

Получение азотсодержащих удобрений на основе серпентиновых минералов

Иванова Т.К.^{1,2}, Мосендз И.А.^{1,2}, Кременецкая И.П.¹, Слуковская М.В.^{1,2}, Максимова В.В.^{1,3}, Красавцева Е.А.^{1,3}

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, tk.ivanova@ksc.ru; ia.mosendz@ksc.ru; m.slukovskaya@ksc.ru

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, i.kremenetskaia@ksc.ru

³ Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, v.maksimova@ksc.ru; e.krasavtseva@ksc.ru

Аннотация. Гранулированный термосерпентин может применяться для ремедиации загрязненных почв с высокой кислотностью. Такие почвы имеют низкую обеспеченность элементами питания (в первую очередь – азотом), в связи с чем необходимым этапом технологии является ежегодное внесение комплексного удобрения. Проведена серия экспериментов по получению медленнодействующих удобрений, причем материалы получены как путем сорбции из растворов, так и перемешиванием растворов удобрений с термоактивированным серпентином. Преимуществом второго способа является отсутствие отходов, которые неизбежно образуются при сорбции из растворов. Полученный материал использовали для приготовления почвосмесей, состоящих из азотсодержащего гранулированного термосерпентина, техногенно загрязненного подзола и термовермикулита в массовом соотношении 1:7:2 соответственно. Выполнено фитотестирование почвосмесей с гранулами, которые получены с применением растворов аммиачной селитры (NH_4NO_3), мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, гидроортофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и азотно-фосфорно-калийного удобрения (NPK 16-16-16). Наиболее высокие значения энергии прорастания, длины и биомассы надземных органов пшеницы яровой зафиксированы при внесении нитрата аммония с содержанием азота в почвосмеси 60 мг/кг. Показано, что несмотря на низкую сорбционную емкость по отношению к аммонии, аммонийсодержащие серпентиновые минералы могут быть использованы в качестве источника азота.

Ключевые слова: серпентин, удобрение, азот, фитотестирование, энергия прорастания, тест-параметры растений.

Preparation of nitrogen fertilizers based on serpentine minerals

Ivanova T.K.^{1,2}, Mosendz I.A.^{1,2}, Kremenetskaya I.P.¹, Slukovskaya M.V.^{1,2}, Maksimova V.V.^{1,3}, Krasavtseva E.A.^{1,3}

¹ Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, tk.ivanova@ksc.ru; ia.mosendz@ksc.ru; m.slukovskaya@ksc.ru

² I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, i.kremenetskaia@ksc.ru

³ Institute of North Industrial Ecology Problems, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, v.maksimova@ksc.ru, krasavtseva@ksc.ru

Abstract. Granular thermoserpentine can be used for the remediation of polluted soils with high acidity. Such soils have a low supply of nutrients (primarily nitrogen), and therefore the necessary stage of the technology is the annual application of complex fertilizer. Series of experiments were carried out to get slow-acting fertilizers; the materials were obtained by sorption from solutions and by mixing fertilizer solutions with thermally activated serpentine. The advantage of the second method is the absence of waste, which inevitably forms during sorption from solutions. The resulting material was used to prepare soil mixtures comprising nitrogen-containing granular thermoserpentine, industrially polluted podzol soil and thermovermiculite in a mass ratio of 1:7:2, respectively. Phytotesting of soil mixtures with granules, which were obtained using solutions of ammonium nitrate (NH_4NO_3), urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, ammonium hydrogen orthophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and nitrogen-phosphorus-potassium fertilizer (NPK 16-16-16), was carried out. The highest values of germination energy, length and biomass of aboveground organs of *Triticum aestivum* L. were recorded when ammonium nitrate with a nitrogen content in the soil mixture

of 60 mg/kg was used. It has been shown that, despite the low sorption capacity regarding ammonium, ammonium-containing serpentine minerals can be used as a source of nitrogen.

