6.2607

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ
OIL SHALE

1986 3/4

УДК 553.9 : 631.8 : 631.6

Р. Э. ВЕСКИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЙ И МЕЛИОРАНТОВ

Сапропелитовые и смешанные гумито-сапропелитовые горючие сланцы образовались из древних морских и озерных сапропелей. Способность современных сапропелей увеличивать плодородие почв и возможность их применения в качестве удобрений, органических мелиорантов и кормового средства, в лечебных целях, а также в качестве сырья для ряда других направлений нетопливного использования хорошо известны [1—4].

Иначе обстоит дело с использованием в качестве органоминеральных удобрений и органических мелиорантов горючих сланцев. В справочниках по горючим сланцам сведения такого плана пока отсутствуют. Нет и литературных обзоров, охватывающих накопленный в этой области опыт. Достаточно многочисленные, но разбросанные по различным источникам материалы одних исследователей, как правило, не известны другим, судя по очень редким ссылкам на предыдущие работы в данной области. Все это обосновывает необходимость обзора работ о непосредственном использовании горючих сланцев в качестве удобрений и органических мелиорантов. Основное внимание в нашем обзоре уделяется сапропелитовым и смешанным горючим сланцам, поскольку гумитовые горючие сланцы традиционно рассматриваются в этом плане вместе с гумусовыми углями, а возможности использования гумусовых образований (торфов, бурых углей и др.) в сельском хозяйстве достаточно хорошо известны.

Первые сведения об использовании горючих сланцев в сельском хозяйстве

Почти 180 лет тому назад, описывая в «Технологическом журнале» очаг самовозгорания диктионемовых сланцев, академик В. М. Севергин отметил повышенное плодородие почв на выходах диктионемовых сланцев. Несколько позднее Г. П. Гельмерсен описал в «Горном журнале» попытки использования этих сланцев в качестве удобрения. Эти отчасти забытые сведения вновь стали известны благодаря исследованиям истории переработки [5, 6] и самовозгорания [7] горючих сланцев. Быстрый рост и «тучность» растений, описанные Севергиным, считаются результатом повышенного содержания в диктионемовом сланце калия и ряда микроэлементов [7].

Известно, что нижнеюрские сланцы, содержащие до 10 % органического вещества, также способствуют увеличению плодородия почв [8]. На поверхности обнажений эти сланцы быстро расщепляются, превращаясь в осыпи или в пыль, и становятся грязевым материалом селей на южном склоне Большого Кавказа. Местное население с давних времен широко использует мутную грязевую воду для полива рисовых полей. На вынесенных с песком и щебнем сланцах хорошо произрастают бобовые, а в других районах Кавказа — чайные плантации и сады. Однако, несмотря на огромные запасы этих пород, они практически не изучены. Поэтому неизвестно, к каким именно образова-

ниям относятся эти сланцы — сапропелевым, гумусовым или смешанным. Другие биогенные породы этого района относят к пиробитуминозным, полибитуминозным, черным, «горючим», горючим и «книжным» сланцам [8].

В Карелии, на выветрелых шунгитовых породах (по существу, глубокометаморфизованных разновидностях сапропелитовых горючих сланцев и соответствующих углей) местные жители уже многие века знают «черные земли» или «олонецкие земли», на которых урожай сельскохозяйственных культур значительно выше, чем на других угодьях. Эти почвы, а также отдельные скальные выходы шунгитовых пород описаны Н. Я. Озерецковским (1792), Н. К. Комаровым (1848), Г. П. Гельмерсеном (1860) (приводится по [9]), а несколько позднее Ф. Ю. Левингсон-Лессингом (приводится по [10]) и другими.

Более систематическое изучение возможностей использования горючих сланцев в сельском хозяйстве началось в нынешнем веке.

Диктионемовые горючие сланцы

Диктионемовые сланцы, распространенные в Ленинградской области, Эстонской ССР, на юге Скандинавии и в других местах, образовались в нижнем ордовике и в связи с этим являются чисто сапропелитовыми так же, как и ордовикский горючий сланец-кукерсит. В 1939 г. профессор П. А. Борисов, знаток шунгитовых сланцев, заинтересовался возможностями использования диктионемовых сланцев для удобрения почв (приводится по [10]), однако в связи с началом Великой Отечественной войны начатые опыты были прекращены.

В том же 1939 г. в Эстонии в план Института природных ресурсов было включено задание по промышленному получению из глауконитового песка и золы диктионемового сланца (K_2O соответственно 6,5 и 10 %) водорастворимых калиевых солей. В задании предусматривалась возможность непосредственного использования золы диктионемового сланца. Вегетационные опыты проводили с 1942 по 1944 г. уже в Центральном научно-исследовательском институте промышленности Эстонии. Из-за медленного разложения золы диктионемового горючего сланца требовались такие ее дозы, в которых калия содержалось в 6—12 раз больше, чем в обычных калийных удобрениях [11]. Трехлетние полевые опыты на различных почвах показали в среднем 150 %-ный прирост урожая (от 12 до 187 %), однако в сельскохозяйственную практику использование золы диктионемового сланца внедрено в то время не было. Причины — тогдашняя дороговизна добычи, тонкого помола (опыты проводили с золой, на 66 или 92 % прошедшей через сито с 10 тыс. отверстий на 1 $см^2$) и транспортировки диктионемового сланца [12].

Опыты по непосредственному использованию молотых диктионемовых сланцев в качестве комплексного органоминерального удобрения почв были возобновлены после войны на кафедре агрономии Пушкинского сельскохозяйственного института под руководством Н. Г. Жеже-ля [10]. Основные результаты испытаний опубликованы в Записках Ленинградского сельскохозяйственного института [13—20] и в ряде других изданий [21, 22].

