



## Перспективные агрохимикаты на основе вторичного минерального сырья предприятий лесопромышленного комплекса

И. А. Перовский<sup>1</sup>, О. В. Броварова<sup>2</sup>, Д. А. Шушков<sup>1</sup>, И. Н. Бурцев<sup>1</sup>, Е. А. Веселков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия; *igor-perovskij@yandex.ru*

<sup>2</sup> Институт агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия; *olbrov@mail.ru*

<sup>3</sup>ООО «Вершина», Сыктывкар, Россия; *greatcity@bk.ru*

В результате хозяйственной деятельности предприятий лесопромышленного комплекса по производству бумажной продукции образуются значительные объемы вторичного минерального сырья, которые нуждаются в утилизации. Перспективным направлением использования такого сырья является известкование почв. Методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного и термического анализов, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, радиологическими исследованиями установлен вещественный состав вторичных минеральных ресурсов АО «Сыктывкарский ЛПК»: пыли электрофильтров печей, гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция, кородеревесной золы. Установленные закономерности изменения фазового и химического состава вторичного сырья позволили разработать оригинальные смеси агрохимикатов с названиями «Эдемит» и «Пушонка плюс», которые были опробованы для раскисления почв на опытном участке. Установлено, что известкование способствовало увеличению значения pH почвы в среднем с 4.6 до 6.6, степени насыщенности основаниями до 44–92 % и снижению показателя гидролитической кислотности в два раза по сравнению с контрольным вариантом.

**Ключевые слова:** известковые агрохимикаты, кальцит, портландит, оксид кальция, «Эдемит», «Пушонка плюс», кислые почвы, мелиоранты

## Prospective ameliorants based on industrial wastes of timber enterprises

I. A. Perovskiy<sup>1</sup>, O. V. Brovarova<sup>2</sup>, D. A. Shushkov<sup>1</sup>, I. N. Burtsev<sup>1</sup>, E. A. Veselkov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

<sup>2</sup>Institute of Agrobiotechnology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

<sup>3</sup>Vershina LLC, Syktyvkar, Russia

As a result of activity of enterprises of the timber industry complex for the production of paper products, significant volumes of secondary mineral raw materials are formed, which need to be utilized. Soil liming is a promising direction of utilization of such raw materials. By methods of X-ray diffraction, X-ray fluorescence and thermal analyses, mass spectrometry with inductively-coupled plasma, radiological studies the material composition of secondary mineral resources of Syktyvkar TP (dust of electric filters of furnaces, slaked lime obtained from substandard calcium oxide, bark and wood ash) has been determined. The determined features of changes in phase and chemical composition of secondary raw materials allowed to develop original compositions of agrochemicals named “Edemit” and “Pushonka plus”, which were tested for soil liming on the experimental field. It was found that liming contributed to the increase of soil pH value from 4.6 to 6.6 on average, the degree of saturation with bases up to 44–92 % and decrease of hydrolytic acidity twice as compared to the control variant.

**Keywords:** lime agrochemicals, calcite, portlandite, calcium oxide, «Edemit», «Pushonka Plus», acidic soils, ameliorants

### Введение

На территории Республики Коми почвы представлены в основном типичными подзолами и дерново-подзолами, серьезным недостатком которых является их высокая кислотность. При низких значениях pH значительно снижается урожайность и качество культурных растений, эффективность внесения удобрений. Для нормализации кислотности почвы и повышения ее плодородия проводят известкование различными агрохимикатами. В качестве раскислителей почв в основном используют известняково-доломитовую муку.

На территории республики имеются крупные месторождения доломитов и известняков: Чиньяворыкское (Княжпогостский район); Западное, Ышкемес и Вапол (Усть-Куломский район); Юньягинское (Воркута) (Юшкин и др., 1987; Бурцев и др., 2016; Бурцева, Бурцев, 2016). Однако отсевы от дробления карбонатных пород не используются предприятиями для выпуска известковых агрохимикатов из-за трудности в сертификации получаемой продукции (Киселевич, 2024). Сельскохозяйственные предприятия Республики Коми для известкования почв применяют известняково-

**Для цитирования:** Перовский И. А., Броварова О. В., Шушков Д. А., Бурцев И. Н., Веселков Е. А. Перспективные агрохимикаты на основе вторичного минерального сырья предприятий лесопромышленного комплекса // Вестник геонаук. 2024. 12(360). С. 37–46. DOI: 10.19110/geov.2024.12.4

**For citation:** Perovskiy I. A., Brovarova O. V., Shushkov D. A., Burtsev I. N., Veselkov E. A. Prospective ameliorants based on industrial wastes of timber enterprises. Vestnik of Geosciences, 2024, 12(360), pp. 37–46, doi: 10.19110/geov.2024.12.4

доломитовую муку, ввозимую из других регионов (Кировская, Свердловская, Челябинская, Оренбургская, Рязанская области и др.). Высокие транспортные расходы для доставки известковых мелиорантов из других регионов приводят к удорожанию мелиоративных мероприятий. Высокая стоимость агрохимикатов приводит к уменьшению дозы вносимого в почву мелиоранта и сокращению сельскохозяйственных площадей, нуждающихся в известковании.

Перспективным сырьем для получения известковых агрохимикатов могут быть некоторые продукты и отходы переработки предприятий лесопромышленного комплекса. Так, на АО «Сыктывкарский ЛПК» (АО «СЛПК») имеются значительные объемы некондиционного карбонатного минерального сырья (некондиционный оксид кальция с содержанием СаО после обжига менее 92 %, пыль электрофильтров, крупная фракция химически осажденного карбоната кальция), которые образуются в процессе переработки известнякового сырья в химически осажденный карбонат кальция, используемый как наполнитель при производстве бумаги. Кроме того, при сжигании на теплоэлектростанции кородревесных отходов образуется значительное количество золы. Производимые отходы являются постоянно образующимися вторичными минеральными ресурсами, которые могут быть использованы для получения комплексного известкового агрохимиката.

Целью работы является исследование вещественного состава вторичных минеральных ресурсов АО «СЛПК» для получения на его основе известковых агрохимикатов, а также оценка их эффективности для известкования кислых почв.

## Материалы и методы

Объектами исследований выступили: пыль электрофильтров печей № 1 и 2, гашеная известь, полученная из некондиционного оксида кальция, кородревесная зола, агрохимикаты «Эдемит» и «Пушонка плюс».