Keywords: serpentine, fertilizer, nitrogen, phytotesting, germination energy, plant test parameters

Введение

Рекультивация загрязненных промышленными выбросами металлов территорий с применением серпентинсодержащих материалов предусматривает необходимость внесения комплексных удобрений, поскольку техногенно нарушенные почвы, как правило, имеют низкую обеспеченность элементами питания вследствие деградации растительности и микробиоты. Использование серпентинов в качестве матрицы для получения удобрений пролонгированного действия представляет интерес, поскольку применение такого материала позволит уменьшить потери элементов питания и снизить трудозатраты при проведении работ по восстановлению растительности на нарушенных территориях.

Под удобрениями пролонгированного действия понимают разнородные в химическом и физическом отношении продукты, в которых элементы питания, находящиеся в недоступной для растений форме, при попадании в почву трансформируются в доступную форму с относительно низкой скоростью (Мухина, 2021). Более четкие критерии, по которым удобрение можно рассматривать как медленнодействующее, приведены Европейским комитетом по стандартизации: при температуре 25 °C не более 15 % питательных элементов становятся доступными в течение 24 ч.; не более 75 % питательных элементов становятся доступными в течение 28 дней; по меньшей мере около 75 % питательных элементов становятся доступными в течение определенного периода. В качестве продолжительности такого периода может быть установлено, например, 6 месяцев – по аналогии с индексом активности, который показывает долю фракции органического вещества с относительно длительным периодом минерализации.

Цель настоящей работы – получение и определение дозы внесения серпентинового материала, содержащего минеральные формы азота.

Материалы, использованные в работе

Серпентиновый материал исследован в качестве источника азота при добавлении в техногенно-нарушенный подзол, загрязненный и деградированный вследствие длительного воздействия аэротехногенных выбросов предприятия по переработке медно-никелевых руд (Мончегорск, АО «Кольская ГМК»). Для увеличения водоудерживающей способности в почвосмеси добавлен вспученный вермикулит.

Химический состав использованных в работе материалов приведен в таблице 1. В качестве материала, содержащего серпентиновые минералы, использован серпентинитомagneзит (попутно добываемая вскрышная порода Халиловского месторождения магнезита, Оренбургская обл.). Основной компонент серпентинитомagneзита – ортохризотил (86 %), в качестве примесей присутствуют магнезит (10 %) и доломит (4 %). Измельчение и обжиг минерала проводили согласно методикам, описанным в работе (Ivanova et al., 2021).

Термовермикулит получен из вермикулитового концентрата крупностью 0.45–2 мм производства ООО «Ковдорслюда» (Мурманская обл.). Концентрат представляет собой типичную для Ковдорского месторождения разновидность вермикулита с примесью флогопита. Наиболее эффективным способом получения термовермикулита является механизм термоудара (Kremenetskaya et al., 2020), который реализуется в электрической модульно-спусковой печи конструкции Нижегородова. Обжиг материала проводили при температуре 500 °C.

Деградированный подзол с высоким уровнем загрязнения металлами отобран на территории вблизи площадки Мончегорск АО «Кольская ГМК» (Мурманская обл.). Материал был пропущен через сито с отверстиями 5 мм, полученную фракцию использовали для опытов по фитотестированию. По данным рентгенофазового анализа, минеральный состав подзола представлен (в порядке уменьшения содержания) кварцем, полевым шпатом, вермикулитом, глаукофаном, гранатом.

Почва имела следующие агрохимические характеристики: кислотность водной вытяжки почвы – 3.7–4.8, содержание органического углерода – 1.3 %, из которого содержание углерода гуминовых кислот – 0.35 %; содержание общего азота – 0.07 %, из которого 2.5–4.0 мг/кг – нитратного азота и 0.8 мг/кг – аммонийного азота.

Синтетический цеолит шабазит NaA сферической формы диаметр гранул 5–8 мм («Sorbis group», Россия). Влагоемкость цеолита NaA 180 мг/г. Потери при прокаливании при $t = 400^\circ\text{C}$ составляют всего 0.001 %, что показывает минимальное наличие органических примесей.