Опыты с мукой диктионемового сланца проводились в различных почвенно-климатических условиях — от Архангельской области до Азербайджанской ССР. За 9-летний период исследований было проведено 220 вегетационных опытов в 8097 сосудах, 317 полевых опытов на 10 тыс. делянок и 182 производственных опыта на площади в 1670 га. В этих работах участвовало 42 научно-исследовательских учреждения и более 60 колхозов и совхозов. Максимальные прибавки

Влияние добавок в почву муки диктионемового горючего сланца на прибавку урожая (производственные испытания 1949—1954 гг., по данным Н. Г. Жежеля [21])

Культура	Число опытов	Площадь, га	Урожай без добавления сланца, ц/га	Прибавка урожая	
				ц/га	%
Овес	47	576	11—18	1,5—2,5	8,8—26
Ячмень	25	250	10—17	2,0—4,7	13—46
Яровая пшеница	33	359	9—18	0,8—2,7	5,6—2,4
Рожь	3	32	7—10	1,6—4,6	16—71
Картофель	23	145	80—405	20—134	14—95
Капуста	6	21	100—420	33—102	9—50
Турнепс и свекла кормовая	7	21	369—386	53—93	14—27
Брюква	1	3	230	69	30
Томат	1	0,5	76	24	32
Клевер с тимофеевкой	11	57	34—49	6—16	6,9—34
Вико-овсяная смесь	18	188	80—116	8—36	9,4—31
Силосные культуры	1	2	1330	170	13

урожая были получены на удобренных оподзоленных почвах Нечерноземья [21]. В качестве примера приведем результаты производственных опытов (таблица). Руководитель этих работ Н. Г. Жежель сделал вывод, что результаты исследований позволяют с полным основанием утверждать, что диктионемовый сланец в малых дозах может служить сильным фактором повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Отметим также, что положительные свойства диктионемового сланца не утрачиваются даже через 16—17 лет, о чем свидетельствует повышение на 12—30 % урожая сельскохозяйственных культур на слабо подзолистых суглинистых почвах [22].

Количество золы диктионемового сланца в полевых условиях не превышало 1 т на гектар, а в вегетационных опытах в пересчете на гектар составляло 7—15 т. В опытах с мукой диктионемового сланца оптимальной дозой сланца считалось 0,2—1,0 т на гектар. В опытах с золой диктионемового сланца прибавка урожая приписывалась калию, а в опытах с молотым сланцем — преимущественно распаду ряда естественных радиоактивных элементов, содержащихся в сланцах.

По мере накопления данных о составе и содержании микроэлементов в диктионемовых сланцах в поле зрения оказывались все новые их свойства. Я. Малдре предложил применять эти сланцы в качестве молибденового удобрения [23]. Однако рассчитанное по предварительным данным о содержании молибдена количество диктионемового сланца, которое было бы необходимо вносить в почву в условиях Эстонии, составило 16 т/га. Это гораздо больше, чем рекомендовал Н. Г. Жежель, и чрезмерно много с практической точки зрения. В возражениях указывалось также, что в опытах с золой диктионемового сланца ожидаемого увеличения урожая не наблюдалось [24]. Позже было показано, что при использовании более богатых молибденом диктионемовых сланцев Азери необходимое количество сланца может быть снижено до 3—5 т/га [25]. Обсуждалась также ценность других микро-, а также макрокомпонентов минерального вещества этого сланца как удобрения [26].

Несмотря на то, что диктионемовые горючие сланцы считались комплексным органоминеральным удобрением, влияние их органического вещества на развитие растений стало объектом обсуждения и исследо-

вания значительно позднее, чем роль их минеральных компонентов. В [18] указывалось, что многие элементы (S, N, P, Mo и др.) частично связаны с органическим веществом. Подчеркивалась важность аминокислот, содержащихся в этом сланце, для физиологических процессов растений. Положительная роль органического вещества диктионемового сланца как удобрения была, по всей вероятности, впервые доказана в опытах с концентратом его органического вещества, щелочным экстрактом и битумоидами, причем последние, судя по их действию, являлись фактически стимуляторами роста растений, в больших количествах иногда даже подавлявшими рост растений [27].

Не так давно диктионемовый сланец (10—25 %) в смеси с торфом (65—80 %) и фосфоритной мукой (остальная часть) был вновь предложен для приготовления искусственных почв, предназначенных для различных целей. При периодическом перемешивании смеси в течение года куски диктионемового сланца частично разлагаются [28], и это исключает необходимость его предварительного тонкого измельчения.

Мелиоративное направление использования требует значительных количеств диктионемового сланца, равных 100—150 $м^3$/га. Оно разрабатывалось в рамках внедрения в сельское хозяйство новых агрохимических методов, основанных на широком применении достижений геохимии в почвоведении [29]. При увеличении вносимой дозы диктионемового сланца с 50 до 150 $м^3$/га урожай ячменя на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве возрастал на 8,6—46 % по сравнению с контрольным участком, а на торфяно-болотистой почве — до 36 % [29]. Нельзя не отметить, что эти мелиоративные количества диктионемового сланца в сотни раз превышают рекомендованные предыдущими исследователями в качестве оптимальных. Несмотря на это, всеми исследователями были получены вполне достоверные данные об увеличении урожая при применении диктионемового сланца. Однако положительное действие сланца на растения они объясняют по-разному.

Это одна сторона вопроса.

Другая заключается в том, что диктионемовые сланцы практически никем не используются. Они в огромных количествах вместе с пиритной прослойкой складываются в отвалы действующих фосфоритных карьеров на месторождении Маарду (Эстонская ССР), где окисляются и самовозгораются, ухудшая состояние окружающей среды [30—32]. В десятиметровых отвалах общее содержание диктионемового сланца в среднем более чем на 10 % превышает его содержание в описанном выше рекультивационном составе с торфом [28]. Отвальные породы содержат в среднем 3,9—5,8 % органического вещества диктионемовых сланцев, то есть более чем достаточно для образования мощного гумусового слоя. Однако наблюдениями, проведенными в карьерах, установлено, что более чем 25 %-ное содержание диктионемового сланца в верхних слоях карьеров обусловливает сильнокислотную реакцию, подавляющую рост растений — даже водорослей, первых обитателей карьеров [33, 34]. С другой стороны, общеизвестен пышный рост донника в карьерах Маарду. Местами (по устному сообщению А. А. Пихлака) они проявляют склонность к гигантизму. Нет причины сомневаться в том, что пирит в диктионемовых сланцах (3,9 % [35]) превращается в условиях искусственного гипергенеза в серную кислоту и ее соли. Подтверждением этого служат и проведенные венгерскими учеными исследования шведских диктионемовых сланцев, содержащих более 5 % серы и дающих крайне кислые среды [36].

