

Глаукониты Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна

© 2020. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{1, 2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
Н. Н. Богатырёва¹, аспирант, Г. Я. Кантор^{1, 2}, к. т. н., н. с.,

¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Исследованы структура и химический состав глауконитов Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна. Глаукониты входят как в состав фосфоритовых конкреций (10–30%, в некоторых случаях до 40%), так и в состав вмещающих пород. Содержание глауконитов в кварцево-глауконитовых песках на отдельных участках месторождения превышает 50%. Основными сопутствующими глауконитам минералами являются фосфориты, кальцит, кварц, гипс, соединения железа, глинистые минералы. Отмечено низкое содержание в глауконитах токсичных и радиоактивных элементов, а также относительно высокое содержание P_2O_5 , K_2O и агрохимических ценных для пахотных земель России микроэлементов Se и Co. Богатые ресурсы, ценный химический состав и экологическая безопасность позволяют использовать вятско-камские глаукониты в качестве натуральных бесхлорных фосфорно-калийных удобрений с микроэлементами. Особую ценность соответствующие удобрения могут представлять для органического земледелия.

Ключевые слова: глауконит, химический состав глауконитов, Вятско-Камский фосфоритоносный бассейн, органическое земледелие, натуральные удобрения.

Glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin

© 2020. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760, T. Ya. Ashikhmina^{1, 2} ORCID: 0000-0003-4919-0047,
N. N. Bogatyryova¹ ORCID: 0000-0002-6028-6632, G. Ya. Kantor^{1, 2} ORCID: 0000-0002-6462-6702

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of Komi Science Center of the Ural Branch of RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktывkar, Komi Republic, Russia, 167982,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

The structure and chemical composition of glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin were studied by photometric, atomic emission and mass spectrometric methods. Glauconite samples were taken at the tailings of the Verkhnekamsk phosphorite mine from a depth of 0.1–10 m. In total, 40 samples were taken and studied. The separation of glauconites from a mixture with other minerals (quartz, calcite, phosphate materials, etc.) was carried out manually using neodymium magnets. Glauconites are included both in the composition of phosphorite nodules (10–30%, in some cases up to 40%), and in the composition of the host rocks. The content of glauconites in quartz-glauconite sands in some areas of the deposit exceeds 50%. The main minerals accompanying glauconite are phosphorites, calcite, quartz, gypsum, iron compounds, clay materials. Glauconites of the Vyatka-Kama deposit have a high content of phosphorus and calcium, the content of the remaining elements corresponds to the average values characteristic of glauconites of other deposits. The content of toxic and radioactive elements in Vyatka-Kama glauconite is low (for example, the cadmium and mercury content in Vyatka-Kama glauconite is lower than clark values and significantly lower than the content of these elements in phosphate fertilizers). The content of fluorine, arsenic, vanadium, strontium, and uranium exceeds the clark values, but is at a lower level than the content of these elements in phosphorus fertilizers. The total content of rare-earth elements in the Vyatka-Kama glauconites is 1.42 g/kg, that is, corresponds to a high level. Relatively high contents of P_2O_5 , K_2O and agrochemical valuable elements of selenium and cobalt for the arable lands of the Russian Federation, rich resources and environmental safety make it possible to use Vyatka-Kama glauconites as natural chlorine-free phosphorus-potassium fertilizers with microelements. Appropriate fertilizers can be of particular value for organic farming.

Keywords: glauconite, chemical composition of glauconite, Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin, organic farming, natural fertilizers.

Минералы группы глауконитов характеризуются комплексом ценных свойств, обуславливающих возможность их использования в качестве почвенных мелиорантов, натуральных удобрений, сорбентов, кормовых добавок, а также в косметологии, медицине, ветеринарии. Для этой группы минералов характерна слоистая структура и весьма разнообразный химический состав, зависящий от условий формирования, а также особенностей и возраста вмещающих пород. Основными элементами, входящими в состав глауконитов, являются **Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, O, H** [1]. Комитет по номенклатуре слюды IMA определил глауконит как диоктаэдрическую межслойную дефицитную слюду состава $K_{0,8}R^{3+}_{1,33}R^{2+}_{0,67}Al_{0,31}Si_{3,87}O_{10}(OH)_2$, с $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+}+^{VI}R^{3+}) \geq 0,15$ и $^{VI}Al/(^{VI}Al+^{VI}Fe^{3+}) \leq 0,5$ [2]. За счёт выраженной способности к катионному обмену состав глауконитов обогащается широким спектром других элементов, в том числе селеном, серой, фосфором, мышьяком, тяжёлыми металлами (включая радионуклиды и редкоземельные элементы). Соответствующие элементы оказывают существенное влияние на свойства глауконитов и, следовательно, направления их практического применения.