Таблица 1. Химический состав материалов, мас. %

Table 1. Materials chemical composition, wt. %

Компоненты	Материалы		
	Серпентинит омагнетит	Вермикулитовый концентрат	Подзол
LOI	15.71	20.15	9.00
Na ₂ O	–	0.16	–
MgO	40.59	24.4	4.43
Al ₂ O ₃	1.35	9.32	17.13
SiO ₂	31.90	32.66	55.22
P ₂ O ₅	–	0.22	0.20
S	–	0.04	0.18
K ₂ O	–	0.43	1.40
CaO	1.35	6.46	3.71
TiO ₂	0.03	0.2	0.76
Cr ₂ O ₃	0.30	0.07	0.08
MnO	0.11	0.09	0.12
Fe ₂ O ₃	7.10	5.74	7.42
NiO	0.03	0.04	0.12
CuO	–	–	0.04
Сумма	98.47	99.98	99.81

Примечание: LOI – потери при прокаливании при 1000°.

Методы исследования

Для определения сорбции аммония использовали раствор нитрата аммония с концентрацией ионов аммония 50 мг/л, в который помещали навеску материала, через час раствор отделяли фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента», раствор анализировали.

Для определения актуальной кислотности навески почвы и почвосмесей в количестве 5 г помещали в 50 мл дистиллированной воды и проводили измерения pH суспензий через 1 час с помощью анализатора жидкости pH-метра-иономера «Эксперт-001» со стеклянным лабораторным электродом ЭСЛ-63-07СР и электродом вспомогательным лабораторным хлорсеребряным ЭВЛ-1М3.1.

Определение обменного аммония проводили в солевой вытяжке из почвосмесей (раствор KCl с концентрацией 1 моль/л, соотношение почвы и раствора 1:2.5 по ГОСТ 26483). Метод определения является визуально-калориметрическим, аналогичным ГОСТ 26488.

Фитотестирование почвосмесей проводилось в течение 21-го дня по модифицированной методике (Test № 208, 2006) OECD Guidelines for the testing of chemicals «Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test» с использованием тест-объекта пшеница яровая (*Triticum aestivum* L.). В качестве тест-параметров использовали процент всхожести семян, длину и биомассу наземных побегов. Семена высаживали в подготовленный увлажненный грунт по 16 штук в трех повторностях на каждую почвосмесь. Увлажнение проводили отстоянной водопроводной водой по необходимости.

Результаты и обсуждение

Сорбция аммония термоактивированным серпентином

Исследованы сорбционные свойства серпентинита, гранулированного с применением воды в качестве затворителя (Иванова, 2018), по отношению к компонентам раствора (нитрата аммония); выполнено сравнение с термовермикулитом и синтетическим цеолитом шабазитом NaA. Предварительные опыты показали, что при применении растворов с концентрацией порядка 100 мг/л количество сорбированных компонентов превышает порог токсичности по содержанию азота, что негативно влияет на всхожесть семян и развитие растений. Может потребоваться значительное разбавление полученного материала путем перемешивания с основной массой грунта, что затрудняет процесс гомогенизации при внесении удобрения.

Нитрат-анион использованными в работе материалами не сорбируется. Остаточная концентрация аммония уменьшается с увеличением расхода сорбента вплоть до значения 50 г/л, при дальнейшем повышении количества материала концентрация стабилизируется на уровне 33–36 мг/л (рис. 1 а). Величина сорбции иона аммония не превышает 0.7 мг/г (или 550 мг N/kg).

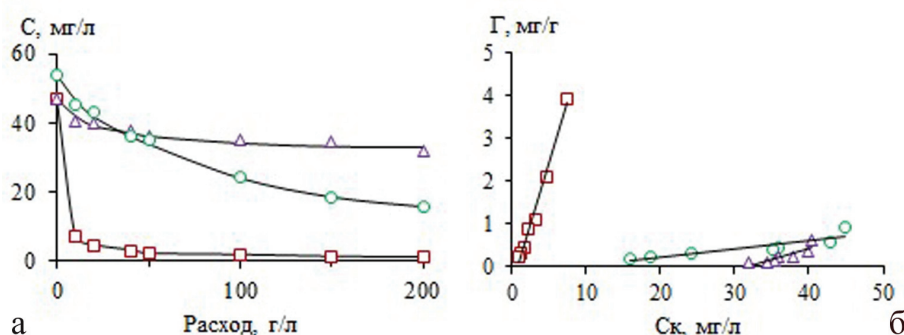


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации аммония от расхода материалов (а) и изотермы сорбции иона аммония (б) гранулированным серпентинитом (Δ), вермикулитом (○) и синтетическим шабазитом (□).

