

ПРОБЛЕМИ РЕВІТАЛІЗАЦІЇ ГРУНТОВОГО ПОКРИВУ ПОСТТЕХНОГЕННИХ ЛАНДШАФТІВ СІРКОДОБУВНИХ ПІДПРИЄМСТВ ЛЬВІВЩИНИ

І.М. Шпаківська, О.Г. Марискевич

Інститут екології Карпат НАН України, м.Львів, вул. Козельницька, 4, e-mail: ishpakivska@ukr.net

Досліджено процеси ревіталізації ґрунтів посттехногенних ландшафтів території підземної виплавки сірки. Встановлено, що на рекультивованих ділянках зменшується рівень актуальної кислотності, але залишається високим вміст рухомих сульфатів $1916-3420 \text{ мг S-SO}_4^{2-} \text{ кг}^{-1}$, який перевищує ГДК в 3-6 разів. На рекультивованих ділянках високий вміст сульфатів супроводжується значною актуальною кислотністю - 1,54-2,84 од.рН. Ці особливості пов'язані з окисленням мінеральної сірки, яка залишилася на поверхні ґрунтів після припинення експлуатації родовищ, та властивостями хемоземів.

Ключові слова: посттехногенні ландшафти, хемоземи, ревіталізація, актуальна кислотність, сульфати

Вступ. У межах Передкарпатського сірконосного басейну на території Західної України впродовж останніх 30-ти років видобуток сірки проводився методом підземної виплавки (способом Фраша), який має менш істотний вплив на ґрунтовий покрив, ніж кар'єрно-відвальний. Одним з основних чинників негативного впливу технологічного процесу підземної виплавки сірки (ПВС) на педосферу, є значне підкислення ґрунтів [4]. Причинами підкислення вважають ерупцію, аварії на експлуатаційних отворах, трубопроводах, надходження на поверхню сильномінералізованих підземних вод, розпилування сірки з місць складування тощо [5]. Додатковим джерелом надходження сульфатів до ґрунтового профілю є окислення мікроорганізмами елементарної сірки, яка продовжує залишатися на денній поверхні після припинення експлуатації рудників. На територіях ПВС до проведення рекультиваційних робіт домінують техноземи - безструктурні монолітні ґрунти, серед яких розрізняють материнську породу, пофлотаційне вапно та гранули елементарної сірки. Відсутність відповідної структури та низький вміст гумусу зменшують аерацію та біотичну активність ґрунтів [6]. Ці техноземи характеризуються високою щільністю будови, низькою вологістю та вмістом основних елементів-органогенів у поверхневому шарі порівняно із зональними ґрунтами (Марискевич та ін., 2008). Техноземи ділянок ПВС характеризуються високим вмістом сполук сірки. Вміст рухомої сірки у верхніх горизонтах ґрунту Немирівського родовища Львівської області в окремих випадках перевищує ГДК у 2,4-15,0 рази. Ще вищий вміст рухомої сірки був зафіксований у техноземах ПВС родовища "Єзюрко" (Польща): 691,8 до 6214,3 мг·кг⁻¹ [2].

Тобто, загальними причинами деградації ґрунтового покриву колишніх полів ПВС є підкислення ґрунтів за рахунок наявності на поверхні

та в профілі техноземів окисленої та елементарної сірки, такі ділянки мають дуже низький потенціал до ревіталізації та потребують проведення рекультиваційних робіт для зменшення токсичного впливу високих концентрацій сполук сірки.

З огляду на вищевикладене метою роботи була оцінка ефективності ревіталізації територій ПВС за рахунок встановлення величини актуальної кислотності та розподілу сульфатів на рекультивованій ділянці ПВС Язівського родовища та порівняння їх з аналогічними показниками території ПВС Немирівського родовища, де рекультивація не проводилася.

Об'єкти та методи досліджень. Для оцінки просторового і профільного розподілу величин актуальної кислотності та вмісту рухомої сірки було здійснено відбір зразків ґрунту на території колишніх полів ПВС Немирівського та Язівського родовищ самородної сірки Яворівського району Львівської області. На техногенних територіях було умовно проведено трансекти, які максимально охоплювали ділянки, порушені в процесі підземної виплавки сірки. На кожній з ділянок обох трансект проводили візуальну оцінку рослинного покриву, гранулометричний склад та наявність на поверхні ґрунту мінеральної сірки, опис надґрунтового трав'яного вкриття та морфологічної будови ґрунтового розрізу. Ґрунтові розрізи закладали вздовж трансекти через кожні 200 м, зразки ґрунту відбирали по геометричних горизонтах 0-20, 20-40 і 40-60 см з глибини 0-5, 20-25 і 40-45 см. Для відбору зразків використовували циліндричний пробовідбірник об'ємом 125 см³. На трансекті «Язів» було закладено 7 розрізів, а на трансекті «Немирів» - 10, також було відібрано зразки з зонального ґрунту (дернового слабопідзолистого супіщаного), візуально не порушеного гірничими робота-

ми. Загалом було відібрано 54 зразки для проведення лабораторних аналізів.

