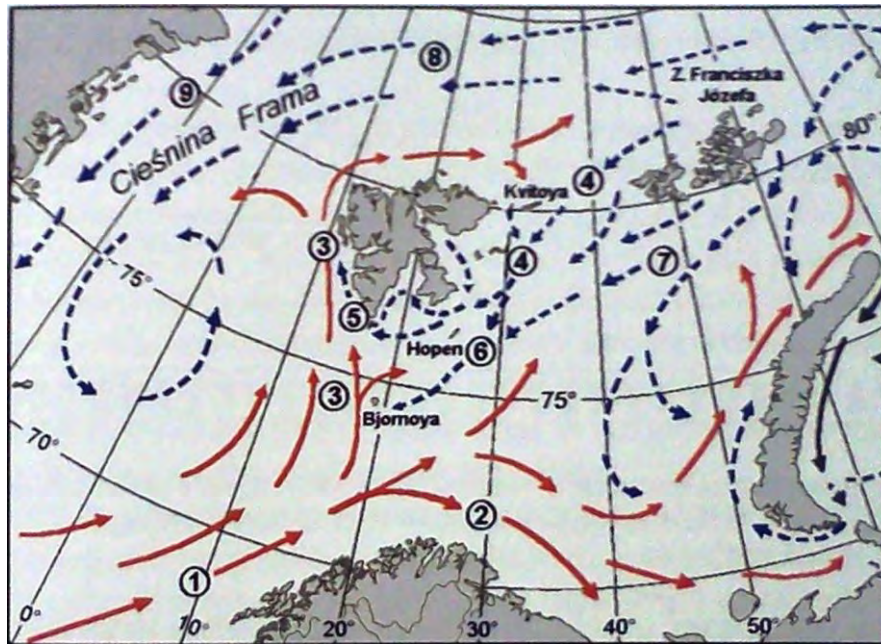
Klimat strefy polarnej charakteryzują niskie temperatury powietrza i niewielkie opady atmosferyczne. Decydują o tym głównie czynniki astronomiczne: niewielkie wysokości Słońca nad horyzontem, a w półroczu zimowym – występowanie nocy polarnej. Zjawisko dni i nocy polarnych warunkuje także kontrasty sezonowe w przebiegu stanów

pogody. Zimą, przy znikomym wpływie promieniowania bezpośredniego, większą rolę klimatotwórczą odgrywają czynniki cyrkulacyjne (cyrkulacja atmosferyczna i oceaniczna) [300].

Cyrkulacja oceaniczna przejawia się wpływem prądów morskich (Rysunek 22): chłodnego Wschodniospitsbergeńskiego i ciepłego Zachodniospitsbergeńskiego.

Prąd Zachodniospitsbergeński (odnoga Gólfstromu) niesie ze sobą ciepłe wody atlantyckie o wysokim zasoleniu, wynosi znaczne ilości ciepła w wyższe szerokości geograficzne i ogranicza powstawanie lodu morskiego u wybrzeży zachodnich. Ponieważ lód morski wpływa na wychłodzenie atmosfery, cyrkulacja oceaniczna pozostaje w związku z cyrkulacją atmosferyczną. Płyne on ku północy wzdłuż zachodnich, a później północnych wybrzeży wyspy. Od wschodu spływają na południe i południowy-zachód wody zimnego Prądu Wschodniospitsbergeńskiego, które ulegają rozdzieleniu w rejonie wyspy Hopen. Część tych wód płynie wzdłuż wschodnich wybrzeży, a po okrążeniu przylądka Sorkapp (Prąd Sorkapski) dalej ku północy między zachodnim wybrzeżem wyspy, a wodami Prądu Zachodniospitsbergeńskiego. Natomiast druga część wód kieruje się na południe i południowy-zachód formując chłodny Prąd Wyspy Niedźwiedziej (Prąd Bjornoi) [298].

Na obszarze Svalbardu temperatura jest relatywnie wyższa niżeli w innych rejonach Arktyki. Jest to spowodowane przenoszeniem energii cieplnej poprzez prądy wody i masy powietrza. Ilość ciepła otrzymywana przez powierzchnię ziemi w wyniku promieniowania słonecznego, w bilansie rocznym, jest mniejsza od strat powodowanych przez radiację, niemniej jednak powstałe straty wyrównuje transport ciepła z południa. Występujące wahania temperatury, sięgające niejednokrotnie rzędu kilkudziesięciu stopni Celsjusza są charakterystyczne dla klimatu archipelagu. Różnice temperatur powstają przede wszystkim w wyniku ścierania się napływających z północy zimnych mas powietrza arktycznego z płynącymi z południa ciepłymi i wilgotnymi masami powietrza atlantyckiego. Przebiegający front atmosferyczny w rejonie Spitsbergenu ma istotny wpływ na klimat wyspy. Powoduje on ożywioną działalność cyklonalną i częstą wędrówkę niżów oraz związanych z nimi stref dużego zachmurzenia, opadów i silnych wiatrów. Duży wpływ na pogodę ma także rzeźba terenu [298].



Rysunek 22. Powierzchniowe prądy morskie w rejonie Svalbardu (prądy: 1- Norweski, 2- Nordkapski, 3- Zachoniospitsbergeński, 4- Wschodniospitsbergeński, 5- Sorkapski, 6- Bjomoi, 7- Perseya, 8- Transarktyczny, 9- Wschodniogrenlandzki [298].

Inne czynniki kształtujące klimat Arktyki to: wieloletnia zmarzlina, brak wyższych form roślinności oraz rozczłonkowanie i zróżnicowanie wysokościowe kontynentów i wysp. Wychłodzony ląd może stanowić barierę dla przepływu mas powietrza, warunkuje również powstawanie lokalnych wiatrów typu bora oraz wiatrów stokowych. Wszystkie te zjawiska występują na Svalbardzie w związku z dosyć dużą powierzchnią wychłodzonego lądu, jaki stanowi wyspa Spitsbergen, czego świadectwem są duże poziome gradienty temperatury powietrza na jej wybrzeżach [300].

Polska Stacja Polarna w Hornsundzie znajduje się w północnej części atlantyckiego regionu Arktyki. Od połowy 1978 roku Stacja posiada własne dane z obserwacji meteorologicznych. Posłużą one w niniejszej pracy na przybliżenie charakterystyki lokalnych warunków klimatycznych.

Istotny wpływ na *temperaturę powietrza* ma *bilans promieniowania*.

W rejonie Polskiej Stacji Polarnej w Hornsundzie słońce operuje przez 261 dni, od 12-go lutego do 30-go października [298]. Dzień polarny, czyli okres, kiedy maksymalne dobowe usłonecznienie możliwe wynosi 24 godziny, trwa 117 dni (24.04.–18.08.). Nawet podczas dnia polarnego dobowe sumy usłonecznienia rzeczywistego wynoszą w Hornsundzie nie więcej niż 20 godzin – większe są nieosiągalne z powodu zasłonięcia horyzontu przez góry [301].

Dla bilansu cieplnego istotne znaczenie ma ilość promieniowania pochłanianego przez powierzchnię czynną, zależną od jej albedo, które zmienia się cały czas w cyklu rocznym. Od lipca do września powierzchnia terenu na Svalbardzie może pochłaniać nawet 80 % promieniowania [298]. Na lodowcach przez cały rok bilans radiacyjny jest ujemny [302].

Najważniejszą rolę w okolicy Polskiej Stacji Polarnej w Hornsundzie odgrywa promieniowanie rozproszone, ze względu na to, iż leży ona blisko wybrzeża morskiego. Wiąże się to z dużym zachmurzeniem obszarów nadmorskich. Pomiary wykonywane na okolicznych lodowcach, które częściej znajdują się ponad warstwą chmur, wykazują większy udział promieniowania bezpośredniego. W sezonie 1957/1958 miesięczne sumy promieniowania całkowitego na polu firnowym Lodowca Wereskiolda były wyższe o 14-30 % niż w Hornsundzie. Do Hornsundu docierają większe dawki energii przy adwekcji powietrza z północy niż z południa, ponieważ pierwsza z tych sytuacji generuje niższe zachmurzenie.

Średnia roczna temperatura w Polskiej Stacji Polarnej jest ujemna i wynosi $-4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. W okresie 1978-2006 jej wartość wahała się od $-7,3$ (1988) do $-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2006). Temperatury powietrza są niskie nawet w najcieplejszym kwartale, a dodatnie średnie wieloletnie charakteryzują jedynie cztery miesiące w roku. Maksimum termiczne występuje w lipcu ($4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), minimum w styczniu ($-11,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) [298].

Odpowiedzialne za transport ciepła z niższych szerokości geograficznych do Arktyki, *cyrkulacja atmosferyczna* i *oceaniczna* odgrywają istotną rolę w kształtowaniu temperatury powietrza nad Svalbardem. Cyrkulację warunkują *układy baryczne*.

Średnie roczne ciśnienie atmosferyczne w Hornsundzie, w latach 1978-2006 wynosiło 1009,3 hPa. Najniższe średnie miesięczne wartości ciśnienia cechowały styczeń (1003,2 hPa), najwyższe – maj (1016,3 hPa). W grudniu odnotowuje się najmniej stabilne wartości ciśnienia, najbardziej – w lipcu. Absolutne minimum wynosiło 949,4 hPa (31.01.1993). Natomiast najwyższe zaobserwowane ciśnienie miało wartość 1044,2 hPa (10.04.1996) [298].

Na kształtowanie się cyrkulacji atmosferycznej w Arktyce mają wpływ zarówno rozkład ciśnień, jak i temperatura powietrza. Niskie temperatury i powstawanie inwersji termicznych warunkują względną stabilność mas powietrza nad Arktyką. Taką masę powietrza opisuje się często jako „kopułę arktyczną” (*ang. Arctic dome*). Jej miąższość sięga 7-8 km. Procesy mieszania rozwijają się bardzo słabo w obrębie tego chłodnego i niezbyt zasobnego w parę wodną powietrza. Wyżej wymienione cechy tej masy powietrznej

sprawiają, że zanieczyszczenia są w niej zatrzymywane na dłuższy czas. Stwarza to warunki do powstania zjawiska arktycznego zamglenia (*ang. Arctic haze*). Aerozole i zanieczyszczenia gazowe wsączają się pod „kopułę arktyczną” niezbyt szybko, opuszczają ją również bardzo powoli, osiągając maksymalne stężenia późną zimą i wiosną [300,303]. Wraz z nadejściem lata, następuje nagły spadek stężenia zanieczyszczeń w arktycznej atmosferze [304].

W Polskiej Stacji Polarnej dominują wiatry z sektora wschodniego. W latach 1978-2006 44,1 % przypadków wiatru zanotowano z kierunku E, 17,7 % – z NE. Są one uprzywilejowane nie tylko z powodu warunków barycznych, ale i topograficznych – sprzyja im równoleżnikowy układ fiordu Hornsund i wydłużenie ku północnemu wschodowi doliny lodowca Hansa [298]. Wiatry północno-wschodnie w okolicy stacji są jednocześnie przykładem wiatrów spadowych typu „bora” lub wiatrów katabatycznych, powodowanych przez wychłodzone podłoże w górnej części doliny zajmowanej przez Lodowiec Hansa [305].

Średnia prędkość wiatru w Hornsundzie wynosiła 5,5 m/s i była większa w miesiącach zimowych (7 m/s). Dwukrotnie zaobserwowano w Hornsundzie wschodni wiatr o prędkości aż 46 m/s (4.02.2002 i 7.03.2003). Ukierunkowanie fiordów wzmacnia również prędkości wiatrów z sektora wschodniego, co nazywa się efektem tunelowym [298,306]. Wzrost prędkości wiatrów i częstości ich występowania można również tłumaczyć intensywniejszą działalnością cyklonalną [300].

Opady atmosferyczne

Z pomiarami opadów atmosferycznych w obszarach polarnych wiążą się liczne trudności, związane jednak głównie z opadami śnieżnymi [305]. Przewiewany śnieg z podłoża trudno odróżnić od opadu, a nawiewanie śniegu do leja powoduje przeszacowanie lub niedoszacowanie wielkości opadu [306]. Jednak również latem mogą występować nieścisłości związane z pomiarem wysokości opadu, spowodowane przez straty wody zwilżającej ścianki przyrządu pomiarowego i odparowującej z deszczomierza w okresach między odczytami [300]. W przypadku letnich opadów w Arktyce, na ogół o niskiej intensywności, straty te mogą istotnie wpływać na pomiar. Niedoszacowanie opadu w Arktyce może sięgać nawet do 40 % zmierzonej sumy [305,307].

Lokalizacja Hornsundu w wysokich szerokościach geograficznych decyduje o występującym tam typie klimatu, a co za tym idzie również o charakterystycznych cechach i zmienności opadów atmosferycznych, które stanowią jeden z najistotniejszych elementów

klimatycznych [298]. Duże znaczenie opadów atmosferycznych w wysokich szerokościach geograficznych wynika z kilku istotnych przyczyn:

- są one ważną składową bilansu masy lodowców;
- odgrywają istotną rolę zarówno w procesie akumulacji, jeśli pojawiają się w formie stałej (śnieg), jak i ablacji, jeśli występują w postaci ciekłej (deszcz);
- biorą ponadto istotny udział w formowaniu się pokrywy śnieżnej, której występowanie wpływa na bilans radiacyjny tychże obszarów.

W okresie 1979-2006 średnia suma roczna opadów w Hornsundzie wyniosła 430 mm. Najwyższą roczną sumę opadów odnotowano w 1996 roku (635,9 mm), najniższą zaś w 1987 (230,2 mm). Najwyższe sumy miesięczne, przekraczające 60 mm, notuje się we wrześniu (średnia z okresu 1979-2006 to 61,2 mm). Najmniej obfity w opady miesiąc to maj, kiedy suma opadów wynosi zaledwie 20,0 mm. Generalnie niskie wartości osiągają sumy opadów zimowych, podczas gdy wraz z letnim nagrzewaniem się wody morskiej stopniowo rosną [298].

W rocznym przebiegu opadów atmosferycznych w Arktyce można wyróżnić dwa zasadnicze typy: z maksimum latem i minimum zimą oraz z maksimum jesienią i minimum wiosną [305]. Opady w Hornsundzie, reprezentują drugi z podanych typów, uwarunkowany cyrkulacyjnie. Jesienią występuje silna aktywność cyklonalna, wiosną – antycyklonalna. Nie bez znaczenia pozostaje także fakt, że wiosną zasięg lodu morskiego jest największy.

3.6. PROCEDURY I TECHNIKI OZNACZANIA POSZCZEGÓLNYCH ANALITÓW ORAZ PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W ZEBRANYCH PRÓBKACH ŚNIEGU

W tabeli 16 zestawiono zakresy oznaczalności poszczególnych procedur i technik stosowanych podczas badań zebranych próbek śniegu.

Tabela 16. Zakresy oznaczalności wykorzystanych technik analitycznych.

Analit / Parametr	Wymagana ilość próbki [ml]	Technika pomiarowa	Zakres oznaczania [mg/dm ³]	Granica wykrywalności	Precyzja [%]
1	2	3	4	5	6
pH	3	pehametria	0 – 14		
przewodność	3	konduktometria	0 - 100 mS/cm		
TOC	0,2	kulometria		0,10 mg C/dm ³	2
HCHO	3	spektrofotometria	0,010 - 9,00	0,010 mg/dm ³	5
Σ fenoli	10		0,10 - 2,50	0,0010 mg/dm ³	5
Σ surfaktantów anionowych	5		0,05-2,00	0,030 mg/dm ³	5

Tabela 16 c.d.

1	2	3	4	5	6
Σ surfaktantów kationowych	5		0,05-1,5	0,040 mg/dm ³	5
Σ surfaktantów niejonowych aniony	4		0,10-7,50	0,070 mg/dm ³	5
	1,5	chromatografia jonowa	0,010 - 50,0	F ⁻ = 0,0095 mg/dm ³ Br ⁻ = 0,007 Cl ⁻ = 0,02 mg/dm ³ NO ₂ ⁻ = 0,01 mg/dm ³ NO ₃ ⁻ = 0,007 mg/dm ³ PO ₄ ³⁻ = 0,004 mg/dm ³ SO ₄ ²⁻ = 0,01 mg/dm ³	1
kationy	1,5		0,010 - 50,0	Na ⁺ = 0,01 mg/dm ³ NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ = 0,008 mg/dm ³ Ca ²⁺ = 0,0055 mg/dm ³	1
metale*	2,5	spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	0,0040 µg/dm ³ - 100 mg/dm ³	Be, U = 0,0040 µg/dm ³ Cs = 0,0090 µg/dm ³ Sb, Pb = 0,010 µg/dm ³ Co, Se, Tl = 0,04 µg/dm ³ Li, Rb, Mo, Cd, Bi = 0,050 µg/dm ³ As, Ag = 0,090 µg/dm ³ V, Cr, Mn, Cu, Sn = 0,10 µg/dm ³ Ni, Ba = 0,20 µg/dm ³ B, Zn, Sr = 0,50 µg/dm ³ Fe = 1,00 µg/dm ³ Al = 2,00 µg/dm ³	2

* oznaczenia metali przeprowadzono w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie

3.7. WALIDACJA PROCEDURY OZNACZANIA ANIONÓW I KATIONÓW Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI CHROMATOGRAFII JONOWEJ

Dla zapewnienia odpowiedniego poziomu kontroli i zapewnienia jakości uzyskanych wyników analitycznych tak, aby stanowiły one źródło wiarygodnych informacji przeprowadzono proces walidacji metodyki oznaczania poszczególnych jonów w zebranych próbkach śniegu [308].

❖ *Kalibracja układu IC*

Etap kalibracji polegał na sporządzeniu krzywych wzorcowych dla poszczególnych analitów poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy powierzchnią piku chromatograficznego dla danego analitu, a jego stężeniem w próbkach odpowiednich mieszanin wzorcowych, które dozowano do urządzenia pomiarowego (IC). W tym celu przygotowano:

- trzy serie roztworów wzorcowych, w których stężenia zawierały się w granicach:
 - ✓ 0,01-1 mg/dm³,
 - ✓ 1-5 mg/dm³,

✓ 5-10 mg/dm³ każdego jonu.

Do kolumny chromatograficznej wprowadzono próbki roztworów wzorcowych o objętości 5 µl. Na podstawie otrzymanych wyników (z których każdy był średnią z trzech równoległych oznaczeń) sporządzono krzywe kalibracyjne (Tabela 17). Na podstawie uzyskanych krzywych kalibracyjnych wyznaczone zostały współczynniki regresji świadczące o *liniowości metody* w danym zakresie stężeń analitów. Ponadto w oparciu o uzyskane krzywe kalibracyjne wyznaczone zostały podstawowe parametry walidacyjne.

❖ **Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych**

W trakcie procesu walidacji wyznaczono podstawowe parametry walidacyjne (Tabela 18). Poniżej przedstawione zostały sposoby wyznaczenia poszczególnych parametrów walidacyjnych, które opisane są również w spisie akronimów oraz w specjalistycznej literaturze [308,309].

Granice wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności (*MDL*) i granica oznaczalności (*MQL*) odgrywają niezwykle istotną rolę w procesie walidacji procedur analitycznych. Granica wykrywalności określa najmniejszą zawartość analitu, jaka może zostać wykryta przy zastosowaniu danej procedury analitycznej. Granica wykrywalności (*MDL*) została obliczona korzystając z zależności opisanej za pomocą równania /1/:

$$MDL = \frac{3,3 \times s}{a} \quad /1/$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi detektora przy najmniejszym stężeniu poszczególnych anionów i kationów,

a – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej.

Granica oznaczalności to najmniejsze stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodą analityczną z założoną dokładnością i precyzją. Wartość liczbowa *MQL* jest wielokrotnością wyznaczonej wartości liczbowej *MDL* [308,309]. Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (*MQL*) wykorzystano zależność, opisywaną za pomocą równania /2/:

$$MQL = 3 \times MDL \quad /2/$$

Tabela 17. Parametry krzywych kalibracyjnych uzyskane w trakcie oznaczania zawartości analitów w próbkach roztworów wzorcowych z zastosowaniem techniki chromatografii jonowej.

	Kalibracja									Liniowość		
	Zakresy stężeń [mg/dm ³]			Współczynniki krzywej kalibracyjnej (y=ax+b)						Współczynnik regresji r		
	I	II	III	I		II		III		I	II	III
				a	b	a	b	a	b			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Aniony</i>												
<i>F⁻</i>				0,9771	-0,0031	1,0266	-0,1064	0,9873	0,1651	0,9973	0,9843	0,9907
<i>Cl⁻</i>				0,9841	0,0025	1,0052	0,0691	0,9849	0,167	0,9926	0,9847	0,9915
<i>NO₂⁻</i>				0,9644	-0,0049	1,0415	-0,0877	0,9958	0,058	0,9943	0,9868	0,9944
<i>Br⁻</i>				1,0257	0,0021	1,0255	-0,0467	1,0065	-0,008	0,9759	0,9899	0,9918
<i>NO₃⁻</i>				0,9601	0,0016	1,0117	-0,0165	1,0071	0,007	0,9905	0,9907	0,9933
<i>PO₄³⁻</i>				1,0982	-0,0056	0,9781	0,1014	1,0028	0,0078	0,9839	0,9886	0,9943
<i>SO₄²⁻</i>	0,01-1	1-5	5-10	0,9427	0,0197	0,996	0,0635	0,9515	0,3711	0,9912	0,9894	0,991
<i>Kationy</i>												
<i>Na⁺</i>				1,0458	0,0135	1,0119	0,0009	0,9584	0,3402	0,9879	0,9903	0,9921
<i>NH₄⁺</i>				1,0375	-0,0054	1,0135	0,0438	0,9717	0,2677	0,9936	0,9939	0,9925
<i>K⁺</i>				1,1293	-0,0115	0,985	0,1189	1,0196	-0,039	0,9848	0,9886	0,9922
<i>Mg²⁺</i>				1,1027	0,0013	0,9951	0,0772	0,9766	0,2422	0,9983	0,9901	0,9941
<i>Ca²⁺</i>				1,006	0,0089	0,9995	0,0608	0,9879	0,1735	0,9939	0,9934	0,9915

Powtarzalność

Powtarzalność jest to precyzja wyników, czyli stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów dla próbek na danym stałym poziomie stężeń (dana seria pomiarowa) uzyskany w tych samych warunkach pomiarowych. Warunki powtarzalności obejmują:

- daną procedurę pomiarową;
- danego analityka;
- to samo urządzenie pomiarowe;
- te same odczynniki.

Miarą powtarzalności jest wartość obliczonego odchylenia standardowego serii pomiarów przeprowadzonych w krótkim czasie.

W celu wyznaczenia powtarzalności stosowanej metodyki analitycznej przeprowadzono pomiary zawartości kationów oraz anionów w próbkach roztworów wzorcowych, w których anality występują odpowiednio na poziomach stężeń 1 mg/dm³, 5 mg/dm³ oraz 10 mg/dm³. Powtarzalność wyznaczono w oparciu o wyznaczone wartości współczynników zmienności (CV) dla trzech serii oznaczeń próbek (każda seria składała się z 6 niezależnie przygotowanych próbek, które analizowano w ciągu jednego dnia).

Precyzja pośrednia

Precyzja pośrednia określa długoterminowe odchylenie procesu pomiarowego, które wyznacza się na podstawie odchylenia standardowego serii pomiarów przeprowadzonych w danym laboratorium w kilkutygodniowym okresie [308].

Wielkość precyzji pośredniej obliczono jako całkowity współczynnik zmienności ($CV_{\text{całk}}$) dla wszystkich wyników (3 serie po 6 wyników – 18 pomiarów).

Tabela 18. Wyznaczone wartości liczbowe parametrów walidacyjnych metodyki oznaczania anionów i kationów w przypadku zastosowania techniki chromatografii jonowej na etapie oznaczeń końcowych.

Wyznaczony parametr	MDL	MQL	Powtarzalność (CV) [%]			Precyzja pośrednia ($CV_{\text{całk}}$) [%]		
			1	5	10	1	5	10
Stężenie [mg/dm ³]			1	5	10	1	5	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Aniony</i>								
F^-	0,0075	0,022	4,01	5,46	2,10	10,11	4,94	2,11
Cl^-	0,0064	0,019	0,72	4,43	1,95	16,99	19,71	2,05
NO_2^-	0,0065	0,020	1,62	6,02	1,95	11,04	5,82	1,99
Br^-	0,0095	0,028	4,08	6,32	1,88	9,77	16,61	1,85
NO_3^-	0,013	0,039	3,61	5,56	1,12	10,61	20,51	5,00
PO_4^{3-}	0,011	0,032	3,09	9,41	2,25	13,87	11,86	2,56
SO_4^{2-}	0,0099	0,030	3,75	7,43	1,50	7,63	19,75	1,73
<i>Kationy</i>								
Na^+	0,019	0,058	2,77	2,13	2,10	2,86	2,05	3,49
NH_4^+	0,0074	0,022	1,88	1,93	2,15	2,35	2,22	2,48
K^+	0,0060	0,018	1,19	2,86	2,44	1,97	2,82	3,47
Mg^{2+}	0,0077	0,023	2,02	1,89	1,84	1,91	2,46	2,11
Ca^{2+}	0,0091	0,027	3,53	2,39	3,26	4,12	2,46	4,23

❖ ***Wykorzystanie certyfikowanych materiałów odniesienia na etapie walidacji procedury analitycznej***

W procesie walidacji wykorzystano próbki dwóch materiałów odniesienia w celu określenia dokładności procedury analitycznej. Wyniki uzyskane w trakcie badań próbek materiałów odniesienia zawierają się w przedziale niepewności podanym przez producenta (Tabela 19).

Tabela 19. Oznaczone zawartości analitów [mg/dm³] w próbkach certyfikowanych materiałów odniesienia.

Material odniesienia	Analytical Reference Material Rain-97		Reference Material No 409 (BCR-409)	
	Oznaczony składnik	Wartość oznaczona	Wartość podana w certyfikacie	Wartość podana w certyfikacie
1	2	3	4	5
Amoniak (N)	0,200 ± 0,068	0,18 ± 0,028	1,49 ± 0,41	1,484 ± 0,044
Wapń	2,89 ± 0,52	2,64 ± 0,247	0,670 ± 0,043	0,62 ± 0,012
Magnez	1,03 ± 0,38	0,934 ± 0,0879	0,330 ± 0,086	0,2948 ± 0,0053
Sód	0,310 ± 0,038	0,276 ± 0,0437	1,880 ± 0,069	1,9066 ± 0,038
Potas	0,180 ± 0,043	0,153 ± 0,0385	0,170 ± 0,042	0,1657 ± 0,0050
Chlorki	0,640 ± 0,045	0,526 ± 0,0942	3,910 ± 0,035	4,000 ± 0,080
Azotany (N)	2,260 ± 0,075	2,09 ± 0,196	1,090 ± 0,075	1,094 ± 0,020
Siarczany	5,740 ± 0,046	5,28 ± 0,730	5,140 ± 0,036	5,11 ± 0,15

3.8. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

3.8.1. PARAMETRY SŁUŻĄCE DO OCENY CHEMIZMU ZEBRANYCH PRÓBEK ŚNIEGU

Stężenia poszczególnych anionów i kationów w badanych próbkach śniegu wyrażono stosując jednostkę **meq/dm³**. Choć jest to jednostka niezgodna z obowiązującym układem SI, to jednak jest nadal powszechnie stosowana w badaniach z zakresu chemii atmosfery [310-312]. Celem przeliczenia⁷ oznaczonych stężeń poszczególnych jonów na milirównoważniki było ujednoczenie zmiennych i przekształcenie ich w nowe zmienne, których najważniejszą cechą jest brak wpływu rodzaju jonu i jego stężenia. W celu dokładnego poznania chemizmu próbek śniegu wyznaczono następujące parametry:

- ✓ **PDI - procentową różnicę bilansu jonowego** [313]

$$PDI = (C_{\text{aniony}} - C_{\text{kationy}}) / (C_{\text{aniony}} + C_{\text{kationy}}) \times 100$$

gdzie: dopuszczalna wartość: $PDI \leq 20 \%$ [314]

- ✓ **TIC - całkowitą zawartość głównych jonów nieorganicznych** [315]

$$TIC = \sum [SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+]$$

- ✓ **nssSO₄²⁻ - stężenie jonów siarczanowych nie pochodzących z wody morskiej** [316]

$$nssSO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - (SO_4^{2-}/Na^+)_{\text{woda morska}} \times [Na^+],$$

gdzie $(SO_4^{2-}/Na^+)_{\text{woda morska}} = 0,12$

- ✓ **nssCa²⁺ - stężenie jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej** [316]

⁷ meq F⁻ = mg F⁻/19; meq Cl⁻ = mg Cl⁻/35,5; meq NO₂⁻ = mg NO₂⁻/46; meq NO₃⁻ = mg NO₃⁻/62; meq SO₄²⁻ = mg SO₄²⁻/48; meq PO₄³⁻ = mg PO₄³⁻/32; meq Na⁺ = mg Na⁺/23; meq NH₄⁺ = mg NH₄⁺/18; meq K⁺ = mg K⁺/39; meq Ca²⁺ = mg Ca²⁺/20; meq Mg²⁺ = mg Mg²⁺/12

$$\text{nssCa}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}] - (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{woda morska}} \times [\text{Na}^+],$$

$$\text{gdzie } (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{woda morska}} = 0,044$$

- ✓ **lossMg²⁺ - stężenie ubytku magnezu** [317]

$$\text{lossMg}^{2+} = (\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+)_{\text{woda morska}} \times [\text{Na}^+] - [\text{Mg}^{2+}],$$

$$\text{gdzie } (\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{woda morska}} = 0,23$$

- ✓ **AP – potencjał kwasowości** [318]

$$\text{AP} = [\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$$

- ✓ **NP – potencjał neutralizacji (obojętności)** [318]

$$\text{NP} = [\text{NH}_4^+] + [\text{nssCa}^{2+}]$$

- ✓ **pAi – hipotetyczne pH wody opadu atmosferycznego** [318]

$$\text{pAi} = -\log ([\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$$

3.8.2. SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK ŚNIEGU POBRANYCH Z SZURFÓW NA TERENIE SUDETÓW ZACHODNICH

Próbki śniegu pobierane były na terenie trzech stanowisk pomiarowych, w okresie od grudnia 2008 do maja 2012 roku. Okres ten obejmował zatem cztery kolejne sezony zimowe (2008/2009, 2009/2010, 2010/2011, 2011/2012). W każdym sezonie odbywały się kilkudniowe wyjazdy terenowe pozwalające zgromadzić bogatszy materiał pomiarowy, reprezentatywny dla całego bloku izersko-karkonoskiego (odbywały się one przed i po odwilży oraz w okresie z maksymalną miąższością pokrywy śnieżnej). Poszczególne stanowiska pomiarowe reprezentowały następujący typ i ukształtowanie terenu:

- osada Orle w Górach Izerskich (860 m n.p.m.) – płaska niecka o niewielkich rozmiarach, położona w SE części polskich Gór Izerskich;
- Szrenica w Karkonoszach (1364 m n.p.m.) – Obserwatorium Zakładu Klimatologii i Ochrony Atmosfery Uniwersytetu Wrocławskiego; reprezentuje formę wypukłą oraz drugi, po Górach Izerskich próg orograficzny;
- Kamiennik w Karkonoszach (1294 m n.p.m.) – grzbiet górski, reprezentuje formę wypukłą; położony w zachodniej części Śląskiego Grzbietu, pomiędzy Szrenicą na wschodzie, a Mumławskim Wierchem na zachodzie.

W tabeli 20, zestawiono wyniki uzyskane w trakcie badań zebranych próbek śniegu. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną i średnią (uwzględniono wyniki powyżej granicy oznaczalności danej procedury), ilość próbek (n), częstość występowania danego składnika w próbce (f - wyrażona w procentach), stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

Tabela 20. Zawartość poszczególnych analitów i wartości liczbowe parametrów fizykochemicznych w próbkach śniegu pobranych z szurfów w poszczególnych sezonach.

Oznaczany analit/parametr		Sezon								
		2008/2009			2009/2010		2010/2011		2011/2012	
1	2	Szrenica	Kamiennik	Orle	Szrenica	Szrenica	Orle	Szrenica	Kamiennik	Orle
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
n		48	26	17	30	37	45	81	84	77
przewodność [μS/cm]	max	31,30	21,40	75,60	26,50	56,10	30,27	21,80	40,20	22,70
	średnia	12,18	13,58	23,59	12,21	11,37	10,05	6,73	9,85	7,84
	min	3,87	4,79	6,93	3,61	2,16	2,67	2,83	2,23	2,41
	f (%)	100	100	100	100	100(36)*	100(44)*	100	100	100
pH	max	7,35	7,40	6,93	5,94	7,35	7,18	6,49	7,50	6,25
	średnia	5,93	6,34	5,11	5,14	5,84	5,72	5,46	5,57	5,26
	min	4,77	5,51	3,85	4,54	4,63	4,78	4,86	4,20	3,56
	f (%)	100	100	100	100	100(36)*	100(44)*	100	100	100
F⁻ [mg/dm³]	max	0,040	0,090	n.w.	n.w.	0,43	0,40	0,72	0,60	0,27
	średnia	0,035	0,034			0,28	0,24	0,10	0,12	0,12
	min	0,022	0,022			0,21	0,022	0,022	0,022	0,024
	f (%)	14,6	23,1			62,2	100	97,5	71,4	76,6
Cl⁻ [mg/dm³]	max	2,82	2,51	1,23	1,98	3,82	1,38	4,60	6,00	1,15
	średnia	0,65	0,90	0,55	0,96	1,39	0,88	0,63	0,79	0,34
	min	0,070	0,099	0,14	0,35	0,45	0,26	0,028	0,15	0,069
	f (%)	100	100	94,1	100	100	100	100	98,8	100
NO₂⁻ [mg/dm³]	max	0,63	n.w.	0,40	n.w.	0,55	0,49	0,11	0,45	0,12
	średnia	0,18		0,13		0,28	0,39	0,042	0,087	0,070
	min	0,030		0,040		0,079	0,020	0,020	0,020	0,020
	f (%)	14,6		88,2		18,9	88,9	46,9	41,7	67,5
Br⁻ [mg/dm³]	max	n.w.	n.w.	0,090	0,078	0,10	0,077	0,17	0,16	0,16
	średnia			0,051	0,076	0,084	0,34	0,055	0,071	0,087
	min			0,028	0,073	0,051	0,028	0,028	0,028	0,028
	f (%)			11,8	6,7	24,3	88,9	91,4	64,3	81,8
NO₃⁻ [mg/dm³]	max	2,32	4,47	1,29	2,32	2,31	3,23	1,78	2,03	0,84
	średnia	0,95	1,27	0,74	1,36	1,25	1,29	0,43	0,43	0,27
	min	0,090	0,23	0,060	0,53	0,062	0,078	0,039	0,039	0,039
	f (%)	100	100	88,2	100	100	100	100	100	100
PO₄³⁻ [mg/dm³]	max	0,53	0,34	5,70	n.w.	1,69	0,41	1,12	0,70	0,68
	średnia	0,24	0,29	0,81		0,17	0,13	0,20	0,21	0,20
	min	0,083	0,23	0,13		0,032	0,038	0,033	0,032	0,032
	f (%)	18,75	11,5	58,8		54,1	71,1	100	98,8	94,8

Tabela 20 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SO₄²⁻ [mg/dm³]	max	4,94	3,48	12,04	1,83	4,38	2,30	4,23	4,22	6,68	
	średnia	1,07	1,38	3,05	1,03	1,93	0,83	0,47	1,25	0,51	
	min	0,19	0,52	1,06	0,40	0,60	0,11	0,030	0,030	0,030	
	f(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	97,6	100
H⁺ [mg/dm³]	max	1,70·10 ⁻⁵	3,09·10 ⁻⁶	1,41·10 ⁻⁴	2,88·10 ⁻⁵	2,34·10 ⁻⁵	1,67·10 ⁻⁵	1,38·10 ⁻⁵	6,31·10 ⁻⁵	2,75·10 ⁻⁴	
	średnia	3,16·10 ⁻⁶	7,51·10 ⁻⁷	2,93·10 ⁻⁵	1,04·10 ⁻⁵	3,38·10 ⁻⁶	4,23·10 ⁻⁶	4,99·10 ⁻⁶	7,00·10 ⁻⁶	1,21·10 ⁻⁵	
	min	4,47·10 ⁻⁸	3,98·10 ⁻⁸	1,17·10 ⁻⁷	1,15·10 ⁻⁶	4,43·10 ⁻⁸	6,56·10 ⁻⁸	3,24·10 ⁻⁷	3,16·10 ⁻⁸	5,62·10 ⁻⁷	
	f(%)	100	100	100	100	100(36)*	100(44)*	100	100	100	
Na⁺ [mg/dm³]	max	1,55	2,89	1,39	1,73	3,50	3,50	0,88	3,68	1,62	
	średnia	0,55	1,19	0,51	1,11	1,76	1,76	0,20	0,81	0,27	
	min	0,090	0,060	0,070	0,16	0,13	0,084	0,058	0,058	0,058	
	f(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
NH₄⁺ [mg/dm³]	max	0,88	0,91	0,56	0,63	1,56	0,47	1,12	1,33	0,93	
	średnia	0,23	0,32	0,29	0,14	0,41	0,14	0,20	0,20	0,20	
	min	0,022	0,059	0,110	0,039	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	
	f(%)	100	100	100	86,7	67,6	53,3	100	100	100	
K⁺ [mg/dm³]	max	0,60	0,72	0,74	2,27	0,33	0,53	0,55	0,18	0,43	
	średnia	0,15	0,18	0,27	0,31	0,11	0,074	0,072	0,041	0,037	
	min	0,018	0,020	0,018	0,047	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	
	f(%)	100	96,2	100	100	45,9	91,1	79,0	77,4	76,6	
Ca²⁺ [mg/dm³]	max	1,69	0,18	3,17	0,62	2,43	0,73	1,57	0,92	0,87	
	średnia	0,26	0,055	0,91	0,16	0,48	0,13	0,34	0,32	0,23	
	min	0,040	0,027	0,030	0,027	0,027	0,027	0,057	0,027	0,032	
	f(%)	100	92,3	94,1	100	100	100	100	96,4	100	
Mg²⁺ [mg/dm³]	max	0,12	0,070	n.w.	0,084	0,71	0,21	0,32	0,29	0,23	
	średnia	0,062	0,036		0,049	0,088	0,066	0,10	0,073	0,058	
	min	0,023	0,023		0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	
	f(%)	29,2	69,2		30	100	100	96,3	98,8	100	
SO₄²⁻ + NO₃⁻ [meq/dm³]	max	0,12	0,085	0,27	0,070	0,099	0,075	0,093	0,099	0,14	
	średnia	0,038	0,049	0,074	0,043	0,060	0,038	0,017	0,032	0,015	
	min	0,0098	0,025	0,033	0,017	0,024	0,0059	0,0017	0,0021	0,0014	
NH₄⁺ + H⁺ [meq/dm³]	max	0,049	0,051	0,031	0,035	0,087	0,026	0,062	0,074	0,051	
	średnia	0,013	0,018	0,016	0,0068	0,023	0,0078	0,011	0,011	0,011	
	min	0,0011	0,0033	0,0061	2,06·10 ⁻⁶	0,00065	0,00071	0,00062	0,00047	0,00076	
Cl⁻ / Na⁺	max	4,57	1,64	1,81	3,12	5,10	3,79	6,71	47,48	7,06	
	średnia	0,96	0,56	0,89	0,77	0,99	0,80	2,36	2,05	1,55	
	min	0,13	0,087	0,16	0,16	0,19	0,20	0,27	0,075	0,063	