Fig. 1. Dependence of the residual concentration of ammonium on the consumption of materials (a) and the isotherm of sorption of ammonium ion (б) by granular serpentinite (Δ), vermiculite (○) and synthetic shabazite (□).

Вспученный вермикулит лучше сорбирует аммоний, снижая его концентрацию в растворе до 20 мг/л. При этом количество сорбированного аммония также невелико и достигает значения 1 мг/г (рис. 1 б). В отличие от серпентина и вермикулита применение синтетического шабазита позволяет снизить концентрацию аммония в растворе до значения ~ 1 мг/л, при этом получена величина сорбции 4 мг/г. Высокая сорбционная способность цеолита обусловлена тем, что была использована натриевая форма минерального ионообменника. Натрий способен в большей степени участвовать в реакции ионного обмена по сравнению с обменным магнием серпентина и вермикулита.

Получение гранулированного серпентина, содержащего минеральный азот

Также азотсодержащий серпентиновый материал может быть получен путем взаимодействия серпентина с минеральными формами азота в процессе гранулирования с использованием в качестве затворителя водных растворов азотсодержащих удобрений с разной концентрацией.

Гранулирование серпентинита проводили с применением турболопастного смесителя-гранулятора ТЛ-020 с учетом изученных закономерностей образования магнезиально-силикатного вяжущего на основе термоактивированных серпентиновых минералов (Ivanova et al., 2022). Скоростной режим гранулирования $w_{\text{гран}}/w_{\text{опуд}}$ 2800/1800 об/мин ($w_{\text{гран}}$ – скорость ротора при гранулировании, $w_{\text{опуд}}$ – скорость ротора при опудривании). В качестве связующего использовали водные растворы азотсодержащих удобрений разных концентраций (табл. 2) – аммиачную селитру (NH_4NO_3), мочевины ($\text{NH}_2)_2\text{CO}$, гидроортофосфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ и комплексное азотно-фосфорно-калийное удобрение (NPK 16-16-16). Расход затворяющего раствора составлял 0.3 л на 1 кг серпентинита.

Прочность полученных гранул не отличалась от показателей для гранул, полученных с использованием воды в качестве затворителя.

Фитотестирование почвосмесей

Исходный подзол характеризуется повышенным уровнем закисления (pH 4.37), в то время как термоактивированный гранулированный серпентин содержит щелочной компонент – оксид магния. Для опытов использован вариант с раствором NH_4NO_3 при общей концентрации азота 60 мг N/кг.

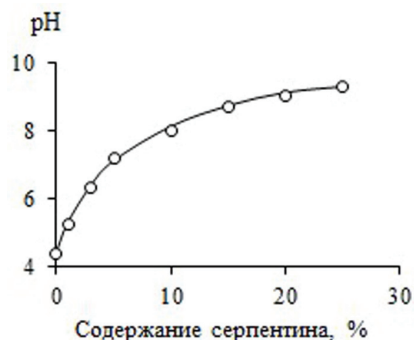


Рис. 2. Зависимость pH водной вытяжки почвосмесей от содержания гранулированного серпентина, содержащего NH_4NO_3

Fig. 2. Dependence of the pH of the aqueous extract of soil mixtures on the content of serpentine saturated with NH_4NO_3 solution

Увеличение в почвосмеси количества гранулированного термо-серпентина закономерно повышает pH водной суспензии (рис. 2). Внесение минимальной дозы материала (1 %) привело к росту показателя pH на единицу, при содержании 25 % наблюдается сильное защелачивание, pH увеличивается до значения pH 9.3.

