

ны обыкновенной, обладающей повышенной устойчивостью в олиготрофных условиях, отсутствует механизм устойчивости при конкуренции со стороны травянистой растительности, по крайней мере до тех пор, пока воздействие внешних экологических факторов, в т.ч. и техногенных, не приведет к формированию свободных экологических ниш, которые сосна способна активно освоить.

**Заключение.** Устойчивость видов растений, присутствующих в растительном опаде подкороновой, прикороновой и внешней зон на отвалах, к аллелопатически активным веществам полностью соответствует комплиментарности этих видов к присутствию фитогенных полей сосны обыкновенной. Таким образом, приуроченность видов растений, обладающих положительной, приспособительной и отрицательной реакцией на фитогенное поле взрослых деревьев сосны, определяется не только факторами внешней среды, которые в фитогенном поле претерпевают значительную трансформацию, но и аллелопатическим режимом, складывающимся на отвалах угольной промышленности при эндоэкогенезе насаждений сосны обыкновенной.

#### Литература

1. Гродзинский А.М. Аллелопатия в жизни растений и их сообществ. – Киев: Наук. думка, 1965. – 200 с.
2. Аллелопатическое влияние деревьев на формирование травянистого покрова в их

подкороновом пространстве / О.П. Лаврова, Д.А. Петров, Е.В. Аржаева [и др.]. – URL: <http://www.rae.ru/forum2012/266/2804> (дата обращения: 15.11.2015).

3. Лебедева В.Х., Тиходеева М.Ю., Ипатов В.С. Оценка влияния деревьев на виды травяно-кустарничкового и мохового ярусов в сосняке чернично-зеленомошном // Ботан. журн. – 2006. – Т. 91, № 2. – С. 176–192.
4. Уранов А.А. Фитогенное поле // Проблемы современной ботаники. – М.: Наука, 1965. – Т. 1. – С. 251–254.

#### Literatura

1. Grodzinskij A.M. Allelopatiya v zhizni rastenij i ikh soobshhestv. – Kiev: Nauk. dumka, 1965. – S. 200.
2. Allelopaticheskoe vliyanie derev'ev na formirovanie travyanistogo pokrova v ikh podkronovom prostranstve / O.P. Lavrova, D.A. Petrov, E.V. Arzhaeva [i dr.]. – URL:<http://www.rae.ru/forum2012/266/2804> (data obrashheniya: 15.11.2015).
3. Lebedeva V.Kh., Tikhodeeva M.Yu., Ipatov V.S. Otsenka vliyaniya derev'ev na vidy travyano-kustarnichkovogo i mokhovogo yarusov v sosnyake chernichno-zelenomoshnom // Botan. zhurn. – 2006. – Т. 91, № 2. – S. 176–192.
4. Uranov A.A. Fitogennoe pole // Problemy sovremennoj botaniki. – М.: Nauka, 1965. – Т. 1. – S. 251–254.

УДК 631.4-631.82

И.И. Шепелев, И.С. Стыглиц,  
Е.Н. Еськова, А.М. Жижяев

### ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ТОКСИЧНЫХ СВОЙСТВ НЕФЕЛИНОВЫХ ШЛАМОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

I.I. Shepelev, I.S. Styglits,  
E.N. Eskova, A.M. Zhyzhaev

### THE RESEARCH OF CHEMICAL AND TOXIC PROPERTIES NEPHELINE SLIME WITH THE PURPOSE OF THEIR USE IN THE AGRICULTURE

Целью исследования являлась оценка возможности использования отходов глиноземного производства в качестве мелиоранта кислых почв для повышения плодородия почв

Красноярского края. В качестве объекта исследований выбраны нефелиновые шламы – отходы глиноземного производства ОАО «РУСАЛ Ачинск». С применением физико-

химических методов анализа и электронной микроскопии определен химический и минералогический состав данных отходов и исследованы их физико-химические, морфологические и токсичные свойства. Отмечено, что нефелиновый шлам, хранящийся на шламовом поле, на 80–85 % представляет собой двухкальциевый силикат. По данным фазового анализа, нефелиновый шлам представлен в основном ларнитом с небольшой примесью ранкинита. Отмечено также присутствие слабых линий соды и карбонатов кальция. Результаты проведенного анализа показали, что содержание оксида кальция в нефелиновом шламе достигает 55 % и pH имеет высокую щелочную среду. Это указывает на высокую нейтрализующую способность отходов ОАО «РУСАЛ Ачинск». На основе изучения свойств кальцийсодержащих отходов глиноземного производства подтверждена возможность их использования в качестве мелиорантов для раскисления серых лесных почв западных районов Красноярского края.

