

**Хвосты обогащения фосфоритов  
Вятско-Камского месторождения  
как вторичные материальные ресурсы  
для производства натуральных удобрений**

© 2021. Н. В. Сырчина<sup>1</sup>, к. х. н., доцент, с. н. с.,

Н. Н. Богатырёва<sup>1</sup>, аспирант,

Т. Я. Ашихмина<sup>1,2</sup>, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

Г. Я. Кантор<sup>1,2</sup>, к. т. н., н. с.,

<sup>1</sup>Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

<sup>2</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,

167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Хвосты обогащения фосфоритов Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна (эфель) характеризуются высоким содержанием глауконита (до 70%) и агрохимически значимым содержанием фосфора (до 6–10%  $P_2O_5$ ), в связи с чем соответствующий отход может позиционироваться как техногенное месторождение вторичных материальных ресурсов для производства удобрений. На основе хвостов обогащения были приготовлены 4 формы удобрений: эфель, магнитная фракция эфеля (МФ), немагнитная фракция эфеля (НМФ) и активированный эфель (АЭ), представляющий собой композицию эфеля и серо-торфяной суспензии. Лабораторные исследования соответствующих удобрений показали, что внесение их в норме 0,1 г/кг (450 кг/га) приводит к снижению кислотности почвы и увеличению содержания подвижных форм фосфора и серы. Наилучший результат обеспечивается при внесении в почву эфеля и АЭ. Несмотря на низкое содержание  $P_2O_5$  – в 3 раза ниже, чем в фосфоритной муке (ФМ), эффект от внесения эфеля и АЭ уступает эффекту от внесения ФМ только на 20–30%. Результаты исследований показали, что разделение эфеля на МФ и обогащённую фосфором НМФ нецелесообразно, поскольку входящий в состав МФ глауконит способствует активации фосфатов. Активирующий эффект обеспечивается окислением содержащегося в зёрнах глауконита пирита до серной кислоты. Серная кислота способствует переводу трёхзамещённых фосфатов в более растворимые гидрофосфаты. Производство удобрений на основе эфеля позволит перейти к безотходной технологии переработки ценного фосфорсодержащего сырья и снизить себестоимость получаемых удобрений.

**Ключевые слова:** хвосты обогащения фосфоритов, магнитная и немагнитная фракции эфеля, серо-торфяная суспензия, производство удобрений, натуральные удобрения.

**Tailings of enrichment of phosphorites  
of the Vyatka-Kama deposit as secondary  
material resources for the production  
of natural fertilizers**

© 2021. N. V. Syrchina<sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-8049-6760, N. N. Bogatyreva<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-6028-6632<sup>2</sup>

T. Ya. Ashikhmina<sup>1,2</sup> ORCID: 0000-0003-4919-0047, G. Ya. Kantor<sup>1,2</sup> ORCID: 0000-0002-6462-6702<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vyatka State University,

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

<sup>2</sup>Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch RAS,

28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

The tailings of phosphorite enrichment of the Vyatka-Kama phosphorite basin are characterized by a high content of glauconite (up to 70%) and an agrochemically significant content of phosphorus (up to 6–10% of  $P_2O_5$ ). In this regard, the corresponding waste can be positioned as a technogenic deposit of secondary material resources for production of fertilizers. On the basis of the tailings, 4 forms of fertilizers were prepared: fine tailing (FT), a magnetic fraction of tailing (MF), a non-magnetic fraction of tailing (NMF) and an activated tailing (AT), which is a composition of the waste

and a sulfur-peat suspension. Laboratory studies of the appropriate fertilizers showed that their application at a rate of 0.1 g/kg (450 kg/ha) leads to a decrease in soil acidity and an increase in the content of mobile forms of phosphorus and sulfur. The best result is ensured by introducing the waste and AT into the soil. Despite the low content of  $P_2O_5$ , three times lower than in phosphate flour (PF), the effect of introducing FT and AT is inferior to the effect of introducing PF by only 20–30%. The research results showed that the separation of FT into MF and phosphorus-enriched NMF is inappropriate, since glauconite, which is part of MF, promotes the activation of phosphates. The activating effect is provided by the oxidation of pyrite contained in glauconite grains to sulfuric acid. Sulfuric acid promotes the conversion of trisubstituted phosphates into more soluble hydrophosphates. The production of fertilizers based on FT will allow switching to a waste-free technology for processing valuable phosphorus-containing raw materials and reducing the cost of the resulting fertilizers.

