

# WPLYW PRZEMYSŁU CEMENTOWO-WAPIENNICZEGO NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE I CHEMICZNE POKRYWY ŚNIEŻNEJ NA TERENIE „BIAŁEGO ZAGŁĘBIA” W LUTYM 2012 ROKU

Rafał Kozłowski, Krzysztof Jarzyna, Marek Józwiak, Mirosław Szwed

**Kozłowski R., Jarzyna K., Józwiak M., Szwed M., 2012:** Wpływ przemysłu cementowo-wapienniczego na właściwości fizyczno-chemiczne i chemiczne pokrywy śnieżnej na terenie „Białego Zagłębia” w lutym 2012 roku (*Influence of cement-lime industry on the physico-chemical and chemical properties of snow cover in a „Białe Zagłębie” region in February 2012*), *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, Vol. 13, s. 71–80.

**Zarys treści:** W niniejszej pracy podjęto próbę określenia wpływu przemysłu cementowo-wapienniczego na środowisko przyrodnicze tzw. Białego Zagłębia. Analizie poddano próbki śniegu pobrane z 52 stanowisk, tworzących siatkę prostokątną. W stopionych próbkach śniegu przeanalizowano właściwości fizyczno-chemiczne oraz skład chemiczny za pomocą chromatografu jonowego DIONEX ICS 3000. Uzyskane wartości pH oraz stężeń  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  wyraźnie wskazują na znaczący udział funkcjonującego na tym terenie przemysłu cementowo-wapienniczego. Przeprowadzona analiza wykazała również wpływ sektora komunalno-bytowego na środowisko tego obszaru.

**Słowa kluczowe:** pokrywa śnieżna, depozycja, alkalizacja.

**Key words:** snow cover, deposition, alkalization.

Rafał Kozłowski, Marek Józwiak, Mirosław Szwed Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Świętokrzyska 15, bud. G, Kielce, e-mail: rafalka@ujk.edu.pl

Krzysztof Jarzyna, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Instytut Geografii, ul. Świętokrzyska 15, Kielce

## 1. Wprowadzenie

Ocena zasięgu oddziaływania źródeł zanieczyszczeń powietrza na otoczenie jest zadaniem trudnym, zwłaszcza w przypadku występowania wielu emitatorów na małym obszarze. Z taką sytuacją mamy do czynienia w południowo-zachodniej części Gór Świętokrzyskich, w tzw. Białym Zagłębiu, gdzie zlokalizowano kilka zakładów wydobycia surowców skalnych oraz produkcji cementu i wapna na południe od Kielc. Obszar ten już w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia zaliczono do obszarów tzw. klęski ekologicznej (Zajac, 1979).

Badania wpływu emisji pyłów cementowo-wapienni-

czych na środowisko przyrodnicze tego obszaru prowadzi m.in. Rzepa (1982) na wody krasowe, Mochoń (1993) na wody powierzchniowe, Kozłowski (2000, 2005) oraz Józwiak, Kozłowski (2004) na wody opadowe, Józwiak, Józwiak (2009) na zanieczyszczenie powietrza metalami ciężkimi, Kowalkowski, Rubinowski (1991) oraz Kowalkowski, Świercz (1993) i Świercz (1997, 2005) na gleby i roślinność. Brakuje natomiast opracowań dotyczących wpływu przemysłu cementowo-wapienniczego na pokrywę śnieżną.

Wykorzystanie pokrywy śnieżnej jako wskaźnika wielkości depozycji zanieczyszczeń z powietrza atmosferycznego ma już w Polsce kilkudziesięcioletnią tradycję

cję. We wschodniej części aglomeracji krakowskiej wpływ kombinatu hutniczego, cementowni i mniejszych zakładów na otoczenie badali pod koniec lat siedemdziesiątych Zajac i Grodzińska (1982). W drugiej połowie poprzedniej dekady badania te doczekały się kontynuacji przez zespół hydrologów z Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierowany przez Żelaznego (2010). Badania chemizmu pokrywy śnieżnej prowadzono też wokół zakładów przemysłu rafineryjno-petrochemicznego w Płocku (Lenart, Nowicki, 1984) oraz wokół cementowni w Opolu (Sporek, Sporek, 2008). W tym ostatnim przypadku analizowano jednak tylko chemizm śniegu świeżo spadłego, traktując go jako wskaźnik zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego wokół zakładu. Podjęto też próbę wykorzystania pokrywy śnieżnej w badaniach wpływu transportu samochodowego na jakość powietrza atmosferycznego w Trójmieście (Polkowska i in., 2010). Kasina (2008) analizował rozkład przestrzenny chemizmu pokrywy śnieżnej pomiędzy uprzemysłowionymi obszarami GOP i aglomeracji krakowskiej. Chemizm pokrywy śnieżnej wykorzystywano też jako indyktor wielkości emisji i depozycji zanieczyszczeń powietrza w krajach północnej Europy, gdzie pokrywa śnieżna zalega dłużej niż w Polsce i rzadziej podlega śródziemnym roztopom (m.in. Wright, Doveland, 1978; De Caritat i in., 1998).

Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu przemysłu cementowo-wapienniczego na właściwości fizyczno-chemiczne i chemizm pokrywy śnieżnej na terenie tzw. Białego Zagłębia.

## 2. Obszar badań

Badania prowadzono na terenie Kieleckiego Okręgu Eksploatacji Surowców Węglanowych, zwanego również Białym Zagłębiem. Teren ten obejmuje rozległy obszar silnej koncentracji przemysłu wydobywczego-przetwórczego surowców węglanowych w regionie świętokrzyskim. Zlokalizowana jest tam, oprócz trzech cementowni i zakładu wapienniczego, znaczna ilość kamieniołomów oraz zakładów przetwórczych kopalni skalnych. Analizowany obszar według regionalizacji fizycznogeograficznej Kondrackiego (2002) należy do prowincji Wyżyny Polskie, podprowincji Wyżyna Małopolska i leży w obrębie dwóch makroregionów: południowo-wschodnia część należy do Wyżyny Kieleckiej, zaś północno-zachodnie partie obszaru znajdują się w obrębie Wyżyny Przedborskiej. Ponadto obszar ten położony jest w zasięgu dwóch mezoregionów: Pasma Przedborsko-Małoskiego i Gór Świętokrzyskich, obejmując ich południowo-zachodnią część. Znaczna powierzchnia Białego Zagłębia przynależy do subregionu Chęcińskiego i Łysogórskiego.

Obszar Białego Zagłębia stanowią tereny położone na

południe i południowy zachód od Kielc. Administracyjnie tworzy go 8 gmin: Strawczyn, Piekoszów, Krasocin, Małoszycz, Chęciny, Morawica i Sobków i centralnie położona gmina Sitkówka-Nowiny (Kosik, Malczak, 1998).