Для оценки постоянства химического и фазового состава образцы вторичного минерального сырья отбирались в разные месяцы: пыль электрофильтров печи № 1 была отобрана в феврале, марте, июне 2024 г. (обозначение образцов — П1-Ф, П1-М, П1-И); пыль электрофильтров печи № 2 (обозначение — П2-Ф, П2-И), некондиционный оксид кальция (обозначение для гидратированных образцов — ГИ-Ф, ГИ-И), кородревесная зола (обозначение З-Ф, З-И) — в феврале и июне.

Агрохимикат «Эдемит» получают смешением пыли электрофильтров и кородревесной золы в таких соотношениях, чтобы содержание кальцита составляло не менее 70 %, а портландита — не более 15 %. Агрохимикат «Пушонка плюс» производится путем смешения гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция, с кородревесной золой в таких соотношениях, чтобы содержание портландита составляло не менее 60 %, а кальцита — не менее 15 %.

Содержание основных элементов в образцах определено с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора Clever A-17 с учетом по-

тер при прокаливании. Содержания гидратной воды и  $\text{CO}_2$  определены нагреванием образца при температурах 520 и 975 °С соответственно согласно стандарту (ГОСТ 22688-2018). Рентгеновские профили для диагностики фазового состава получены на дифрактометре DX-2700BH для излучения  $\text{CuK}_{\alpha}$ , (40 кВ, 30 мА) с шагом  $2\theta$  0.05°. Термический анализ проведен с помощью дериватографов TGA/DSC 3+ и DTG-60A/60AH в атмосфере воздуха в интервале температур от 25 до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

Концентрацию свинца, кадмия в агрохимикатах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Agilent 7700. Содержание мышьяка и ртути определяли в лаборатории испытательного центра ГЦАС «Кировский» (Киров) с использованием метода атомно-абсорбционной спектрометрии согласно ФР.1.31.2009.06624 и ГОСТ Р 58663-2019 соответственно.

Радиологические исследования агрохимикатов проведены в лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Удельные активности Sr-90, Cs-137, Ra-226, Th-232, K-40 измеряли с использованием спектрометрического комплекса «Прогресс-БГ». Эффективную удельную активность ( $A_{\text{эфф}}$ ) рассчитывали по формуле:

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1.3A_{\text{Th}} + 0.09A_{\text{K}},$$

где  $A_{\text{Ra}}$  и  $A_{\text{Th}}$  — удельные активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$ , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами уранового и ториевого рядов,  $A_{\text{K}}$  — удельная активность  $^{40}\text{K}$  (Бк/кг).

Лабораторные исследования проведены для оценки эффективности влияния вторичного минерального сырья на pH почвы и всхожимость растений. В качестве тестовых культур использовали озимую рожь и горох. Почву отбирали с опытного участка Института агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, очищали от корней и просеивали на сите с размером ячейки 3 мм (почва дерново-подзолистая, среднесуглинистая). Вторичное минеральное сырье вносили в почву в концентрации 2, 4, 6 т/га. В одном из вариантов применяли смесь образцов пыли электрофильтров с кородревесной золой с соотношением 80 : 20 мас. %, которую вносили в концентрации 4 т/га.

Аграрные испытания агрохимикатов «Эдемит» и «Пушонка плюс» проводились в вегетационный период с июня по сентябрь 2024 г. на опытном поле Института агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в м. Еляты. Схема эксперимента показана на рис. 1. Общая площадь экспериментального участка составила 600 м<sup>2</sup>, повторность опыта — четырехкратная. Агрохимикат вносился в почву дважды: в июне и сентябре в концентрации 2 и 3 т/га. В течение вегетационного периода проведено четырехкратное механизованное культивирование участка для поддержания черного пара (удаления зеленой массы).

Определение агрохимических показателей почвы проводили в соответствии с ГОСТами и методами, используемыми в химии почв. Величину pH солевых вытяжек и гидролитической кислотности определяли ионометрически по ГОСТ 26483-85, используя анализатор жидкости «Эксперт-001». Определение суммы поглощенных оснований выполняли с помощью автоматического титратора АТП-02 в соответ-



ствии с ГОСТ 27821-88). Определение подвижных соединений фосфора осуществляли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре GENESYS 150 согласно ГОСТ 26207-91. Массовую долю обменных соединений калия определяли на пламенном анализаторе ADM-300 по ГОСТ 26207-91. Определение обменных катионов кальция и магния проводили комплексометрическим методом, используя в качестве индикаторов мурексид для  $\text{Ca}^{2+}$  и хромовый темно-синий — для  $\text{Mg}^{2+}$ . Массовую долю органического углерода и органического вещества почвы определяли по методу Тюрина в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Методика..., 2020) с применением спектрофотометра GENESYS 150.

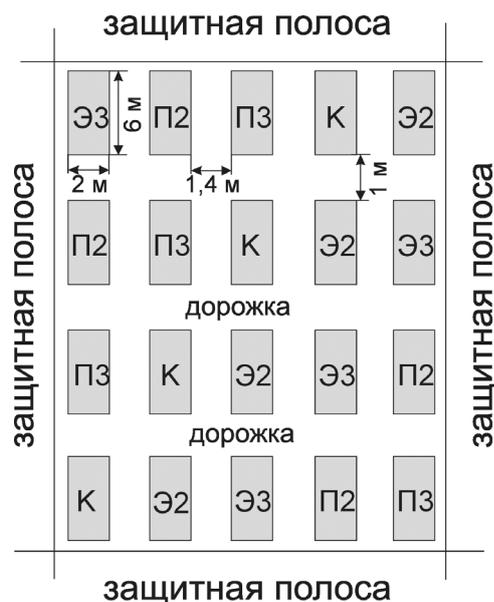


Рис. 1. Схема полевых испытаний агрохимикатов  
Fig. 1. Scheme of field experiments of ameliorants

### Результаты и обсуждение

**Характеристика исходного сырья.** Для производства химически осажденного карбоната кальция используются карбонатные породы высокой чистоты, получаемый из них карбонат кальция должен соответствовать по физико-химическим показателям (ГОСТ 8253-79). Проведенный в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН анализ показал, что в Республике Коми наиболее подходящими по качеству являются известняки месторождений Юньягинского, Сирачойского, Седьюского, Белоборского, проявлений гряды Чернышева и других районов. АО «СЛПК» до недавнего времени использовал сырье, ввозимое из других регионов (Акишинское месторождение, АО «Касимовнеруд» в Рязанской области), а в настоящее время по нашей рекомендации испытывает известняки Юньягинского месторождения (ООО «Карьероуправление-Север», МОГО «Воркута»). Высокое качество исходного сырья определяет и относительную химическую «чистоту» образующихся при его переработке отходов. Поскольку значительная часть отходов — это фактически не вовлекаемая в химические процессы мелкая и тонкая фракция или незначительно химически измененная ком-

понента, будет вполне корректно называть всю совокупность не утилизируемого в производство бумаги карбонатного сырья не отходами, а вторичным минеральным ресурсом. Ниже приводится характеристика такого вторичного минерального сырья.