**Ключевые слова:** нефелиновый шлам, минералогический состав, микроэлементный состав, кальцийсодержащие отходы, мелиорант, кислые почвы.

*The purpose of research was the estimation of an opportunity of use of waste of aluminous manufacture as deoxidant sour ground for increase of fertility ground Krasnoyarsk region. As object of researches are chosen nepheline slime -waste of aluminous manufacture of Open Society "RUSAL Achinsk". With application of physical and chemical methods of the analysis and electronic microscopy the chemical and mineralogical structure of the given waste is certain and their physical and chemical, morphological and toxic properties are investigated. It is noted, that nepheline slime, stored on slime field on 80–85 % represent silicate  $2CaO \times SiO_2$ . According to the phase analysis nepheline slime it is presented basically larnit ( $b-Ca_2SiO_4$ ) with a small impurity rankinit ( $Ca_3Si_2O_7$ ). The presence of weak lines of soda ( $Na_2CO_3 \times H_2O$ ) and carbonates of calcium ( $CaCO_3$ ) is also noted. Results of the analysis have shown, that the maintenance oxid calcium in nepheline slime reaches 55 % and pH has the high alkaline environment. It specifies high neutralized ability of waste of Open Society "RUSAL*

*Achinsk". On the basis of studying properties calcium containing waste of aluminous manufacture the opportunity of their use as deoxidant for processing by alkali grey wood ground the western areas of Krasnoyarsk region is confirmed.*

**Keywords:** nepheline slime, mineralogical structure, microelement structure calcium containing waste, deoxidant, sour ground.

**Введение.** В Красноярском крае кислые почвы составляют 943,2 тыс. га, или 30,1% площади пахотных земель. Наибольшее распространение они имеют в таежной и подтаежной зоне (Казачинский, Тюхтетский, Пировский, Козульский, Большеулуйский, Енисейский, Бирилюсский районы), где составляют 96,5 % обследованной площади, в том числе сильнокислые составляют 21,1 %, среднекислые – 56 и слабокислые – 19,4 %. Почвы других природных округов характеризуются в основном слабокислой реакцией [1, 2]. В зоне кислых почв высокий удельный вес занимают серые лесные и дерново-подзолистые почвы. В структуре почвенного покрова значительные площади приходятся на серые лесные почвы. Они занимают 26,9 %, в том числе серые и светло-серые – 6,9, темно-серые – 20,0 %. На дерново-подзолистые почвы приходится 5,1 % [3].

Почвы становятся кислыми вследствие вытеснения ионами водорода  $H^+$  катионов кальция, магния, натрия и калия. Процесс этот обратимый, pH почвы можно повысить внесением этих элементов. Но наиболее экономично для повышения pH почвы использовать кальций, кроме того, он является очень важным элементом питания растений, улучшает структуру почвы, делает ее рассыпчатой и стимулирует развитие полезных почвенных микроорганизмов. В этой связи поглощение катионами почвы кальцийсодержащих отходов может играть положительную роль, а сами отходы будут выступать химическим мелиорантом почвы [4].

**Цель исследования.** Оценка возможности использования отходов глиноземного производства в качестве мелиоранта кислых почв для повышения плодородия почв Красноярского края.

**Задачи исследования.** С применением рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии определить химический и минералогический состав отходов глиноземного производства.

логический состав и морфологические характеристики отходов глиноземного производства и сделать оценку возможности их использования в сельском хозяйстве.

**Объекты и методы исследования.** В качестве объекта исследований выбраны нефелиновые шламы ОАО «РУСАЛ Ачинск». Для изучения физико-химических, минералогических и морфологических характеристик отходов применяли РФА, который проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $Cu_{K\alpha}$ -излучения ( $\lambda=1,544$  нм), шаг сканирования 0,02 град, время накопления в точке 1 с. Микроструктуру и морфогеометрию минеральных продуктов шлама исследовали на сканирующем

электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) в обратно отраженных электронах (ускоряющее напряжение 15 кэВ). Микрорентгеноспектральный анализ выполняли на встроенном энергодисперсионном спектрометре (Bruker) с помощью системы микроанализа Quantax-70.

**Результаты исследования.** Нефелиновый шлам ОАО «РУСАЛ Ачинск» является «хвостовым» продуктом переработки Кия-Шалтырских нефелиновых руд совместно с известняком Мазульского рудника, получаемым после извлечения глинозема и содопродуктов. Нефелиновый шлам, размещаемый на картах № 1 и № 2, имел химический состав, представленный в таблице 1.

