

Научная статья

УДК 541.1.001.57:631.82

DOI: 10.36718/1819-4036-2022-5-28-34

**Анна Кирилловна Подшивалова**

Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского, п. Молодежный, Иркутский район, Иркутская область, Россия

chem.acad.38@yandex.ru

## ВЛИЯНИЕ ДОЛОМИТА И ИЗВЕСТНЯКА НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА И АЗОТА В СМЕШАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

*Цель исследования – сравнительная характеристика влияния доломита и известняка, широко используемых компонентов смешанных минеральных удобрений, на активность важнейших биогенных элементов, в частности кислорода и азота. Методом физико-химического моделирования с использованием программного комплекса «Селектор» исследовалось влияние доломита и известняка, используемых в составе смешанных минеральных удобрений, на активность важнейших биогенных элементов, в частности кислорода и азота. В бинарных смешанных минеральных удобрениях на основе доломита или известняка с участием двойного суперфосфата и хлорида калия химическая активность кислорода увеличивается с увеличением содержания доломита или известняка в смесях в интервале растворимости этих минералов. В бинарных смешанных минеральных удобрениях с участием аммонийной селитры химическая активность кислорода повышается при увеличении содержания доломита и лишь в незначительной степени – при увеличении содержания известняка. Химическая активность азота снижается для всех вариантов смесей при увеличении содержания в смесях доломита и известняка. При этом в системе известняк – аммонийная селитра снижение активности азота минимальное. В системах известняк – аммонийная селитра и доломит – аммонийная селитра отмечено повышенное содержание нитрат-ионов, причем более высокое – в смеси на основе известняка. Образование дополнительных нитрат-ионов в исследуемых системах может быть обусловлено термодинамической вероятностью фиксации атмосферного азота, что согласуется с изменением окислительно-восстановительных потенциалов систем. Можно предположить положительное влияние ионов кальция на процесс связывания атмосферного азота, более выраженное в известняке, где массовая доля кальция выше. Влияние доломита и известняка на свойства исследуемых смешанных минеральных удобрений включает две составляющие: увеличение активности кислорода в смесях; создание термодинамической вероятности фиксации атмосферного азота, более выраженной для смешанных удобрений на основе известняка.*

**Ключевые слова:** физико-химическое моделирование, химический потенциал, минеральные удобрения

**Для цитирования:** Подшивалова А.К. Влияние доломита и известняка на активность кислорода и азота в смешанных минеральных удобрениях // Вестник КрасГАУ. 2022. № 5. С. 28–34. DOI: 10.36718/1819-4036-2022-5-28-34.

**Anna Kirillovna Podshivalova**

Irkutsk State Agrarian University named after A.A. Yezhevsky, Molodezhny, Irkutsk District, Irkutsk Region, Russia

chem.acad.38@yandex.ru

**DOLOMITE AND LIMESTONE INFLUENCE ON OXYGEN AND NITROGEN ACTIVITY  
IN MIXED MINERAL FERTILIZERS**

*The purpose of the study is a comparative analysis of the effect of dolomite and limestone, widely used components of mixed mineral fertilizers, on the activity of the most important biogenic elements, in particular, oxygen and nitrogen. The influence of dolomite and limestone used in the composition of mixed mineral fertilizers on the activity of the most important biogenic elements, in particular oxygen and nitrogen, was studied by the method of physicochemical modeling using the Selector software package. In binary mixed mineral fertilizers based on dolomite or limestone with the participation of double superphosphate and potassium chloride, the chemical activity of oxygen increases with an increase in the content of dolomite or limestone in mixtures in the solubility range of these minerals. In binary mixed mineral fertilizers with the participation of ammonium nitrate, the chemical activity of oxygen increases with an increase in the content of dolomite and only to a small extent with an increase in the content of limestone. The chemical activity of nitrogen decreases for all variants of mixtures with an increase in the content of dolomite and limestone in mixtures. At the same time, in the limestone-ammonium nitrate system, the decrease in nitrogen activity is minimal. In the systems limestone – ammonium nitrate and dolomite – ammonium nitrate, an increased content of nitrate ions is noted, and a higher content is in a mixture based on limestone. The formation of additional nitrate ions in the systems under study may be due to the thermodynamic probability of atmospheric nitrogen fixation, which is consistent with the change in the redox potentials of the systems. It can be assumed that calcium ions have a positive effect on the process of atmospheric nitrogen fixation, which is more pronounced in limestone, where the mass fraction of calcium is higher. The influence of dolomite and limestone on the properties of the studied mixed mineral fertilizers includes two components: an increase in the activity of oxygen in mixtures; creating a thermodynamic probability of fixing atmospheric nitrogen, more pronounced for mixed fertilizers based on limestone.*