**Пыль электрофильтров.** В табл. 1 представлен химический состав исследуемых образцов вторичного минерального сырья. Образцы пыли электрофильтров печи № 2, отобранные в феврале и июне (табл. 1, обр. П2-Ф, П2-И), имеют практически идентичный химический состав. Они характеризуются высоким содержанием  $\text{CaO}$ , которое составляет 53.94–54.01 (здесь и далее мас. %). Потери при прокаливании имеют значение 41.78–41.82 %. В качестве основных примесей присутствуют  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1.52–1.54 %),  $\text{MgO}$  (1.12–1.46 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.99–1.13 %). Дифрактограммы пыли электрофильтров печи № 2 практически совпадают. На них присутствует серия интенсивных рефлексов кальцита, а также очень слабые рефлексы апатита и портландита (рис. 2).

В отличие от образцов пыли электрофильтров печи № 2 содержание  $\text{CaO}$  в образцах пыли электрофильтров печи № 1, отобранных в феврале, марте, июне, различается, варьируя от 59.86 до 71.49 % (табл. 1, обр. П1-Ф, П1-М, П1-И). Значение потерь при прокаливании лежит в диапазоне 24.24–37.77 %. К основным примесным компонентам относятся  $\text{MgO}$  (1.03–1.42 %) и  $\text{SiO}_2$  (0.22–0.98 %). Фазовый состав образцов пыли электрофильтров печи № 1, отобранных в разное время, также различается (рис. 2). На дифрактограмме мартовского образца пыли наблюдается серия интенсивных рефлексов оксида кальция и кальцита, слабые рефлексы портландита. В июньском образце пыли основными фазами являются кальцит, портландит, оксид кальция, в качестве примеси присутствует периклаз.

Исследование образцов пыли электрофильтров методом синхронного термического анализа показало, что на кривых ДТА (рис. 3, а, б) пыли электрофильтров печи № 1 присутствуют два эндотермических эффекта. Первый эндоэффект с потерей массы 2.11–10.82 % лежит в температурном диапазоне 400–500 °С и связан с разложением портландита. Второй эффект, находящийся в интервале 600–850 °С, сопровождается большей потерей массы (19.49–30.86 %) и соответствует диссоциации кальцита.

Кривые ДТА пыли электрофильтров печи № 2 практически идентичны и характеризуются одним интенсивным эндоэффектом в диапазоне 600–850 °С с потерей массы 39.84–39.95 %, относящимся к разложению кальцита (рис. 3, с, д).

На основании данных термического и рентгенофлуоресцентного анализов были рассчитаны содержания кальцийсодержащих фаз. Их количество в образцах пыли электрофильтров печи № 1 значительно варьирует: содержание кальцита изменяется от 44.27 до 70.13 %, портландита — от 8.67 до 44.28, оксида кальция — от 1.93 до 36.81 %. Пыль электрофильтров печи № 2 демонстрирует стабильный фазовый состав и характеризуется высоким содержанием кальцита (90.54–90.79 %) и низким содержанием примесных фаз — портландита (0.33–0.53 %) и апатита (1.64–1.65 %).

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) вторичного минерального сырья и агрохимикатов «Эдемит» и «Пушонка плюс»

**Table 1.** Chemical composition (wt. %) of raw materials and “Edemit” and “Pushonka Plus” ameliorants

Образец Sample	П1-Ф	П1-М	П1-И	П2-Ф	П2-И	ГИ-Ф	ГИ-И	З-Ф	З-И	Эдемит Edemit	Пушонка Pushonka
SiO <sub>2</sub>	0.94	0.99	0.32	0.14	0.12	1.20	0.17	12.01	11.90	0.80	0.60
TiO <sub>2</sub>	н. о. n/d	0.08	н. о. n/d	0.13	0.12	0.08	0.03				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.26	0.17	0.09	<0.01	0.59	0.11	8.35	8.15	1.35	0.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.14	0.16	0.06	<0.01	0.31	0.07	3.23	3.26	1.11	0.59
MnO	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	н. о. n/d	н. о. n/d	2.17	2.17	0.50	0.29
MgO	1.42	1.17	1.03	1.12	1.46	3.97	1.03	3.54	3.39	2.30	0.76
CaO	64.31	71.49	59.86	54.01	53.94	67.12	70.92	39.02	38.96	51.82	62.94
Na <sub>2</sub> O	0.58	0.29	0.22	1.12	0.98	н. о. n/d	н. о. n/d	1.63	1.87	0.20	0.20
K <sub>2</sub> O	0.07	0.63	0.29	0.05	0.04	0.02	0.01	6.00	5.97	1.56	0.48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.67	0.09	0.07	1.52	1.54	0.03	0.01	5.89	5.71	1.78	1.35
SO <sub>3</sub>	0.09	0.59	0.1	0.1	0.09	0.08	0.05	5.36	5.14	1.80	1.02
п.п.п. l.o.i.	31.39	24.24	37.77	41.78	41.82	26.60	27.60	11.93	12.03	36.70	30.88
Cl	н. о. n/d	0.02	1.20	1.34	н. о. n/d	н. о. n/d					
Сумма Sum	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

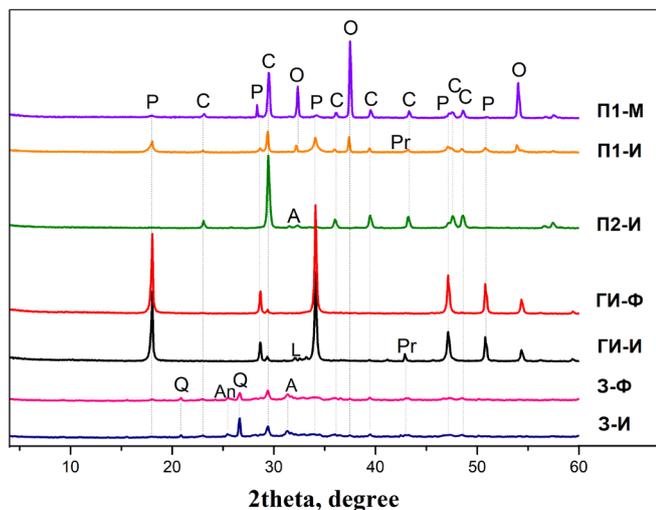
### Гашеная известь, полученная из некондиционного оксида кальция

Образцы гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция, отобранные в феврале и июне, различаются содержанием примесей: в февральском образце оно составляет 6.28 %, в июньском значительно ниже — 1.48 % (табл. 1, обр. ГИ-Ф и ГИ-И). Оксид кальция является главным компонентом химического состава (67.12—70.92 %) при потерях при прокаливании 26.60—27.60 %. Дифрактограммы образцов, отобранных в разные месяцы, почти совпадают (рис. 2). Основной фазой гашеной извести является портландит, примесной фазой — кальцит. В февральском об-

разце, кроме того, присутствует примесь периклаза и ларнита.

