УДК 553.69:631.812

ГЛАУКОНИТОВЫЕ ПЕСКИ ВЯТСКО-КАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Н. В. Сырчина, В. А. Козвонин, А. В. Сазанов
Вятский государственный университет, г. Киров,
nvms1956@mail.ru, va_kozvonin@vyatsu.ru, usr11759@vyatsu.ru

Тонкоизмельченные хвосты (эфеля) Верхнекамского фосфоритного рудника могут быть использованы в качестве перспективного материала для повышения плодородия пахотных земель Кировской области. В ходе лабораторных экспериментов установлено, что внесение эфелей в почву способствует снижению ее кислотности и улучшению минерального питания растений. Химический состав эфелей свидетельствует о том, что этот отход может быть использован как в качестве самостоятельного материала для улучшения плодородия почв, так и в качестве компонента в составе минеральных удобрений.

Ключевые слова: Верхнекамский фосфоритный рудник, кварцево-глауконитовый песок, химический состав эфелей.

Введение

Разработка месторождений фосфоритов и повышение производительности агропромышленного комплекса включены в число приоритетных направлений развития Кировской области, определенных Стратегией социально-экономического развития до 2020 года. Оба направления тесно связаны между собой, поскольку фосфоритная мука, получаемая при размоле фосфоритов, является ценным фосфорным удобрением, пригодным для использования на большей части пахотных земель Кировской области. Следует отметить, что агрохимическую ценность представляет не только фосфоритная мука, но и основной отход добычи и переработки фосфоритов – кварцево-глауконитовый песок, в котором залегают желваковые фосфориты. Кварцево-глауконитовый песок удаляется в процессе переработки руды и складируется в хвостохранилище. В настоящее время в хвостохранилище Верхнекамского фосфоритного рудника, эксплуатируемого с 1980 года, накоплено порядка 24 миллионов тонн отвальных тонкоизмельченных хвостов (эфелей), которые не находят практического применения. Важнейшим компонентом этого отхода является глауконит.

Глауконит представляет собой сложный калийсодержащий водный алюмосиликат слоистого строения. Химический состав глауконитов различных месторождений варьируется в широких пределах. Общую формулу минерала можно представить следующим образом [10]:

$$(K, Na, Ca)_{\leq 1,0}\ (Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg, Mn, Li, Ti)_{\approx 2,0} \cdot Si_{3,5}Al_{0,5} \cdot O_{12-x}\ (OH, F, Cl)_x \cdot nH_2O$$

Особенности химического состава и строения минерала оказывают существенное влияние на его свойства.

Многочисленными исследованиями установлено, что глауконит характеризуется богатым элементным составом, хорошей термостойкостью, проявляет высокую сорбционную активность (в том числе по отношению к радиоактивным изотопам ^{137}Cs, ^{90}Sr и нефтепродуктам) и выраженную способность к ионному обмену, благодаря чему может быть с успехом использован в разных сферах промышленного производства и сельского хозяйства. Относительно однородная зернистая структура облегчает использование этого материала в качестве сорбента или мелиоранта.

В ряде исследований показано, что кварцево-глауконититовый песок может применяться для рекультивации земель, загрязненных тяжелыми металлами, нефтепродуктами, радионуклидами и другими токсичными веществами [7, 9].

Благодаря относительно высокому содержанию калия, фосфора и некоторых микроэлементов (Mn, Cu, Mo, Co, B и др.) породы с высоким содержанием глауконита могут

быть использованы в качестве натурального минерального удобрения. Установлено, что внесение глауконита в почву приводит к существенному повышению плодородия [1, 8, 11, 13, 16], а применение этого минерала в качестве кормовой добавки способствует увеличению продуктивности сельскохозяйственных животных [3, 6]. Перспективы, открывающиеся при практическом использовании глауконита, обуславливают существенный интерес к всестороннему исследованию этого минерала.