В лабораторних умовах у відібраних зразках, попередньо висушених до повітряно-сухого стану, визначали актуальну кислотність (потенціометрично відповідно до ДТСУ ISO 10390-2001) та вміст рухомої сірки ($S-SO_4$, мг/кг ґрунту) турбідимічним методом ЦИНАО (відповідно до ГОСТ 26490-85).

Результати та їх обговорення. Встановлено, що територія ПВС Немирівського рудника порушена гірничими роботами в процесі експлуатації, зокрема ерупції та аварійних викидів зі свердловин, яка не експлуатується від 1996 р., у 2011 р. залишається забрудненою сполуками сірки, зокрема сульфатами, що зумовлює високі значення актуальної кислотності на окремих ділянках як у верхньому горизонті, так і на глибині 40 см (табл.1). Діапазон латерального розподілу актуальної кислотності у верхньому (0-5 см) горизонті становить 1,54-2,84 од.рН, а рухомої сірки – 149,5-1316 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. На глибині 40-45 см кислотність ґрунту коливається від 1,37 до 2,65 од.рН, а вміст рухомих сульфатів – 81,6 до 2148,9 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. Ґрунти на трансекті належать до сильноокислих, оскільки середні значення актуальної кислотності становлять 2,35 од.рН. Техноземи характеризуються середніми значеннями рухомої сірки 480,8 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту в 0-45 см шарі. У горизонті 0-5 см середній вміст рухомих сульфатів становить 450,2, 20-25 см – 438,8 та 40-45 см – 555,6 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. Майже у всіх випадках вміст рухомих сульфатів перевищує ГДК (160 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту). З огляду на це, техногенні ґрунти території ПВС Немирівського рудника можна класифікувати як хімічно забруднені токсичними сполуками [1].

Не встановлено чіткої закономірності профільного розподілу величини актуальної кислотності та міграції сульфатів, хоча існує обернена кореляційна залежність вмісту сульфатної сірки та величини кислотності (коефіцієнт кореляції - 0,60), що свідчить про збільшення актуальної кислотності у разі збільшення в ґрунтового профілі рухомих сполук сірки.

Діапазон латерального розподілу актуальної кислотності на трансекті ПВС Язівського рудника у верхньому (0-5 см) горизонті становить 2,98-7,11 од.рН, рухомої сірки – 107,6-3269,4 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. На глибині 40-45 см кислотність ґрунту коливається від 2,80 до 3,10 од.рН, а вміст рухомих сульфатів – 91,3 до 676,5 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. Ґрунти на трансекті належать до різних груп за шкалою оцінки актуальної кислотності – від сильноокислих до слаболужних, а середні значення кислотності - 4,73 од.рН (табл.1).

Не встановлено чіткої закономірності профільного розподілу величини актуальної кислотності та міграції сульфатів, хоча існує обернена кореляційна залежність вмісту сульфатної сірки та величини кислотності (коефіцієнт кореляції - 0,60), що свідчить про збільшення актуальної кислотності у разі збільшення в ґрунтовому профілі рухомих сполук сірки.

Діапазон латерального розподілу актуальної кислотності на трансекті ПВС Язівського рудника у верхньому (0-5 см) горизонті становить 2,98-7,11 од.рН, рухомої сірки – 107,6-3269,4 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. На глибині 40-45 см кислотність ґрунту коливається від 2,80 до 3,10 од.рН, а вміст рухомих сульфатів – 91,3 до 676,5 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. Ґрунти на трансекті належать до різних груп за шкалою оцінки актуальної кислотності – від сильноокислих до слаболужних, а середні значення кислотності - 4,73 од.рН (табл.1).

