

УДК 631.433.3:631.45

ОКСИДОРЕДУКТАЗНА АКТИВНІСТЬ ҐРУНТІВ ТЕХНОГЕННИХ ЛАНДШАФТІВ СІРЧАНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

О. Марискевич¹, В. Левик¹, І. Шпаківська¹, М. Бжежінська²

Оксидоредуктазна активність ґрунтів техногенних ландшафтів сірчаних родовищ Передкарпаття.-О. Марискевич¹, В. Левик¹, І. Шпаківська¹, М. Бжежінська². -Досліджено окремі фізико-хімічні властивості та активність оксидоредуктаз (дегідрогеназа та каталаза) в ґрунтах техногенних ландшафтів Язівського й Немирівського родовищ сірки на Передкарпатті. Встановлено, що активність дегідрогенази у верхніх горизонтах ґрунтів території підземної виплавки сірки в 28 разів нижча порівняно із зональними дерново-підзолистими ґрунтами. Активність каталази в ґрунтах відкритих гірничих розробок є близькою до показників у зональних ґрунтах. Встановлено, що основним лімітуючим фактором прояву активності ґрунтових оксидоредуктаз є величина актуальної кислотності, вміст органічного вуглецю та валової й рухомої сірки в ґрунтах.

Ключові слова: техногенний ґрунт, родовища сірки, ферментативна активність, дегідрогеназа, каталаза.

Адреса: ¹Інститут екології Карпат НАН України, вул. Козельницька, 4, Львів, Україна, 79026, e-mail: maryskevych@ukr.net, v-italy@ukr.net, ²Інститут агрофізики ім. Б. Добжанського Польської Академії Наук, вул. Досвядчальна, 4, Люблін, Польща, 20-290, e-mail: mbrzezinska@ipan.lublin.pl

Soil oxidoreductase activity of sulphur mines technogenic lanscapes of Peredcarpattya region - O. Maryskevych¹, V. Levyk¹, I. Shpakivska¹ and M. Brzezinska². – Some physical, chemical properties and soil oxidoreductase activity (dehydrogenase and catalase) in technogenic soils of the Yaziv and Nemyriv sulphur mines of Peredcarpattya region (Ukraine) are determined. On the territory of underground sulphur melting in the upper soil horizons dehydrogenase activity decreased up to 28 fold as compared to the forest podzolic soil. Soil catalase activity on the open cast mine territory approximate to catalase activity of natural forest soil. The main limit factor of intensity of soil oxidoreductase activity is pH, organic carbon content and content of total and mobile sulphur.

Key words: technogenic soil, sulphur mines, enzymes activity, dehydrogenase, catalase

Address: ¹Institute of Ecology of the Carpathians of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kozelnitska street, 4, Lviv, Ukraine, 79026, e-mail: maryskevych@ukr.net, v-italy@ukr.net, ²Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna street, 4, Lublin, Poland, 20-290, e-mail: mbrzezinska@ipan.lublin.pl

Вступ

Функціонування гірничодобувного комплексу України призвело до появи значних площ порушених земель – 161,4 тис. км², що становить 26,7 % від загальної площі території нашої держави. Найбільші площі порушених земель зосереджені на сході України, в районах видобутку вугілля, залізних та марганцевих руд. На заході країни основні площі цієї категорій земель приурочені до територій Львівсько-Волинського вугільного басейну, а також районів видобутку калійних солей та сірки в Передкарпатті.

Видобуток самородної сірки Яворівським державним гірничо-хімічним підприємством (ДГХП) «Сірка» на Львівщині, що проводиться

протягом 1969-2005 рр. шляхом кар'єрного відпрацювання покладів Язівського родовища та методом підземної виплавки сірки (ПВС) на Немирівському родовищі, призвів до вилучення із земельного фонду Яворівського району майже 5% земель (74 км²) [5]. Внаслідок розробки родовищ, на цій території було сформовано кар'єр (1080 га), гідровідвал (794 га), зовнішні відвали (918 га), хвостосховища (680 га) та видобувні поля ПВС (770 га). Така масштабна техногенна трансформація території спричинила значні негативні зміни в довкіллі - зміну форм рельєфу, розвиток карстопровальних явищ внаслідок зниження рівня підземних вод, забруднення поверхневих вод та інших компонентів навколишнього середовища

сполуками сірки, цілковиту деградацію або істотне порушення рослинного та ґрунтового покривів [4].