Tabela 20 c.d.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SO₄²⁻ / Na⁺	max		10,59	4,15	8,61	1,50	7,31	2,67	4,88	37,84	10,45	
	średnia		1,57	0,91	3,70	0,54	1,06	0,46	1,09	1,36	1,40	
	min		0,22	0,11	0,50	0,17	0,17	0,13	0,036	0,032	0,031	
K⁺ / Na⁺	max		2,24	0,29	0,97	1,17	0,32	1,74	1,05	1,77	0,80	
	średnia		0,26	0,10	0,37	0,18	0,12	0,13	0,21	0,14	0,14	
	min		0,0079	0,021	0,019	0,065	0,0026	0,0026	0,021	0,0040	0,00039	
Ca²⁺ / Na⁺	max		7,28	2,30	12,81	3,66	9,84	5,46	6,74	33,24	13,76	
	średnia		1,11	0,19	2,99	0,48	1,09	0,77	2,36	1,78	1,79	
	min		0,080	0,0040	0,025	0,0073	0,0073	0,0066	0,25	0,018	0,095	
Mg²⁺ / Na⁺	max		1,92	0,10	-	0,97	0,97	2,99	4,36	21,47	4,55	
	średnia		0,52	0,035		0,29	0,16	0,30	1,25	0,97	0,88	
	min		0,017	0,014		0,019	0,012	0,011	0,094	0,022	0,055	
NO₃⁻ / SO₄²⁻	max		1,92	5,77	0,75	2,62	1,62	7,26	9,30	11,26	15,93	
	średnia		0,91	0,92	0,30	1,23	0,68	1,39	1,89	1,27	1,75	
	min		0,035	0,051	0,012	0,44	0,014	0,074	0,056	0,013	0,0014	
NH₄⁺ / (NO₃⁻ + SO₄²⁻)	max		2,06	0,80	0,50	0,71	2,31	0,92	4,28	4,98	7,15	
	średnia		0,38	0,38	0,27	0,18	0,41	0,31	0,96	0,85	1,11	
	min		0,058	0,043	0,084	0,053	0,012	0,012	0,0096	0,0062	0,058	
Σ anionów [meq/dm³]	max		0,15	0,16	0,29	0,11	0,21	0,14	0,18	0,29	0,15	
	średnia		0,058	0,076	0,11	0,072	0,11	0,086	0,047	0,067	0,038	
	min		0,012	0,028	0,047	0,049	0,050	0,032	0,016	0,020	0,016	
Σ kationów [meq/dm³]	max		0,13	0,16	0,22	0,12	0,23	0,16	0,15	0,23	0,14	
	średnia		0,055	0,079	0,088	0,072	0,12	0,094	0,046	0,068	0,040	
	min		0,012	0,025	0,039	0,042	0,064	0,027	0,016	0,025	0,015	
Σ anionów / Σ kationów	max		1,28	1,28	1,30	1,23	1,17	1,25	1,28	1,26	1,29	
	średnia		1,04	0,99	1,18	1,01	0,92	0,92	1,03	0,94	0,99	
	min		0,76	0,80	0,98	0,81	0,76	0,75	0,76	0,68	0,74	
TIC [meq/dm³]	max		0,27	0,30	0,49	0,23	0,43	0,27	0,32	0,50	0,28	
	średnia		0,11	0,15	0,18	0,14	0,23	0,16	0,081	0,12	0,064	
	min		0,024	0,053	0,079	0,094	0,11	0,051	0,024	0,033	0,024	
PDI [%]	max		12,12	12,41	12,87	10,34	7,68	11,20	12,38	11,57	12,78	
	średnia		8,72	6,92	9,28	5,67	3,54	8,47	6,84	5,44	8,51	
	min		3,08	0,29	1,15	0,52	0,72	2,92	0,18	0,054	0,90	
pAi	max		2,04	1,65	1,49	1,94	1,77	2,28	3,03	2,90	3,01	
	średnia		1,51	1,39	1,23	1,45	1,33	1,58	1,96	1,78	2,07	
	min		0,92	1,15	0,58	1,18	1,04	1,25	1,05	1,10	0,88	
AP [meq/dm³]	max		0,12	0,070	0,26	0,066	0,092	0,056	0,089	0,080	0,13	
	średnia		0,035	0,043	0,071	0,037	0,051	0,029	0,016	0,028	0,013	
	min		0,0091	0,022	0,032	0,011	0,017	0,0052	0,00094	0,0013	0,0010	

Tabela 20 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NP [meq/dm ³]	max	0,11	0,054	0,18	0,039	0,17	0,042	0,086	0,087	0,058	0,058
	średnia	0,025	0,019	0,058	0,013	0,053	0,019	0,028	0,025	0,022	0,022
	min	0,0057	0,0027	0,0064	0,00020	6,72·10 ⁻⁵	0,0010	0,0078	0,0032	0,0047	0,0047
NP / AP	max	2,28	0,98	2,19	1,31	4,00	3,39	24,57	12,24	21,70	21,70
	średnia	0,73	0,45	0,83	0,62	0,95	1,11	2,95	2,17	2,87	2,87
	min	0,20	0,12	0,16	0,0011	0,0011	0,031	0,74	0,18	0,44	0,44
loss Mg ²⁺ [meq/dm ³]	max	0,016	0,026	0,014	0,017	0,030	0,032	0,0024	0,033	0,012	0,012
	średnia	0,0057	0,010	0,0051	0,011	0,016	0,017	0,0016	0,012	0,0037	0,0037
	min	0,00090	0,00060	0,00070	0,0011	0,00031	0,00066	0,00091	7,64·10 ⁻⁵	0,00033	0,00033
nss SO ₄ ²⁻ meq/dm ³]	max	0,10	0,058	0,25	0,033	0,084	0,043	0,084	0,073	0,13	0,13
	średnia	0,019	0,023	0,061	0,016	0,031	0,0081	0,0096	0,023	0,010	0,010
	min	0,0033	0,0090	0,021	0,0027	0,0039	0,00063	0,00023	0,00010	0,00016	0,00016
nss Ca ²⁺ [meq/dm ³]	max	0,084	0,0084	0,16	0,030	0,12	0,036	0,077	0,039	0,045	0,045
	średnia	0,012	0,0038	0,048	0,013	0,055	0,020	0,017	0,015	0,011	0,011
	min	0,0013	0,00049	0,0015	0,00018	0,00022	0,0037	0,0023	0,00042	0,00087	0,00087
NH ₄ ⁺ / nss Ca ²⁺	max	15,05	48,37	5,89	25,83	2,28	9,70	5,18	31,34	21,33	21,33
	średnia	2,36	10,85	0,86	6,03	0,80	1,48	0,89	1,62	1,70	1,70
	min	0,15	2,44	0,13	0,32	0,037	0,12	0,011	0,028	0,046	0,046
nss SO ₄ ²⁻ / nss Ca ²⁺	max	9,19	70,94	14,37	105,83	103,53	5,14	6,69	12,57	7,69	7,69
	średnia	2,62	13,80	2,34	16,16	7,78	1,17	0,56	1,78	0,76	0,76
	min	0,41	0,61	0,56	0,25	0,45	0,050	0,039	0,0031	0,0075	0,0075
NO ₃ ⁻ / nss SO ₄ ²⁻	max	2,20	1,98	0,98	7,55	4,01	45,31	66,46	127,49	85,88	85,88
	średnia	1,10	0,95	0,33	2,18	1,25	4,70	2,79	4,45	3,44	3,44
	min	0,035	0,064	0,013	0,54	0,015	0,078	0,059	0,015	0,0014	0,0014
NH ₄ ⁺ / nss SO ₄ ²⁻	max	3,68	1,69	0,85	4,39	3,35	4,25	101,03	227,16	220,31	220,31
	średnia	0,82	0,82	0,36	0,81	0,78	1,17	4,49	7,31	7,69	7,69
	min	0,16	0,056	0,089	0,13	0,025	0,10	0,013	0,0076	0,098	0,098
TOC [mg C/dm ³]	max	112,70	89,00	40,60	31,63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	średnia	27,98	18,42	27,66	14,62						
	min	2,0	1,25	9,80	2,15						
	f(%)	100(47)*	100	100(14)*	95,7(23)*						
HCHO [mg/dm ³]	max	0,43	0,87	0,29	0,17	1,66	3,54	0,41	0,17	0,49	0,49
	średnia	0,086	0,088	0,13	0,048	0,26	0,37	0,10	0,066	0,058	0,058
	min	0,010	0,010	0,010	0,010	0,030	0,057	0,010	0,010	0,020	0,020
	f(%)	95,8	92,3	76,5	96,6(29)*	97,1(35)*	100(42)*	92,6	85(60)*	47,3(74)*	47,3(74)*
Suma fenoli [mg/dm ³]	max	0,54	0,23	0,56	0,28	0,55	0,57	1,03	0,91	0,77	0,77
	średnia	0,059	0,057	0,18	0,057	0,10	0,13	0,17	0,14	0,18	0,18
	min	0,0020	0,010	0,0020	0,012	0,030	0,014	0,020	0,024	0,014	0,014
	f(%)	82,2(45)*	96(25)*	94,1	96,5(29)*	62,9(35)*	50(44)*	69,1	70(60)*	59,5(74)*	59,5(74)*

Tabela 20 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Suma surfaktantów anionowych [mg/dm³]	max		0,59	0,47	0,28	1,13	0,29	n.b.	0,18	0,44	0,28
	średnia		0,20	0,18	0,19	0,22	0,19		0,10	0,13	0,12
	min		0,040	0,030	0,070	0,030	0,060		0,060	0,030	0,040
	f(%)		100(47)*	88,5	100	87(23)*	100(12)*		80(15)*	91,3(46)*	95,8(48)*
Suma surfaktantów kationowych [mg/dm³]	max		0,63	0,37	0,50	0,23	0,090	n.b.	0,24	0,17	0,39
	średnia		0,23	0,15	0,23	0,097	0,054		0,12	0,11	0,15
	min		0,050	0,030	0,10	0,060	0,040		0,070	0,070	0,050
	f(%)		93,3(45)*	96,2	100	95,7(23)*	75(12)*		100(15)*	97,8(46)*	93,8(48)*
Suma surfaktantów niejonowych [mg/dm³]	max		4,08	5,72	1,20	3,51	n.b.	n.b.	n.b.	n.w.	n.b.
	średnia		1,31	2,80	0,63	1,79					
	min		0,070	0,96	0,37	0,75					
	f(%)		97,8(45)*	100	100(14)*	95,7(23)*				(46)*	

Oznaczany analit/parametr		Szrenica		Orle		Oznaczany analit/parametr		Szrenica		Orle		Kamienik	
1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
n		7	12	n		18	30	31	n		18	30	31
Al [ppb]	max	232,80	113,90	Rb [ppb]	max	1,98	3,18	0,64	Sr [ppb]	max	6,90	7,70	4,30
	średnia	80,77	26,95		średnia	0,50	0,50	0,17		średnia	2,85	2,80	1,88
	min	1,60	0,90		min	0,070	0,050	0,070		min	0,50	0,50	0,60
	f(%)	85,7	100		f(%)	100	86,7	48,4		f(%)	83,3	90	77,4
V [ppb]	max	0,30	0,50	Mo [ppb]	max	0,82	1,21	0,090	Ag [ppb]	max	1,11	0,22	n.w.
	średnia	0,18	0,23		średnia	0,18	0,24	0,075		średnia	0,40	0,12	
	min	0,10	0,10		min	0,050	0,050	0,060		min	0,060	0,050	
	f(%)	71,4	83,3		f(%)	50	33,3	6,5		f(%)	27,8	26,7	
Cr [ppb]	max	1,80	0,40	Cd [ppb]	max	0,78	3,26	0,15		max	0,27	0,40	0,089
	średnia	0,86	0,26		średnia	0,27	0,40	0,089		średnia	0,27	0,40	0,089
	min	0,30	0,10		min	0,050	0,050	0,050		min	0,050	0,050	0,050
	f(%)	71,4	66,7		f(%)	50	33,3	6,5		f(%)	88,9	86,7	61,3
Mn [ppb]	max	30,70	4,60										
	średnia	14,07	2,21										
	min	1,70	0,90										
	f(%)	100	100										
Fe [ppb]	max	0,33	0,021										
	średnia	0,069	0,010										
	min	0,0070	0,0060										
	f(%)	85,7	100										

Tabela 20 c.d.

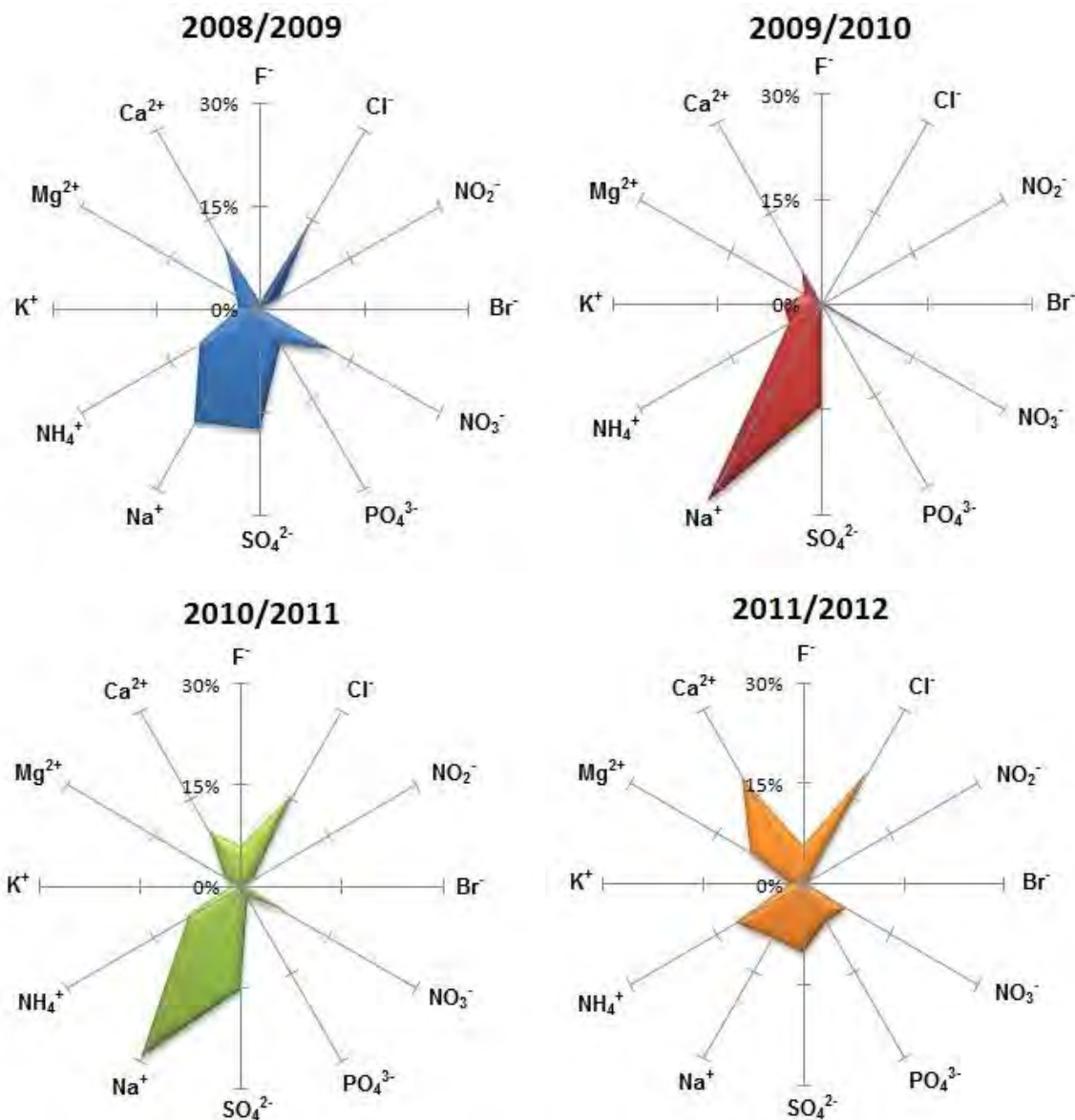
	1	2	3	4
Co [ppb]	max	0,14	0,91	
	średnia	0,081	0,25	
	min	0,050	0,050	
	f (%)	100	75	
Ni [ppb]	max	6,60	151,30	
	średnia	2,56	19,44	
	min	1,00	0,90	
	f (%)	100	100	
Cu [ppb]	max	52,90	33,80	
	średnia	23,66	18,30	
	min	6,40	5,20	
	f (%)	100	100	
Zn [ppb]	max	1415,50	63,40	
	średnia	262,91	43,22	
	min	45,40	27,50	
	f (%)	100	100	
As [ppb]	max	2,40	2,50	
	średnia	1,13	0,83	
	min	0,30	0,30	
	f (%)	100	100	
Se [ppb]	max	0,13	0,41	
	średnia	0,10	0,17	
	min	0,060	0,070	
	f (%)	71,4	91,7	

	1	2	3	4	5
Sb [ppb]	max	0,41	0,48	0,40	
	średnia	0,18	0,11	0,059	
	min	0,020	0,040	0,010	
	f (%)	100	90	87,1	
Cs [ppb]	max	0,14	0,17	n.w.	
	średnia	0,050	0,029		
	min	0,020	0,010		
	f (%)	44,4	50		
Ba [ppb]	max	12,60	7,90	19,60	
	średnia	2,39	1,60	3,25	
	min	0,30	0,30	0,20	
	f (%)	100	100	100	
Pb [ppb]	max	7,98	11,17	1,45	
	średnia	2,19	2,73	0,33	
	min	0,080	0,040	0,020	
	f (%)	100	100	87,1	
U [ppb]	max	0,0090	n.w.	n.w.	
	średnia	0,0075			
	min	0,0060			
	f (%)	11,1			

* w nawiasach () podano liczbę próbek, które poddano analizie; n.w. - nie wykryto (< MDL); n.b. – nie badano

3.8.2.1. STACJA POBIERANIA PRÓBEK – SZRENICA

Na rysunku 23 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu, zebranych w poszczególnych sezonach na Szrenicy.



Rysunek 23. Udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu pobranych z szurfów na Szrenicy w latach 2008-2012.

We wszystkich próbkach śniegu pobranych z szurfów na Szrenicy, w poszczególnych sezonach pomiarowych, stwierdzono wyraźnie podwyższony udział jonów Na⁺ i Cl⁻, które mieściły się odpowiednio w zakresie 19-32 % i 15-19 %, sumarycznej zawartości jonów. Można to tłumaczyć tworzącym się typem mas powietrza polarno-

morskiego napływającego z nad Północnego Atlantyku, który przynosi wilgotne powietrze wraz z opadami nad obszar Sudetów Zachodnich.

Wynika to z faktu iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej. Podobnie jony Ca^{2+} , których obecność zaznacza się w sezonie 2011/2012 (aż 18 %). Głównym źródłem wapnia jest pył unoszący się z placów budów. Rok 2011/2012 był okresem o wzmożonym natężeniu prac budowlanych w całym kraju.

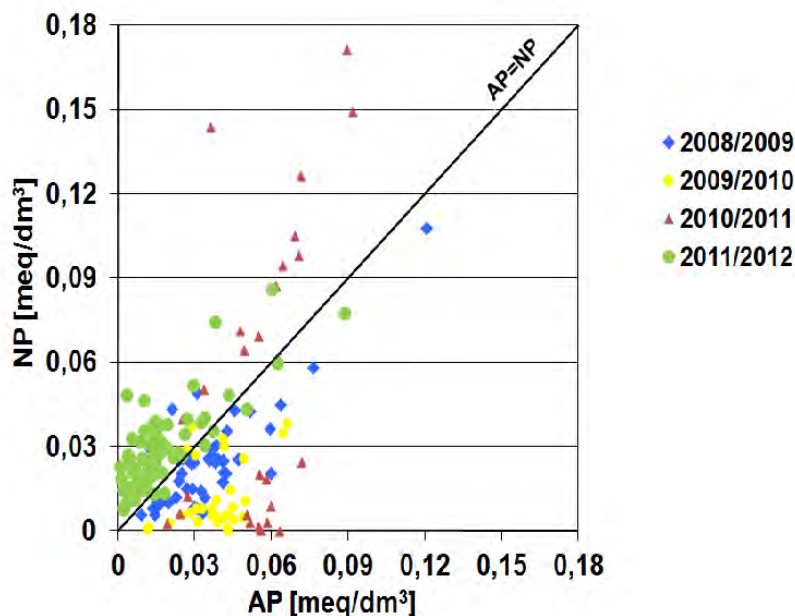
Zwiększony udział jonów SO_4^{2-} (10-17 %), NO_3^- (7-12 %) świadczy o napływie zanieczyszczeń pochodzących ze spalania węgla (bogatego w związki siarki) w przygranicznym rejonie uprzemysłowionym Polski, Niemiec i Czech oraz występującego w tym rejonie wzmożonego transportu samochodowego.

Zmierzone pH próbek śniegu były odpowiednio na poziomie 4,54–7,35. Aż w 14,4 % próbek stwierdzono wartość $\text{pH} < 5,0$, co świadczy o ich kwaśnym charakterze. Silnie kwaśnego charakteru próbek śniegu pobranych z szurfów na Szrenicy ($\text{pH} < 4,0$) nie zaobserwowano. Dla większości zebranych próbek (60,5 %) wyraźnie zaznacza się wartość $\text{pH} < 6,0$. Natomiast wyższe wartości pH (wartości $\text{pH} > 7,0$) odnotowano tylko dla 2 % próbek.

Proces zakwaszania próbek śniegu można również wyjaśnić za pomocą relacji pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP. Na rysunku 24 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonych na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych na Szrenicy w poszczególnych sezonach. Dla próbek śniegu zebranych w sezonach 2008/2009, 2009/2010, występuje zależność typu $\text{AP} > \text{NP}$ (kwaśny opad), natomiast dla próbek zebranych w sezonach 2010/2011, 2011/2012, zależność $\text{NP} > \text{AP}$.

Natomiast na rysunku 25 przedstawione są średnie stężenia wybranych parametrów w zależności od czasu pobrania próbek śniegu na Szrenicy w sezonie 2011/2012. Wyróżniono 3 fazy okresu zalegania pokrywy śnieżnej – stabilizacji (Faza II), ponownego wzrostu pokrywy śnieżnej (Faza III) i ablacji (Faza IV).

Źródłem antropogenicznym związków fenolowych są ścieki miejskie, komunalne i przemysłowe, a także te pochodzące z koksowni, gazowni, zakładów zgazowywania paliw stałych, przeróbki ropy naftowej, produkcji tworzyw sztucznych, barwników, środków ochrony roślin. Obok pochodzenia antropogenicznego (ścieki) fenole i ich pochodne mogą powstawać w procesach rozkładu białka, związków humusowych i lignin, znajdują się w moczu zwierząt, a także są syntetyzowane przez organizmy żywe. Znaczne ilości fenoli występują w żywicach naturalnych i ropy naftowej.



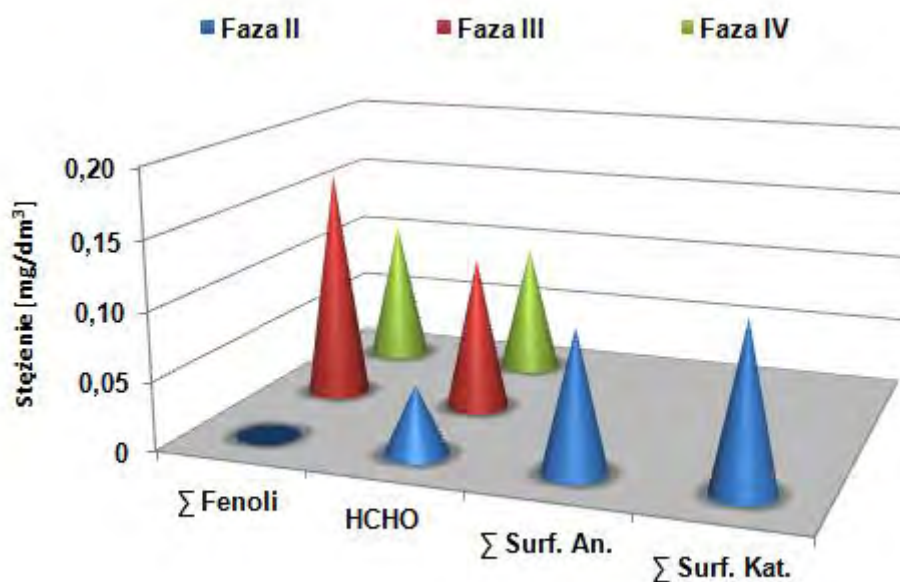
Rysunek 24. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek śniegu pobranych z szurfów na Szrenicy.

Formaldehyd jest składnikiem zanieczyszczeń atmosferycznych, występującym niekiedy w dużych ilościach (do 0,197 mg/m³), zwłaszcza w rejonach uprzemysłowionych i zurbanizowanych. Głównymi źródłami emisji formaldehydu do atmosfery, oprócz przemysłowych technologii wytwarzania i przetwórstwa, są: procesy spalania paliw energetycznych (stałych, płynnych i gazowych) w zakładach energetycznych, elektrociepłowniach i kotłowniach, spalanie paliw pędnych w silnikach samochodowych i spalanie odpadów komunalnych w spalarniach. Ponadto formaldehyd tworzy się w wyniku naturalnej fotooksydacji węglowodanów aromatycznych pochodzących ze spalin samochodowych. Formaldehyd znajduje też zastosowanie w produkcji klejów, barwników, farb i lakierów. Bywa stosowany w przemyśle papierniczym, fotograficznym, garbarskim, gumowym, rafineryjnym, odlewniczym i w budownictwie. Jest ponadto stałym zanieczyszczeniem atmosferycznym w aglomeracjach miejskich oraz składnikiem dymu tytoniowego.

Surfaktanty posiadają wiele praktycznych zastosowań. Są one stosowane m.in jako: detergenty (podstawowy składnik wszelkich środków czyszczących); emulgatory (stosowane w farbach, kosmetykach i przemyśle spożywczym); środki pianotwórcze; niektóre rodzaje antybiotyków i herbicydów.

Najczęściej stosowanymi surfaktantami są surfaktanty anionowe, a następnie niejonowe. Surfaktanty kationowe są rzadziej używane z powodu ich gorszej biodegradowalności.

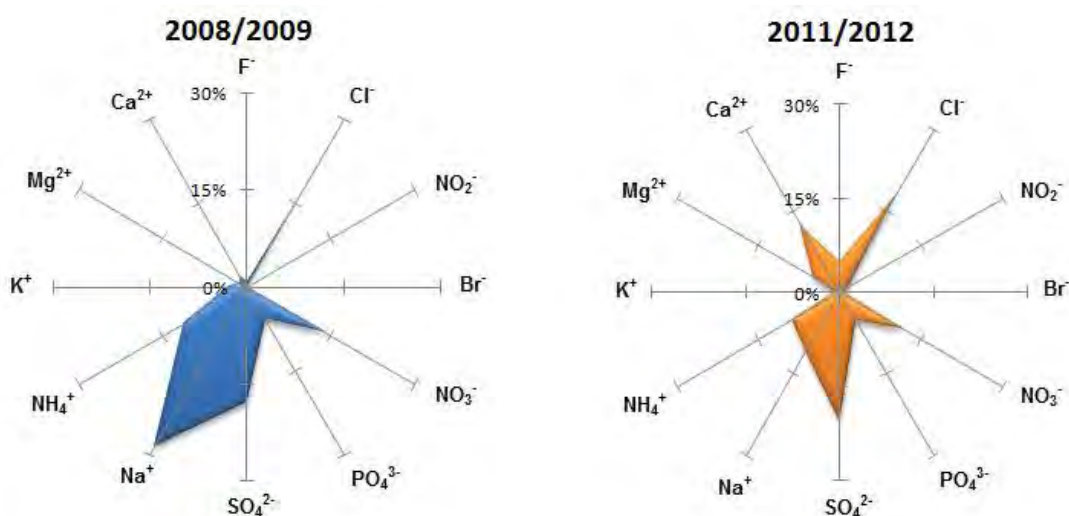
W fazie stabilizacji pokrywy śnieżnej (faza II) wartości stężeń sumy fenoli znajdują się poniżej granicy oznaczalności danej procedury analitycznej. Natomiast w fazie III i IV próbek nie poddano analizie na zawartość sumy surfaktantów anionowych i kationowych. Stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w kolejnych fazach zalegania pokrywy śnieżnej zawierały się odpowiednio na poziomach: 0,06-0,18; 0,07-0,24 (faza II); 0,041-0,711; 0,02-0,26 (faza III); 0,029-0,31; 0,05-0,2 (faza IV) mg/dm³.



Rysunek 25. Średnie stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w zależności od czasu pobrania próbek śniegu z szurfów w punkcie pomiarowym Szrenica (sezon 2011/2012).

3.8.2.2. STACJA POBIERANIA PRÓBEK – KAMIENNIK

Na rysunku 26 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu, zebranych w poszczególnych sezonach w miejscu pomiarowym Kamiennik.



Rysunek 26. Udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu pobranych z szurfów w miejscu pomiarowym Kamiennik w sezonach 2008/2009, 2011/2012.

W poszczególnych sezonach pomiarowych w miejscu pobierania próbek Kamiennik, stwierdzono wyraźnie podwyższony skład jonów Na⁺ (28 i 11 %) i jednakową zawartość jonów Cl⁻ (po 16 %), sumarycznej zawartości jonów. Jony te są głównymi składnikami soli morskiej. Podobnie jak w miejscu pobierania próbek – Szrenicy, zaobserwowano zwiększony udział jonów SO₄²⁻ (17 i 19 %), NO₃⁻ (14 i 12 %), co świadczy o napływie zanieczyszczeń pochodzących z terenów przemysłowych.

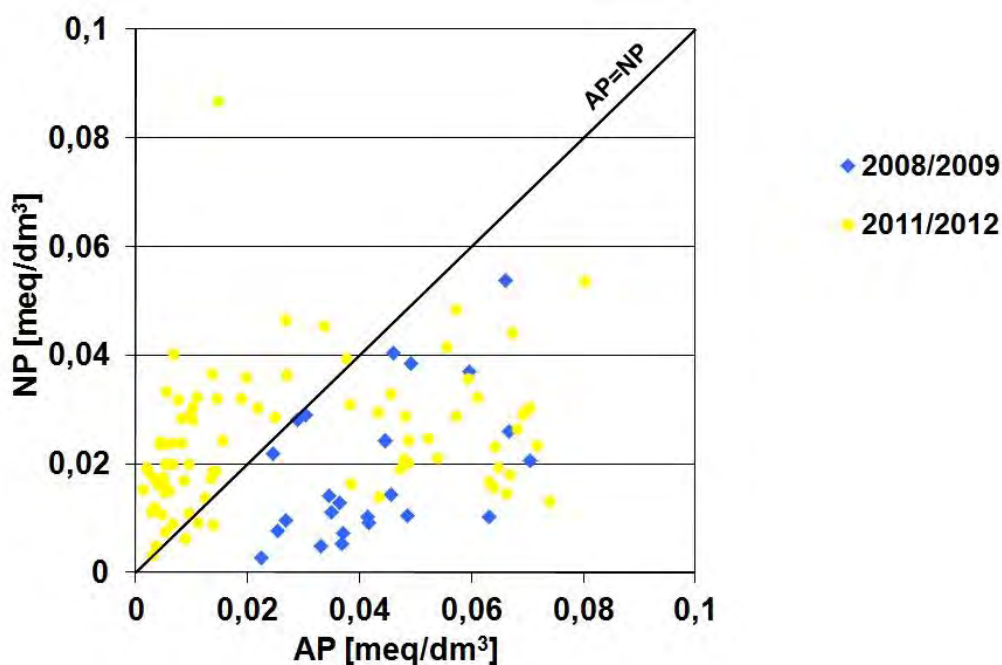
Oznaczone wartości pH badanych próbek śniegu były odpowiednio na poziomie 4,2–7,5. Kwaśny charakter próbek (pH < 5,0) stwierdzono dla 16,4 % próbek. 47,3 % próbek charakteryzuje się wartością pH < 6,0. Wyższe wartości pH (wartości pH > 7,0) odnotowano tylko dla 7,3 % próbek.

Na rysunku 27 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonych na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych w miejscu pomiarowym – Kamiennik. Dla wszystkich próbek śniegu zebranych w sezonie 2008/2009 występuje zależność typu AP > NP (opad kwaśny). Sezon 2011/2012 charakteryzuje się następująco: zależność AP > NP występuje w 40 % zebranych próbek, a zależność NP > AP w 60 %.

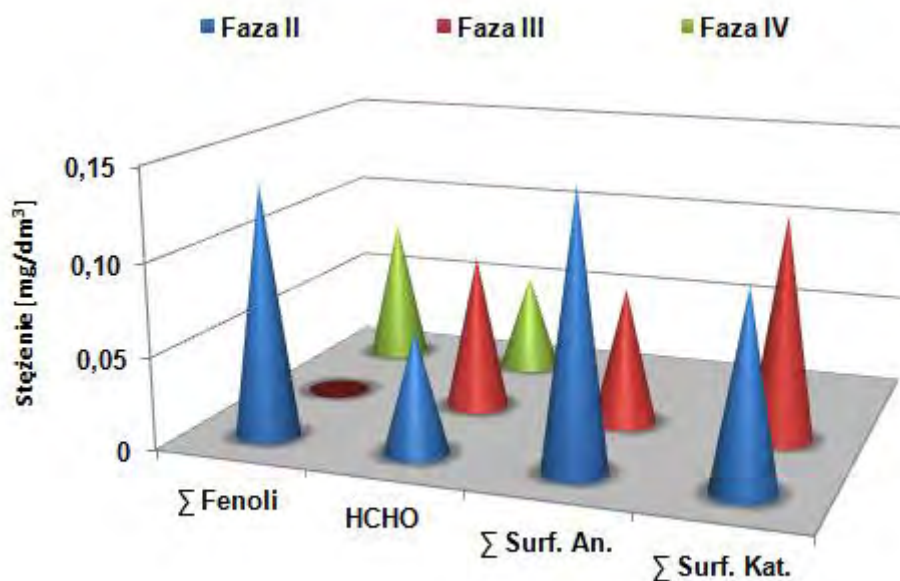
Natomiast na rysunku 28 przedstawione są średnie stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w zależności od czasu pobrania próbek śniegu w punkcie pomiarowym – Kamiennik w sezonie 2011/2012.

Wyróżniono 3 fazy okresu zalegania pokrywy śnieżnej – stabilizacji (Faza II), ponownego wzrostu pokrywy śnieżnej (Faza III) i ablacji (Faza IV).

W fazie III wartości stężeń sumy fenoli znajdują się poniżej granicy oznaczalności danej procedury analitycznej. Dla próbek zebranych w fazie IV nie wykonano analizy na zawartość sumy surfaktantów anionowych i kationowych. Stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w kolejnych fazach zalegania pokrywy śnieżnej zawierały się odpowiednio na poziomach: 0,035-0,31; 0,02-0,12; 0,05-0,44; 0,07-0,17 (faza II); 0,03-0,16; 0,03-0,22; 0,09-0,16 (faza III); 0,024-0,38; 0,02-0,12 (faza IV) mg/dm³.



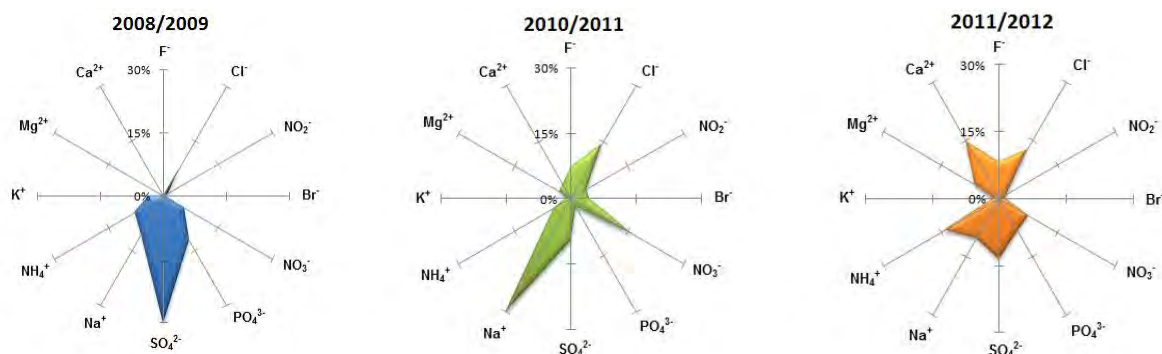
Rysunek 27. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych w miejscu pomiarowym - Kamiennik.



Rysunek 28. Średnie stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w zależności od czasu pobrania próbek śniegu z szurfów w punkcie pomiarowym Kamiennik (sezon 2011/2012).

3.8.2.3. STACJA POBIERANIA PRÓBEK – ORLE

Na rysunku 29 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu, zebranych w poszczególnych sezonach w miejscu pomiarowym - Orle.



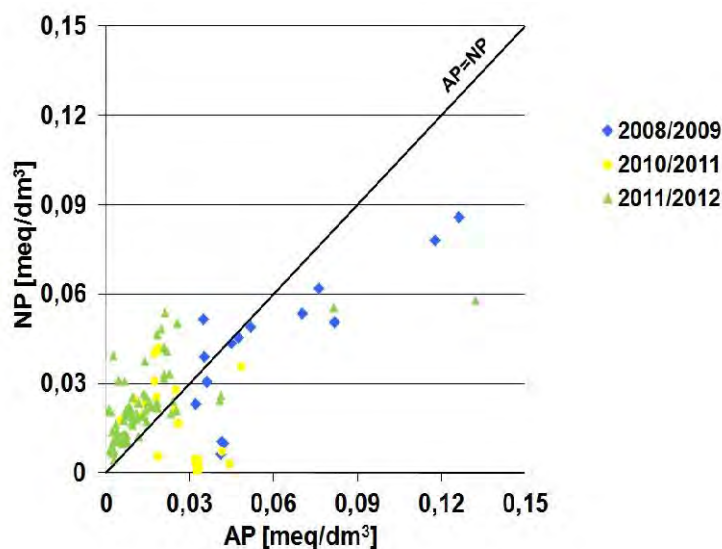
Rysunek 29. Udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu pobranych z szurfów w miejscu pomiarowym Orle w sezonach 2008/2009, 2010/2011, 2011/2012.

W sezonie pomiarowym 2010/2011 w miejscu pobierania próbek Orle, stwierdzono wyraźnie podwyższony skład jonów Na⁺ (30 %), natomiast w sezonach 2008/2009, 2011/2012 (po 10 %). W sezonie pomiarowym 2008/2009 stwierdzono niską zawartość

jonów Cl^- (7 %), w porównaniu do sezonów 2010/2011 oraz 2011/2012 (13 i 12 %). W sezonie pomiarowym 2008/2009 wyraźnie widoczny jest podwyższony skład jonów SO_4^{2-} (30 %), w sezonach 2010/2011, 2011/2012 jego zawartość wynosiła odpowiednio (9 i 13 %). Zawartość jonów NO_3^- w poszczególnych sezonach zawierała się w przedziale od 6-16 %.

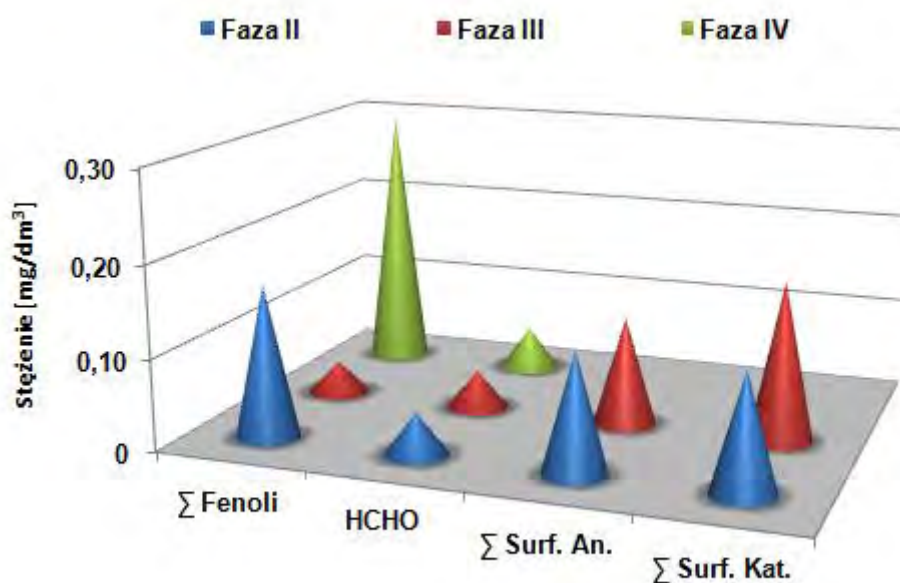
Oznaczone wartości pH badanych próbek śniegu były odpowiednio na poziomie 3,56–7,18. Silnie kwaśny charakter próbek ($\text{pH} < 4,0$) oraz wyższe wartości pH (wartości $\text{pH} > 7,0$) występują w 1,45 %. Kwaśny charakter próbek ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono dla 24 % próbek. Natomiast 54,3 % próbek charakteryzuje się wartością $\text{pH} < 6,0$.

Na rysunku 30 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonych na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych w miejscu pomiarowym Orle. Odpowiednio w sezonach: 2008/2009 oraz 2010/2011 dla 81 i 52 % próbek śniegu występuje zależność typu $\text{AP} > \text{NP}$ (opad kwaśny). 92 % próbek w sezonie 2011/2012 charakteryzuje się zależnością $\text{NP} > \text{AP}$.



Rysunek 30. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych w miejscu pomiarowym - Orle.

Na rysunku 31 przedstawione są średnie stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w zależności od czasu pobrania próbek śniegu w punkcie pomiarowym – Orle w sezonie 2011/2012. Wyróżniono 3 fazy okresu zalegania pokrywy śnieżnej – stabilizacji (Faza II), ponownego wzrostu pokrywy śnieżnej (Faza III) i ablacji (Faza IV).



Rysunek 31. Średnie stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w zależności od czasu pobrania próbek śniegu z szurfów w punkcie pomiarowym Orle (sezon 2011/2012).

Stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych w kolejnych fazach zalegania pokrywy śnieżnej zawierały się odpowiednio w przedziałach: 0,01-0,312; 0,01-0,07; 0,04-0,27; 0,1-0,19 (faza II); 0,014-0,058; 0,02-0,07; 0,05-0,25; 0,23-0,39 (faza III); 0,18-0,42; 0,03-0,1 (faza IV) mg/dm³.

3.8.2.4. PORÓWNANIE WYNIKÓW BADAŃ PRÓBEK ŚNIEGU ZEBRANYCH W TRZECH PUNKTACH POMIAROWYCH NA TERENIE SUDETÓW ZACHODNICH

Ze względu na brak danych w sezonach 2009/2010 i 2010/2011 (nieczynne stanowiska pomiarowe), porównanie wszystkich stacji pomiarowych jest możliwe dla dwóch sezonów (2008/2009 i 2011/2012).

