**Возможные перспективы использования хвостов обогащения Верхнекамского фосфоритного рудника в органическом земледелии**

В последние десятилетия на фоне имеющихся достижений сельского хозяйства обозначаются и его недостатки, которые имеют природоохранный характер. Нерегулируемое применение средств химизации стало причиной накопления в почвах и грунтовых водах остатков минеральных удобрений и ядохимикатов, изменения биогеохимических потоков и загрязнения природных объектов.

Неконтролируемое использование средств химизации явилось причиной ухудшения качества продукции сельского хозяйства. В ней стали обнаруживаться нитраты, химические элементы, содержащиеся в удобрениях, остатки ядохимикатов. Употребление таких продуктов питания населением, проживающем в условиях сильного техногенного загрязнения, снижает устойчивость человеческого организма к действию неблагоприятных факторов [1].

Производство органических продуктов возможно только на основе экологически чистого продовольственного сырья, получаемого в условиях особых систем ведения сельского хозяйства. К таким системам относится органическое земледелие [2].

Российские аграрии имеют хороший потенциал для внедрения этого перспективного направления в практику. С 1 января 2020 г вступает в силу Федеральный закон «Об органической продукции и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 03.08.2018 № 280-ФЗ, который регуламентирует отношения, связанные с производством, хранением, транспортировкой, маркировкой и реализацией органической продукции.

Соответствующий закон существенно ограничивает спектр агропрепаратов, разрешенных для применения в органическом земледелии (ОЗ). В соответствии с законом, традиционные формы минеральных удобрений, получаемых методом химической переработки исходного сырья, в ОЗ использовать запрещено. В связи с этим, поиск натуральных экологически безопасных удобрений для ОЗ, приобретает особое значение.

**Ключевые слова**: органическое земледелие, хвосты обогащения, Верхнекамский фосфоритный рудник, глауконит, франколит, натуральные минеральные удобрения, кларк элемента

**Введение**

***1.1 Исследование важности и актуальности проблемы***

Хвосты обогащения (эфеля) являются отходом обогащения желваковых фосфоритов. Обогащение добываемой руды на протяжении всей истории освоения Вятско-Камского месторождения осуществлялось на Верхнекамском фосфоритном руднике. Данное месторождение находится на северо-востоке Кировской области и является одним из крупнейших в России.

Технология обогащения включала стадии промывки и грохочения. Крупные фракции фосфоритов извлекались в концентрат, а мелкие сбрасывались в хвосты. Обогащенная фракция размалывалась в фосфоритную муку, которая и являлась основным товарным продуктом рудника. Добычные работы на месторождении осуществлялись с 1917 по 2002 г. включительно. В 2003 г. разработка месторождения была прекращена, а добывающее предприятие - ОАО «Верхнекамский фосфоритный рудник» было признано банкротом. В период с 1980 по 2002 годы на территории хвостохранилища, расположенного вблизи пос. Рудничный, было накоплено более 20 млн т эфелей, представляющих собой мелко и тонкозернистые кварцево-глауконитовые пески, включающие фосфориты мелких фракций. Как фосфориты, так и глаукониты, входящие в состав эфелей, представляют интерес для сельского хозяйства [3].

***1.2 Литературное обозрение релевантных исследований***

Коренные изменения, происходящие в сельском хозяйстве в последние годы, ставят новые задачи в отношении производства и применения органических удобрений. Следует отметить, что массовое применение минеральных удобрений, интенсивная обработка почвы часто вызывает ухудшение гумусного состояния почв.

Содержание гумуса в почвах медленно, но неуклонно снижается, что обусловлено широким освоением пропашной системы земледелия, отрицательным воздействием на почву тяжелых машин и механизмов, сокращением посевов многолетних трав, а также нарастающими эрозионными процессами почв. Восполнить этот дефицит можно применением органических удобрений.

Органические удобрения обогащают почву питательными веществами, положительно влияют на структуру почвы, реакцию почвенного раствора, интенсивность микробиологических процессов, тем самым активно участвуют в повышении почвенного плодородия. Они являются источником пополнения запасов гумуса в почве, что особенно важно в условиях интенсивного земледелия [4].

***1.3 Основные гипотезы, цели и задачи исследования***

Определение химического состава эфеля дает возможность определиться с содержанием ценных микро- и макроэлементов для растений. Кроме того, в ходе работы необходимо оценить содержание экотоксичных элементов и радиоактивных изотопов. Исходя из этих данных, можно сделать заключение о возможности использования эфеля для получения органических удобрений.

**Цель исследования** – изучение возможности и перспектив применения хвостов обогащения Верхнекамского фосфоритного рудника в качестве удобрений для органического земледелия.