Для экспериментов по фитотестированию выбрана почвосмесь с содержанием серпентина 10 % с актуальной кислотностью pH 8.02. Почвосмеси готовили из серпентинита, гранулированного с применением растворов азотсодержащих удобрений, подзола и вспученного вермикулита в массовом соотношении 1:7:2. Содержание общего азота в почвосмесях представлено в таблице 2.

Появление первых всходов пшеницы зафиксировано на третий день во всех вариантах эксперимента. На энергию прорастания влияют как химический состав, так и концентрации раствора удобрения, используемого для гранулирования термосерпентина (рис. 3). Максимальная энергия прорастания семян (88 %) отмечена в варианте с добавлением нитрата аммония с содержанием азота 60 мг/кг; при уменьшении содержания азота показатель достоверно снижается. Самые низкие значения энергии прорастания (50–58 %) наблюдаются при средних и высоких концентрациях гидроортофосфата аммония. Концентрация NPK-удобрения не оказывала влияния на всхожесть (79–83 %). Аналогичные результаты получены в вариантах с низкой и средней концентрацией мочевины, тогда как повышение содержания азота до 120 мг/кг привело к ингибированию процесса прорастания семян.

Таблица 2. Содержание общего азота и обменного аммония в почвосмесях, мг/кг

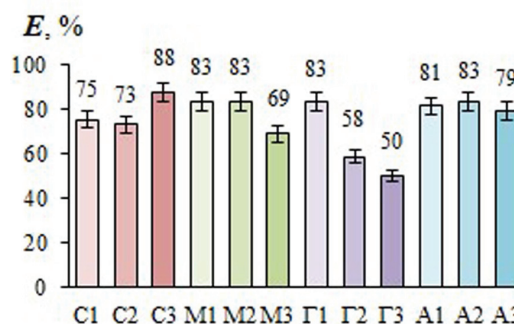
Table 2. Total nitrogen and exchangeable ammonium in soil mixtures, mg/kg

Удобрение	NH_4NO_3			$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$			$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$			NPK		
Маркировка	C1	C2	C3	M1	M2	M3	Г1	Г2	Г3	A1	A2	A3
С ($\text{N}_{\text{общ}}$)	15	30	60	30	60	120	30	50	100	25	50	100
С ($\text{NH}_4^+_{\text{обм}}$)	10	8	7	11	12	12	10	15	17	10	11	7

Внешний вид и результаты определения тест-параметров в конце эксперимента представлены на рисунках 4 и 5. Пшеница, выращенная на почвосмесях с гидроортофосфатом аммония, визуально отличается от остальных вариантов. Видно, что применение данного удобрения в высоких концентрациях негативно сказалось на развитии растений на ранних стадиях онтогенеза.

Рис. 3. Энергия прорастания семян на третий день эксперимента (С – NH_4NO_3 , М – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Г – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, А – NPK)

Fig. 3. Seed germination energy on the third day of the experiment (С – NH_4NO_3 , М – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Г – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, А – NPK)



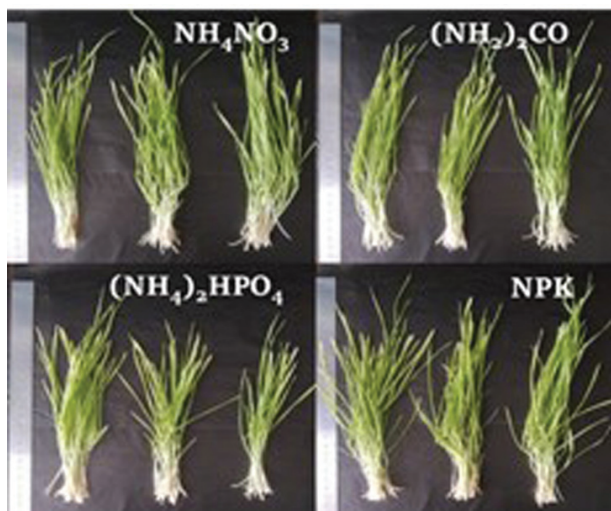


Рис. 4. Внешний вид надземных органов растений на 21 день эксперимента при внесении в грунт низкой, средней и высокой (слева направо) дозы удобрения.