На кривой ДТА образцов гашеной извести наблюдаются интенсивный эндоэффект в температурном диапазоне 400—500 °С и слабый эндоэффект в интервале 590—700 °С, интерпретация которых такая же, как для образцов пыли электрофильтров (рис. 3, e, f). Основная потеря массы на кривой ТГ (17.94—21.66 %) приходится на температурный диапазон 400—500 °С. Потеря массы, сопровождающая слабый эндоэффект, составляет 3.40—5.50 %.

По расчетным данным, в образцах гашеной извести содержание портландита изменяется от 74.75 до 81.61 %, кальцита — от 7.72 до 12.50 %.



**Рис. 2.** Дифрактограммы вторичного минерального сырья: P — портландит, C — кальцит, O — оксид кальция, A — апатит, Pr — периклаз, Q — кварц, An — ангидрит

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of raw materials. P — portlandite, C — calcite, O — calcium oxide, A — apatite, Pr — periclase, Q — quartz, An — anhydrite

### Кордревесная зола

Образцы кордревесной золы, отобранные в феврале и июне (табл. 1, обр. З-Ф и З-И), по химическому составу отличаются незначительно. Основным компонентом химического состава золы является CaO с содержанием 38.96—39.02 %. В меньшем количестве присутствуют SiO<sub>2</sub> (11.90—12.01 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.15—8.35 %), K<sub>2</sub>O (5.97—6.00 %), SO<sub>3</sub> (5.14—5.36 %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5.71—5.89 %), MgO (3.39—3.54 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3 сум.</sub> (3.23—3.36 %), MnO (2.17 %), Na<sub>2</sub>O (1.63—1.87 %), потери при прокаливании составили 11.93—12.03 %.

Образцы золы имеют схожие дифрактограммы. На профиле в диапазоне 2θ = 15—40° наблюдается широкое гало, указывающее на присутствие аморфной фазы (рис. 2). Диагностированными фазами являются кальцит, апатит, кварц, гипс, портландит, ангидрит.

На кривой ДТА золы присутствует три эндотермических эффекта в температурных интервалах 230—280, 400—450 и 570—710 °С и один экзотермический с экстремумом при 380—382 °С (рис. 3, g, h). Вероятно, первый эндоэффект и экзоэффект соответствуют дегидратации и перестройке решетки гипса. Второго эффекта

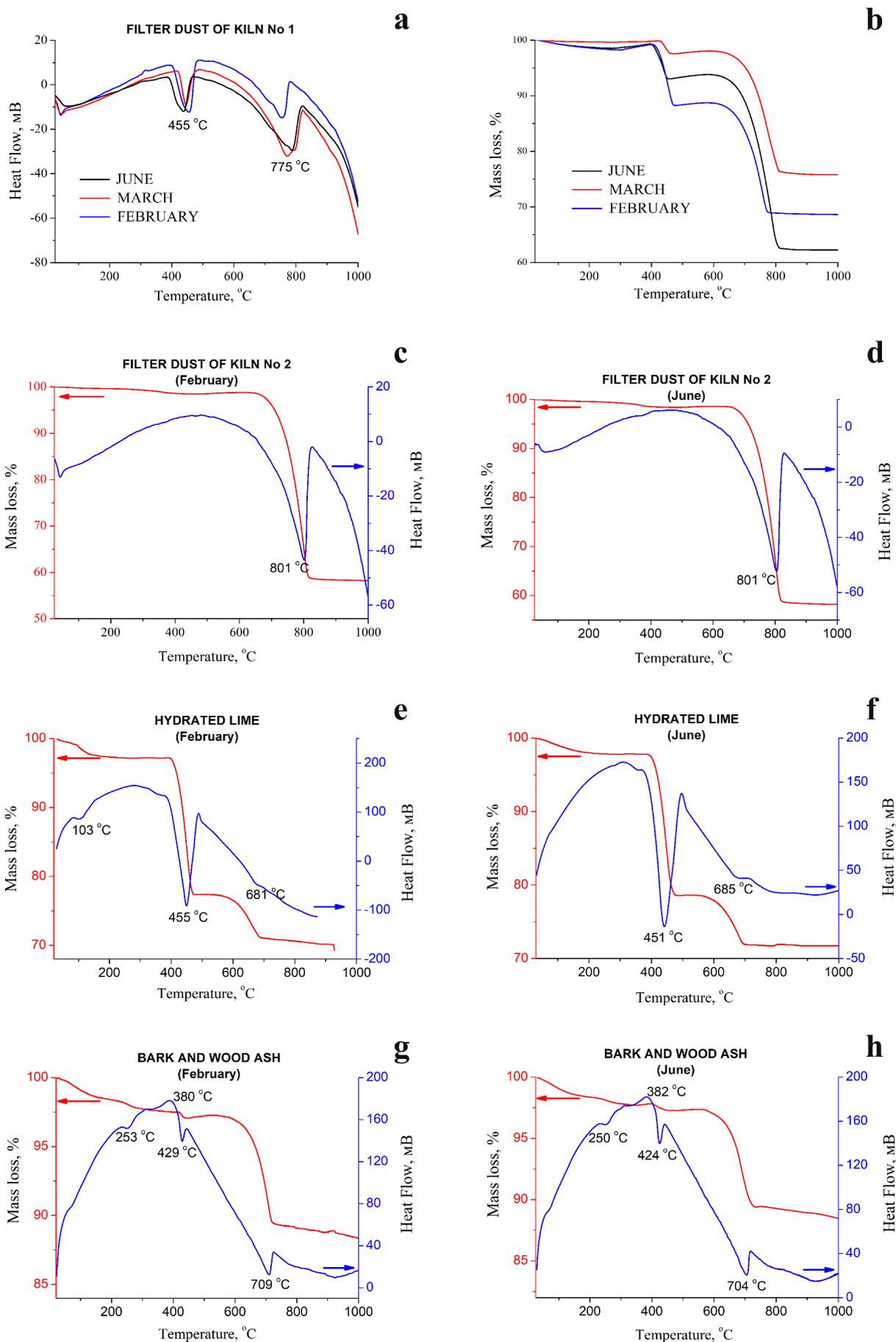


Рис. 3. Кривые нагревания образцов пыли электрофильтров печи № 1 (а, б), печи № 2 (с, д), гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция (е, ф), кордревесной золы (г, h), отобранных в разное время

Fig. 3. Heating curves of samples of electrostatic precipitator dust of furnace No. 1 (a, b), furnace No. 2 (c, d), slaked lime obtained from unconditioned calcium oxide (e, f), bark ash (g, h), taken at different times

относится к дегидратации портландита и сопровождается небольшой потерей массы — 0.47 %. Третий эндоэффект с потерей массы 7.72 % связан с разложением кальцита.