Na terenie gminy Sitkówka-Nowiny funkcjonuje cementownia pod obecną nazwą Dyckerhoff Polska S.A. utworzona w listopadzie 1960 roku jako Kombinat Cementowo-Wapienniczy Nowiny, nazwany później Cementownią Nowiny Sp. z o.o., produkujący cement portlandzki metodą suchą.

Na terenie gminy swoją lokalizację mają również funkcjonujące od 1956 roku Zakłady Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica, które powstały z połączenia Zakładu Wydobywczego w Sobkowie, Zakładu Wapienniczego Chęciny w Wolicy oraz Zakładu Kamieniołomy i Piece Wapienne Sitkówka. Zakłady Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica produkują wapno palone mielone, wapno hydratyzowane, wapno palone w bryłach i upłynnione, nawozy wapniowe, kruszywa i kamień wapienny, kredę techniczną oraz mączkę wapienną (Korzeniewska, 2004).

W odległości ok. 40 km na południowy zachód od Kielc na terenie gminy Małoszycz od 1974 roku funkcjonuje Cementownia Małoszycz, należąca obecnie do francuskiego koncernu Lafarge. Cementownia jest wyposażona w trzy linie technologiczne produkujące klinkier metodą suchą oraz cztery linie do produkcji cementu.

Poza ww. zakładami na analizowanym terenie zlokalizowane są również zakłady przemysłu wydobywczego, są to m.in. Kopalnia Jaźwica, należąca do Kieleckich Kopalni Surowców Mineralnych S.A., Zakład Górniczy Bolechowice, Kopalnia Wapienia Morawica S.A., kamieniołomy w Kowali i Radkowicach oraz Nordkalk Sp. z o.o. Zakład Miedzianka.

## 3. Metody badań

Pobór próbek śniegu do analiz właściwości fizyczno-chemicznych prowadzony był w lutym 2012 roku. Próby pobrano z 52 stanowisk w rejonie Białego Zagłębia i południowych peryferii Kielc. Punkty poboru były odległe od siebie o około 1,5 km, tworząc „w miarę” regularną siatkę kwadratową o wymiarach 10,5 km w osi W–E oraz 9 km w osi N–S. W centrum obszaru badań znajdują się zakłady cementowe Dyckerhoff Polska w Nowinach, jeden z największych emitentów zanieczyszczeń powietrza w regionie. Część wstępnie wyznaczonych stanowisk pomiarowych znajdowała się w lesie lub na terenach zamkniętych (np. w obrębie kamieniołomów). Zmusiło to zespół badawczy do przemieszczenia lub nawet pominięcia niektórych stanowisk pomiarowych. Właściwości

fizyczno-chemiczne prób śniegu pobranych ze stanowisk zlokalizowanych w lesie byłyby nieporównywalne z tymi z terenów otwartych. Korony drzew modyfikują bowiem właściwości chemiczne opadów (Józwiak, Kozłowski, 2004; Kozłowski 2006), czego skutkiem jest też modyfikacja składu chemicznego pokrywy śnieżnej w dnie lasu (Jarzyna, 2007). Dodatkowo pobrano próbę śniegu w sąsiedztwie budynku Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego UJK, zlokalizowanego na południowo-wschodnich peryferiach Kielc.

Próby pobierano pionowo przez profil pokrywy śnieżnej od stropu do głębokości około 1 cm nad powierzchnią gruntu, aby nie zanieczyścić prób materiałem podłoża. W poborze wykorzystano sondę wykonaną z PPMA o średnicy wewnętrznej 7,5 cm.

W miejscach poboru próbek dokonano pomiaru grubości pokrywy śnieżnej oraz określono współrzędne geograficzne, wykorzystując GPSMAP 76CSX GARMIN. Średnią miąższość pokrywy śnieżnej obliczono na podstawie pomiarów z trzech losowo wybranych punktów. Zapas wody w śniegu mierzono śniegomierzem wagowym WS-43 i obliczano gęstość śniegu. W profilu pokrywy śnieżnej opisywano także pionowe uwarstwienie.

W ocenie warunków meteorologicznych rozwoju i zaniku pokrywy śnieżnej w rejonie Kielc zimą 2011/2012 wykorzystano dane dobowe temperatury powietrza, grubości pokrywy śnieżnej i występowania zjawisk atmosferycznych na stacji meteorologicznej IMiGW Kielce-Suków (50°49'N, 20°42'E, h – 261 m n.p.m.). Dane te zaczerpnięto z serwera amerykańskiego NOAA (<http://www7.ncdc.noaa.gov/...>). W opracowaniu wykorzystano również różę wiatrów dla okresu zalegania pokrywy śnieżnej (14.01. – 21.02.2012), wykreśloną na podstawie danych stacji monitoringu jakości powietrza świętokrzyskiego WIOŚ przy ul. Parkowej w Nowinach (<http://smjp.kielce.pios.gov.pl/...>). Cyrkulacyjne uwarunkowania warunków pogodowych w Polsce w styczniu i lutym 2012 roku przeanalizowano na podstawie materiałów Deutscher Wetterdienst (<http://www.dwd.de/...>) oraz Interdyscyplinarnego Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego UW, udostępniającego numeryczne prognozy pogody (<http://meteo.icm.edu.pl/...>).

Pobrany w terenie materiał przewożono w pojemnikach polietylenowych do Laboratorium Badań Środowiska Katedry Ochrony i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. W próbkach analizowano właściwości fizyczno-chemiczne i skład chemiczny próbek wody pochodzącej z roztopionego śniegu. Do analizy składu chemicznego ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) wykorzystano chromatograf jonowy DIONEX ICS 3000, a do pomiarów pH miernik wieloparametrowy Elmetron CX-701 z elektrodą pH-metryczną Hamilton.

Mapy izolinii wykreślono za pomocą programu Origin 8.6, a do analizy statystycznej wykorzystano program Statistica 10.0.