Fig. 4. Appearance of aboveground plant organs on the 21st day of the experiment when applying low, medium and high (from left to right) doses of fertilizer to the soil.

Как и в случае энергии прорастания (рис. 3), максимальные значения длины и сырой биомассы надземных органов растений отмечены в варианте с добавлением нитрата аммония с содержанием азота 60 мг/кг (вариант С3) – 17.41 см и 3.42 г соответственно (рис. 5). Уменьшение содержания азота до 15 мг/кг привело к снижению высоты на 15 % по сравнению с С3, а массы – на 31 %. Самые низкие показатели наблюдаются для почвосмесей Г2 и Г3 с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с содержанием азота 50 и 100 мг/кг соответственно: высота уменьшилась на 32 %, масса на 65 % по сравнению с вариантом С3. Наилучшие параметры для образцов серии М зафиксированы при низкой концентрации мочевины (30 мг N/кг). Варианты опытов с комплексным азотно-фосфорно-калийным удобрением практически не отличаются между собой, их тест-параметры близки к лучшему результату, полученному в опытах с аммиачной селитрой.

Содержание обменного аммония в почвосмесях после фитотестирования приведено в таблице 2. В агрохимических исследованиях выявление корреляционной связи между содержанием обменного аммония в почвах и всхожестью и развитием растений является достаточно сложной задачей, в имеющихся работах приведены противоречивые данные (Макаров, 2020). В настоящих исследованиях содержание обменного аммония соотносится с показателями длины и сырой биомассы надземных органов растений следующим образом – чем больше обменного аммония, тем ниже значения тест-параметров; аналогичный результат получен в работе (Макаров и Исупов, 2020). Повышенное содержание аммонийного азота оказало токсичное действие на рост и развитие растений. Энергия прорастания, длина и биомасса пшеницы яровой при самой высокой концентрации NH_4^+ 17 мг/кг имели самые низкие показатели.

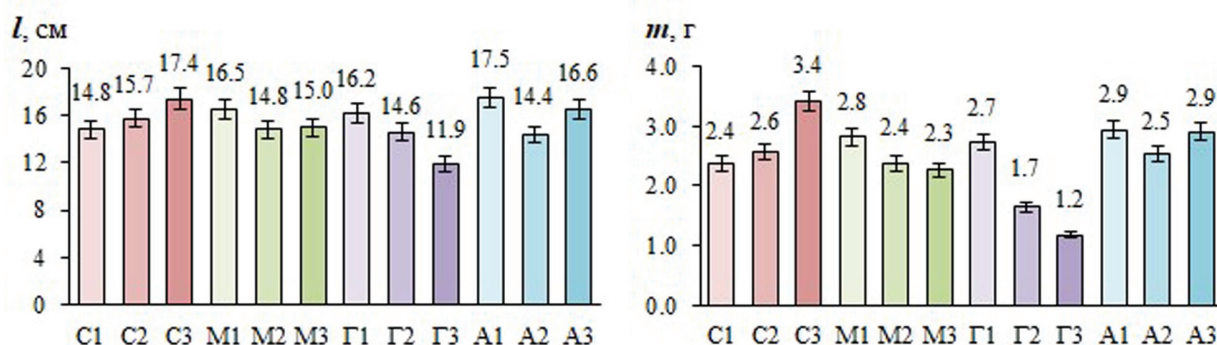


Рис. 5. Длина (а) и сырая биомасса (б) надземных органов растений на 21-й день эксперимента.

Fig. 5. Length (a) and crude biomass (b) of aboveground plant organs on the 21st day of the experiment.