Таблица 1

## Химический состав нефелинового шлама

Компонент	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	29,96
CaO	54,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,83
Na <sub>2</sub> O	1,4
K <sub>2</sub> O	0,4
MgO	1,4
SO <sub>3</sub>	0,18
Cl	0,02
F	0,27
Прочие	0,49

Как видно из таблицы 1, содержание оксида кальция в нефелиновом шламе достигает 55 %. Это указывает на высокую нейтрализующую способность отходов ОАО «РУСАЛ Ачинск» [4]. Нефелиновый шлам, хранящийся на шламовом поле, на 80–85 % представляет собой двухкальциевый силикат  $2CaO \times SiO_2$ . Сухой шлам на воздухе гигроскопичен. Влажность нефелинового шлама, поступающего из шламохранилища в период отбора проб, находилась в пределах 18,5–31,5 %. Плотность нефелинового шлама находится в диапазоне от 2,9 до 3,0 г/см<sup>3</sup>. Из общего количества нефелинового шлама текущего производства всего лишь около 250 тыс. тонн используется комбинатом для выпуска портландцемента, остальной шлам (свыше

6 млн тонн в год) поступает в шламохранилище [5].

По данным РФА, нефелиновый шлам представлен в основном ларнитом ( $\beta-Ca_2SiO_4$ ,  $d=2,78$ ; 2,74; 2,19 Å, JCPDS, 24-37) с небольшой примесью ранкинита ( $Ca_3Si_2O_7$ ,  $d=5,48$ ; 3,82; 3,04 Å, JCPDS, 24-37) (рис. 1). Отмечено также присутствие слабых линий соды (термонатрит,  $Na_2CO_3 \times H_2O$ ,  $d=5,29$ ; 4,12; 2,44 Å, JCPDS, 8-448) и карбонатов кальция (кальцит,  $CaCO_3$ ,  $d=3,04$ ; 3,86; 1,912 Å, JCPDS, 47-1743). Возможно наличие диопсида ( $CaMg(SiO_3)_2$ ,  $d=3,34$ ; 2,54; 2,215 Å, JCPDS, 19-239), но его основные пики перекрываются линиями других фаз.

Проведенные электронно-микроскопические исследования также подтвердили, что нефели-

новый шлам представлен в основном пористыми частицами ларнита 300–500 мкм (рис. 2).

Проведенный анализ нефелинового шлама ОАО «РУСАЛ Ачинск» текущего производства показал, что кроме основных оксидов кальция, кремния, алюминия, железа в нем содержится большое количество микроэлементов, % масс.: Co – 0,087; Cr – 0,058; Mo – 0,002; Au – 0,00006;

Mn – 0,08; Ga – 0,17; B – 0,06; Ag – 0,001; Cu – 0,013; F – 0,016; Sr – 0,009; Pd – 0,0007; Zn – 0,016; Ni – 0,006; P – 1,3; Pt – 0,0002; S – 0,005. Учитывая, что данные элементы содержатся в нефелиновом шламе в минимальных количествах, их влияние на изменение состава почвы и рост культурных растений может быть рассмотрено в дальнейших исследованиях.