**2** **Методы и методологии**

Отбор образцов эфеля для проведения исследований осуществлялся на территории действующего хвостохранилища. Было отобрано и проанализировано 40 образцов эфеля с разной глубины.

Для определения минералогического состава использовался рентгенофазный анализ, а также микроскопическое исследование образцов с идентификацией минералов на основании морфологических признаков.

Благодаря парамагнитности глауконита его извлекали неодимовым магнитом из эфеля и таким образом определяли содержание в обоазцах.

Для определения химического состава применялись атомно-эмиссионый и масс-спектральный методы анализа.

Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов велось по ГОСТ 30108-94.

Оценка влияния эфелей на химический состав почв проводилась в лабораторных условиях.

1. **Результаты**

В результате исследований установлено, что в состав эфелей входят такие минералы, как кварц, кальцит, глауконит, фосфат, небольшое количество органического вещества, сидерит, магнетит, барит, гипс и гидрослюды (типа иллита и шилкинита).

Фосфат относится к фторкарбонатапатитам (ближе всего к франколиту Са10[PO4]6(F2,[OH]2,CO3,O) с содержанием Р2О5 около 30...35 %). Общая радиоактивность отобранных образцов не превышает 277 Бк/кг.

На рисунках 1-3 представлены фотографии эфеля, его магнитной и немагнитной фракций эфеля, полученные с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22.

Магнитная фракция эфеля преимущественно представлена зернами глауконита (рис. 3). Цвет зерен варьирует от светло-зеленого до почти черного со светлыми прожилками и пятнами. Немагнитная фракция представлена кварцем, кальцитом, фосфорсодержащими и другими минералами (рис. 2). Большинство зерен немагнитной фракции прозрачны и бесцветны или окрашены в желтоватый цвет. Часть немагнитной фракции представлена непрозрачными образованиями серого и темно-серого цвета. На поверхности зерен немагнитной фракции хорошо видны вкрапления соединений железа бурого цвета.

Соотношение минералов в пробах эфеля, отобранных с разных участков хвостохранилища, изменяется в широких пределах. В таблице 1 приведены сведения о минералогическом составе эфелей.

Таблица 1

Минералогический состав эфелей Верхнекамского фосфоритного рудника

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Минерал** | **Содержание, об.%** | **Минерал** | **Содержание, об.%** |
| Франколит | 9,1...21,8 | Гидроксиды Fe | 7,1...8,9 |
| Глина | 9,5...19,9 | Гидрослюда | 5,6...6,6 |
| Глауконит | 72,6...30,3 | Кварц | 7,5...10,1 |
| Гипс | 2,6...7,1 | Магнетит | до 0,2 |
| Барит | 0,2...1,0 | Палеоостаток | 1,6...3,7 |
| Кальцит | 3,5...6,5 | Растительные остатки | 0,1...1,0 |

Агрохимическую ценность представляют франколит (источник фосфора), глауконит (источник калия, микроэлементов, почвенный мелиорант, активатор почвенной микрофлоры), гипс (источник серы), кальцит (источник кальция). Глинистые компоненты в эфелях в основном представлены глауконитом, т.е. их наличие в сырье не следует рассматривать в качестве бесполезного балласта. Общее содержание незначимых с агрохимической точки зрения компонентов в эфелях не превышает 10...15 %.

В таблице 2 приведены данные, характеризующие химический состав эфелей.

Таблица 2

Химический состав хвостов обогащения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Компонент** | **Содержание,%** | **Компонент** | **Содержание,%** |
| Na2O | 0,2...0,4 | K2O | 2,8...4,5 |
| MgO | 1,8...2,0 | CaO | 9,6...22,9 |
| Al2O3 | 5,3...8,6 | TiO2 | 0,11...0,21 |
| P2O5 | 5,4...10,5 | MnO | 0,071...0,5 |
| Sобщ | 1,0...1,4 | Fe2O3 | 10,7...13,5 |
| F | 1,8...1,9 | FeO | 1,0...1,2 |
| СО2 | 2,4...2,5 | SiО2 | 35,6...36,3 |

Согласно приведенным данным, для эфелей характерно достаточно высокое содержание фосфора и калия, причём, как фосфор, так и калий находятся в достаточно доступных для растений состояниях. Биодоступность калия обусловлена тем, что этот элемент входит в состав эфелей в подвижной обменной форме. Подвижность фосфора является следствием невысокого содержания фтора. Известно, что в фосфоритах большинства других месторождений содержание F достигает 3...6 %, что приводит к закреплению фосфора в форме практически нерастворимых в почвах фторапатитов (Ca10(PO4)6F2) [5].

В таблице 3 приведены данные о содержании в эфелях тяжелых металлов и мышьяка в сравнении с содержанием соответствующих элементов в фосфорных удобрениях.