Выводы

Для почв северных широт содержание азота в аммонийной форме изменяется в пределах от единиц до нескольких десятков и сотен мг/кг. Несмотря на низкую сорбционную емкость по отношению к аммонии, аммонийсодержащие серпентиновые минералы могут быть использованы в качестве источника азота при внесении в почву в количестве от 5 до 50 % от массы почвосмеси. Получение серпентина с включением аммония путем сорбции из растворов может быть заменено перемешиванием растворов удобрений с термоактивированным серпентином. В данном случае раствор служит затворителем для получения вяжущего, указанное свойство использовано для получения гранулированного материала, содержащего минеральный азот. Преимуществом данного способа является отсутствие отходов, которые неизбежно образуются при сорбции аммония из растворов.

Гранулированный термосерпентин, полученный с применением растворов азотсодержащих удобрений, предназначен для кондиционирования загрязненных почв с повышенным уровнем кислотности. Обязательной добавкой к одному из вариантов грунта – техногенному подзолу является термовермикулит, который повышает влагоемкость почвосмесей. Фитотестирование тройных смесей показало, что термосерпентин, содержащий аммоний, при подборе оптимальной дозировки способствует повышению морфометрических параметров растений на ранних стадиях онтогенеза. Однако вермикулит эффективнее сорбирует аммоний по сравнению с серпентиновыми минералами. Является целесообразным проводить сорбцию аммония вермикулитом, а не серпентином. На способ насыщения вермикулита растворами удобрений и использования полученного материала в почвосмесях с подзолом и гранулированным термоактивированным серпентином получено положительное решение о выдаче патента (З-ка на изобретение 2022127201 РФ).

Работа выполнена в рамках темы НИР (FMEZ-2022-0022), гранулирование материалов и анализ соединений азота и проведены при поддержке гранта РНФ № 21-77-10111.

Литература

1. Заявка 2022127201 РФ, МПК C03C 11/00, C03B 19/08 (2006.01). заявл. 18.10.2022. Способ ремедиации техногенно-нарушенной почвы, загрязненной тяжелыми металлами / Иванова Т.К., Кременецкая И.П., Мосендз И.А., Слуковская М.В.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – №2022127201/10; заявл. 18.10.2022.
2. Иванова Т.К., Кременецкая И.П., Гуревич Б.И. Получение и технологические характеристики гранулированного магнезиально-силикатного реагента // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 1. С. 2–10.
3. Макаров В.И. Корреляционная связь форм аммония с физико-химическими свойствами почв // Научные инновации в развитии отраслей АПК. 2020. С. 53–57.
4. Макаров В.И., Исупов А.Н. Связь форм аммония с агрохимическими свойствами почв в Нижневятском природно-сельскохозяйственном округе // Агрохимический вестник. 2020. № 5. С. 65–70.
5. Мухина М.Т., Боровик Р.А., Коршунов А.А. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления развития // Плодородие. 2021. № 4 (121). С. 77–82.
6. Ivanova T.K., Kremenetskaya I.P., Novikov A.I., Semenov V.G., Nikolaev A.G., Slukovskaya M.V. In Situ Control of Thermal Activation Conditions by Color for Serpentes with a High Iron Content // Materials. 2021. V. 14. No. 21. 6731. <https://doi.org/10.3390/ma14216731>.
7. Ivanova T.K., Kremenetskaya I.P., Marchevskaya V.V., Slukovskaya M.V., Drogobuzhskaya S.V. Magnesium Silicate Binding Materials Formed from Heat-Treated Serpentine-Group Minerals and Aqueous Solutions: Structural Features, Acid-Neutralizing Capacity, and Strength Properties // Materials. 2022. V. 15. P. 8785. <https://doi.org/10.3390/ma15248785>.
8. Kremenetskaya I., Alekseeva S., Slukovskaya M., Mosendz I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L. Expanded vermiculite-reached product obtained from mining waste: the effect of roasting temperature on the agronomic properties // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. No. 1. P. 103–112. <https://doi.org/10.5277/ppmp19086>.
9. Test № 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. OECDG uide-lines for the Testing of Chemicals. Section 2. OECD Publishing. Paris. 2006. 21 p.