

<https://doi.org/10.3176/oil.1999.1.07>

## ПОСТУПЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЫ ЭСТОНИИ ПРИ ЕЁ ИЗВЕСТКОВАНИИ ЛЕТУЧЕЙ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛОЙ ЦИКЛОНОВ И ЦЕМЕНТНОЙ ПЫЛЬЮ : КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АСПЕКТ

## TRANSITION OF MICROELEMENTS INTO ESTONIAN SOILS AT LIMING WITH OIL SHALE FLY ASH FROM CYCLONES AND CEMENT DUST: QUANTITATIVE ASPECT

Л. И. ПЕЦ

Таллинн, Эстония

L. PETS

Tallinn, Estonia

*The quantities of 44 microelements of cyclone fly ash and 28 of cement dust origin carried into Estonian soils have been calculated on the basis of elemental composition of lime fertilizers used and their average load during 30 years.*

Использование высокочувствительных физико-химических и химических методов анализа позволило не только количественно определить широкий круг микроэлементов в товарном сланце-кукереците, золе топки и летучих золах Прибалтийской электростанции, но и установить количественные различия в микроэлементном составе летучих зол отдельных узлов технологической схемы золоулавливания котлоагрегата [1–5]. Поэтому при рассмотрении летучих зол следует указывать: о летучей золе какого узла золоулавливания – пароперегревателя, циклона, электрофилтра или дымовой трубы идёт речь.

Методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) был определён ряд микроэлементов в цементной пыли цементного завода г. Кунда [6].

Области применения отдельных летучих зол различны: зола циклона идёт на известкование кислых почв республики, зола электрофилтра используется в промышленности строительных материалов. Зола дымовой трубы, попадая в атмосферу, самопроизвольно осаждаётся как на территории Эстонии, так и за её пределами.

На основании данных о количественном микроэлементном составе золы топки и летучей золы дымовой трубы было рассчитано ежегодное поступление токсичных микроэлементов в золоотвалы и атмосферу республики [7]. Разработка математической модели осаждения летучей золы дымовой трубы в бассейны Чудского озера и Финского залива [8]

позволила рассчитать ежегодное поступление отдельных макро- и микроэлементов в эти водные бассейны [10]. Моделирование осаждения кальция летучей золы дымовой трубы и цементной пыли цементного завода г. Кунда [9] дало возможность количественно определить макро- и микроэлементы, сосаждающиеся вместе с кальцием на территории Эстонии [10].

*Таблица 1. Микроэлементы, внесенные в почву Эстонии при известковании летучей сланцевой золой циклона в течение 30 лет (30 т/га)*  
**Table 1. Microelements (M - Micronutrients and PGS - Plant Growth Stimulators) Introduced into Estonian Soils at Liming with Cyclone Fly Ash during 30 Years (30 t/ha)**

Элемент	Поступление элемента в почву		Кларк элемента в почвах Эстонии, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка	Кларк элемента в почвах земной коры, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка
	г/га	мг/кг				
Микроудобрения (M)						
Mn	18000	6,0	150	4,0	850	0,7
Cu	690	0,2	2,0	10	30	0,8
Zn	1830	0,6	0,5	120	84	0,7
Mo	190	0,06	0,2	30	2,0	3,0
Cl	53000	17	–	–	100	17
Стимуляторы роста растений (PGS)						
V	1800	0,6	–	–	150	0,4
Co	150	0,05	1,0	5	13	0,4
Ni	860	0,3	–	–	110	0,3
Se	4,5	0,002	–	–	0,7	0,2

Цель данной работы – количественно охарактеризовать микроэлементы, введенные в почвы Эстонии при её известковании летучей золой циклона или цементной пылью. При расчете использованы данные о микроэлементном составе известковых удобрений [1–5, 7] и нормы известкования, разработанные сотрудниками кафедры почвоведения и агрохимии Эстонского сельскохозяйственного университета [11].

Для известкования одного гектара кислых почв требуется до 1 т/год летучей сланцевой золы циклона или на 10 % больше цементной пыли. Таким образом, за три десятилетия известкования в почвы республики внесено примерно 30 т/га летучей золы циклона или 32 т/га цементной пыли. Результаты, полученные на основании этих данных, приведены в таблицах 1–6. В таблицах микроэлементы классифицированы по выполняемым ими функциям: микроудобрения, стимуляторы роста растений, микроэлементы с неизвестными функциями, – и по степени их токсичности: высокая (В), средняя (С), низкая (Н) и промежуточные (ВС и СН) [12].