**Keywords:** tailings of phosphorite enrichment, magnetic and non-magnetic fractions, sulfur-peat suspension, fertilizer production, natural fertilizers.

Вятско-Камское месторождение желваковых фосфоритов (Вятско-Камский фосфоритоносный бассейн) является одним из крупнейших в России. По имеющимся оценкам, на территории бассейна сосредоточено 48,6% разведанных запасов фосфоритовых руд страны [1]. Желваковые фосфориты представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие глауконит, фосфатные и глинистые материалы, а также кальцит, кварц, гипс, соединения железа (пирит, магнетит, гидроксиды железа) и некоторые другие органические и минеральные составляющие [2–4]. Для вятско-камской фосфоритовой руды характерна трудная обогатимость и относительно низкое содержание  $P_2O_5$  на фоне повышенного содержания полуторных оксидов и карбонатов, что существенно осложняет возможность её переработки в концентрированные формы фосфорных удобрений [5]. Основным направлением применения вятско-камских фосфоритов (ВКФ) на протяжении всей истории освоения месторождения было производство фосфоритной муки (ФМ). На рубеже XX–XXI веков спрос на эту продукцию резко упал, и добыча ВКФ стала нерентабельной. Однако в последние годы, в связи с активным развитием органического земледелия (ОЗ), интерес к натуральному фосфатному сырью, пригодному для использования в качестве удобрений, начал увеличиваться. Важнейшим показателем, ограничивающим использование природных фосфатов в ОЗ, является повышенное содержание кадмия. В этом отношении ВКФ соответствуют самым строгим требованиям и стандартам. Исследования показывают, что в качестве удобрений для ОЗ может найти применение не только ФМ, но и хвосты обогащения фосфоритовой руды (эфель) [6]. Эфель представляет собой натуральный мелкозернистый сыпучий материал тёмного цвета, включающий глауконит, фосфориты мелких фракций, глинистые и известковые составляющие, а также другие компоненты,

входящие в состав добываемой руды. Большие запасы хвостов обогащения (более 20 млн т) в настоящее время сосредоточены на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника (Кировская область). Содержание глауконита в пробах эфеля, отобранных на разных участках хвостохранилища, достигает 70%, содержание  $P_2O_5$  – 6–10%. Как глауконит, так и природные фосфаты представляют существенную агрохимическую ценность и могут быть использованы в качестве натуральных удобрений и мелиорантов [7], поэтому хвостохранилище можно позиционировать как техногенное месторождение агрохимически ценного сырья, освоение которого позволит повысить эффективность использования природных минеральных ресурсов, получить новые виды востребованной на рынке продукции, снизить отрицательное воздействие отходов производства на окружающую среду.

Цель настоящего исследования состояла в изучении влияния хвостов обогащения вятско-камских фосфоритов и продуктов их переработки на содержание фосфора и серы в почвах.