Глауконит не образует крупных мономинеральных скоплений и встречается в природе в виде смеси с другими минералами. Содержание глауконита в породах редко превышает 50%. Практическое значение в качестве агроруды представляют кварцево-глауконитовые пески, содержащие не менее 40% глауконита [12]. Эфеля (хвосты обогащения) Верхнекамского фосфоритного рудника соответствуют этому требованию, поскольку содержание глауконита в них в среднем составляет 46%. Кроме глауконита эфеля содержат фосфориты мелких фракций (в среднем 5% в пересчете на P_2O_5) и известковые компоненты, способствующие снижению кислотности почв.

Цель исследования заключалась в определении химического состава отвальных тонкоизмельченных хвостов Верхнекамского фосфоритного рудника и выявлении их влияния на химический состав агрозема (в условиях лабораторного эксперимента).

Объекты и методы

В качестве объекта исследования использовались образцы эфеля, отобранные на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника в 2015-2016 гг. Содержание глауконита в отобранных образцах в среднем составляло 46,5%. Кварцево-глауконитовый эфель представлял собой тяжелый порошок темно-серого цвета с размером частиц менее 1 мм. Истинная плотность – 2400…2600 кг/м^3, насыпная – 1,8…1,9 г/см^3.

Исследования образцов эфелей, выполнялись на кафедре фундаментальной химии и методики обучения химии ВятГУ.

Определение элементного состава кварцево-глауконитового песка (эфеля) проводилось масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (МС), а также атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭ). Для выполнения исследований использовалась объединенная проба, подготовленная для анализа согласно РД 52.18.156-99.

Определение тяжелых металлов в образцах почвы выполнялось методом атомно-абсорционной спектрометрии, согласно ФР.1.31.2012.13573.

Каталазная активность определялась газиметрическим методом по Хазиеву [15].

Определение истинной и насыпной плотности проводилось по ГОСТ 8735-88.

Изучение влияния кварцево-глауконитового песка Вятско-Камского месторождения на pH, а также содержание нитратов, фосфора и калия в почве выполнялось в лабораторных условиях. Для проведения эксперимента использовались образцы грунта (агрозема), отобранные с глубины 5–20 см. Грунт высушивали на воздухе до постоянной массы и просеивали через металлическое сито, с размером ячеек – 2х2 мм.

Навески грунта массой 1,0 кг с соответствующими добавками помещали в открытые пластиковые контейнеры. Толщина слоя грунта в контейнере составляла 8 см. В качестве источников азота, фосфора и калия использовались кристаллические NH_4NO_3 и KH_2PO_4 квалификации ХЧ. Добавки растворялись в воде и перемешивались с грунтом с помощью лабораторного смесителя. Грунт в контейнерах увлажнялся дистиллированной водой до влажности 60%. Содержание влаги в ходе эксперимента поддерживалось на постоянном уровне (при снижении массы грунта на 5% в контейнер с помощью пульверизатора добавлялась вода). Грунт выдерживался в лаборатории при температуре 20–23 ºС. Общее время эксперимента составило 10 недель.

Эксперимент проводился в 3-х повторностях. Полученные результаты подвергались статистической обработке в программе «Microsoft Excel».

В табл. 1 приведены общие агрохимические характеристики грунта (агрозема), используемого для проведения эксперимента.

Состав образцов грунта (агрозема), используемых для проведения эксперимента:

1 – контрольный образец (агрозем без добавок);

2 – добавка кварцево-глауконитового песка (эфеля) 0,5% от массы агрозема;

3 – добавка кварцево-глауконитового песка (эфеля) 0,5%; NH_4NO_3 и KH_2PO_4 по 0,03% от массы агрозема;

4 – добавка NH_4NO_3 и KH_2PO_4 по 0,03% от массы агрозема.