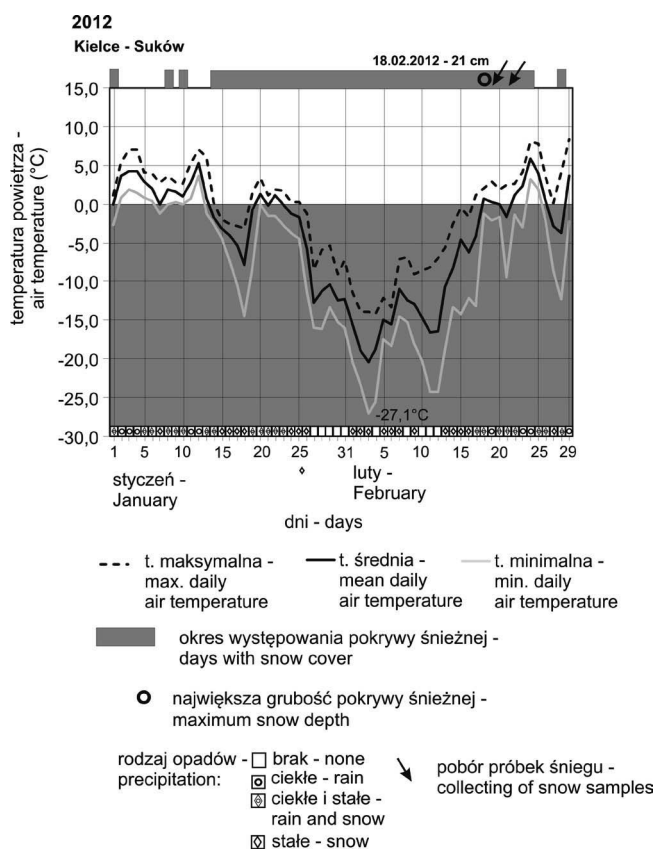
## 4. Analiza i dyskusja wyników

### 4.1. Warunki meteorologiczne w okresie poprzedzającym pobór próbek śniegu

Pokrywa śnieżna w trakcie zimy 2011/2012 pojawiła się w rejonie aglomeracji kieleckiej późno – pod koniec grudnia 2011 roku. Początkowo była nietrwała, gdyż w pierwszych dwóch tygodniach stycznia 2012 roku maksymalna temperatura powietrza na stacji meteorologicznej w Kielcach-Sukowie przekraczała 0°C (maksymalnie 7,1°C w dniach 3 i 4 stycznia). Pod koniec drugiego tygodnia stycznia rozpoczęło się ochłodzenie; w dniu 18 stycznia temperatura minimalna powietrza spadła do -14,5°C (ryc. 1).

Z ochłodzeniem tym wiązały się intensywne opady śniegu, w efekcie których na południe od Kielc utworzyła się pokrywa śnieżna o grubości ok. 10 cm. Nie zanikła ona mimo krótkiego ocieplenia połączonego z opadami ciepłymi, które miało miejsce na przełomie drugiej i trzeciej dekady stycznia 2012 roku. Po nim nastąpił kolejny, tym razem znacznie dłuższy okres pogody mroźnej. W dniach od 26 stycznia do 17 lutego 2012 roku temperatura powietrza codziennie utrzymywała się poniżej -10,0°C. W dniu 3 lutego na stacji meteorologicznej w Kielcach-Sukowie zarejestrowano najniższą tej zimy temperaturę powietrza -27,1°C. Pokrywa śnieżna w obszarze badań utrzymywała się przez cały ten okres. Początkowo – mimo rejestrowanych kilkakrotnie słabych opadów w postaci stałej – jej grubość praktycznie się nie zmieniała i wynosiła 7–8 cm. Wzrosła dopiero pod koniec tego okresu, osiągając 21 cm 18 lutego 2012 roku. W tym dniu rozpoczęła się intensywna odwilż, która trwała do 26 lutego. Wzrost temperatury powietrza w połączeniu z opadami deszczu spowodował zanik pokrywy śnieżnej w Kielcach i w okolicy. Po tej dacie pokrywę śnieżną rejestrowano na stacji meteorologicznej jeszcze dwukrotnie, ale tylko w pojedynczych dniach.

Z 48 dniami, w których zarejestrowano występowanie pokrywy śnieżnej zima 2011/2012 należała do najmniej śnieżnych w XXI wieku. Równocześnie jednak większość tych dni tworzyła jeden nieprzerwany okres z pokrywą śnieżną, trwający prawie półtora miesiąca (42 dni). W obecnym stuleciu dłuższe ciągi dni z pokrywą śnieżną rejestrowano w ciągu 4 zim.

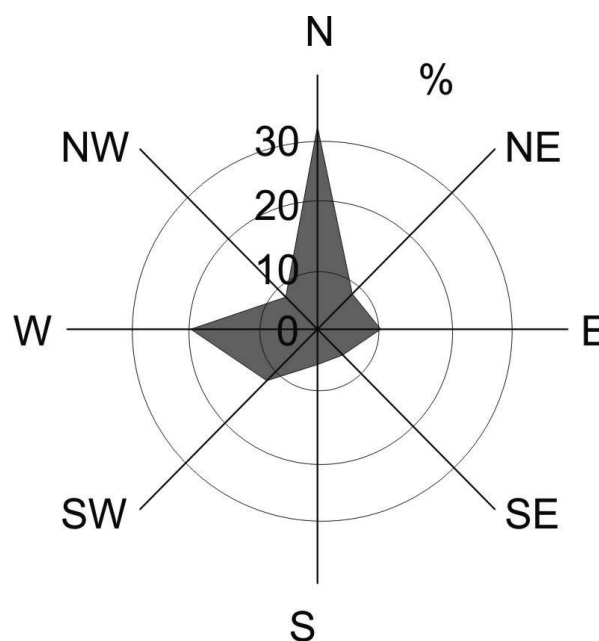


Ryc. 1. Warunki termiczno-opadowe i śniegowe na stacji meteorologicznej Kielce-Suków w styczniu i lutym 2012 roku  
Fig. 1. Thermo-pluvial and snow conditions in Kielce-Suków in January and February 2012

Długi okres utrzymywania się niskich temperatur powietrza, skutkujący utrwaleniem się powstałej w połowie stycznia 2012 roku pokrywy śnieżnej, wynikał z charakteru warunków cyrkulacyjnych w styczniu i w lutym tego roku. W świetle analizy częstości występowania Objektive Grosswetterlagen (<http://www.dwd.de>) można stwierdzić, że najniższym temperaturom powietrza pod koniec stycznia i w pierwszej połowie lutego 2012 roku towarzyszył napływ mas powietrza z sektora wschodniego sterowany przez wyż zaznaczający się tylko na dolnej mapie ciśnienia. Jest to sytuacja typowa dla chłodnych sezonowych wyżów kontynentalnych i to właśnie rozbudowujący się nad Europą Środkową klin wyżu rosyjskiego odpowiadał za wspomnianą falę mrozów (np. archiwalne Komentarze Synoptyka na stronie <http://meteo.icm.edu.pl/>). Z pogodą wyżową wiązało się też brak większych opadów; dlatego w okresie od 26 stycznia do 14 lutego grubość pokrywy śnieżnej w okolicach Kielc praktycznie nie ulegała zmianom.