Таблица 2. Фитотоксичные элементы различной степени токсичности, внесенные в почву Эстонии при известковании летучей сланцевой золой циклона в течение 30 лет (30 т/га)

Table 2. Phytotoxic Elements of Different Toxicity Introduced into Estonian Soils at Liming with Cyclone Fly Ash during 30 Years (30 t/ha)

Элемент	Поступление элемента в почву		Кларк элемента в почвах Эстонии, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка	Кларк элемента в почвах земной коры, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка
	г/га	мг/кг				
В*						
V	1800	0,6	–	–	150	0,4
Ag	4,5	0,002	–	–	0,1	1,5
Hg	0,3	0,0001	–	–	0,02	0,5
BC*						
Cr	1400	0,5	–	–	150	0,3
Co	150	0,05	1,0	5,0	13	0,4
Ni	860	0,3	–	–	110	0,3
Cu	690	0,2	2,0	10	30	0,8
As	220	0,07	–	–	12	0,6
Se	4,5	0,002	–	–	0,7	0,3
Cd	60	0,02	–	–	5,2	0,4
C*						
Mo	190	0,06	0,2	30	2,0	3,0
Sb	14	0,005	–	–	5,0	0,1
Pb	1700	0,6	–	–	40	1,5
CH*						
F	27000	9	–	–	200	4,5
Zn	1830	0,6	0,5	120	84	0,7
H*						
Mn	18000	6	150	4,0	850	0,7
Ba	6200	2	–	–	500	0,4

\*Toxicity: B - high, C - medium, and H - low level; BC and CH - intermedium levels [12] here and in Tables 4 and 5.

Для определения степени обогащения почв при известковании отдельными микроэлементами необходимо сопоставить количества микроэлементов, введенных с известковыми удобрениями, с кларком этих элементов в почве. В почвах Эстонии кларк определен только для шести элементов: Cu, Mn, Mo, Co, Zn и I [13]. Поэтому сопоставление всех элементов проводится по их кларку в почвах земной коры [14, 15], а для шести вышеуказанных элементов еще и по кларку в почвах Эстонии.

Сопоставление по Mn, Cu, Zn, Mo и Co показывает, что их содержание в почвах Эстонии гораздо меньше кларковых содержаний в почвах земной коры: соответственно в 6, 15, 8, 10 и 13 раз (таблицы 1 и 2). Поэтому введение с известковыми удобрениями даже небольших количеств элементов должно быть благоприятным (таблицы 1, 2, 4 и 5).

Расчёты показывают, что в случае большинства элементов внесённые количества не повышают их концентрации в почвах. Исключение составляют только галогены: F, Cl и Br (таблицы 1–3 и 6).

При использовании для известкования летучей золы циклона концентрация фитотоксичного фтора увеличилась на 4–5 % (табл. 2), хлора, выполняющего функции микроудобрения, на 17 % (табл. 1) и брома, с неизвестными пока функциями, на 34 % (табл. 3).

*Таблица 3. Редкие и рассеянные элементы с неизвестными биологическими функциями и фитотоксичностью, внесённые в почву Эстонии при известковании летучей сланцевой золой циклона в течение 30 лет (30 т/га)*

*Table 3. Rare and Dispersed Elements with Unknown Biological Function and Phytotoxicity Introduced into Estonian Soils at Liming with Cyclone Fly Ash during 30 Years (30 t/ha)*