В карьерах составные компоненты отвальной горной массы: известняк, диктионемовый сланец, песчаники, глауконитовый песчаник и пиритный слой — перемешаны в достаточной мере произвольно, по-

этому понятно, что на отдельных участках создаются условия, крайне неблагоприятные для роста растений. Согласно последней технологии (добычи фосфоритов), диктионемовый сланец размещается в основании отвала [37], из-за чего условия роста растений на рекультивируемых участках карьера должны изменяться. Пока, к сожалению, положительное влияние диктионемового сланца на рост растений в карьерах менее известно, чем отрицательное.

Теперь, когда состав макро- и микроэлементов минеральной части диктионемового сланца уже достаточно подробно изучен [29, 38—42], не должно представляться непреодолимо трудным определение оптимальных доз сланца для лесной рекультивации отвалов и выращивания на них сельскохозяйственных культур, с учетом необходимых в смеси пород почвенного слоя количеств известнякового камня или муки (от производства щебня) для нейтрализации кислоты, которая образуется при искусственном гипергенезе пирита. Мелиорация диктионемовым сланцем отвалов отработанных карьеров в свете накопленного положительного опыта его сельскохозяйственного применения с экономической точки зрения должна быть более выгодной, чем мелиорация отдаленных земельных участков.

До начала таких работ необходимо изучить искусственный гипергенез органического вещества диктионемовых сланцев и пирита. Однако изменения органического вещества горючих сланцев в верхних слоях коры выветривания, в том числе в почвах, практически не изучались. Некоторые сведения можно косвенным образом получить из работ, предметом исследования которых были выветрелые пробы горючих сланцев, в которых щелочерастворимых веществ значительно больше, чем в невыветрелых. Однако относительно гипергенеза минеральных компонентов диктионемового сланца имеются данные как лабораторных опытов [35, 43, 44], так и непосредственных наблюдений, которые характеризуют состояние техногенных ландшафтов [31, 45, 46].

Несмотря на длительную предысторию и многочисленные экспериментальные работы феномен увеличения плодородия почв, содержащих диктионемовый сланец, полностью пока не раскрыт. Можно предполагать, что в результате будущих исследований к уже известным добавится еще один весомый носитель плодородия, изменяющийся в ходе искусственного гипергенеза, — органическое вещество диктионемового сланца.

Шунгиты Карелии

Мысль о возможном использовании шунгитовых пород в сельском хозяйстве в качестве прямых и косвенных удобрений была высказана в конце 20-х гг. П. А. Борисовым (приводится по [9]). При этом положительное влияние шунгитовых пород связывалось с наличием тонкорассеянного углерода, придающего породам и почвам черный цвет и улучшающего их тепловой режим, что немаловажно в условиях Карелии, с повышенным содержанием калия, а также с характером гранулометрического и минерального состава продуктов разрушения шунгитовых пород, улучшающих структуру почв [9, 47], и т.д.

В 30-е гг. М. А. Тойкка и А. П. Кекконен выяснили, что измельченный шунгит в дозах 2—8 т/га повышает в вегетационных и полевых опытах урожайность ряда сельскохозяйственных культур и что действие шунгита при этом многостороннее. Тогда шунгиты были рекомендованы в качестве местного удобрения, содержащего калий и ряд микроэлементов (V, Cu, Co, Ni, Mo и др.) [48]; а сейчас они считаются многоцелевым сырьем. В виде порошка шунгиты могут использовать-

ся в качестве мульчи [49, 50] и минерального удобрения [51]. В 1971 г. в дополнение к ранее изученным разновидностям шунгитовых пород, богатых органическим веществом, было предложено использовать широко распространенные шунгитовые доломиты [9], в том числе как сырье для известкования [52]. Агрохимические исследования и полевые опыты подтвердили перспективность этого направления [9]. Это означает, что высокометаморфизованные сапропелитовые горючие сланцы и сапропелитовые угли, как и породы с рассеянным сапропелевым высокометаморфизованным органическим веществом, также применимы в сельском хозяйстве в качестве удобрения и мелиоранта.

Венгерские альгиниты

Несмотря на то, что история переработки горючих сланцев в Венгрии насчитывает более ста лет, горючие сланцы там длительное время были забыты. Снова их «открыли» немногим более десяти лет тому назад. Венгерские ученые установили, что горючие сланцы Венгрии можно использовать в производстве строительных материалов, керамики, различных других технических изделий, а также, что наиболее существенно для нашей тематики, в качестве удобрений и агента для мелиорации почв [53—55]. С 1973 г. в Венгрии стали известны четыре месторождения и пятнадцать проявлений горючих сланцев неогенового возраста. Три из них образованы остатками зеленых водорослей вида *Botryococcus braunii* Kützing, отложившимися на базальтовых туфах в бывших вулканических кратерах типа маар.

На одном месторождении, близ пос. Герце (Gérce), в 1984 г. был открыт карьер по добыче альгинита, предназначенного для улучшения почв [56]. Альгинит Герце содержит в среднем 14 % $CaCO_3$, 6,6—9,8 % гумуса (по Тюрину), P_2O_5 18—50 мг/100 г, суммарного азота 138—400 мг/100 г, растворимого K_2O 20—55 мг/100 г [57]; содержание микроэлементов, г/т: Mn 640—743, Cu<0,0007, B 87—103, Mo<0,02, S 137—927, Ba 409—562, Be 0,2—0,3, Cd 1,6—2,9, Co<0,006, Cr 58—84, Hg 3,3—3,7, Li 28—34, Ni 77—135, Pb 0,08—1,2, Sr 776—892, Ti 3220—3492 [36].

Альгиниты представляют собой коллоидный [58], неконсолидированный землистый [53, 55] материал, который используют в молотом виде или после необходимых химических модификаций [53, 57]. В опытах на рыхлых песчаных почвах внесение альгинита в дозах от 10 до 80 т/га повышало урожайность подсолнечника на 103—163 % по сравнению с урожайностью контрольных участков [59].

Установлено, что горючие сланцы в Варпалоте, перекрывающие угольные пласты, содержат 7—8 % гумуса, а также азот, фосфор, и калий и поэтому перспективны для применения в сельском хозяйстве, особенно при озеленении травами шахтных терриконов [60].