Таблица 3

Содержание в хвостах обогащения тяжелых металлов и мышьяка

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Компонент | Содержание, мг/кг | | Кларки химических элементов в осадочных породах (в целом) верхней части континентальной земной коры, мг/кг [7] |
| Хвосты обогащения | Фосфорные удобрения [6] |
| V | 129 | 2...1600 | 91 |
| Ni | 78,6 | 7...38 | 38 |
| As | 37,9 | 2...1200 | 7,7 |
| Th | 11,6 | Нет данных | 9,9 |
| U | 9,1 | 30...300 | 3,2 |
| Hg | Менее 0,005 | 0,01...1,2 | 0,057 |
| Cd | 0,18 | 0,1...170 | 0,78 |
| Pb | 14,2 | 7...225 | 12 |
| Сu | 6,5 | 1...300 | 39 |
| Zn | 110 | 50...1450 | 75 |
| Se | до 4,0 | Нет данных | 0,15 |
| Mo | 1,5 | 0,1...60 | 1,56 |
| Co | 75,2 | 1...12 | 17 |

Исходя из результатов эксперимента выявлено, что содержание опасных токсикантов (такие как кадмий и ртуть) в хвостах обогащения ниже кларковых значений и значительно ниже, чем в фосфорных удобрениях.

Содержание мышьяка, стронция и урана в хвостах обогащения превышает кларковые значения, хотя находится на более низком уровне, чем содержание этих элементов в фосфорных удобрениях.

Такие элементы, как селен, цинк, медь, кобальт и молибден можно рассматривать с двух позиций в соответствии с их количественным содержанием и подвижностью в почвах. В высоких концентрациях данные элементы ведут себя как экотоксиканты. Однако в низких концентрациях данные элементы можно позиционировать как микроэлементы, необходимые для роста и развития растений.

По результатам химического анализа эфелей выялено, что хвосты обогащения можно рассматривать в качестве источника микроэлементов – Co и Se.

Кроме того, определена высокая доля никеля в анализируемых образцах. Биологическая роль Ni определяется не столько валовым содержанием этого элемента в почвах, сколько его подвижностью и биодоступностью. **Никель** – необходимый микроэлемент для растений*.* У высших растений никель входит **в состав фермента уреазы,** который осуществляет реакцию разложения мочевины до аммиака и углекислого газа. Показано, что в растениях, обеспеченных никелем, активность уреазы выше и, соответственно, ниже содержание мочевины по сравнению с необеспеченными им растениями. Никель активирует ряд ферментов, в т.ч. – нитратредуктазу, гидрогеназу и другие, оказывает стабилизирующее влияние на структуру рибосом, участвует в перемещении азота и обеспечении им растительных тканей [8].

Приведённые данные свидетельствуют о том, что хвосты обогащения Верхнекамского фосфоритного рудника не представляют опасности в плане загрязнения окружающей среды токсичными элементами. Особенно большое значение имеет низкое содержание в эфелях такого экотоксиканта, как кадмий (Сd). Проблема кадмиевого загрязнения агрозёмов приобретает в настоящее время особую остроту. В органическом земледелии разрешено в качестве фосфорных удобрений использовать только природные фосфаты с содержанием Сd не выше 90 мг на кг Р2О5. Низкое содержание Сd и других других токсичных элементов является важным преимуществом верхнекамских эфелей по сравнению с другими фосфорными удобрениями.

1. **Обсуждение**

Обнаружено, что эфель содержит достаточно большой набор элементов, которые играют жизненно определяющую роль в метаболизме сельскохозяйственных культур.

**Фосфор** входит в состав нуклеиновых кислот, отвечает за энергетический обмен и сохранение генетической информации. Кроме того, способствует повышению зимостойкости растений, ускоряет их развитие и созревание, благоприятно влияет на развитие корневой системы, что повышает засухоустойчивость. Наиболее чувствительными к недостатку фосфора являются растения в самом раннем возрасте, так как их слаборазвитая корневая система плохо усваивает питательные вещества [9].

**Калий** повышает устойчивость растений к болезням, участвует в образовании белков и углеводов. Очень важную роль играет соотношение между калием и азотом. При правильном соотношении данных элементов растения поглощают их в равных количествах. При недостатке калия растения поглощают избыток азота.

При самом активном участии калия происходит главнейший процесс в растении – фотосинтез, также органические вещества из вегетативных частей перемещаются в репродуктивные органы.

Потребность растений в **сере** сопоставима с потребностью в фосфоре.  Сера участвует в образование хлорофилла, производстве белка, синтезе масел и других важных процессах вегетации растений. Ее недостаток сказывается на количестве и качестве урожая. Однако вопросам серного питания пока не уделяется должного внимания [10].