**Keywords:** physical and chemical modeling, chemical potential, mineral fertilizers

**For citation:** Podshivalova A.K. Dolomite and limestone influence on oxygen and nitrogen activity in mixed mineral fertilizers // Bulliten KrasSAU. 2022;(5): 28–34. (In Russ.). DOI: 10.36718/1819-4036-2022-5-28-34.

**Введение.** В научной литературе рассматривается проблема взаимного влияния почвы и компонентов смешанных минеральных удобрений [1–6], в т. ч. выделяется особенная роль известкования в процессах оптимизации свойств почвы [3–6]. Результаты экспериментальных исследований согласуются и дополняются данными термодинамического моделирования с участием сложных многокомпонентных систем [7, 8], в которых прослеживается особая биологическая роль кальцийсодержащих макроудобрений – известняка и гашеной извести [8].

**Цель исследования** – сравнительная характеристика влияния доломита и известняка, широко используемых компонентов смешанных минеральных удобрений – на активность важнейших биогенных элементов, в частности кислорода и азота.

**Объекты и методы.** Методом физико-химического (термодинамического) моделирования исследовались многокомпонентные системы с участием кальцийсодержащих минеральных макроудобрений с различной массовой

долей кальция – доломита (основной компонент – двойной карбонат кальция и магния) и известняка (основной компонент – карбонат кальция). Моделирование выполнялось с использованием программного комплекса «Селектор» [9, 10]. Основными источниками термодинамических величин явились работы [11–13].

Термодинамические расчеты на основе программного комплекса «Селектор» выполнялись в системах:

- 1) доломит – двойной суперфосфат – вода – воздух;
- 2) доломит – хлорид калия – вода – воздух;
- 3) доломит – аммонийная селитра – вода – воздух;
- 4) известняк – двойной суперфосфат – вода – воздух;
- 5) известняк – хлорид калия – вода – воздух;
- 6) известняк – аммонийная селитра – вода – воздух.

Доломит и известняк вводились в расчеты в соотношении количеств 1:2 соответственно (с учетом состава). Соотношение доломит, из-

вестняка : сопутствующее макроудобрение составило (мольные количества) 1:10 и 1:20 соответственно.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты расчетов представлены на рисунках 1–5.

