

УДК 631. 81
DOI 10.19110/1994-5655-2021-5-92-96

Н.В. СЫРЧИНА*, Т.Я. АШИХМИНА,
Г.Я. КАНТОР**, С.Г. СКУГОРЕВА****

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ
ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ
ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ
НИКЕЛЯ В ПОЧВАХ**

**Вятский государственный университет,
г. Киров*

***Институт биологии ФИЦ
Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар*

*nvms1956@mail.ru,
usr08619@vyatsu.ru,
grigory_kantor@mail.ru,
skugoreva@mail.ru*

N.V. SYRCHINA*, T.YA. ASHIKHMINA,
G.YA. KANTOR**, S.G. SKUGOREVA****

**PROSPECTS FOR USING
GLAUCONITE-CONTAINING TAILS AFTER
ENRICHMENT OF PHOSPHORITES
TO REDUCE NICKEL MOBILITY IN SOILS**

**Vyatka State University,
Kirov*

***Institute of Biology, Federal Research Centre
Komi Science Centre, Ural Branch, RAS,
Syktuykar*

Аннотация

Глауконитсодержащие хвосты обогащения фосфоритов (ХО) и удобрения на их основе могут найти применение в качестве натуральных экологически безопасных мелиорантов для загрязненных никелем почв. Преимуществом ХО, по сравнению с известковыми материалами, является наличие в составе К, Р, S, комплекса микроэлементов. Внесение ХО приводит к обогащению почвы не только элементами, входящими в их состав, но и связанными формами азота. Накопление связанного азота происходит в результате активации процессов фиксации N₂ почвенными микроорганизмами. Использование ХО в качестве натуральных почвенных мелиорантов позволит существенно снизить количество отходов, образующихся при добыче и обогащении фосфатного сырья.

Ключевые слова:

хвосты обогащения фосфоритов, глауконит, почвенные мелиоранты, никель

Abstract

The phosphorite enrichment tailings (ET) of the Vyatka-Kama deposit are a valuable agrochemical raw material containing phosphorus, potassium, sulfur and a complex of deficient microelements. The presence of an effective natural sorbent glauconite (up to 70 %), lime and phosphate materials in ET plant makes it possible to use them as ameliorants for the rehabilitation of soils contaminated with heavy metals, in particular nickel.

As a result of laboratory studies, it was found that the introduction of natural and ground ET, as well as fertilizers based on them in a dosage of 0.25 g per kg of soil leads to a decrease in the mobility of nickel in average by 35 %. The decrease in the mobility of Ni may be due to the adsorption of this element on glauconite. The possibility of the formation of poorly soluble nickel phosphates cannot be ruled out either.

The introduction of ET leads not only to a decrease in the mobility of Ni, but also to the enrichment of the soil with phosphorus, potassium, sulfur, and nitrogen. The accumulation of bound forms of nitrogen in the soil is due to the activation of microbiological processes of nitrogen fixation.

The agrochemically valuable composition is an important advantage of ET in comparison with lime materials used for binding Ni. Enrichment tailings are distinguished by environmental safety, low cost and availability. The use of ET as natural soil ameliorants will allow us to develop the technology of complex processing of extracted phosphate raw materials and significantly reduce the amount of waste generated during the extraction and enrichment of phosphate raw materials.

Keywords:

phosphorite enrichment tailings, glauconite, soil ameliorants, nickel

Введение

Никель относят к числу условно эссенциальных элементов, потребность в которых у живых организмов чрезвычайно мала и полностью удовлетворяется за счет естественного содержания соответствующих элементов в окружающей среде [1]. Повышение содержания Ni в почвах, обусловленное хозяйственной и производственной деятельностью человека, приводит к неблагоприятным экологическим последствиям: снижению продуктивности и биоразнообразия естественных биоценозов, падению урожайности выращиваемых культур, чрезмерному накоплению Ni в зерне и другой растениеводческой продукции. Возможность включения земель с повышенным содержанием Ni в сельскохозяйственный оборот представляет серьезную проблему. Основной вклад в загрязнение почв Ni вносят такие отрасли производства, как цветная металлургия, машиностроение, приборостроение, обработка металлов, добыча и переработка руды, а также работающие на угле и мазуте предприятия теплоэнергетики, транспорт и др. [2].