Обсуждение результатов

В ходе эксперимента установлен следующий состав глауконитсодержащего эфеля Верхнекамского фосфоритного рудника (% масс.):

Al_2O_3 – 2,3
MgO – 0,9
K_2O – 1,4
Fe_2O_3 – 4,1
Na_2O – 0,8
MnO – 0,2
SiO_2 – 49,3
CaO – 41 (примерно)

Таблица 1

Агрохимические характеристики грунта (агрозема)

Показатели, размерность	Значение	Метод анализа
$pH_{KCl.}$, ед. pH	4,5±0,1	ГОСТ 26483-85
P_2O_5 (подв.), мг/кг	186,0±10,1	ГОСТ 54650-2011
K_2O (подв.), мг/кг	126±8,5	ГОСТ 54650-2011
Нитраты, мг/кг	42,7±4,2	ГОСТ 26951-86
Орг. в-во, %	5,8±0,25	ГОСТ 26213-91
Гумус, %	4,4±0,23	ГОСТ 26213-91(метод И.В. Тюрина в модификации ЦИНАО)
Гранулометрический состав	Легкий суглинок	ГОСТ 12536-2014

Кроме основных элементов в составе эфеля обнаружены такие важные для нормального развития растений микроэлементы (мг/кг), как Cu – 12; Zn – 65; Co – 35; Cr – 33; Mo – 2,6.

Содержание токсичных элементов (I класс токсичности) в анализируемых пробах составило (мг/кг): Cd – 0,33; As – 23; Pb – 11.

Погрешность определений соответствует нормам погрешности при определении химического состава по III категории точности (рядовой химический анализ) ОСТ 41-08-212-04.

Полученные данные свидетельствуют о том, что внесение верхнекамских эфелей в почву может способствовать улучшению минерального питания растений. Это особенно важно для почв Кировской области, характеризующихся низкой обеспеченностью основными микроэлементами. По данным ФГБУ ГЦ агрохимической службы «Кировский», площади почв с недостаточным (низким и средним) содержанием молибдена и кобальта составляют 100%, цинка – 99%, бора – 76,0%, меди – 52,4%, марганца – 50,8%.

Определенную экологическую опасность может представлять содержащийся в эфеле мышьяк. Согласно ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» ПДК этого элемента в почвах составляет 2 мг/кг (с учетом фона). Между тем, кларк мышьяка в почвах мира составляет 5 мг/кг (по А. П. Виноградову), а для почв США – 6,5 [4, 5].

Нормативы содержания мышьяка в минеральных удобрениях устанавливаются Техническим регламентом «Минеральные удобрения. Основные требования» [14]. Согласно этому документу, масса мышьяка в удобрении не должна превышать 5 мг/кг. Таким образом, содержание мышьяка в эфелях превышает ПДК в почвах более чем в 10 раз, и ПДК в минеральных удобрениях более чем в 4 раза. Следует отметить, что повышенное содержание мышьяка в почвах Кировской области можно считать геохимической особенностью региона. Превышение ПДК по содержанию мышьяка установлено в почвах всех районов области, в которых проводятся мониторинговые исследования. Наиболее значительное содержание мышьяка установлено для почв Котельничского, Орловского, Яранского районов и г. Кирова (превышение ПДК отмечается в 1,2–7 раз) [2].

Для решения вопроса о том, представляет ли опасность эфель в плане загрязнения почв мышьяком, требуются дополнительные исследования. Глауконитсодержащий эфель является сложным многокомпонентным материалом. Необходимо установить, в какой форме концентрируется мышьяк в этом отходе. Известно, что мышьяк способен к хемосорбции на карбонатах. Возможно, что очистка глауконита от примесных компонентов будет способствовать снижению содержания мышьяка в основном материале.

В табл. 3 представлены данные, характеризующие влияние эфеля на химический состав и каталазную активность агрозема.

Согласно полученным результатам, в образцах агрозема без добавки эфеля (варианты 1 и 4) кислотность (pH_{KCl}) за время эксперимента существенно увеличилась. Основной причиной увеличения кислотности может являться деятельность почвенных микроорганизмов.