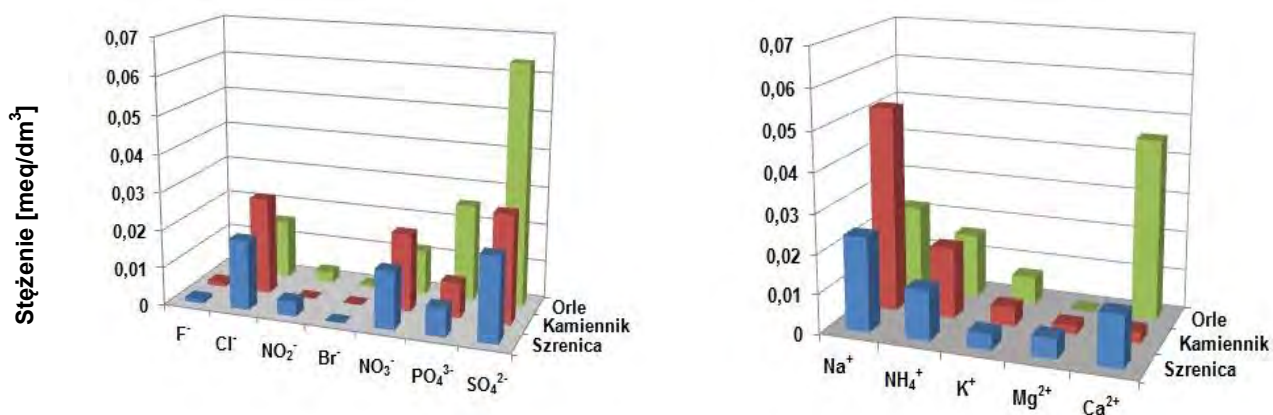
Na rysunkach 32 i 33 przedstawiono średnie wartości stężeń jonów i wybranych parametrów oznaczonych w zebranych próbkach śniegu.

We wszystkich próbkach śniegu pobranych z poszczególnych punktów pomiarowych stwierdzono wyraźnie podwyższony udział jonów Na⁺ i Cl⁻. Średnie stężenie jonów Cl⁻ zawierało się w przedziale 0,0098–0,025 meq/dm³, a Na⁺ 0,0087–0,052 meq/dm³. Są to główne składniki soli morskich. Podobnie jak jony Ca²⁺, których obecność zaznacza się w sezonie 2008/2009 w miejscu pobierania próbek Orle.

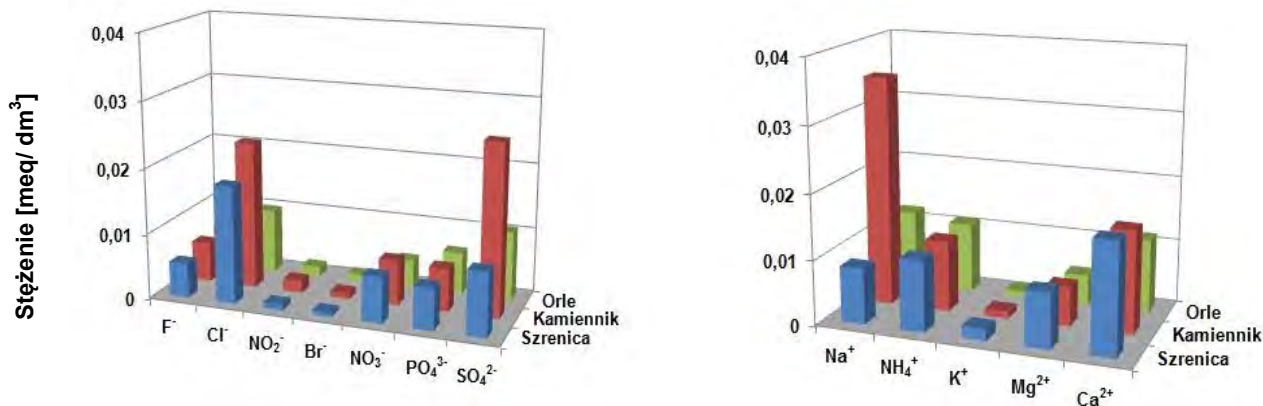
Zwiększony udział jonów SO_4^{2-} i NO_3^- świadczy o napływie zanieczyszczeń pochodzących z terenów przemysłowych oraz wzmożonego transportu samochodowego występującego w tym rejonie.

Średnie stężenia sumy fenoli, formaldehydu, sumy surfaktantów anionowych i kationowych zawierały się odpowiednio w przedziałach: 0,057-0,17; 0,086-0,15; 0,18-0,21; 0,14-0,23 (sezon 2008/2009); 0,14-0,18; 0,058-0,10; 0,122-0,128; 0,113-0,152 (sezon 2008/2009) mg/dm^3 .

Sezon 2008/2009



Sezon 2011/2012



Rysunek 32. Średnie wartości stężeń poszczególnych jonów w próbkach śniegu pobranych z szurfów w trzech miejscach pomiarowych (Szrenica, Kamiennik, Orle), w sezonach 2008/2009, 2011/2012.

Jednym z celów badań naukowych jest poszukiwanie zależności pomiędzy zmiennymi. Miarą powiązania pomiędzy zmiennymi jest wartość współczynnika korelacji r , która waha się w granicach od -1 do $+1$. Jeśli współczynnik korelacji przyjmuje wartość $r = 1$ to zachodzi ścisła zależność liniowa, a wartości zmiennych są uzależnione w sposób proporcjonalny od siebie, natomiast gdy $r = -1$ to zależność pomiędzy zmiennymi także jest liniowa, lecz ma charakter zależności odwrotnie proporcjonalnej. W przypadku $r = 0$

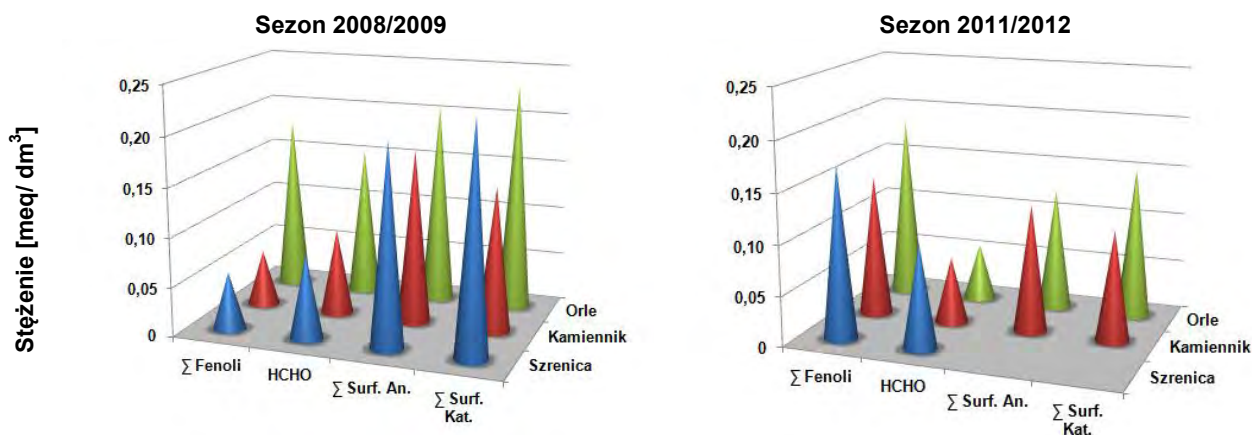
wielkości obu zmiennych nie są ze sobą skorelowane. Zależność można uznać za statystycznie istotną, gdy wartość obliczonego współczynnika korelacji jest większa od wartości krytycznej dla określonego stopnia swobody - f i przyjętego z góry poziomu ufności - P [$|r| > r(P, f)$].

W tabeli 21 zestawiono wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizyko-chemicznymi w zebranych próbkach śniegu. Istnienie korelacji o ujemnych wartościach współczynnika oznaczono kursywą, natomiast o dodatnich - pogrubioną czcionką. Najsilniejsze korelacje ($r \geq 0,90$) zaznaczono dodatkowo czerwonym kolorem. Analizując dane przedstawione w tabeli 21 można stwierdzić występowanie następujących zależności pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach śniegu pobranych z szurfów na terenie trzech stacji pomiarowych:

- **Szrenica, Orle** - korelacji pomiędzy jonami sodowymi, chlorkowymi, a także pomiędzy innymi jonami stanowiącymi skład chemiczny aerozoli morskich (Ca, Mg, K). Ponadto zaznacza się silna korelacja jonów amonowych;
- **Kamiennik** - silnych korelacji pomiędzy jonami azotanowymi i siarczanowymi, co może świadczyć o dużym zanieczyszczeniu atmosfery tlenkami azotu i siarki oraz szeregu silnych korelacji pomiędzy jonami sodowymi i chlorkowymi.

Ponadto we wszystkich punktach pobierania próbek stwierdzono istnienie:

- silnych relacji pomiędzy sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów, a wartością liczbową parametru TIC;
- silnych współzależności pomiędzy sumaryczną zawartością kationów a sumaryczną zawartością anionów.



Rysunek 33. Średnie stężenia wybranych parametrów w próbkach śniegu pobranych z szurfów w trzech miejscach pomiarowych (Szrenica, Kamiennik, Orle), w sezonach 2008/2009 i 2011/2012.

Tabela 21. Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek śniegu w trzech miejscach pomiarowych (Szrenica, Kamiennik, Orle).

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl/Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ +H ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Szrenica																			
F ⁻	1,00																		
Cl ⁻	0,08	1,00																	
NO ₂ ⁻	0,12	-0,04	1,00																
NO ₃ ⁻	0,18	0,26	0,04	1,00															
PO ₄ ³⁻	-0,05	-0,11	0,06	-0,29	1,00														
SO ₄ ²⁻	-0,03	0,47	0,18	0,30	-0,11	1,00													
H ⁺	-0,23	-0,04	-0,06	0,17	-0,04	-0,03	1,00												
Na ⁺	0,37	0,46	0,18	0,65	-0,28	0,47	-0,02	1,00											
NH ₄ ⁺	-0,03	0,25	-0,04	0,04	0,32	0,28	-0,14	-0,17	1,00										
K ⁺	-0,29	0,21	-0,09	0,11	-0,03	0,22	0,09	0,09	0,02	1,00									
Mg ²⁺	0,37	0,20	0,05	-0,03	0,22	0,07	-0,08	-0,02	0,05	-0,16	1,00								
Ca ²⁺	-0,14	0,41	0,04	-0,22	0,18	0,57	-0,04	-0,23	0,36	0,06	0,20	1,00							
Cl/Na ⁺	0,01	0,11	-0,10	-0,38	0,28	-0,22	-0,10	<i>-0,54</i>	0,32	-0,14	0,28	0,35	1,00						
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,16	-0,04	0,04	-0,14	0,11	0,41	-0,11	-0,32	0,33	-0,01	0,04	0,50	0,34	1,00					
K ⁺ /Na ⁺	-0,23	-0,08	-0,07	-0,13	0,11	-0,03	-0,07	-0,29	0,16	0,48	-0,06	0,08	0,28	0,31	1,00				
Ca ²⁺ /Na ⁺	-0,03	-0,10	0,01	-0,37	0,34	-	-0,09	<i>-0,55</i>	0,21	-0,18	0,21	0,55	0,72	0,68	0,19	1,00			
Mg ²⁺ /Na ⁺	0,15	-0,22	-0,07	-0,36	0,39	-0,38	-0,03	-0,49	0,07	-0,24	0,47	0,09	0,61	0,17	0,12	0,64	1,00		
SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻	0,09	-0,23	-0,01	-0,06	0,04	-0,48	0,08	-0,23	-0,16	-0,19	-0,06	-0,16	0,10	-0,30	-0,15	0,07	0,09	1,00	
NH ₄ ⁺ +H ⁺	-0,03	0,25	-0,04	0,04	0,32	0,28	-0,14	-0,17	1,00	0,02	0,05	0,36	0,32	0,33	0,16	0,21	0,07	-0,16	1,00
Kamiennik																			
F ⁻	1,00																		
Cl ⁻	-0,18	1,00																	
NO ₂ ⁻	0,08	0,35	1,00																
NO ₃ ⁻	-0,18	0,23	-0,12	1,00															
PO ₄ ³⁻	-0,05	0,04	0,02	-0,14	1,00														
SO ₄ ²⁻	-0,28	0,46	0,08	0,03	0,19	1,00													

Tabela 21 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
H ⁺	0,23	-0,19	0,23	-0,10	-0,04	-0,18	1,00													
Na ⁺	-0,22	0,73	0,15	0,26	0,12	0,80	-0,17	1,00												
NH ₄ ⁺	0,08	0,17	-0,18	0,37	-0,08	-0,07	-0,19	-0,12	1,00											
K ⁺	-0,22	0,38	-0,06	0,46	-0,14	0,11	-0,23	0,35	0,28	1,00										
Mg ²⁺	0,37	-0,04	-0,06	-0,20	0,13	-0,31	0,04	-0,33	0,07	-0,15	1,00									
Ca ²⁺	-	0,37	0,27	-0,25	0,51	0,42	-0,04	0,24	-0,12	-0,27	0,21	1,00								
Cl ⁻ /Na ⁺	0,17	0,04	-0,08	-0,13	0,09	-0,12	-0,04	-0,23	0,38	-0,04	0,30	0,14	1,00							
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	0,07	0,01	-0,10	-0,09	0,08	0,02	-0,05	-0,16	0,29	-0,04	0,23	0,15	0,95	1,00						
K ⁺ /Na ⁺	0,06	-0,03	-0,13	-0,05	0,03	-0,23	-0,11	-0,35	0,35	0,12	0,34	0,10	0,89	0,89	1,00					
Ca ²⁺ /Na ⁺	0,16	-0,05	-0,08	-0,17	0,12	-0,18	-0,04	-0,32	0,27	-0,09	0,37	0,22	0,96	0,94	0,93	1,00				
Mg ²⁺ /Na ⁺	0,14	-0,04	-0,08	-0,16	0,09	-0,18	-0,04	-0,30	0,18	-0,08	0,48	0,15	0,92	0,93	0,91	0,96	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	-0,32	0,50	0,02	0,40	0,12	0,93	-0,20	0,83	0,07	0,27	-0,36	0,29	-0,16	-0,02	-0,23	-0,22	-0,22	1,00		
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,09	0,17	-0,18	0,37	-0,08	-0,07	-0,19	-0,12	1,00	0,28	0,07	-0,12	0,38	0,29	0,35	0,27	0,18	0,07	1,00	
Orle																				
F ⁻	1,00																			
Cl ⁻	0,48	1,00																		
NO ₂ ⁻	0,79	0,55	1,00																	
NO ₃ ⁻	0,62	0,62	0,75	1,00																
PO ₄ ³⁻	-0,22	-0,21	-0,03	-0,19	1,00															
SO ₄ ²⁻	-0,22	0,04	0,05	0,11	0,15	1,00														
H ⁺	-0,19	-0,21	-0,05	-0,06	0,14	0,48	1,00													
Na ⁺	0,70	0,73	0,84	0,84	-0,10	0,14	0,01	1,00												
NH ₄ ⁺	-0,36	-0,23	-0,38	-0,31	0,24	0,31	0,14	-0,42	1,00											
K ⁺	-0,26	0,13	-0,02	0,08	0,25	0,40	0,08	-0,02	0,13	1,00										
Mg ²⁺	0,15	0,06	-0,02	-	-0,10	-0,20	-0,16	-0,05	-0,09	-0,08	1,00									
Ca ²⁺	-0,46	-0,23	-0,22	-0,20	0,56	0,78	0,34	-0,24	0,36	0,43	-0,16	1,00								
Cl ⁻ /Na ⁺	-0,36	-0,15	-0,50	-0,39	-0,04	-0,21	-0,18	-0,53	0,35	-0,08	0,16	0,01	1,00							
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,45	-0,26	-0,32	-0,24	0,06	0,53	0,16	-0,35	0,52	0,19	-0,06	0,52	0,41	1,00						
K ⁺ /Na ⁺	-0,41	-0,11	-0,29	-0,14	0,12	0,14	0,01	-0,33	0,16	0,70	0,10	0,33	0,35	0,38	1,00					
Ca ²⁺ /Na ⁺	-0,45	-0,35	-0,43	-0,33	0,15	0,15	0,05	-0,49	0,27	0,09	0,02	0,43	0,65	0,71	0,51	1,00				
Mg ²⁺ /Na ⁺	-0,23	-0,34	-0,43	-0,38	-0,02	-0,23	-0,15	-0,48	0,13	-0,13	0,52	-0,05	0,67	0,30	0,27	0,51	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	-	0,24	0,28	0,42	0,08	0,95	0,42	0,39	0,18	0,39	-0,19	0,65	-0,32	0,41	0,09	0,04	-0,33	1,00		

Tabela 21 c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
NH ₄ ⁺ + H ⁺	-0,36	-0,23	-0,38	-0,31	0,24	0,31	0,15	-0,42	1,00	0,13	-0,09	0,36	0,35	0,52	0,16	0,27	0,13	0,19	1,00

	pH	przewodność	Σ kationów	Σ anionów	Σ anionów / Σ kationów	TIC	PDI	nss SO ₄ ²⁻	nss Ca ²⁺	pAi	AP	NP	
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33

Szrenica

pH	1,00												
przewodność	-0,07	1,00											
Σ kationów	0,23	0,32	1,00										
Σ anionów	0,19	0,36	0,96	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	-0,12	0,02	-0,26	0,01	1,00								
TIC	0,20	0,38	0,98	0,98	-0,13	1,00							
PDI	-0,12	0,02	-0,26	0,01	1,00	-0,14	1,00						
nss SO ₄ ²⁻	0,23	0,30	0,71	0,72	-0,02	0,75	-0,03	1,00					
nss Ca ²⁺	0,08	0,04	0,38	0,39	0,04	0,40	0,03	0,64	1,00				
pAi	-0,10	-0,38	-0,68	-0,73	-0,04	-0,75	-0,04	-0,72	-0,23	1,00			
AP	0,16	0,39	0,79	0,83	0,02	0,85	0,02	0,89	0,40	-0,89	1,00		
NP	0,20	0,14	0,44	0,44	-0,01	0,44	-0,03	0,63	0,91	-0,28	0,43	1,00	

Kamiennik

pH	1,00												
przewodność	0,38	1,00											
Σ kationów	0,47	0,42	1,00										
Σ anionów	0,44	0,47	0,96	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	0,08	0,35	0,24	0,45	1,00								
TIC	0,48	0,45	0,99	0,99	0,35	1,00							
PDI	0,09	0,34	0,26	0,46	1,00	0,37	1,00						
nss SO ₄ ²⁻	0,36	0,28	0,72	0,75	0,41	0,75	0,43	1,00					
nss Ca ²⁺	0,06	0,10	0,26	0,30	0,12	0,25	0,13	0,32	1,00				
pAi	-0,42	-0,38	-0,71	-0,74	-0,48	-0,76	-0,49	-0,81	-0,11	1,00			

Tabela 21 c.d.

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
AP	0,40	0,35		0,78	0,82	0,51	0,82	0,52	0,91	0,16	-0,93	1,00	
NP	0,20	0,13		0,30	0,32	0,15	0,29	0,14	0,19	0,63	-0,23	0,20	1,00
Orle													
pH	1,00												
przewodność	-0,32	1,00											
Σ kationów	0,01	0,36		1,00									
Σ anionów	-0,07	0,45		0,95	1,00								
Σ anionów / Σ kationów	-0,25	0,17		-0,15	0,11	1,00							
TIC	-0,02	0,39		0,97	0,97	-0,03	1,00						
PDI	-0,25	0,16		-0,13	0,12	1,00	-0,01	1,00					
nss SO ₄ ²⁻	-0,18	0,40		0,52	0,68	0,29	0,67	0,28	1,00				
nss Ca ²⁺	-0,16	0,40		0,31	0,50	0,27	0,40	0,24	0,80	1,00			
pAi	0,01	-0,43		-0,77	-0,77	0,02	-0,83	0,01	-0,61	-0,36	1,00		
AP	-0,15	0,44		0,72	0,83	0,22	0,84	0,22	0,94	0,68	-0,76	1,00	
NP	-0,11	0,41		0,25	0,44	0,22	0,34	0,20	0,79	0,94	-0,35	0,64	1,00

3.8.2.5. ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ORAZ CHEMIZMU POKRYWY ŚNIEŻNEJ W SEZONIE ZIMOWYM 2011/2012 W SUDETACH ZACHODNICH

W ramach wyjazdów terenowych prowadzono szczegółowe oznaczenia parametrów fizycznych śniegu w profilu pionowym przez całą pokrywę śnieżną, zgodnie z tabelą cech opracowaną przez Międzynarodową Komisję Śniegu i Lodu [7]. W całym profilu śnieżnym (tzw. „szurfie”) oznacza się wielkość i formę cząstek lodu, zwartość, gęstość, temperaturę oraz wilgotność pokrywy śnieżnej dla wszystkich jednolitych warstw śniegu (Rysunek 34). Ponadto zebrany materiał pomiarowy stanowił podstawę do obliczenia równoważnika wodnego zmagazynowanego w pokrywie śnieżnej, natomiast pobrane z różnych wysokości profilu śnieżnego próbki śniegu wykorzystywano do obliczania całkowitego ładunku zanieczyszczeń zgromadzonego w pokrywie. Pomiary te wykonywano w różnych i bardzo istotnych momentach dla rozwoju pokrywy śnieżnej, co pozwoliło na uzyskanie informacji o zmienności chemizmu, dokonującej się w czasie oraz na różnych poziomach pionowego profilu pokrywy śnieżnej.



Rysunek 34. Wygląd szurfu śnieżnego przygotowanego do oznaczenia cech fizycznych śniegu.

Teren badań obejmował trzy stanowiska pomiarowe Szrenica, Kamiennik, Orle (opisane w pkt. 3.3. niniejszej rozprawy). Poza wyjazdami terenowymi, które pozwalały na zgromadzenie większego materiału pomiarowego, w miejscach Szrenica i Orle prowadzone były również dodatkowe pomiary obejmujące:

- osada Orle w Górach Izerskich (860 m n.p.m.):
 - codzienny pomiar sumy opadu atmosferycznego (deszczomierz Hellmanna);
 - codzienny pomiar miąższości pokrywy śnieżnej;
 - automatyczną rejestrację parametrów meteorologicznych przy użyciu stacji Campell (temperatura i wilgotność powietrza, kierunek i prędkość wiatru, bilans promieniowania krótko- i długofalowego - Rysunek 35A);
 - pomiary temperatury śniegu na wysokości: 40, 80 oraz 120 cm ponad gruntem (Rysunek 35B);
 - rejestrację wydajności uwalniania wody pod pokrywą śnieżną (przechwytywanie fali frontalnej) – rynna usytuowana na gruncie, woda odprowadzana do kolektora ustawionego w odległości ok. 10 m; ta metoda pozwoliła oszacować tempo realnej depozycji zanieczyszczeń z pokrywy śnieżnej do gruntu (Rysunek 36);
 - codzienne pobieranie wody z opadów atmosferycznych oraz wody uwalnianej z pokrywy śnieżnej - do szczegółowych oznaczeń składu chemicznego;
- stanowisko poniżej szczytu Szrenica w Karkonoszach (1330 m n.p.m.):
 - codzienny pomiar sumy opadu atmosferycznego (deszczomierz Hellmanna);
 - rejestrację przebiegu podstawowych parametrów meteorologicznych;
 - codzienny pomiar miąższości pokrywy śnieżnej na terenie otwartym oraz w strefie porośniętej kosodrzewiną;
 - codzienne pobieranie wody z opadów i osadów atmosferycznych, do szczegółowych oznaczeń składu chemicznego.

Ponadto w terenie badań rozstawiono ok. 40 tyczek do pomiaru grubości pokrywy śnieżnej w trakcie wyjazdów patrolowych.

Poza wynikami z pomiarów terenowych do analizy wykorzystano także:

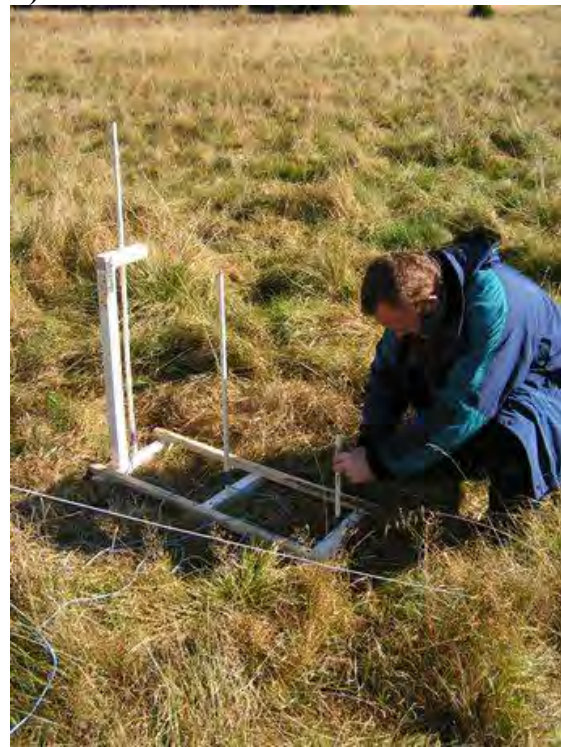
- bazę danych z Obserwatorium Meteorologicznego na Szrenicy – 50-letnia seria pomiarowa;
- materiał pomiarowy zbierany w ramach monitoringu “Eksperymentalne zlewnie Gór Izerkich” prowadzony przez Hydro-Meteorologiczny Instytut w Pradze (CHMU);

- dane z sieci monitoringu prowadzonego przez PIOŚ w ramach sieci EMEP na terenie “Czarnego Trójkąta”;
- dane meteorologiczne i klimatologiczne z krajowych i zagranicznych baz danych dostępne za pośrednictwem Internetu (NCDC, 2002), mapy synoptyczne, sondáže aerologiczne.

A)



B)



Rysunek 35. A) Automatyczna stacja meteorologiczna, B) System do pomiaru temperatury śniegu na wysokości 40, 80 i 120 cm ponad gruntem (stanowisko Orle).



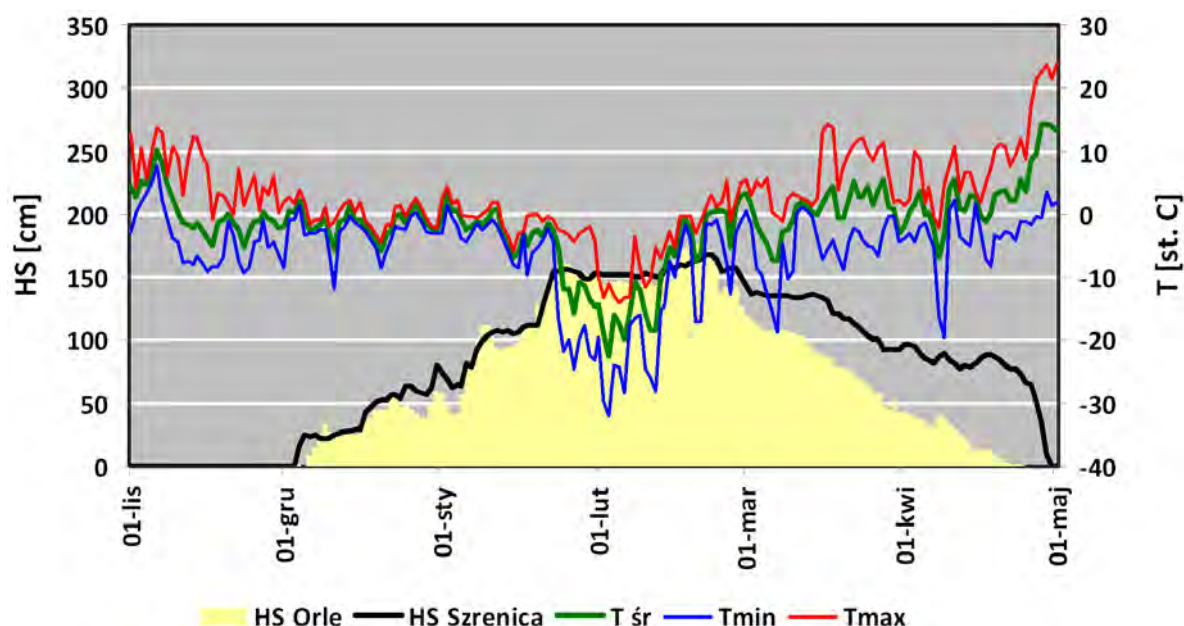
Rysunek 36. Poletko śnieżne z centralnie usytuowaną rynną oraz skrzynia z kolektorem do gromadzenia wody (stanowisko Orle).

3.8.2.5.1. ZMIANY FIZYCZNYCH CECH POKRYWY ŚNIEŻNEJ NA PRZYKŁADZIE SEZONU ZIMOWEGO 2011/2012

Pomiary cech fizycznych pokrywy śnieżnej prowadzono we wszystkich sezonach zimowych, bardziej regularne pomiary odbywały się w ostatnich dwóch sezonach (2010/2011 oraz 2011/2012). Ze względu na bardziej śnieżną zimę oraz znacznie ciekawszy przebieg pokrywy śnieżnej i warunków meteorologicznych, zdecydowano się, na zaprezentowanie analizy obejmującej przede wszystkim sezon zimowy 2011/2012.

Trwała pokrywa śnieżna w Karkonoszach oraz Górach Izerskich pojawiła się dopiero w pierwszych dniach grudnia (to oznacza ponad miesięczne opóźnienie w porównaniu do warunków przeciętnych - Rysunek 37). W grudniu i styczniu warstwa śniegu bardzo szybko przyrastała, by 25-go stycznia, na Szrenicy oraz w Orlu, osiągnąć odpowiednio 155 oraz 162 cm. W tym czasie w Orlu (825 m n.p.m.) odnotowano 8 dni ze średnią temperaturą dobową > 0 °C. Okresy z odwilżą były krótkie, ponieważ trwały jedynie 2-3 dni. Stąd też metamorfizm termiczny nie odgrywał zbyt dużej roli w zmianie parametrów fizycznych śniegu – szczególnie dotyczy to stanowiska Kamiennik (Rysunek 38A, Tabela 22). W całym, ponad 3-metrowym profilu występował suchy śnieg drobno- i średnioziarnisty o dość dużej gęstości wynikającej z saltacji i następnie defragmentacji płatków śniegu pod wpływem wiatru. Widocznych jest kilka warstewek lodoszreni w dolnej części pokrywy śnieżnej, które odpowiadają kolejnym, krótkim okresom odwilżowym (wąskie pasy z kategorią E przebiegające przez kolumny F, D i K w dolnej części profilu, Rysunek 38A, Tabela 22). W Orlu, położonym o 400 m niżej, wspomniane, krótkie okresy odwilżowe spowodowały przemoknięcie 40 cm warstwy śniegu w spągu (Rysunek 39A, Tabela 22).

Po okresie szybkiego wzrostu pokrywy śnieżnej przyszedł czas na jej stabilizację (Rysunek 37). Od 25-go stycznia do 14-go lutego odnotowano znaczne ochłodzenie, co należy wiązać z przewagą pogody wyżowej oraz adwekcją mroźnego powietrza polarno-kontynentalnego i arktycznego. We wspomnianym okresie dobową temperaturę minimalną w Orlu spadała regularnie poniżej -15 °C, a w 13 przypadkach była nawet niższa od -20 °C. Konsekwencją szybkiego przyrostu pokrywy śnieżnej, braku poważniejszej odwilży, a potem pojawienia się fali chłodu, był znaczny spadek temperatury w profilu śnieżnym. Brak warstw lodoszreni w górnej części pokrywy śnieżnej przełożył się na dość swobodny przepływ chłodu nawet na głębokość 1-2 m.



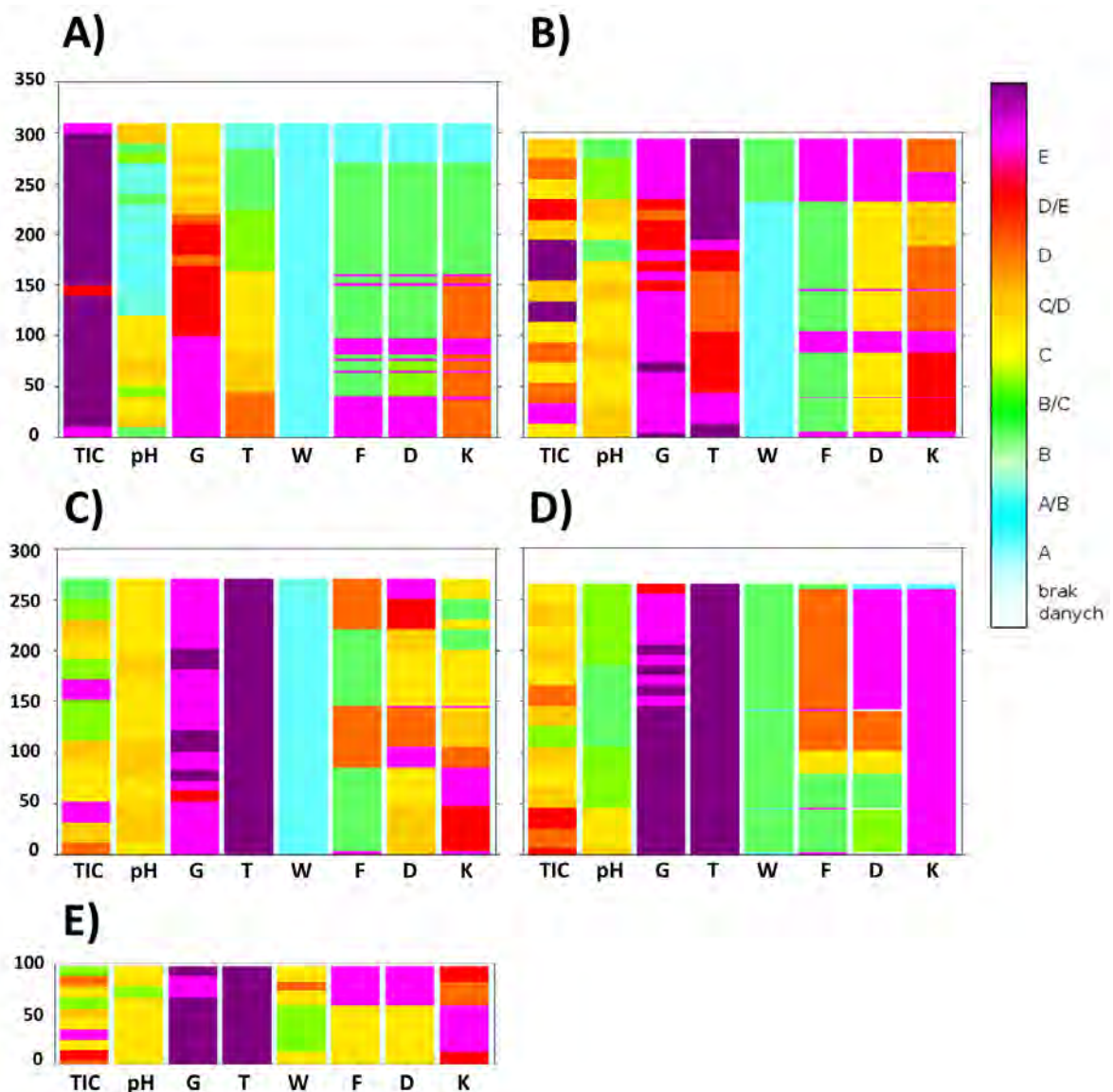
Rysunek 37. Przebieg temperatury średniej dobowej, minimalnej i maksymalnej w Orlu w Górach Izerskich oraz miąższości pokrywy śnieżnej na Szrenicy w Karkonoszach i Orlu w sezonie zimowym 2011/2012.

Tabela 22. Objasnienia do wykresów prezentujących cechy fizyczno-chemiczne pokrywy śnieżnej.

	TIC [$\mu\text{M}\cdot\text{dm}^{-3}$]	pH	G [$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	T [°C]	W [% wody]	D [mm]	K [N]
1	2	3	4	5	6	7	8
A	< 20,0	< 3,00	< 0,075	< -20,0	0	< 0,2	< 20
A/B	20÷30	3,0÷3,5	0,075÷0,100	-20,0÷-10,0	0/3	< 0,2/0,2÷0,5	< 20/20÷150
B	30÷40	3,5÷4,0	0,100÷0,150	-10,0÷-6,0	3	0,2÷0,5	20÷150
B/C	40÷55	4,0÷4,5	0,150÷0,200	-6,0÷-4,0	3/3÷8	0,2÷0,5/0,5÷1,0	20÷150/150÷500
C	55÷70	4,5÷5,0	0,200÷0,250	-4,0÷-2,0	3÷8	0,5÷1,0	150÷500
C/D	70÷85	5,0÷6,0	0,250÷0,300	-2,0÷-1,0	3÷8/8÷15	0,5÷1,0/1,0÷2,0	150÷500/500÷1000
D	85÷105	6,0÷6,5	0,300÷0,350	-1,0÷-0,5	8÷15	1,0÷2,0	500÷1000
D/E	105÷130	6,5÷7,0	0,350÷0,400	-0,5÷-0,2	8÷15/ > 15	1,0÷2,0/2,0÷5,0	> 1000
E	> 130,0	> 7,00	> 0,400	> -0,2	> 15	2,0÷5,0	lód

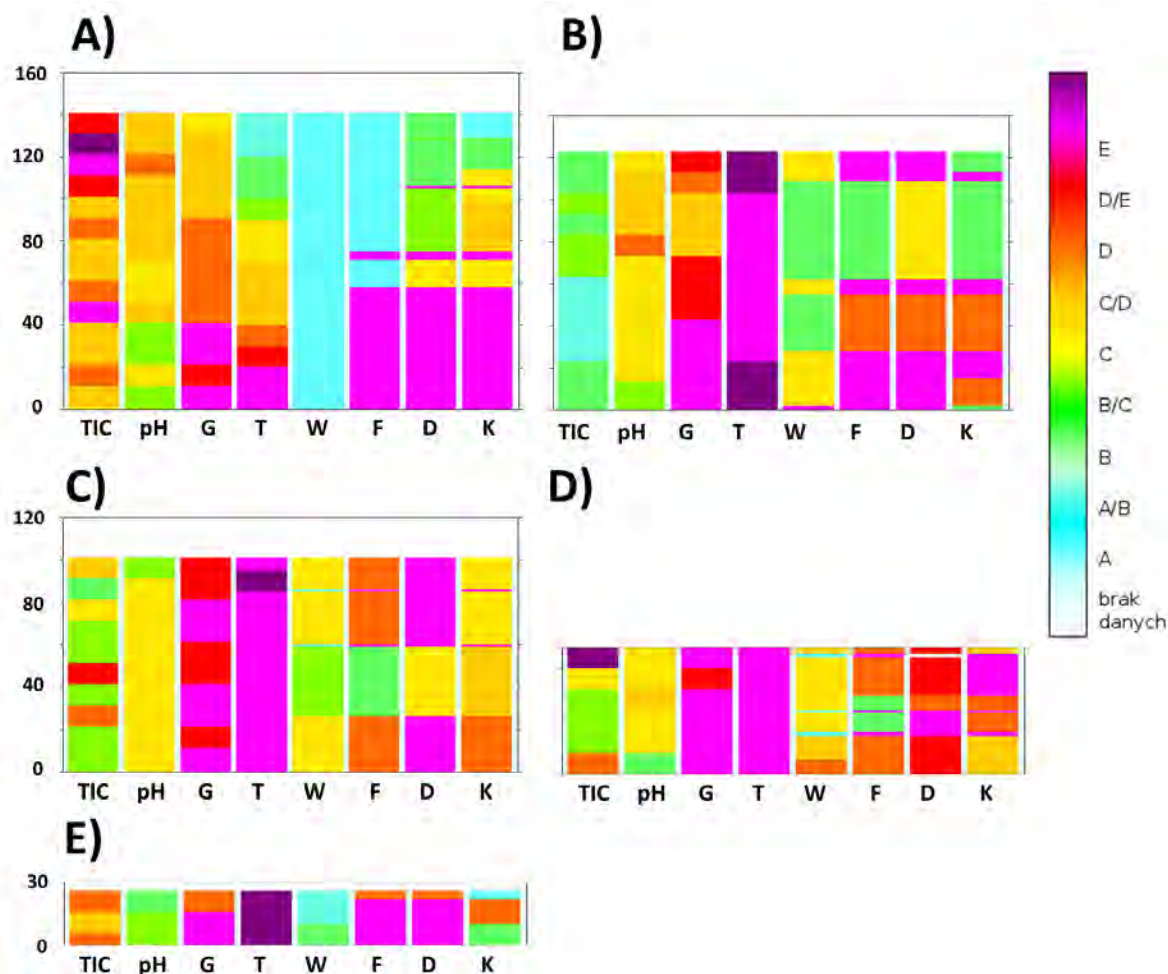
TIC (Total Inorganic Ionic Content) – całkowity ładunek jonowy; G – gęstość śniegu; T – temperatura; W – wilgotność; D – wielkość ziaren; K – zwartość pokrywy śnieżnej

* **parametr F** na wykresach charakteryzuje formę ziaren, tzn. stopień ich metamorfizacji (od niezdeformowanego płatka śniegu do polikryształów): A) opad świeży i temperatura śniegu < 0 °C; B) obejmuje przypadki z opadem świeżym i temperaturą = 0 °C, cząstki fragmentaryczne lub sytuacje z rozwojem szronu wgłębnego; C) metamorfizm termiczny (kryształy drobno- i średnioziarniste); D) metamorfizm termiczny (kryształy gruboziarniste); E) metamorfizm termiczny (kryształy bardzo gruboziarniste).



Rysunek 38. Cechy fizyczno-chemiczne w profilu pionowym pokrywy śnieżnej w miejscu pomiarowym Kamiennik w dniach: A) 01.02.12, B) 15.03.12, C) 27.03.12, D) 17.04.12 oraz E) 08.05.12.