Если диктионемовые горючие сланцы Эстонии относятся к древним, а шунгиты Карелии — к еще более древним и метаморфизованным сапропелитам, то венгерские альгиниты — это одни из самых молодых (3—4 млн. лет) сапропелитовых горючих сланцев мира, причем по условиям отложения в маарах они уникальны. Судя по литературным данным, эти сланцы, по всей вероятности, относятся к началу буроугольной стадии преобразования, в то время как диктионемовые — к концу буроугольной и шунгиты — к метаантрацитовой.

Горючие сланцы других месторождений

По данным венгерских ученых, марокканские (месторождение Тимахди) и югославские горючие сланцы (месторождение Алексинац),

благодаря содержанию органического вещества и значительных количеств макро- и микроэлементов, а также известняка, представляют собой ценный материал для улучшения структуры бедных питательными веществами и плохо увлажняющихся почв. Рекомендации по их применению основаны на экспериментах с сельскохозяйственными растениями [36].

Обобщая результаты анализов химического состава золы горючих сланцев некоторых месторождений Советского Союза, свидетельствующих о содержании в них микроэлементов, важных для жизнедеятельности растений, Ф. Я. Сапрыкин особо выделяет высококремнистые менилитовые сланцы УССР, богатые, в частности, ванадием (327 мг/кг), никелем (327), кобальтом (81), медью (55 мг/кг). Среди горючих сланцев особо выделяются горючие сланцы Байсунского месторождения, в которых содержание ванадия достигает 2990, никеля — 1217, молибдена — 2007 мг/кг [29]. Что касается менилитовых сланцев, то еще в 40-х гг. они были испытаны В. В. Порфирьевым с соавторами в качестве нового вида минерального удобрения на ряде сельскохозяйственных культур, причем активирующее действие их было сначала приписано гуминовым кислотам (приводится по [61]), а позднее присутствию молибдена, кобальта, никеля и других микроэлементов [62]. Испытания менилитовых сланцев как сорбентов питательных веществ дали положительные результаты [63].

Инициатором исследований сельскохозяйственного направления использования горючих сланцев в Азербайджанской ССР считается Д. М. Гуссейнов, который уже в 1948 г. предложил применять их в качестве удобрений [64]. Еще раньше, в 1943 г., им были заложены опыты с внесением сланцев (содержащих 12 % органического вещества) в почву на глубину 5—8 см из расчета 2 кг на 1 $м^3$, в результате чего наблюдалось укрупнение микроагрегатов почв [65]. Несмотря на то, что опубликована общая характеристика горючих сланцев Азербайджана [8] и имеются многочисленные работы об их использовании в сельском хозяйстве, данные, характеризующие вещественный состав этих горючих сланцев, практически полностью отсутствуют. Лишь косвенным путем можно узнать, что в испытываемых горючих сланцах азота столько же, сколько в навозе, а P_2O_5 в четыре раза больше [64]. На Первом всесоюзном совещании (1960 г.) по применению нефтяных удобрений в сельском хозяйстве четыре доклада были посвящены азербайджанским горючим сланцам [8, 64, 66, 67]. Положительные результаты были получены при совсем малых добавках горючих сланцев, составляющих 10—20 кг/га [66] или же 0,2—0,5 % от массы среды [67]. Наиболее высокая активность микроорганизмов наблюдалась при внесении в почву 0,5 и 1,0 % горючего сланца [67]. Чаще использовались апшеронские [64, 68] и исмаиллинские горючие сланцы, а также горючие сланцы Диаллинского месторождения и другие [68].

При рекультивации карьеров в сланцевом бассейне Эстонской ССР в отвалы попадает часть горючего сланца-кукерсита, куски которого в отвалах относительно быстро выветриваются и размельчаются, тем самым обогащая почву на карьерах гумусом [69—74]. Поэтому отвалы, подлежащие лесной рекультивации, не нуждаются в удобрениях, за исключением очень каменистых или песчаных участков [72]. Бурый цвет таких техногенных рендзиновых почв отчасти зависит от примеси горючего сланца [78]. Обилие разрушающегося горючего сланца в верхних слоях почв благоприятно влияет на рост растений [70, 74].

Среди литературы, посвященной непосредственному сельскохозяйственному использованию горючих сланцев, нам не встречались работы, касающиеся прямого применения сланца-кукерсита. В то же время

имеется обширная практика и соответствующая литература о применении золы этого сланца в Эстонской ССР и прилегающих к ней районах для известкования кислых почв. Зола сланца-кукерсита — один из самых дешевых материалов для известкования почв, к тому же при дозе 5 т/га она дает почве столько бора, меди и цинка, сколько их выносится за три урожая сельскохозяйственных культур, а молибдена, кобальта и марганца — за десять урожаев [75]. Микроэлементный состав сланца-кукерсита и фракций его золы изучен довольно хорошо [76, 77]. Отметим также, что смола сланца-кукерсита применяется в мелиоративных целях в виде препарата «Нэрозин» [78], а продукты окислительной деструкции органического вещества этого сланца — для синтеза стимуляторов роста растений [79, 80]. Так же, как и использование золы горючих сланцев, это самостоятельные направления использования горючих сланцев.

В данном обзоре обсуждаются работы, в которых основное внимание сосредоточено на горючих сланцах, содержащих определенное количество органического вещества сапропелевого происхождения и находящихся на различных стадиях преобразования. Однако за немногими исключениями само органическое вещество сланца в рассмотренных работах осталось практически вне внимания исследователей даже тогда, когда было оговорено, что оно имеет большое значение при выращивании растений. Имея в виду результаты исследований немногочисленных работ, касающихся естественного или искусственного гипергенеза горючих сланцев, можно в самом общем плане предсказать изменения, которые происходят с органическим веществом горючих сланцев, внесенных в почву.