Analiza średniej róży wiatrów z punktu pomiarowego świętokrzyskiego WIOŚ w Nowinach przy ul. Parkowej (ryc. 2) wskazuje, że najczęściej w okresie od

14 stycznia do 21 lutego 2012 roku występowały wiatry z kierunków: północnego (ok. 32%) i zachodniego (20%). Te pierwsze razem z wiatrami wschodnimi przeważały w okresach silnych mrozów, natomiast w czasie odwilży dominowały wiatry południowo-zachodnie. Te drugie razem z wiatrami południowo-zachodnimi dominowały w czasie odwilży. O dominacji wspomnianych kierunków wiatru decydował z jednej strony opisany charakter cyrkulacji, z drugiej – układ pasm górskich i obniżen dolinnych.



Ryc. 2. Róża wiatrów w Nowinach w okresie 14.01. – 22.02.2012  
Fig. 2. Wind rose in Nowiny in the period since 14<sup>th</sup> January to 22<sup>nd</sup> February 2012

Grubość pokrywy śnieżnej w okresie poboru próbek była zróżnicowana przestrzennie. Jej wartości ujednoczone dla sytuacji z dnia 21 lutego 2012 roku wahały się od 8 do 25 cm. Zmienność ta wynikała częściowo z wpływu czynników mezoklimatycznych (zróżnicowanie wysokości bezwzględnych i ekspozycji stoków), częściowo zaś mikroklimatycznych (wpływ przeszkód terenowych).

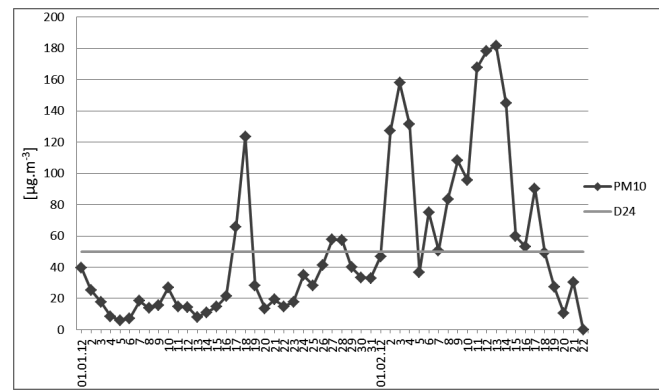
Na stanowisku w Kowali, położonym w centrum badanego obszaru, gęstość śniegu wynosiła  $0,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (19 lutego) i  $0,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (21 lutego 2012 r.). Gęstość śniegu może być wskaźnikiem dla gatunku śniegu, a więc i procesów fizycznych kształtujących pokrywę śnieżną. Pokrywa śnieżna w Kowali 19 lutego 2012 roku była wyraźnie dwudzielna. Dolne 9 cm warstwy śniegu składało się ze zmrożonego śniegu drobnoziarnistego o większej gęstości. Warstwa ta powstała w połowie

stycznia 2012 roku, a jej charakter był efektem kilkakrotnego nadtapiania i zamarzania pokrywy śnieżnej na początku trzeciej dekady stycznia 2012 roku i następnie silnego przemrożenia od góry w trakcie fali mrozów na początku lutego 2012 roku. Wyżej leżało 10 cm świeżego śniegu o mniejszej gęstości, dostarczonego przez intensywne opady z okresu 15–18 lutego 2012 roku. Był on tylko nieco przetransformowany przez osiadanie, przewiewanie, a jego strop (2 cm) lekko zmrożony. Pomiędzy tymi warstwami występowała węższa (o grubości 1–2 cm) warstwa śniegu miękkiego, drobnoziarnistego o wyraźnie szarym zabarwieniu. Jego zabarwienie jest wynikiem depozycji zanieczyszczeń pyłowych z powietrza. Przy grubości pokrywy śnieżnej w Kowali równej 19 cm i gęstości śniegu równej  $0,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  zapas wody w dniu 19 lutego śniegu wynosił 39 mm warstwy wody. W dniu 21 lutego był podobny, przy mniejszej grubości pokrywy śnieżnej, ale ok. 1,5 raza większej średniej gęstości śniegu.

#### 4.2. Wielkość imisji

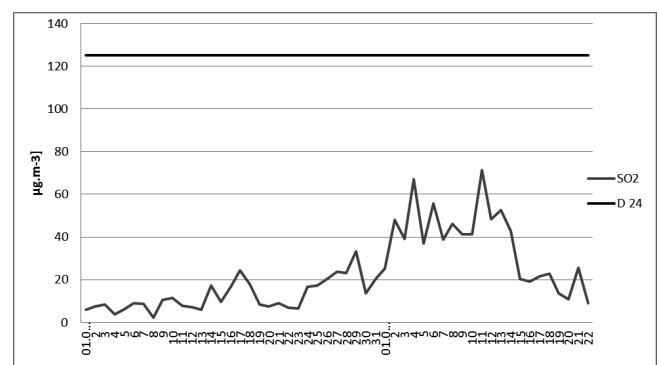
Emisja zanieczyszczeń pyłowych, pochodząca ze źródeł przemysłu cementowo-wapienniczego, wpływa na poziom stężenia tych substancji w powietrzu w rejonie oddziaływania zakładów, zarówno położonych w pobliżu, jak i w pewnej odległości od źródeł emisji. Przeprowadzona analiza wielkości imisji pyłu PM10 w okresie od 1.01.2012 do 22.02.2012 roku wykazała, że na terenie gminy Sitkówka-Nowiny rejestrowano wysokie stężenia pyłu PM10. Najwyższe stężenia notowano od 2 do 4 i od 6 do 14 lutego z maksymalną dobową wynoszącą  $181,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  w dniu 13 lutego 2012 roku, co stanowiło ponad 3-krotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia dobowego wynoszącego  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (DzU 2008, nr 47, poz. 281) (ryc. 3). Analiza wielkości imisji wykazała, że w okresie badawczym zanotowano 19 dni z przekroczeniami dopuszczalnego poziomu stężenia, w tym 15 dni w lutym (ryc. 3).