W miejscach pomiarowych Kamiennik i Orle, szurfy śnieżne wykonano odpowiednio 1-go lutego oraz 31-go stycznia. Miąższość pokrywy śnieżnej wynosiła odpowiednio 309 oraz 141 cm (Rysunek 38A,39A, Tabela 22). W obu stanowiskach temperatura śniegu w warstwie do 30 cm spadła poniżej $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jednocześnie w miejscu Kamiennik, w blisko dwu metrowej warstwie, utrzymywała się ona regularnie poniżej $-2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Należy założyć zatem, że wychłodzenie śniegu było jeszcze większe, ponieważ mroźna pogoda utrzymywała się przez kolejne dwa tygodnie, a do ostatnich dni lutego temperatura powietrza nadal nie wzrastała powyżej $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.



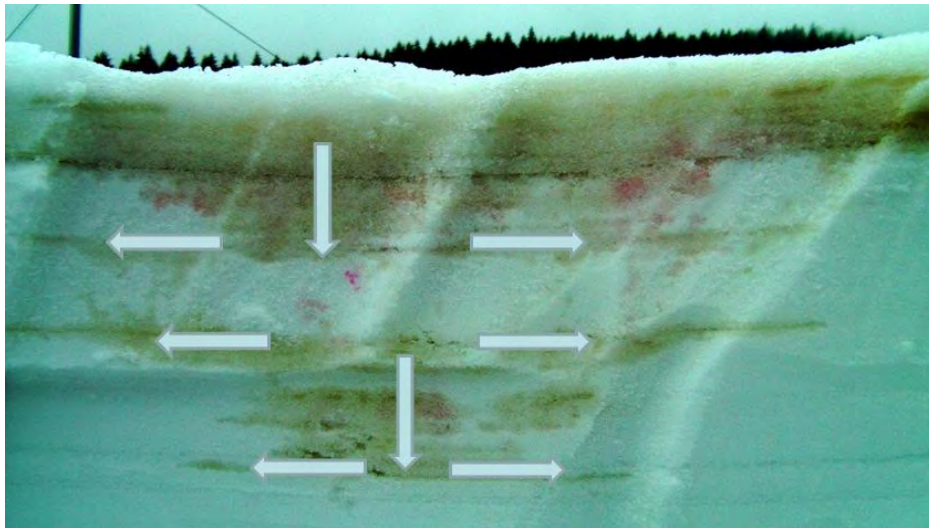
Rysunek 39. Cechy fizyczno-chemiczne w profilu pionowym pokrywy śnieżnej w stanowisku Orle w dniach: A) 31.01.12, B) 01.03.12, C) 15.03.12, D) 27.03.12 oraz E) 17.04.12.

Do radykalnej zmiany w rozwoju pokrywy śnieżnej doszło w ostatnich dniach lutego, kiedy rozpoczęła się głębsza odwilż, której w początkowej fazie towarzyszył bardzo wydajny opad deszczu (suma dobową wyniosła ok. 30 mm). Od 28-go lutego do 3-go marca temperatura maksymalna w Orle przekraczała nawet 5 °C. Skutki jakie spowodowała ta odwilż rozpoznano po wykonaniu szurfu 15-go marca w miejscu pomiarowym Kamiennik oraz 1-go marca w Orle (Rysunek 38B,39B, Tabela 22). W obu przypadkach w górnej części profilu, tj. w strefie perkolacji, pojawiła się warstwa przemoczonego, silnie zmetamorfizowanego i gruboziarnistego śniegu. W miejscu pomiarowym Kamiennik, 15-go marca, warstwa ta miała grubość około 60 cm, a w Orle (1-go marca, trzeciego dnia od początku odwilży) objęła ona jedynie 15 cm. W ten sposób udokumentowano górną warstwę w której odbywała się perkolacja oraz poniżej tą część, w której nie widać żadnych zmian cech fizycznych śniegu.

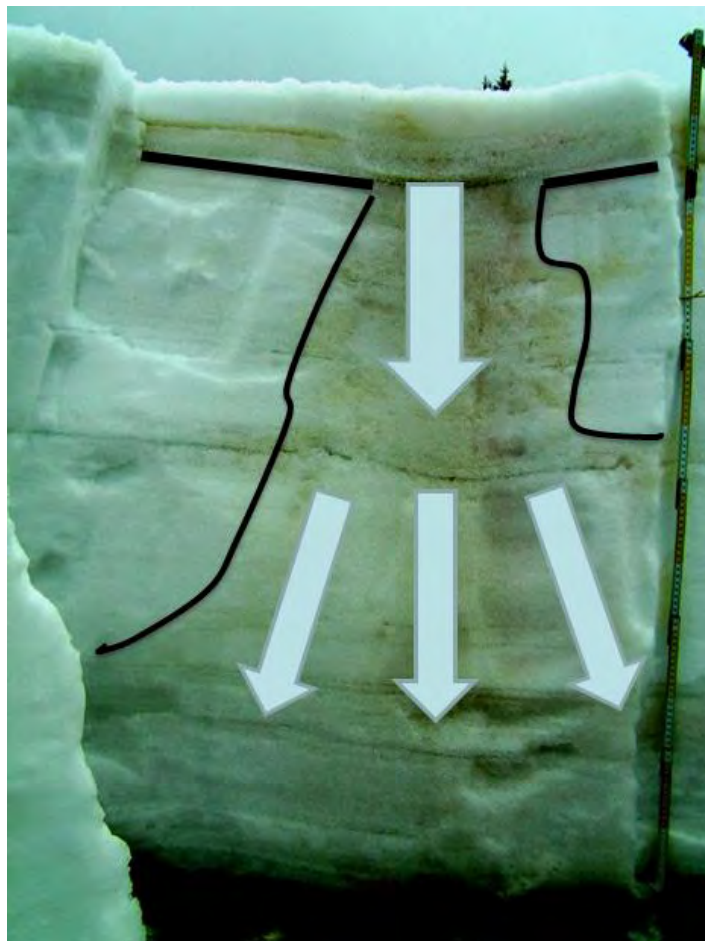
W czasie prowadzonych prac terenowych zainteresowano się, wyraźnie widocznymi, nieco ciemniejszymi pasami widocznymi na powierzchni śniegu (Rysunek 40). Dodatkowe szurfy śnieżne wykonane w takich miejscach wykazały, że są to linie znacznie wydajniejszego drenażu wody (z topniejącego śniegu i padającego deszczu) w wierzchniej warstwie pokrywy śnieżnej. Dzięki metodzie barwienia śniegu okazało się, że wzdłuż linii takiego drenażu pojawiają się często kominy perkolacyjne, które umożliwiają penetrację wody aż do gruntu (Rysunek 41,42). To oznacza, że perkolacja, która zazwyczaj przebiega frontalnie, aeralnie w dół, jest tym razem ograniczona i zawieszona. Mechanizm ten funkcjonuje wydajniej tylko wzdłuż wspomnianych wcześniej linii drenażu. To są jedyne miejsca, gdzie perkolacja sięga gruntu i gdzie dochodzi do realnej depozycji zanieczyszczeń (Rysunek 42). Głębsza analiza tego zjawiska wskazuje, że do jego wystąpienia w istotny sposób przyczyniło się znaczne wychłodzenie w całym profilu śnieżnym o dość znacznej miąższości. Drugim, bardzo ważnym czynnikiem była gwałtowna odwilż, której towarzyszył dość wydajny opad deszczu. W tej sytuacji woda, która podlegała aeralnej perkolacji napotykała na warstwy, których temperatura była wyraźnie niższa od zera. Pomiarów temperatury śniegu wykonane 29.02.12 w miejscu pomiarowym Kamiennik wykazały, że w całej warstwie przemoczonego śniegu (około 60 cm) temperatura utrzymywała się na poziomie 0 °C, natomiast poniżej (w warstwie od 120 do 230 cm ponad gruntem) mieściła się w przedziale od -2 do -3,5 °C.



Rysunek 40. Widoczne na powierzchni śniegu linie drenażu wody – 1,5 doby od rozpoczęcia odwilży, doba z intensywnym opadem deszczu (ok. 30 mm); okolice stanowiska „Ośrodek Kamińczyk” (29.02.12).

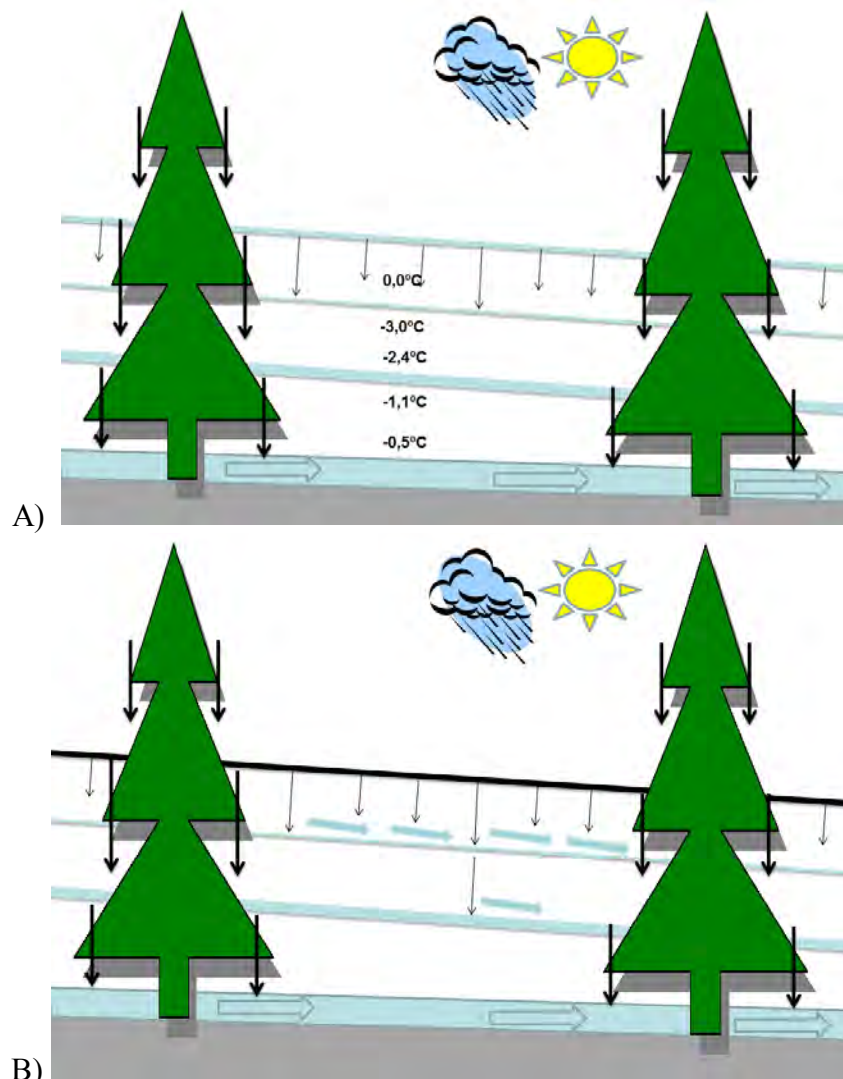


Rysunek 41. Perkolacja wody przez pokrywą śnieżną z istotną rolą kolejnych warstw lodoszreni w pionowej redystrybucji wody (2,5 doby od rozpoczęcia odwilży, doba z intensywnym opadem deszczu - ok. 30 mm opadu; stanowisko Orle - 01.03.12).



Rysunek 42. Kolumna perkolacyjna widoczna w centralnej części odsłoniętego profilu śnieżnego na stanowisku w Orle (2,5 doby od rozpoczęcia odwilży, doba z intensywnym opadem deszczu - ok. 30 mm opadu). Dla uzyskania lepszego efektu wizualnego wierzchnia warstwa śniegu została zabarwiona nadmanganianem potasu (01.03.12).

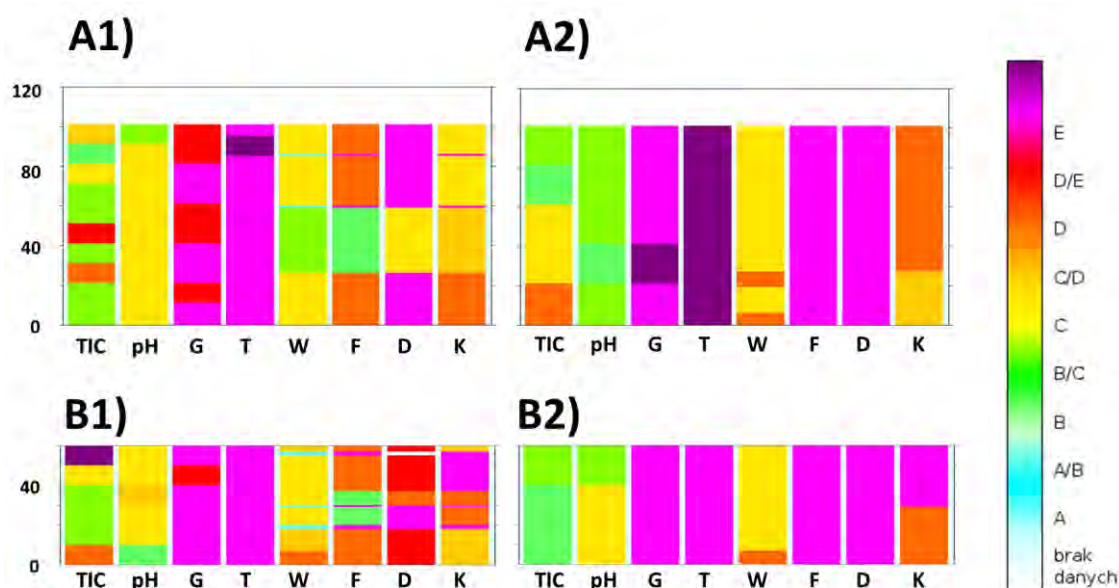
Na kontakcie przesiąkającej wody i „wychłodzonego śniegu” (w spągu strefy aeralnej perkolacji) dochodziło do powstawania warstwy lodoszreni, która z jednej strony bardzo skutecznie ograniczała przepływ wody w głąb pokrywy, a z drugiej strony prowadziła do powstania, wspomnianych wcześniej, linii drenażu wody. Obserwacje prowadzone w terenie pozwoliły także udokumentować fakt występowania kominów perkolacyjnych pod okapem pojedynczych świerków. Sprzyja temu: przerwanie ciągłości warstw w pokrywie śnieżnej przez obecność pnia drzewa, warstwa śniegu o mniejszej miąższości pod jego okapem oraz występowanie wydajnego osadu ciekłego (szczególnie istotne w strefie górnej granicy lasu). Schemat ideowy przebiegu wyżej opisanych zjawisk zaprezentowano na rysunku 43.



Rysunek 43. Schemat redystrybucji wody w pokrywie śnieżnej, uzyskany na podstawie pomiarów przeprowadzonych na stanowiskach Kamiennik, Orle w sezonie zimowym 2011/2012. A) pierwsza doba po rozpoczęciu odwilży, uruchomienie „kolumny perkolacyjnej” pod okapem świerków; aeralna perkolacja ograniczona warstwą lodoszreni; rola opadu podokapowego, a w tym głównie osadu ciekłego, B) drenaż topniejącej wody z uwzględnieniem roli warstw lodoszreni.

Pomiary wykonywane w dalszej części sezonu zimowego wykazały, że przebieg warunków meteorologicznych od grudnia 2011 do końca lutego 2012, miał swoje konsekwencje, aż do końca sezonu zimowego. Kolejne wykonywane szurfy dokumentowały słabe tempo aeralnej perkolacji w głąb pokrywy śnieżnej, a tym samym istotne znaczenie odprowadzania wody i zanieczyszczeń do gruntu poprzez stale funkcjonujące kominy perkolacyjne. Pomimo postępującej odwilży (w drugiej połowie marca oraz w kwietniu) wciąż widoczna jest warstwa śniegu, który praktycznie nie został objęty procesami metamorfizmu termicznego. Na wykresach prezentujących właściwości fizyczno-chemiczne pokrywy śnieżnej, jest ona widoczna w środkowej i dolnej części profilu śnieżnego (Rysunek 38C,D,E, 39C,D, Tabela 22; drobno- i średnioziarnisty śnieg oznaczony kolorem zielonym i żółtym w kolumnie F i D).

Dla porównania, na rysunku 44 zaprezentowano zestawienie cech fizyczno-chemicznych śniegu dla stanowiska Orle w dniach 15-ym i 27-ym marca. Dokumentują one różnice pomiędzy tą częścią pokrywy śnieżnej, gdzie aeralna perkolacja jest zatrzymana przez warstwy lodoszreni oraz tą, gdzie zidentyfikowano obecność kolumna perkolacyjnego. W pierwszym przypadku (Rysunek 44A1,B1, Tabela 22) wyraźnie widoczna jest warstwa słabo zmetamorfizowanego śniegu w środkowej części warstwy śniegu (strefa oznaczona kolorem zielonym i żółtym w kolumnie F i D). Z kolei w zasięgu kominów perkolacyjnych w całym profilu występował śnieg silnie zmetamorfizowany, grubo i bardzo gruboziarnisty w formie polikryształów.



Rysunek 44. Cechy fizyczno-chemiczne w profilu pionowym pokrywy śnieżnej w stanowisku Orle w dniach: A) 15.03.12, B) 27.03.12 (cyfra 1 – oznacza szurf wykonany w strefie, gdzie nie stwierdzono obecności „kolumny perkolacyjnej”, cyfra 2 – oznacza szurf wykonany w strefie „kolumny perkolacyjnej”).

3.8.2.5.2. ZMIANY CHEMIZMU POKRYWY ŚNIEŻNEJ NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH WYNIKÓW Z SEZONU ZIMOWEGO 2011/2012

Znaczenie pokrywy śnieżnej w kształtowaniu struktury przychodu wody oraz depozycji zanieczyszczeń opisano szczegółowo w punktach 1.3 i 1.4 niniejszej rozprawy. Tempo depozycji zanieczyszczeń uwolnianych z pokrywy śnieżnej jest bardzo ściśle powiązane z liczbą i głębokością epizodów odwilżowych. Poniżej przedstawiono zmiany chemizmu pokrywy śnieżnej na przykładzie wybranych wyników z sezonu pomiarowego 2011/2012.

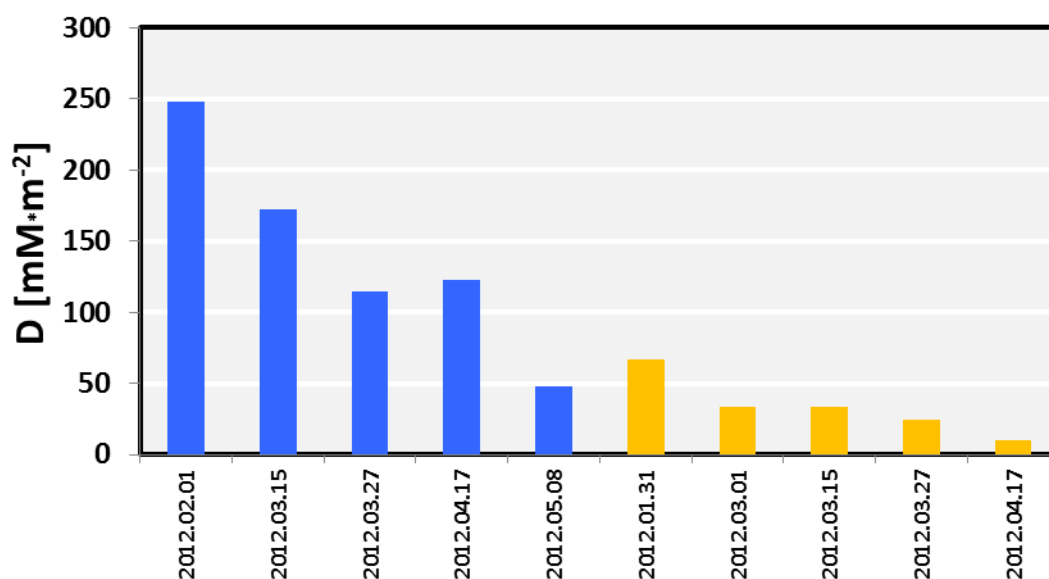
Największy całkowity ładunek jonowy w miejscu pomiarowym Kamiennik, w sezonie zimowym 2011/2012, zmierzono 1-go lutego i wyniósł on 249,7 mMoli/m² (Tabela 23, Rysunek 45). Tak dużą wielkość należy odnosić do warstwy śniegu o miąższości 309 cm, której równoważnik wodny sięgał 1087 mm i która została uformowana w ciągu zaledwie dwóch miesięcy (grudzień 2011 oraz styczeń 2012 roku). W tym czasie nie odnotowano na tyle istotnych epizodów ablacyjnych, które doprowadziłyby do odprowadzenia wody z pokrywy śnieżnej do gruntu. Stąd w pokrywie znajdował się w zasadzie cały ładunek zanieczyszczeń. Największy udział w strukturze jonowej miały siarczany oraz azotany (odpowiednio 62,1 oraz 53,6 mMoli/m² - Tabela 23, Rysunek 46). Kolejne miejsca zajmowały jony których obecność należy wiązać z aerozolem morskim: Cl⁻ oraz Na⁺ (35,5 i 36,1 mMoli/m²). Tak duży ich udział jest konsekwencją bardzo dynamicznej cyrkulacji cyklonalnej oraz adwekcji mas powietrza polarno-morskiego, co przełożyło się na bardzo wydajne opady śniegu. Kolejne miejsce w strukturze jonowej przypadło dla jonu H⁺ z ładunkiem na poziomie 25,1 mMoli/m².

Porównując ładunek zanieczyszczeń zawartych w pokrywie śnieżnej 1-go lutego oraz 15-go marca można oszacować jaka ich część została uwolniona w czasie odwilży, która miała miejsce od 28.02.-3.03. oraz pomiędzy 10-15.03. 2012 roku (Tabela 23). Uzyskana wielkość 77,4 mMoli/m² jest niepełna ponieważ pomiędzy tymi datami występowały jeszcze opady śniegu, które doprowadziły ostatecznie do wzrostu równoważnika wodnego z 1087 (1-go lutego) do 1249 mm (15-go marca). W tej porcji zanieczyszczeń, które na tym etapie zostały uwolnione z pokrywy śnieżnej w miejscu pomiarowym Kamiennik, istotną rolę odegrał jon wodorowy (H⁺) - 16 mMoli/m². Taki ładunek odpowiada połowie rocznej zdolności buforowej skał magmowych, z których zbudowane są Karkonosze.

Tabela 23. Ładunek zanieczyszczeń zawartych w pokrywie śnieżnej w sezonie zimowym 2011/2012.

Obliczony parametr	HSW*	pH	PE*	TIC*	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
	[mm]		[μS/cm]					[mMoli/m ²]					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Kamiennik													
2012.02.01	1087	5,98	13,4	249,7	35,5	53,6	62,1	36,1	9,4	0,7	3,9	22,6	25,1
2012.03.15	1249	5,28	8,2	172,3	30,5	13,6	25,7	16,9	15,5	4,6	11,8	31,5	9,1
2012.03.27	1267	5,12	8,1	115,0	18,0	12,8	7,2	22,9	13,5	0,9	8,2	8,5	11,4
2012.04.17	1324	5,78	6,0	122,4	19,1	10,9	9,4	7,5	20,3	1,5	12,5	22,9	3,0
2012.05.08	512	5,39	3,3	48,0	9,7	1,3	4,0	2,6	10,6	0,5	5,0	6,2	1,1
Orle													
2012.01.31	467	5,06	8,5	66,5	5,4	12,2	10,8	6,3	3,1	0,1	1,7	8,6	12,3
2012.03.01	465	5,14	6,8	33,0	3,3	3,6	4,8	4,4	1,9	0,3	1,6	2,6	4,7
2012.03.15	404	5,31	4,8	33,6	3,8	2,2	2,7	2,8	4,8	0,7	1,9	5,4	2,2
2012.03.27	262	5,31	5,6	20,9	2,2	1,9	2,1	2,3	3,9	0,2	2,4	3,9	1,6
2012.04.17	99	5,92	9,9	10,0	1,1	0,7	1,5	0,7	3,3	0,1	0,1	1,3	0,1

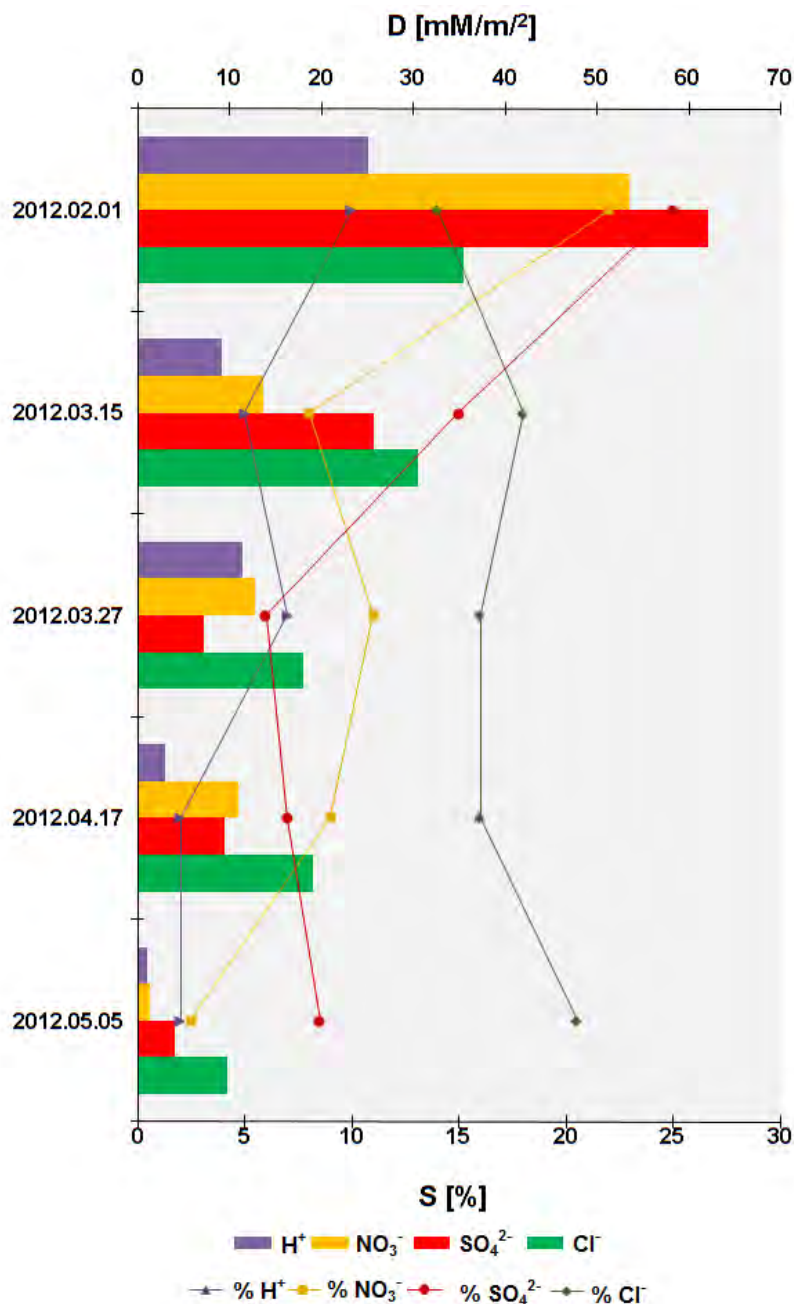
* HSW (równowaznik wodny); PE (przewodność); TIC (sumaryczny ładunek jonowy)



Rysunek 45. Całkowity ładunek zanieczyszczeń zawartych w pokrywie śnieżnej w kolejnych etapach jej przebiegu (stanowisko Kamiennik – kolor niebieski, stanowisko Orle – kolor złoty).

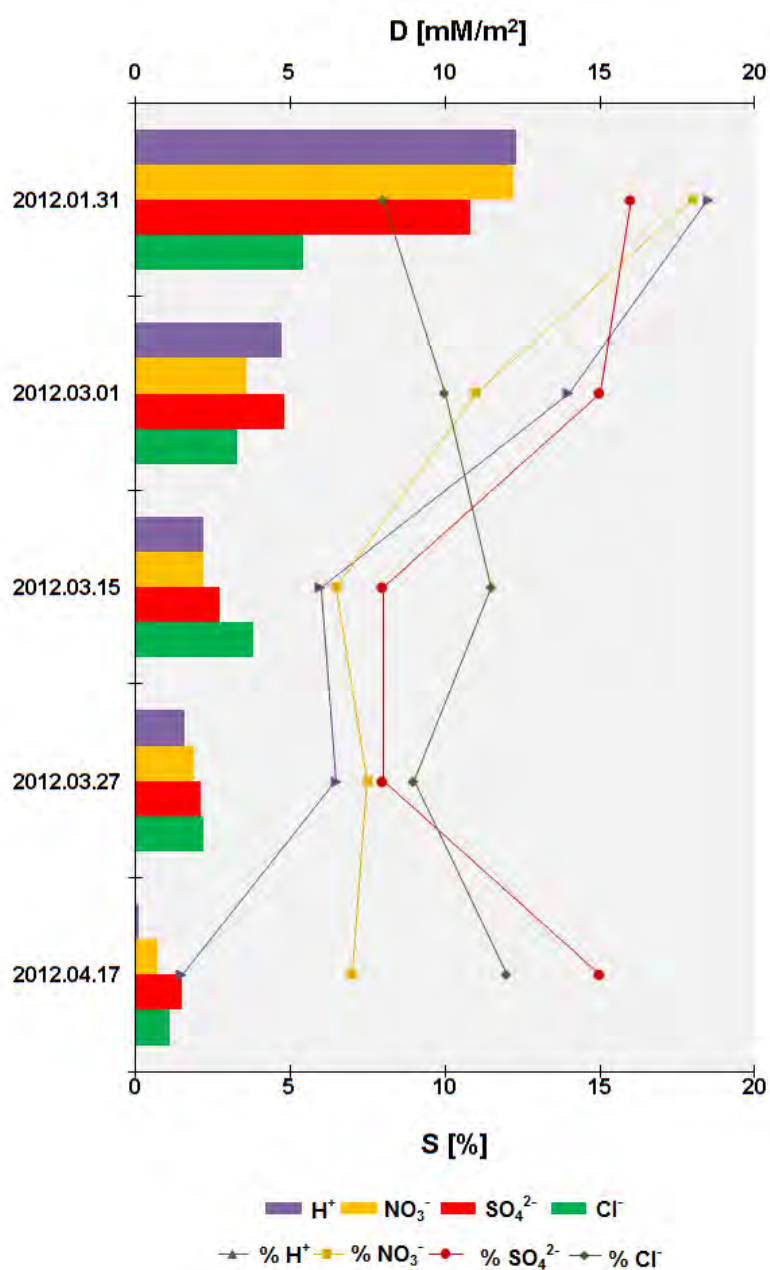
Zaprezentowane wyniki dokumentują, iż to właśnie w czasie odwilży dochodzi do najbardziej wydajnego odprowadzania zanieczyszczeń z pokrywy śnieżnej. Zjawisko to zostało określone mianem „fali frontalnej” (ang. “ionic pulse”).

Wyniki oznaczeń chemicznych, wskazują również, że w czasie pierwszej odwilży do grupy najszybciej uwalnianych jonów należy zaliczyć H^+ , NO_3^- oraz SO_4^{2-} (Tabela 23, Rysunek 46,47). Udział jonu wodorowego w pokrywie śnieżnej zmierzony 15-go marca był już o 64 % niższy w odniesieniu do sytuacji z 1-go lutego. Istotne zmiany dotyczyły także azotanów (spadek o 75 %) oraz siarczanów (36 %). Tymczasem ładunek policzony dla pozostałych składników był niewielki lub nawet wzrósł. Kolejność uwalnianych jonów, w wyniku zjawiska “fali frontalnej” jest szeroko udokumentowana w literaturze [57,76-78].



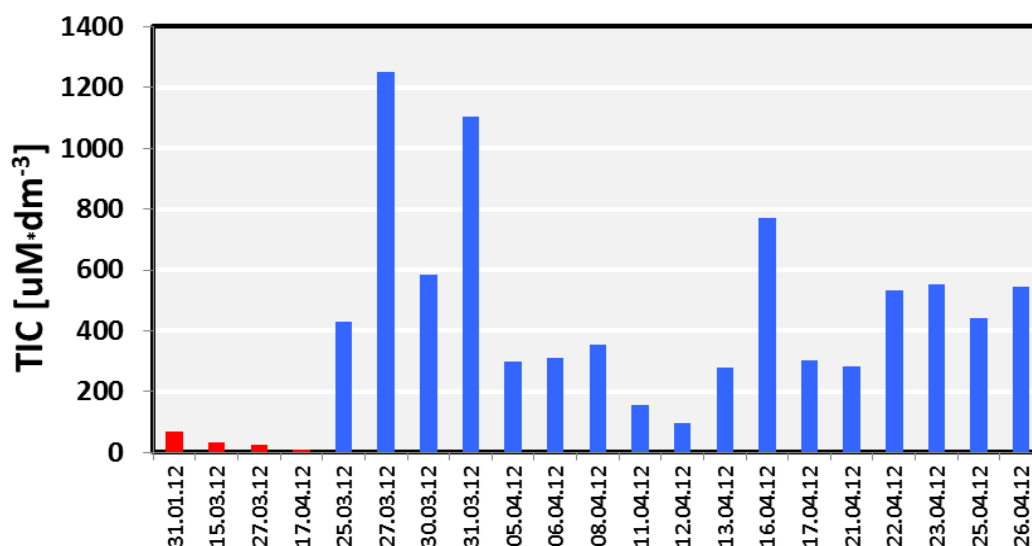
Rysunek 46. Struktura składu chemicznego oraz obliczony ładunek dla wybranych zanieczyszczeń zmagazynowanych w pokrywie śnieżnej w sezonie zimowym 2011/2012, w miejscu pomiarowym Kamiennik.

Przypuszcza się, że zróżnicowane tempo uwalniania kolejnych jonów należy odnosić do sposobu ich włączania do kryształu śniegu (lodu) [60]. Dla przykładu, jądra kondensacji w postaci aerozolu morskiego są najczęściej uwięzione wewnątrz kryształu lodu, a te składniki, które są wymywane w czasie opadania płatków śniegu przez warstwę graniczną atmosfery (przede wszystkim SO_4^{2-} i NO_3^-) są przytwierdzone do powierzchni kryształu i przez to w czasie odwilży mogą być uwalniane jako pierwsze [61,77]. Zwraca się także uwagę na to, że jony Na^+ i Cl^- są łatwiej rozpuszczalne w lodzie, a przez to najslabiej mobilne w czasie odwilży [60].



Rysunek 47. Struktura składu chemicznego oraz obliczony ładunek dla wybranych zanieczyszczeń zmagazynowanych w pokrywie śnieżnej w sezonie zimowym 2011/2012, w miejscu pomiarowym Orle.

Przedstawione powyżej wyniki wskazują, że stężenie zanieczyszczeń w pierwszych porcjach wody przepływających pokrywą śnieżną powinno być większe w odniesieniu do przeciętnego stężenia w całym profilu śnieżnym. Potwierdzenie znajdujemy w materiale zebranym w miejscu pomiarowym Orle, gdzie uruchomiono system pobierania wody spod pokrywy śnieżnej (Rysunek 48). Pierwsze porcje wody pojawiały się w tym kolektorze dopiero po 24-ym marca, a stężenie zanieczyszczeń w kolejnych dobowych porcjach wody było nawet 20-krotnie większe, niż przeciętne w całym profilu śnieżnym. Na obszarach, gdzie pokrywa ma niewielką miąższość, ten współczynnik mieści się w przedziale od 2 do 6 i spada wyraźnie do 0,2-0,5 po odprowadzeniu z pokrywy śnieżnej ponad połowy równoważnika wodnego [60,75].



Rysunek 48. Całkowity ładunek jonowy pokrywy śnieżnej w Orlu w sezonie zimowym 2011/2012 (kolor czerwony) oraz w próbkach wody reprezentującej falę frontalną, gromadzonych w systemie dobowym (kolor niebieski).

3.8.2.6. WYKORZYSTANIE CHEMOMETRII NA ETAPIE OPRACOWANIA WIELOPARAMETROWYCH ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ ANALITYCZNYCH PRÓBEK ŚNIEGU POBRANYCH Z SZURFÓW NA TERENIE SUDETÓW ZACHODNICH

Współczesna chemometria stanowi potężne narzędzie umożliwiające precyzyjną ocenę stanu środowiska. Do głównych aplikacji badań chemometrycznych wykorzystywanych w monitoringu środowiska należą [319,320]:

- analiza zmian poziomu stężeń analitów w czasie;
- identyfikacja źródeł zanieczyszczeń;
- wyjaśnienie zależności pomiędzy grupami analitów;

- wizualizacja wewnętrznej struktury wielowymiarowego zbioru danych.

Aby wydobyć użyteczną informację z wielowymiarowych układów danych pomiarowych dotyczących oznaczania związków organicznych i nieorganicznych w próbkach śniegu i ułatwić wizualizację otrzymanych wyników, zastosowano znane techniki chemometryczne.

Analizie chemometrycznej poddano tylko wybrane próbki śniegu zebrane w sezonie zimowym 2011/2012, we wszystkich miejscach pomiarowych (Szrenica – S, Kamiennik – K, Orle – O). Próbki pobrane były w trzech kolejnych fazach istnienia pokrywy śnieżnej: II – stabilizacji, III – ponownego wzrostu pokrywy śnieżnej oraz IV – ablacji, z szurfów o różnych wysokościach, które to uśredniono do 6 warstw (głębokości). Oznaczono w nich stężenia wybranych związków nieorganicznych i organicznych.

Cały zbiór danych został poddany najpierw obróbce chemometrycznej z zastosowaniem:

- **analizy wiązkowej** (metoda ta przedstawia w formie odpowiedniego diagramu (drzewa) hierarchiczne grupowanie zbioru obiektów, np. cech) [321];
- **analizy głównych składowych** (głównym celem podejścia chemometrycznego opartego na zastosowaniu techniki PCA jest wykrycie wewnętrznej struktury danych pomiarowych i opisanie jej za pomocą parametrów: czynników lub głównych składowych, które z tej struktury wynikają) [322].

Następnie wykorzystano **samoorganizujące mapy (SOM)** celem potwierdzenia występowania różnic między poszczególnymi miejscami, zmiennymi oraz fazami tworzącymi zbiór danych (3 miejsca pobierania próbek – w każdym 6 głębokości pobierania w osobnym szurfie), 17 zmiennych danych chemicznych oraz 3 wyróżnione fazy podczas okresu zalegania pokrywy śnieżnej – stabilizacji, ponownego wzrostu pokrywy śnieżnej i ablacji). Wobec tego zbiór danych wszystkich obiektów ma wymiar 54x17. Należy nadmienić również, że tylko wskaźniki chemiczne użyte były do interpretacji chemometrycznej (włączając w to pomiar przewodności).

Głównym celem obróbki danych jest uzyskanie informacji o występujących zależnościach we wszystkich trybach zbioru danych (lokalizacja próbek wraz z głębokościami, zmiennymi chemicznymi i fazami oraz zmienną czasową). W sposób przekonujący udowodniono, że nie ma konieczności analizy wieloparametrowych składników głównych aby zinterpretować uzyskane wyniki.

Celem głębszego zrozumienia możliwych ukrytych efektów, opracowano oddzielne zbiory danych dla trzech różnych lokalizacji (Szrenica – S, Kamiennik – K, Orle – O).