Середні значеннями рухомої сірки в 0-45 см шарі становлять 1082,5 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту, у горизонті 0-5 см середній вміст рухомих сульфатів - 1512,2, 20-25 см – 1395,3 та 40-45 см – 339,9 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту. Вміст рухомих сульфатів перевищує ГДК (160 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту) у 70% локалітетів. Лише на ділянці №4 значення актуальної кислотності є меншими від 3,0 од.рН, тоді як у верхньому 0-5 см шарі ділянок 1, 3, 5 і 6 актуальна кислотність є вищою за 6,0 од.рН, що відповідає категорії нейтральних та слаболужних ґрунтів, незважаючи на те, що у вміст рухомих сульфатів на цих ділянках у 9-20 разів перевищує ГДК та коливається в діапазоні 1583,7 - 3269,4 мг $S-SO_4$ $кг^{-1}$ ґрунту.

На трансекті ПВС Язівського рудника прослідковується закономірність профільного розподілу актуальної кислотності та рухомої сірки – зменшення актуальної кислотності та вмісту рухомих сульфатів з глибиною. На глибині 40-45 см усі ґрунти характеризуються високим рівнем актуальної кислотності та належать категорії сильноокислих та кислих ґрунтів, тоді як в шарі 0-5 см кислотність є достовірно меншою. Виявлено зменшення кількості рухомих сульфатів від поверхні ґрунту до глибини 45 см у декілька разів.

У техноземах ПВС Язівського та Немирівського родовищ сірка переважно представлена як мінеральною сіркою та її окисленими формами, які в умовах помірного клімату та достатнього зволоження території утворюються внаслідок окислення різними групами тіонових і сіркобактерій. Хоча окислення сірки відбувається ступінчато, кінцевим продуктом її окислення завжди є сірчана кислота або сульфати ($S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$). В умовах промивного режиму сульфати перебувають у іонній формі та з'єднуючись з іонами H^+ підкислюють ґрунтовий розчин.

Таблиця 1

Просторовий та профільний розподіл актуальної кислотності ґрунту та вмісту сульфатів на ділянках підземної виплавки сірки

№ зразка	№ ділянки	Глибина відбору	Гранулометричний склад, вологість	Наявність мінеральної сірки	pH водне	S-SO ₄ , мг/кг
1	2	3	4	5	6	7
Немирівська ділянка ПВС						
1	1	0-5 см	пісок, зволожений	+	2,00	461,22
2		20-25 см	пісок, свіжий	-	1,75	852,04
3		40-45 см	пісок, вологий	-	1,37	2148,98
4	2	0-5 см	пісок, свіжий	+	1,92	395,92
5		20-25 см	пісок, вологий	+	2,91	161,22
6		40-45 см	пісок, вологий	-	2,53	261,22
7	3	0-5 см	пісок, свіжий	+	2,78	353,06
8		20-25 см	пісок, свіжий	+	2,37	361,22
9		40-45 см	пісок, свіжий	+	2,32	485,71
10	4	0-5 см	пісок, зволожений	+	2,30	358,16
11		20-25 см	пісок, свіжий	+	1,99	537,76
12		40-45 см	пісок, вологий	+	1,97	763,27
13	5	0-5 см	пісок, свіжий	+	1,71	479,59
14		20-25 см	пісок, вологий	-	3,88	132,65
15		40-45 см	пісок, вологий	-	4,01	81,63
16	6	0-5 см	пісок, зволожений	-	2,62	149,49
17		20-25 см	пісок, свіжий	+	1,97	263,78
18		40-45 см	пісок, свіжий	+	2,35	207,65
19	7	0-5 см	пісок, свіжий	+	1,54	1316,33
20		20-25 см	пісок, свіжий	+	2,16	413,78
21		40-45 см	пісок, свіжий	+	2,26	343,88
22	8	0-5 см	пісок, свіжий	+	2,55	137,76
23		20-25 см	пісок, свіжий	+	2,70	457,65
24		40-45 см	пісок, вологий	+	2,27	414,80
25	9	0-5 см	пісок, вологий	+	2,04	887,76
26		20-25 см	пісок, вологий	-	2,91	109,69
27		40-45 см	пісок, вологий	+	2,65	293,37
28	10	0-5 см	пісок, зволожений	-	2,84	162,24
29		20-25 см	пісок, вологий	+	1,61	1078,06
30		40-45 см	пісок, вологий	+	2,22	555,10
Язівська ділянка ПВС						
1	1	0-5 см	суглинок	+	6,42	1916,33
2		20-25 см	суглинок+супісок	-	5,05	1591,84
3		40-45 см	супісок	-	3,56	361,22
4	2	0-5 см	суглинок	-	5,76	148,47
5		20-25 см	суглинок	-	4,37	180,61
6		40-45 см	суглинок	-	4,23	268,37
7	3	0-5 см	суглинок	-	7,11	3269,39
8		20-25 см	суглинок	-	7,17	3420,41
9		40-45 см	супісок	-	4,67	676,53
10	4	0-5 см	пісок	+	2,98	1006,12
11		20-25 см	пісок	+	2,72	346,94
12		40-45 см	пісок	-	2,80	206,12
13	5	0-5 см	суглинок	-	7,31	1814,29
14		20-25 см	суглинок	-	7,06	1583,67
15		40-45 см	пісок	-	3,10	612,24