Таблица 3

Влияние эфеля на состав и свойства агрозема

Показатель	Контроль (вариант 1)		Добавка кварцево-глауконитового песка (эфеля) 0,5% от массы почвы (вариант 2)		Добавка кварцево-глауконитового песка (эфеля) 0,5%; NH_4NO_3 и KH_2PO_4 по 0,03% от массы грунта (вариант 3)		Добавка NH_4NO_3 и KH_2PO_4 по 0,03% от массы грунта (вариант 4)	
	Начало эксперимента	Окончание эксперимента	Начало эксперимента	Окончание эксперимента	Начало эксперимента	Окончание эксперимента	Начало эксперимента	Окончание эксперимента
$pH_{KCl.}$, ед. pH	4,5 ±0,1	3,5 ±0,12	4,6 ±0,16	5,0 ±0,1	4,6 ±0,12	4,2 ±0,17	4,6 ±0,16	3,6 ±0,1
P_2O_5 (подв.), мг/кг	186,0 ±6,3	192 ±12,68	201 ±13,52	250 ±10,27	220 ±8,04	380 ±11,58	211 ±8,17	238 ±8,2
K_2O (подв.), мг/кг	126 ±5,7	120 ±7,4	124 ±6,53	120 ±6,8	155 ±8,7	135 ±8,17	158 ±9,39	130 ±6,02
Нитраты, мг/кг	42,7 ±1,07	39,0 ±4,18	42,4 ±1,2	56,4 ±3,67	140,5 ±10,1	164,8 ±9,2	126,8 ±8,4	102,5 ±6,9
Каталазная активность, мл O_2 за 1 мин	1,9±0,2	1,4±0,1	1,6±0,2	2,2±0,4	1,6±0,2	1,9±0,2	1,4±0,1	1,7±0,2

В присутствии эфеля закисления агрозема не наблюдалось. Данный эффект может быть обусловлен связыванием почвенных кислот фосфоритами и известковыми компонентами, входящими в состав кварцево-глауконитового песка:

$2CaCO_3 + 2H^+ = Ca(HCO_3)_2 + Ca^{2+}$

Совместное внесение в агрозем минеральных солей (NPK) и эфеля привело к меньшему снижению pH_{KCl}, чем внесение NPK. Установленный факт может представлять большой практический интерес для агрохимии, поскольку включение в состав комплексных минеральных удобрений глауконитовой добавки может снизить подкисляющее действие минеральных удобрений на почвы.

Согласно полученным данным, внесение в почву эфеля приводит к увеличению содержания подвижного фосфора. В контрольном варианте содержание подвижного P также несколько увеличилось. Некоторое увеличение содержания подвижного фосфора в контрольном образце агрозема может быть обусловлено переходом нерастворимых почвенных фосфатов в более растворимую (подвижную) форму в результате подкисления почвенного раствора:

$Ca_3PO_4 + H^+ = Ca_2HPO_4 + 1/2Ca^{2+}$

Больше всего содержание подвижных фосфатов увеличилось при совместном внесении в почву эфеля и фосфорных удобрений. Установленный факт свидетельствует о том, что внесение глауконитовых материалов в почву может способствовать существенному улучшению фосфорного питания растений.

Внесение эфеля в почву способствует не только улучшению фосфорного питания растений, но и повышению содержания в почвах калия. Источником калия является глауконит, содержание K_2O в котором составляет 1,4%.

Особенно заметное влияние эфеля на содержание в образцах почвы N, P и K проявляется в первую неделю после внесения добавки в грунт. Постепенно содержание подвижных форм основных элементов питания уменьшается, однако, в присутствии эфеля подвижность фосфора, калия и содержание азота остается на более высоком уровне, чем без соответствующей добавки.

В ходе экспериментов установлено, что добавка эфеля оказывает существенное влияние не только на минеральный состав агрозема, но и на его каталазную активность. Каталазная активность является одним из показателей ферментной активности почвы, этот показатель считается достаточно устойчивым и информативным при энзимологической диагностике почвенных разностей. В присутствии глауконитов каталазная активность грунта возрастает, что свидетельствует о стимулирующем влиянии этого минерала на биологические процессы, протекающие в почвенных системах. Увеличение каталазной активность в присутствии эфеля может быть обусловлено наличием в этом материале калия, фосфора, комплекса микроэлементов, а также регулирующим действием на кислотность почвенного раствора (повышение pH_{KC1}).