Na imisję pyłu zawieszony w powietrzu w styczniu i lutym 2012 roku oprócz emisji z zakładów przemysłu cementowo-wapienniczego wpływała także emisja z sektora komunalno-bytowego, na co wskazują m.in. stężenia  $\text{SO}_2$  (ryc. 4) w powietrzu atmosferycznym oraz wysokie stężenia jonów siarczanowych w badanych próbkach, ze średnią wynoszącą  $3,28 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



Ryc. 3. Wielkość imisji pyłu PM10 w okresie od 1.01 do 22.02.2012 r. na terenie Nowin

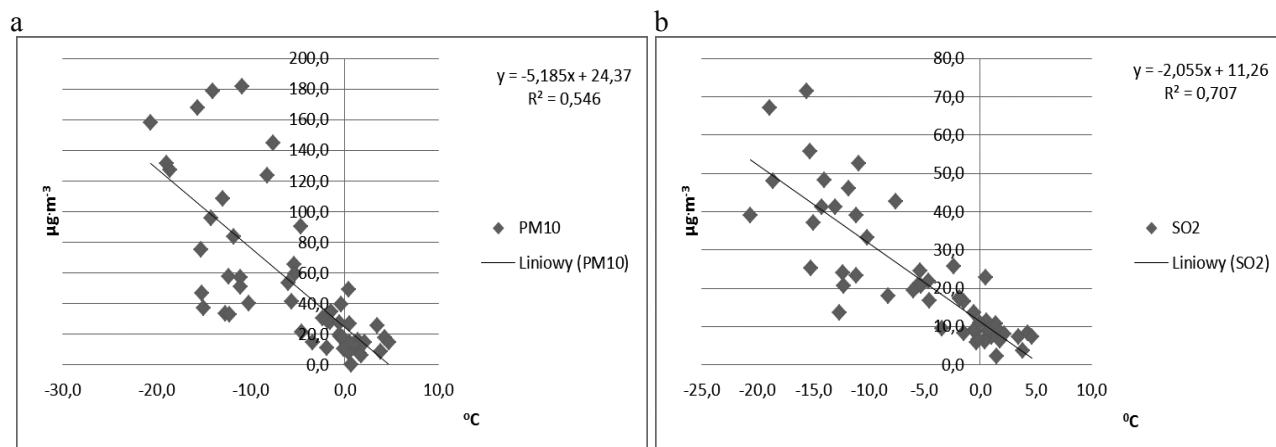
Fig. 3. Size of the immission of PM10 in the period from 1.01 to 22.02.2012 in the Nowiny



Ryc. 4. Wielkość imisji  $\text{SO}_2$  w okresie od 1.01 do 22.02.2012 r. na terenie Nowin

Fig. 4. Size of the immission of  $\text{SO}_2$  in the period from 1.01 to 22.02.2012 in the Nowiny

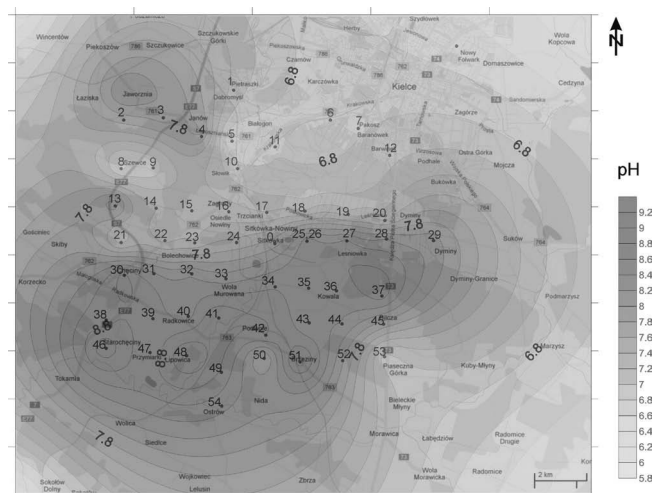
Przeprowadzona analiza zmian temperatury i wielkości stężeń pyłu PM10 oraz  $\text{SO}_2$  wykazała zależność na poziomie odpowiednio  $r^2 = 0,546$  oraz  $0,707$  (ryc. 5). Wysokie wartości pokrywały się bowiem z najsilniejszymi falami mrozów. Można zatem założyć, że niskie temperatury powodowały wzrost ilości węgla spalane w lokalnych kotłowniach i indywidualnych paleniskach. Trudno więc jednoznacznie wskazać, w jakim stopniu za emisję zanieczyszczeń pyłowych i gazowych w badanym obszarze odpowiadał lokalny przemysł, a w jakim źródła komunalne. Warto jednak zwrócić uwagę, że w procesie technologicznym produkcji cementu poza pyłami do atmosfery emitowane są również znaczne ilości  $\text{SO}_2$  (Małecki, 2000), co w połączeniu z notowanymi wartościami pH analizowanych próbek wskazują, że głównym źródłem zanieczyszczeń pyłowych na tym terenie jest funkcjonujący przemysł cementowo-wapienniczy.



Ryc. 5. Zależność pomiędzy stężeniem PM10 (a) i SO<sub>2</sub> (b) a temperaturą powietrza  
 Fig. 5. The relationship between the concentration of PM10 (a) and SO<sub>2</sub> (b) and the air temperature

### 4.3. Właściwości fizyczno-chemiczne i chemiczne pokrywy śnieżnej

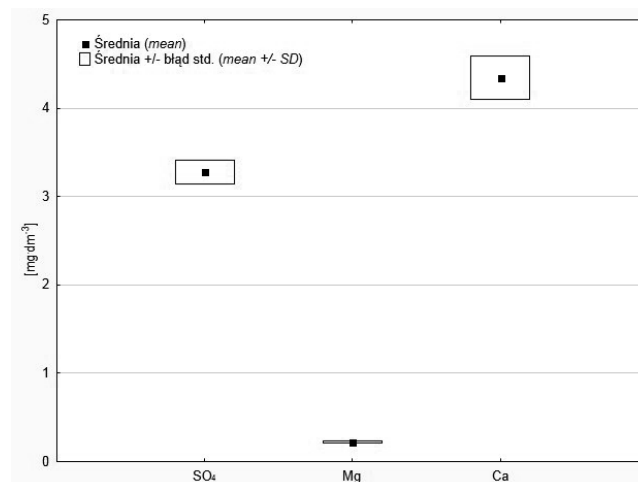
Przeprowadzona analiza wartości pH próbek wody pochodzącej z rozpuszczonego śniegu wykazała, że mieściły się one w przedziale od 6,55 do 9,23, przy średniej wynoszącej pH 7,98 (ryc. 6). Tak wysokie wartości pH wskazują na duże znaczenie zakładów przemysłu wydobywczego i cementowo-wapienniczego w kształtowaniu depozycji zanieczyszczeń powietrza w rejonie Białego Zagłębia. Widoczne jest to w postaci podwyższenia wartości pH w próbkach śniegu pobranych na południe od pasm: Zgórskiego i Posłowskiego (pH > 8,0), w porównaniu z wartościami w południowej części Kielc (pH < 6,8).