3.8.2.6.1. WYKORZYSTANIE KLASYCZNEJ TECHNIKI PCA ORAZ ANALIZY WIĄZKOWEJ NA ETAPIE OCENY ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE ANALIZY ZEBRANYCH PRÓBEK ŚNIEGU W TRZECH PUNKTACH POMIAROWYCH (SZRENICA, KAMIENNIK, ORLE)

LOKALIZACJA: SZRENICA

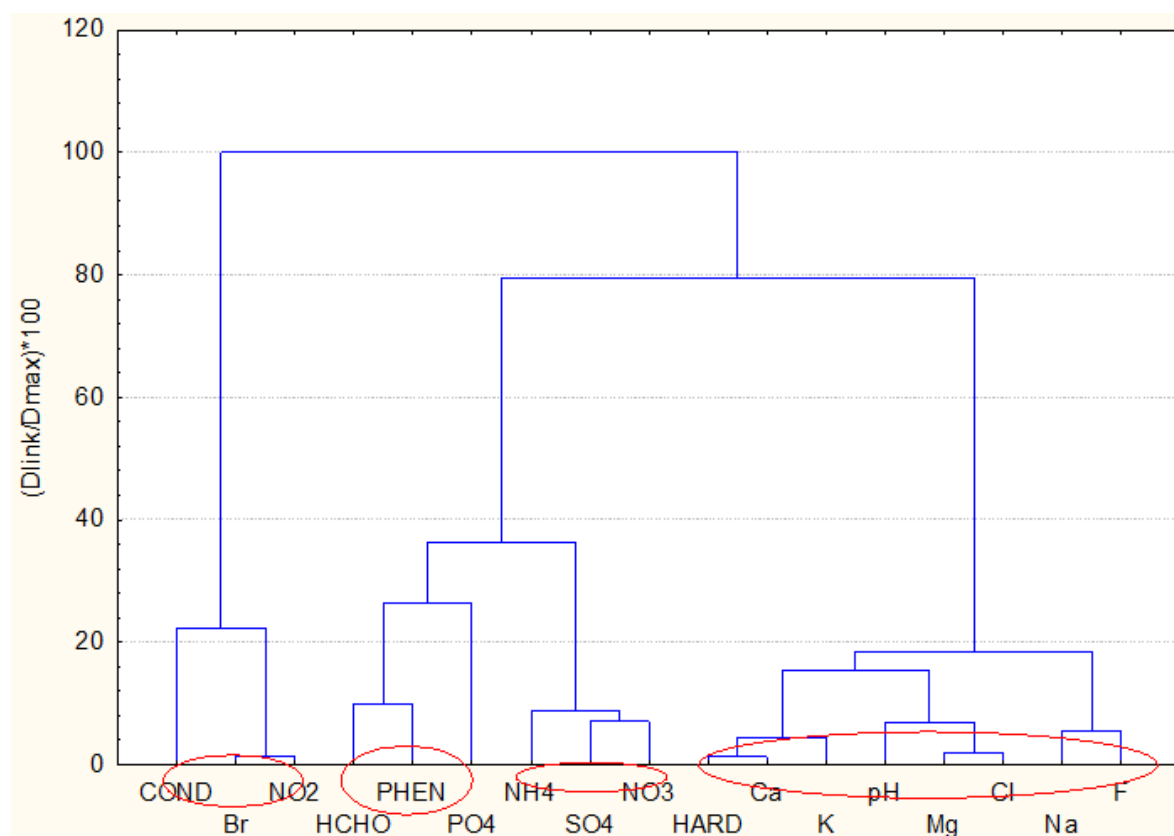
Hierarchicznie przedstawiony diagram zmiennych chemicznych (Rysunek 49) (z zastosowaniem metody wizualizacji analizy podobieństwa w formie diagramów wiązkowych - algorytm Warda tworzenia skupień; kwadratu odległości euklideskiej jako miary podobieństwa; testu znaczenia diagramu zgodnie z kryterium Sneath'a) można przedstawić następująco:

C1: *HARD* (twardość ogólna), *Ca*, *K*, *pH*, *Mg*, *Cl*, *Na*, *F*;

C2: *SO₄*, *NO₃*, *NH₄*;

C3: *PHEN* (suma fenoli), *HCHO* (z większą odległością do *PO₄*);

C4: *COND* (przewodność), *Br*, *NO₂*.

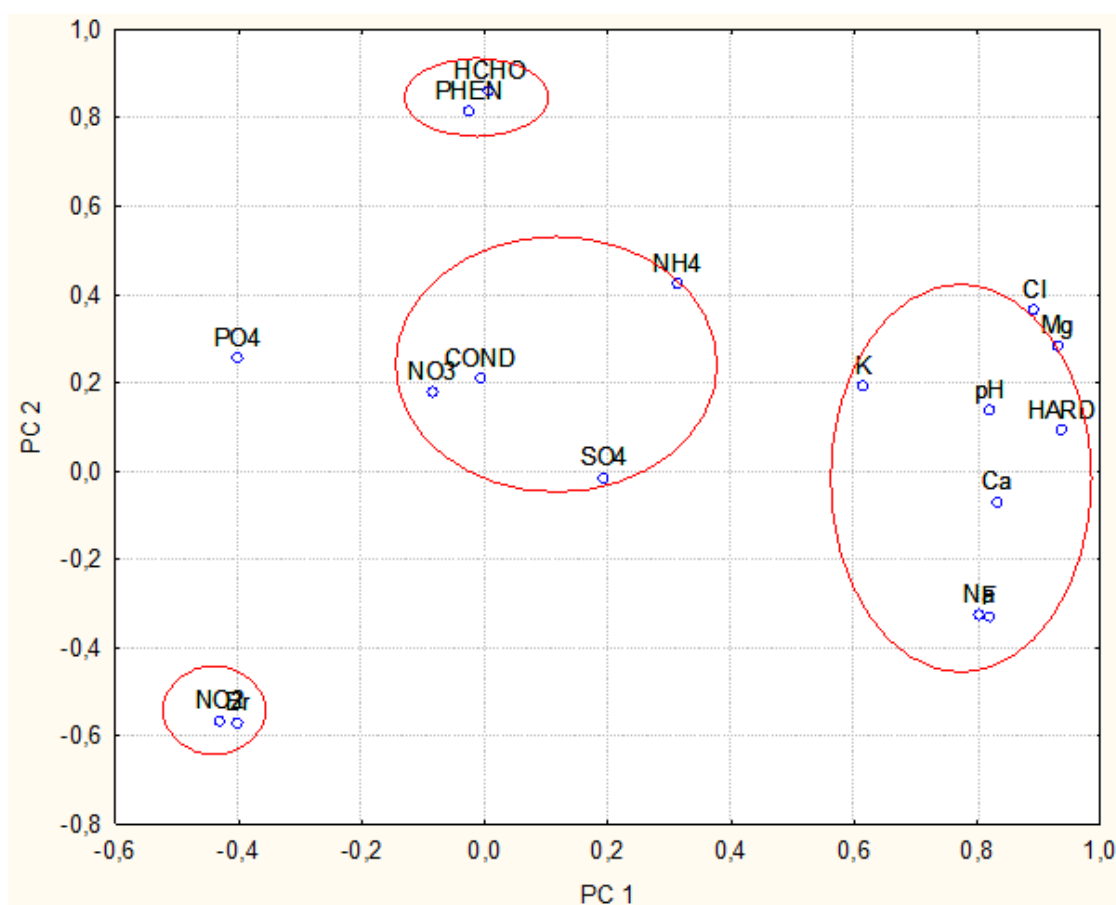


Rysunek 49. Hierarchiczny diagram wiązkowy 17 zmiennych chemicznych oznaczonych w próbkach śniegu pobranych na Szrenicy.

Takie grupowanie zmiennych chemicznych jest potwierdzone wynikami analizy głównych składowych. Na rysunku 50 przedstawiono zależność PC1 oraz PC2 (grupowanie

zmiennych względem wartości ładunków czynnikowych dwóch pierwszych ukrytych czynników PC1 oraz PC2, które razem wyjaśniają ponad 50 % całkowitej wariancji). Można zaobserwować podobne zależności, podobieństwa między zmiennymi chemicznymi. Można również założyć, że cztery utajone czynniki (łącznie wyjaśniające 82,4 % całkowitej zmienności zbioru) są odpowiedzialne za strukturę danych:

- **PC1** (dla potrzeb opracowania nazwany czynnikiem „mineralnym” wyjaśnia 36,7 % całkowitej zmienności) wykazuje wysoki stopień korelacji pomiędzy *HARD* (twardością ogólną), *Ca*, *K*, *pH*, *Mg*, *Cl*, *Na*, *F*;
- **PC2** (czynnik „emisji wtórnych” wyjaśnia 17,4 % całkowitej zmienności) wskazuje znacznie powiązanie parametrów *SO₄*, *NO₃*, *NH₄*;
- **PC3** (czynniki „wpływu organicznego” wyjaśniające 16,8 % całkowitej zmienności) wskazuje na wysokiej wagi parametry organiczne *PHEN* (sumę fenoli), *HCHO* oraz ujemne korelacje wobec *Br* i *NO₂*;
- czynnik **PC4** (wyjaśnia 11,4 % całkowitej zmienności, nazwany czynnikiem „materii rozpuszczonej”) wskazuje na wysokie wartości ładunków dla *COND* (przewodności), który jest silnie ujemnie skorelowany z *PO₄*.

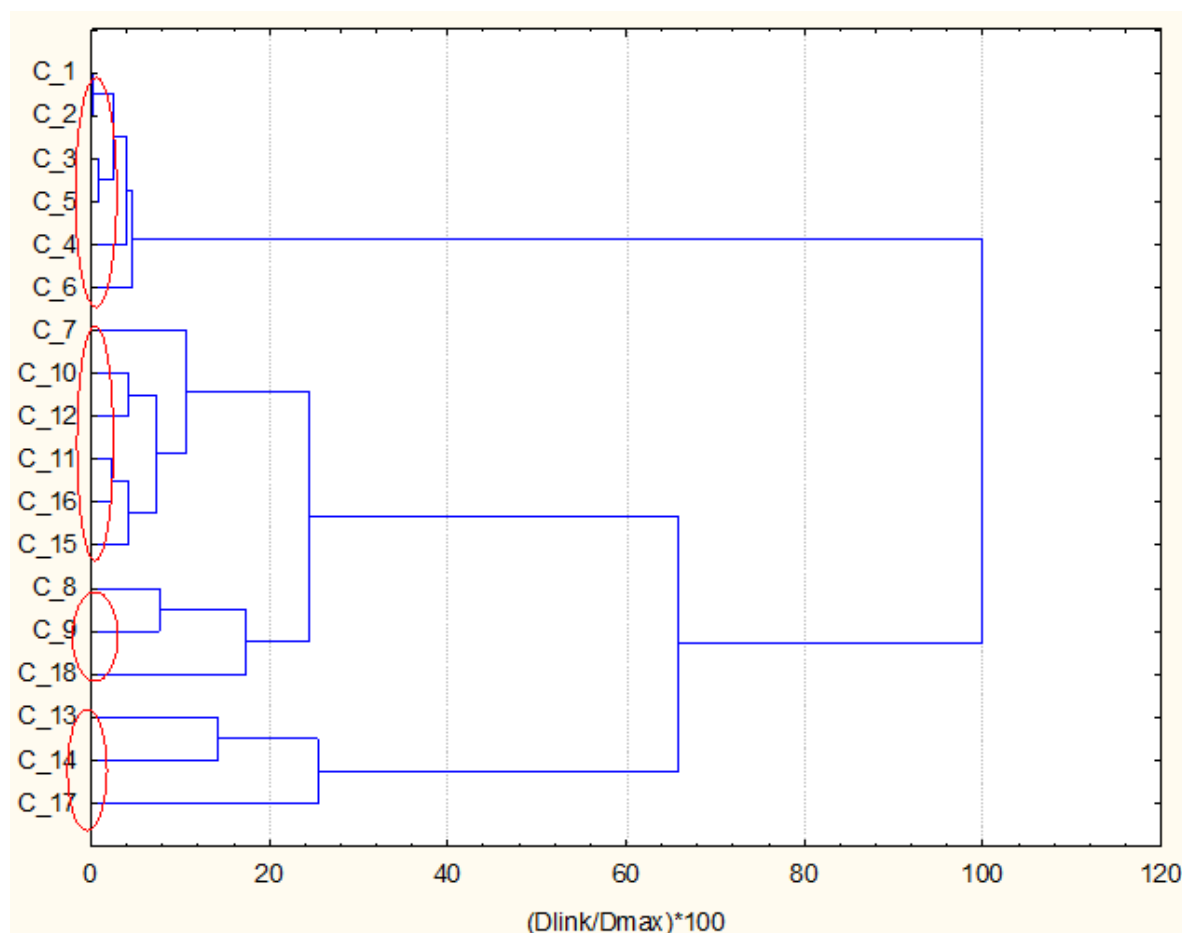


Rysunek 50. Rozkład ładunków czynnikowych dla punktu pomiarowego – Szrenica, opisany dwiema składowymi PC1-PC2 (klasyczna technika PCA).

Specyficzna pozycja zmiennej PO_4 w obu układach klasyfikacji zakłada obecność określonego źródła fosforanów w środowisku. W tabeli 20 przedstawiono ładunki czynnikowe dla punktu pomiarowego Szrenica.

Na rysunku 51 przedstawiono analizę wiązkową 18 zmiennych (3 fazy zalegania pokrywy śnieżnej x 6 warstw z poszczególnych głębokości). Łatwo zauważyć, że tworzą się 4 ścieżki rozkładu obiektów: 1. (1-6); 2. (7, 10-12, 15, 16); 3. (8, 9, 18) i 4. (13, 14, 17).

W pierwszym klastrze znajdują się tylko próbki z fazy II (okres stabilizacji pokrywy śnieżnej); w drugim i trzecim można stwierdzić obecność składników pochodzących głównie z fazy III (ponowny wzrost), a próbki z fazy IV (okres ablacji) znajdują się w klastrach 2, 3 i 4. Klasyfikacja ta potwierdza, że głównym czynnikiem dyskryminacyjnym tworzenia klastrów jest faza, a nie głębokość pobierania próbek.



Rysunek 51. Hierarchiczny diagram wiązkowy obrazujący grupowanie 18 zmiennych dla próbek śniegu pobranych z szurfów na Szrenicy.

LOKALIZACJA: KAMIENNIK

Opisany powyżej sposób analizy chemometrycznej został również zastosowany wobec wyników uzyskanych dla próbek śniegu pobranych z szurfów w punkcie pobierania

- Kamiennik. Ogólnie rzecz ujmując, grupowanie zmiennych odpowiada utworzeniu 4 ścieżek (Rysunek 52):

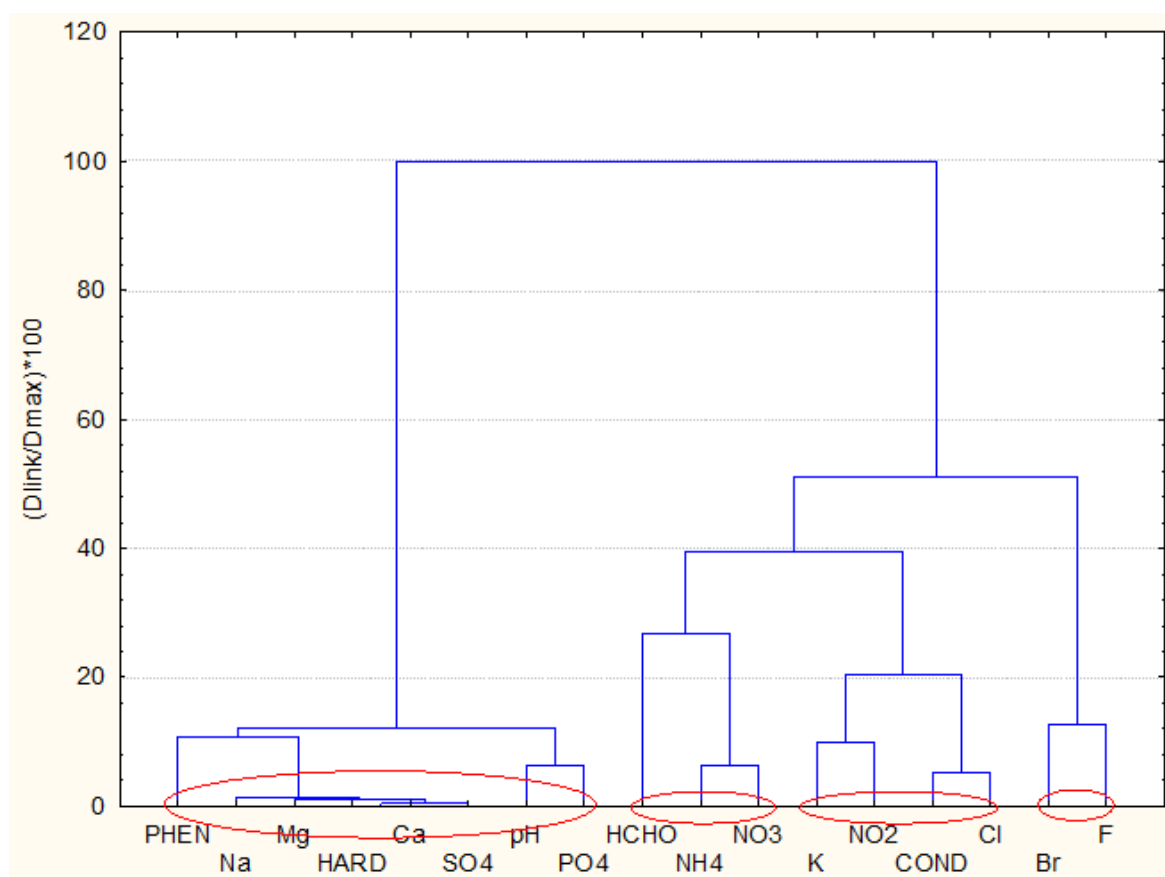
C1: PHEN (suma fenoli), Na, Mg, HARD (twardość ogólna), Ca, SO₄, pH, PO₄;

C2: HCHO, NH₄, NO₃;

C3: K, NO₂, COND (przewodność), Cl;

C4: Br, F.

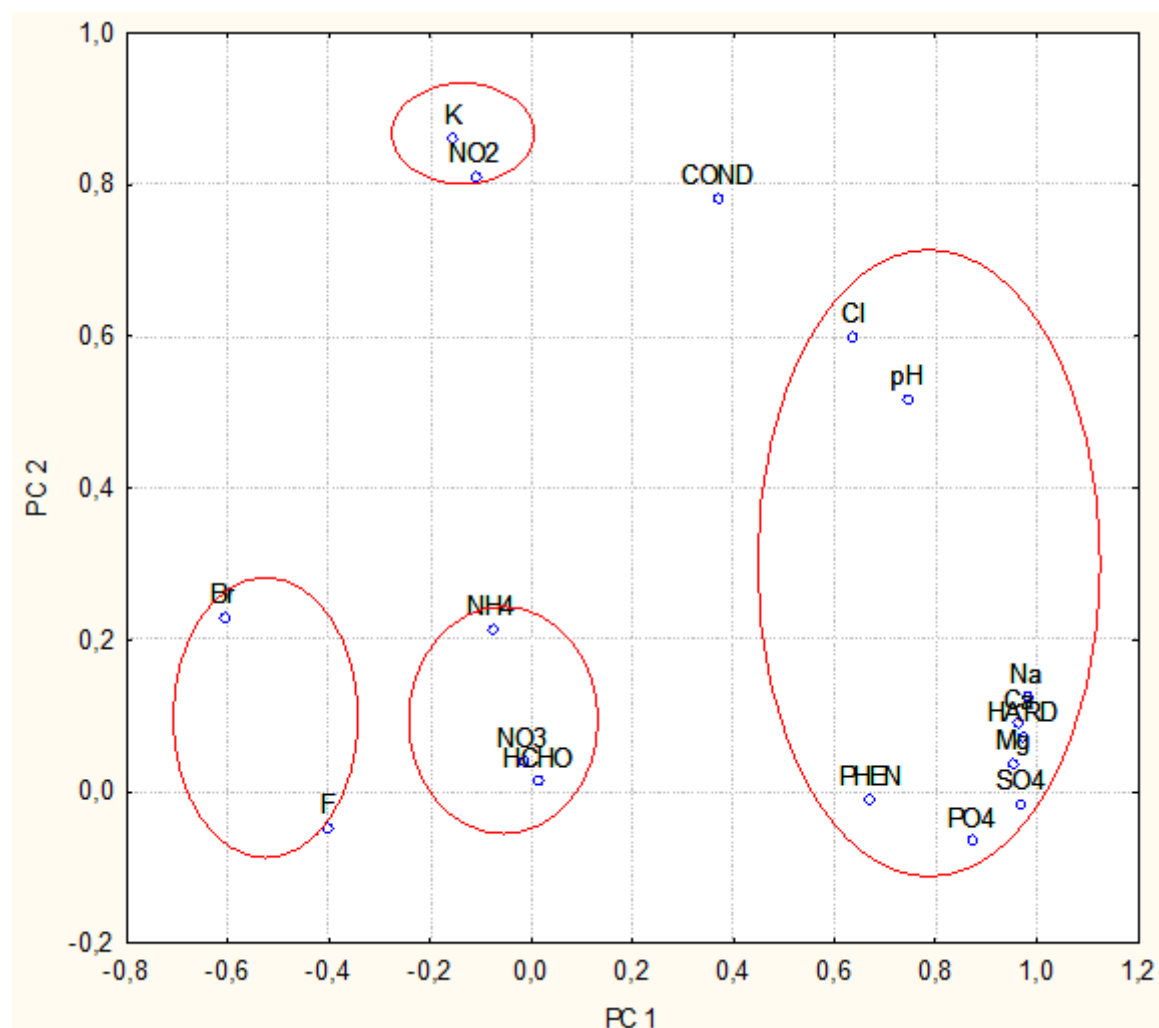
Ponownie zauważyć można, że źródłami formowania się składu chemicznego są czynniki: „soli mineralnych”, „emisji wtórnych”, „materii rozpuszczonej” i „organiczne”. Skład klastrow różni się jednak w stosunku do lokalizacji: Szrenica, wskazując na różny charakter możliwych źródeł tych parametrów.



Rysunek 52. Hierarchiczny diagram wiązkowy 17 zmiennych chemicznych oznaczonych w próbkach śniegu pobranych w miejscu pobierania - Kamiennik.

Powyższy schemat jest potwierdzony analizą głównych składowych, gdzie zidentyfikowano cztery czynniki ukryte. Pierwszy z nich **PC1** wyjaśnia 44,5 % całkowitej zmienności (czynnik „soli mineralnych”) i zawiera większość z parametrów chemicznych (PHEN – sumę fenoli, Na, Mg, HARD – twardość ogólną, Ca, SO₄, pH, PO₄, Cl) oraz wysokie wartości ładunku czynników dodatkowo skorelowane ujemnie z Br. **PC2**

(wyjaśnia 16,3 % całkowitej zmienności, nadano mu nazwę czynnika „materii rozpuszczonej”) wskazuje na silne powiązanie pomiędzy NO_2 , K , $COND$ (przewodnością) ponieważ $PC3$ jest na pewno czynnikiem „emisji wtórnych” wyjaśniającym 15,4 % całkowitej wariacji układu (NO_3 , NH_4). Czwarty czynnik ukryty $PC4$ można nazwać „organicznym” (8,7 % całkowitej zmienności), zawiera duże wartości ładunku dla $HCHO$ (jest ujemnie skorelowany z F). Wyniki analizy głównych składowych przedstawione są w tabeli 24 i na rysunku 53.

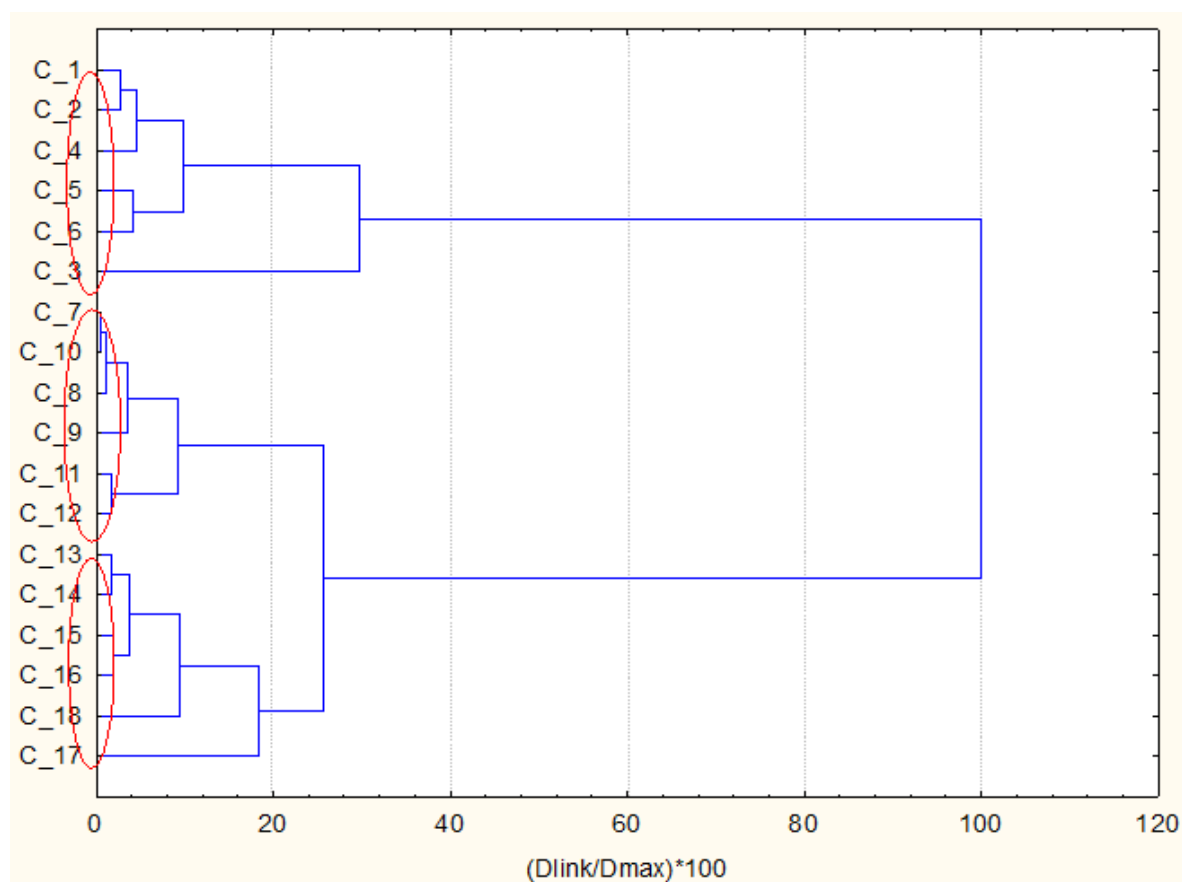


Rysunek 53. Rozkład ładunków czynnikowych dla punktu pomiarowego – Kamiennik, opisany dwiema składowymi PC1-PC2 (klasyczna technika PCA).

Klasyfikacja obiektów ma szczególne znaczenie dla zrozumienia czy parametry czasu i głębokości pobierania próbek mają duże znaczenie. Na rysunku 54 przedstawiono hierarchiczny dendrogram klastrowania próbek (obiektów).

Jest oczywiste, że istnieje widoczne rozdzielenie obiektów w trzech fazach (właściwie zależność czasowa) w przypadku próbek śniegu zebranych w miejscu pobierania Kamiennik. Grupy próbek są homogenicznie rozłożone wraz z głębokością, co

pozwała wyciągnąć wniosek iż głębokość pobierania próbek nie ma większego znaczenia w tym przypadku. Kolejnym ważnym wnioskiem jest stwierdzenie, że nie istnieje tu zjawisko mieszania się próbek w różnych fazach istnienia pokrywy śnieżnej.



Rysunek 54. Hierarchiczny diagram wiązkowy obrazujący grupowanie 18 zmiennych dla próbek śniegu pobranych z szurfów w miejscu pobierania - Kamiennik.

LOKALIZACJA: ORLE

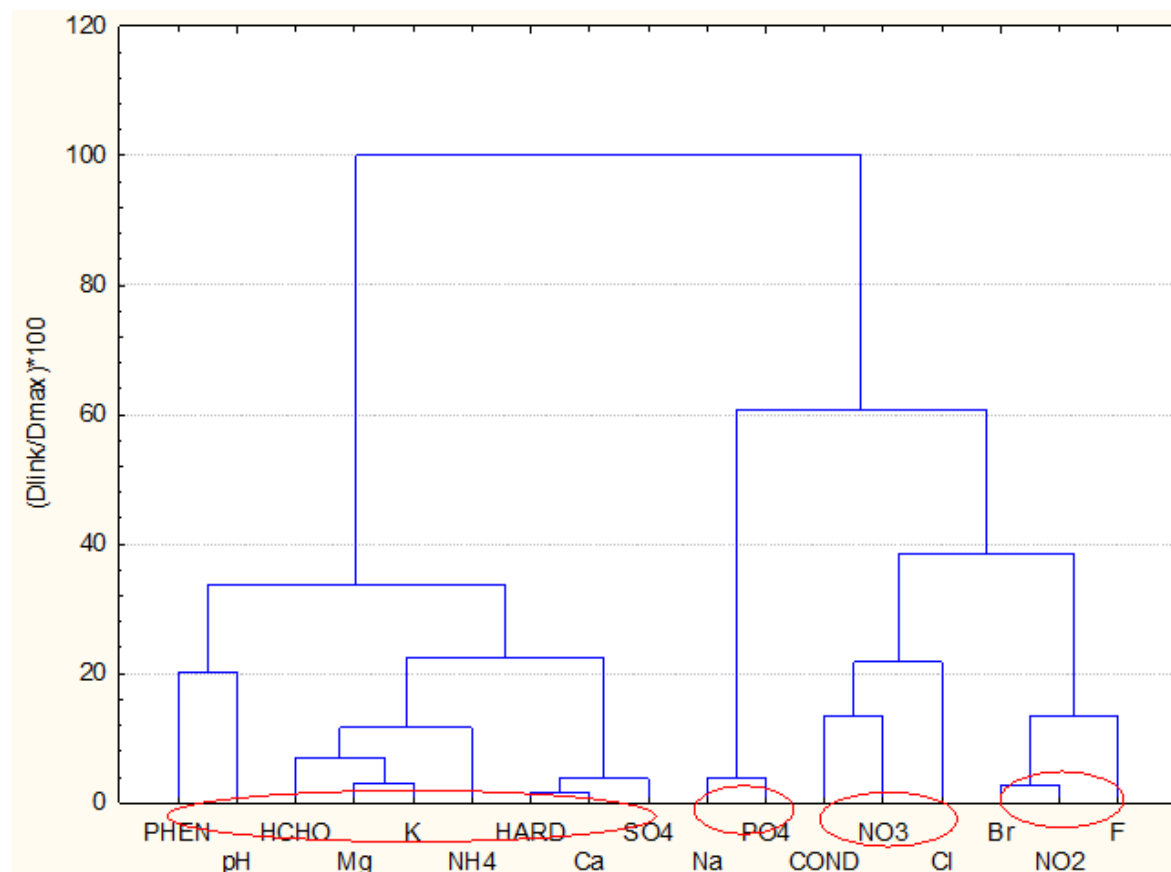
Dzięki zastosowaniu analizy wiązkowej oraz głównych składowych, w przypadku próbek śniegu zebranych w miejscu pobierania – Orle, stwierdzono niewielkie różnice w ilości zmiennych chemicznych, w zidentyfikowanych źródłach. Ogólnie potwierdzono również utworzenie 4 ścieżek rozkładu danych (Rysunek 55,56, Tabela 24).

Główny klaster w miejscu pobierania próbek śniegu – Orle, jest utworzony przez następujące zmienne **C1**: *PHEN* (sumę fenoli), *pH*, *HCHO*, *Mg*, *K*, *NH₄*, *HARD* (twardość ogólną), *Ca*, *SO₄* oraz wskazuje na wpływ wielu źródeł, w tym tzw. czynników „soli mineralnych” oraz „organicznych”. Ponownie specyficzne źródło jonów *PO₄* może zostać stwierdzone w klastrze drugim (**C2**). Klaster „materii rozpuszczonej” jest przedstawiony jako **C3** i zawiera *COND* (przewodność), *NO₃*, *Cl*. Zamiast dobrze zdefiniowanego klastra „emisji wtórnej” (jak w przypadku poprzednich dwóch lokalizacji) pojawia się źródło „utleniające” (*Br*, *NO₂*, *F*).

Tabela 24. Ładunki czynnikowe dla poszczególnych punktów pomiarowych (Szrenica, Kamiennik, Orle) – kolorami wyróżniono ładunki znaczące.

Zmienna	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	HARD	pH	COND	PHEN	NH ₄	HCHO	Zmienność całkowita [%]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Szrenica																		
PC 1	0,82	0,89	-0,43	-0,4	-0,1	-0,4	0,19	0,8	0,61	0,93	0,83	0,94	0,82	-0,01	-0,02	0,31	0,01	36,8
PC 2	0,18	0,13	-0,31	-0,4	0,92	-0,06	0,91	-0,06	0,52	0,06	0,37	0,25	-0,09	-0,05	0,25	0,66	0,02	17,4
PC 3	-0,33	0,36	-0,57	-0,57	0,18	0,25	-0,02	-0,33	0,19	0,28	-0,07	0,09	0,14	0,21	0,81	0,42	0,86	16,8
PC 4	0,06	-0,02	0,53	0,56	0,04	-0,56	-0,11	0,37	-0,35	-0,01	-0,18	-0,11	0,06	0,83	0,14	-0,04	-0,07	11,4
Kamiennik																		
PC 1	-0,4	0,64	-0,11	-0,61	-0	0,87	0,97	0,98	-0,08	-0,15	0,96	0,97	0,97	0,74	0,37	0,67	0,02	44,5
PC 2	-0,05	0,6	0,81	0,23	0,04	-0,06	-0,02	0,12	0,21	0,86	0,04	0,09	0,07	0,52	0,78	-0,01	0,01	16,3
PC 3	-0,2	0,22	-0,43	-0,56	0,92	-0,07	0,02	0,02	0,88	0,29	0,12	-0,03	0,02	-0,01	0,22	0,49	-0,01	15,4
PC 4	-0,6	0,07	-0,04	0,1	0,22	0,15	0,11	0,03	-0,05	0,24	-0,03	0,15	0,1	0,05	-0,17	0,38	0,86	8,7
Orle																		
PC 1	-0,19	0,12	-0,27	-0,28	-0,4	-0,07	0,88	0,07	0,38	0,91	0,73	0,85	0,93	-0,09	-0,04	0,16	0,81	29,2
PC 2	0,81	0,12	0,38	0,19	0,11	-0,85	-0,12	-0,91	0,73	0,26	0,54	-0,4	-0,08	0,23	-0,02	0,13	0,16	21,1
PC 3	-0,36	0,21	-0,83	-0,85	0,12	0,11	0,16	0,1	0,27	0,29	0,26	0,26	0,3	0,24	-0,51	0,86	-0,02	18,2
PC 4	-0,13	0,42	0,02	-0,03	0,63	-0,28	0,33	0,21	0,1	-0,06	-0,08	0,08	0,03	-0,69	0,78	-0,15	-0,21	11,8
Szrenica, Kamiennik, Orle																		
PC 1	-0,11	0,71	0	-0,35	0,02	0,45	0,87	0,9	-0,03	0,18	0,92	0,96	0,97	0,58	0,45	0,1	0,04	33,5
PC 2	-0,18	-0,01	-0,88	-0,77	0,18	0,19	0,11	-0,03	0,42	0,17	0,13	0,09	0,1	0,1	-0,53	0,7	0,42	15,7
PC 3	0,81	0,32	0,06	0,02	-0,1	-0,52	-0,22	-0,39	0,49	0,48	0,21	-0,04	0,04	0,57	-0,17	-0,14	0,32	13,1
PC 4	-0,09	0,41	0,05	-0,2	0,79	-0,3	0,06	-0,01	0,56	0,56	0,09	0,03	0,05	-0,01	0,53	0,19	0,27	11,6

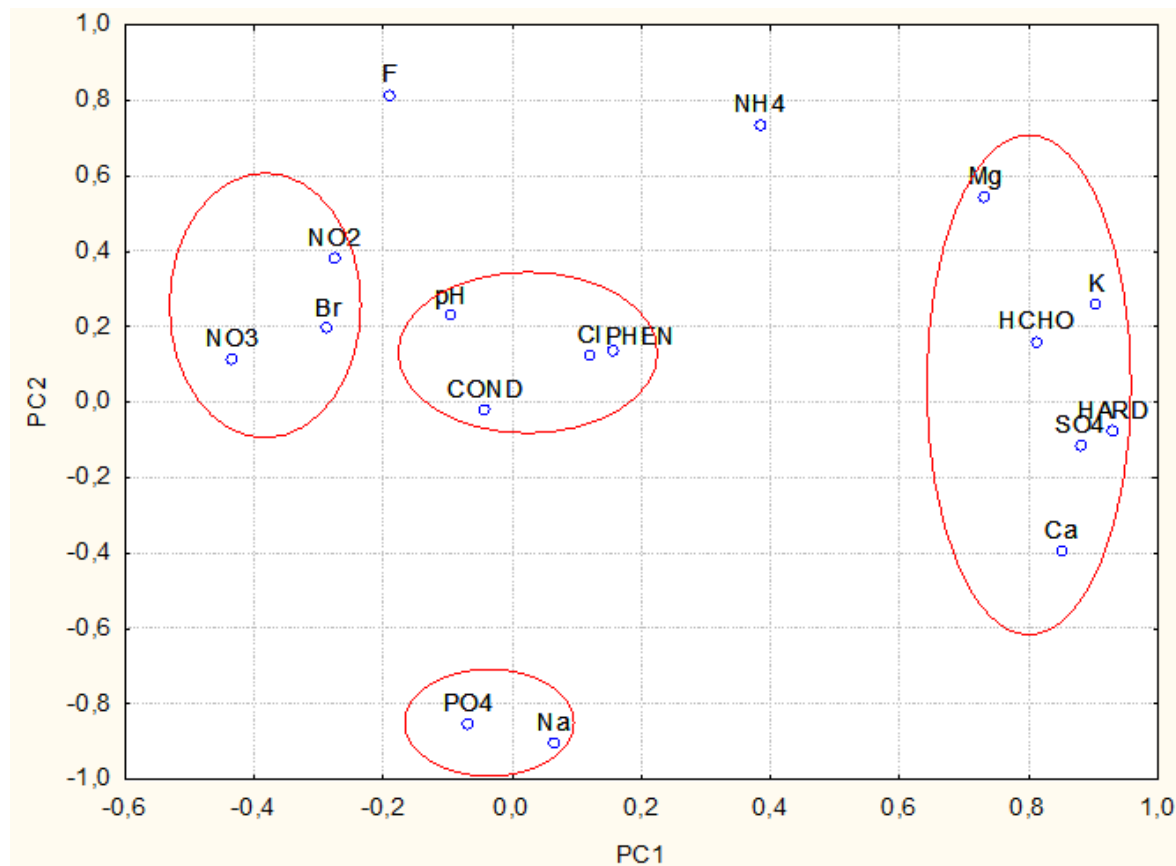
Specyficzny rozkład zmiennych chemicznych charakteryzujących ten punkt pobierania próbek jest potwierdzony wynikami analiz rozkładu głównych składowych (Rysunek 55, Tabela 24). Identyfikacja czynnika ukrytego odpowiedzialnego za strukturę zbioru danych różni się w porównaniu do wyników analizy klastrow. Oznacza to, że źródła w miejscu pobierania próbek – Orle, są obiektem bardziej dynamicznych przekształceń w porównaniu do lokalizacji Szrenica i Kamiennik.



Rysunek 55. Hierarchiczny diagram wiązkowy 17 zmiennych chemicznych oznaczonych w próbkach śniegu pobranych w miejscu pobierania - Orle.

Specyficzność lokalizacji Orle (w porównaniu do Szrenicy i Kamiennika) jest zaznaczona w charakterystycznej strukturze zidentyfikowanych czynników ukrytych. Czynniki **PC1** (wyjaśniający 29,2 % całkowitej wariancji) zawiera wysokie wartości ładunków dla SO_4 , K , Mg , Ca , $HARD$ (twardości ogólnej), $HCHO$ odzwierciedlając w ten sposób warunkowy czynnik „soli mineralnych”, lecz połączony z wpływem czynnika „organicznego”. Drugi ukryty czynnik **PC2** (wyjaśniający 21,1 % całkowitej zmienności) wskazuje z jednej strony na korelację pomiędzy F i NH_4 , a z drugiej strony, na powiązanie między PO_4 oraz Na będące w ujemny sposób skorelowane z dwiema pierwszymi zmiennymi. A zatem zidentyfikowanie drugiego ukrytego czynnika okazuje się być dość utrudnione. **PC3** (wyjaśniający 18,2 % całkowitej zmienności) opisuje wpływ czynnika

„organicznego” (*PHEN* – sumę fenoli), ale w sposób ujemny skorelowany z NO_2 i *Br* z wyraźnym wpływem „utleniaczy”. Rolę czynnika „materii rozpuszczonej” można przypisać czynnikowi **PC4** (wyjaśnia 11,8 % całkowitej zmienności) ze względu na wysokie dodatnie wartości dla *COND* (przewodności) i NO_3 . Wpływ zmiennej *Cl* jest niewielki i pomijalny.



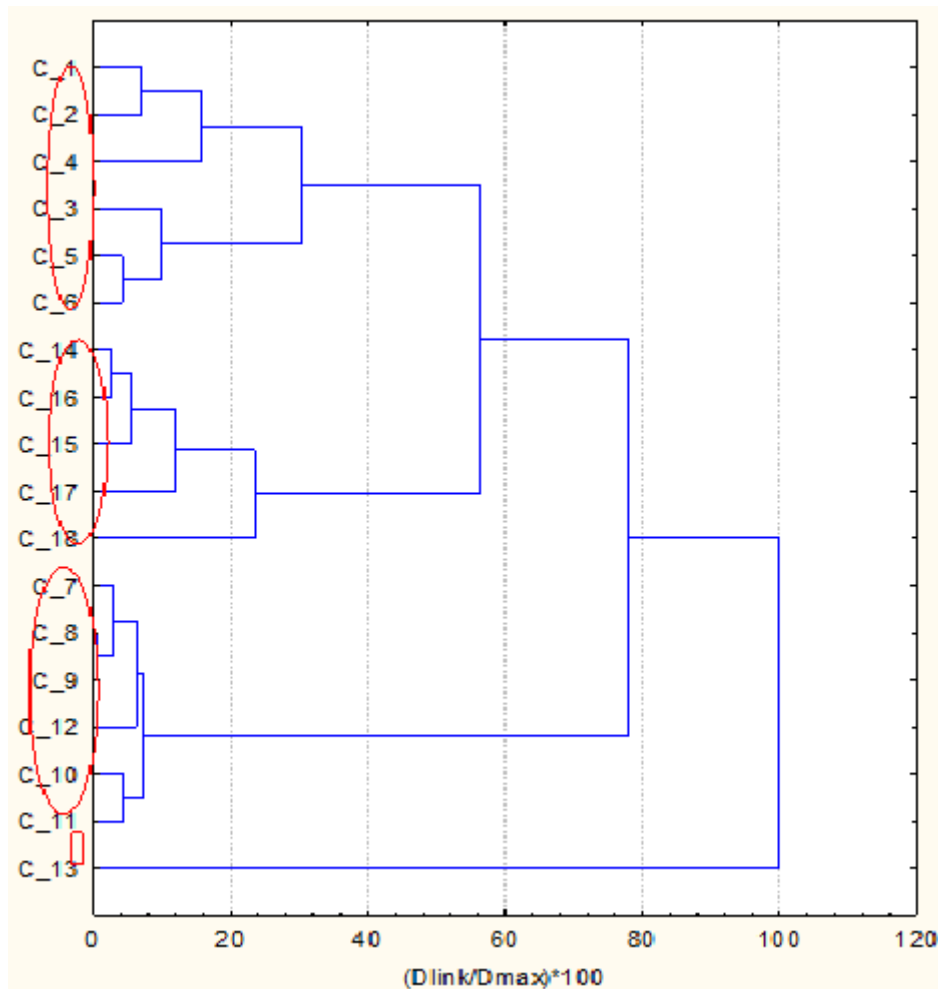
Rysunek 56. Rozkład ładunków czynnikowych dla punktu pomiarowego – Orle, opisany dwiema składowymi PC1-PC2 (klasyczna technika PCA).