Довготривалі дослідження свідчать, що відновлення ґрунтового покриву порушених техногенних територій у межах сірчаних родовищ може здійснюватися як природним шляхом в ході первинної сукцесії рослинного покриву, так і з використанням методів біологічної рекультивації земель [4, 5, 12]. У цих процесах важливу роль також відіграють ґрунтові ферменти [1]. Зокрема, показники активності оксидоредуктаз, до яких відносяться дегідрогеназа й каталаза, діагностують інтенсивність перебігу окремих ланок деструкції органічної речовини в ґрунті [2]. Визначення активності дегідрогенази широко використовується для оцінки загального індексу біотичної активності ґрунтів. Функція каталази полягає в захисті біоти від токсичної дії побічного продукту метаболізму - перекису водню. Показники активності дегідрогенази і каталази вважаються найбільш чутливими параметрами під час процедури оцінки токсичності ґрунтів [7].

Величини показників активності дегідрогенази та каталази в ґрунтах пов'язані з функціонуванням комплексів ґрунтових мікроорганізмів, тому метою нашого дослідження було визначення активності цих ферментів у ґрунтах, які є найбільш поширеними в межах техногенного ландшафту Яворівського ДГХП «Сірка».

Матеріал і методи досліджень

Ґрунтові зразки були відібрані із 8 розрізів, закладених на різних елементах техногенного ландшафту Яворівського ДГХП «Сірка» та на контрольних ділянках, які репрезентують умовно непорушені території, вкриті дубово-сосновими лісами. На території кар'єрного відпрацювання покладів сірки (Язівське родовище) було закладено 3 ґрунтові розрізи, локалізовані на трансакумулятивній частині відвалу №3 (розріз № 1), дамбі гідровідвалу (№ 2), хвостосховища (№ 3) та 1 - на контрольній ділянці (№ 4).

На території підземної виплавки сірки (ПВС) Немирівського родовища для оцінки латерального розподілу показників було закладено 3 ґрунтові розрізи методом „трикутника” (розрізи №№ 5-7) та 1 – на контрольній ділянці (№ 8). Типи ґрунтів у межах досліджених елементів техногенного ландшафту Язівського родовища представлені ембріоземами органоаккумулятивними, Немирівського родовища – ембріоземами ініціальними, на обох контрольних ділянках

(дубово-сосновий ліс) - дерново-слабопідзолистими супіщаними ґрунтами [4].

Лабораторні дослідження проведені в повітряно-сухих зразках ґрунтів згідно із загальноприйнятими методами: органічний вуглець – методом Тюріна; рНН₂O – потенціометрично; S₂g – ваговим методом і SO₄-S – турбідинамічним методом з колориметричним закінченням; активність дегідрогенази – колориметрично [1]; активність каталази – манганометрично [9].

Результати та обговорення

На підставі досліджень, проведених у межах техногенних ландшафтів колишніх родовищ сірки в Україні та Польщі, встановлено, що біотична активність ґрунтів є значно нижчою від аналогічних показників у зональних ґрунтах. Однак, після припинення експлуатації родовищ сірки, біотичний потенціал ґрунтів техногенних ландшафтів поступово відновлюється і, з часом, наближається до зональних показників [6]. Зокрема, ферментативна активність на 15-річних відвалах Яворівського ДГХП „Сірка”, що сформувалися внаслідок кар'єрного відпрацювання покладів, є вищою в 3-14 разів, ніж на 3-річних [3]. На думку дослідників, такий прояв активності ґрунтових ферментів може бути зумовлений забрудненням ґрунтів сполуками сірки, зміною їхніх кислотно-лужних властивостей, зниженням вмісту органічної речовини та її якісного складу тощо. Так, зокрема, загальний вміст сірки в ґрунтах на територіях колишніх сіркодобувних підприємств поблизу м. Тарнобжег (Польща) коливався в межах від 40 до 15000 мг·кг⁻¹, а SO₄-S - 7-12000 мг·кг⁻¹ [8, 12, 13], що призвело до істотних змін кислотно-лужних властивостей ґрунтів - на території рудника ПВС «Башня» актуальна кислотність верхнього шару ґрунту була нижчою 1 од. рН, сильне закислення ґрунтів (рНН₂O 2,6-3,6) також було виявлено на площах, які знаходилися на відстані 50-100 м від місця виплавки [8; 10], що істотною мірою вплинуло на швидкість природної чи штучної ренатуралізації порушених ландшафтів [3, 4, 13].