Ориентировочно допустимые концентрации Ni (валовое содержание) в почве населенных мест и сельскохозяйственных угодий с учетом фона, согласно СанПиН 1.2.3685-21, установлены на уровне 20 мг/кг для песчаных и супесчаных; 40 мг/кг – для кислых ($pH_{KCl} < 5,5$) суглинистых и глинистых; 80 мг/кг – для близких к нейтральным ($pH_{KCl} > 5,5$) и нейтральных суглинистых и глинистых почв. Широкий интервал ОДК обусловлен выраженной зависимостью подвижности Ni от состава и структуры почвы. Наибольшая подвижность и, соответственно, экотоксичность Ni наблюдается на легких кислых почвах. Поскольку повышение pH способствует переводу Ni в связанное состояние, для реабилитации Ni-загрязненных почв чаще всего используется прием известкования. Кроме известки уменьшению подвижности Ni в той или иной степени может способствовать внесение суперфосфата, фосфоритной муки, торфа, цеолита, вермикулита, сульфидов и некоторых других материалов, наилучший результат при этом обеспечивает внесение высоких норм известки (8 и более т/га) [3, 4]. Эффективность использования остальных мелиорантов разными авторами оценивается неоднозначно и требует дополнительных исследований.

Цель настоящей работы – изучение возможности применения глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов и удобрений на их основе для реабилитации загрязненных никелем почв.

Материалы и методы

Выбор объекта исследований обусловлен следующими факторами:

- хвосты обогащения (ХО) содержат комплекс агрохимически ценных компонентов (глауконит, фосфаты, известковые материалы), способных снижать подвижность Ni за счет адсорбции или химического связывания элемента в малорастворимые соединения (фосфаты, карбонаты, гидроксиды) [5];

- ХО являются экологически безопасным, дешевым и доступным материалом [6];

- использование ХО в качестве мелиорантов позволит внедрить технологию комплексной переработки добываемого фосфатного сырья и существенно снизить количество образующихся отходов.

Для выполнения исследований использовали образцы ХО, отобранные на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритового рудника в октябре 2020 г. Образцы представляли собой относительно однородный сыпучий материал зеленовато-серого цвета. Содержание фракции с размером частиц 0,045–0,5 мм – 72 %; более 0,5 мм – 10; менее 0,045 мм – 18 %.

Состав ХО включал следующие основные минералы, масс. %: глауконит – 68,0; франколит (фторкарбонатапатит) – 7,0; кварц – 12,0; кальцит – 3,5; примеси (гипс, барит, гидраты оксидов, оксиды, сульфиды Fe) – 9,5. Отдельные минералы образовывали между собой трудно разделяемые сростки, что существенно затрудняло проведение количественного минералогического анализа. Содержание агрохимически значимых элементов в ХО, масс. %: P_2O_5 – 6,1; K_2O – 3,5; CaO – 19,2; $Fe_{общ.}$ – 9,5; $S_{общ.}$ – 1,1. Содержание Cd составило менее 0,2 мг/кг.

Хвосты обогащения вносили в почву в натуральном виде, в виде муки (тонина помола < 0,18 мм) и в форме органоминерального удобрения (ОМУ), содержащего, кроме молотых ХО, торф, торфогель (продукт обработки водно-торфяной пульпы методом ультразвуковой кавитации), фосфоритную муку, сульфат аммония и хлорид калия. Содержание элементов минерального питания в ОМУ составляло, масс. %: N – 6,0; P_2O_5 – 6,0; K_2O – 6,0; S – 7,0; содержание органического вещества – 10,0. Торфогель включали в состав ОМУ в качестве связующего и источника гумусовых кислот.

Все исследования проводили в лабораторных условиях. Образцы почвы для выполнения экспериментов отбирали в черте г. Кирова вблизи автомобильной трассы. В табл. 1 приведены данные, характеризующие свойства отобранных образцов.

Добавки (натуральные ХО, молотые ХО, ОМУ) вносили в воздушно-сухую почву в дозировке 0,25 г/кг. Почву с добавками перемешивали, загружали в пластиковые контейнеры и увлажняли деионизированной водой до влажности 60 %. Контейнеры накрывали микроперфорированной полипропиленовой пленкой и выдерживали в течение всего эксперимента при температуре 22 ± 2 °C в условиях естественного освещения. Отбор проб для анализа проводили через 28 дней после внесения добавок в почву.