Горючие сланцы конечной буроугольной стадии преобразования не содержат сапропелевых кислот, растворимых в щелочи. Однако в условиях гипергенеза таких горючих сланцев в почве их органическое вещество окисляется, и из него образуются так называемые регенерированные сапропелевые или смешанные кислоты, химическое строение которых зависит от степени преобразования исходного горючего сланца. Если горючие сланцы находятся на стадии метаантрацитов (шунгиты), то образовавшиеся сапропелевые кислоты являются преимущественно ароматическими соединениями. Регенерированные сапропелевые кислоты, образующиеся из сапропелитовых горючих сланцев буроугольной стадии преобразования при гипергенезе в аэральных условиях, по всей вероятности, в химическом смысле всегда более ароматические, чем подобные структуры исходного горючего сланца.

Если горючие сланцы находятся в начале буроугольной стадии, то они уже содержат готовые сапропелевые кислоты, структура которых зависит от исходного биоматериала и условий их преобразования. Имеющиеся и образовавшиеся сапропелевые кислоты так же, как и гуминовые кислоты почв, являются биологически активными веществами. Изучение скорости их образования и превращения в почве и в близких к почвенным условиям, освобождения при этом питательных элементов, связанных химически и механически с органическим веществом — это круг вопросов, требующих специального исследования. Образование регенерированных кислот должно вызывать значительные изменения в физических свойствах органического вещества почв. По мере накопления кислородсодержащих функциональных групп должна значительно увеличиваться гидрофильность органического вещества выветрившегося горючего сланца.

Принимая во внимание приведенное выше, было бы слишком большим упрощением считать, что за улучшение роста растений ответственны только одно или несколько свойств горючих сланцев, например один или несколько питательных элементов, микроэлементы, слабая

естественная радиоактивность (некоторых горючих сланцев), темный цвет или наличие органического вещества и т. д.

При выветривании горючих сланцев в почве с ними происходят параллельные и последовательные реакции, влияющие на рост различных авто- и гетеротрофных микро- и макроорганизмов почв, которые, в свою очередь, прямо или косвенно направляют дальнейший ход выветривания. Возможно, что исследования гипергенеза горючих сланцев в обнажениях и почве дадут ответ на вопрос о том, почему, например, диктионемовый горючий сланец как при относительно небольших (0,5 т/га), так и при больших дозах (150 $м^3$/га) дает почти одинаковые достоверные прибавки урожая. Скорее всего, это в немалой степени зависит от того, насколько горючие сланцы выветрели до внесения в почву. Неважно, происходило ли это в естественных условиях, в ходе компостирования сланца или при использовании других приемов.

При выветривании изменяется не только органическое вещество, но и неорганическое. Одно из наиболее существенных изменений — превращение сульфидов в серную кислоту и ее соли, которые влияют как на условия жизни живого компонента почвы, так и на изменения неживого компонента почвы. Причем изменения одних компонентов почв всегда обусловливают ход изменения других. Поэтому вполне логично ожидать, что определенные этапы искусственного гипергенного изменения горючих сланцев могут вызывать подавление роста растений из-за временного создания неблагоприятных условий по причине нарушения кислородного режима почв. Подавлять рост растений, как было ранее сказано, могут слишком большие количества физиологически активных веществ, которые в малых дозах стимулируют, а в больших — напротив — подавляют рост растений.

Поэтому нет ничего удивительного в том, что сверхбольшие дозы диктионемовых горючих сланцев (более 25 %) и сопутствующего пирита подавляют рост микроорганизмов и растений на поверхности фосфоритных карьеров. Для сравнения укажем, что максимальные дозы, рекомендуемые для органической мелиорации песчанистых почв, составляют 150 $м^3$/га, то есть объемное содержание этого сланца в верхнем 30-сантиметровом слое не превышает 10 %. Однако почвенные и микробиологические исследования уже сейчас показывают, что при наличии 2—14 % карбонатных пород во фракции 10—100 мм почв рекультивируемых фосфоритных карьеров даже более чем 50 %-ное содержание диктионемового сланца благоприятно влияет на почву [34, 81]. Поскольку диктионемовые сланцы сейчас практически никем не используются, следовало бы направить максимум усилий на то, чтобы создать на рекультивируемых фосфоритных карьерах (и близрасположенных неплодородных земельных участках) мощный плодородный слой за счет диктионемового сланца.

Остается ответить еще на один вопрос — является ли применение горючих сланцев кардинально новым приемом в сельском хозяйстве или нет?

Глинование и пескование почв — это старинные мелиоративные приемы улучшения почв, так же, как и удобрение почв зелеными растениями, навозом, торфом и бурыми углями (при этом получается целый ряд органических удобрений начиная с высших растений, первичных биопродуцентов и кончая углями). В качестве удобрений используются также водоросли, то есть представители низших растений, и продукты их преобразования, такие, как сапропели и сапропелиты, находящиеся на разных стадиях преобразования. По всей вероятности, в случае использования растений и продуктов их преобразования в качестве удобрений и органических мелиорантов трудно провести границу между удобрением и мелиорацией, так как одновре-

менно с улучшением механического, физического, химического и биологического состояния почв в них поступают питательные вещества, депонированные в телах растений предыдущих поколений. Поэтому применение сапропелей и сапропелитов столь же естественно, как применение гумитов (торф, бурые угли и др.), это только менее известный на практике прием улучшения почв.

Теоретические основы коренной перестройки структуры и механического состава почв при помощи различных пород, в том числе горючих сланцев, уже разработаны в рамках агрогеохимического метода, основанного на достижениях геохимии [29] и биогеохимии фосфоритных карьеров [85, 86]. Однако органогеохимический подход к лесной мелиорации карьеров и сельскохозяйственному применению горючих сланцев требует дальнейшего развития и совершенствования.

Сельскохозяйственное использование горючих сланцев сегодня и в будущем

По сравнению с торфом, сапропелем и бурыми углями горючие сланцы используются в качестве мелиорантов и удобрений гораздо скромнее. Прямое целенаправленное применение их начато только в Венгрии, где в 1984 г. был открыт карьер для добычи альгинита. Занимается этим предприятие «Альгинит», созданное Центром защиты растений и агрохимии Министерства сельского хозяйства и пищевой промышленности совместно с Агентурой развития сельского хозяйства. Этот прецедент прямого сельскохозяйственного использования горючих сланцев в качестве удобрений и мелиорантов несомненно будет стимулировать аналогичные исследования в странах, имеющих доступные для добычи месторождения горючих сланцев, особенно там, где они уже добываются. Например, в Эстонской ССР и Ленинградской области, где имеются давние традиции добычи горючих сланцев и накапливаются различные отходы, содержащие органическое вещество. Более того, в Эстонской ССР при добыче фосфоритов диктионемовые горючие сланцы целиком остаются неиспользованными и сбрасываются в отвалы. В то же время это самый доступный подручный материал для создания плодородного слоя искусственных почв на рекультивируемых карьерах.