Встановлено, що техногенні ґрунти територій кар'єрного видобутку сірки та ПВС характеризуються широким спектром фізико-хімічних і біотичних показників (Таблиця 1).

В техногенних ґрунтах Язівського родовища вміст загальної сірки у верхньому горизонті ембріоземів органоаккумулятивних коливається у межах від 0,39 до 1,54%, що свідчить про значне перевищення фонового вмісту цього елемента в ґрунтах, яке коливається в межах від 0,06 до 0,20% [10]. Найвищий вміст загальної сірки виявлено у

грунті хвостосховища (розріз № 3), для цього розрізу відмічено також зростання концентрації цього елемента з глибиною (Таблиця 1). В 0-20 см шарі ембріоземів ініціальних Немирівського родовища вміст сульфатної сірки становив 19,8-327,5 мг·кг⁻¹. Перевищення рівнів ГДК, яке становить 160 мг·кг⁻¹, виявлено для розрізів № 5 і 6, що знаходилися найближче до свердловин ПВС. Загалом, ембріоземи оганоакумулятивні характеризуються слабколужною реакцією (рН 7,5 – 7,9). Величина актуальної кислотності цих ґрунтів значною мірою зумовлена

присутністю таких мінералів, як CaSO₄, CaCO₃ та SrSO₄, які є супроводжуваними мінералами сірчанних родовищ. У той же час ембріоземи ініціальні ділянки ПВС є сильно – і ультра кислими, особливо у тих випадках, коли вміст рухомих сульфатів перевищує рівні ГДК – розріз № 6. де величина показника актуальної кислотності становила 1,5-1,8 од. рН. Зональні ґрунти характеризуються слабкокислою реакцією ґрунту – у верхньому горизонті лісових ґрунтів величина рН дорівнювала 4,3-4,9 од. рН (Таблиця 1).

Таблиця 1. Основні характеристики фізико-хімічних і біотичних властивостей ґрунтів у межах техногенного ландшафту Яворівського ДГХП «Сірка», 2006 р.

Table 1. The basic soil physical, chemical and biological characteristics within the technogenic territory of State mining enterprise "Sulphur" in Yavoriv, 2006.

Номери та локалізація ґрунтових розрізів	Глибина відбору (см)	C _{орг} (%)	рН _{H2O}	Сірка	Активність ферментів	
					дегідрогеназа, мг ТФФ·10 г ⁻¹ ·24 год ⁻¹	каталаза, мкмоль Н ₂ О ₂ г ⁻¹ ·хв ⁻¹
Язівське родовище, кар'єрне відпрацювання покладів сірки						
№ 1. Відвал № 3	0-20	1,29	7,70	0,39 ^{1/}	0,12	10,21
	20-40	0,81	7,80	0,46 ^{1/}	0,30	9,63
№ 2. Дамба хвостосховища	0-4	0,93	7,80	0,85 ^{1/}	0,20	10,87
	4-10	0,28	7,90	0,88 ^{1/}	0,08	10,76
№ 3. Хвостосховище флотациї	2-10	0,07	7,50	1,54 ^{1/}	0,10	6,56
	10-20	0,46	7,80	2,45 ^{1/}	0,04	3,14
№ 4. Дубово-сосновий ліс	0-17	1,16	4,94	н/в	0,29	10,71
Немирівське родовище, метод підземної виплавки сірки						
№ 5	0-10	0,59	3,13	190,8 ^{2/}	0,03	0,11
	10-20	0,36	3,03	100,0 ^{2/}	0,04	0,11
№ 6	0-10	7,98	1,77	210,2 ^{2/}	0,07	0,19
	10-20	8,88	1,48	327,5 ^{2/}	0,08	0,09
№ 7	0-10	0,15	3,23	19,8 ^{2/}	0,03	0,84
	10-20	0,07	3,63	15,9 ^{2/}	0,03	0,70
№ 8. Дубово-сосновий ліс ^{1/}	0-10	1,11	4,26	24,9 ^{2/}	0,74	4,12
	10-20	0,55	4,51	65,3 ^{2/}	0,07	2,56

^{1/} S_{зар} (в %), ^{2/}S-SO₄ (в мг · кг⁻¹).