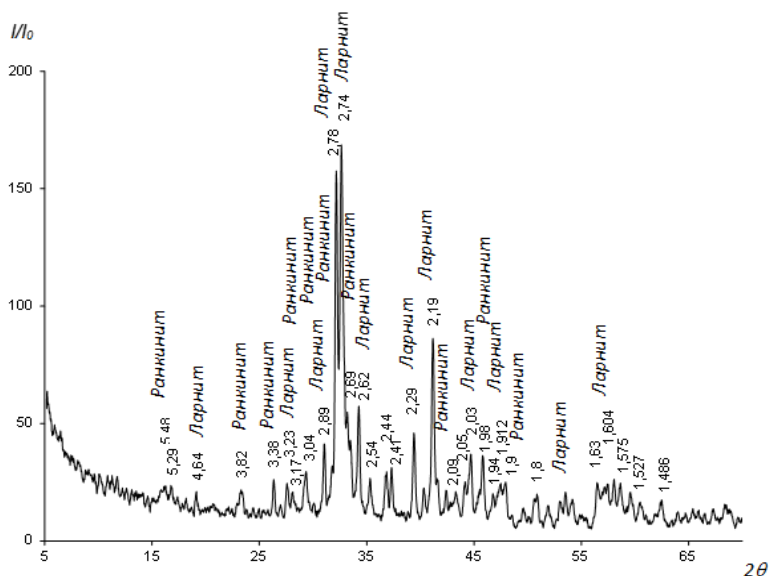
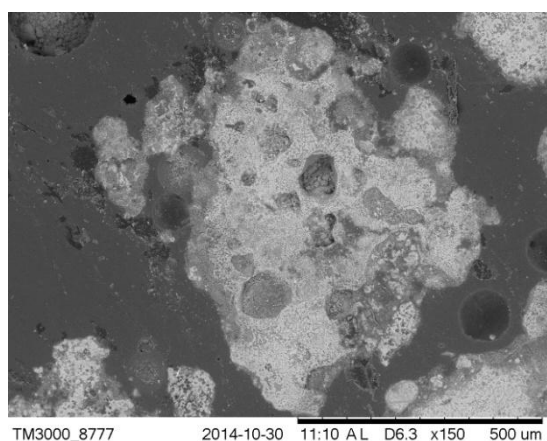
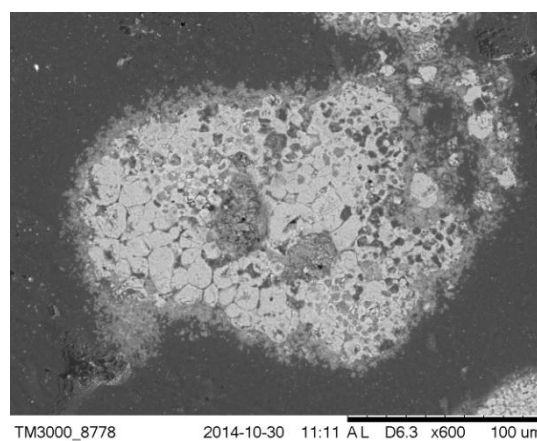


Рис.1. Фрагмент дифрактограммы нефелинового шлама



Увеличение ×150



Увеличение ×600

Рис.2. Микроструктура частиц нефелинового шлама

Важное значение при внесении мелиорантов в почву имеет его гранулометрический состав, который показывает относительное содержание в них частиц с различными размерами. Гранулометрический состав нефелинового шлама представлен в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, нефелиновый шлам представляет собой пескообразный материал, который может быть внесен в почву без дополнительной подготовки.

Оценка токсичных свойств и определение класса опасности нефелинового шлама перво-

начально были проведены расчётным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утверждёнными Приказом Министерства природных ресурсов РФ от 15.06.01г. № 511. На основании заключения ФГУ «ЦЭКА» по определению класса опасности отходов ОАО «РУСАЛ Ачинск» расчётным методом нефелиновый шлам отнесён к 5-му классу опасности (неопасные отходы). Впоследствии 5-й класс опасности шлама был подтвержден аккредитованной лабораторией АНО «Экспертно-аналитический центр по проблемам окружающей среды «ЭКОТЕРРА». Этой лабораторией изучался состав нефелинового шлама на предмет установления его токсичных свойств и определения класса опасности для окружающей

природной среды экспериментальным методом биотестирования (по компонентному составу отходов и результатам определения токсического действия водной вытяжки из отходов) и было сделано заключение, что нефелиновый шлам относится к неопасным отходам.

ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Красноярском крае» проведена санитарно-эпидемиологическая экспертиза нефелинового шлама по показателям радиационной безопасности и сделано заключение, что удельная активность естественных радионуклидов, содержащихся в нефелиновом шламе, не превышает гигиенический норматив, установленный для отходов промышленного производства, и соответственно равна 66,9 Бк/кг при нормативе 370 Бк/кг.

Таблица 2

### Гранулометрический состав нефелинового шлама

Размер фракции, мм	Содержание фракции, %
Менее 0,01	1,2
0,01–0,05	5,7
0,05–0,1	8,1
0,1–0,25	20
0,25–0,5	26
0,5–1,0	26,6
1,0–2,0	11,1
Более 2,0	1,3

Проведенные исследования показали, что нефелиновый шлам ОАО «РУСАЛ Ачинск» содержит в своем составе кальцийсодержащие соединения и имеет сильнощелочную среду (рН = 10,5–11,0), не радиоактивен, не содержит вредных токсичных соединений и может быть применен в качестве химического мелиоранта кислых почв. Предварительное лабораторное опробование подтвердило возможность раскисления серых лесных почв нефелиновым шламом. Анализ кислотной вытяжки проб, взятых с одного из участков в Большеулуйском районе, показал, что первоначальное значение рН почвы с контрольного участка находилось на уровне 4,6–4,8, после ввода нефелинового шлама на опытном участке оно увеличилось до 7,0–7,2.