По расчетным данным, содержание кальцита в золе составляет 17.38—17.53 %, портландита 1.74—2.05 %.

### Лабораторные испытания исходного сырья

Для оценки эффективности влияния исходного сырья на pH почвы и всхожимость растений были проведены лабораторные эксперименты. В табл. 2 показаны результаты изменения pH почвы при внесении предлагаемых продуктов в различной концентрации в течение трех недель. В одном из вариантов применяли смесь образцов пыли электрофильтров с кородревесной золой с соотношением 80 : 20 мас. %, которую вносили в концентрации 4 т/га (обр. П1-Ф-3, П1-И-3, П2-Ф-3, П2-И-3). В результате экспериментов установлено, что внесение пыли электрофильтров в концентрации 2 т/га привело к повышению pH почвы до 7.34—7.64, в концентрации 4 т/га — до 7.47—7.75 (табл. 2). Добавка исходного сырья в концентрации 6 т/га повышает pH почвы до 7.65—7.99, при этом значение pH = 7.99 достигается при внесении образца пыли электрофильтров, содержащего 4 % CaO. При внесении смеси из образцов пыли электрофильтров с кородревесной золой pH возрастает до значений 7.45—7.63. Установлено, что внесение исходного сырья в почву не снижает всхожимость гороха и ржи.

### Характеристика агрохимикатов «Эдемит» и «Пушонка плюс»

На сегодняшний день в Республике Коми площадь сельскохозяйственных угодий составляет 418 216 га. На земли сельскохозяйственного назначения, на ко-

торых ведется (или велось) производство сельскохозяйственной продукции, приходится 297 480 га, в том числе на пашни — 75 004 га (Макаровский, 2017). Площади земель, нуждающихся в известковании, составляют 28 000 га. При нормативе расхода мелиоранта 4—6 т/га необходимый объем агрохимического материала составляет 112—168 тыс. т. Объем пыли электрофильтров составляет около 3 тыс. т в год, некондиционного оксида кальция — 10—15 тыс. т в год. Суммарные объемы производимой продукции могут составить 20 тыс. т в год, что позволит удовлетворить 12—18 % потребности аграрного комплекса Республики Коми.

Для увеличения объемов производимых агрохимикатов целесообразнее получать комплексный агрохимикат, состоящий из карбоната кальция и/или гашеной извести с добавкой кородревесной золы. Добавление кородревесной золы позволит получить агрохимикат, который помимо основного компонента (кальция) содержит полезные для почвы микроэлементы: калий, фосфор, серу. При этом в агрохимикатах необходимо контролировать содержание CaO, который резко повышает pH почвы и может привести к понижению доступности питательных веществ и ухудшению условия для роста и развития растений.

На основании проведенных исследований были предложены для внедрения два агрохимиката, которые получили названия «Эдемит» и «Пушонка плюс». Агрохимикат «Эдемит» производится смешением пыли электрофильтров и кородревесной золы в таких соотношениях, чтобы содержание кальцита составляло не менее 70 %, а портландита — не более 15 %. Агрохимикат «Пушонка плюс» производится путем смешения гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция, с кородревесной золой в таком соотношении, чтобы содержание портландита составляло не менее 60 %, а кальцита — не менее 15 %.

Таблица 2. pH почвы и всхожимость культур после внесения исходного сырья

Table 2. pH of soil and crop germination after raw materials application

Образец / Sample	Культура Cultivation	pH вытяжки после пролива, $\Delta \pm 0.10$ extract pH after spillage $\Delta \pm 0.10$		pH почвы после внесения (ГОСТ 26423-85) $\Delta \pm 0.10$ Soil pH after application (GOST 25423-85) $\Delta \pm 0.10$	Всхожимость / Germination	
		до внесения before application	после внесения after application		исходное количество семян, шт. initial number of seeds, pcs.	количество взошедших семян, шт. number of emerged seeds, pcs.
почва исх. / initial soil				6.57		
контроль / control	горох / peas	6.45	—	6.58	10	6
контроль / control	рожь / rye	6.43	—	6.57	16	10
	П1-Ф (4 т/га)	6.65	7.71	7.75	11	4
	П1-Ф (6 т/га)	6.26	7.41	7.99	18	10
	П1-И (2 т/га)	6.77	7.77	7.64	10	6
	П1-И (4 т/га)	6.79	7.58	7.77	16	9
	П2-Ф (4 т/га)	6.60	7.76	7.53	10	7
	П2-Ф (6 т/га)	6.84	7.86	7.65	16	13
	П2-И (2 т/га)	6.57	7.73	7.34	10	5
	П2-И (4 т/га)	6.62	7.87	7.47	16	13
	П1-Ф-3 (4 т/га)	6.62	7.70	7.45	10	6
	П1-И-3 (4 т/га)	6.71	7.82	7.63	16	10
	П2-Ф-3 (4 т/га)	6.53	7.85	7.49	10	6
	П2-И-3 (4 т/га)	6.50	7.84	7.55	16	11



В табл. 1 представлен химический состав агрохимикатов. Содержание СаО в агрохимикатах «Эдемит» и «Пушонка плюс» составляет 51.82 и 62.94 % соответственно при потерях при прокаливании 36.70 и 30.88 %. В небольших количествах содержатся полезные компоненты —  $K_2O$  (0.48–1.56 %),  $P_2O_5$  (1.35–1.78 %),  $SO_3$  (1.02–1.80 %),  $MgO$  (0.76–2.30 %). Дифрактограмма агрохимиката «Эдемит» характеризуется серией интенсивных рефлексов кальцита и слабых рефлексов портландита, апатита и кварца (рис. 4). Рентгеновский профиль агрохимиката «Пушонка плюс» содержит серию интенсивных рефлексов портландита и слабые рефлексы кальцита.

По расчетным данным, в агрохимикате «Эдемит» содержание кальцита имеет значение 75.79 %, портландита — 8.85 %. В агрохимикате «Пушонка плюс» содержится портландита 63.06 % и кальцита 22.53 %.