Вміст органічного вуглецю в техногенних ґрунтах родовищ сірки, які розробляються

кар'єрним способом, залежить від збагачення органічним вуглецем третинних і четвертинних

глинистих порід, які потрапляють на поверхню внаслідок видобутку сірки [4]. Верхні горизонти ембріоземів органоаккумулятивних відвалу № 3 та дамби хвостосховища (розрізи № 1, 2) характеризуються вмістом органічного вуглецю на рівні із зональним дерново-підзолистим ґрунтом – 0,93 – 1,29%. Найнижчий рівень органічної речовини ґрунту (0,07%) встановлено для хвостосховища флотації. На території ПВС вміст органічного вуглецю у верхніх горизонтах ембріоземів ініціальних коливається у межах від 0,15 до 7,98% за фонового рівня 1,11% (Таблиця 1). Дуже високий вміст органічної речовини у 0-20 см шарі ґрунту розрізу № 6, для якого також виявлено найвищий вміст рухомих сульфатів, потребує додаткового з'ясування впливу технологічного процесу видобутку сірки, передовсім гарячої води, на якісний та кількісний склад ґрунтової органіки.

У зональному ґрунті дубово-соснового лісу поблизу території кар'єрного видобутку сірки активність дегідрогенази становила 0,29 мг ТФФ 10 г⁻¹ 24 год⁻¹. Для верхніх горизонтів ембріоземів органоаккумулятивних відвалу № 3 і хвостосховища активність дегідрогенази є нижчою у порівнянні із зональним ґрунтом в 2-3 рази. У той же час активність цього фермента у ґрунті дамби хвостосховища є відносно високою, що може бути зумовлене незначною потужністю фронтального органогенного горизонту АО в цьому розрізі (4 см). Всім дослідженим ґрунтовим розрізам характерне зменшення показників дегідрогеназної активності з глибиною, що свідчить про зниження загальної біогенності ґрунтів.

В дерново-підзолистому ґрунті дубово-соснового лісу поблизу Немирівського родовища активність дегідрогенази була високою – 0,74 мг ТФФ 10 г⁻¹ 24 год⁻¹. Порівняно із зональним контролем у поверхневих горизонтах ембріоземів ініціальних (розрізи № 5-7) виявлено зниження активності в 11-28 разів, що, передовсім, зумовлене пригніченням функціонування ґрунтових мікробоценозів високою кислотністю ґрунтів та значним вмістом рухомих сульфатів (Таблиця 1).

Активність каталази у 0-20 см шарі ґрунту на відвалах і дамбі хвостосховища сягає показника, характерного для дерново-підзолистих ґрунтів (10,71 мкмоль Н₂О₂ г⁻¹ хв⁻¹), що свідчить про високу здатність техногенних ґрунтів до відновлення структурно-функціональної організації комплексів ґрунтових мікроорганізмів. Дещо нижчою є активність каталази у верхньому горизонті ґрунту хвостосховища – 6,56 мкмоль Н₂О₂ г⁻¹ хв⁻¹, на глибині 10-20 см цей показник є вдвічі нижчим, ніж у верхньому горизонті, що може бути зумовлене високим вмістом сірки власне в цьому розрізі (Таблиця 1).

Порівняно із зональним контролем, прояв каталітичної активності у ембріоземах ініціальних Немирівського родовища сірки характеризується різким зниженням активності цього фермента (5-37 разів), що також зумовлене інгібуванням діяльності ґрунтової біоти сполуками сірки і значним підкисленням ґрунту (Таблиця 1).

Результати проведеного дослідження свідчать, що низька активність оксидоредуктаз у ґрунтах колишніх розробок сірчаних родовищ є наслідком значного пригнічення діяльності ґрунтової мікрофлори, яка є основним продуцентом ферментів, техногенними факторами, прояв яких спричинений технологічними процесами видобутку сірки. Співвідношення між вмістом S і С_{орг} і активністю ґрунтових оксидоредуктаз не є статистично виразним, але зберігається тенденція: підвищення вмісту органічного вуглецю С_{орг}, зниження концентрації сірки в ґрунті сприяють зростанню рівнів ферментативної активності в ґрунтах [11].

У ґрунтах територій кар'єрного відпрацювання покладів сірки швидше формуються сприятливі умови для відновлення зональних угруповань ґрунтових мікроорганізмів, порівняно з площами, на яких видобуток сірки здійснюється методом підземної виплавки.

Висновки

Активність оксидоредуктаз і основні фізико-хімічні властивості техногенних ґрунтів сірчаних розробок варіюють залежно від способу видобутку сірки, локалізації ґрунтових розрізів і глибини відбору зразків.