Проведенные ранее [6] модельные опыты по внесению в дерново-подзолистые почвы нефелиновых шламов и золы бурых углей подтвердили принципиальную возможность их применения в качестве мелиорантов и их положительное влияние на усвоение азота, фосфора и кальция зерновыми и кормовыми культурами, при этом было показано, что общий вынос питательных элементов с урожаем повышается, а их затраты на единицу урожая снижаются.

В дальнейших исследованиях считается целесообразным рассмотреть влияние различных отходов ОАО «РУСАЛ Ачинск» на экологические закономерности изменения содержания и распределения микроэлементов при внесении этих мелиорантов в систему почва-растение и разработать экологически безопасные нормы вво-

да мелиорантов и их воздействия на продуктивность растений.

### Выводы

1. Изучены физико-химические, химические, морфологические свойства нефелинового шлама и проведена оценка его токсичных свойств.

2. Показано, что перспективным направлением использования кальцийсодержащих отходов ОАО «РУСАЛ Ачинск» может стать применение их в качестве химического мелиоранта. С учетом того, что нефелиновый шлам является отходом производства и накапливается в больших количествах, он может быть востребован для раскисления кислых почв на всей территории Сибирского региона.

3. Внесение кальцийсодержащих соединений, присутствующих в нефелиновом шламе, обеспечивает значительное улучшение структуры почвы, стимулирует развитие полезных почвенных микроорганизмов и усвоение микроэлементов зерновыми и кормовыми культурами.

### Литература

1. Танделов Ю.П. Эффективность минеральных удобрений и мелиорантов на кислых почвах Красноярского края // Химия в сельском хозяйстве. – 1997. – №1. – С. 8–11.
2. Танделов Ю.П., Ерышова О.В. Состояние плодородия кислых почв Приенисейской Сибири, эффективность минеральных удобрений и химических мелиорантов. – М., 2001. – 115 с.
3. Бугаков П.С., Чупрова В.В. Агрономическая характеристика почв земледельческой зоны Красноярского края: учеб.пособие. – Красноярск: Изд-во КрасГАУ, 1995. – 176 с.
4. Рудой Н.Г., Лубите Я.И. Об использовании шламов Ачинского глиноземного комбината для мелиорации кислых почв // Совершенствование гидротехнического строительства и мелиорации в Сибири. – Красноярск: Изд-во СибНИИГиМ, 1976. – Вып.1. – С. 128–134.

5. Пути решения проблем вторичного использования отходов Ачинского глиноземного комбината / И.И. Шепелев, Р.Я. Дашкевич, В.А. Матвиенко [и др.] // Цветные металлы-2013: сб. науч. ст. V Междунар. конгр. (под ред. проф. П.В. Полякова). – Красноярск: Версо, 2013. – С. 395–402.

6. Рудой Н.Г. Влияние химической мелиорации кислых почв на потребление растениями элементов питания // Вестник КрасГАУ. – 2011. – № 8. – С. 39–42.

### Literatura

1. Tandelov Yu.P. Ehffektivnost' mineral'nykh udobrenij i meliorantov na kislykh pochvakh Krasnoyarskogo kraja // Khimiya v sel'skom khozyajstve. – 1997. – №1. – S. 8–11.
2. Tandelov Yu.P., Eryshova O.V. Sostoyanie plodorodiya kislykh pochv Prienisejskoj Sibiri, ehffektivnost' mineral'nykh udobrenij i khimicheskikh meliorantov. – M., 2001. – 115 s.
3. Bugakov P.S., Chuprova V.V. Agronomicheskaya kharakteristika pochv zemledel'cheskoj zony Krasnoyarskogo kraja: ucheb.posobie. – Krasnoyarsk: Izd-vo KrasGAU, 1995. – 176 s.
4. Rudoj N.G., Lubite Ya.I. Ob ispol'zovanii shlamov Achinskogo glinozemnogo kombinata dlya melioratsii kislykh pochv // Sovershenstvovanie gidrotekhnicheskogo stroitel'stva i melioratsii v Sibiri. – Krasnoyarsk: Izd-vo SibNIIGiM, 1976. – Vyp.1. – S. 128–134.
5. Puti resheniya problem vtorichnogo ispol'zovaniya otkhodov Achinskogo glinozemnogo kombinata / I.I. Shepelev, R.Ya. Dashkevich, V.A. Matvienko [i dr.] // Tsvetnye metally-2013: sb. nauch. st. V Mezhdunar. Kongr. (pod red. prof. P.V. Polyakova). – Krasnoyarsk: Verso, 2013. – S. 395–402.
6. Rudoj N.G. Vliyanie khimicheskoy melioratsii kislykh pochv na potreblenie rasteniyami ehlementov pitaniya // Vestnik KrasGAU. – 2011. – № 8. – S. 39–42.