Варианты эксперимента: 1) почва + натуральные ХО; 2) почва + молотые ХО; 3) почва + ОМУ; 4) почва без добавок (контроль).

Содержание в почве подвижных форм Ni определяли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрометра ААС «Спектр-5-4»; содержание ионов K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- в почвенной вытяжке (соотношение почва : деионизированная вода = 1 : 5) – методом ионной хроматографии на хроматографе «Стайер» по ФР.1.31.2008.01738 и ФР.1.31.2008.01724, затем пересчитывали содержание ионов на

Таблица 1

Свойства почвы, используемой для выполнения исследований

Table 1

Properties of the soil used for research

№	Показатели	Значение	Метод анализа
2	pH _{H2O} , ед. pH	6,9±0,1	Ионометрический по ГОСТ 26423-85
	pH _{KCl} , ед. pH	6,1±0,1	Ионометрический по ГОСТ Р 58594-2019
3	Органическое вещество, %	2,8±0,7	Метод Тюрина в модификации ЦИНАО по ГОСТ 26213-91
4	Подвижные соединения фосфора (P ₂ O ₅), мг/кг	45,0±9,0	Фотометрический по ГОСТ Р 54650-2011
5	Подвижные соединения калия (K ₂ O), мг/кг	105±16	Пламенная фотометрия по ГОСТ Р 54650-2011
6	Нитраты, мг/кг	3,8±0,6	Ионометрический по ГОСТ 26951-86
7	Подвижные соединения серы (S), мг/кг	6,4±0,5	Метод ЦИНАО по ГОСТ 26490-85
8	Механический состав	супесчаная	По Н.А. Качинскому мокрым методом (метод скатывания)
9	Каталазная активность, (O ₂ см ³ /(г мин.))	1,3±0,1	Газиметрический метод по Ф.Х. Хазиеву

сухую почву; обменную кислотность – ионометрическим методом по ГОСТ Р 58594-2019; P₂O₅_{подв.} – по ГОСТ Р 54650-2011.

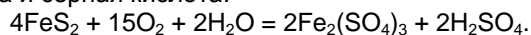
Эксперимент проводили в трех повторностях. Статистическую обработку полученных данных выполняли в программе Microsoft Excel по общепринятым методикам.

Результаты и обсуждение

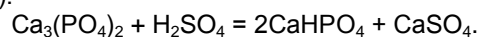
Результаты эксперимента приведены в табл. 2 (средние арифметические значения показателей и среднеквадратические отклонения).

Согласно полученным данным, внесение в почву натуральных и молотых ХО, а также ОМУ на их основе приводит к статистически значимому уменьшению содержания подвижных форм Ni. Снижение подвижности Ni может быть обусловлено адсорбцией этого элемента на глауконите [7]. Нельзя исключать и возможность образования малорастворимых фосфатов никеля.

Содержание агрохимически значимых элементов (N, P, K, S) в почве под влиянием внесенных добавок увеличилось. Основными источниками сульфатов в вариантах 1 и 2 могут выступать легко окисляемые соединения серы, содержащиеся в ХО, например, пирит. Пирит в аэробных условиях достаточно быстро окисляется тионовыми бактериями, при этом образуются растворимые сульфаты железа и серная кислота:



Соответствующий процесс обеспечивает не только повышение содержания подвижной серы, но и способствует переводу содержащихся в ХО труднорастворимых фосфатов (средних фосфатов) в более доступные для растений формы (гидрофосфаты):



Источником калия в вариантах 1 и 2 является глауконит, в варианте 3 – глауконит и хлорид калия. Включение в состав ОМУ хлорида калия и сульфата аммония приводит к более существенному накоплению подвижных форм K, P и S в варианте 3 по сравнению с остальными вариантами.