Ембріоземи органоаккумулятивні територій кар'єрного відпрацювання покладів сірки розробок є слабколужними (рН 7,0-7,9), характеризуються високим вмістом загальної сірки (1,7-14,7 г кг⁻¹) і С_{орг} – до 1,29%. Ембріоземи ініціальні у межах площ ПВС вирізняються сильно- та ультра кислою реакцією (рН 1,5-3,6), високим вмістом рухомих сульфатів (191-328 мг· кг⁻¹) і низьким - С_{орг} (0,07-0,59%).

Дегідрогеназна активність відображає негативні зміни в техногенних ґрунтах і, порівняно із зональними дерново-підзолистими ґрунтами, є в 2-3 рази нижчою в ембріоземах органоаккумулятивних (відкриті гірничі розробки сірки) та в 28 разів – в ембріоземах ініціальних територій ПВС.

Активність каталази в ґрунтах на території відкритих гірничих розробок (за винятком хвостосховища) наближається до показників у зональних ґрунтах. На території ПВС спостерігається різке зниженням активності цього фермента, зумовлене інгібуванням діяльності

грунтової біоти сполуками сірки та значним підкисленням ґрунту.

Робота виконана за фінансової підтримки Відділення гірничо-хімічної сировини Академії гірничих наук України (НДР №№ 0104U010781,

0105U008358) та проекту INTERREG IIIA/TACIS CBC 2004-2006 (NEB/PL/LUB/2.1/05/222) в Інституті агрофізики ім. Б. Добжанського Польської Академії Наук.

1. Галстян А. Ш. Унификация методов определения активности ферментов почвы // Почвоведение. – 1978. - №2. – С.107-114.
2. Левик В. Про актуальність вивчення біотичної активності ґрунтів в суцесійних екосистемах техногенних екоотопів // Мат. міжнар. наук.-практ. конф. “Сучасний стан та перспективи розвитку біо- і агроценозів в умовах постійного техногенного забруднення”. Трускавець, 19-20 жовтня 2006. – Дрогобич, 2006. – С. 56-59.
3. Марискевич О. Ферментативная активность отвалов Яворовского месторождения // Растения и промышленная среда. Тез. Докл. I Всес. Конф., 20-22 марта – Днепропетровск, 1990. – С. 173-174.
4. Марискевич О., Шпаківська І., Дідух О. Формування ґрунтів у межах техногенного ландшафту Яворівського ДГХП «Сірка»// Наук. вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць. - Вип. 251. Біологія, 2005. – С. 175-185.
5. Панас Р. Рекультивация земель. – Львів: Новий світ, 2005. – 224 с.
6. Узбек І. Особенности ферментативной активности рекультивированных почв// Почвоведение. – 1991. - №3. – С. 91-96.
7. Brzezicka M. Significance of soil enzymes in nutrient transformations. Acta Agrophysica, 63, 2002. – P. 5-23.
8. Droïdî-Hara M. Studia nad wpiywem zanieczyszczenia siark№ na przemiany gleb uprawnych w s№siedztwie kopalni siarki. Roczn. Glebozn., XXIX, 2, 1978. – P. 134-150.
9. Johnson J., Temple K. Some variables affecting the measurements of catalase activity in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 1964. – P. 207-216.
10. Kołodziej B. Podstawowe wi¶n¶ciwi¶nci chemiczne gleby antropogenicznej na terenie po otworowej kopalni siarki. Roczniki AR, Pozna¢ – CCCLXV, Melior. In¶. Hrod., 26, 2005. – P. 217-222.
11. Levyk V., Maryskewych O., Brzezicka M. and Wiodarczyk T. Dehydrogenase activity of technogenic soils of former sulphur mines (Yavoriv and Nemyriv, Ukraine) // International Biophysics. – 2007. - 21, N3. - P. 219-224.
12. Martyn W., Jossa M. Wi¶n¶ciwi¶nci chemiczne gleb pozostaj¶n¶cych przez 35 lat pod centralnym skiadowiskiem siarki w KiZPS „Siarkopol” w Tarnobrzegu. Acta Agrofizyki, 8(3), 2006. – P. 689-698.
13. Martyn W., Sowicka J., Staszczuk S., Jossa M. Analiza wybranych wi¶n¶ciwi¶nci chemicznych i biologicznych gleb na polu gymicznym po zakoczeniu wydobycia siarki w byiej kopalni „Jeziyrko”. Acta Agrofizyki, 73, 2002. – P. 251-262.

Отримано: 11 квітня 2008 р.

Прийнято до друку: 12 травня 2008 р.