<i>Продовження таблиці 1</i>						
1	2	3	4	5	6	7
16		0-5 см	суглинок	-	7,18	2323,47
17	6	20-25 см	супісок	-	3,39	145,41
18		40-45 см	супісок	-	3,48	163,27
19		0-5 см	пісок	-	3,53	107,65
20	7	20-25 см	суглинок	-	3,43	2497,96
21		40-45 см	супісок	-	4,05	91,33
Зональний ґрунт						
31		0-5 см	супісок, свіжий	-	4,56	78,57
32	11	20-25 см	супісок, свіжий	-	4,89	22,96
33		40-45 см	супісок, вологий	-	4,43	34,18

У техноземах Немирівського та Язівського родовищ виявлено високий вміст рухомих сульфатів. Середні значення вмісту $S-SO_4^{2-}$ для обох територій перевищують ГДК – для ділянок ПВС Немирівського родовища у 3,0, а для Язівського у 6,7 рази. Проте, високий вміст рухомих сульфатів нерекультивованої ділянки ПВС Немирівського рудника ($1078-2149 \text{ мг } S-SO_4^{2-} \text{ кг}^{-1}$) поєднується з високим рівнем актуальної кислотності (1,61-1,37 од.рН), у той час як для рекультивованої ділянки ПВС Язівського рудника зафіксовано високий вміст рухомих сульфатів ($1916-3420 \text{ мг } S-SO_4^{2-} \text{ кг}^{-1}$) на фоні нейтральних та слаболужних значень актуальної кислотності (6,42-7,17 од. рН). Таку різницю у співвідношенні актуальна кислотність/вміст рухомих сульфатів можна пояснити тим, що на території ПВС Немирівського рудника поширені техноземи піщаного та звязнопіщаного

гранулометричного складу з низьким вмістом органічної речовини 0,11-0,38%, які володіють низькою буферною здатністю до підкислення. Мінеральна сірка, яка залишилася у ґрунтовому профілі внаслідок технологічних процесів, в умовах достатнього зволоження після окислення її до сульфатів перебуває у формі сірчаної кислоти, яка й зумовлює високу актуальну кислотність. Оскільки зональні дерново-підзолисті ґрунти мали низьку вбирну здатність, суму ввібраних основ й високу гідролітичну кислотність, техноземи, які успадкували основні фізико-хімічні властивості, також володіють низьким вмістом увібраних катіонів Ca^{2+} та високим вмістом H^+ , тому майже усі рухомі сульфати в ґрунтовому профілі перебувають у водорозчинній формі (70-98%, табл.2), підкислюючи ґрунтовий розчин за рахунок утворення сірчаної кислоти.

Таблиця 2

Вміст водорозчинних сульфатів на ділянках підземної виплавки сірки

№ зразка	№ ділянки	Глибина відбору, см	Водорозчинні сульфати (водна витяжка), $S-SO_4$, мг/кг	Рухомі сульфати (витяжка 1 н КСІ), $S-SO_4$, мг/кг	Частка водорозчинних сульфатів, %
Язівська ПВС					
1		0-5 см	142,86	1916,327	7,5
2	1	20-25 см	375,00	1591,837	23,6
3		40-45 см	169,90	361,2245	47,0
4		0-5 см	63,78	148,4694	43,0
5	2	20-25 см	73,98	180,6122	41,0
6		40-45 см	72,45	268,3673	27,0
Немирівська ПВС					
1		0-5 см	433,67	461,2245	94,0
2	1	20-25 см	818,37	852,0408	96,0
3		40-45 см	1520,41	2148,98	70,8
4		0-5 см	365,31	395,9184	92,3
5	2	20-25 см	156,12	161,2245	96,8
6		40-45 см	255,31	261,2245	97,7
Контроль – зональний дерново-слабопідзолистий супіщаний ґрунт					
31		0-5 см	9,69	78,57143	12,3
32	11	20-25 см	10,51	22,95918	45,8
33		40-45 см	13,67	34,18367	40,0

Натомість, техноземи рекультивованої ділянки ПВС Язівського родовища, які характеризуються важчим (суглинковим) гранулометричним складом, володіють більшою буферною здатністю до підкислення за рахунок зв'язування сульфатів мулистими частинками або органо-мінеральними комплексами з вищим вмістом ввібраних основ й частка водорозчинних сульфатів не перевищує 50%. Ймовірно, що сульфати, які утворюються унаслідок окислення мінеральних сполук сірки нейтралізуються за рахунок увібраних основ ґрунту, який був використаний для рекультивації території.