Данные по содержанию токсичных элементов в исследуемых агрохимикатах представлены в табл. 3. Согласно СанПиН 1.2.3685-21, по ориентировочно-допустимой концентрации свинца, ртути и предельно-допустимой концентрации мышьяка агрохимикаты соответствуют требованиям, по концентрации кадмия — не соответствуют. Кадмий присутствует в исходном сырье в виде карбоната кадмия, изоструктурного к кальциту, поэтому избавиться от него весьма затруднительно. Но, согласно полученному заключению по оценке опасности загрязнения почв кадмием<sup>1</sup> от ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» (Москва), уровень поступления кадмия на песчаных и супесчаных почвах не превысит 0,002 мг/кг почвы в год, на глинистых и торфяно-болотных почвах — 0.003 мг/кг почвы в год при условии, что максимальная разовая доза внесения агрохимикатов на песчаных и супесчаных почвах будет не более 3 т/га, на глинистых и торфяно-болотных — не более 5 т/га. Таким образом, при соблюдении регламентов и технологии применения агрохимикатов, накопление кадмия в почве выше гигиенических нормативов и риск загрязнения выращенной продукции маловероятны. Результаты радиационно-гигиенической оценки представлены в табл. 3. Значения эффективной

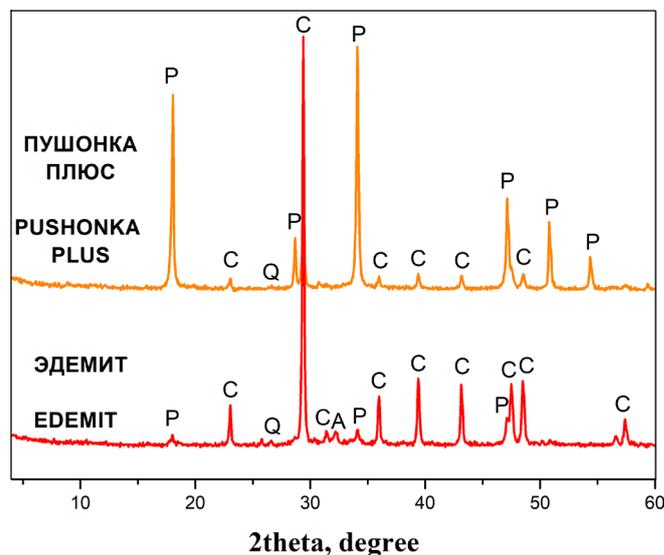


Рис. 4. Дифрактограммы агрохимикатов «Эдемит» и «Пушонка плюс». P — портландит, C — кальцит, A — апатит, Q — кварц

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of “Edemit” and “Pushonka plus” ameliorants. P — portlandite, C — calcite, A — apatite, Q — quartz

удельной активности исследованных образцов не превышают 370 Бк/кг и соответствуют нормам НРБ-99/2009 (Нормы..., 2009).

### Полевой эксперимент

Натурные испытания агрохимикатов «Пушонка плюс» и «Эдемит» проводились в вегетационный период 2024 г. на опытном поле Института агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Почва опытного участка супесчаная, слабоподзолистая, характеризующаяся до закладки опыта низким уровнем плодородия. Для определения потребности почвы в известковании были проведены исследования агрохимических показателей почвы.

Таблица 3. Содержание токсичных элементов и удельная активность радионуклидов в агрохимикатах

Table 3. Content of toxic elements and specific activity of radionuclides in ameliorants

Агрохимикат / Ameliorant	Содержание элемента, мг/кг Content of element, mg/kg				Удельная активность радионуклидов, Бк/кг Specific activity of radionuclides, Bq/kg				
	Pb	Cd	Hg	As	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>40</sup> K	<sup>90</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs
Эдемит / Edemit	4.8	1.00	0.30	0.76	23.2	<8**	224	<1**	10,7
Пушонка плюс / Pushonka plus	6.4	1.45	0.25	0.27	8.4	<8**	127	<1**	6,5
СанПиН 1.2.3685-21	32.0*	0.5*	2.1	2.0*		—		—	—
НРБ-99/2009	—	—	—	—		≤ 370		—	—

Примечание. \* — для песчаных и супесчаных почв; \*\* — значение удельной активности с указанным знаком «<» меньше нижнего предела диапазона измерения

Note. \* — for sandy and sandy loam soils; \*\* — value of specific activity with the indicated sign “<” is less than the lower limit of measurement range

<sup>1</sup> Заключение по оценке опасности загрязнения почв кадмием при использовании агрохимиката «Раскислитель почвы «Пушонка плюс», производимого ООО «Вершина»; заключение по оценке опасности загрязнения почв кадмием при использовании агрохимиката «Раскислитель почвы «Эдемит», производимого ООО «Вершина»

Conclusion on assessment of soil contamination hazard by cadmium when using agrochemical soil deoxidizer Pushonka plus, produced by Verzhina LLC; Conclusion on assessment of soil contamination hazard by cadmium when using agrochemical soil deoxidizer Edemite, produced by Verzhina LLC.

**Таблица 4.** Агрохимические показатели почвы опытных участков после однократного внесения агрохимикатов «Эдемит» и «Пушонка плюс» (в начале периода вегетации)**Table 4.** Agrochemical parameters of soil of experimental plots after single application of “Edemit” and “Pushonka plus” ameliorants (at the beginning of vegetation period)

Образец Sample	pH	Гидролитическая кислотность, ммоль/100 г Hydrolytic acidity, mmol/100 g	Сумма поглощенных оснований, ммоль/100 г Base absorption sum, mmol/100 g	Степень насыщенности почв основаниями, % Degree of soil saturation with bases, %
K-1	5.5	3.4	0.80	19.1
K-2	4.8	3.19	0.71	19.5
K-3	4.6	3.05	0.41	11.9
K-4	4.7	2.8	0.46	14.2
Э2-1	6.5	1.37	12.13	89.8
Э2-2	6.2	1.5	6.50	81.3
Э2-3	6.1	1.46	3.22	68.8
Э2-4	6.0	1.37	1.11	44.8
Э3-1	6.6	1.1	14.06	92.7
Э3-2	6.6	0.97	7.26	88.2
Э3-3	7.2	0.58	5.56	90.5
Э3-4	6.3	1.03	2.96	74.2
П2-1	6.4	1.53	11.54	88.3
П2-2	6.3	1.23	7.21	85.4
П2-3	6.2	1.08	2.56	70.4
П2-4	5.8	1.43	3.41	70.5
П3-1	6.2	1.43	7.53	84.0
П3-2	6.3	1.1	8.74	88.8
П3-3	7.0	0.6	6.05	90.9
П3-4	5.6	1.98	4.81	70.8

*Примечание:* К — контрольный участок без внесения агрохимикатов; Э2 — агрохимикат «Эдемит» с концентрацией 2 т/га; Э3 — агрохимикат «Эдемит» с концентрацией 3 т/га; П2 — агрохимикат «Пушонка плюс» с концентрацией 2 т/га; П3 — агрохимикат «Пушонка плюс» с концентрацией 3 т/га.