Ryc. 6. Przestrzenna zmienność pH w próbkach  
 Fig. 6. Spatial variability of pH in the samples

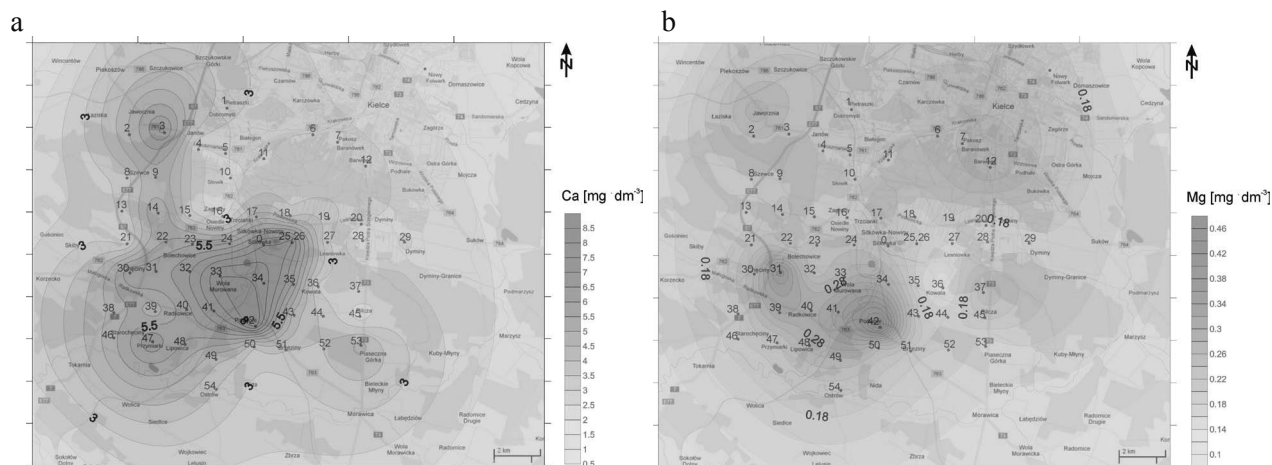
Najwyższe wartości pH zarejestrowano w pokrywie śnieżnej na południe i południowo-wschód od zakładów cementowych Dyckerhoff Polska w Nowinach i Zakła-

dów Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica w Sitkówce (punkt nr 48). Należy to wiązać z dominacją wiatrów z sektora północnego w okresie zalegania pokrywy śnieżnej. Na znaczenie zakładów przemysłu cementowo-wapienniczego w kształtowaniu jakości powietrza w najbliższym otoczeniu wskazuje też porównanie średniego stężenia głównych jonów w analizowanych próbkach śniegu. Najwięcej zarejestrowano w nich kationu wapnia Ca<sup>2+</sup>, średnio we wszystkich próbkach 4,35 mg\*dm<sup>-3</sup> (ryc. 7), maksymalnie 8,60 mg\*dm<sup>-3</sup> na stanowisku 42 (ryc. 8a).



Ryc. 7. Średnie wartości stężeń analizowanych prób wraz z błędem standardowym  
 Fig. 7. Average concentrations of the analyzed samples with standard error

Znacznie niższe wartości w analizowanych próbkach zanotowano w przypadku jonów Mg<sup>2+</sup>, ze średnim stężeniem wynoszącym 0,22 mg\*dm<sup>-3</sup> i maksymalnym 0,46 mg\*dm<sup>-3</sup>, zanotowanym podobnie jak w przypadku jonów Ca<sup>2+</sup> na stanowisku 42 (ryc. 8b).



Ryc. 8. Przestrzenna zmienność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  (a) i  $\text{Mg}^{2+}$  (b) w próbach na analizowanym obszarze

Fig. 8. The spatial variation of  $\text{Ca}^{2+}$  (a) i  $\text{Mg}^{2+}$  (b) in samples of the analyzed area

Maksymalne wartości pH, przekraczające 9,2, były wyższe niż w innych obszarach, gdzie analizowano chemizm pokrywy śnieżnej w naszym kraju. Na wschód od aglomeracji krakowskiej stwierdzono w marcu 2006 roku pH próbek śniegu osiągające maksymalnie wartość 8,54. Nieco niższe niż w Białym Zagłębiu było też w próbkach śniegu z Nowej Huty średnie stężenie kationu  $\text{Ca}^{2+}$  – 3,72 (Stachnik i in., 2010). Niższe niż w obszarze badań wartości pH rejestrowano też w pokrywie śnieżnej w otoczeniu Cementowni Odra w Opolu (Sporek, Sporek, 2008) oraz w Trójmieście (Polkowska i in., 2010), a także na obszarze na wschód od Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego – maksymalnie 6,10 (Kasina, 2008). Wskazuje to na dużą rolę zakładów przemysłu cementowo-wapienniczego Białego Zagłębia w kształtowaniu jakości powietrza. Jednocześnie należy zaznaczyć, że wielkość emisji pyłów z zakładów produkujących cement w Polsce, a więc i wielkość ich depozycji w ostatnich 20 latach, została znacznie ograniczona. Wskazują na to wartości pH i stężenia kationu  $\text{Ca}^{2+}$  próbek śniegu z Nowej Huty w trakcie zimy 1977/1978. Średnie pH próbek śniegu w styczniu i lutym 1978 roku wynosiło co najmniej 9,5, zaś średnie stężenie kationu wapniowego było w zimie 1977/1978 ponad 130 razy większe niż w trakcie zimy 2005/2006 (Zajac, Grodzińska, 1982; Stachnik i in., 2010). Również w Białym Zagłębiu problem depozycji pyłów alkalinizujących środowisko przyrodnicze zmniejszył się w tym okresie.

## 5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania właściwości fizyczno-chemicznych i składu chemicznego wody uzyskanej po

stopieniu próbek śniegu dowodzą, że pokrywa śnieżna jest skutecznym akumulatorem zanieczyszczeń powietrza deponowanych z atmosfery, a więc pośrednio również wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w danym obszarze. Pobór próbek śniegu do analiz jest prosty i wykonać go można w stosunkowo szybko. Co więcej, jednorazowy pobór prób może dostarczyć sumarycznej informacji o wielkości depozycji zanieczyszczeń powietrza w całym okresie zalegania pokrywy śnieżnej.

Dostawa zanieczyszczeń z atmosfery do pokrywy śnieżnej zachodzi na dwa sposoby: wraz z opadem śniegu oraz przez sedymentację pyłów na powierzchni pokrywy śnieżnej. Chemizm opadów z kolei kształtowany jest przez dwa procesy: zanieczyszczanie kropelek wody i kryształków lodu w chmurze oraz usuwanie zanieczyszczeń z warstwy podchmurowej w trakcie opadu. O ile skład chemiczny elementów chmury może być efektem oddziaływania odległych emitorów, o tyle ilość zanieczyszczeń usuwanych spod chmury oraz wielkość sedymentacji pyłów na powierzchni pokrywy śnieżnej zależy od wielkości emisji zanieczyszczeń przez lokalne emitory. Można więc z pomocą pokrywy śnieżnej szacować zasięg oddziaływania lokalnych źródeł zanieczyszczeń na otoczenie.