### Объекты и методы исследования

Для выполнения экспериментальных исследований применялись хвосты обогащения, отобранные на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника. На основе отобранных образцов были приготовлены следующие формы удобрений: эфель (хвосты обогащения, просеянные через металлическую сетку с размером ячейки  $2 \times 2$  мм), магнитная (МФ) и немагнитная (НМФ) фракции эфеля, эфель с добавкой серо-торфяной суспензии (активированный эфель). Серо-торфяную суспензию получали методом кавитационной обработки серо-торфяной пульпы. Благодаря кавитационному воздействию суспензия приобретала седиментационную

устойчивость и обогащалась растворимыми формами гумусовых кислот [8]. Активированный эфель (АЭ) получали простым смешиванием компонентов с последующим гранулированием и высушиванием гранул при температуре  $100 \pm 2$  °С. Разделение эфеля на МФ и НМФ проводили методом магнитной сепарации. Магнитная фракция включала преимущественно глауконит, НМФ – фосфатный материал, кальцит, кварц. Трудно разделяемые сростки различных минералов, в зависимости от содержания магнитных компонентов, попадали как в МФ, так и в НМФ. Соотношение масс МФ и НМФ в используемых для экспериментальных исследований образцах эфеля составляло 7 : 3. Для определения элементного состава ФМ, эфеля, МФ и НМФ применяли атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа. Согласно полученным результатам, содержание кадмия во всех формах удобрений, кроме НМФ, было ниже 0,2 мг/кг (в НМФ – 0,25 мг/кг). Изучение влияния приготовленных удобрений на содержание подвижного фосфора ( $P_2O_{5\text{подв.}}$ ) в почвах проводилось в сравнении с Верхнекамской ФМ (ООО «Верхнекамские удобрения»). Данные о содержании в удобрениях основных элементов минерального питания растений и соединений, оказывающих влияние на подвижность фосфора в почвах, приведены в таблице 1.

Согласно приведённым данным, как эфель, так и все формы удобрений, приготовленных на его основе, имели по сравнению с ФМ более низкое содержание  $P_2O_5$  и более высокое содержание серы и полуторных оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ). Как известно, полуторные оксиды оказывают отрицательное влияние на подвижность фосфора в почвах [9, 10]. Все формы удобрений содержали серу в форме сульфидов (пирит) и сульфатов (гипс). Активированный эфель дополнительно содержал элементарную серу ( $S^0$ ) и диспергированный

торф. Наибольшее содержание сульфидов было характерно для богатых глауконитом форм удобрений – МФ и эфеля.

Изучение влияния приготовленных удобрений на содержание в почве  $P_2O_{5\text{подв.}}$  выполнялось в лабораторных условиях. Для выполнения исследований использовалась бедная элементами питания почва (грунт), отобранная вблизи г. Кирова с глубины 0–20 см. Данные о свойствах почвы приведены в таблице 2.

Почву с добавками приготовленных удобрений помещали в пластиковые контейнеры и увлажняли деионизированной водой до влажности  $50 \pm 5\%$ . Контейнеры накрывали перфорированной полипропиленовой плёнкой и выдерживали в течение всего эксперимента при температуре  $22 \pm 2$  °С. Добавки удобрений вносили из расчёта 100 мг на 1 кг воздушно-сухой почвы, что ориентировочно соответствовало 450 кг/га. Масса почвы в каждом контейнере составляла 1 кг (в расчёте на сухое вещество). Влажность почвы в ходе эксперимента контролировали гравиметрическим методом. При снижении массы контейнера на 20 г, в него добавляли деионизированную воду. Отбор проб для проведения химических анализов проводили 1 раз в 2 недели. Химический анализ включал определение показателей, приведённых в таблице 2. Каталазную активность (КА) определяли с целью оценки активности протекания аэробных микробиологических процессов в почвах [11, 12]. Общее время исследований составило 6 недель с момента закладки опыта.

Эксперимент выполняли в трёхкратной повторности. Полученные результаты статистически обрабатывали в программе Microsoft Excel. В таблицах приведены средние арифметические значения показателей и среднеквадратические отклонения (за исключением показателя рН, для которого указаны средние значения и нормативная погрешность в соответствии с ГОСТ 26483-85).

**Таблица 1 / Table 1**  
Химический состав удобрений на основе хвостов обогащения фосфоритов  
Chemical composition of fertilizers based on tailings of phosphorite enrichment

Удобрение Fertilizer	Содержание, % масс / Content, mass %						
	$P_2O_5$	$S_{\text{обм.}}$ $S_{\text{total}}$	$K_2O$	CaO	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	O
Эфель / Fine tailings	7,2	2,0	3,8	13,6	7,7	13,5	0
Активированный эфель / Activated fine tailings	6,0	8,3	3,2	11,4	6,4	11,3	8,2
Немагнитная фракция / Nonmagnetic fraction	13,1	4,0	1,3	25,9	3,2	5,2	0
Магнитная фракция / Magnetic fraction	4,2	0,9	4,7	6,9	9,5	16,8	0
Фосфоритная мука / Phosphorite flour	23	0,9	1,2	37,6	2,6	4,9	0

Примечание / Note: O – органическое вещество (торф) / organic matter (peat).

Свойства почвы, используемой для проведения эксперимента  
Properties of soil used for the experiment

№	Показатели Indicators	Значение Value	Метод анализа Method of analysis
1	pH <sub>KCl</sub> , ед. pH <sub>KCl</sub> , pH unit	5,2±0,1	Потенциометрический по ГОСТ 26483-85 Potentiometric by GOST 26483-85
2	Органическое вещество, % Organic matter, %	2,8±0,7	Метод Тюрина в модификации ЦИНАО по ГОСТ 26213-91 / Tyurin's method in TSINAO modification by GOST 26213-91
3	Подвижные соединения фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), мг/кг Mobile compounds of phosphorus (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), mg/kg	44±9	Фотометрический по ГОСТ Р 54650-2011 Photometric by GOST R 54650-2011
4	Подвижные соединения калия (K <sub>2</sub> O), мг/кг Mobile compounds of potassium (K <sub>2</sub> O), mg/kg	105±16	Пламенная фотометрия по ГОСТ Р 54650-2011 Flame photometry by GOST R 54650-2011
5	Нитраты, мг/кг Nitrates, mg/kg	1,3±0,4	Ионометрический по ГОСТ 26951-86 Ionometric by GOST 26951-86
6	Подвижные соединения серы (S), мг/кг Mobile compounds of sulfur (S), mg/kg	1,02±0,06	Метод ЦИНАО по ГОСТ 26490-85 TSINAO method by GOST 26490-85
7	Механический состав Mechanical composition	лёгкий суглинок light loam	По Н. А. Качинскому мокрым методом (метод скатывания) Wet method by Kachinsky (rolling method)
8	Каталазная активность (O <sub>2</sub> см <sup>3</sup> /(г·мин) Catalase activity (O <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> /(g·min)	1,3±0,1	Газиметрический метод по Ф. Х. Хазиеву Gasometric method by Khaziev

Достоверность различий оценивалась по критерию Стьюдента.

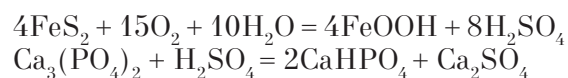
### Результаты и обсуждение

В таблицах 3–6 приведены данные о динамике контролируемых показателей при внесении разных форм приготовленных удобрений.

Внесение всех форм удобрений привело к незначительному повышению pH<sub>KCl</sub> почвы относительно контроля, что наиболее отчетливо проявилось через 4 недели после начала эксперимента (табл. 3). Повышение pH<sub>KCl</sub> обусловлено наличием во всех формах удобрений известковых компонентов и трёхзамещённых фосфатов, способных связывать ионы H<sup>+</sup>.

Согласно полученным результатам, внесение эфеля, ФМ и АЭ привело к статистически значимому повышению содержания P<sub>2</sub>O<sub>5подв.</sub> в почве, которое наблюдалось на протяжении всего эксперимента (табл. 4). Внесение НМФ обеспечивало кратковременный эффект. Наилучший результат наблюдался при внесении ФМ, содержащей значительно больше фосфора, чем другие формы удобрений. Самые высокие значения P<sub>2</sub>O<sub>5подв.</sub> фиксировали через 2 недели после начала эксперимента, затем подвижность фосфора начинала снижаться. Коэффициент корреляции между содержа-

нием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в удобрениях (за исключением АЭ) и P<sub>2</sub>O<sub>5подв.</sub> в почве через 2 недели после начала эксперимента составил 0,99; через 4 недели этот показатель снизился до 0,80; через 6 недель – до 0,74. Интересный результат наблюдался при сравнении ФМ, эфеля и АЭ. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ФМ выше, чем в эфеле и АЭ в 3,2 и 3,8 раза соответственно, кроме того, ФМ содержит меньше полуторных оксидов, чем МФ и эфель, однако эффект от внесения эфеля был ниже, чем от ФМ только в 1,3, а от внесения АЭ – в 1,2 раза. Можно предположить, что содержащиеся в эфеле малорастворимые трёхзамещённые фосфаты активируются (переходят в растворимые гидрофосфаты) за счёт кислот, образующихся при микробиологическом окислении пирита, присутствующего в зёрнах глауконита:



Таким образом, совместное внесение фосфат- (НМФ) и глауконитсодержащих (МФ) компонентов приводит к более выраженному эффекту, чем их раздельное внесение. Микробиологическое окисление S<sup>0</sup>, содержащейся в составе АЭ, также приводит к образованию кислот, способствующих растворению фосфа-

тов, что объясняет более высокое содержание подвижного  $P_2O_5$  при внесении АЭ по сравнению с внесением эфеля, не содержащего серо-торфяной суспензии.

В таблице 5 приведены данные о влиянии удобрений на содержание в почвах подвижных соединений серы ( $S_{\text{подв.}}$ ).

Результаты исследований показывают, что повышение содержания  $S_{\text{подв.}}$  наблюдается во всех вариантах эксперимента, кроме контроля. К концу второй недели максимальное накопление  $S_{\text{подв.}}$  было установлено в вариантах с НМФ, ФМ и АЭ. Через 6 недель наибольшее содержание  $S_{\text{подв.}}$  было характерно для вариантов с МФ и эфелем, т. е. для форм удобрений, содержащих серу в форме пирита. В аэробных условиях пирит достаточно легко

окисляется микроорганизмами и сера постепенно переходит в доступное для растений состояние [13, 14]. При внесении МФ, эфеля и АЭ наблюдалась положительная динамика накопления  $S_{\text{подв.}}$  в течение всего эксперимента. Внесение ФМ и НМФ привело к повышению содержания  $S_{\text{подв.}}$  в почве в течение первых двух недель, затем начала проявляться тенденция к снижению этого показателя, что можно объяснить связыванием серы почвенными микроорганизмами. Косвенно это подтверждается ростом КА в соответствующих вариантах эксперимента, свидетельствующей об активизации микробных сообществ почвы [15]. Накопление  $S_{\text{подв.}}$  при внесении в почву эфеля и удобрений на его основе представляет большой агрохимический интерес в связи

Таблица 3 / Table 3

Динамика кислотности почвы ( $pH_{\text{KCl}}$ , ед. pH)  
Dynamics of soil acidity ( $pH_{\text{KCl}}$ , pH unit)

Вариант эксперимента Experiment variant	После начала эксперимента After the start of the experiment		
	через 2 недели after 2 weeks	через 4 недели after 4 weeks	через 6 недель after 6 weeks
Контроль (почва без добавок) Control (soil without additives)	5,2±0,1	5,2±0,1	5,1±0,1
Магнитная фракция эфеля Magnetic fraction of fine tailings	5,4±0,1	5,5±0,1*	5,5±0,1*
Немагнитная фракция эфеля Nonmagnetic fraction of fine tailings	5,4±0,1	5,6±0,1*	5,5±0,1*
Эфель / Fine tailings	5,3±0,1	5,6±0,1*	5,5±0,1*
Фосфоритная мука / Phosphorite flour	5,5±0,1*	5,6±0,1*	5,6±0,1*
Активированный эфель / Activated fine tailings	5,4±0,1	5,5±0,1*	5,5±0,1*

Примечание: \* – значения, отличающиеся от контроля при  $p < 0,05$ .  
Note: \* – values that differ from the control at  $p < 0.05$ .

Таблица 4 / Table 4

Динамика содержания подвижных соединений фосфора ( $P_2O_5$ , мг/кг) в почве  
Dynamics of the content of mobile phosphorus compounds ( $P_2O_5$ , mg/kg) in the soil

Вариант эксперимента Experiment variant	После начала эксперимента After the start of the experiment		
	через 2 недели after 2 weeks	через 4 недели after 4 weeks	через 6 недель after 6 weeks
Контроль (почва без добавок) Control (soil without additives)	43,9±2,2	42,9±3,0	42,4±3,1
Магнитная фракция эфеля Magnetic fraction of fine tailings	50,4±3,9	40,4±3,5	40,8±1,9
Немагнитная фракция эфеля Nonmagnetic fraction of fine tailings	61,4±4,3*	45,4±3,8	42,5±1,5
Эфель / Fine tailings	55,4±2,1*	57,4±1,5*	54,6±2,4*
Фосфоритная мука / Phosphorite flour	80,9±2,8*	73,4±2,5*	65,4±2,3*
Активированный эфель / Activated fine tailings	66,4±3,1*	63,9±2,0*	57,5±1,8*

Примечание: \* – значения, отличающиеся от контроля при  $p < 0,05$ .  
Note: \* – values that differ from the control at  $p < 0.05$ .

Таблица 5 / Table 5

Динамика содержания подвижных соединений серы ( $S_{\text{подв.}}$ , мг/кг) в почве  
Dynamics of the content of mobile sulfur compounds ( $S_{\text{mobile}}$ , mg/kg) in the soil

Вариант эксперимента Experiment variant	После начала эксперимента After the start of the experiment		
	через 2 недели after 2 weeks	через 4 недели after 4 weeks	через 6 недель after 6 weeks
Контроль (почва без добавок) Control (soil without additives)	3,3±0,1	3,3±0,2	3,3±0,3
Магнитная фракция эфеля Magnetic fraction of fine tailings	5,3±0,2*	7,3±0,7*	10,23±1,1*
Немагнитная фракция эфеля Nonmagnetic fraction of fine tailings	6,3±0,4*	6,3±0,4*	5,9±0,4*
Эфель / Fine tailings	4,6±0,2*	6,9±0,3*	8,6±0,4*
Фосфоритная мука / Phosphorite flour	6,3±0,5*	5,9±0,6*	5,6±0,2*
Активированный эфель Activated fine tailings	6,3±0,4*	6,3±0,7*	6,6±0,3*

Примечание: \* – значения, отличающиеся от контроля при  $p < 0,05$ .  
Note: \* – values that differ from the control at  $p < 0.05$ .

Таблица 6 / Table 6

Динамика каталазной активности почвы ( $O_2$  см<sup>3</sup>/(г · мин))  
Dynamics of the catalase activity of the soil ( $O_2$  cm<sup>3</sup>/(g · min))

Вариант эксперимента Experiment variant	После начала эксперимента After the start of the experiment		
	через 2 недели after 2 weeks	через 4 недели after 4 weeks	через 6 недель after 6 weeks
Контроль (почва без добавок) Control (soil without additives)	1,3±0,1	0,8±0,1	0,9±0,1
Магнитная фракция эфеля Magnetic fraction of fine tailings	1,8±0,1*	1,6±0,2*	1,2±0,1*
Немагнитная фракция эфеля Nonmagnetic fraction of fine tailings	1,4±0,2	1,1±0,1*	1,5±0,2*
Эфель / Fine tailings	1,5±0,2	1,4±0,1*	1,3±0,1*
Фосфоритная мука / Phosphorite flour	1,1±0,1	1,2±0,1*	1,4±0,2*
Активированный эфель / Activated fine tailings	1,3±0,1	1,2±0,1*	1,3±0,1*

Примечание: \* – значения, отличающиеся от контроля при  $p < 0,05$ .  
Note: \* – values that differ from the control at  $p < 0.05$ .

с развивающимся дефицитом этого элемента в агроэкомах [16, 17]. Традиционные растворимые серосодержащие удобрения (сульфаты аммония и калия) имеют существенный недостаток, а именно быструю вымываемость сульфатов из корнеобитаемого горизонта почвы. В отличие от растворимых удобрений, эфель характеризуется пролонгированным периодом действия. Постепенное окисление сульфидов в почвах способствует обеспечению растений доступными сульфатами на протяжении всего периода вегетации.

В таблице 6 приведены данные об изменении КА почвы в ходе эксперимента.

Наиболее значительное повышение КА в начале эксперимента наблюдалось при

внесении в почву МФ и эфеля. Вероятной причиной этого явления могло стать активное окисление пирита [18, 19]. По мере накопления в субстрате окисленных форм серы и, соответственно, снижения содержания пирита, интенсивность протекания микробиологических окислительно-восстановительных процессов в почвах снижалась, и КА уменьшалась.

### Заключение

В результате выполненных исследований установлено, что хвосты обогащения фосфоритовых руд Верхнекамского фосфоритного рудника могут быть использованы в качестве вторичных материальных ресурсов для произ-

водства фосфорно-серных удобрений, сравнимых по эффективности с ФМ. К достоинствам соответствующих удобрений следует отнести низкую стоимость, натуральный состав, пролонгированный период действия, отсутствие подкисляющего воздействия на почвы, экологическую безопасность. Внедрение технологии переработки эфеля в удобрения позволит решить важнейшую задачу комплексной безотходной переработки ценного фосфорсодержащего сырья и снизить себестоимость получаемых удобрений.

Разделение эфеля на обогащенную фосфором НМФ и глауконитсодержащую МФ нецелесообразно, поскольку глауконит обогащает почвы калием и микроэлементами, а также благодаря примеси пирита активизирует фосфатные компоненты. Совместное внесение глауконита и труднорастворимых фосфатов приводит к синергическому эффекту, способствующему обогащению почвы подвижными фосфором и серой. Для повышения агрохимической ценности эфеля и производства удобрений в удобной для внесения гранулированной форме может применяться серо-торфяная суспензия.

Большие запасы эфеля, сосредоточенные на территории хвостохранилища, отсутствие затрат на работы по добыче и простая технология их переработки в целевой продукт позволяют организовать на основе соответствующего вторичного сырья производство бюджетных минеральных и органоминеральных удобрений. Такие удобрения особенно необходимы для восстановления плодородия почв Кировской области, характеризующихся повышенной кислотностью, низким содержанием фосфора и выраженным дефицитом серы.

*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. Karpova M.I., Fakhrutdinov R.Z., Nepryakhin A.E., Mezhuiev S.V. Russian phosphorites: state, problems, strategy of development of mineral resource base // Razvedka i okhrana nedr. 2009. No. 10. P. 33–37 (in Russian).
2. Shatrov V.A., Sirotnin V.I., Voytsekhovskiy G.V., Zhabin A.V. Phosphorites of Vyatka-Kama deposit: paleogeographic reconstruction // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya. 2006. No. 1. P. 24–31 (in Russian).
3. Minakovskiy A.F., Shatilo V.I., Larionova O.I., Dormeshkin O.B., Stoyanova L.F., Akhtyamova S.S. Study of an acid-free method of processing phosphorite from the Vyatka-Kama deposit into complex fertilizers // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2016. V. 19. No. 8. P. 43–49 (in Russian).
4. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Optimization of the composition of fertilizers based on ground phosphorites // Butlerovskie soobshcheniya. 2019. V. 60. No. 12. P. 133–139 (in Russian).
5. Smirnov Yu.M., Brazhnik I.S., Kholomyanskiy I.Ya., Torskiy G.A. On obtaining phosphate raw materials for the production of complex fertilizers from ferruginous phosphorites of the Egorievsk and Vyatka-Kama deposits // Khimicheskaya promyshlennost' segodnya. 2011. No. 1. P. 18–26 (in Russian).
6. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Prospects for using phosphate rock 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
7. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 117–122 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122
8. Terentiev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Natural sulfur fertilizer with activated peat and glauconitic efel // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 3. P. 134–141 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-134-141
9. Shen J., Yuan L., Zhang J., Li H., Bai Z., Chen X., Zhang W., Zhang F. Phosphorus dynamics: from soil to plant // American Society of Plant Biologists. 2011. V. 156. P. 997–1005. doi: 10.1104/pp.111.175232
10. Onweremadu E.U., Omeke J., Onyia V.N., Agu C.M., Onwubiko N.C. Inter-horizon variability in phosphorus-sorption capability of sesquioxide-rich soils Southeastern Nigeria // Journal of American Science. 2007. V. 3. No. 1. P. 43–48.
11. Samuel A.D., Bungau S., Tit D.M., Melinte (Frunzulica) C.E., Purza L., Badea G.E. Effects of long term application of organic and mineral fertilizers on soil enzymes // Revista de Chimie (Bucharest). 2018. V. 69. No. 10. P. 2608–2612. doi: 10.37358/RC.18.10.6590
12. Walkiewicz A., Brzezińska M., Bieganowski A., Sas-Paszt L., Frąc M. Early response of soil microbial biomass and activity to biofertilizer application in degraded brunic arenosol and abruptic luvisol of contrasting textures // Agronomy. 2020. V. 10. No. 9. Article No. 1347. doi: 10.3390/agronomy10091347
13. Freney J.R. Oxidation of sulphur in soils // Mineralium Deposita. 1967. V. 2. P. 181–187.

14. Tourna M., Maclean P., Condon L., O'Callaghan M., Wakelin S.A. Links between sulphur oxidation and sulphur-oxidising bacteria abundance and diversity in soil microcosms based on soxB functional gene analysis // *FEMS Microbiology Ecology*. 2014. V. 88. No. 3. P. 538–549. doi: 10.1111/1574-6941.12323
15. Shi Z.J., Lu Y., Xu Z.G., Fu S.L. Enzyme activities of urban soils under different land use in the Shenzhen city, China // *Plant Soil Environ.* 2008. V. 54. No. 8. P. 341–346.
16. Aristarkhov A. Sulfur in agroecosystems of Russia: monitoring of content in soils and the effectiveness of its use // *Mezhdunarodnyy selskokhozyaystvennyy zhurnal*. 2016. No. 5. P. 39–47 (in Russian).
17. Guzys S., Aksomaitiene R. Migration of sulphur in limed soils differing in agricultural management // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 2005. V. 71. No. 2. P. 191–201. doi: 10.1007/s10705-004-3175-6
18. Olson K.R., Gao Y., DeLeon E.R., Ari M., Arif F., Arora N., Straub K.D. Catalase as a sulfide-sulfur oxidoreductase: An ancient (and modern?) regulator of reactive sulfur species (RSS) // *Redox Biology*. 2017. V. 12. P. 325–339. doi: 10.1016/j.redox.2017.02.021
19. Tabak M., Lisowska A., Filipek-Mazur B. Bioavailability of sulfur from waste obtained during biogas desulfurization and the effect of sulfur on soil acidity and biological activity // *Processes*. 2020. V. 8. No. 863. P. 1–17. doi: 10.3390/pr8070863