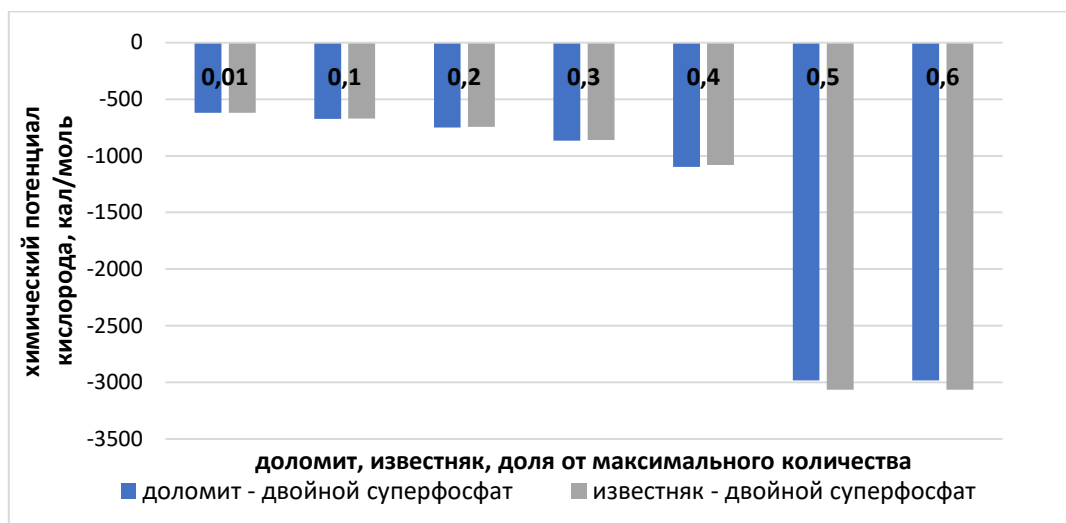


Рис. 1. Зависимость химического потенциала кислорода от содержания доломита и известняка в смесях с двойным суперфосфатом

Как следует из данных, представленных на рисунке 1, в системе с участием двойного суперфосфата (основной компонент  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) с увеличением содержания как доломита, так и известняка в смесях происходит снижение химического потенциала кислорода, что соответствует увеличению активности кислорода в исследуемой системе.

Наиболее выраженное увеличение активности кислорода наблюдается в области более высоких количеств доломита и известняка, после чего зависимости выходят на плато в связи с ограничениями в растворимости минералов.

Как видно из рисунка 1, активность кислорода в присутствии известняка незначительно превышает соответствующую величину в присутствии доломита.

Данные, полученные в отношении системы с участием калийсодержащего удобрения, аналогичны приведенным выше для системы, содержащей двойной суперфосфат.

Иная зависимость прослеживается для смесей доломита и известняка с азотсодержащим удобрением – аммонийной селитрой  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (рис. 2).

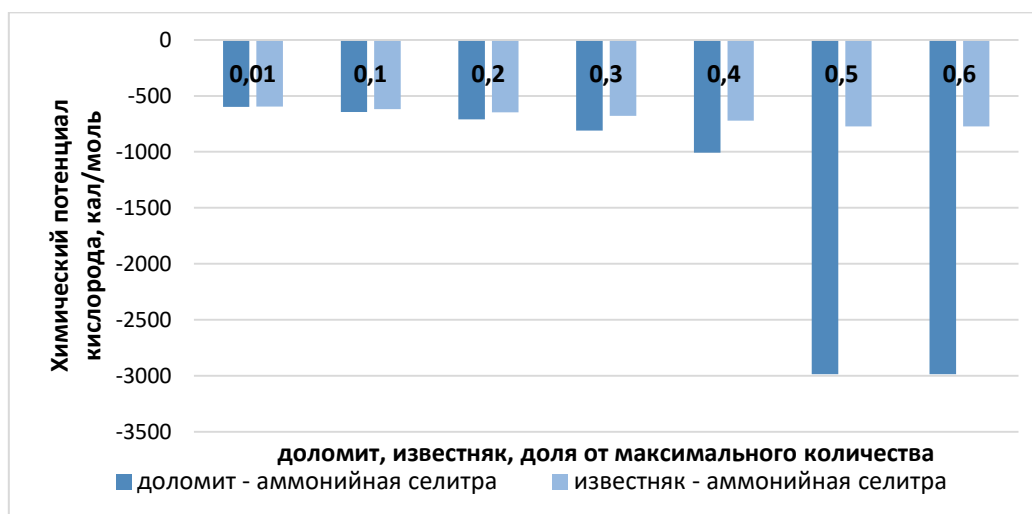


Рис. 2. Зависимость химического потенциала кислорода от содержания доломита и известняка в смесях с аммонийной селитрой

Увеличение содержания доломита, как и в предыдущих системах, приводит к повышению активности кислорода, но известняк лишь незначительно влияет на активность кислорода.