Проблема развивающегося серного дефицита в полной мере затронула пахотные земли России. Согласно результатам агрохимического мониторинга, 57,8% пашни РФ характеризуются низкой и 32,3% средней степенью обеспеченности подвижной серой. Данная ситуация складывается практически во всех регионах страны, в том числе в Кировской области [11].

По результатам химического анализа эфеля выявлено, что его можно рассматривать в качестве источника микроэлементов – Co и Se.

Большое агрохимическое значение имеет и наличие в эфелях такого микроэлемента, как **кобальт** (Со). Более 90 % пахотных земель РФ характеризуется недостаточным содержанием подвижного кобальта [12]. В растениях Со оказывает положительное влияние на фотосинтез, активизирует ферменты белкового обмена, способствует процессам фиксации атмосферного азота клубеньковыми бактериями. Благодаря деятельности азотофиксирующих бактерий почвы обогащаются азотом.

В настоящее время проблеме недостатка **селена** в питании уделяют многие страны. Селен – «микроэлемент долголетия», очень важный для человеческого организма благодаря своим функциям. В живом организме он выполняет функцию антиоксиданта, является противораковым компонентом. Селен предотвращает развитие сердечно-сосудистых заболеваний и улучшает работу иммунной системы человека. Дефицит селена в пищевых цепях, а вследствие этого, в организме человека, объясняется низким содержанием элемента в почве. В связи с этим, многие скандинавские страны с целью оздоровления населения обогащают NPK-удобрения селеном. В России такая же программа не реализуется [9, 13].

1. **Заключение**

Хвосты обогащения Верхнекамского фосфоритного рудника являются уникальным сырьём для производства натуральных минеральных удобрений комплексного действия, пригодных для использования в органическом земледелии.

К достоинствам эфелей следует отнести наличие доступных для растений форм фосфора, калия, серы, комплекса ценных микроэлементов, а также низкое содержание экотоксичных элементов и радиоактивных изотопов.

Ассортимент органических удобрений на данный момент ограничен, что лимитирует возможность внедрения оптимальных систем поддержания плодородия почв и снижает урожайность выращиваемых культур

Переработка эфелей в натуральные удобрения может быть организована непосредственно на руднике. Технология производства удобрений отличается простотой, низкими затратами на производственный процесс и отвечает принципам зеленой химии.

**Литература**

1 Овсянников Ю.А. Производство экологически чистых продуктов питания как одно из направлений рационального природопользования // Известия Уральского государственного экономического университета. 2012. № 2. С. 156-159.

2 [Alrøe](https://www.researchgate.net/profile/Hugo_Alroe) Н. F., Kristensen E. S. Basic principles for organic agriculture: Why? And what kind of principles? // Ecology & Farming. 2004. V. 36. Р. 27–30.

3 Сырчина Н.В., Козвонин В.А., Сазанов А.В. Глауконитовые пески Вятско-камского месторождения и перспективы их практического применения в сельском хозяйстве //Почвы России: вчера, сегодня, завтра. Киров. 2017. С. 108-113.

1. Хмыров В.Д., Труфанов Б.С., Журавлева О.И. Эффективность системы применения удобрений в органическом земледелии //Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2019. № 3. С. 14-18.
2. Абдель Мугхни М. В. Биогеохимические особенности фосфоритов Египта // Вестник ВГУ, серия: Геология. 2010. № 2. С. 65–74
3. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза. 2004. № 4. С. 67–90.
4. Григорьев Н.А. Григорьев Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2009. 382 с.
5. <http://pharmacognosy.com.ua/index.php/makro-i-mikro-chudesa/nikel-nyanya-dlya-nervnoj-systemy/nikel-dlya-rasteniya-obespecheniye-azotom> (Дата обращения: 25.05.2020).
6. <https://agrostory.com/info-centre/agronomists/makroelementy-fosfor/> (Дата обращения: 27.05.2020).
7. Сулейманов И.Р., Гилязов Д.С. Действие серосодержащих удобрений на урожайность ярового рапса и потребление макроэлементов растениями в условиях серой лесной почвы // Агрохимический вестник. 2010. № 4. С. 20-22.
8. Сырчина Н.В., Молодкин В.Н., Ашихмина Т.Я. Сера в агроземах Кировской области // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем : Материалы **ХVI** Всерос. научно-практ. конф. с междун. участием, 2018. г. Киров, 2018.С. 311-315.
9. Лукин С.В. Микроэлементы в почвах ЦЧО // Земледелие. 2015. № 6. С. 26–28.
10. Синдирева А.В., Степанова О.В., Кекина Е.Г. Экологическая оценка действия селена в системе почва-растение в условиях западной Сибири //Биогеохимия – научная основа устойчивого развития и сохранения здоровья человека. Тула. 2019. С. 233-237.