Większa dynamika źródeł chemicznych nie wpływa jednak na schemat klasyfikacji próbek. Jak przedstawiono na rysunku 57, grupowanie zmiennych jest zgodne z rozkładem faz bez względu na głębokość pobierania próbek. Zmienna 13 jest jedynym punktem odbiegającym, którego położenie wynika z bardzo wysokich poziomów stężeń zmiennych chemicznych tworzących czynnik PC1, np. bardzo wysoka zawartość soli mineralnych i wysoki poziom *HCHO*.

Ostatecznie wszystkie lokalizacje zostały potraktowane jako jeden zbiór danych. Celem tego procesu było określenie czy istnieje znaczące zróżnicowanie ze względu na lokalizację próbek, czy też ze względu na fazę, w której pobierano próbki.

Wyniki uzyskane w trakcie wykorzystania technik chemometrycznych powinny wykazać, czy głębokość pobierania próbek ma wpływ na strukturę danych oraz czy próbki pozostają homogeniczne wraz z głębokością. Niektóre wnioski płynące z obróbki

oddzielnych zbiorów danych (lokalizacje: S, K i O) potwierdzają, że rozdzielenie fazy, w których pobierane są próbki nie są bez znaczenia, ale wpływ głębokości pobierania próbek już nie. Ponadto lokalizacje nieznacznie różniły się pod względem struktury określonych czynników ukrytych.



Rysunek 57. Hierarchiczny diagram wiązkowy obrazujący grupowanie 18 zmiennych dla próbek śniegu pobranych z szurfów w miejscu pobierania - Orle.

Na rysunku 58 przedstawiono dendrogram hierarchiczny klasyfikacji zmiennych chemicznych. Widoczne jest utworzenie czterech dobrze zdefiniowanych klastrów:

C 1: *Na, HARD (twardość ogólna), Ca, Mg, SO₄, PO₄*

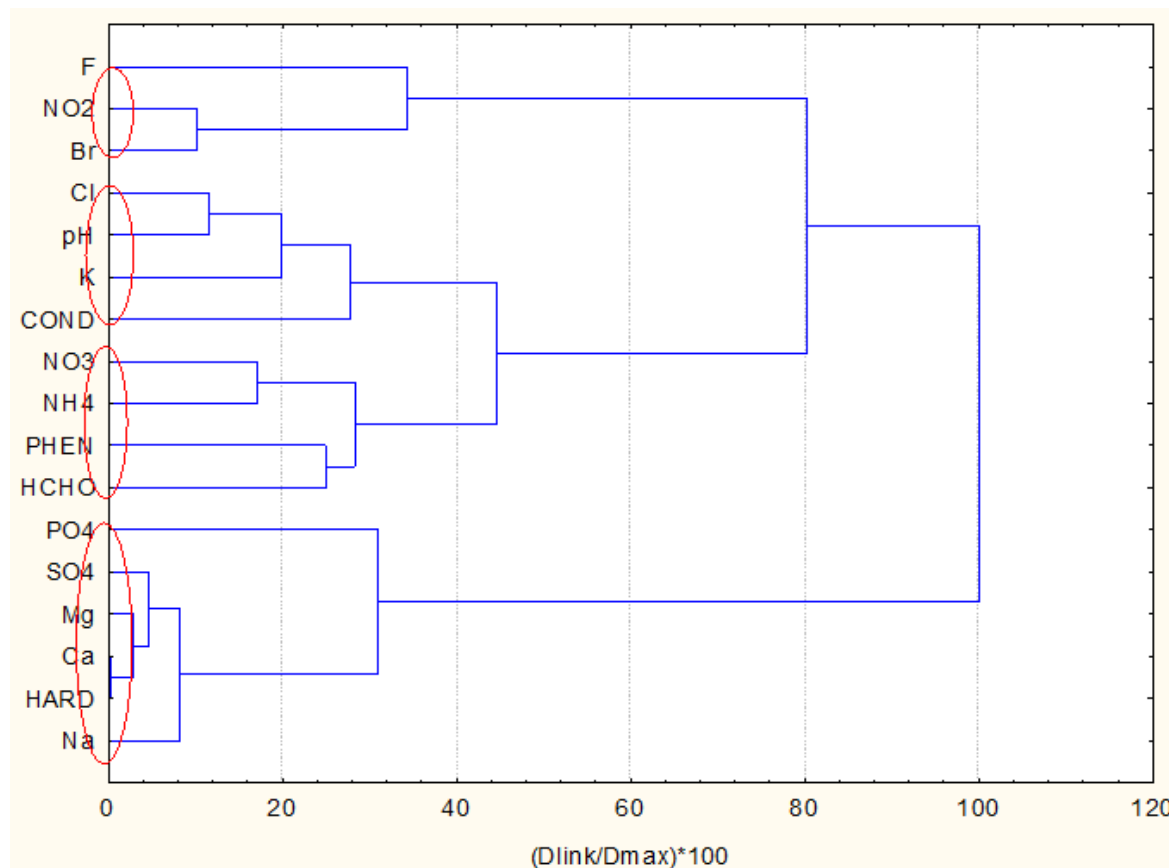
C 2: *PHEN (suma fenoli), HCHO, NH₄, NO₃*

C 3: *COND (przewodność), K, pH, Cl*

C 4: *Br, NO₂, F*

Można stwierdzić, że dla całego układu trzech lokalizacji pobierania próbek istnieją cztery układy grupowania się zmiennych: pierwszy jest związany z wpływem „soli mineralnych”, drugi z wpływem „emisji wtórnych” i „zanieczyszczeń organicznych” (np.

wpływ antropogeniczny), trzeci z wpływem „materii rozpuszczonej”, a ostatni z wpływem „utleniającym”, w związku z działalnością człowieka jak smog, spalanie węgla, ruchem drogowym itd. co potwierdza kolejny raz wyniki uzyskane w poszczególnych punktach pobierania próbek.

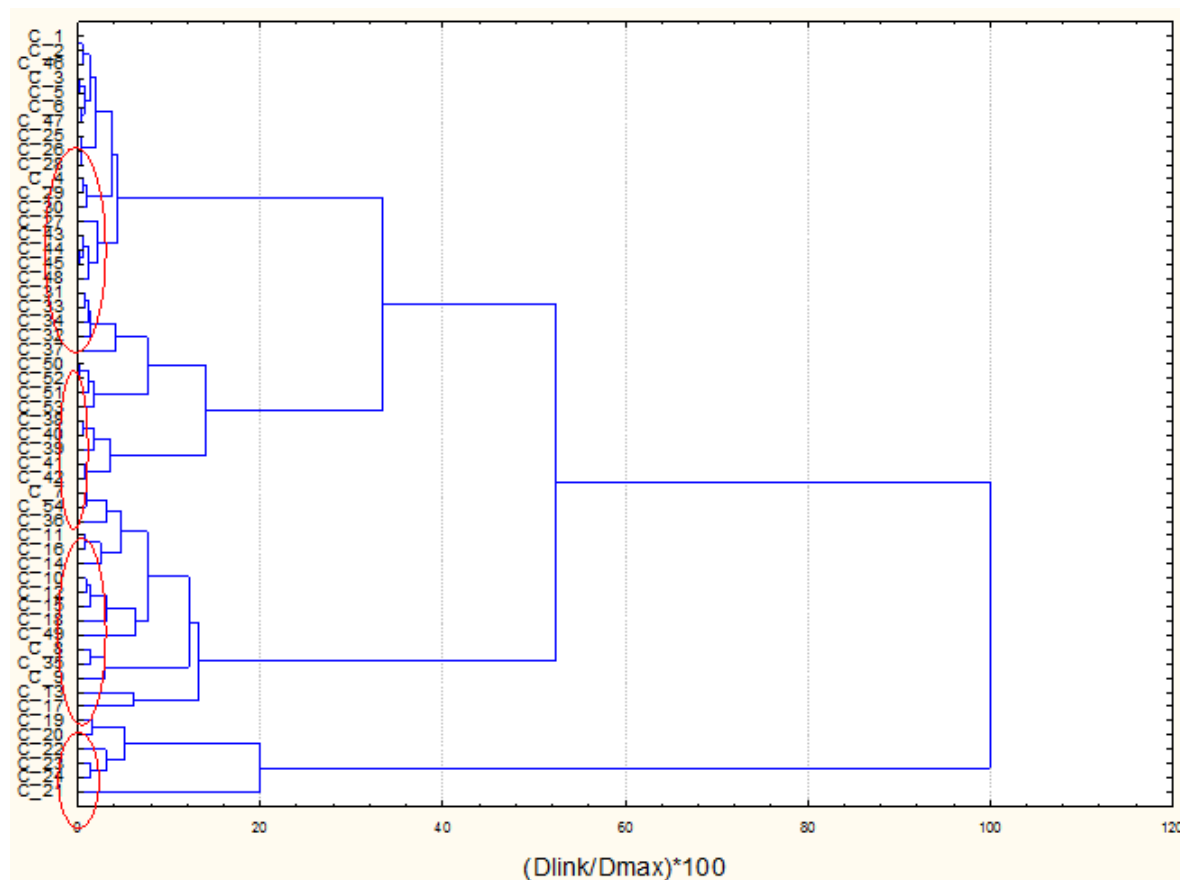


Rysunek 58. Hierarchiczny diagram wiązkowy 17 zmiennych chemicznych oznaczonych w próbkach śniegu pobranych we wszystkich lokalizacjach (Szrenica, Kamiennik, Orle).

Podobne wnioski można wyciągnąć na podstawie identyfikacji czynników ukrytych z zastosowaniem analizy głównych składowych (Tabela 24). Istnieje nieznaczne odstępstwo od układu czynników utajonych w porównaniu do wyników sporządzania klastrów jednak ponownie 4 czynniki ukryte wyjaśniają prawie 75 % całkowitej zmienności układu i można je wyjaśnić następująco:

- **PC1:** czynnik „soli mineralnych”;
- **PC2:** czynnik „zanieczyszczenia organicznego” ujemnie skorelowany z efektami „utleniającymi”;
- **PC3:** czynnik „mieszany pochodzenia antropogenicznego” odzwierciedlający odmienną dynamikę zmiennej PO_4 , składu K i wpływu zanieczyszczeń powietrza;
- **PC4:** czynnik „materii rozpuszczonej” silnie skorelowany z wpływem „emisji wtórnych”.

Na rysunku 59 przedstawiono układ klastrowy wszystkich 54 próbek pobranych w trzech różnych punktach pomiarowych (Szrenica, Kamiennik, Orle), w trzech różnych fazach istnienia pokrywy śnieżnej, na 6 głębokościach.



Rysunek 59. Hierarchiczny diagram wiązkowy obrazujący grupowanie 54 zmiennych dla próbek śniegu pobranych z szurfów we wszystkich lokalizacjach pobierania próbek śniegu (Szrenica, Kamiennik, Orle).

Obserwuje się formowanie 4 klastrow. Następujące próbki znajdują się w poszczególnych klastrowach (zakodowane w układzie – kod lokalizacji S – Szrenica, K – Kamiennik, O- Orle, numer fazy):

C 1: *KII* – 6 próbek;

C 2: *SII, SIV* (12 próbek, 2 próbki *KIV* i 2 próbki *OIV* – 16 próbek;

C 3: *OII, OIV* (10 próbek), 4 próbki *KIV* – 14 próbek;

C 4: *OIII* (6 próbek), *KIII* (6 próbek), *SII* (6 próbek) – 18 próbek.

Jak widać nie istnieje wyraźne rozdzielanie pomiędzy lokalizacjami pobierania próbek, ani między fazami (czynnik czasu). Skład klastrow jest mieszany. Aby zrozumieć jaki jest powód klastrowania określono zmienne dyskryminujące dla każdego klastrowa (określono średnie wartości parametrów chemicznych, które porównano z wartościami dla pozostałych klastrow). W tabeli 25 przedstawiono wartości średnie dla czterech klastrow

obiektów. Na rysunku 60 przedstawiono rozkład każdego parametru w poszczególnych klastrach.

Analiza średnich wykazała, że klaster 1 charakteryzuje się najwyższymi poziomami **Cl, SO₄, Na, PO₄, Mg, Ca, HARD** (twardości ogólnej), **COND** (przewodności). Oznacza to, że czynnikiem dyskryminującym obiekty w klastrze 1 jest czynnik „soli mineralnych”, który jest odpowiedzialny za wszystkie próbki pobrane w fazie stabilizacji pokrywy śnieżnej, w miejscu pobierania próbek - Kamiennik (KII). Ponadto tryb „materii rozpuszczonej” ma również wpływ na tę specyficzność (**COND**).

Klaster 2 charakteryzuje się najwyższymi wartościami stężeń **F, NH₄, K, NO₃, HCHO, PHEN** (sumy fenoli), co wskazuje na połączony efekt „emisji wtórnych” i „wpływu antropogenicznego” na zawarte w nim próbki. Prawdopodobnie próbki te odzwierciedlają stan środowiska o podwyższonym poziomie zanieczyszczenia.

Klaster 3 charakteryzuje się najniższymi poziomami stężeń wszystkich parametrów chemicznych. Wskazuje na to fakt, że lokalizacja Orle jest relatywnie najmniej zanieczyszczona. Jest to wzór „tła”.

Klaster 4 zawiera próbki, które charakteryzują się najwyższymi poziomami zawartości **Br** i **NO₂**. Dlatego też wzorem dyskryminacyjnym tego diagramu grupowego jest „czynnik utleniający”.

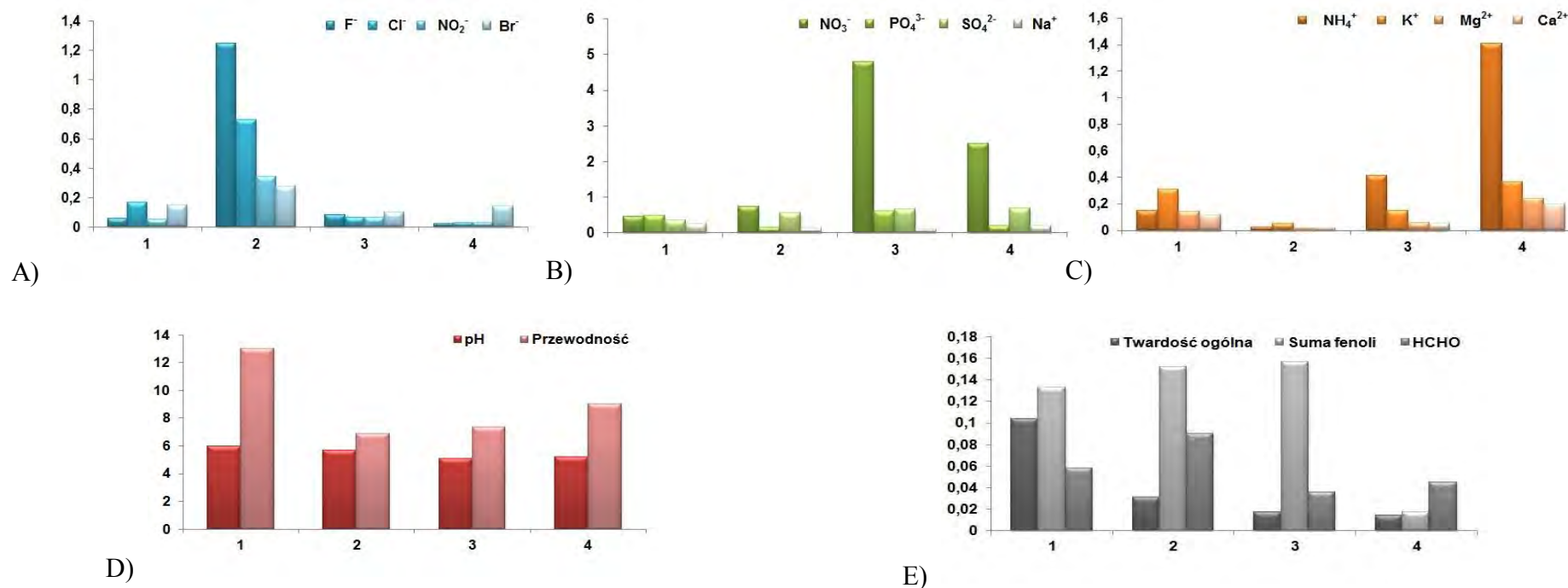
Podsumowując, można stwierdzić, że specyficzność próbek jest określona czynnikami odpowiedzialnymi za strukturę zbioru danych, a nie czynnikami specyficznymi lub czasem. Dlatego też wieloparametryczna analiza głównych składowych nie zapewnia prawidłowego modelowania.

3.8.2.6.2. WYKORZYSTANIE KLASYFIKACJI Z ZASTOSOWANIEM SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ MAP NA ETAPIE OCENY ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE ANALIZY ZEBRANYCH PRÓBEK ŚNIEGU W TRZECH PUNKTACH POMIAROWYCH (SZRENICA, KAMIENNIK, ORLE)

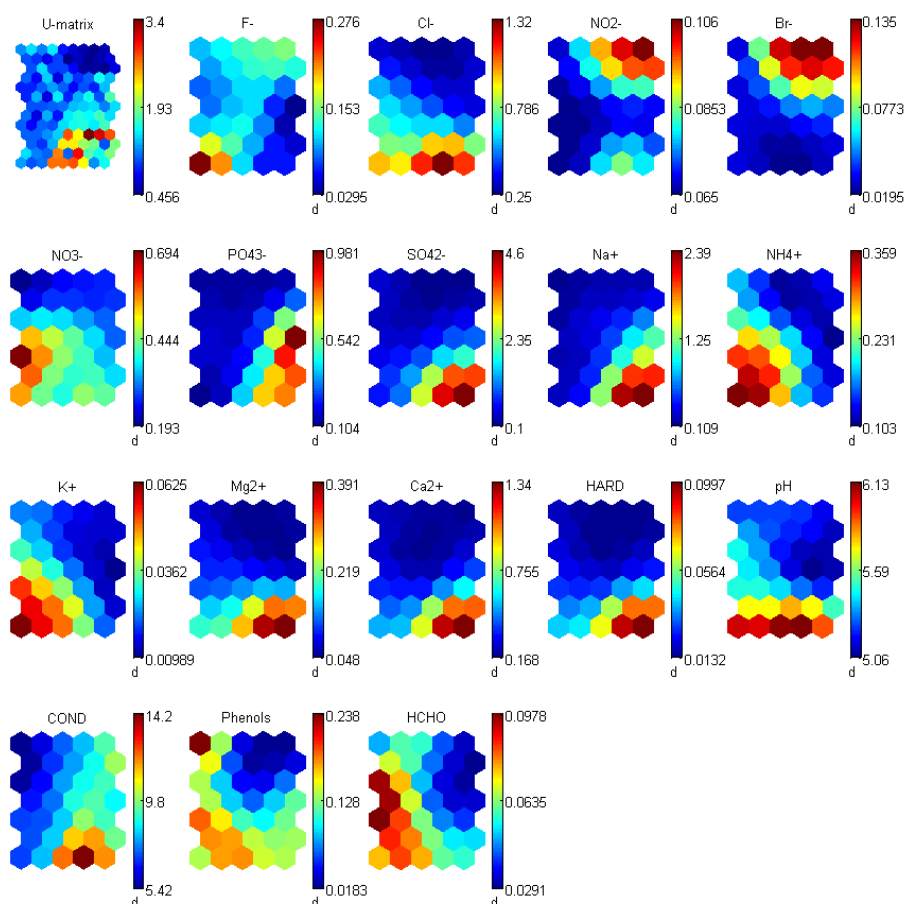
Zbiór wszystkich danych (54x17) został poddany klasyfikacji z zastosowaniem samoorganizujących się map (metoda Kohonena). Zaletą tej metody jest to iż może być ona stosowana jako schemat walidacji dla klasyfikacji i modeli otrzymanych za pomocą klastra (diagramu grupowego) oraz analizy głównych składników. Na rysunku 61 przedstawiono mapy wszystkich lokalizacji oraz zmiennych.

Tabela 25. Średnie wartości zmiennych chemicznych dla każdego diagramu grupowego.

F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Twardość ogólna	pH	Przewodność	Suma fenoli	HCHO
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	meq/L		μS/cm	0,025-5,00 [mg/l]	0,02-1,50 [mg/l]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0,055	1,244	0,083	0,023	0,441	0,724	4,789	2,502	0,148	0,025	0,410	1,404	0,104	5,987	13,029	0,133	0,058
0,166	0,727	0,065	0,027	0,483	0,136	0,616	0,193	0,308	0,050	0,147	0,366	0,031	5,680	6,876	0,152	0,090
0,049	0,338	0,065	0,029	0,339	0,554	0,668	0,692	0,143	0,014	0,055	0,241	0,017	5,083	7,341	0,157	0,036
0,147	0,277	0,101	0,141	0,258	0,116	0,098	0,194	0,116	0,016	0,049	0,197	0,014	5,212	8,996	0,017	0,045



Rysunek 60. Średnie wartości liczbowe zmiennych chemicznych w poszczególnych diagramach grupowych: A) F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, B) NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, C) NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Na⁺, D) pH, Przewodność, E) Twardość ogólna, Suma fenoli, HCHO.

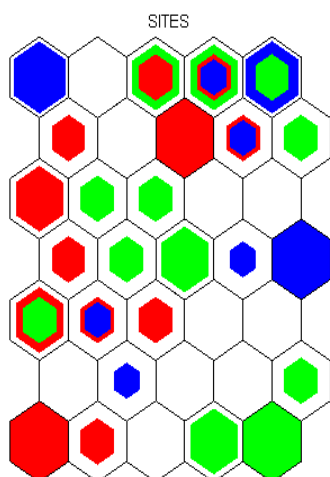


Rysunek 61. Samoorganizujące się mapy Kohonena dla wszystkich punktów pomiarowych i wszystkich zmiennych.

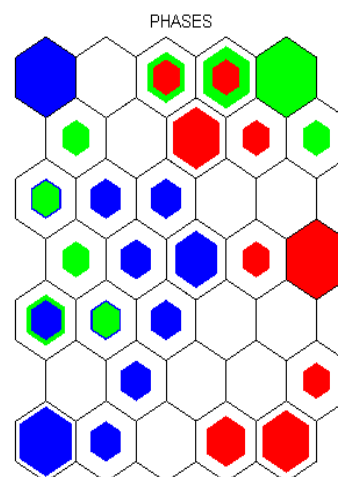
Podobne wzory rozkładu można łatwo zaobserwować dla PO_4 , SO_4 , Na , Mg , Ca , $HARD$, Cl (wysokie poziomy stężenie w górnym dolnym rogu); a następnie dla NO_2 i Br (wysokie poziomy stężenie w prawym górnym rogu). Nieznaczne podobieństwo może być również zauważone w przypadku $PHEN$, $HCHO$ i między NH_4 i NO_3 lub pomiędzy pH i $COND$; K odpowiada F . Ponownie potwierdzono tworzenie się powiązań zmiennych chemicznych z zastosowaniem metod chemometrycznych opisanych powyżej np. tworzenia grup odpowiedzi „soli mineralnych”, „utleniających”, „emisji wtórnych”, „materii rozpuszczonej” i „zanieczyszczeń organicznych”.

Ponadto przeprowadzono dwie dodatkowe metody klasyfikacji. Na rysunku 62A przedstawiono wyniki grupowania próbek względem lokalizacji ich pobierania.

A)



B)



Rysunek 62. Diagram grupowania próbek: A) w odniesieniu do regionu próbkowania (kolor czerwony - strona S; kolor niebieski - miejsce K; kolor zielony - strona O); B) podziału pod względem parametru fazy (okresu próbkowania) (czerwony – faza II, niebieski – faza III, zielony kolor – faza IV).

Podział lokalizacji powinien być wyraźny w przypadku określonego podziału kolorów komórek. Jak widać istnieje wiele mieszanych węzłów na mapie, co wskazuje na brak wiarygodnego podziału między obszarami pobierania próbek. Oznacza to, że miejsca te nie są znacznie oddalone w przestrzeni.

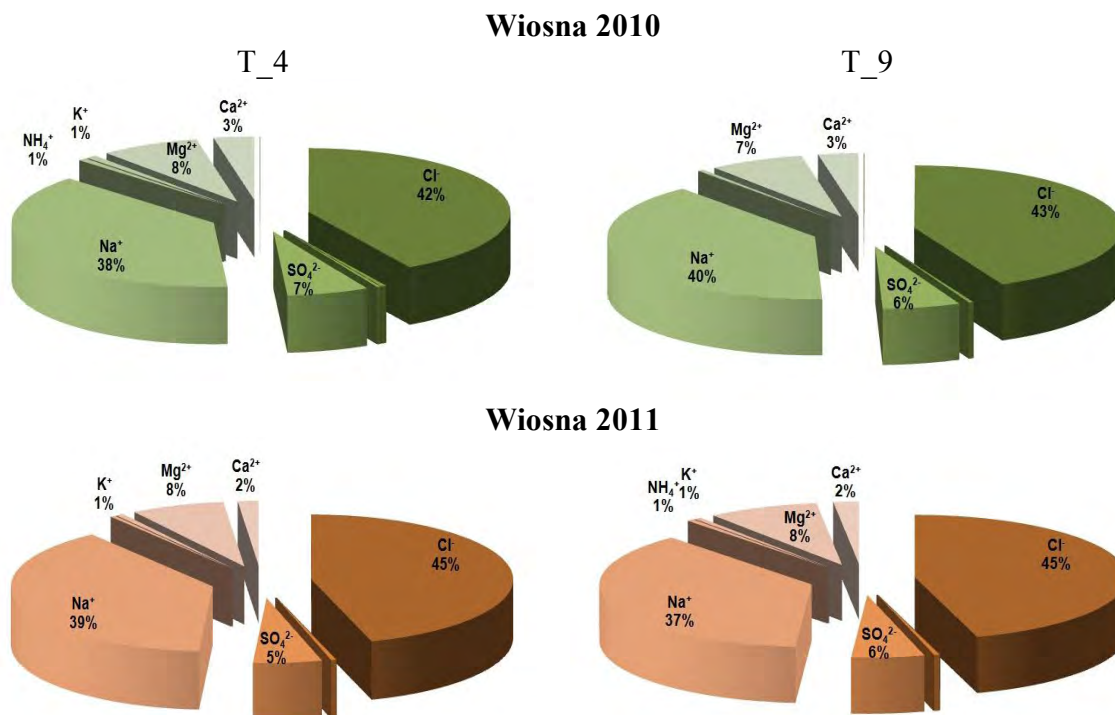
Na rysunku 62B przedstawiono schemat grupowania na trzy różne fazy podczas okresu zalegania pokrywy śnieżnej. Ponownie nie można stwierdzić wyraźnego wpływu faz (czasu) na ten układ.

Główne wnioski płynące z chemometrycznej obróbki danych są następujące: ukrytymi czynnikami odpowiedzialnymi za strukturę danych (zarówno dla oddzielnych lokalizacji pobierania próbek jak i dla wszystkich razem) są czynniki: „soli mineralnych”, „utleniających”, „emisji wtórnych”, „materii rozpuszczonej” i „zanieczyszczeń organicznych”. Czynniki te oddzielnie lub pod względem podziału przestrzennego i czasowego nie przyczyniają się do oddzielenia próbek w osobne wzory podziału.

3.8.3. SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK ŚNIEGU NA TERENIE LODOWCA HANSA – REJON POLSKIEJ STACJI POLARNEJ, POŁUDNIOWY SPITSBERGEN

Na rysunku 63 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu pobranych z szurfów,

na terenie Lodowca Hansa (punkt pomiarowy T_4, T_9), w pobliżu Polskiej Stacji Polarnej wiosną 2010 i 2011 roku.

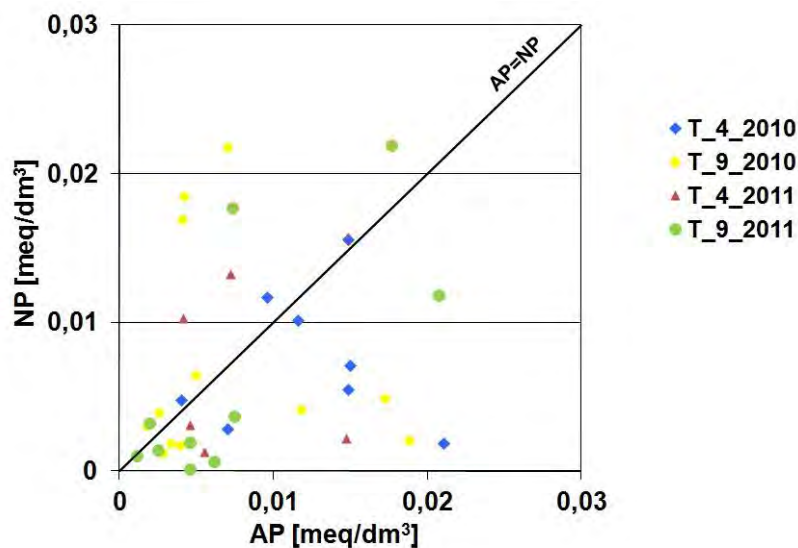


Rysunek 63. Procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu pobranych z szurfów, na terenie Lodowca Hansa (punkty pomiarowe T_4, T_9) wiosną 2010 i 2011 roku.

We wszystkich próbkach śniegu pobranych z szurfów na Lodowcu Hansa, stwierdzono bardzo wysoki udział jonów Na⁺ (37–40 %) i Cl⁻ (42–45 %) sumarycznej zawartości jonów. Są to główne składniki soli aerozoli morskich, a punkty pobierania próbek usytuowane są niedaleko linii brzegowej Fiordu Hornsund.

Oznaczone wartości pH badanych próbek śniegu były odpowiednio na poziomie 3,44–7,45. Silnie kwaśny charakter (pH < 4,0) występuje w 17 % zebranych próbek śniegu. W 38,5 % próbek stwierdzono wartość pH < 5,0, co świadczy o ich kwaśnym charakterze. Dla 40 % próbek zaznacza się wartość pH < 6,0. Natomiast wyższe wartości pH (wartości pH > 7,0) odnotowano tylko dla 1,5 % (1 próbka).

Na rysunku 64 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonych na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych na Lodowcu Hansa. Dla 63 % próbek śniegu występuje zależność typu AP > NP (kwaśny opad). Zależność NP > AP uzyskano dla 37 % zebranych próbek.



Rysunek 64. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek śniegu zebranych na lodowcu Hansa (punkty pomiarowe T_4, T_9) wiosną 2010 i 2011 roku.

W tabeli 26 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizyko-chemicznymi w zebranych próbkach śniegu z szurfów na Lodowcu Hansa (istnienie korelacji o ujemnych wartościach współczynnika oznaczono kursywą, znaczące korelacje dodatnie - pogrubioną czcionką, korelacje najsilniejsze ($r \geq 0,90$) zaznaczono dodatkowo czerwonym kolorem). Analizując dane przedstawione w tabeli 26 można stwierdzić występowanie następujących zależności pomiędzy oznaczonymi analitami:

- silnych korelacji pomiędzy jonami sodowymi, chlorkowymi, a także pomiędzy innymi jonami stanowiącymi skład chemiczny aerozoli morskich (Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+). Źródłem SO_4^{2-} może być również produkcja biologiczna w oceanach;
- silnych korelacji pomiędzy sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów, a wartością liczbową parametru TIC oraz przewodnością;
- silnych współzależności pomiędzy sumaryczną zawartością kationów, a sumaryczną zawartością anionów;
- silną korelacją pomiędzy jonami siarczanowymi nie pochodzącymi z soli morskiej, a potencjałem kwasowym, co może świadczyć o charakterze pobranych próbek. Podwyższone stężenie nss-siarczanów (VI), może być pozostałością po wiosennym maksimum arktycznego zamglenia.

Tabela 26. Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek śniegu na Lodowcu Hansa.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl/Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ + H ⁺	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
F ⁻	1,00																		
Cl ⁻	0,11	1,00																	
NO ₃ ⁻	-0,09	0,20	1,00																
PO ₄ ³⁻	-0,07	-0,12	-0,08	1,00															
SO ₄ ²⁻	0,12	0,95	0,29	-0,13	1,00														
H ⁺	-	-0,21	-0,31	-0,07	-0,16	1,00													
Na ⁺	0,15	1,00	0,19	-0,12	0,95	-0,20	1,00												
NH ₄ ⁺	0,13	0,22	0,27	-0,05	0,25	-0,16	0,21	1,00											
K ⁺	0,30	0,85	0,28	-0,11	0,84	-0,27	0,86	0,35	1,00										
Mg ²⁺	0,04	0,98	0,25	-0,13	0,95	-0,19	0,97	0,23	0,83	1,00									
Ca ²⁺	0,49	0,64	0,11	-0,04	0,70	-0,22	0,67	0,05	0,72	0,61	1,00								
Cl/Na ⁺	-0,24	0,31	0,45	-0,25	0,24	-0,31	0,28	0,25	0,25	0,30	0,03	1,00							
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,22	-0,40	-0,09	0,04	-0,23	0,43	-0,41	0,04	-0,33	-0,35	-0,23	-0,26	1,00						
K ⁺ /Na ⁺	0,23	0,34	0,27	-0,13	0,38	-0,33	0,35	0,17	0,70	0,33	0,55	0,14	-0,24	1,00					
Ca ²⁺ /Na ⁺	0,25	-0,06	-0,02	0,30	0,07	-0,15	-0,04	0,03	0,12	-0,06	0,61	-0,15	0,17	0,37	1,00				
Mg ²⁺ /Na ⁺	-0,27	-0,09	-0,11	-0,09	-0,02	0,30	-0,10	-0,12	-0,10	0,02	-0,16	-0,45	0,51	-0,08	-0,19	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0,11	0,94	0,35	-0,14	1,00	-0,17	0,94	0,26	0,84	0,95	0,69	0,26	-0,23	0,39	0,06	-0,03	1,00		
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,13	0,22	0,27	-0,06	0,24	-0,14	0,21	1,00	0,35	0,23	0,04	0,24	0,05	0,17	0,02	-0,12	0,26	1,00	

	pH	przewodność	Σ kationów	Σ anionów	Σ anionów / Σ kationów	TIC	PDI	nss SO ₄ ²⁻	nss Ca ²⁺	pAi	AP	NP	
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
pH	1,00												
przewodność	0,24	1,00											
Σ kationów	0,24	0,99	1,00										
Σ anionów	0,24	1,00	1,00	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	0,01	-0,08	-0,12	-0,08	1,00								

Tabela 26 c.d.

	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
TIC	0,24	1,00	1,00	1,00		-0,10	1,00						
PDI	0,02	-0,04	-0,09	-0,05		0,99	-0,07	1,00					
nss SO ₄ ²⁻	-	0,18	0,16	0,15		-0,09	0,15	-0,08	1,00				
nss Ca ²⁺	0,08	-0,02	0,04	-0,01		-0,33	0,02	-0,40	0,28	1,00			
pAi	-0,06	-0,18	-0,16	-0,15		0,01	-0,16	-	-0,93	-0,30	1,00		
AP	0,06	0,21	0,18	0,18		-0,02	0,18	-0,01	0,98	0,25	-0,93	1,00	
NP	0,10	0,11	0,17	0,12		-0,35	0,14	-0,42	0,36	0,84	-0,40	0,35	1,00

3.9. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Wyniki badań próbek śniegu zebranych na Szrenicy oraz w miejscach pomiarowych Kamiennik i Orle, przeprowadzonych w ramach pracy dyplomowej pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Chemizm próbek śniegu pobranych z szurfów przed odwilżą i po odwilży różni się w znaczny sposób. Różnice te mogą być spowodowane:

- różnym sposobem kształtowania się form depozycji mokrej,
- długością trwania w środowisku,
- wynikiem rozpuszczania się substancji pochodzących z powierzchni, na

której osadza się dana forma oraz depozycji suchej.

Skład zanieczyszczeń poszczególnych warstw śniegu zależy od czasu, w którym utrzymuje się pokrywa śnieżna. Jest to zależne nie tylko od ilości emitowanych zanieczyszczeń do atmosfery, ale również od warunków meteorologicznych, w tym kierunku napływu mas powietrza, temperatury, wiatru, wilgotności, ciśnienia oraz częstości występowania opadów.

Określenie składu zanieczyszczeń obecnych w próbkach śniegu pobranych z szurfów pozwala na poznanie roli najważniejszych czynników wpływających na kształtowanie się składu chemicznego na danym terenie oraz na zbilansowanie całkowitego ładunku zanieczyszczeń obecnych w pokrywie śnieżnej i tą drogą dostarczanych do środowiska.

Do uwolnienia zanieczyszczeń z pokrywy śnieżnej i ich przeniknięcia do gleby, wód podziemnych i powierzchniowych dochodzi dopiero podczas tajania śniegu. Z uwagi na długi czas formowania się oraz duży zapas wody, ***pokrywa śnieżna ma ogromne znaczenie w kształtowaniu struktury przychodu wody oraz depozycji zanieczyszczeń.***

W ciągu ostatnich dziesięcioleci Karkonosze zostały poddane silnej antropopresji w postaci depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych przewyższającej zdolności buforowe istniejących ekosystemów. Charakterystyczną cechą degradacji ekosystemów leśnych Karkonoszy jest mozaikowa forma procesu deforestacji objawiająca się tym, że w bezpośrednim sąsiedztwie, w podobnych warunkach siedliskowych występują obszary całkowicie wylesione, lasy zdegradowane i lasy o stosunkowo dobrej kondycji [83].

Wyniki badań nad chemizmem opadów atmosferycznych (w tym próbek śniegu) w połączeniu z geograficznym rozmieszczeniem obszarów, w których funkcjonowanie ekosystemów zostało znacząco zakłócone, dostarczają ważnego argumentu na rzecz

istnienia związku przyczynowo-skutkowego między kwaśną depozycją atmosferyczną i degradacją środowiska.

Rola hydrometeorów w depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych jest szczególnie ważna w górach, gdzie z uwagi na podwyższoną częstość i wydajność opadów i osadów, tempo usuwania zanieczyszczeń z atmosfery jest znacznie szybsze niż w obszarach sąsiednich. Zanieczyszczenia o działaniu zakwaszającym zdeponowane na powierzchni ziemi powodują szereg konsekwencji dla komponentów środowiska przyrodniczego. Mokra depozycja atmosferyczna wnoszona przez opady i osady atmosferyczne jest zatem najważniejszą przyczyną zakwaszania środowiska przyrodniczego Karkonoszy prowadząc do jego destrukcji.

Góry Izerskie znajdujące się w sektorze WSW-NW w stosunku do Karkonoszy, a więc od strony największych źródeł emisji zanieczyszczeń i najczęstszej cyrkulacji atmosferycznej, wpływają poprzez orograficzne wymuszenie wstępującego ruchu powietrza na pozbawienie przepływającej masy części zanieczyszczeń i do pewnego stopnia chronią Karkonosze przed jeszcze większą depozycją. Warto również podkreślić, że najważniejszym czynnikiem kontrolującym depozycję zanieczyszczeń jest roślinność i lokalna rzeźba terenu.

Polska Stacja Polarna w Hornsundzie reprezentuje środowisko geograficzne obszarów polarnych, które jest jednym z najmniej zanieczyszczonych na kuli ziemskiej. Zanieczyszczenia antropogeniczne na tym terenie, pochodzą głównie z transportu dalekiego zasięgu, z regionów Eurazji lub Ameryki Północnej, a także ze źródeł lokalnych np. spalanie paliw w statkach, agregatach, skuterach śnieżnych.

Badania poziomów zanieczyszczeń zdeponowanych w pokrywie śnieżnej na obszarze Arktyki stanowią kluczowy element monitoringu jakości środowiska oraz umożliwiają podjęcie właściwych działań w celu zapobiegania ich negatywnym oddziaływaniom.

Zanieczyszczenia wykryte na obszarze Arktyki wskazują jak istotne jest prowadzenie szczegółowych badań nad: określeniem źródeł emisji, drogami transportu zanieczyszczeń w środowisku oraz możliwością ich akumulacji w różnych elementach ekosystemu.