При этом проявляется выраженное отрицательное влияние доломита на активность азота (рис. 3).

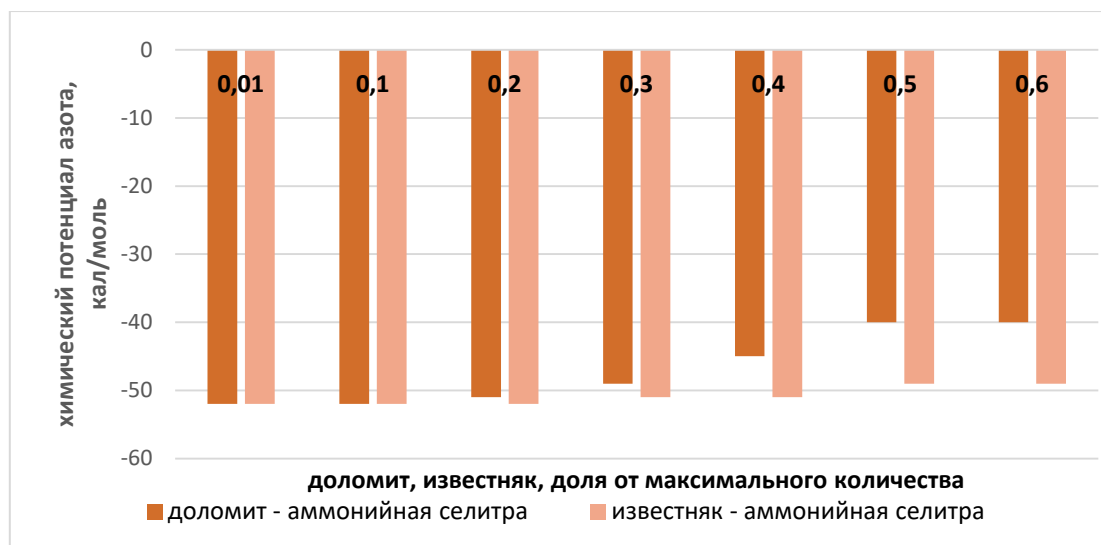


Рис. 3. Зависимость химического потенциала азота от содержания доломита и известняка в смесях с аммонийной селитрой

Увеличение содержания доломита в смесях с аммонийной селитрой снижает активность азота, для смесей на основе известняка снижение активности азота выражено в незначительной степени.

Полученный результат коррелирует с данными по содержанию нитрат-ионов в исследуемой системе (рис. 4).