Глаукониты каждого месторождения уникальны, как по составу, так и по свойствам. В настоящее время опубликовано большое количество работ, касающихся состава и строения глауконитов различных месторождений, однако глаукониты Вятско-Камского фосфоритноносного бассейна (Вятско-Камского месторождения фосфоритов) пока остаются на периферии внимания учёных. Вместе с тем, соответствующее месторождение является крупнейшим в Российской Федерации (РФ). Запасы фосфоритовых руд на территории месторождения превышают 2,5 млрд т, а запасы глауконитовых песков практически не ограничены [3]. Достаточно высокое содержание калия обуславливает интерес к глауконитам, как натуральным минеральным удобрениям [4], однако для выявления перспектив применения вятско-камских глауконитов в сельскохозяйственном производстве требуется детальное исследование их микроэлементного состава и оценка этого состава с точки зрения экологической безопасности.

Цель настоящей работы состояла в изучении особенностей химического состава глауконитов Вятско-Камского месторождения фосфоритов для оценки перспектив их использования в качестве удобрений и почвенных мелиорантов.

Объекты и методы

Объектом исследования явились глаукониты Вятско-Камского фосфоритноносного бассейна. Образцы глауконитов отбирались на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника с глубины 0,1–10 м. Всего было отобрано и изучено 40 образцов.

На территории хвостохранилища складировались хвосты обогащения желваковых фосфоритных руд. Руда добывалась на прирудничных участках месторождения. Технология обогащения включала операции промывки и грохочения. Концентрат использовался для производства фосфоритной муки, а образующиеся хвосты сбрасывались в хвостохранилище. Выделение глауконитов из смеси с другими минералами (кварц, кальцит, фосфатные минералы и др.) выполнялось вручную с помощью неодимовых магнитов (остаточная магнитная индукция 1,25–1,28 Тесла). Оценка минералогического состава проводилась на основе микроскопических исследований и рентгенофазного анализа. Наличие и количество примесей в выделенных образцах контролировалось визуально с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22. Для изучения химического состава использовались фотометрический, атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа.

Результаты и обсуждение

Глаукониты Вятско-Камского месторождения входят как в состав фосфоритовых конкреций (10–30%, в некоторых случаях до 40%), так и в состав вмещающих пород. Зёрна в конкрециях сходны с зёрнами глауконитового алеврита вмещающих пород. Внутри зёрен выявляются сгустки, прожилки и пятна скрытокристаллического фосфата. Преобладающая форма зёрен – округло-сферическая. Встречаются сильно вытянутые (по спикулам губок), а также ленточные формы, образованные по водорослям. Зёрна, сформированные по ядрам фораминифер, имеют шаровидную или грушевидную формы. Внутри зёрен в шлифах наблюдаются глобулярные участки, напоминающие внутреннее строение морской микрофауны. Окраска зёрен изменяется от светло-зелёной до тёмной сине-зелёной. На поверхности тёмноокрашенных зёрен хорошо видны контрастные пятна и разводы светлых тонов, а также вкрапления и пятна соединений железа характерного ржавого цвета.

Таблица 1 / Table 1

Химический состав глауконитов / The chemical composition of glauconites

Показатель Indicator	Содержание, % Content, %	
	глаукониты Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна / glauconites of Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin	глаукониты различных месторождений glauconites of various deposits [5–9]
SiO ₂	< 53	32,5–52,9
K ₂ O	4,7–6,4	4,4–9,4
Na ₂ O	0,13–0,35	0,0–3,5
FeO	0,6–1,1	0,8–8,6
Fe ₂ O ₃	11,0–16,8	6,1–27,9
Al ₂ O ₃	8,9–9,5	5,5–22,6
MgO	2,0–2,3	1,7–4,5
CaO	3,3–6,9	0,48–5,14
P ₂ O ₅	4,2–6,0	0,0–3,0