Из анализа материала, отражающего сегодняшнее состояние проблемы сельскохозяйственного использования горючих сланцев, вытекают некоторые рекомендации.

1. Необходимо создать в карьерах Маарду искусственные почвы с диктионемовыми горючими сланцами. Для нейтрализации образовавшейся при выветривании пирита серной кислоты можно применять известняк или — предпочтительнее — муку известнякового камня, отхода производства щебня. Для равномерного распределения горючего сланца по будущему профилю искусственных почв необходима периодическая неглубокая вспашка. Лучшему распределению по профилю будет содействовать распад сланца на более мелкие куски в ходе выветривания.

2. Разработать методики анализа и исследования изменений органического и минерального вещества горючих сланцев в формируемой на карьерах первоначальной техногенной коре выветривания и в почве после биологической рекультивации.

3. Возобновить работы по прямому сельскохозяйственному использованию различных горючих сланцев.

4. Расширить биогеохимические исследования в рекультивируемых карьерах и на опытных полях в целях всесторонней оценки получаемой биопродукции.

5. Исследовать биогеохимическую обстановку на соседних с опытными участками площадях, особенно пути миграции техногенных элементов в подпочвенные водные горизонты.

6. Определить экономическую эффективность применения горючих сланцев в условиях биологической рекультивации карьеров и при мелиорации ранее малопригодных для сельскохозяйственного использования земель.

И эти задачи, и не упомянутые выше проблемы в целом не под силу какой-либо одной организации. Необходим межведомственный подход, создание неформальных коллективов, общие руководство, координация и финансирование этих работ.

Требуется также обобщить накопленный опыт прямого сельскохозяйственного использования горючих сланцев. Частично это и было сделано в настоящей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лопотко М. З.* Сапропели БССР, их добыча и использование. — Минск, 1974, 208 с.
2. *Бракш Н. А.* Сапропелевые отложения и пути их использования. — Рига, 1971, 282 с.
3. Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве : Тез. докл. 2-й респ. науч. конференции. Минск, 1974, 94 с.
4. *Малышев И. Г.* Перспективность использования сапропелей в сельском хозяйстве. — Химия в сельском хозяйстве, 1986, № 2, с. 8—11.
5. *Зеленин Н. И., Кожевников А. В.* Исследование и переработка горючих сланцев — В кн.: Геология. Л., 1957, с. 87—105.
6. *Зеленин Н. И., Файнберг В. С., Чернышева К. Б.* Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968, 308 с.
7. *Пихлак А. А.* Из истории исследований самовозгорания горючих сланцев Эстонии. Первый период (1791—1917 гг.). — Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 279—288.
8. *Султанов Р. Г.* «Биогенные» горные породы в Азербайджанской ССР. — В кн.: Нефтяные удобрения и стимуляторы. Баку, 1963, с. 69—75.
9. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. — Петрозаводск, 1975, 240 с.
10. *Токарев В. А.* Диктионемовые сланцы как новый вид удобрения. — Природа, 1948, № 12, с. 86—87.
11. *Anso J.* Glaukoniitliiv ja diktüoneema-kiltkivi tuhk kaaliväetisena. — Tartu, 1946, 34 lk.
12. *Киррет О.* Еще о диктионемовых сланцах как удобрении. — Природа, 1949, № 2, с. 85.
13. *Жежель Н. Г.* Значение фона удобрений в эффективности радиоактивных веществ при выращивании кукурузы. — Зап. Ленигр. с.-х. ин-та, 1956, вып. 11, с. 267—272.
14. *Лебедева А. И.* Влияние радия и сланца на содержание белка в семенах ячменя, гороха и пшеницы. — Там же, с. 212—216.
15. *Миролюбов К. С.* Влияние радиоактивных веществ на урожайность и физиологические особенности ячменя при укороченном дне. — Там же, с. 235—239.
16. *Жежель Н. Г.* Основные итоги исследований по применению сланцевой муки в качестве органо-минерального радиоактивного удобрения (за 1945—1955 гг.). — Там же, с. 192—202.
17. *Жежель Н. Г.* Действие радиоактивных веществ, взятых в эквивалентах по поглощаемой энергии излучений, на урожайность и биохимические процессы в почве и растениях при выращивании кукурузы. — Там же, 1958, вып. 77, с. 17—29.
18. *Вардья Н. П.* Влияние предпосевной обработки семян ячменя микроэлементами и радием на биохимические процессы и урожайность. — Там же, с. 38—47.