Należy jednak mieć świadomość, że wykorzystanie pokrywy śnieżnej jako wskaźnika jakości powietrza napotyka szereg ograniczeń. Ograniczone jest ono do sezonu zimowego, który pokrywa się z sezonem grzewczym, a więc okresem wzmożonej emisji zanieczyszczeń powietrza w sektorze komunalnym. Ponadto długotrwałemu utrzymywaniu się pokrywy śnieżnej w warunkach polskich sprzyja ustalenie się pogody mroźnej pogody wyżowej, z którą zazwyczaj wiąże się napływ powietrza z sektora wschodniego. Stąd też oceny zasięgu oddzia-

ływania emitora zanieczyszczeń bazujące na badaniach chemizmu pokrywy śnieżnej są reprezentatywne przede wszystkim dla takich właśnie warunków.

Możliwość analizy chemizmu pokrywy śnieżnej jest zależna również od charakteru zimy. Powinna ona być nie tylko mroźna, ale i śnieżna. W warunkach klimatu Polski prawdopodobieństwo wystąpienia pokrywy śnieżnej i jej grubość są – poza Karpatami i Sudetami – bardzo zmienne w trakcie jednego sezonu zimowego, jak również pomiędzy sezonami. W niniejszym stuleciu najmniej śnieżna była zima 2006/2007. Pokrywę śnieżną na stacji meteorologicznej Kielce-Suków rejestrowano tylko w trakcie 28 dni. Tylko raz – na przełomie stycznia i lutego 2007 roku – pokrywa śnieżna utrzymywała się tam dłużej niż tydzień. Jeśli spojrzeć na warunki śniegowe na tej stacji meteorologicznej, np. w ostatniej dekadzie stycznia, okazuje się, że w naszym stuleciu tylko raz nie rejestrowano wtedy występowania pokrywy śnieżnej. Równocześnie jednak tylko w połowie z 12 rozpatrywanych sezonów zimowych utrzymywała się ona w tym okresie bez przerwy. Znaczenie ma nie tylko długość okresu występowania pokrywy śnieżnej, ale również jej grubość. W zimie 2007/2008 wystąpiły w podkieleckim Sukowie 54 dni z pokrywą śnieżną. Najdłuższy – prawie miesięczny – okres występowania pokrywy śnieżnej zarejestrowano od połowy grudnia do połowy stycznia. Grubość pokrywy śnieżnej nie przekraczała jednak wtedy 4 cm. Przy tak małych wartościach pobór prób śniegu do analiz byłby utrudniony, a może nawet niemożliwy. W sumie widać, że analiza chemizmu pokrywy śnieżnej w warunkach klimatu Polski nie mogłaby się stać podstawową metodą monitoringu wielkości depozycji zanieczyszczeń powietrza w okresie zimowym. W sprzyjających warunkach można jednak wykorzystać ją w badaniach ekspedycyjnych, gdyż dzięki dużej dowolności w ustaleniu rozdzielczości przestrzennej poboru prób śniegu pozwala ona rozwiązywać różne problemy z zakresu oceny jakości powietrza atmosferycznego.

Innym problemem jest występowanie okresów odwilżowych. Nawet jeśli nie prowadzą one do zaniku pokrywy śnieżnej, mogą one przyczyniać się do uwalniania jonów zawartych w pokrywie śnieżnej do wód powierzchniowych i podziemnych. W takiej sytuacji wyniki analiz chemizmu śniegu będą prawdopodobnie odbiciem wielkości depozycji nie w całym okresie zalegania pokrywy śnieżnej, ale przede wszystkim w okresie po zakończeniu ostatniej odwilży. W badanym przypadku byłby to około 3-tygodniowy okres od końca stycznia 2012 roku do zaniku pokrywy śnieżnej. Cennym uzupełnieniem badań pokrywy śnieżnej byłaby więc analiza składu chemicznego wód płynących

w okresie roztopów. W Łysogórach w trakcie odwilży wody roztopowe przyczyniają się do zakwaszania wód płynących (Józwiak i in., 2010). W rejonie Białego Zagłębia uwalniane z pokrywy śnieżnej jony mogą prowadzić do epizodycznej alkalizacji wód płynących.

## 6. Wnioski

1. Pokrywa śnieżna jest dobrym akumulatorem zanieczyszczeń powietrza deponowanych z atmosfery, pozwalając na ocenę zarówno stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, jak i zasięgu oddziaływania lokalnych emitatorów zanieczyszczeń powietrza. Możliwości wykorzystania pokrywy śnieżnej jako indykatora jakości powietrza napotykają jednak szereg ograniczeń.
2. Wielkość pH w próbach śniegu pobranych w Białym Zagłębiu były wyższe niż w innych opisanych w literaturze uprzemysłowionych i zurbanizowanych regionach naszego kraju.
3. Istotnym elementem ograniczającym rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń na analizowanym obszarze jest bariera orograficzna w postaci Pasm Połowińskiego i Dymińskiego.

## 7. Literatura

- De Caritat P., Äyräs M., Niskavaara H., Chekushkin V., Bogatyrev I., Reimann C., 1998:** *Snow composition in eight catchments in the Central Barents Euro-Arctic region*, Atmospheric Environment, 32, 14/15: 2609–2626.
- DzU 2008, nr 47, poz. 281, Rozporządzenie Ministra Środowiska, z dnia 3 marca 2008 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu.  
<http://meteo.icm.edu.pl/komentarze/index1.php>.  
<http://smjp.kielce.pios.gov.pl/?par=2>.  
[http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwww-Desktop?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=\\_dwdwww\\_klima\\_umwelt\\_ueberwachung\\_deutschland&T15803638371146814774368gsbDocument-Path=Navigation%2FOeffentlichkeit%2FKlima\\_Umwelt%2FKlimaueberwachung%2FDeutschland%2Fresultate\\_monatlich%2Fwlk\\_home\\_node.html%3F\\_\\_nnn%3Dtrue](http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwww-Desktop?_nfpb=true&_pageLabel=_dwdwww_klima_umwelt_ueberwachung_deutschland&T15803638371146814774368gsbDocument-Path=Navigation%2FOeffentlichkeit%2FKlima_Umwelt%2FKlimaueberwachung%2FDeutschland%2Fresultate_monatlich%2Fwlk_home_node.html%3F__nnn%3Dtrue).
- <http://www7.ncdc.noaa.gov/CDO/cdoselect.cmd?datasetabbv=GSOD&countryabbv=&georegionabbv=>.
- Jarzyna K., 2007:** *Monitoring pokrywy śnieżnej w Górach Świętokrzyskich*. W: Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego: Program



- Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego a zadania ochrony obszarów natura 2000, W: Kostrzewski A., Andrzejewska A., (red.), Biblioteka Monitoringu Środowiska: 311–318.
- Jóźwiak M., Jarzyna K., Szwed M., 2010:** *Oce-  
na stopnia zakwaszenia wód powierzchniowych  
w Paśmie Łysogór w Górach Świętokrzyskich  
w następstwie roztopów*, Rocznik Świętokrzyski,  
Seria B – Nauki Przyrodnicze, vol. 31: 11–27.
- Jóźwiak M.A., Jóźwiak M., 2009:** *Influence of cement  
industry on accumulation of heavy metals in bioin-  
dicators*, Ecological Chemistry and Engineering S,  
Vol. 16, No 3: 323–334.
- Jóźwiak M., Kozłowski R., 2004:** *Transformacja  
opadów atmosferycznych w wybranych geoko-  
systemach w Górach Świętokrzyskich*, Regionalny  
Monitoring Środowiska Przyrodniczego, Vol. 5:  
199–217.
- Kasina M., 2008:** *Zróźnicowanie chemizmu pokrywy  
śnieżnej na obszarze między Górnośląskim Okrę-  
giem Przemysłowym a Krakowem*, Prace Geogra-  
ficzne, IGiGP UJ, 120: 51–64.
- Kowalkowski A., Rubinowski Z., 1991:** *Ocena  
skutków oddziaływania przemysłu wydobywco-  
przetwórczego surowców skalnych i komunalnej  
oczyszczalni ścieków w Sitkówce na środowisko  
przyrodnicze w centralnej części Kieleckiego Okrę-  
gu Eksploatacji, Synteza*, KTN, Kielce: 1–101.
- Kowalkowski A., Świercz A., 1992:** *Skały macierzyste  
gleb litogenicznych i autogenicznych Góry Malik  
w Paśmie Bolechowickim w Górach Świętokrzy-  
skich*, Rocznik Świętokrzyski, 19, KTN, Kielce:  
91–105.
- Kozłowski R., 2000:** *Przyczynę do poznania zmian  
właściwości chemicznych wód opadowych w eko-  
systemie leśnym pod wpływem emisji alkalicznej*,  
Materiały 49 Zjazdu PTG, Szklarska Poręba 20–  
24.09.2000: 133–135.
- Kozłowski R., 2005:** *Dynamika chemizmu wód opado-  
wych w geosystemie w południowo-zachodniej  
części Gór Świętokrzyskich*. W: Kostrzewski A., Ko-  
lander R. (red.), Zintegrowany Monitoring Środowi-  
ska Przyrodniczego, Funkcjonowanie geosysteme-  
mów Polski w warunkach zmian klimatu i różnokie-  
runkowej antropopresji, BMŚ, Poznań: 143–158.
- Kozłowski R., 2006:** *Właściwości fizykochemiczne  
i chemizm opadu podkronowego na terenie „Bia-  
łego Zagłębia”*, Monitoring Środowiska Przyrod-  
niczego, Vol. 7: 41–49.
- Lenart W., Nowicki W., 1984:** *Chemizm pokrywy  
śnieżnej jako test rozprzestrzeniania się zanieczysz-  
czeń powietrza*, Przegl. Geof., XXIX, 2: 171–179.
- Malecki Z., 2000:** *Ochrona i zarządzanie środowi-  
skiem*, Wyd. Śląskiej Wyższej Szkoły Zarządzania,  
Katowice.
- Mochoń A., 1993:** *Zdjęcie hydrochemiczne górnej czę-  
ści zlewni Bobrzyczki w Górach Świętokrzyskich*,  
Monitoring Regionu Świętokrzyskiego 1, KTN,  
Kielce: 91–100.
- Polkowska Ż., Demkowska I., Cichała-Kamrowska  
K., Namieśnik J., 2010:** *Zanieczyszczenia obecne  
w próbkach śniegu pobranego z warstw jako źródło  
informacji o stanie środowiska w dużej aglomera-  
cji miejskiej*, Ecological Chemistry and Enginee-  
ring S, Vol. 17, no. 2: 204–231.
- Rzepa C., 1982:** *Wpływ przemysłowych zanieczysz-  
czeń atmosfery i powierzchni terenu na właściwo-  
ści fizyczno-chemiczne wód krasowych na przykła-  
dzie rezerwatu przyrody „Jaskinia Raj”*, Rocznik  
Świętokrzyski, T. X: 49–67.
- Sporek M., Sporek K., 2008:** *Monitoring odczynu  
śniegu w aglomeracji miejskiej Opola*, Proceedings  
of ECOpole, Vol. 2, no. 2: 489–492.
- Stachnik Ł., Plenzler J., Żelazny M., 2010:** *Zakła-  
dy przemysłowe wschodniej części aglomeracji  
krakowskiej jako źródło zanieczyszczenia pokrywy  
śnieżnej*, Przegląd Geograficzny, 82, 3: 389–408.
- Świercz A., 1997:** *Wpływ emisji alkalicznej na gleby  
i bory sosnowe w „Białym Zagłębiu”*, KTN, Kiel-  
ce: 1–205.
- Świercz A., 2005:** *Analiza procesów glebowych  
i przekształceń roślinnych w zalkalizowanych sie-  
dliskach leśnych region świętokrzyskiego*, Zeszyty  
Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” przy  
Prezydium PAN, 36: 1–215
- Wright R.F., Doveland H., 1978:** *Regional surveys  
of the chemistry of the snowpack in Norway, late  
winter 1973, 1974, 1975 and 1976*, Atmospheric  
Environment, 12: 1755–1768.
- Zajac P.K., Grodzińska K., 1982:** *Snow contamina-  
tion by heavy metals and sulphur in Cracow ag-  
glomeration (Southern Poland)*, Water Air and Soil  
Pollution, 17, 3: 269–280.
- Zajac R., 1979:** *Przyczyny i stan zagrożenia atmosfery  
w „Białym Zagłębiu”*, Prace Mater. Inst.Gosp.  
SGPiS 6, Warszawa.

INFLUENCE OF CEMENT-LIME INDUSTRY ON  
THE PHYSICO-CHEMICAL AND CHEMICAL  
PROPERTIES OF SNOW COVER IN A „BIAŁE  
ZAGŁĘBIE” REGION IN FEBRUARY 2012

*Summary*

The aim of the study was to determine the effect of cement and lime industry, the quality of the snow cover within Białe Zagłębie in the Świętokrzyskie Mountains. Analyzed the meteorological and orographic conditions which determine the keep of snow cover during the winter 2012 and identified emission sources and determining the chemical properties water obtained from melted snow collected in the field. Laboratory tests were carried out using a gas chromatograph ion DIONEX ICS-300 multiparameter meter CX-701 and ORIGIN 8.6 and STATISTICA and 10.0. software. The obtained results allow to a large extent determine the role of snow cover as an indicator of air pollution in an area with significant industrial anthropogenic, indicating the serial nature of additional factors that determine its size.