Таблица 2 / Table 2

Содержание токсичных и радиоактивных элементов / The content of toxic and radioactive elements

Элементы Elements	Среднее содержание в глауконитах Вятско- Камского месторождения, мг/кг Average content in glauconites of Vyatka-Kama deposit, mg/kg	Кларки химических элементов в осадочных породах (в целом) верхней части континентальной земной коры, мг/кг [11] Clarks of chemical elements in sedimentary rocks (in general) of the upper part of the continental crust, mg/kg [11]	Содержание в фосфорных удобрениях, мг/кг [12] The content in phosphorus fertilizers, mg/kg [12]
F	19000±1000	470	< 30000
As	25,0±2,4	7,7	2–1200
Cd	0,16±0,03	0,78	0,1–170
Hg	< 0,03	0,057	0,01–1,2
Pb	13,9±1,1	12	7–225
V	128±12,5	91	2–1600
Sr	341±42	270	25–500
Ni	97,4±7,8	38	7–38
Th	11,3±2,2	9,9	Данные отсутствуют No data
U	6,7±1,5	3,2	30–300

Встречаются зёрна желтовато-серого или желтовато-зелёного цветов. Некоторые зёрна глауконита образуют сростки с другими минералами, что затрудняет их выделение из смеси.

Кроме глауконита в составе отобранных образцов выявлены кварц, франколит, гипс, барит, кальцит, магнетит, сидерит, гидрослюда, глинистые минералы, палеоостаток. Содержание глауконита в образцах варьирует от 32,5 до 55,8%.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие химический состав глауконитов Вятско-Камского месторождения в сравнении с глауконитами других месторождений.

Согласно приведённым в таблице 1 данным, глаукониты Вятско-Камского месторождения имеют повышенное содержание фосфора и кальция, содержание остальных элементов соответствует средним значениям, характерным для глауконитов других месторождений. Повышенное содержание кальция и фосфора, по-видимому, обусловлено парагенезом глауконита и фосфата [10]. Относительно высокое содержание P₂O₅ повышает агрохимическую ценность вятско-камских глауконитов.

В таблице 2 приведены данные о содержании в глауконитах токсичных и радиоактивных элементов.

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что содержание таких опасных токсикантов, как Cd и Hg в вятско-камских глауконитах ниже кларковых значений и существенно ниже, чем содержание этих элементов в фосфорных удобрениях. Содержание Pb и Th примерно соответствует кларкам элементов в осадочных породах верхней части континентальной земной коры. Содержание F, As, V, Sr, U превышает кларковые значения, однако находится на более низком уровне, чем содержание этих элементов в фосфорных удобрениях. Содержание никеля превышает как кларковые значения, так и значения, присущие фосфорным удобрениям. Вместе с тем, относительно высокая доля Ni вообще характерна для минералов группы глауконитов. Согласно опубликованным данным, содержание Ni в глауконитах разных месторождений может варьировать от 18 до 105 мг/кг [13–14], т. е. по содержанию Ni вятско-камские глаукониты не являются уникальными. Биологическая роль Ni определяется не столько валовым содержанием этого элемента в почвах, сколько его подвижностью и биодоступностью. Включение Ni в состав минералов существенно ограничивает биодоступность элемента, однако под влиянием фульвокислот и других органических компонентов почвенных систем биодоступность Ni может увеличиться [15, 16]. Никель способен оказывать стимулирующее влияние на процессы фиксации азота, проявлять фунгицидный эффект, непосредственно воздействуя на патогены или стимулируя защитные механизмы растений. Вместе с тем, потребность растений в Ni чрезвычайно мала и полностью удовлетворяется тем количеством элемента, которое содержится в почвах.

Суммарное содержание редкоземельных элементов в вятско-камских глауконитах составляет 1,42 г/кг, то есть соответствует высокому уровню [17]. Из всех редкоземельных элементов более 39% (564 мг/кг) приходится

на долю Се, что значительно выше среднего содержания этого элемента в осадочных породах. Содержание благородных металлов (Au, Ag, Pt) в глауконите – ниже предела обнаружения.

В таблице 3 приведены данные об агрохимически ценных микроэлементах, входящих в состав вятско-камских глауконитов.

Экологическое позиционирование таких элементов, как Se, Zn, Cu, Co, Mo определяется их количественным содержанием и подвижностью в почвах, поскольку в высоких концентрациях эти элементы ведут себя как экотоксиканты, а в низких, как микроэлементы, необходимые для нормального развития растений и почвенных микроорганизмов. Сопоставление данных, приведённых в таблице 3, показывает, что вятско-камские глаукониты можно рассматривать в качестве источника таких микроэлементов, как Co и Se. Низкое содержание этих элементов характерно для большей части пахотных земель РФ. Недостаток соответствующих элементов в почвах приводит к дефициту Co и Se в растительной продукции. В растениях кобальт участвует в процессах фиксации молекулярного азота, замедляет старение листьев, способствует развитию клубеньковых бактерий в бобовых культурах, ускоряет прорастание пыльцы, участвует в ауксиновом обмене, т. е. стимулирует процессы роста растений, повышает засухоустойчивость культур. Кобальтсодержащие удобрения способствуют повышению урожайности и улучшают качество получаемого урожая [18, 19].

Селен является важнейшим компонентом фермента глутатионпероксидазы, который действует как антиоксидант, предотвращая окислительную дегенерацию клеток. Недостаточное содержание Se в продуктах питания приводит к развитию онкологических заболеваний, болезней сердечно-сосудистой и опорно-двигательной систем, оказывает

Таблица 3 / Table 3

Содержание микроэлементов в глауконитах Вятско-Камского месторождения
The content of trace elements in glauconites of the Vyatka-Kama deposit

Показатель / Indicator	Микроэлементы / Trace elements				
	Se	Zn	Cu	Co	Mo
Содержание в глауконитах Вятско-Камского месторождения, г/т / Content in glauconites of the Vyatka-Kama deposit, g/ton	4,3±0,4	131±3,4	7,1±0,3	95,4±1,6	1,5±0,2
Кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры, г/т [11] Clarks of chemical elements in the upper part of the continental crust, g/ton [11]	0,15	75	39	17	1,56

отрицательное влияние на иммунитет, репродуктивные функции, метаболизм гормонов щитовидной железы [20].

Согласно результатам агрохимического обследования, почвы Кировской области являются дефицитными как по Co, так и по Se. Содержание Se в почвах области не превышает 28–51 мкг/кг [21], при этом в глауконитах содержится почти в 100 раз больше Se, чем в почвах. Таким образом, использование глауконитов в качестве удобрений может способствовать обогащению почв селеном и кобальтом.

Содержание остальных элементов в глауконитах не представляет ценности для практического земледелия, но и не вызывает тревоги с точки зрения экологии.

Заключение

Для глауконитов Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна характерно низкое содержание токсичных и радиоактивных элементов и относительно высокое содержание P_2O_5 , K_2O , а также агрохимических ценных микроэлементов (Se, Co). Химический состав глауконитов позволяет использовать их в качестве натуральных экологически безопасных фосфорно-калийных удобрений с микроэлементами.

Особую ценность глаукониты представляют в качестве минеральных удобрений для органического земледелия. Ассортимент таких удобрений в настоящее время весьма ограничен, что лимитирует возможность внедрения оптимальных систем поддержания плодородия почв и снижает урожайность выращиваемых культур.

Глауконит представляет интерес для земледелия не только в качестве самостоятельного минерала, но и в составе кварцево-глауконитовых песков. Содержание глауконитов в кварцево-глауконитовых песках на отдельных участках месторождения достигает 50 и более процентов. При этом основными сопутствующими минералами являются фосфориты мелких фракций (до 10% в пересчёте на P_2O_5), кальцит, гипс (на фоне относительно невысокого содержания кварца). Кварцево-глауконитовые пески могут использоваться в качестве бюджетного фосфорно-калийного удобрения регионального значения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные

и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Mineralogy and geochemistry of glauconite. Novosibirsk: Nauka, 1981. 120 p. (in Russian)
2. Sanchez-Navaz A., Martin-Algarra A., Eder V., Reddy B.J., Nieto F., Zanin Y.N. Color, mineralogy and composition of Upper Jurassic West Siberian glauconite: useful indicators of paleoenvironment // Canadian Mineralogist. 2008. V. 46. No. 5. P. 1249–1268. doi: 10.3749/canmin.46.5.00
3. Tamoykin Yu.S., Suzdaleva E.S., Burtsev N.I. Report on exploration and revaluation of reserves of exploited Mining sites of the Vyatka-Kama phosphorite deposit in the Verkhnekamsk district of the Kirov region, conducted by the Kirov geological prospecting party in 1982–1988. Kirov: Kirovskiy filial FBU “TFGI po Privolzhskomu federalnomu okrugu”, 1988. 2427 p. (in Russian).
4. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Kantor G.Ya. Prospects for the use of phosphorite enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
5. Tsygankova L.E., Protasov A.S., Vigdorovich V.I., Akulov A.I. Glauconite of Bondarsky deposit of Tambov region as promising multifunctional sorbent // Bulletin of Russian Universities. Maths. 2012. No. 2. P. 735–741 (in Russian).
6. Nikolaev I.V. Minerals of the glauconite group and the evolution of their chemical composition // Problems of General and Regional Geology. Novosibirsk, 1971. P. 320–336 (in Russian).
7. Drits V.A. Problems of determining the real structure of glauconites and related fine-disperse silicates. Moskva: Khimiya, 1993. 200 p. (in Russian).
8. Levchenko M. L., Grigoryeva A. V., Gornostaeva T. A. Using the methods of applied mineralogy in studying the technological properties of glauconite-containing sands // Mining Information and Analytical Bulletin (GIAB). 2009. No. 12. P. 301–308 (in Russian).
9. Rudmin M.A., Mazurov A.K., Reva I.V. Mineral microinclusions in glauconites of the Bakcharsky deposit (Tomsk region) // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering. 2016. V. 327. No. 5. P. 54–64 (in Russian).
10. Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. Phosphorites and glauconite: the cause of paragenesis // Bulletin of the Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2018. No. 11 (287). P. 43–47 (in Russian).
11. Grigoriev N.A. Distribution of chemical elements in the upper continental crust. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2009. 382 p. (in Russian).

12. Yanin E.P. Sources and ways of heavy metals entering rivers of agricultural regions // *Ecological Expertise*. 2004. No. 4. P. 67–90 (in Russian).
13. Zhabin A.V., Shatrov V.A. Micro- and macroelements in the Eocene glauconites of the south-west of the Voronezh antecline as indicators of their formation conditions // *Bulletin of the University of Voronezh. Geology*. 2005. No. 1. P. 18–32 (in Russian).
14. Naumova G.N., Gusakova N.N., Chernova R.K., Selifonova E.I., Venig S.B., Serzhantov V.G. Effect of glauconite on germination and seed development of some crops // *Bulletin of Saratov University. New series. Chemistry. Biology. Ecology*. 2016. No. 4. P. 388–392 (in Russian).
15. Barman M., Datta S.P., Rattan R.K., Meena M.C. Chemical fractions and bioavailability of nickel in alluvial soils // *Plant Soil Environ*. 2015. V. 61. No. 1. P. 17–22. doi: 10.1007/s42729-019-00141-9
16. Moreno J.L., Pérez A., Aliaga A., Hernández T. The ecological dose of nickel in a semiarid soil amended with sewage sludge related to the unamended // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2003. V. 143. P. 289–300. doi: 10.1023/A:1022853812926
17. Jarrar H., Amireh B., Zachmann D. The major, trace and rare earth element geochemistry of glauconites from the early Cretaceous Kurnub Group of Jordan // *Geochemical Journal*. 2000. V. 34. P. 207–222. doi: 10.2343/geochemj.34.207
18. Palit S., Sharma A., Talukder G. Effects of cobalt on plants // *The Botanical Review*. 1994. V. 60. P. 149–181. doi: 10.1007/BF02856575
19. Linhares D., Pimente A., Borgesa C., Cruza J.V., Garcia P., Rodrigues A.S. Cobalt distribution in the soils of São Miguel Island (Azores): From volcanoes to health effects // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 684. P. 715–721. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.359
20. Fordyce F.M. Selenium deficiency and toxicity in the environment // *Essentials of Medical Geology*. 2013. P. 375–416. doi: 10.1007/978-94-007-4375-5_16
21. Aristarkhov A.N., Busygin A.S., Yakovleva T.A. Selenium deficiency in soils and plants of the North-Eastern Non-Black Earth Region as an indicator of the need to use selenium fertilizers // *International Agricultural Journal*. 2018. No. 1. P. 31–36 (in Russian). doi: 10.24411/2587-6740-2018-11008