Элемент	Поступление элемента в почву		Кларк элемента в почвах земной коры, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка
	г/га	Мг/кг		
Rb	1700	0,6	95	0,6
Cs	80	0,03	5,7	0,4
Sr	10000	3,4	380	0,9
Sc	210	0,07	10	0,7
Ga	150	0,05	23	0,2
Y	420	0,14	50	0,3
Zr	3100	1,0	300	0,3
Hf	90	0,03	6,0	0,5
Nb	280	0,1	24	0,4
Ta	30	0,01	2,0	0,5
W	70	0,02	2,0	1,0
Re	0,4	0,0001	–	–
Au	0,1	0,00003	1,5	0,002
Br	4050	1,35	4,0	34
La	660	0,2	29,5	0,7
Ce	1200	0,4	29,5	1,3
Nd	630	0,2	27,9	0,8
Sm	100	0,03	5,1	0,6
Eu	20	0,006	1,0	0,6
Tb	15	0,005	0,7	0,7
Dy	80	0,03	5,0	0,6
Tm	10	0,004	0,4	1,0
Yb	40	0,01	3,1	0,3
Lu	15	0,005	0,3	1,7
Th	220	0,07	8,0	0,9
U	150	0,05	1,0	5,0

**Таблица 4. Микроэлементы, внесенные в почву Эстонии при известковании цементной пылью в течение 30 лет (32 т/га)**  
**Table 4. Microelements (M - Micronutrients and PGS - Plant Growth Stimulators) Introduced into Estonian Soils at Liming with Cement Dust during 30 Years (32 t/ha)**

Элемент	Поступление элемента в почву		Кларк элемента в почвах Эстонии, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка	Кларк элемента в почвах земной коры, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка
	г/га	мг/кг				
Микроудобрения (M)						
	3800	1,3	0,5	260	84	1,5
Стимуляторы роста растений (PGS)						
Co	350	0,1	1,0	10	13	0,8
Ni	350	0,1	110	–	110	1,1

**Таблица 5. Фитотоксичные элементы различной степени токсичности, внесенные в почву Эстонии при известковании цементной пылью в течение 30 лет (32 т/га)**

**Table 5. Phytotoxic Elements of Different Toxicity Introduced into Estonian Soils at Liming with Cement Dust during 30 Years (32 t/ha)**

Элемент	Поступление элемента в почву		Кларк элемента в почвах Эстонии, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка	Кларк элемента в почвах земной коры, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка
	г/га	мг/кг				
B						
Ag	20	0,005	–	–	0,1	5,0
Hg	0,3	0,0001	–	–	0,02	0,5
BC						
Cr	450	0,2	–	–	150	0,1
Co	350	0,1	1,0	12	13	0,8
Ni	350	0,1	–	–	110	0,1
As	540	0,2	–	–	12	1,7
C						
Sb	30	0,01	–	–	5,0	0,2
CH						
Zn	3800	1,3	0,5	260	84	1,5
H						
Ba	9300	3,1	–	–	500	0,6



Таблица 6. Редкие и рассеянные элементы с неизвестными биологическими функциями и фитотоксичностью, внесенные в почву Эстонии при известковании цементной пылью в течение 30 лет (32 т/га)

Table 6. Rare and Dispersed Elements with Unknown Biological Function and Phytotoxicity Introduced into Estonian Soils at Liming with Cement Dust during 30 Years (32 t/ha)

Элемент	Поступление элемента в почву		Кларк элемента в почвах земной коры, мг/кг	Процент поступления элемента от кларка
	г/га	мг/кг		
Rb	4200	1,4	95	1,5
Cs	190	0,06	5,7	1,0
Sr	3200	1,1	380	0,3
Sc	320	0,1	10	1,0
Zr	500	0,2	300	0,06
Hf	70	0,02	6,0	0,3
Ta	6	0,002	2,0	0,1
Au	6	0,002	1,5	0,1
Br	4500	1,5	4,0	37
La	380	0,1	29,5	0,4
Ce	700	0,2	29,5	0,8
Nd	320	0,1	27,9	0,4
Sm	100	0,03	5,1	0,6
Eu	20	0,006	1,0	0,6
Tb	10	0,003	0,7	0,5
Tm	3	0,001	0,4	0,2
Yb	30	0,01	3,1	0,3
Th	220	0,07	8,0	0,9
U	80	0,03	1,0	2,6

Чтобы установить, как известкование летучей сланцевой золой циклона влияет на микроэлементный состав луговых трав, последние были выращены на контрольных и на сильно известкованных участках (28,8 т/га). Результаты статистической обработки свидетельствуют о количественной идентичности микроэлементных составов проб обеих серий и об отсутствии влияния известкования на определяемый микроэлементный состав луговых трав [16].

## TRANSITION OF MICROELEMENTS INTO ESTONIAN SOILS AT LIMING WITH OIL SHALE FLY ASH FROM CYCLONES AND CEMENT DUST: QUANTITATIVE ASPECT

L. PETS

### *Summary*

Oil shale fly ash from cyclones and cement dust of Kunda factory are the main lime fertilizers for Estonian acid soils.

In this paper, the quantities of a great number of individual microelements introduced into Estonian soils with lime fertilizer are calculated. This calculation is based on the annual rate (1.0 and 1.1 t/ha) of lime fertilizer used for neutralization of Estonian acid soils [11] during 30 years, and on the data about the elemental composition of cyclone fly ash and cement dust [1-5, 7].

Quantities of individual microelements introduced into Estonian soils are presented in Tables 1-6. These microelements are classified as micronutrients, phytotoxic substances and those with unknown function [12]. The data are compared with clarks of 5 elements (Cu, Mn, Mo, Co, Zn) established for Estonian soils [13] and with general data for Earth crust soils [14, 15].

The comparison of aforementioned 5 clarks for Estonian soils with corresponding data for Earth crust soils showed that Estonian soils are poorer than Earth crust soils in general (Tables 1, 2, 4, 5). The comparison of the quantities of all determined microelements introduced into soils with cyclone fly ash and clarks for these elements in the Earth crust soils in general showed the enrichment of Estonian soils with F, Cl, Br (Tables 2, 1, 3).

The concentrations of 21 microelements in some species of meadow grass grown on the control lots and on the lots limed with cyclone fly ash have also been determined. Statistical treatment of the data has shown no influence of liming with ash on the concentration of microelements in the meadow grass [16]. The data given in this paper have enlarged the number of natural objects whose microelemental composition has been studied.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Oil Shale. 1985. Т. 2, № 4. С. 379-390.
2. Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 419-425.
3. Пец Л. И., Отт Р. Э. Ртуть в минеральной части продуктов сжигания и переработки сланца-кукерсита // Там же. 1989. Т. 6, № 3. С. 287-290.
4. Пец Л. И., Гроссе Ю. И. Фтор в минеральной части продуктов сжигания эстонских горючих сланцев // Там же. 1993. Т. 10, № 2-3. С. 211-219.
5. Пец Л. И., Миллер А. Д. Рений в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС: Тр. / Таллинн. политех. ин-т. 1989. № 685. С. 93-96.

6. *Пеу Л. И., Ваганов П. А.* Микроэлементы шлака и летучей золы дымовых труб электростанций, работающих на сланце, и окружающая среда: Там же. 1988. № 658. С. 68–72.
7. *Пеу Л. И., Ваганов П. А.* Микроэлементы в выносе пыли из вращающихся цементных печей, работающих на сланцевом топливе // Oil Shale. 1994. Т. 11, № 1. С. 23–30.
8. *Лайгна К., Мандре М.* Загрязнение водоёмов Эстонской ССР через атмосферу / ЭстНИИНТИ. – Таллинн, 1988.
9. *Kaasik M.* Atmospheric transport and deposition of tehnogenic calcium: model estimation and field measurement // Proc. Estonian Acad. Sci. Ecol. 1996. V. 6, No. 1-2. P. 41-51.
10. *Пеу Л. И.* Осаждение макро- и микроэлементов с атмосферными сланцезольными выбросами на северо-востоке Эстонии // Oil Shale. 1997. Т. 14, № 2. С. 163–170.
11. *Турбас Э.* Использование сланцевой золы в качестве известкового удобрения в Эстонии Там же. 1992. Т. 9, № 4. С. 301–309.
12. *McBride M. B.* Environmental Chemistry of Soils. - New York: Oxford University Press, 1994.
13. *Kalmet R.* Mikroelemendid Eesti NSV maaviiljeluses. -Tallinn: Valgus, 1979.
14. *Овчинников Л. Н.* Прикладная геохимия. – Москва: Недра, 1990.
15. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. – Москва: Мир, 1989.
16. *Pets L., Vaganov P., Turbas E., Shtangeeva I., Felitsyn S.* Influence of chalking by dust-like oil-shale ash on meadow grass microelements concentration // Oil Shale. 1991. V. 8, No. 1. P. 60-66.

Presented by I. Öpik

Received June 8, 1998