Нитратные формы азота с ХО и ОМУ в почву не вносили, тем не менее во всех вариантах эксперимента по сравнению с контролем содержание нитратов увеличилось. Накопление в почве нитратов обусловлено активацией процессов фиксации атмосферного азота микробными микроорганизмами под влиянием содержащегося в ХО глауконита. В состав глауконита входит такой микроэлемент, как Со. Необходимость Со для микробиологической фиксации молекулярного азота хорошо известна [8, 9]. Способностью к фиксации атмосферного азота обладают многие почвенные микроорганизмы. К настоящему времени такая способность обнаружена практически у всех групп прокариот: фототрофов, хемолитотрофов, гетеротрофов, аэробов, анаэробов, микроаэрофилов, трихомных, почкующихся и мицелиальных микроорганизмов, эубактерий и

Таблица 2

Состав и свойства почвы

Table 2

Composition and properties of the soil

Показатели	№ варианта			
	1	2	3	4 (Контроль)
Ni _{подв.} , мг/кг	1,78±0,13	1,63±0,19	1,90±0,21	2,63±0,18
pH _{KCl} , ед. pH	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,2	5,8±0,1
P ₂ O ₅ _{подв.} , %	55±6	65±8	95,6±2,3	45±9
K ₂ O _(водораств.) , мг/кг	10,3±2,1	9,1±2,1	34±11	4,6±1,8
SO ₄ ²⁻ , мг/кг	46±5	48±6	380±120	29±4
NO ₃ ⁻ , мг/кг	46±7	48±6	57±9	23±6

Примечание: * жирным шрифтом выделены статистически значимые различия между контролем и экспериментом (p > 0.95).

Note: * statistically significant differences between the control and the experiment are given in bold (p > 0.95).

архей [10]. Управление процессом азотификации имеет особенно большое значение в условиях адаптивного земледелия, так как дает возможность успешно решать основную задачу – получение необходимого количества высококачественной продукции при экономном расходовании природных ресурсов (питательных веществ почвы, энергии, воды и пр.).

Выводы

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что глауконитсодержащие хвосты обогащения фосфоритов и удобрения на их основе могут найти применение в качестве эффективных мелиорантов для почв, загрязненных никелем. Внесение ХО приводит не только к снижению подвижности Ni, но и к обогащению почвы фосфором, калием, серой и азотом. Агрохимически ценный состав является важным преимуществом ХО по сравнению с применяемыми для связывания Ni карбонатами. Использование ХО в качестве натуральных почвенных мелиорантов позволит существенно снизить количество отходов, образующихся при добыче и обогащении фосфатного сырья.

Литература

1. Зайцев В.Ф., Щербакова Е.Н. Содержание некоторых тяжелых металлов в органах и тканях Волжской стерляди (*A. stellatus*) // Вестник АГТУ. 2006. № 3. С. 119–124.
2. Плеханова И.О., Зарубина А.П., Плеханов С.Е. Экоотоксикологическая оценка загрязнения никелем почв и водных сред, сопредельных дерново-подзолистым почвам // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2017. № 2. С. 24–31.
3. Копчик Г.Н., Захаренко А.И. Влияние различных мелиорантов на подвижность и токсичность никеля и меди в загрязненных почвах // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2014. № 1. С. 32–37.
4. Леднев А.В., Ложкин А.В., Поздеев Г.А. Ремедиация агродерново-подзолистой почвы, загрязненной никелем // Российская сельскохозяйственная наука. 2019. № 6. С. 31–35. DOI: 10.31857/S2500-26272019631-35
5. Хвосты обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения как вторичные материальные ресурсы для производства натуральных удобрений / Н.В. Сырчина, Н.Н. Богатырева, Т.Я. Ашихмина, Г.Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 2. С.102-106. DOI: 10.25750/1995-4301-2021-2-102-106.
6. Перспективы использования хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрений для органического земледелия / Н.В. Сырчина, Т.Я. Ашихмина, Н.Н. Богатырёва, Г.Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 160–166. DOI: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
7. Беленова С.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Сорбция катионов Ni(II) из хлоридных растворов концентратом глауконита // Вестник ТГУ. 2015. Т. 20. Вып. 2. С. 397–403.

8. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
9. Определение стимулирующего и токсического воздействия нанопорошков меди и кобальта на проростки риса / И.В. Обидина, Г.И. Чурилов, С.Д. Полищук, А.Ю. Тарара, С.С. Гомозова, Н.Б. Рыбин, Л.Е. Амплеева // Вестник НВГУ. 2020. № 2. С. 42–52.
10. Осипов А.И. Биологический круговорот азота атмосферы // Известия СПбГАУ. 2016. № 42. С. 97–103.