Выводы

Химический состав эфелей Верхнекамского фосфоритного рудника, свидетельствует о том, что этот отход может быть использован как в качестве самостоятельного материала для улучшения плодородия почв, так и в качестве компонента в составе минеральных удобрений.

Внесение эфеля в почву способствует снижению ее кислотности и увеличению содержания подвижных форм калия, фосфора и ряда микроэлементов.

Глауконитсодержащие отходы Верхнекамского фосфоритного рудника являются перспективным объектом для дальнейшего изучения. Особый интерес могут представлять исследования совместного использования эфеля в композиции с минеральными и органическими удобрениями.

Литература

1. Changes in the properties and productivity of leached chernozem and gray forest soil under the impact of ameliorants / *A. K. Yapparov etc.* // Eurasian Soil Science. 2015. V. 48, I.10. P. 1149–1158.

2. Мониторинг качества почвы в Кировской области / *Е. А. Белоусова* // Обращение с отходами: проблемы и пути их решения : материалы науч.-практ. конф. Киров, 2014. URL: http://www.herzenlib.ru/ludiimusor/materials/detail.php?CODE=materials_belousova. (дата обращения 09.11.2017)

3. *Богатов В. И., Мотовилов К. Я., Спешилова М. Т.* Функции природных минералов в обменных процессах сельскохозяйственной птицы // Сельскохозяйственная биология. 1989. № 7. С. 98–103.

4. *Виноградов Б. В.* Биотические критерии выделения зон экологического бедствия России // Изв. РАН. Серия географическая. 1993. № 5. С. 13–27.

5. *Водяницкий Ю. Н.* Хром и мышьяк в загрязненных почвах. Обзор литературы // Почвоведение. 2009. № 5. С. 551–559.

6. *Волков М. Ю., Дрель И. В., Овчинников А. А.* Оценка влияния природного алюмосиликата глауконита на перевариваемость и использование питательных веществ рациона жвачных животных // Ветеринарная медицина. Серия физиология. 2010. Вып. 2. С. 26–28.

7. *Колодницкая Н. В.* Использование экологически безопасного препарата для усиления мер по восстановлению загрязненных почв. // Вестник Воронежск. гос. ун-та. Серия: География. Геоэкология. 2011. № 2. С. 132-138.

8. *Левченко М. Л.* Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2008. № 2. С. 27-31.

9. Предотвращение загрязнения подземных вод путем создания искусственных биогеохимических барьеров / *Г. К. Лобачева и др.* // Вестник ВолГУ. Серия 11. Естественные науки. 2012. № 1 (3). С. 48-57

10. *Николаева И. В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 321 с.

11. *Пындак, В. И. Новиков А. Е.* Природные мелиоранты на основе кремнезёмов и глинозёмов // Известия Нижневолжск. агроуниверситетского комплекса. 2015. № 2. С. 76-37.

12. О возможности использования в сельском хозяйстве глауконита из пород Бакчарского месторождения (Западная Сибирь) / *М. А. Рудмин и др.* // Известия Томского политехнич. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 11. С. 6–16.

13. *Сырчина Н. В., Мелентьева И. А.* Перспективы применения глауконитовых песков Вятско-Камского месторождения для восстановления плодородия пахотных земель Кировской области // Интеллектуальный и научный потенциал современной науки : сб. статей по материалам междунар. науч.-практ. конф. Киров, 2017. С. 137-140.

14. Технический регламент «Минеральные удобрения. Основные требования»: утв. Постановлением Правительства республики Молдова № 268 от 26.04.2012. URL: http://lex.justice.md/viewdoc.php?action=view&view=doc&id=343109&lang=2 (дата обращения 09.11.2017)

15. *Хазиев, Ф. Х.* Системно-экологический анализ ферментативной активности почв. М. : Наука, 1982. 204 с.

16. *Яковлева Е. А., Бакалов А. Н.* Глауконит как потенциальное местное удобрение на Кубани // Научный журнал КубГАУ = Scientific Journal of KubSAU. 2012. № 82. С. 622-631.