4. STRESZCZENIE W JEZYKU POLSKIM

Pokrywa śniegowa stanowi medium bardzo dynamiczne. Zarówno fizyczne, jak i chemiczne procesy mogą wpływać na zmianę jej składu chemicznego, dlatego powinny być prowadzone wszechstronne badania składu zanieczyszczeń zawartych w śniegu. Skład chemiczny warstw śniegowych jest odbiciem składu rodzimych aerozoli atmosferycznych, suchego opadu oraz charakteru powierzchni adsorbującej. Akumulacja składników występujących w atmosferze w pokrywie śniegowej zależy od warunków pogodowych oraz od właściwości powierzchni, na której ta pokrywa leży. Znajomość składu chemicznego śniegu może być podstawą do uzyskania wielu przydatnych informacji na temat poziomu zanieczyszczeń atmosfery, zmian tych poziomów w czasie, a także na temat mechanizmu ich transportu i depozycji. Zmiany składu chemicznego atmosfery znajdują odbicie w zmianach składu chemicznego śniegu i należy powiązać je z różnymi źródłami emisji i ścieżkami transportu zanieczyszczeń.

Obecny stan wiedzy na temat zanieczyszczeń atmosferycznych obecnych w próbkach śniegu, w których intensywność antropopresji jest znikoma (np. obszary polarne), budzi zainteresowanie wielu badaczy. W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono studium literaturowe dotyczące oznaczeń szerokiej gamy związków obecnych w pokrywie śnieżnej na całym świecie (tereny: górskie, oddalone od działalności ludzkiej, miejskie) co może świadczyć o ważności tego zagadnienia.

Do oznaczeń końcowych wybrano technikę chromatografii jonowej (IC) oraz spektrofotometrię. Na etapie przygotowań próbek do analizy sprawdzono ich przydatność i zakres stosowalności wyznaczając odpowiednie parametry walidacyjne, koszt aparatury oraz ich praco- i czasochłonność.

Po wykonaniu badań z wykorzystaniem próbek roztworów wzorcowych (kalibracja, walidacja), przeprowadzono badania analityczne próbek rzeczywistych (510 próbek śniegu pobranych z szurfów). Próbki zbierano w okresie od grudnia 2008 do maja 2012 roku, na 3 stacjach pomiarowych zlokalizowanych na terenie Sudetów Zachodnich oraz wiosną roku 2010 i 2011 na Lodowcu Hansa (rejon Polskiej Stacji Polarnej, Południowy Spitsbergen), w celu oznaczenia w nich poziomu zawartości wybranych związków nieorganicznych (aniony, kationy, metale) i organicznych (TOC, formaldehyd, suma fenoli, suma surfaktantów anionowych, kationowych, niejonowych) oraz parametrów pH i przewodności.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że: chemizm próbek śniegu pobranych z szurfów przed odwilżą i po odwilży różni się w istotnym stopniu. Skład

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

zanieczyszczeń poszczególnych warstw śniegu zależy od czasu, w którym utrzymuje się pokrywa śnieżna. Jest to zależne nie tylko od ilości emitowanych zanieczyszczeń do atmosfery, ale również od warunków meteorologicznych. W celu uzyskania informacji o istniejących współzależnościach pomiędzy zawartością poszczególnych analitów, a miejscem pobierania poszczególnych próbek śniegu zastosowano techniki chemometryczne. Stwierdzono również, że szurfy śnieżne mogą stanowić doskonałe źródło informacji dotyczących składu ilościowego i jakościowego zanieczyszczeń deponowanych w środowisku górskim.

5. STRESZCZENIE W JEZYKU ANGIELSKIM

Snow cover should be treated as a medium characterized with high dynamics of changes. Various physical and chemical processes may affect its chemical composition and for this reason versatile studies should be conducted to determine pollutants composition being present in the snow. Chemical composition of particular snow layers reflects the composition of atmospheric aerosols they originate from, dry precipitate and properties of the adsorbing surface. Accumulation of the atmospheric resources in the snow cover depends on weather conditions and on properties of the surface where the layers rest. Based on the chemical composition of the snow one can obtain versatile information on the atmosphere pollution level, their fluctuations in time as well as on the mechanism of their transport and deposition. Changes of the atmosphere chemical composition reflect in changes of the snow chemical composition and they should be connected to different sources and transport pathways.

The current state of knowledge about air pollution present in the snow samples, in which the intensity of human pressure is negligible (eg. polar regions), is an interest of many researchers. The dissertation study was carried out literature on a wide range compounds presented in the snow cover all over the world (mountain, away from human activity and urban regions), which may indicate the importance of this issue.

For the final determination ion chromatography (IC) and spectrophotometry was selected. At the stage of preparation samples for the analysis usefulness and range of applicability of the validation by setting the appropriate parameters, the cost of equipment and their labor-and time-consuming was verified.

After running research with the application of standard solutions (calibration, validation) the analytical studies of real samples were carried out (510 of snow samples taken from the snow pits). Samples were collected from December 2008 to May 2012, at 3 monitoring stations located in the Western Sudetes and in the spring of 2010 and 2011 on the Hans Glacier (area Polish Polar Station, South Spitsbergen), in order to determine their level in the content of selected inorganic (anions, cations, metals) and organic (TOC, formaldehyde, total phenols, total anionic, cationic, nonionic) compounds and the parameters of pH and conductivity.

As a results of studies conducted it has been stated that chemism of snow samples collected at snowpits prior to and after thawing period differs significantly. Pollution composition of particular snow layers depends on time when snow cover remains. It depends not only on the amount of pollutants emitted to the atmosphere but also on

STRESZCZENIE W JEZYKU ANGIELSKIM

meteorological conditions. In order to find out correlations between content of particular analytes and the sampling point of a snow samples, the chemometric techniques have been used. The research studies also confirmed that snow samples can be treated as a valuable source of information regarding qualitative and quantitative chemical composition of pollutants accumulated in the mountainous environment.

6. LITERATURA

1. Falkowska L., Korzeniowski K., Chemia atmosfery. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1995
2. Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2001 roku.
http://www.wios.tarnow.pl/wios/wwwkrakow/raport01/czesc2_1_3.pdf
3. Kossowska-Cezak U., Bajkiewicz-Grabowska E., Podstawy hydrometeorologii, Wydawnictwo Naukowe PWN
4. Jania J., Glacjologia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
5. Nakaya U., Snow Crystals: Natural and Artificial, Harvard University Press, 1954
6. Magono C., Lee C.W., Meteorological Classification of Natural Snow Crystals, *Journal of the Faculty of Science*, Hokkaido University, 1966
7. Fierz C., Armstrong R.L., Durand Y., Etchevers P., Greene E., McClung D.M., Nishimura K., Satyawali P.K., Sokratov S.A., The International Classification for Seasonal Snow on the Ground, IHP-VII Technical Documents in Hydrology N°83, IACS Contribution N°1, UNESCO-IHP, Paris, 2009.
8. Seaman N.L., Meteorological modelling for air-quality assessments, *Atmos. Environ.*, **34**, 2231-2259 (2000)
9. Kostin S., Podstawy meteorologii, PWN, Warszawa 1956
10. Markiewicz M.T., Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004
11. Erisman J.W., Draaijers G.P.J., Atmospheric deposition in relation to acidification. *Studies in Environmental Science, Elsevier*, **63**, 405 (1995)
12. Quante M., Introduction to Cloud Physics – materiały wykładowe, European Research Course on Atmosphere”, Grenoble, 30.01.2010
13. Fowler D., Transfer to Terrestrial surfaces, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **B30**, 281-297 (1984)
14. Garland J.A., Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. *Atmos. Environ.* **12**, 349-362 (1978)
15. Fowler A.C., On the transport of moisture in polythermal glaciers. *Geophys. Astrophys. Fluid Dynamics*, **28**, 99-140 (1984)
16. Möller D., Cloud processes in the troposphere, in: Delmas R. J. (Eds.) *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, Springer-Verlag, 1995, 47–71
17. Davidson C.I., Bergin M. H., Kuhns H. D., The deposition of particles and gases to ice sheets, in: Wolff, E.W., Bales, R.C., *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*. NATO ASI Ser. I, Vol. 43, Springer-Verlag, New York, 1996, 275-306
18. Hicks B.B., Baldocchi D.D., Meyers A.J., Hosker R.P., Matt D.R., A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air, Soil Pollut.*, **36**, 311–330 (1987)
19. Dore A.J., Choularton T.W., Fowler D., An improved wet deposition map of the United Kingdom incorporating the seeder-feeder effect over mountainous terrain, *Atmos. Environ.*, **26A**, 1375-1381 (1992)
20. Hill F.F., Browning K.A., Bader M.J., Radar and rain-gauge observations of orographic rain over South Wales, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **107**, 643-670 (1981)
21. Haiden T., Analytical solution of washout in stratiform clouds, *Contrib. Atmos. Phys.*, **68**, 3-14 (1995)
22. Bergeron T., On the Low-Level Redistribution of Atmospheric Water Caused by Orography, *Materiały: 11th International Conference on Cloud Physics, Tokyo and Sapporo, 24 May – 1 June, 1965*, str. 96–100

23. Choullarton T.W., Gay M.J., Jones A., Fowler D., Cape J.N., Leith I.D., The influence of altitude on wet deposition comparison between field measurement at Great Dun Fell and the predictions of a seeder-feeder model. *Atmos. Envir.*, **22** (7), 1363-1371 (1988)
24. Fowler D., Cape J.N., Leith I.D., Choullarton T.W., Gay M.J., Jones A., The influence of altitude on rainfall composition. *Atmos. Envir.*, **22**, 1355-1362 (1988)
25. Dore A.J., Choullarton T.W., Fowler D., Storton-West R., Field measurement of wet deposition in an extended region of complex topography. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, **116**, 1193-1212 (1990)
26. Błaś M., Dore A.J., Sobik M., Distribution of precipitation and wet deposition around an island mountain in south-west Poland. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **125**, 253-270 (1999)
27. Sobik M., Błaś M., Quiel F., *Udział osadów mgielnych w przychodzie wody z atmosfery i depozycji zanieczyszczeń w lasach Sudetów Zachodnich*. [w:] „Geoekologiczne Problemy Karkonoszy” - Materiały z sesji naukowej w Przesiece 15-18.X.1997, Poznań, 151-162
28. Fowler D., Cape J.N., Sutton M.A., Mourne R., Hargreavens K.J., Duyzer J.H., Gallagher M.W., Deposition of acidifying compounds. [w:] T. Schneider (red.), *Acidification research: evaluation and policy applications*, Elsevier, Amsterdam, 553-572, 1992
29. Lovblad G., Erisman J.W., *Deposition of nitrogen in Europe*. [w:] P.Grennfelt i E. Thornelof (red.) Proc. on critical loads for nitrogen, report No. Nord 1991:41, Lokeberg, Sweden, 6-10 April 1992, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark 1992
30. Chandler A.S., Choullarton T.W., Dollard G.J., Gay M.J., Hill T.A., Jones A., Jones B.M.R., Morse A.P., Penkett S.A., Tyler B.J., A field study of the cloud chemistry and cloud microphysics at Great Dun Fell. *Atmos. Envir.*, **22** (4), 683-694 (1988)
31. Dore A. J., Choullarton T. W., A three-dimensional model of airflow and orographic rainfall enhancement. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, **118**, 1041-1056 (1992)
32. Dore A. J., Choullarton T. W., Brown R., Blackall R. M., Orographic rainfall enhancement in the mountains of the Lake District and Snowdonia. *Atmos. Environ.*, **26A**, 357-371 (1992a)
33. Dore, A. J., Choullarton, T. W., Fowler, D., Crossley, A., Orographic enhancement of snowfall. *Environ. Pollut.*, **75**, 175-179 (1992b)
34. Choullarton T.W., Perry S.J., A model of the orographic enhancement of snowfall by the seeder-feeder mechanism. *Quart. J. R. Met. Soc.*, **112**, 335-345 (1986)
35. Davidson C.I., Mechanisms of wet and dry deposition of atmospheric contaminants to snow surfaces. In: Oeschger, H., Langway, C. C., Jr., editors, *Dahlem Konferenzen*, Wiley, J. and sons, *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, Chichester, 1989 str. 29-51
36. Legrand M., Chemistry of Antarctic snow and ice. *J. Phys.*, **48**, 77-86 (1987)
37. Pourchet, M., Pinglot F., Lorius C., Some meteorological applications of radioactive fallout measurements in Antarctic snows. *J. Geophys. Res.*, **88**, 6013- 6020 (1983)
38. Acker K., Möller D., Wieprecht W., Naumann St., Brocken Mt., A site for a cloud chemistry measurement, programme in Central Europe. *Water, Air, Soil Pollut.*, **85**, 1979-1984 (1995)
39. Puxbaum H., Tschewenka W., Relationships of major ions in snow fall and rime at Sonnblick Observatory (SBO, 3106 m a.s.l.) and implications for scavenging processes in mixed clouds. *Atmos. Environ.*, **32**, 4011-4020 (1998)

40. Fišák J., Tesař M., Řezáčová M.D., Elias V., Weignerová V., Fottová D., Pollutant concentrations in fog and low cloudwater at selected sites of the Czech Republic. *Atmos. Res.*, **64**, 75-87 (2004)
41. Błaś M., Sobik M., Twarowski R., Changes of cloudwater chemical composition in the Western Sudety Mountains, Poland. *Atmos. Res.*, **87**, 224-231 (2008)
42. Elbert W., Hoffmann M.R., Kramer M., Schmitt G., Andreae M.O., Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content. *Atmos. Environ.*, **34**, 1109-1122 (2000)
43. Bergin M.H., Jaffrezo J.L., Davidson C. I., Dibb J. E., Pandis S. N., Hillamo R., Maenhaut W., Kuhns H. D., Makela T., The contributions of aerosol chemical species based on snow core chemistry at Summit, Greenland. *Geophys. Res. Lett.*, **100**, 16275-16288 (1995)
44. Chatterjee A.K., Jellinek H.H.G. Calculation of grain boundary thickness in polycrystalline ice of low salinity. *J. Glaciol.* **10**, 293–297 (1971)
45. Brimblecombe P., Shooter D. Chemical change in snowpacks, in processes of chemical change in snowpacks. *In NATO ASI Ser., Ser. G 28. Edited by T.D. Davies, H.G. Jones, and M. Tranter.* 1991 str. 165–171
46. Colbeck S.C. Classification of seasonal snow cover crystals. *Water Resour. Res.* **22**(9S): 59S–70S. (1986)
47. Harrington R.F., Bales R.C. Modeling ionic solute transport in melting snow. *Water Resour. Res.* **34**(7): 1727–1736. (1998)
48. Kosiba A., Śniegi, lodowce, lądolody. WSiP, Warszawa, 1978
49. Libbrecht's K., Field Guide to Snowflakes, 2006
50. McClung D., Schaerer P., The avalanche handbook. The Mountaineers Press, pp. 272. (1993)
51. Dozier J., Melack J. M., Elder K., Kattelman R., Williams M., Marks D., Snow, snowmelt, rain, runoff, and chemistry in a Sierra Nevada watershed. Final report, contract A6- Calif. Air Resour. Board, Sacramento, California, 147-32 (1989)
52. Kattelman R.C., Water movement and ripening processes in snowpacks of the Sierra Nevada. Ph.D. thesis, Dep. of Geogr., Univ. of Calif., Santa Barbara. 1995.
53. Turk J.T., Taylor H.E., Ingersoll G.P., Tonnessen K.A., Clow D.W., Mast M.A., Campbell D.H., Melack J.M., Major-ion chemistry of the Rocky Mountain snowpack, USA. *Atmos. Environ.*, **35**, 3957-3966 (2001)
54. Suzuki K., Diurnal variations of the chemical composition of snowmelt. *J. Jpn. Soc. Snow Ice*, **53**, 21-31 (1991)
55. Oblad C., Rose B., Mathematical models of a melting snowpack at an index plot. *J. Hydrol.*, **32**, 139-163 (1977)
56. Hibberd S., A model for pollutant concentrations during snowmelt. *J. Glaciol.*, **30**, 58-65 (1984)
57. Brimblecombe P., Tranter M., Abrahams P.W., Blackwood I., Davies T.D., Vincent C.E., Relocation and preferential elution of acid solute through the snowpack of a small, remote high altitude Scottish catchment. *Ann. Glaciol.*, **7**, 141-147 (1985)
58. Colin J.L., Lim B., Herms E., Genet F., Drab E., Jaffrezo J.L., Davidson C.I., Air-to-snow mineral transfer – crustal elements in aerosols, fresh snow and snowpits on the Greenland ice sheet. *Atmos. Environ.*, **31**, 3395-3406 (1997)
59. Colbeck S.C., A simulation of the enrichment of atmospheric pollutants in snow cover runoff. *Water. Resour. Res.*, **17** (5), 1383-1388 (1981)
60. Singh P., Singh V. P., Snow and glacier hydrology. Water Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, 2001 str. 756

61. Tsiouris S., Vincent C.E., Davies T.D., Brimblecombe P., The elution of ions through field and laboratory snowpacks. *Ann. Glaciol.*, **7**, 196-201 (1985)
62. Bales R.C., Davis R.E., Williams M.W., Tracer release in melting snow: Diurnal and seasonal patterns. *Hydrol. Proc.*, **7**, 389-401 (1993)
63. Brimblecombe P., Clegg S.L., Davies T.D., Shooter D., Tranter M., Observations of the preferential loss of major ions from melting snow and laboratory ice. *Water Res.*, **21**, 1279-1286 (1987)
64. Domine F., Thibert E., Relationship between atmospheric composition and snow composition for HCl and HNO₃. In: Tonnessen, K. A., Williams, M. W., M. (Eds.) Biogeochemistry of Seasonally Snow Covered Catchments. Tranter, IAHS Publ., **228**, 3-10 (1995)
65. Bales R.C., Davis R.E., Stanley D.A., Ionic elution through shallow, homogeneous snow. *Water Resour. Res.*, **25** (8), 1869-1877 (1989)
66. Bales R.C., Sommerfeld R.E., Keblner D.G., Ionic tracer movement through Wyoming snowpack. *Atmos. Environ.*, **24A**, 2749-2758 1990.
67. Harrington R.F., Bales R.C., Wagon P., Variability of meltwater and solute fluxes from homogeneous melting snow at the laboratory scale. *Hydrol. Proc.*, **10**, 945-953 (1996)
68. Davis R.E., Links between snowpack chemistry and snowpacks physics. In: Davies, T. D., Jones, H. G., Tranter, M., (Eds.), Processes of Chemical Change in Snowpacks. NATO ASI Ser., Ser. G, **28**, 115-138 (1991)
69. Hewitt A.D., Cragin J.H., Colbeck S.C., Effects of crystal metamorphosis on the elution of the chemical species from snow. *Proc. East. Snow Conf.*, **48**, 1-10 (1991)
70. Williams M. W., Losleben M., Caine N., Greenland D., Changes in climate and hydrochemical responses in a high-elevation catchment in the Rocky Mountains, USA. *Limnol. Oceanogr.*, **41**(5), 939-946 (1996)
71. Marsh P., Pomeroy J.W., The impact of heterogeneous flow paths on snowmelt runoff chemistry. *Proc. East. Snow. Conf.*, **61**, 231-238 (1993)
72. Kulicki A., Piasecki J., Sobik M., Zakwaszenie pokrywy śnieżnej w Dolinie Kleśnicy w Masywie Śnieżnika Kłodzkiego, *Acta Univ. Wratisl.*, Meteorologia i Klimatologia II, **1705**, 107-116 (1995)
73. Kot M., *Kwaśne opady na obszarze Tatrzańskiego Parku Narodowego*, [w:] Chemizm i oddziaływanie kwaśnych deszczy na środowisko przyrodnicze, red. B. Walna i in., UAM Poznań, 150 (1996)
74. Semkin R.G., Jefferies D., Storage and release of major ionic contaminants from the snowpack in the Turkey Lake Watershed. *Water, Air, Soil Pollut.*, **30**, 215-222 (1985)
75. Tranter M., Controls on the composition of snowmelt, in Seasonal Snowpacks. In: Davies, T. D., Tranter, M., Jones, H., (Eds.), Processes of Compositional Change. NATO ASI Ser., Ser. G, **28**, 241-271 (1991)
76. Davies T.D., Vincent C.E., Brimblecombe P., Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap. *Nature*, **300**, 161-163 (1982)
77. Tranter M., Brimblecombe P., Davies T.D., Vincent C.E., Abrahams P.W., Blackwood I., The composition of snowfall, snowpack and meltwater in the Scottish Highlands — evidence for preferential elution. *Atmos. Environ.*, **20**, 517-525 (1986)
78. Tranter M., Davies T.D., Brimblecombe P., Vincent C.E., The composition of acidic meltwater in the Scottish highlands. *Water, Air, Soil Pollut.*, **36**, 75-90 (1987)
79. Wagon R., Delmas R.J., Legrand M., Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **104**, 3423-3431 (1999)

80. Mulvaney R., Wagenbach D., Wolff E. W., Postdepositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near-surface snow in coastal Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **103 (D9)**, 11021-11031 (1998)
81. Agren Ch., Critical loads. Figures continuing downwards. *Acid News*, **3**, 1-4 (1988)
82. Nilsson J., Grennfelt P., Critical loads of Sulphur and Nitrogen, Nordic Council of Ministers, Report 1988: 15, Copenhagen, Denmark, str. 8-57
83. Sobik M., Meteorological conditions of hydrometeors acidification in Karkonosze Mountans, Maszynopis pracy doktorskiej, Wrocław University., Inst. Geogr., ZMiK 1999
84. Bingman I., Thunberg B., Berlekom M., Pleijel H., Agren Ch., Transboundary Environmental Threats. Facts on air pollution and acidification. Swedish-Polish Society of Environmental Protection and Environmental Protection Office. Stockholm, 44 (1989)
85. Cadle S.H., Dasch J.M., Grossnickle N.E., Retention and release of chemical species by a northern Michigan snowpack. *Water, Air, Soil Pollut.*, **22**, 303-319 (1984)
86. Jeffries D.S., Cox C.M., Dillon P.J., Depression of pH in lakes and stream in central Ontario during snowmelt. *J. Fish. Res. Board Can.*, **36**, 640-646 (1979)
87. Skartveit A., Gjessing Y.T., Chemical budgets and chemical quality of snow and runoff during spring snowmelt. *Nordic Hydrology*, **10**, 141-154 (1979)
88. Dickson W., Properties of acidified water. In: Drablos, D., Tollan, A., (Eds). Proc. Int. Cot. Ecol. Impact Acid Precip., Norway 1980, SNSF-project. 1980 str. 75-83
89. Reunier H., Höhe und Andauer der Schneedecke im Riesengebirge. *Meteor. Zeitschr.*, 1935 52/3
90. Kosiba A., Częstotliwość szaty śnieżnej na ziemiach śląskich. Pr. Wr. Tow. Nauk., ser. **B**, **21**. 1949
91. Kwiatkowski J., Pokrywa śnieżna Sudetów, jej gęstość i zawarty w niej zapas wody. *Czas. Geogr.*, **49**, **4**, 419-435 (1978)
92. Kwiatkowski J., *Szata śnieżna, szadź i lawiny*. [w:] Karkonosze Polskie, red A. Jahn, Ossolineum, 117-144 (1985)
93. Hladný J., Sýkora B., Klimatologie, hydrologie, sněhová pokrývka. [w:] Krkonošský národní park, Správa Krkonošského národního parku ve Státním zemědělském nakladatelství v Praze, 1983, 33-44
94. Sadowski M., Pokrywa śnieżna w Karkonoszach. *Mat. Bad. IMGW, ser. Meteor.*, 1977, 63-76
95. Bac S., Szata śnieżna w zlewni źródłiskowej Bobru. *Zesz. Nauk. WSR we Wr.*, **19**, 61-72 (1961)
96. Głowicki B., Struktura przestrzenna pokrywy śnieżnej w górnej części zlewni Potoku Szrenickiego. *Mat. Bad. IMGW, Ser. Meteorol.*, 1977, 77-95
97. Kwiatkowski J., Lucerski P., Pokrywa śnieżna regionu Kotliny Kłodzkiej jako warunek rozwoju sportów zimowych, rekreacji i turystyki. *Probl. Zagosp. Ziem Gór.*, **20**, 33-55 (1979)
98. Mrugasiewicz P., Sobik M., Morfologiczne i środowiskowe uwarunkowania pokrywy śnieżnej w polskiej części zlewni Izery. *Acta Univ. Wratislaviensis, Studia Geograficzne*, **2269**, **74**, 159-172 (2000)
99. Jenik J., *Alpinska vegetace Krkonos, Kralickeho Snežniku a Hrubeho Jeseniku*. CSAV, Praha 1961
100. Whitlow S., Majewski P.A., Dibb J.E., A comparison of major chemical species seasonal concentrations and accumulation at the South Pole and Summit, Greenland. *Atmos. Environ.*, **26A**, 2045-2054 (1992)
101. Jenkins M.D., Drever J.I., Reider R.G., Buchanan T., Chemical composition of fresh snow on Mount Everest. *J. Geophys. Res.*, **92**, 10999-11002 (1987)

102. Woo S., Berg N.H., Factors influencing the quality of snow precipitation and snow throughfall at a Sierra Nevada site. Proceedings, Cold Regions Hydrology Symposium, American Water Resources Association, Bethesda, MD. 1986, 201-209
103. De Angelis M., Gaudichet A., Saharan dust deposition over Mount Blanc (French Alps) during the last 30 years. *Tellus*, **43B**, 61-75 (1991)
104. Delmas V., Jones H. G., Tranter M., Delmas R., The weathering of aeolian dusts in Alpine snows. *Atmos. Environ.*, **30**, 1317-1325 (1996)
105. Heuer K., Tonnessen K.A., Ingersoll G.P., Comparison of precipitation chemistry in the central Rocky Mountains, Colorado, USA. *Atmos. Environ.*, **34**, 1713-1722 (2000)
106. Marinoni A., Polesello S., Smiraglia C., Valsecchi S., Chemical composition of fresh snow samples from the southern slope of Mt. Everest region (Khumbu-Himal region, Nepal). *Atmos. Environ.*, **35**, 3183-3190 (2001)
107. Junge C.E., Werby R.J., The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium, sulfate in rainwater over the United States. *J. Meteorol.*, **15**, 417-425 (1958)
108. Levis Jr. W., Grant M., Sanders III J., Chemical patterns of bulk atmospheric deposition in the state of Colorado. *Water Resour. Res.*, **20**, 1691-1704 (1984)
109. Baisden, W.T., Blum J.D., Miller E.K., Friedland A.J., Elemental concentrations in fresh snowfall across a regional transect in the northeastern US: apparent sources and contribution to acidity. *Water, Air, Soil Pollut.*, **84**, 269-286 (1995)
110. Lovett G.M., Kinsman J., Atmospheric deposition to high-elevation systems. *Atmos. Environ.*, **24**, 2767-2786 (1990)
111. Eliáš V., Tesař M., Buchtele J., Occult precipitation: sampling, chemical analysis and process modeling in the Šumava Mts. (Czech Republic) and in the Taunus Mts. (Germany). *J. Hydrol.*, **166**, 409-420 (1995)
112. Minami Y., Ishizaka Y., Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan. *Atmos. Environ.*, **30**, 3363-3376 (1996)
113. Lange Ch.A., Matschullat J., Zimmermann F., Sterzik G., Wienhaus O., Fog frequency and chemical composition of fog water – a relevant contribution to atmospheric deposition in the eastern Erzgebirge, Germany. *Atmos. Environ.*, **37**, 3731-3739 (2003)
114. Błaś M., Sobik M., The distribution of fog frequency in the Carpathians. *Geographia Polonica*, **77**, 19-34 (2004)
115. Soulsby C., Helliwell R.C., Ferrier R.C., Jenkins A., Harriman R., Seasonal snowpack influence on the hydrology of a sub-arctic catchment in Scotland. *J. Hydrology*, **192**, 17-32 (1997)
116. Helliwell R.C., Soulsby C., Ferrier R.C., Jenkins A., Harriman R., Influence of snow on the hydrology and hydrochemistry of the Allt'a Mharcaidh, Cairngorm mountains, Scotland. *Sci. Total Environ.*, **217**, 59-70 (1998)
117. Duncan L.C., Chemistry of rime and snow collected at a site in the central Washington cascades. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 61-66 (1992)
118. Kasina M., Differentiation of the snowpack chemism at area between Upper Silesian Industrial Basin and Krakow. Prace Geograficzne, 120, Instytute of Geography and Spatial Management, Jagiellonian University, Krakow 2008

119. Bridges K.S., Jickells T.D., Davies T.D., Zeman Z., Hunova I., Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent to a heavily industrialised valley. *Atmos. Environ.*, **36**, 353–360 (2002)
120. Fengqing J., Cheng Z., Wenshou W., Abe O., Some results of snow chemical surveys in the Kunnes River valley, East Tienshan mountains, China. *Atmos. Environ.*, **36**, 4941-4949 (2002)
121. Barbaris B., Betterton E.A., Initial snow chemistry survey of the mogollon rim in Arizona. *Atmos. Environ.*, **30**, 3093-3103 (1996)
122. Decet F., Analisi di campioni di neve delle Alpi Orientali. *Boll.Chim.Igien.*, **45**, 277-289 (1994)
123. Malinovsky D., Rodushkin I., Moiseenko T., Öhlander B., Aqueous transport and fate of pollutants in mining area: a case study of Khibiny apatite–nepheline mines, the Kola Peninsula, Russia. *Environ. Geol.*, **43**, 172–187 (2002)
124. Ferrari C.P., Dommergue A., Veysseyre A., Planchon F., Bourton C. F., Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *Sci. Total Environ.*, **287**, 61-69 (2002)
125. Berg N., Dunn P., Fenn M., Spatial and temporal variability of rime ice and snow chemistry at five sites in California. *Atmos. Environ.*, **25A**, 915-926 (1991)
126. Nickus U., Kuhn M., Local variance of acid deposition. A contribution to subproject ALPTRAC, Institute of Meteorology and Geophysics, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria, The Proceedings of EUROTRAC Symposium, 1993, 770-773
127. Nicku, U., Thies H., Kuhn M., Psenner R., The snow cover at a headwater site in the Tyrolean Alps: seasonal and local variability of atmospheric trace substances in the snow pack. *Head Water*, **2**, 39-42 (1998)
128. Maupetit F., Delmas R. J., Wagenbach D., Geis K., Schwikowski M., Baltenspreger U., Gaggeler H.W., Novo A., Rossi G.C., Bendetta G., Trockner V., Nickus U., Kuhn M., Winiwarter W., Puxbaum H., Chemical composition of Alpine Glacier snow during 1991 SNOSP Campaign: an overview of its spatial variability. In The Proceedings of EUROTRACK Symposium '92, edited by Borell et al. SPB Academic Publishing Bv. The Hague. The Netherlands. 1993, str. 757-759
129. De Angelis M., Simões J., Bonnaveira H., Taupin J.-D., Delmas R. J., Volcanic eruptions recorded in the Illimani ice core (Bolivia): 1918–1998 and Tambora periods. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1725–1741 (2003)
130. Rogora M., Mosello R., Arisci S., Brizzio M. C., Barbieri A., Balestrini R., Waldner P., Schmitt M., Stähli M., Thimonier A., Kalina M., Puxbaum H., Nickus U., Ulrich E., Probst A., An overview of atmospheric deposition chemistry over the Alps: present status and long-term trends. *Hydrobiologia*, **562**, 17-40 (2006)
131. Pichlmayer F., Schöner W., Seibert P., Stichler W., Wagenbach D., Stable isotope analysis for characterization of pollutants at high elevation Alpine sites. *Atmos. Environ.*, **32**, 4075-4085 (1998)
132. Kuhn M., Haslhofer J., Nickus U., Schellander H., Seasonal development of ion concentration in a high Alpine snow pack. *Atmos. Environ.*, **32**, 4041-4051 (1998)
133. Ecker F.J., Hirai E., Chohji T., Airborne trace metals in snow on the Japan sea side of Japan. *Atmos. Environ.*, **24A**, 2593-2600 (1990)
134. Postupolski A., Golimowski, J., Trace determination of antimony and bismuth in snow and water samples by stripping voltammetry. *Electroanalysis*, **3**, 793-797 (1991)
135. Bensimon M., Bourquin J., Parriaux A., Determination of ultra-trace elements in snow samples by inductively coupled plasma source sector field mass spectrometry using ultrasonic nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 731-734 (2000)

136. Veysseyre A., Moutard K., Ferrari Ch., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Boutron C., Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmos. Environ.*, **35**, 415-425 (2001)
137. Jickells T.D., Davies T.D., Tranter M., Landsberger S., Jarvis K., Abrahams P., Trace elements in snow samples from the Scottish Highlands: source and dissolved/particulate distributions. *Atmos. Environ.*, **26A**, 393-401 (1992)
138. Krachler M., Roux G.L., Kober B., Shotyk W., Optimising accuracy and precision of lead isotope measurement (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) in acid digest of peat with ICP-SMS using individual mass discrimination correction. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 354-361 (2004a)
139. Heisterkamp M., Adams F.C., Gas chromatography – inductively coupled plasma – time-of-flight mass spectrometry for the speciation analysis of organolead compounds in environmental water samples. Fresenius. *J. Anal. Chem.*, **370**, 597-605 (2001)
140. Carrera G., Fernandez P., Vilanova R., Grimalt J.O., Analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in atmospheric residues by solid- phase disk extraction. *J. Chromatogr. A*, **823**, 189-196 (1998)
141. Carrera G., Fernandez P., Vilanova R.M., Grimalt J.O., Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmos. Environ.*, **35**, 245-254 (2001)
142. Kos G., Ariya P.A., Determination of a wide range of volatile and semivolatile organic compounds in snow by use of solid-phase micro-extraction (SPME). *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 57–66 (2006)
143. Novo A., Rossi G.C., A four-year record (1990-94) of snow chemistry at two glacier fields in the Italian Alps (Careser, 3090m, Colle Vincent, 4086m). *Atmos. Environ.*, **32**, 4061-4073 (1998)
144. DeFelice T. P., Short communication: Chemical composition of fresh snowfalls at Palmer Station, Antarctica. *Atmos. Environ.*, **33**, 155-161 (1999)
145. Głowacki P., Luks B., Migala K., Puczko D., Environment Pollution in the region of southern Spitsbergen. In: Gaździcki, A., Majewski, W., Puczko, D. (Eds.), Structure, Evolution and Dynamics of Lithosphere, Kryosphere and Biosphere in European Sector of Arctic and Antarctica (2004-2007). Warsaw, 29-30 October 2007, 22-24
146. Barcan, V., Sylina A., The appraisal of snow sampling for environmental pollution valuation. *Water, Air, Soil Pollut.*, **89**, 49-65 (1996)
147. Douglas T.A., Sturm M., Arctic haze, mercury and the chemical composition of snow across northwestern Alaska. *Atmos. Environ.*, **38**, 805-820 (2004)
148. Liao W., Tan D., 1-D Air-snowpack modeling of atmospheric nitrous acid at South Pole during ANTICI 2003. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 7087–7099 (2008)
149. Kang S.C., Qin D.h., Yao T.d., Y., Mayewski P.A., Whitlow S., Fresh snow chemistry from high mountain regions in central Himalayas, Chinese *Geographical Science*, **10**, 218-225 (2000)
150. Hodson A., Biogeochemistry of snowmelt in Antarctic glacial ecosystem. *Water Resour. Res.*, **42**, W11406, (2006)
151. Jonsell U., Hansson M. E., Mörtz C. M., Correlations between concentrations of acids and oxygen isotope ratios in polar surface snow. *Tellus*, **59B**, 326-335 (2007)
152. Shaw G. E., Shaw J. A., Shaw R. A., Short communication: the snows of interior Alaska, *Atmos. Environ.*, **27A**, 2091-2096 (1993)

153. Currie L.A., Dibb J.E., Klouda G.A., Benner B.A., Conny J.M., Biegalski S.R., Klinedinst D.B., Cahoon D.R., Hsu N.C., The pursuit of osotopic and molecular fire tracers in the polar atmosphere and cryosphere. *Radiocarbon*, **40**, 381-390 (1998)
154. Schöner W., Puxbaum H., Staudinger M., Maupetit F., Wagenbach D., Spatial variability in the Chemical Composition of the Snow cover at High Alpine Sites. *Theor. Appl. Climatol.*, **56**, 25-32 (1997)
155. Yalcin K., Wake C.P., Dibb J.E., Whitlow S.I., Relationships between aerosol and snow chemistry at King Col, Mt. Logan Massif, Yukon, Canada. *Atmos. Environ.*, **40**, 7152-7163 (2006)
156. Zhao Z., Li Z., Edwards R., Wang F., Li H., Zhu Y., Atmosphere-to-snow-to-firn transfer of NO₃- on Ürümqi glacier No.1, eastern Tien Shan, China. *Ann. Glaciol.*, **43**, 239-244 (2006)
157. Swanson A.L., Blake N.J., Blake D.R., Rowland F.S., Dibb J.E., Lefer B.L., Atlas E., Are methyl halides produced on all ice surfaces? Observations from snow-laden field sites. *Atmos. Environ.*, **41**, 5162–5177 (2007)
158. Hou S., Qin D., The effect of postdepositional process on the chemical profiles of snow pits in the percolation zone. *Cold Reg. Sci. and Tech.*, **34**, 111-116 (2002)
159. Davidson C.I., Jaffrezo J.-L., Mosher B. W., Dibb J.E., Borys R.D., Bohdaine B.A., Rasmussen,R.A., Bputron C.F., Gurlach U., Cachier H., Ducret J., Colin,J.-L., Heidam N.Z., Kemp K., Hillamo R., Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland- I. seasonal variations. *Atmos. Environ.*, **27A**, 2709-2722 (1993)
160. Ehrman S.H., Schwikowski M., Baltensperger U., Gäggeler H.W., Sampling and chemical analysis of ice crystals as a function of size. *Atmos. Environ.*, **35**, 5371-5376 (2001)
161. Kang S., Mayewski P.A., Qin D., Sneed S.A., Ren J., Zhang D., Seasonal differences in snow chemistry from the vicinity of Mt. Everest, central Himalayas. *Atmos. Environ.*, **38**, 2819–2829 (2004)
162. Dibb J.E., Huey L.G., Slusher D.L., Tanner D.J., Soluble reactive nitrogen oxides at South Pole during ISCAT 2000. *Atmos. Environ.*, **38**, 5399-5409 (2004)
163. Dibb J.E., Arsenaault M., Shouldn't snowpacks be sources of monocarboxylic acids? *Atmos. Environ.*, **36**, 2513-2522 (2002)
164. Williams M.W., Seibold C., Chowanski K., Storage and release of solutes from a subalpine seasonal snowpack: soil and stream water response, Niwot Ridge, Colorado. *Biogeochemistry*, **95**, 77–94 (2009)
165. Hastings M.G., Steig E.J., Sigman D.M., Seasonal variations in N and O isotopes of nitrate in snow at Summit, Greenland: Implications for the study of nitrate in snow and ice cores. *J. Geophys. Res.*, **109**, D20306, (2004)
166. Masclet P., Hoya V., Jaffrezo J.L., Cachier H., Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow. *Atmos. Environ.*, **34**, 3195-3207 (2000)
167. Domine F., Sparapani R., Ianniello A., Beine, H.J., The origin of sea salt in snow on Arctic sea ice and in coastal regions. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 2259–2271 (2004)
168. Traversi R., Becagli S., Castellano E., Cerri O., Morganti A., Severi M., Udisti R., Study of Dome C site (East Antarctica) variability by comparing chemical stratigraphies. *Microchem. J.*, **92**, 7–14 (2009)
169. Morganti A., Becagli S., Castellano E., Severi M., Traversi R., Udisti R., An improved flow analysis–ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. *Anal. Chim. Acta*, **603**, 190–198 (2007)

170. Severi M., Becagli S., Castellano E., Morganti A., Traversi R., Udisti R., Thirty years of snow deposition at Talos Dome (Northern Victoria Land, East Antarctica): Chemical profiles and climatic implications. *Microchem. J.*, **92**, 15–20 (2009)
171. Borrell P. M., Borrell P., Cvitaš T., Seiler W., SNOSP Campaign 1991-1993: Spatial and temporal Variability of the Chemical Composition of snow in the Alps, The Proceedings of EUROTRAC Symposium, 1994, str. 728-230
172. Döscher A., Schwikowski M., Gäggeler H. W., Cation analysis of snow and firn samples from high-alpine sites by ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, **706**, 249-252 (1995)
173. Zhang Q.G., Kang S.C., Cong Z.Y., Hou S.G., Liu Y.Q., Elemental composition in surface snow from the ultra-high elevation area of Mt. Qomolangma (Everest). *Chinese Science Bulletin*, **53**, 289-294 (2008)
174. Elik A., Monitoring of heavy metals in urban snow as indicator of atmosphere pollution. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **82**, 37-45 (2002)
175. Grotti M., Soggia F., Todoli J. L., Ultratrace analysis of Antarctic snow samples by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry using a total-consumption micro-sample-introduction system. *Analyst*, **133**, 1388-1394 (2008)
176. Van de Velde K., Ferrari Ch., Barbante C., Moret I., Bellomi T., Hong S., Boutron C., A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum, and antimony in high altitude Alpine firn and ice. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3495-3501 (1999)
177. Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari Ch., Boutron C., Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmos. Environ.*, **34**, 3117-3127 (2000)
178. Chisholm W., Rosman K.J.R., Candelone J.P., Boutron C.F., Bolshov M.A., Measurement of bismuth at pg/g concentrations in snow and ice samples by thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **347**, 351-358 (1997)
179. Bolshov M.A., Rudnev S.N., Candelone J.P., Boutron C.F., Hong S., *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1445-1452 (1995)
180. Candelone J.P., Bolshovs M.A., Rudniev S.N., Hong S., Boutron C.F., *Atmos. Environ.*, **29**, 1843-1848 (1995)
181. Candelone J.P., Jaffrezo J.L., Hong S., Davidson C.I., Bourton C.F., Seasonal variations in heavy metals concentrations in present day Greenland snow. *Sci. Total. Environ.*, **193**, 101-110 (1996)
182. Barbante C., Turetta C., Capodaglio G., Scarponi G., Recent decrease in the lead concentration of Antarctic snow. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **68**, 457-477 (1997)
183. Barbante C., Turetta C., Gambaro A., Capodaglio G., Scarponi G., Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentration profiles in shallow snow. *Ann. Glaciol.*, **27**, 674-678 (1998)
184. Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Van de Velde K., Ferrari Ch., Veysseyre A., Bourtron C. F., Scarponi G., Cescon P., Determination of Rh, Pd, and Pt in Polar and Alpine Snow and Ice by Double-Focusing ICPMS with Microconcentric Nebulization. *Anal. Chem.*, **71**, 4125-4133. (1999)
185. Barbante C., Veysseyre A., Ferrari Ch., Van de Velde K., Morel Ch., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C., Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 835-839 (2001)

186. Capelli R., Minganti V., Chiarini C., De Pellegrini R., Mercury in snow layers from the Antarctica. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **71**, 289-296 (1998)
187. Townsend A.T., Edwards R., Ultratrace analysis of Antarctic snow and ice samples using high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 463-468 (1998)
188. Łobiński R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Łobińska J., Adams F.C., Speciation analysis of organolead compounds in Greenland snow at the Femtogram-per-Gram level by capillary Gas Chromatography/ Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, **65**, 2510-2515 (1993)
189. Boutron C.F., Görlach U., Candelone J.P., Bolshov, M.A., Delmas R.J., Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, **353**, 153-156 (1991)
190. Boutron C.F., Ducroz F.M., Görlach U., Jaffrezo, J.L., Davidson, C.I., Bolshov, M.A., Variations in heavy metals concentrations in fresh Greenland snow from January to July 1989. *Atmos. Environ.*, **27A**, 2773-2779 (1993)
191. Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shotyk W., Direct determination of Lead isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) in Arctic ice samples at picogram per gram levels using Inductively Coupled with a Plasma-sector field MS coupled with a High-efficiency sample introduction system. *Anal. Chem.*, **76**, 5510-5517 (2004b)
192. Dommergue A., Ferrari Ch.P., Boutron C.F., First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 106-111 (2003)
193. Dahe Q., Mayewski P.A., Lyons W.B., Junying S., Shugui H., Lead pollution in Antarctic surface snow revealed along the route of the International Trans-Antarctic Expedition. *Ann. Glaciol.*, **29**, 94-98 (1999)
194. Davidson C.I., Chu L., Grimm T.C., Nasta M.A., Qamoos M.P., Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmos. Environ.*, **15**, 1429-1437 (1981)
195. Davidson C.I., Santhanam S., Fortmann R.C., Olson M.P., Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmos. Environ.*, **19**, 2065-2081 (1985)
196. Savarino J., Boutron C. F., Jaffrezo J. L., Short-term variations of Pb, Cd, Zn, and Cu in recent Greenland snow. *Atmos. Environ.*, **28A**, 1731-1737 (1994)
197. Herron M.M., Herron S.L., Past atmospheric environments revealed by polar ice core studies. *Hydrological Sciences- Journal- des Sciences Hydrologiques*, **28**, 1, 3 (1983)
198. Wolff E.W., Suttie E.D., Peel D.A., Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content the twentieth century. *Atmos. Environ.*, **33**, 1535-1541 (1999)
199. Suttie E.D., Wolff E.W., The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica. *Atmos. Environ.*, **27A**, 1833-1841 (1993)
200. Ferrari Ch.P., Dommergue A., Boutron C.F., Profiles of mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L03401, (2004)
201. Ferrari Ch.P., Gauchard P.A., Aspino K., Dommergue A., Magand O., Bahlmann E., Nagorski S., Temme Ch., Ebinghaus R., Steffen A., Banic C., Berg T., Planchon F., Barbante C., Cescon P., Boutron C.F., Snow to air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard. *Atmos. Environ.*, **39**, 7633-7645 (2005)
202. Drab E., Gaudichet A., Jaffrezo J.L., Colin J.L., Mineral particles content in recent snow at Summit (Greenland). *Atmos. Environ.*, **36**, 5365-5376 (2002)
203. Planchon F.A.M., Boutron C.F., Barbante C., Wolff E. W., Cozzi G., Gaspari V., Ferrari Ch. P., Cescon P., Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub-picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow

- samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **450**, 193-205 (2001)
204. Planchon F.A.M., Boutron C.F., Barbante C., Cozzi G., Gaspari V., Wolff E. W., Ferrari Ch.P., Cescon P., Short-term variations in the occurrence of heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920s. *Sci. Total Environ.*, **300**, 129-142 (2002)
205. Sherrell R.M., Boyle E.A., Falkner K.K., Harris N.R., Temporal variability of Cd, Pb, and Pb isotope deposition in central Greenland snow. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **1** (5), 1002, (2000)
206. Steffen A., Douglas T., Amyot M., Ariya P., Aspö K., Berg T., Bottenheim J., Brooks S., Cobbett F., Dastoor A., Dommergue A., Ebinghaus R., Ferrari C., Gardfeldt K., Goodsite M.E., Lean D., Poulain A.J., Scherz C., Skov H., Sommar J., Temme C., A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1445–1482 (2008)
207. Sommar J., Wängberg I., Berg T., Gårdfeldt K., Munthe J., Richter A., Urba A., Wittrock F., Schroeder W.H., Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79°N), Svalbard, spring 2002. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 151–166 (2007)
208. Faïn X., Ferrari C.P., Dommergue A., Albert M., Battle M., Arnaud L., Barnola J.M., Cairns W., Barbante C., Boutron C., Mercury in the snow and firn at Summit Station, Central Greenland, and implications for the study of past atmospheric mercury levels. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 3441-3457 (2008)
209. Monperrus M., Tessier E., Veschambre S., Amouroux D., Donard O., Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 854–862 (2005)
210. Haan D., Zuo Y., Gros V., Brenninkmeijer C.A.M., Photochemical production of carbon monoxide in snow. *J. Atmos. Chem.*, **40**, 217-230 (2001)
211. Perrier S., Houdier S., Domine F., Cabanes A., Legagneux L., Summer A.L., Shepson P.B., Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack. *Atmos. Environ.*, **36**, 2695-2705 (2002)
212. Mast M.A., Foreman W.T., Skaates S.V., Current-Use Pesticides and Organochlorine Compounds in Precipitation and Lake Sediment from Two High-Elevation National Parks in the Western United States. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **52**, 294-305 (2007)
213. Herbert, B.M.J., Halsall C.J., Fitzpatrick L., Villa S., Jones K.C., Thomas G.O., Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs). *Chemosphere*, **56**, 227-235 (2004)
214. Slater J.F., Currie L.A., Dibb J.E., Benner B.A., Distinguishing the relative contribution of fossil fuel and biomass combustion aerosols deposited at Summit, Greenland through isotopic and molecular characterization of insoluble carbon. *Atmos. Environ.*, **36**, 4463-4477 (2002)
215. Desideri P.G., Lepri L., Udisti R., Checchini L., Del Bubba M., Cini R., Stortini A.M., Analysis of organic compounds in Antarctic snow and their origin. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **71**, 331-351 (1998)
216. Sieg K., Fries E., Püttmann W., Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1178**, 178-186 (2008)
217. Gröllert C., Puxbaum H., Lipid organic aerosol and snow composition at a high Alpine site In the fall land the spring season and scavenging ratios for single compounds. *Water, Air, Soil Pollut.*, **117**, 157-173 (2000)

218. Miyake T., Nakazawa F., Skugawa H., Takeuchi N., Fujita K., Ohta K., Nakawa M., Concentrations and source variations of n-alkanes in a 21m ice core and snow samples at Belucha glacier, Russian Altai mountains. *Ann. Glaciol.*, **43**, 142-147 (2006)
219. Gröllert C., Kasper A., Puxbaum H., Organic compounds in high Alpine snow. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **67**, 213-222 (1997)
220. Zoccolillo L., Abete C., Amendola L., Ruocco R., Sbrilli A., Termine M., Halocarbons in aqueous matrices from the Rennick Glacier and the Ross Sea (Antarctica). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **84**, 513-522 (2004)
221. Kippenberger M., Winterhalter R., Moortgat G.K., Determination of higher carboxylic acids in snow samples using solid-phase extraction and LC/MS-TOF. *Anal. Bioanal. Chem.*, **392**, 1459–1470 (2008)
222. Young C.J., Furdui V.I., Franklin J., Koerner R.M., Muir D.C.G., Mabury S.A., Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3455-3461 (2007)
223. Takahashi T., Endoh T., Muramoto K., Nakagawa C., Nuguchi I., Influence of the growth mechanism of snow particles on their chemical composition. *Atmos. Environ.*, **30**, 1683-1692 (1996)
224. Viskari E.L., Rekila R., Roy S., Lehto O., Ruuskanen J., Kärenlampi L., Airborne pollutants along a roadside: assessment using snow analyses and moss bags. *Environ. Pollut.*, **97**, 153-160 (1997)
225. Viklander M., Substances in urban snow. A comparison of the contamination of snow in different parts of the city of Luleå, Sweden. *Water, Air, Soil Pollut.*, **114**, 377-394 (1999)
226. Zuo Y., Wang Ch., Van T., Simultaneous determination of nitrite and nitrate in dew, rain, snow and lake water samples by ion-pair high-performance liquid chromatography. *Talanta*, **70**, 281-285 (2006)
227. Fushimi H., Acid snow in lake biwa catchment area, Japan (1). Microscopic distribution structures of acidic materials, *Seppyō*, **56**, 19-29 (1994)
228. Sekaly A.L.R., Chakrabarti C.L., Back M.H., Grégoire D.C., Lu J.Y., Schroeder W.H., Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. *Anal. Chim. Acta*, **402**, 223–231 (1999)
229. Viklander M., Snow quality in the city of Luleå, Sweden – time- variation of lead, zinc, copper and phosphorus. *Sci. Total Environ.*, **216**, 103-112 (1998)
230. Fengjing L., Mark W., Guodong Ch., Daqing Y., Preliminary studies on the ionic pulse of snowmelt runoff in the Urumqi River, Xinjiang, Northwest China, *Chinese Science Bulletin*, **42**, 1643-1646 (1997)
231. Semkin R.G., Hazlett P.W., Beall F.D., Jeffrees D.S., Development of stream water chemistry during spring melt in a northern hardwood forest, *Water, Air, Soil Pollut.*, **2**, 37–61 (2002)
232. Clement P., Snow water acidity in Wyoming. *Water Resour.*, **3**, Univ. Wyo., Laramie, 1966, str. 12
233. Engelhard C., De Toffol S., Lek I., Rauch W., Dallinger R., Environmental impacts of urban snow management- the alpine case study of Innsbruck. *Sci. Total Environ.*, **382**, 286-294 (2007)
234. Muthanna T.M., Viklander M., Blecken G., Thorolfsson S.T., Snowmelt pollutant removal in bioretention areas. *Water Res.*, **41**, 4061-4072 (2007)
235. Gregurek D., Reimann C., Stumpfl E. F., Trace elements and precious metals in snow samples from the immediate vicinity of nickel processing plants, Kola Peninsula, northwest Russia. *Environ. Pollut.*, **102**, 221-232 (1998)
236. Brooks, P.D., Williams M.W., Snowpack controls on nitrogen cycling and export in seasonally snow-covered catchments. *Hydrolog. Process.*, **13**, 2177-2190 (1999)

237. Kaasik M., Rõõm R., Røyset O., Vadset M., Sõukand Ü., Tõugu K., Kaasik H., Elemental and base anions deposition in the snow cover of north-eastern Estonia. *Water, Air, Soil Pollut.*, **121**, 349-366 (2000)
238. Krata A., Kontozova-Deutsch V., Bencs L., Deutsch F., Van Grieken R., Single-run ion chromatographic separation of inorganic and low-molecular-mass organic anions under isocratic elution: Application to environmental samples. *Talanta*, **79**, 16–21 (2009)
239. Loranger S., Tetrault M., Kennedy G., Zayed J., Manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. *Environ. Pollut.*, **92**, 203-211 (1996)
240. Hoffmann P., Karandashev V. K., Sinner T., Ortner H.M., Chemical analysis of rain and snow samples from Chernogolovka/Russia by IC, TXRF and ICP-MS. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **357**, 1142-1148 (1997)
241. Viklander M., Urban snow deposits- pathways of pollutants. *Sci. Total Environ.*, **189/190**, 379-384 (1996)
242. Abbott M.L., Susong D.D., Krabbenhoft D.P., Rood A.S., Mercury deposition in snow near an industrial emission source in the western U.S. and comparison to ISC3 model predictions. *Water, Air, Soil Pollut.*, **139**, 95-114 (2002)
243. Glenn D.W., Sansalone J.J., Accretion of pollutants in snow exposed to urban traffic and winter storm maintenance activities.II. *J. Environ.*, **128**, 167-185 (2002)
244. Deutsch F., Hoffmann P., Ortner H.M., Analytical characterization of manganese in rainwater and snow samples. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **357**, 105-111 (1997)
245. Krachler M., Zheng J., Koerner R., Zdanowicz Ch., Fisher D., Shotyk W., Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J. Environ. Monit.*, **7**, 1169-1176 (2005)
246. Shotyk W., Zheng J., Krachler M., Zdanowicz Ch., Koerner R., Fisher D., Predominance of industrial Pb in recent snow (1994-2004) and ice (1842-1996) from Devon Island, Arctic Canada. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L21814, (2005)
247. Bensimon M., Leuenberger M., Parriaux A., Application of high resolution plasma source mass spectrometry (HR-ICP-MS) to the determination of trace elements having spectral interferences in natural and polluted waters. *Analusius Magazine*, **24**, 8-11 (1996)
248. Gorzelska K., Locally generated atmospheric trace metal pollution in Canadian arctic as reflected by chemistry of snowpack samples from the Mackenzie delta region. *Atmos. Environ.*, **23**, 2729-2737 (1990)
249. Tang A.N., Jiang D.Q., Jiang Y., Wang S.W., Yan X.P., Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions. *J. Chromatogr. A*, **1036**, 183–188 (2004)
250. Sempere R., Kawamura K., Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, **28**, 449-459 (1994)
251. Franz T.P., Eisenreich S.J., Snow scavenging of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Minnesota. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1771-1778 (1998)
252. Polkowska Ż., Skarżyńska K., Górecki T., Namieśnik J., Formaldehyde in Various Forms of Atmospheric Precipitation and Deposition from Highly Urbanized Regions. *J. Atmos. Chem.*, **53**, 211–236 (2006)
253. Hautala E.L., Rekilä R., Tarhanen J., Ruuskanen J., Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environ. Pollut.*, **87**, 45-49 (1995)
254. Lebedev A., Sinikova N., Nikolaeva S., Poliakova O., Khrushcheva M., Pozdnyakov S., Metals and organic pollutants in snow surrounding an iron factory. *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 107–112 (2003)

255. Enge E.K., Heimstad E.S., Kallenborn R., Distribution of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in snow in Northern Norway. *Organohalogen Compounds*, **39**, 435-438 (1998)
256. Marklund A., Andersson B., Haglund P., Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3555-3562 (2005)
257. D'Agostino P.A., Chenier C.L., Hancock J.R., Packed capillary liquid chromatography- electrospray mass spectrometry of snow contaminated with sarin. *J. Chromatogr. A*, **950**, 149-156 (2002)
258. Kawamura K., Watanabe T., Determination of stable Carbon Isotopic compositions of low molecular weight Dicarboxylic acids and Ketocarboxylic acids in atmospheric aerosol and snow samples. *Anal. Chem.*, **76**, 5762-5768 (2004)
259. Matsunaga S., Kawamura K., Determination of α - and β - hydroxycarbonyls and dicarbonyls in snow and rain samples by GC/FID and GC/MS employing benzyl hydroxyl oxime derivatization. *Anal. Chem.*, **72**, 4742-4746 (2000)
260. Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I.R., Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in Southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmos. Environ.*, **30**, 1035-1052 (1996)
261. Zhou S., Huang J., Gao X., Zhao L., SPME-GC-MSD for Determination of Nine Phenyl Compounds in Snow Water in Beijing China. *Chromatographia*, **62**, 1/2 (2005)
262. Alber M., Böhm H.B., Brodesser J., Feltes J., Levsen K., Schöler H.F., Determination of nitrophenols in rain and snow. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **334**, 540-545 (1989)
263. Choi J.W., Lee J.H., Moon B.S., Baek K.H., Semi-automated disk-type solid-phase extraction method for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aqueous samples and its application to natural water. *J. Chromatogr. A*, **1157**, 17-22 (2007)
264. Winterhalter R., Kippenberger M., Williams J., Fries E., Sieg K., Moortgat G.K., Concentrations of higher dicarboxylic acids C5-C13 in fresh snow samples collected at the High Alpine Research Station Jungfraujoch during CLACE 5 and 6. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 2097-2112 (2009)
265. Kim S.K., Kannan K., Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 8328-8334 (2007)
266. Wujcik Ch.E., Zehavi D., Seiber J.N., Trifluoroacetic acid levels in 1994-1996 fog, rain, snow and surface waters from California and Nevada. *Chemosphere*, **36**, 1233-1245 (1998)
267. King J.C., Turner J., Antarctic meteorology and climatology, Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 0 521 46560 5., 1997, str. 409
268. McMorrow A.J., Investigation of meteorological events preserved in high resolution snow pit and firn core records. PhD dissertation, University of Tasmania, 2006, str. 290
269. Wagenbach D.F., Ducroz F., Mulvaney R., Keck L., Minikin A., Legrand M., Hall J.S., Wolff E.W., Sea-salt aerosol at coastal Antarctic regions. *J. Geophys. Res.*, **103(D9)**, 10961-10974 (1998a)
270. Wagenbach D.F., Legrand M., Fischer H., Pichlmayer F., Wolff E.W., Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. *J. Geophys. Res.*, **103(D9)**, 11007-11020 (1998b)
271. Wolff E.W., Location, movement and reactions of impurities in solid ice, in Ice Core Studies of Biogeochemical Cycles, NATO AIS Ser. I: Global Environmental Change, [Eds:] Delmas R. J., Springer-Verlag, Berlin, 1996, str. 541-560

272. Sigg A., Neftel A., Evidence for a 50% increase in H₂O₂ over the past 200 years from a Greenland ice core. *Nature*, **351**, 557-559, 1991 (1991)
273. King J.C., Anderson P.S., Smith M.C., Mobbs S.D., The surface energy and mass balance at Halley, Antarctica during winter. *J. Geophys. Res.*, **101**, 19119- 19128 (1996)
274. Pomeroy J.W., Jones H.G., Wind-blown snow: sublimation, transport and changes to polar snow, in Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow, NATO ASI Ser. I, vol. 43, [Eds:] Wolff E.W., Bales, R.C., 1996. Springer-Verlag, New York, pp 453-489 (1996)
275. Legrand M.R., Stordal F., Isaksen I.S.A., Rogenrud B., A model study of the stratospheric budget of odd nitrogen, including effects of solar cycle variations. *Tellus*, **41B**, 413-426, (1989)
276. Red. mater. Burchard J., Chemizm opadów atmosferycznych, wód powierzchniowych i podziemnych: Materiały: XI ogólnopolskiej konferencji naukowej, Łódź, 17-19.11., Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1999
277. Pereyma J., Sobik M., Szczepankiewicz-Szmyrka A., Migąła K., *Contemporary climatic conditions and topoclimatic differentiation of the Karkonosze Mts.* [w:] Climatological Aspects of environment protection in mountain areas (red. K. Migąła, J. Pereyma). *Acta Univ. Wratisl.*, Prace Instytutu Geograficznego, s. C, Meteorologia i Klimatologia, **IV**, 75-94 (1997)
278. Jenik J., *Anemo-orographic systems in the Hercynian Mts and their effects on biodiversity.* *Acta Univ. Wratisl.*, Prace Instytutu Geograficznego, s. C, Meteorologia i Klimatologia, **IV**, 9-22 (1997)
279. Drukman I., Migąła K., Sobik M., *Selected Characteristics of wind speed structure in the West Karkonosze Mts.* [w:] Climatological Aspects of environment protection in mountain areas (red. K. Migąła, J. Pereyma). *Acta Univ. Wratisl.*, Prace Instytutu Geograficznego, s. C, Meteorologia i Klimatologia, **IV**, 67-73 (1997)
280. Okołowicz W., Zachmurzenie Polski. *Prac. Geogr.*, **34** (1963)
281. Dore A.J., Sobik M., Migąła K., Patterns of precipitation and pollutant deposition by rain and snow in the western Sudete Mountains, Poland. *Atmospheric Environment*, **33**, 3301-3312 (1999)
282. Błaś M., Rola mgły w przychodzie wody z atmosfery i depozycji zanieczyszczeń w wybranych ekosystemach Sudetów, Maszynopis pracy doktorskiej, Wrocław, Uniw. Wroc., Inst. Geogr., ZMiK.
283. Schmuck A., Klimat Sudetów. *Probl. Zagospod. Ziem Górskich*, **5**, 93-153 (1969)
284. Kwiatkowski J., Zjawiska fenowe w Sudetach i na przedpolu Sudetów. *Probl. Zagosp. Ziem Górskich*, **20**, 243-280 (1979)
285. Kwiatkowski J., Związki opadów atmosferycznych w polskich Sudetach i na ich przedpolu z czynnikami cyrkulacyjnymi. Ossolineum, Wrocław (1984)
286. Sobik M., *Specyficzne cechy klimatu Gór Izerskich.* Referat wygłoszony na Seminarium Naukowym "Problemy klimatyczno-botaniczne Gór Izerskich" Świeradów Zdrój, 21-23.IX.1998
287. Ojrzyńska H., Błaś M., Kryza M., Sobik M., Urban G., Znaczenie lasu oraz morfologii terenu w rozwoju pokrywy śnieżnej w Sudetach Zachodnich na przykładzie sezonu zimowego 2003/2004, *Sylwan*, **154** (6), 412-428 (2010)
288. Kostrakiewicz L., Modele matematyczne zależności średnich sum opadów atmosferycznych w Karpatach Polskich od hipsometrii, ekspozycji i rzeźby terenu oraz długości geograficznej, *Przegląd Geofizyczny*, **49**, 53-65 (1975)
289. Dobesch H., Tveito O. E., Bessemoulin P., Geographic Information Systems in Climatological Application, DNMI-Report 13/01 KLIMA (2001)

290. Sobik M., Netzel P., Quiel F., Zastosowanie modelu rastrowego do określania pola rocznej sumy opadów atmosferycznych na Dolnym Śląsku, *Rocznik Fizyczno-Geograficzny*, **4**, 27–34, (2001)
291. Ustrnul Z., Czekierda D., Zróżnicowanie przestrzenne warunków termicznych powietrza Polski z wykorzystaniem GIS, IMGW, seria: Atlasy i Monografie (2003).
292. Szymanowski M., Kryza M., Wieczorek M., *Problemy przestrzennej interpolacji danych*. [w:] Główne problemy współczesnej kartografii: Świat techniki w kartografii (red. Pawlak W., Spallek W.), Wydawnictwo Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 60–77 (2006)
293. Tveito O. E., Schöner W., Applications of spatial interpolation of climatological and meteorological elements by the use of geographical information systems (GIS). KLIMA Report 28/02 (2002)
294. Faraway J. J. Practical Regression and Anova using R. (2002)
295. Głowicki B. *Klimat Karkonoszy*, [w:] Karkonosze. Przyroda nieożywiona i człowiek, (red. Mierzejewski M.) Wydawnictwo Uniwersytet Wrocławski, 381–397 (2005).
296. Błaś M., Sobik M., Natural and human impact on pollutant deposition in mountain ecosystems with the Sudetes as an example, *Studia Geograficzne*, **75**, 420–438 (2003)
297. Fourier N., Weston K. J. W., Dore A. J., Sutton M. A., Modeling the wet deposition of reduced nitrogen over the British Isles using a multi-layer atmospheric transport model, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **131**, 703–722 (2005)
298. Marsz A. A., Styszyńska A., „Klimat rejonu Polskiej Stacji Polarnej w Hornsundzie - stan, zmiany i ich przyczyny”, AM, Gdynia 2007.
299. Nowosielski L., Gazeta Obserwatora nr 2, IMGW (2004)
300. Kozioł K., 2010: *Skład chemiczny opadów atmosferycznych w Hornsundzie (Spitsbergen) jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska polarnego*, Maszynopis pracy magisterskiej, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski
301. Pereyma J., Climatological Problems of the Hornsund Area, Spitsbergen, *Acta Univ. Wratisl.*, **714**, 1-134 (1983)
302. Baranowski S., Subpolarne lodowce Spitsbergenu na tle klimatu tego regionu, *Acta Univ. Wratisl.*, **393**, 1-157 (1977)
303. Shaw G., Arctic haze, [w:] *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Elsevier Science Ltd., 155-159 (2003)
304. Raatz W. E., An anticyclonic point of view on low-level tropospheric long-range transport, *Atmos. Environ.*, **23**, 2501-2504 (1989)
305. Przybylak R., *The Climate of the Arctic*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 1-272 (2003)
306. Førland E. J., Hanssen-Bauer I., Nordli P. Ø., Climate statistics and longterm series of temperature and precipitation at Svalbard and Jan Mayen, DNMI Rapport, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, 1-72 (1997)
307. Legates D. R., Willmott C. J., Mean seasonal and spatial variability in gauge-corrected global precipitation, *Int. J. Climatol.*, **10**, 111-127 (1990)
308. Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M., Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych (red. Konieczka P., Namieśnik J.), CEEAM, Gdańsk 2004

309. Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M., Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych (red. Konieczka P., Namieśnik J.), WNT, Warszawa 2007
310. Rubio M.A., Lissi E., Villena G., Nitrite in rain in dew in Santiago city, Chile. Its possible impact on the early morning start of the photochemical smog, *Atmos. Environ.*, **36**, 293-297 (2002)
311. Polkowska Ż., Skarżyńska K., Dubiella-Jackowska A., Staszek W., Namieśnik J., Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdańsk beltway, Poland), *Global Nest Int. J.*, **9**, 269-275 (2007)
312. Treier K., Pajuste K., Frey J., Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994–2001, *Atmos. Environ.*, **38**, 7009-7019 (2004)
313. Cini R., Prodi F., Santachiara G., Porcu F., Bellandi S., Stortini A.M., Oppo C., Udisti R., Pantani F., Chemical characterization of cloud episodes at a ridge in Tuscan Appenines, Italy, *Atmos. Res.*, **61**, 311-334 (2002)
314. Zimmermann F., Matschullat J., Brüggemann E., Pleßow K., Wienhaus O., Temporal and elevation- related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, Eastern Erzgebirge, Germany, *Water, Air, Soil Pollut.*, **170**, 123-141 (2006)
315. Möller D., Acker K., Wieprecht W., A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds, *Atmos. Res.*, **41**, 321-335 (1996)
316. Watanabe K., Ishizaka Y., Takenaka C., Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan: airborne measurements, *Atmos. Environ.*, **35**, 645-655 (2001)
317. Watanabe K., Takebe Y., Sode N., Igarashi Y., Takahashi H., Dokiya Y., Fog and rain water chemistry at Mt. Fuji: A case study during the September 2002 campaign, *Atmos. Res.*, **82**, 652-662 (2006)
318. Hara H., Kitamura M., Mori A., Noguchi I., Ohizumi T., Seto S., Takeuchi T., Deguchi T., Precipitation chemistry in Japan 1989-1993, *Water, Air, Soil Pollut.*, **85**, 2307-2312 (1995)
319. Astel A., Mazerski J., Namieśnik J., Wykorzystanie technik chemometrycznych w badaniach analitycznych środowiska, [w:] Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. (edytorzy), Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003
320. Astel A., Chemometria jako wydajne narzędzie analizy danych środowiskowych (część II). Analiza rozpoznawcza, *LAB*, **3**, 38-45 (2007)
321. Mazerski J., Podstawy chemometrii, Gdańsk 2004
322. Flury B., Riedwyl H., Multivariate Statistics - A Practical Approach, Chapman and Hall, London 1988

7. DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. **K. Cichala-Kamrowska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Pokrywa śnieżna jako źródło informacji o zanieczyszczeniu środowiska – zadania analityki, *Analityka*, **1**, 36-39, 2010.
2. Ż. Polkowska, I. Demkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, J. Namieśnik, Zanieczyszczenia obecne w próbkach śniegu pobranego z warstw jako źródło informacji o stanie środowiska w dużej aglomeracji miejskiej, *Ecol. Chem. Eng.*, **17**, 2, 203-231, 2010.
3. M. Błaś, **K. Cichala-Kamrowska**, M. Sobik, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Conditions controlling atmospheric pollutant deposition via snowpack, *Environ. Rev.*, **18**, 87-114, 2010.
4. **K. Cichala-Kamrowska**, M. Błaś, M. Sobik, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Snow cover studies: a crucial source of information on the intensity of human pressure, *Polish J. Environ. Stud.*, **20**, 4, 815-833, 2011.
5. Ż. Polkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, M. Ruman, W. E. Krawczyk, J. Namieśnik, Organic compounds in the surface waters in Svalbard, Norwegian Arctic: Persistent toxic substances in Fuglebekken basin, *Sensors*, **11**, 8910-8929, 2011.
6. **K. Cichala-Kamrowska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Badania analityczne pokrywy śnieżnej, *Analityka*, **4**, 36-43, 2011.
7. G. Gałek, M. Sobik, M. Błaś, Ż. Polkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, Dew formation and chemistry near a motorway in Poland, *Pure Appl. Geophys.*, **169**, 1053-1066, 2012.
8. M. Błaś, M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, J. Namieśnik, Water and chemical properties of hydrometeors over Central European mountains, *Pure Appl. Geophys.*, **169**, 1067-1081, 2012.
9. M. Godek, M. Błaś, M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, J. Namieśnik, Environmental role of rime chemistry at selected mountain sites in Poland, *Pure Appl. Geophys.*, **169**, 1093-1106, 2012.

Prace objęte procesem redakcyjnym

1. M. Godek, M. Sobik, M. Błaś, Ż. Polkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, P. Owczarek, A. Bokwa, Relations between pollutant deposition and tree rings growth with the Western Sudetes (Poland) as an example, *Atmos. Environ.* (w recenzji).
2. G. Gałek, M. Sobik, M. Błaś, Ż. Polkowska, **K. Cichala-Kamrowska**, Urban dew chemistry in Poland, *Atmos. Environ.* (w recenzji).

Artykuły opublikowane w całości w materiałach konferencyjnych

1. M. Błaś, M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, Water and chemical input via hydrometeors in central European mountains with Szrenica Mt. as an example, Materiały konferencyjne „5th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew”, Münster, Niemcy, 25–30.07.2010, s. 84-87.
2. M. Godek, M. Sobik, M. Błaś, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, P. Owczarek, Relations between pollutant deposition and tree rings growth with the Western Sudetes (Poland) as an example, The 8th International Conference on Acid Deposition, Acid Rain 2011, Beijing, China, 16-18.06.2011, Materiały konferencyjne Chinese Academy of Science, s. 179-180.
3. Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, E. Olkowska, M. Błaś, M. Sobik, J. Namieśnik, Chromatografia jonowa 2011 (praca zbiorowa pod redakcją R. Michalski), Wydawnictwo Śląskiej Wyższej Szkoły Zarządzania, Katowice, 2011, s. 40-51.

Doniesienia konferencyjne

a) Plakaty

1. **K. Cichała-Kamrowska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Assessing pollution level of particular snowpack layers at the Sudeten Mts. region, Volume of Abstract, European Research Course on Atmosphere, Grenoble, 11.01.-12.02. 2010.
2. Ż. Polkowska, I. Demkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, J. Namieśnik, Pokrywa śnieżna źródłem informacji o stanie środowiska w dużej aglomeracji miejskiej, Materiały konferencyjne PTCh i SITPChem. (Sekcja: S05. Chemia Analityczna i Środowiska), Łódź, 12-16.09.2009, s. 204.
3. **K. Cichała-Kamrowska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Assessing pollution level of particular snowpack layers at the Sudeten Mts. region, Volume of Abstract, European Research Course on Atmosphere, Grenoble, 11.01.-12.02. 2010.
4. **K. Cichała-Kamrowska**, W. E. Krawczyk, Ż. Polkowska, Organic compounds in waters from the ice-free Fuglebekken catchment, Svalbard, Materiały konferencyjne „The major International Polar Science Conference”, Oslo, 8-12.06.2010, PS3-D.18.
5. W. E. Krawczyk, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, Organic compounds in snow samples from Svalbard, Materiały konferencyjne „The major International Polar Science Conference”, Oslo, 8-12.06.2010, PS1-B.26.
6. **K. Cichała-Kmarowska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Wyniki badań analitycznych próbek śniegu jako źródło informacji o rozprzestrzenianiu się za-nieczyszczeń

pochodzących z trasy szybkiego ruchu, Materiały konferencyjne VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej „Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku”, 4-9.07.2010, Kraków, s. 368.

7. **K. Cichała-Kmarowska**, Ż. Polkowska, M. Błaś, M. Sobik, J. Namieśnik, Badanie stopnia zanieczyszczenia poszczególnych warstw pokrywy śnieżnej (na różnych etapach topnienia) na terenie Sudetów Zachodnich, Materiały konferencyjne VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej „Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku”, 4-9.07.2010, Kraków, s. 369.

8. Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kmarowska**, M. Błaś, M. Sobik, J. Namieśnik, Oznaczanie formaldehydu i sumy fenoli w próbkach rosy i szronu zebranych w różnych regionach geograficznych Polski, Materiały konferencyjne VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej „Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku”, 4-9.07.2010, Kraków, s. 370.

9. Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kmarowska**, M. Błaś, M. Sobik, E. Olkowska, J. Namieśnik, Chemiczna charakterystyka próbek rosy i szronu zebranych w różnych regionach geograficznych Polski, Materiały konferencyjne PTCh i SITPChem, Gliwice, 14-18.09.2010, s.239.

10. **K. Cichała-Kmarowska**, Ż. Polkowska, M. Błaś, M. Sobik, D. Lech, J. Namieśnik, Badanie stopnia zanieczyszczenia poszczególnych warstw pokrywy śnieżnej na terenach Sudetów Zachodnich, Materiały konferencyjne PTCh i SITPChem, Gliwice, 14-18.09.2010, s.239.

11. **K. Cichała-Kamrowska**, Ż. Polkowska, E. Olkowska, J. Namieśnik, The presence of various contaminants, depending on the pH variation in the snow pits on Hansbreen, Spitsbergen, The 8th International Conference on Acid Deposition, Acid Rain 2011, Beijing, China, 15-18.06.2011, Materiały konferencyjne Chinese Academy of Science, s.107.

12. **K. Cichała-Kamrowska**, Ż. Polkowska, M. Błaś, M. Sobik, J. Namieśnik, Assessing pollution level of particular snowpack layers at the sudeten mts. Region, The 8th International Conference on Acid Deposition, Acid Rain 2011, Beijing, China, 15-18.06.2011, Materiały konferencyjne Chinese Academy of Science, s.106.

13. G. Gałek, M. Sobik, M. Błaś, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, Urban dew chemistry in Poland, The 8th International Conference on Acid Deposition, Acid Rain 2011, Beijing, China, 16-18.06.2011, Materiały konferencyjne Chinese Academy of Science, s.105.

14. Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, E. Olkowska, M. Błaś, M. Sobik, J. Namieśnik, Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń w poszczególnych warstwach pokrywy śnieżnej pobranych na terenach górskich (Szrenica), S02-P78, Materiały konferencyjne PTCh i SITPChem, Lublin, 18-22.09.2011, s.208.

15. E. Majchrowska, **K. Cichała-Kamrowska**, The Dynamics of suspended and dissolved transport from Werenskiold Glacier (Spitsbergen) during the ablation season 2011, „Workshop on the Dynamics and Mass Budget of Arctic Glaciers and the IASC Network on Arctic Glaciology Annual Meeting”, 10-13.01.2012, Zieleniec.

15. K. Kozak, **K. Cichała-Kamrowska**, Ż. Polkowska, W.E. Krawczyk, J. Namieśnik, Zawartość związków organicznych i wybranych metali w wyływach subglacjalnych lodowców w rejonie Hornsundu (SW Spitsbergen), XXXIV Sympozjum polarne, 14-16.06.2012, Sosnowiec.

16. **K. Cichała-Kamrowska**, E. Majchrowska, B. Luks, D. Puczko, Ż. Polkowska, K. Kozak, Jacek Namieśnik, Assessing pollution level of particular snowpack layers on Hansbreen (South Spitsbergen), XXXIV Sympozjum polarne, 14-16.06.2012, Sosnowiec.

b) Wystąpienia ustne

1. Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, J. Namieśnik, Analityka próbek opadów i osadów atmosferycznych, Materiały konferencyjne „Analityka substancji o charakterze jonowym”, Toruń, 23-24.04.2009, s. 46.

2. M. Błaś, M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, Water and chemical input via hydrometeors in central European mountains with Szrenica Mt. as an example, Materiały konferencyjne „5th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew”, Münster, Niemcy, 25–30.07.2010, s. 84-87.

3. K. Kozak, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, M. Ruman, W.E. Krawczyk, J. Namieśnik, Badanie zanieczyszczeń w wodach zlewni Fuglebekken (SW Spitsbergen), XXXIV Sympozjum polarne, 14-16.06.2012, Sosnowiec.

4. M. Błaś, M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Cichała-Kamrowska**, Wykorzystanie trajektorii wstecznych w analizie transportu zanieczyszczeń na przykładzie Karkonoszy, Konferencja jubileuszowa dedykowana prof. zw. dr hab. Tadeuszowi Niedźwiedziowi: Rola cyrkulacji atmosfery w kształtowaniu klimatu, 19-21.04.2012, Sosnowiec.

Inne wystąpienia ustne:

1. K. Cichała-Kamrowska, Pokrywa śnieżna źródłem informacji o zanieczyszczeniu środowiska, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 21-22.09.2009, Gdańsk, s. 33.
2. K. Cichała-Kamrowska, Pokrywa śnieżna źródłem informacji o zanieczyszczeniu środowiska, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 27-28.09.2010, Gdańsk, s. 40.
3. K. Cichała-Kamrowska, Pokrywa śnieżna jako źródło informacji o zanieczyszczeniu środowiska w rejonie Arktyki, na przykładzie lodowca Hansbreen - południowy Spitsbergen, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22-23.09.2011, Gdańsk, s. 44

Przyznane granty i stypendia:

1. Grant KBN, Rola pokrywy śnieżnej w kształtowaniu tempa depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych na przykładzie Sudetów Zachodnich, nr N N305 373438 – wykonawca.
2. Grant promotorski, Pokrywa śnieżna jako źródło informacji o zanieczyszczeniu środowiska na terenie Sudetów Zachodnich, nr N N523 616439.
3. Stypendium naukowe z Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, projekt „MISTRZ” przyznane na rok akademicki 2009/2010 (Grant N N523 425537).
4. Stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy strukturalnych POKL (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09) przyznane w roku akademickim 2010/2011.
5. Stypendium za wyróżniający się dorobek naukowy z Własnego Funduszu Stypendialnego Rektora PG w latach akademickich 2011/2012.

Złożony grant (NCN) w konkursie OPUS 3 na finansowanie projektów badawczych, w tym finansowanie zakupu lub wytworzenia aparatury naukowo-badawczej niezbędnej do realizacji tych projektów, pt.: Migracja i depozycja zanieczyszczeń w pokrywie śnieżnej Arktyki i Antarktyki.

Odbyte kursy, szkolenia, staże naukowe:

1. 16-20.01.2008, 09-15.03.2009, 17-21.02.2010 - udział w Warsztatach Metod Badań Śniegu i Bezpieczeństwa Zimowego organizowanych przez: Uniwersytet Wrocławski,

Uniwersytet Śląski, Instytut Geofizyki PAN, Grupę Karkonoską GOPR oraz Karkonoski Park Narodowy.

2. Szkolenie: Badania międzylaboratoryjne: „Jak rozpocząć proces walidacji i akredytacji” organizowane przez firmę Merck, Gdańsk, 18.06.2009.

3. Praktyka - Polska Stacja Polarna im. Stanisława Siedleckiego w Hornsundzie, IGF PAN, Spitsbergen, 31.07.-31.08.2009.

4. „European Research Course on Atmosphere”, Grenoble, Francja, 12.01.-11.02.2010.

5. Staż naukowy - Polska Stacja Polarna im. Stanisława Siedleckiego w Hornsundzie, IGF PAN, Spitsbergen, 15.07.2010-31.08.2011.

Inne osiągnięcia:

1. Zajęcia popularyzujące naukę z zakresu „Wykorzystania aparatów przenośnych w analityce wód pitnych, powierzchniowych i opadowych” dla uczniów z *XII Liceum Ogólnokształcącego w Zespole Szkół Mechanicznych im. T. Wendy w Gdyni* (20.03.2009r.) oraz uczniów *Gimnazjum z Wicka (Zespół Szkół w Wicku koło Łeby)* dnia 27.03. 2009r.

2. Cykl wykładów dla dzieci i młodzieży pt. „Pokrywa śnieżna jako źródło informacji o zanieczyszczeniu środowiska w rejonie Arktyki, na przykładzie lodowca Hansa - południowy Spitsbergen” w ramach współpracy z *Zespołem Szkół Publicznych w Ośnie Lubuskim* oraz *Zespołem Szkół nr 3 w Tczewie*.