19. *Лебедева А. И.* Влияние радия, урана и сланца на содержание крахмала в семенах гороха и ячменя. — Там же, с. 48—53.
20. *Миролюбов К. С.* Влияние радия и сланцевой муки на растения салата при выращивании на искусственном свете люминесцентных ламп. — Там же, с. 54—60.
21. *Жежель Н. Г.* Влияние естественных радиоактивных веществ на урожайность сельскохозяйственных растений. — В кн.: Тр. сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание отд. биол. наук. М., 1955, с. 149—161.
22. *Жежель Н. Г., Пантелеева Е. И., Алексеев Ю. В.* Естественные радиоактивные элементы в условиях Ленинградской области. — В кн.: Естественные радиоактивные элементы жизни организмов. М., 1964, с. 15—17.
23. *Maldre J.* Molübdeen diktüoneema-kiltkivis ja selle väetisena kasutamise võimalusi. — Sotsialistlik Põllumajandus, 1963, Nr. 23, lk. 1067—1068.
24. *Hallik O.* Kas diktüoneema-kiltkivi sobib molübdeenväetiseks? — Sotsialistlik Põllumajandus, 1964, Nr. 3, lk. 111.
25. *Малдре Я. Я.* Молибден в диктионемовых сланцах Северной Эстонии. — Литол. и полезн. ископаемые, 1976, № 5, с. 94—98.
26. *Maldre J.* Diktüoneemakilt kohaliku väetisena. — Rmt.: Eesti Geograafia Seltsi Aastaraamat 1967/1968. Tallinn, 1969, lk. 82—93.
27. *Жежель Н. Г.* Органическое вещество диктионемового сланца и его значение в повышении урожайности растений. — В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения; Ч. 2. Киев, 1962, с. 169—178.
28. А. с. 978750 (СССР). Состав для рекультивации / Х. В. Луйк, Р. Р. Кокк, Л. П. Раудсепп. — Опубл. в Б.И., 1982, № 45, с. 4.
29. *Сапрыкин Ф. Я.* Геохимия почв и охрана природы. — Л., 1984, 231 с.
30. *Пясок Р. А.* Перспективы рационального освоения месторождений фосфоритов Эстонии. — Природные ресурсы и окружающая среда, 1985, № 13, с. 50—62.
31. *Pihlak A., Maremäe E., Pikkov V., Lippmaa E.* Maardu piirkonna rekultiveeritud alade ökoloogilisest seisundist. — Rmt.: Inimmõju Tallinna keskkonnale. Tallinn, 1986, lk. 87—90.
32. *Сарв И. Ф.* Лесохозяйственная рекультивация отработанных карьеров фосфоритов в Маарду. — В кн.: Рекультивация земель, нарушенных при добыче полезных ископаемых. Тарту, 1975, с. 112—117.
33. *Kildemaa R., Röös O., Annuka E.* Rekultiveeritud fosforiidikarjääri pinnase mikrofloorast. — Eesti NSV TA Toim. Biol., 1982, **21**, Nr. 1, lk. 45—50.
34. *Хейнсалу А.* О техногенных почвах на отвалах фосфоритных карьеров в Эстонии. — Науч. тр./ЭстНИИЗиМ, 1985, т. LVII, с. 119—130.
35. *Пихлак А. А., Маремяэ Э. Я., Ялакас Л. Э.* Водное выщелачивание диктионемовых сланцев и известняков из фосфоритовых месторождений Маарду и Тоолсе Эстонской ССР. — Горючие сланцы, 1985, **2**, № 2, с. 155—169.
36. *Solti G., Szabo V., Papp K.* Marokkói, jugoszláv és svéd olajpalák mezögazdasági hasznositási lehetöségeinek vizsgálata Magyarországon. — Földtani kutatás, 1985, **28**, N 1—2, p. 73—94.
37. *Наумов Б. Е., Белецкий П. Г.* Опыт открытой разработки месторождений со вскрышными породами, склонными к самовозгоранию. — М., 1985, 31 с. (Горнохимическая промышленность. Обзор. информ. НИИТЭХИМ).
38. *Киррет О. Г., Поликарпов Н. К., Луцковская Н. Л. и др.* О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР. — Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. наук, 1957, **6**, № 2, с. 170—183.
39. *Утсал К., Кивимяги Э., Утсал В.* О методике исследования и минералогии граптолитового аргиллита Эстонии. — Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1980, вып. 527, с. 116—138.
40. *Палвадре Р., Утсал К., Ахелик В., Халдна Ю.* Исследование минерального состава граптолитового аргиллита Эстонии. — Горючие сланцы, 1984, **1**, № 2, с. 162—170.
41. *Палвадре Р., Лоог А., Халдна Ю. и др.* Корреляционные связи между компонентами в граптолитовых аргиллитах Эстонии. — Там же, № 3, с. 292—300.
42. *Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И. и др.* Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, **34**, № 3, с. 161—164.

43. *Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э.* Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, **29**, № 3, с. 165—169.
44. *Палвадре Р., Клээмейер Т.* Выщелачиваемость некоторых тяжелых металлов из аргиллитов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, **31**, № 4, с. 243—248.
45. *Pihlak A., Maremäe E., Pikkov V., Lippmaa E.* Maardu fosforiidikarjääri puistangute saastav mõju veele. — Eesti NSV TA Toim. Biol., 1984, **33**, Nr. 3, lk. 166—170.
46. *Karise V., Johannes E., Pill A., Erg K.* Põlevkivi ja fosforiidi kaevandamise mõjust pinna- ja põhjavetele Eesti NSV-s. — Rmt.: Rakendusökoloogia küsimusi Eestis. Tartu, 1985, lk. 55—56.
47. *Борисов П. А.* Карельские шунгиты. — Петрозаводск, 1956, 91 с.
48. *Тойкка М. А., Кекконен А. П.* Шунгит как местное удобрение. — Уч. зап. Карело-Финского ун-та, 1946, **1**, с. 214—268.
49. *Калинин Ю. К., Дюккиев Е. Ф.* Свойства и перспективы использования шунгитов Карелии. — Горючие сланцы, 1984, **1**, № 3, с. 277—284.
50. *Крутов В. И.* Использование шунгитовой мульчи для ускорения снеготаяния в лесных питомниках и на вырубках. — В кн.: Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск, 1977, с. 175—179.
51. *Пекки А. С.* Исследование некоторых горных пород Карелии в качестве минерального удобрения. — Там же, с. 169—175.
52. *Волкова В. И., Будыкина Н. М.* Шунгитсодержащие карбонатные породы как сырье для известкования кислых почв. — Там же, с. 179—188.
53. *Solti G.* Prospection and utilization of alginite and oil shale in Hungary. — In: Neogene mineral resources in the Carpathian Basin. Budapest, 1985, p. 503—517.
54. *Solti G.* Agricultural utilization of Neogene mineral raw materials in Hungary. — Ibid., p. 519—530.
55. Alginite: a mineralized swamp soil. — New Hungarian Exporter, 1985, **35**, N 3, p. 6—7.
56. *Solti G.* Az alginit (olajpala) kutatása és felhasználási lehetösége Magyarországon. — Földtani kutatás, 1985, **28**, N 1—2, p. 11—20.
57. *Szabo V.* Alginitekkel végzett növénytermesztési adszorpciós kisérletek. — Ibid., p. 21—27.
58. *Hargitai L.* Az alginitek agrokémiai értékelése és felhasználási lehetöségük. — Ibid., p. 29—33.
59. *Solti G., Szolnoky Gy., Földi I., Juhász T.* Meszes homoktalajok javitásának lehetösége alginittel Izsákon. — Ibid., p. 53—55.
60. *Solti G., Szabo V.* A várpalotai széntelepfedö olajpala mezögazdasági hasznositási lehetösége. — Ibid., p. 59—72.
61. *Кучер Р. В., Ганиткевич Я. В., Кривицкий И. П.* Проблемы переработки и использования менилитовых сланцев Карпат. — Горючие сланцы, 1985, **2**, № 1, с. 57—62.
62. *Гринберг И. В.* Теоретические и экспериментальные основы безотходной комплексной технологии карпатских менилитовых сланцев. — Химия тв. топлива, 1977, № 4, с. 5—9.
63. *Власюк П. А.* Улучшение условий питания растений отходами бурых углей. — В кн.: Нефтяные удобрения и стимуляторы. — Баку, 1963, с. 18—28.
64. *Касимова Г. С.* Применение ископаемых органических соединений нефтяного происхождения в управлении жизнедеятельностью почвенной микрофлоры. — Там же, с. 298—308.
65. *Гусейнов Д. М.* Удобрения из отходов нефтяной промышленности. — Баку, 1949, 235 с.
66. *Гусейнов А. А.* Эффективность применения ископаемых органических удобрений под хлопчатник. — В кн.: Нефтяные удобрения и стимуляторы. Баку, 1963, с. 84—90.
67. *Алиев А. Ю.* Влияние новых видов удобрений на урожайность томатов. — Там же, с. 181—186.
68. *Гусейнов Д. М.* Применение ископаемых органических веществ в целях повышения урожайности сельскохозяйственных культур. — Баку, 1957, 47 с.
69. *Ваус М. А., Луйк Х. В.* О результатах работ по рекультивации площадей,