Висновки. Встановлено, що середні значення вмісту $S-SO_4^{2-}$ для територій ПВС досліджуваних родовищ колишніх сірководобувних підприємств Львівської області перевищують ГДК (для ділянок ПВС Немирівського родовища у 3,0, а для Язівського - у 6,7 разів). Для обох територій до глибини 45 см не виявлено чіткої закономірності профільного розподілу рухомих сульфатів. Високий вміст рухомих сульфатів нереккультивованої ділянки ПВС Немирівського рудника ($1078-2149 \text{ мг } S-SO_4^{2-} \text{ кг}^{-1}$) поєднується з високим рівнем актуальної кислотності (1,61-1,37 од.рН), у той час як для рекультивованої ділянки ПВС Язівського рудника зафіксовано високий вміст рухомих сульфатів ($1916-3420 \text{ мг } S-SO_4^{2-} \text{ кг}^{-1}$) на фоні нейтральних та слаболужних значень актуальної кислотності (6,42-7,17 од. рН).

Отримані результати є свідченням різної потенційної буферної здатності техноземів до підкислення за рахунок різниці гранулометричного складу, вмісту органічної речовини та складу ґрунтового вбирного комплексу. Загалом, заходи з рекультивації на ділянці ПВС Язівського родовища дали позитивний ефект і високий вміст сірки у вигляді сульфатів на даний час не здійснює значного токсичного впливу на вищі

рослини, оскільки на 6-ти з 7-ми досліджених ділянок проективне вкриття трав'яного ярусу 50-90%, на двох виявлено підріст берези віком 2-3 роки, тоді як на усіх ділянках території ПВС Немирівського рудника рослинний покрив фрагментарний або відсутній.

Література

1. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. Учебное пособие // Под ред. академика РАН Г.В.Добровольского. - М.: Ойкумена, 2003. - 270 с.
2. Левик В. Фітотоксична оцінка ґрунтів на територіях підземної виплавки сірки Передкарпатського сірконосного басейну // Вісник Львів.ун-ту. Сер.Біологічна. – 2010.- Вип 52. – С.70-76.
3. Марискевич О., Левик В., Шпаківська І., Бжежинська М. Оксидоредуктазна активність ґрунтів техногенних ландшафтів сірчаних родовищ Передкарпаття // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. біол. 2008. Вип. 24. С. 78–82.
4. Gołda T. Zmiany i rekultywacja środowiska glebowego w górnictwie otworowym siarki // Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 1995. Z. 418 (II). P. 725–730.
5. Kołodziej B., Słowińska-Jurkiewicz A. Analiza morfologiczna struktury gleby antropo-genicznej na terenie po otworowej kopalni siarki // Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 2005. Z. 505. P. 177–184.
6. Levyk V., Maryskevych O., Brzezińska M., Włodarczyk T. Dehydrogenase activity of technogenic soils of former sulphur mines (Yavoriv and Nemyriv, Ukraine) // International Biophysics. 2007. N 21 (3). P. 219–224.

PROBLEMS OF THE LVIV REGION SULFUR MINING COMPANIES POST TECHNOGENIC LANDSCAPES SOILS REVITALIZATION

I. Shpakivska, O. Maryskevych

The revitalization processes of the soil cover post technogenic underground sulphur melting were studied. Found that reclaimed sites reduced the level of actual acidity, but remains high content of mobile sulfates $1916-3420 \text{ mg } S-SO_4^{2-} \text{ kg}^{-1}$, which exceeds Permissible Exposure Limit in 3-6 times. In non-reclaimed areas high contents of sulfates accompanied by considerable actual acidity - 1,54-2,84 pH. These properties of soils are related to the oxidation of mineral sulfur, which remained on the soil surface after stopping exploitation sulphur mines, and properties of hemosoils.

Keywords: post technogenic landscapes, hemosoils, revitalization, actual acidity, sulfates

Одержано редколегією 21.01.2012