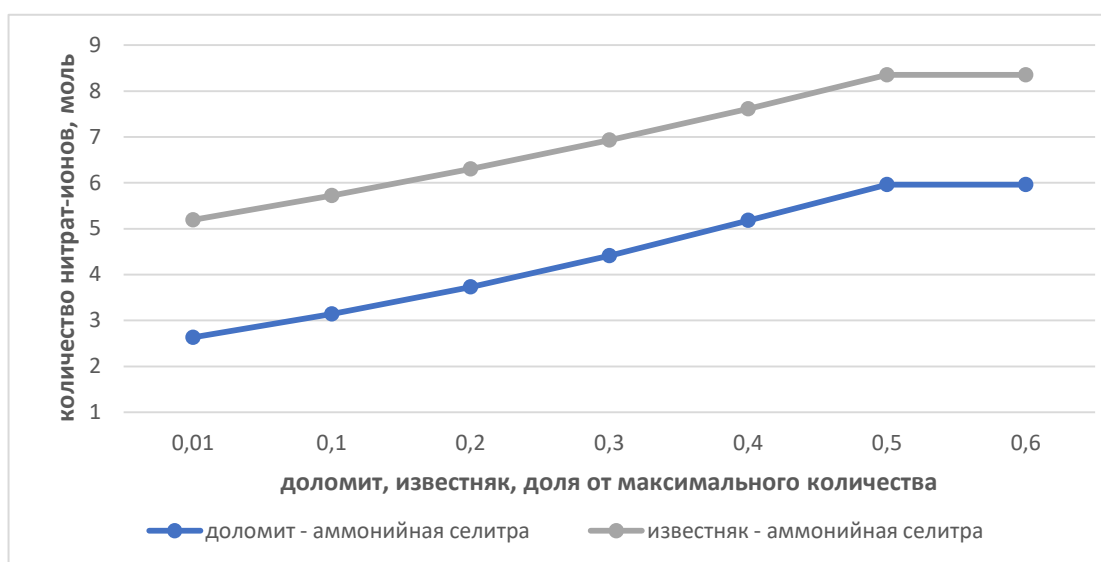


Рис. 4. Зависимость количества нитрат-ионов от содержания доломита и известняка в смесях с аммонийной селитрой

Количество аммонийной селитры в моделируемой системе – 0,3 моль, следовательно, с учетом окисления иона аммония общее количество нитрат-ионов могло составить 0,6 моль. Но

даже при низком содержании доломита и известняка количество нитрат-ионов в растворе существенно превышает эту величину и возрастает по мере увеличения содержания доломита

и известняка в смесях. При этом указанная зависимость более выражена для смесей на основе известняка, что согласуется с влиянием доломита и известняка на активность азота.

Образование по результатам моделирования дополнительных количеств нитрат-ионов может быть связано лишь с термодинамической возможностью связывания атмосферного азота. Как известно, проблема фиксации атмосферного азота обусловлена наличием прочной тройной связи между атомами азота в молекуле, что требует очень жестких условий для ее разрыва. В природе существует способ преодоления указанного энергетического барьера – биологическая азотфиксация с помощью микроорганизмов-азотфиксаторов. Заложенный в программном комплексе «Селектор» принцип частичного равновесия позволяет выделить промежуточное

соединение в процессе связывания азота, но в выполненном в работе варианте моделирования учитывается лишь конечный продукт, соответствующий окислительным условиям, – нитрат-ион.

Можно предположить, что ионы кальция, массовая доля которых в известняке выше, чем в доломите, благоприятствуют процессу окисления атмосферного азота или его промежуточного соединения до нитрат-иона. Аналогичное по направленности (по мнению авторов, каталитическое) влияние ионов кальция отмечали в среде минералов [14].

Более выраженная способность известняка к окислению атмосферного азота (или промежуточного соединения в процессе азотфиксации) по сравнению с доломитом подтверждается данными, представленными на рисунке 5.