*Note:* K — control area without ameliorant application; E2 — “Edemit” ameliorant with concentration of 2 t/ha; E3 — “Edemit” ameliorant with the concentration of 3 t/ha; P2 — “Pushonka Plus” ameliorant with concentration of 2 t/ha; P3 — “Pushonka plus” ameliorant with concentration of 3 t/ha.

Установлено, что почва характеризуется низкими значениями pH (5.2) и суммы поглощенных оснований (3.43 ммоль/100 г), высокой гидролитической кислотностью (2.9 ммоль/100 г). Согласно данным (Середина, Спирина, 2009), по значению pH почвы относятся к слабокислым, по степени насыщенности основаниями (54.3%) — ко II группе, то есть нуждаются в известковании.

Дозу вносимых мелиорантов рассчитывали, исходя из расчета 2/3 от полной гидролитической кислотности, которая численно равна значению гидролитической кислотности, умноженной на 1.5 для карбонатов (Агрохимия, 2017). Таким образом, рассчитанная полная доза препаратов соответствует 3 т/га. Если для известкования применяются другие мелиоративные удобрения, то вычисленную дозу извести умножают на коэффициенты: для  $MgCO_3$  — 0.84, для  $Ca(OH)_2$  — 0.74, для CaO — 0.54.

Изучение характеристик агрохимикатов показало, что препарат «Эдемит» содержит в своем составе не менее 70 % карбоната кальция, а препарат «Пушонка плюс» — не менее 60 % гидроксида кальция. В таком случае возможно уменьшение расчетной дозы до 2.2 т/га, что соответствует расчетной дозе на  $Ca(OH)_2$ . Необходимо отметить, что в связи с нехваткой финансовых средств сельскохозяйственные предприятия, как правило, вносят меньшую дозу агрохимикатов. Таким образом, минимальное количество вносимого мелиоранта составило 2 т/га.

В табл. 4 представлены агрохимические показатели почвы после однократного внесения агрохимикатов «Эдемит» и «Пушонка плюс» с концентрацией 2 и 3 т/га. Установлено, что внесенные агрохимикаты оказали существенное влияние на агрохимические показатели. Известкование привело к увеличению значения pH в среднем с 4.6 до 6.6, в некоторых случаях до 7.2. При этом показатели гидролитической кислотности снизились в два раза по сравнению с контрольным вариантом. Степень насыщенности почв основаниями возросла примерно в 4 раза (44—92 %) по сравнению с контрольным вариантом (11—19 %). В большей степени повышение агрохимических показателей отмечено при внесении агрохимикатов в концентрации 3 т/га. Наилучшие показатели мелиорации почвы выявлены при известковании агрохимикатом «Эдемит» в концентрации 3 т/га.

### Заключение

В результате проведенных исследований был установлен вещественный состав вторичных минеральных ресурсов Сыктывкарского ЛПК: пыли электрофильтров печей № 1 и 2, гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция, кородневной золы. Установлено, что пыль электрофильтров печи № 1 имеет нестабильный фазовый состав, в котором содержание кальцита изменяется от 44.27 до 70.13 %, портландита — от 8.67 до 44.28, оксида кальция — от 1.93



до 36.81 %. Пыль электрофильтров печи № 2 демонстрирует стабильный фазовый состав и характеризуется высоким содержанием кальцита (90.54–90.79 %) и низким содержанием портландита (0.33–0.53 %). В образцах гашеной извести, полученной из некондиционного оксида кальция, основной фазой является портландит (74.75–81.61 %), в качестве примеси присутствуют кальцит, магнезит, иногда периклаз. Фазовый состав золы представлен кальцитом, апатитом, кварцем, гипсом, портландитом, ангидритом. Кроме того, выявлено присутствие аморфной фазы.

На основе образующихся на АО «СЛПК» вторичных минеральных ресурсов были разработаны оптимальные составы агрохимикатов с торговыми наименованиями «Эдемит» и «Пушонка плюс». Содержание кальцита в агрохимикате «Эдемит» составляет 75.79 %, портландита — 8.85 %. В агрохимикате «Пушонка плюс» содержится портландита 63.06 % и кальцита 22.53 %.

Наработанные опытные партии агрохимикатов (~200 кг) были опробованы для известкования кислых почв на опытном участке в концентрации 2 и 3 т/га. Установлено, что известкование привело к увеличению значения pH в среднем с 4.6 до 6.6, в некоторых случаях до 7.2. При этом показатели гидролитической кислотности снизились в два раза по сравнению с контрольным вариантом. Степень насыщенности почв основаниями возросла примерно в 4 раза (44–92 %) по сравнению с контрольным вариантом (11–19 %).

Полученные данные планируется использовать для сертификации «Эдемита» и «Пушонки плюс» с последующим их выводом на рынок. Методы и подходы, примененные в работе, могут быть распространены на многие другие предприятия лесопромышленного комплекса, на которых образуются аналогичные вторичные минеральные ресурсы.

*Исследования проведены в рамках госзадания ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ ГР 122040600011-5, № ГР 1230330000036-5) и Соглашения о совместной научной деятельности между Институтом геологии и Институтом агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН от 24.06.2024 г. при финансовой поддержке гранта в форме субсидий Министерства науки и образования Республики Коми (Соглашение № 131-ДОГ/04.2024).*

*Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН за аналитические исследования.*

## Литература / References

- Агрохимия* / В. Г. Минеев, В. Г. Сычев, Г. П. Гамзиков и др. М.: ВНИИА, 2017. 854 с.
- Agrochemistry* / V. G. Mineev, V. G. Sychev, G. P. Gamzikov. Moscow: VNIIA, 2017, 854 p. (in Russian)
- Бурцев И. Н., Котова О. Б., Кузьмин Д. В., Машин Д. О., Перовский И. А., Понарядов А. В., Шушков Д. А. Роль технологических исследований в развитии минерально-сырьевого комплекса Тимано-Североуральского региона // Разведка и охрана недр. 2018. № 5. С. 38–47.
- Burtsev I. N., Kotova O. B., Kuzmin D. V., Mashin D. O., Perovsky I. A., Ponaryadov A. A. V., Shushkov D. A. Role of technological research in the development of mineral resource complex of the Timan-Severo-Urals region. *Exploration and protection of subsoil*, 2018, No. 5, pp. 38–47. (in Russian)
- Бурцева И. Г., Бурцев И. Н. Освоение общераспространенных полезных ископаемых Республики Коми: экономическая целесообразность и проблемы вовлечения в хозяйственный оборот // Актуальные проблемы, направления и механизмы развития производительных сил Севера — 2016: Материалы Пятого Всерос. науч. семинара: в 2 ч. Ч. I. Сыктывкар: Коми республика, 2016. С. 261–267.
- Burtseva I. G., Burtsev I. N. Development of commonly occurring minerals of the Komi Republic: economic feasibility and problems of involvement in economic turnover. *Actual problems, directions and mechanisms of development of productive forces of the North — 2016: materials of the Fifth All-Russian scientific seminar*, 2016, Part I. Syktyvkar: Komi Republican Printing House, pp. 261–267. (in Russian)
- ГОСТ 22688-2018. Известь строительная. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.
- GOST 22688-2018. Lime for building purposes. Test methods. Moscow: Standartinform, 2018, 15 p. (in Russian)
- ГОСТ 26207-91. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО. М., 1992. 7 с.
- GOST 26207-91. Soils. Determination of mobile compounds of phosphorus and potassium by Kirsanov method modified by CINAО. Moscow, 1993, 7 p. (in Russian)
- ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки. М.: Стандартинформ, 2011. 6 с.
- GOST 26423-85. Soils. Methods for determination of specific electric conductivity, pH and solid residue of water extract. Moscow: Standartinform, 2011, 6 p. (in Russian)
- ГОСТ 26483-85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО. М., 1985. 6 с.
- GOST 26483-85. Soils. Preparation of salt extract and determination of its pH by CINAО method. Moscow, 1985. 6 p. (in Russian)
- ГОСТ 27821-88. Почвы. Определение суммы поглощенных оснований по методу Каппена. М., 1988. 7 с.
- GOST 27821-88. Soils. Determination of base absorption sum by Kappen method. Moscow, 1988, 7 p. (in Russian)
- ГОСТ Р 58663-2019. Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными характеристиками. Удобрения минеральные. Методы определения свинца, кадмия, мышьяка, никеля, ртути, хрома (VI), меди, цинка и биурета. М.: Стандартинформ, 2020. 34 с.
- GOST R 58663-2019. Agricultural products, raw materials and food with improved environmental characteristics. Mineral fertilizers. Method of measurement of lead, cadmium, arsenic, nickel, mercury, chromium (VI), copper, zinc and biuret. Moscow: Standartinform, 2020, 34 p. (in Russian)
- ГОСТ 8253-79. Мел химически осажденный. Технические условия. М., 1990. 31 с.
- GOST 8253-79. Chemically precipitated calcium carbonate. Specifications. Moscow, 1990, 31 p. (in Russian)
- Киселевич Е. А. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы общераспространенных полезных ископаемых Республики Коми // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XVIII Геологического съезда



- Республики Коми. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2024. Т. I. С. 26–29.
- Kiselevich E. A. State and prospects of development of mineral resource base of commonly occurring minerals of the Komi Republic. *Geology and mineral resources of the European North-East of Russia: Proceedings of the 18th Geological Congress of the Komi Republic*. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2024, V. 1, pp. 26–29. (in Russian)
- Макаровский П. А. Плодородие почв сельскохозяйственных угодий Республики Коми // *Достижения науки и техники АПК*. 2017. Т. 31. № 6. С. 5–9.
- Makarovskiy P. A. Soil fertility of agricultural land in the Komi Republic. *Achievements of science and technology of agro-industrial complex*, 2017, V. 31, No. 6, pp. 5–9. (in Russian)
- Методика измерений № 88-17641-001-2020. Почвы, грунты, породы, донные отложения: Методика измерений массовой доли углерода органических соединений и органического вещества фотометрическим методом (методы Тюрина и Уолкли — Блека). Сыктывкар, 2020. 52 с.
- Measurement Methodology No. 88-17641-001-2020. Soils, soils, rocks, bottom sediments. Measurement procedure for mass fraction of carbon of organic compounds and organic matter by photometric method (Tyurin and Walkley-Black methods). Syktyvkar, 2020, 52 p. (in Russian)
- Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
- Radiation safety standards (NRB-99/2009): Sanitary and epidemiologic rules and regulations. Moscow: Federal Center of Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2009, 100 p. (in Russian)
- СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: Постановление Главного государственного врача РФ от 28.01.2021 г. № 2. URL:<http://ivo.garant.ru/#/document/400274954/paragraph/37879:0>. (дата обращения: 26.11.2024 г.).
- SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of January 28, 2021, No. 2. (in Russian)
- Середина В. П., Спирина В. В. Показатели и методы оценки кислотно-основных и катионообменных свойств почв. Томск: Томский государственный университет, 2009. 130 с.
- Seredina V. P., Spirina V. V. Indicators and methods of evaluation of acid-base and cation-exchange properties of soils. Tomsk: Tomsk State University, 2009, 130 p. (in Russian)
- ФР.1.31.2009.06624. Методика выполнения измерений массовой доли мышьяка в пробах почв методом атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительной генерацией гидрида.
- FR.1.31.2009.06624. Methodology for measurements of arsenic mass fraction in soil samples by atomic absorption spectrometry with preliminary hydride generation. (in Russian)
- Хомченко А. А., Булатова Н. В., Чеботарев Н. Т. Влияние извести и минеральных удобрений на агрохимические свойства и продуктивность дерново-подзолистой почвы // *Земледелие*. 2016. № 6. С. 28–30.
- Khomchenko A. A., Bulatova N. V., Chebotarev N. T. Influence of lime and mineral fertilizers on agrochemical properties and productivity of sod-podzolic soil. *Farming*, 2016, No. 6, p. 28–30. (in Russian)
- Юшкин Н. П., Илларионов Б. А., Василевский Н. Д., Остащенко Б. А., Калинин Е. П., Павлов А. М. Агроминеральное и горно-химическое сырье Европейского Северо-Востока. Сыктывкар: Республ. типография Гос. комитета Коми АССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 1987. 134 с.
- Yushkin N. P., Illarionov B. A., Vaselevskiy N. D., Ostachshenko B. A., Kalinin E. P., Pavlov A. M. Agromineral and mining-chemical raw materials of the European North-East. Syktyvkar: Republican printing house of the State Committee of the Komi ASSR for publishing, printing and book trade, 1987, 134 p. (in Russian)

Поступила в редакцию / Received 28.11.2024