References

1. Zaitsev V.F., Shcherbakova E.N. Soderzhanie nekotoryh tzhazhelyh metallov v organah i tkanjah Volzhskoj sterljadi (*A. stellatus*) [Content of some heavy metals in organs and tissues of the Volga sterlet (*Acipenser stellatus*)] // Vestnik AGTU [Bull. of Astrakhan State Techn. Univ.]. 2006. No. 3. P. 119–124.
2. Plekhanova I.O., Zarubina A.P., Plekhanov S.E. Ekotoksikologicheskaja ocenka zagrjaznenija nikel'em pochv i vodnyh sred, sopredel'nyh derno-vo-podzolistym pochvam [Ecotoxicological assessment of nickel pollution of soils and aquatic environments adjacent to sod-podzolic soils] // Vestnik Moskovskogo universiteta [Bull. of Moscow Univ.]. Series 17. Soil science. 2017. No. 2. P. 24–31.
3. Koptsik G.N., Zakharenko A.I. Vlijanie razlichnyh meliorantov na podvizhnost' i toksichnost' nikelja i medi v zagrjaznennyh pochvah [Influence of various ameliorants on the mobility and toxicity of nickel and copper in contaminated soils] // Vestnik Moskovskogo universiteta [Bull. of the Moscow Univ.]. Series 17. Soil science. 2014. No. 1. P. 32–37.
4. Lednev A.V., Lozhkin A.V., Pozdeev G.A. Remediacija agroderново-podzolistoj pochvy, zagrjaznennoj nikel'em [Remediation of agro-sodpodzolic soil contaminated with nickel] // Rossijskaja sel'skhozjajstvennaja nauka [Russian agricultural science]. 2019. No. 6. P. 31–35. DOI: 10.31857 / S2500-26272019631-35
5. Hvosty obogashhenija fosforitov Vjatsko-Kamskogo mestorozhdenija kak vtorichnye material'nye resursy dlja proizvodstva natural'nyh udobrenij [Tailings of enrichment of phosphorites of the Vyatka-Kamsky deposit as secondary material resources for the production of natural fertilizers] / N.V. Syrchina, N.N. Bogatyryeva, T.Ja. Ashihmina, G.Ja. Kantor // Teoreticheskaja i prikladnaja jekologija [Theoretical and Applied Ecology]. 2021. No. 2. S. 102–106. DOI: 10.25750/ 1995-4301-2021-2-102-106.
6. Perspektivy ispol'zovaniya hvostov obogashhenija fosforitov v kachestve udobrenij dlja organicheskogo zemledelija [Prospects for the use of phosphorite enrichment tailings as fertilizers for organic farming] / N.V. Syrchina, T.Ya. Ashikhmina, N.N. Bogatyryova, G.Ya. Kantor // Teoreticheskaja i prikladnaja jekologija [Theoretical and Applied Ecology]. 2020. No. 1. P. 160–166. DOI: 10.25750/ 1995-4301-2020-1-160-166
7. Belenova S.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Sorbcija kationov Ni(II) iz hlорidnyh rastvorov

- koncentratom glaukonita [Sorption of Ni (II) cations from chloride solutions with glauconite concentrate] // Vestnik TSU [Bull. of Tomsk State Univ.]. 2015. Vol. 20. No. 2. P. 397-403.
8. *Kabata-Pendias A., Pendias H.* Mikrojelementy v pochvah i rastenijah [Trace elements in soils and plants]. Moscow: Mir, 1989. 439 p.
 9. Opredelenie stimulirujushhego i toksi-cheskogo vozdeystvija nanoporoshkov medi i kobal'ta na proroski risa [Determination of the stimulating and toxic effects of copper and cobalt nanoparticles on rice seedlings] / *I.V. Obidina, G.I. Churilov, S.D. Polishchuk, A.Yu. Tarara, S.S. Gomozova, N.V. Rybin., L.E. Ampleeva* // Vestnik NVGU [Bull. of Nizhnevartovsk State Univ.]. 2020. No. 2. P. 42–52.
 10. *Osipov A.I.* Biologicheskij krugovorot azota atmosfery [Biological cycle of atmospheric nitrogen] // *Izvestiya SPbGAU* [Bull. of St. Petersburg State Agrarian Univ.]. 2016. No. 42. P. 97–103.

Статья поступила в редакцию 11.11.2021.