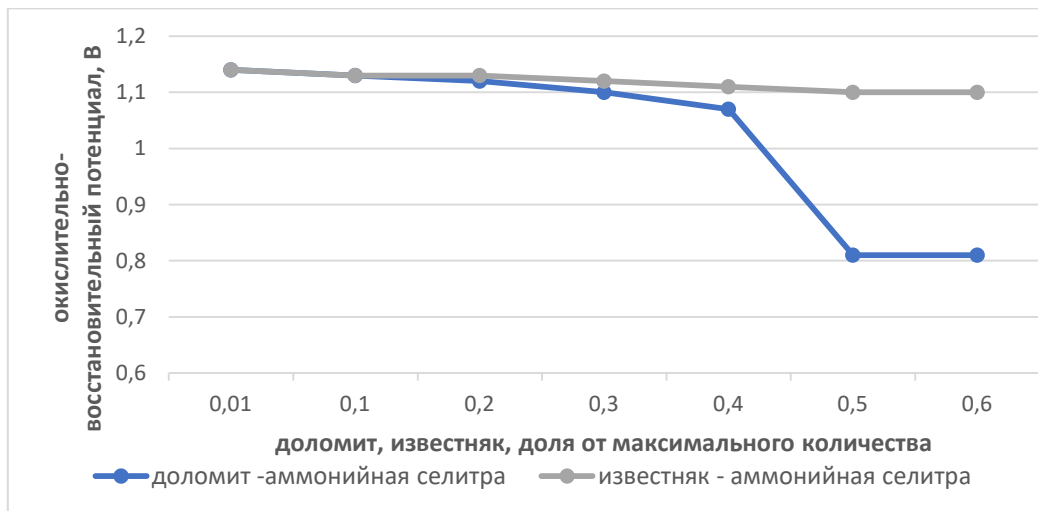


Рис. 5. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от содержания доломита и известняка в смесях с аммонийной селитрой

В термодинамической системе на основе известняка окислительно-восстановительный потенциал, способствующий окислению азота, практически сохраняется на одном уровне, тогда как в системе на основе доломита он существенно снижается.

### Заключение

1. В бинарных смешанных минеральных удобрениях на основе доломита или известняка с участием двойного суперфосфата и хлорида калия химическая активность кислорода увеличивается с увеличением содержания доломита или известняка в смесях в интервале растворимости этих минералов.

2. В бинарных смешанных минеральных удобрениях с участием аммонийной селитры химическая активность кислорода повышается при увеличении содержания доломита и лишь в незначительной степени – при увеличении содержания известняка.

3. Химическая активность азота снижается для всех вариантов смесей при увеличении содержания в смесях доломита и известняка. При этом в системе известняк – аммонийная селитра снижение активности азота минимальное.

4. В системах известняк – аммонийная селитра и доломит – аммонийная селитра отмечено повышенное содержание нитрат-ионов, причем более высокое – в смеси на основе известняка.

5. Образование дополнительных нитрат-ионов в исследуемых системах может быть обусловлено термодинамической вероятностью фиксации атмосферного азота, что согласуется с изменением окислительно-восстановительных потенциалов систем. Можно предположить положительное влияние ионов кальция на процесс связывания атмосферного азота, более выраженное в известняке, где массовая доля кальция выше.

6. Таким образом, влияние доломита и известняка на свойства исследуемых смешанных минеральных удобрений включает две составляющие, а именно: увеличение активности кислорода в смесях; создание термодинамической вероятности фиксации атмосферного азота, более выраженной для смешанных удобрений на основе известняка.

#### Список источников

1. Podshivalova A.K. Oxygen activity as a function of the composition of mixed fertilizers // 2019 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 315 052056
2. Подшивалова А.К. Влияние почвы на активность компонентов смешанных минеральных удобрений // Вестник КрасГАУ. 2019. Вып. 7. С. 31–36.
3. Влияние известкования на содержание подвижных форм алюминия в дерново-подзолистой почве и урожайность полевых культур / А.Ю. Карпова [и др.] // Вестник Удмуртского университета. Сер. Биология. Науки о Земле. 2013. № 6-3. С. 50–52.
4. Кирпичников Н.А., Андрианов С.Н. Действие и последствие фосфорных удобрений на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при различной степени известкования // Агрохимия. 2007. № 10. С. 14–23.
5. Яковлева Л.В., Лобзева Г.А., Бойцова Е.А. Влияние известкования на состояние фосфатов в дерново-подзолистой супесчаной почве // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. 2016. № 45. С. 98–102.
6. Нуриев С.Ш., Лукманов А.А., Ахтямов А.И. Экологическая роль известкования кислых почв в республике Татарстан // Агрохимия. 2010. № 1. С. 2–4.
7. Podshivalova A.K., Butorina N.V. Limestone and slaked lime influence physical and chemical modelling on the mixed mineral fertilizers components activity // 2021 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 677(5) 052025.
8. Подшивалова А.К. Биологическая роль кальция в составе смешанных минеральных удобрений // Вестник ИРГСХА. 2021. Вып. 106. С. 54–62.
9. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // American Journal of Science. Vol. 297. 1997. P. 767–806.
10. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling / I.K. Karpov [et al.] // American Journal of Science. Vol. 302. 2002. P. 281–311.
11. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. Вып. 6, ч. 1. М.: ВИНТИ, 1972. 370 с.
12. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. Вып. 7, ч. 1. М.: ВИНТИ, 1974. 344 с.
13. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki 305, Japan, 1988, v. 83, pp. 27–118.
14. Усатая Е.С. Об окислении молибденита в водных растворах // Записки Всесоюз. минералогического общества. 1952. № 4. С. 299–304.

#### References

1. Podshivalova A.K. Oxygen activity as a function of the composition of mixed fertilizers // 2019 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 315 052056
2. Podshivalova A.K. Vliyanie pochvy na aktivnost' komponentov smeshannyh mineral'nyh udobrenij // Vestnik KrasGAU. 2019. Vyp. 7. S. 31–36.
3. Vliyanie izvestkovaniya na sodержanie podvizhnyh form alyuminiya v dernovo-podzolistoj pochve i urozhajnost' polevyh kul'tur / A.Yu. Karpova [i dr.] // Vestnik Udmurtskogo universiteta. Ser. Biologiya. Nauki o Zemle. 2013. № 6-3. S. 50–52.

4. Kirpichnikov N.A., Andrianov S.N. Deystvie i posledejstvie fosfornyh udobrenij na dernovo-podzolistoj tyazhelosuglinistoj pochve pri razlichnoj stepeni izvestkovaniya // *Agrohimiya*. 2007. № 10. S. 14–23.
5. Yakovleva L.V., Lobzeva G.A., Bojцова E.A. Vliyanie izvestkovaniya na sostoyanie fosfatov v dernovo-podzolistoj supeschanoj pochve // *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2016. № 45. S. 98–102.
6. Nuriev S.Sh., Lukmanov A.A., Ahtyamov A.I. 'Ekologicheskaya rol' izvestkovaniya kislyh pochv v respublike Tatarstan // *Agrohimiya*. 2010. № 1. S. 2–4.
7. Podshivalova A.K., Butorina N.V. Limestone and slaked lime influence physical and chemical modelling on the mixed mineral fertilizers components activity // 2021 IOP Conf. Ser.: *Earth Environ. Sci.* 677(5) 052025.
8. Podshivalova A.K. Biologicheskaya rol' kal'ciya v sostave smeshannyh mineral'nyh udobrenij // *Vestnik IrGSHA*. 2021. Vyp. 106. S. 54–62.
9. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // *American Journal of Science*. Vol. 297. 1997. P. 767–806.
10. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling / I.K. Karpov [et al.] // *American Journal of Science*. Vol. 302. 2002. P. 281-311.
11. Termicheskie konstanty veschestv / pod red. V.P. Glushko. Vyp. 6, ch. 1. M.: VINITI, 1972. 370 s.
12. Termicheskie konstanty veschestv / pod red. V.P. Glushko. Vyp. 7, ch. 1. M.: VINITI, 1974. 344 s.
13. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the national chemical laboratory for industry*. Tsukuba Ibaraki 305, Japan, 1988, v. 83, pp. 27–118.
14. Usataya E.S. Ob okislenii molibdenita v vodnyh rastvorah // *Zapiski Vsesoyuz. Mineralogicheskogo obschestva*. 1952. №4. S. 299–304.

Статья принята к публикации 18.02.2022 / The article accepted for publication 18.02.2022.

Информация об авторах:

**Анна Кирилловна Подшивалова**, заведующая кафедрой агроэкологии и химии, кандидат химических наук, доцент

Information about the authors:

**Anna Kirillovna Podshivalova**, Head of the Department of Agroecology and Chemistry, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