занятых промышленными разработками в Эстонской ССР. — В кн.: Восстановление земель после промышленных разработок. М., 1967, с. 106—122.
70. *Vaus M.* Eesti põlevkivikarjääride pinnaste metsakasvatuslikud omadused. — Tallinn, 1970, 92 lk.
71. *Raid L., Vaus M.* Tasandatud puistangute pinnased. — Rmt.: Põlevkivikarjääride rekultiveerimine. Tallinn, 1971, lk. 56—70.
72. *Kaar E.* Rekultiveerimistöödest Eesti NSV põlevkivibasseinis. — Rmt.: Geograafia rakenduslikke aspekte põllumajanduses. Tallinn; Saku, 1982, lk. 9—13.
73. *Rooma I., Kitse E., Leedu E.* Tehnogeensed põllumullad Kohtla-Järve rajoonis. — Ibid., lk. 18—22.
74. *Лаасимер Л. Р.* Восстановление растительного покрова на выровненных отвалах сланцевых карьеров. — В кн.: Рекультивация земель, нарушенных при добыче полезных ископаемых. Тарту, 1975, с. 181—189.
75. *Гусев А. Ф.* Сланцевая зола — эффективное средство для повышения плодородия кислых почв в Нечерноземной зоне РСФСР. — Химия в сельском хозяйстве, 1983, № 8, с. 3—4.
76. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др.* Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС. — Горючие сланцы, 1985, **2**, № 4, с. 379—390.
77. *Фадеева Р. Е., Клименова Т. П.* О содержании микроэлементов в сланценосной толще Эстонского месторождения. — Тр./Таллин. политехн. ин-т, 1984, № 567, с. 77—82.
78. *Кульман А.* Искусственные структурообразователи почвы. — М., 1982, 158 с.
79. *Яковлев В. И., Александрова Л. С.* Химия и регуляторы роста. — Л., 1981.
80. *Вески Р. Э., Фомина А. С.* Сланцевое ростовое вещество СРВ. — Таллин, 1984, 25 с.
81. *Лайтамм Х., Аасару М.* Микрофлора примитивных техногенных почв на отвалах фосфоритных карьеров в Эстонии. — Науч. тр./ЭстНИИЗиМ, 1985, **57**, с. 131—143.
82. *Таусон Л. В.* Современные проблемы геохимии техногенеза. — В кн.: Геохимия техногенеза; Т. 1. Иркутск, 1985, с. 5—20.
83. *Сутурин А. Н.* Геохимические проблемы антропогенных процессов. — Там же, с. 52—59.
84. *Таусон Л. В., Кочнев Н. К., Сутурин А. Н.* Проблемы агрогеохимии. — Там же, с. 179—182.
85. *Пихлак А., Маремяэ Э., Липпмаа Э. и др.* К вопросу о миграции металлов и накоплении их растениями в Эстонской ССР. 1. Элементы первой группы периодической системы. — Изв. АН ЭССР. Биол., 1985, **34**, № 2, с. 161—172.
86. *Пихлак А., Маремяэ Э., Липпмаа Э. и др.* К вопросу о миграции металлов и накоплении их растениями в Эстонской ССР. 2. Элементы первой группы периодической системы. — Там же, № 4, с. 316—330.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
23.06.1986

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

R. E. VESKI

USE OF OIL SHALES AS FERTILIZERS AND AMELIORANTS

Sapropelic and mixed oil shales have been formed from ancient marine and lacustrine sapropels. Modern sapropels as well as peat and brown coal have long been used as fertilizers and organic ameliorants in agriculture.

Earlier works concerning the use of oil shales for these purposes are known to a lesser extent because very little published information is available or review articles are absent at all.

A favourable influence of oil shales on the growth of plants was first probably observed in Estonian dictyonema oil shale, Azerbaijan shales and Karelian shungites. The possibility of using dictyonema oil shale and Hungarian alginites in agriculture has been studied more thoroughly. However, it is only alginites that have been recently systematically used in agriculture.

The theoretical principles of using oil shales as fertilizers and radical rearrangement of soil structure and mechanical composition by them have been elaborated within the framework of an agrochemical method based on the progress of geochemistry and biogeochemistry. However, an organogeochemical approach to the use of oil shales in agriculture needs further elaboration. Of particular importance in this field are investigations of an artificial hypergenesis of dictyonema oil shale and pyrite deposited in the Maardu phosphorite quarry, and of kukersite residues from the quarries and terricons of the Baltic oil shale basin.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn