

Минеральные материалы на основе глауконита и аммония: от моделирования к почве

Рудмин М. А.¹, Тарарушкин Е. В.², Максимов П. Н.¹

¹ Томский политехнический университет, Томск, rudminma@tpu.ru, pnm1@tpu.ru

² Высшая школа экономики, Москва, etatarushkin@hse.ru

Аннотация. Исследование охватывает фундаментальные и прикладные аспекты применения глауконита как устойчивого контейнера для азотных соединений в разработке удобрений с контролируемым высвобождением. Решая двойную задачу развития сельского хозяйства и сохранения окружающей среды, данная работа открывает направление интеграции молекулярно-динамического моделирования с экспериментальными наблюдениями для оптимизации уровней адсорбции азота в пористой структуре минерала. Эксперименты заключались в подготовке и характеристике глауконит-аммонийных нанокмппозитов (ГАН), тестируя различные концентрации аммония в растворе нитратного аммония для оценки динамики адсорбции, моделей высвобождения питательных веществ и их воздействия на рост растений. Лабораторные и вычислительные наблюдения позволили изучить ключевые принципы потенциального контроля за структурными особенностями адсорбции и десорбции азотных нутриентов в создаваемых минеральных нанокмппозитах. Разновидности ионов аммония во внутрисферных координациях, а также доли ионов аммония и нитратов во внешнесферных координациях, разнообразие сети водородных связей на базальных поверхностях глауконита, способствуют объяснению разнотипной динамики диффузии аммония, нитратов и калия из ГАН. При концентрации аммония в реагируемом растворе выше 6 %, отмечается сгущение плотности сети водородных связей и увеличение адсорбции ионов аммония во внутрисферных координациях. Это обеспечивает пролонгированную кинетику высвобождения аммония в почву. Лабораторные агротесты показали стимулирующий эффект подготовленных ГАН на рост и урожайность овса. В целом, результаты исследований указывают на тонкую связь между кинетическими характеристиками нутриентов в «сложных» минеральных удобрениях и их влиянием на развитие растений. Выводы о структурных и функциональных особенностях изучаемых нанокмппозитов позволяют обосновать новые цифровые и технологические возможности для создания удобрений с инновационной системой доставки питательных веществ на основе доступного минерального сырья.

Ключевые слова: глауконит, аммоний, минеральные материалы, адсорбция, молекулярно-динамическое моделирование, удобрения с контролируемым высвобождением.

Mineral materials based on glauconite and ammonium: from modelling to soils

Rudmin M. A.¹, Tararushkin E. V.², Maximov P. N.¹

¹ Tomsk Polytechnic University, Tomsk, rudminma@tpu.ru, pnm1@tpu.ru

² National Research University Higher School of Economics, Moscow, etatarushkin@hse.ru

Abstract. The research delves into the fundamental and innovative use of glauconite as a sustainable container for nitrogen compounds in developing controlled-release fertilisers. The research opens a pathway to integrate molecular dynamic modelling with experimental observations to optimise nitrogen adsorption levels in the porous structure of glauconite, addressing the twin challenges of agricultural efficiency and environmental conservation. The study was designed around the preparation and characterisation of glauconite-ammonium nanocomposites (GANs) using different concentrations of ammonium in ammonium nitrate solution to study adsorption dynamics, nutrient release patterns and their effects on plant germination and growth. The combined experimental and computational observations allowed us to identify critical principles for potential control of the structural features of nutrient release from activated nanocomposites. Variations in the types of inner-sphere coordination of ammonium ions, ammonium and nitrate ions in the outer-sphere coordination, and diversity of the hydrogen bonding network on the basal surface of glauconite contribute to different diffusion of ammonium, nitrate and potassium from GANs. When ammonium concentration in ammonium nitrate solution exceeds 6 %, hydrogen bond density is strengthened and increased inner-spheric adsorption of NH_4^+ ions, which affects the delayed and prolonged dynamics of ammonium release. Plant growth tests demonstrated the efficacy of GAN in enhancing germination, growth, and yield of oats. The results illustrate the subtle interaction between ammonium concentration in GAN and plant development. These findings on

the structural and functional features of GANs pave the way for optimising agricultural practices through innovative nutrient delivery systems.

Keywords: Glauconite, Ammonium, Mineral materials, Adsorption, Molecular dynamic simulation, Controlled-release fertiliser.

Введение

Для усовершенствования эффективных практик сельского хозяйства все большее внимание уделяется использованию экономически доступного и экобезопасного сырья, особенно в сфере производства и внедрения удобрений. Удобрения контролируемого действия (УКД) – это современная наукоёмкая повестка в инновационной индустрии удобрений нового поколения, которая во многом опирается на принцип адресной и дозированной доставки нутриентов растениям (Liu et al., 2022; Chakraborty et al., 2023). Азот – это важнейший питательный элемент для растений, поэтому азотные соединения (особенно аммоний) наиболее востребованы при для создания систем, контролирующих их кинетику (Lawtencia et al., 2021). В общем виде структура УКД состоит из «контейнера» или ингибитора и питательного вещества, которому различными механизмами задаётся функция пролонгированного или адресного высвобождения (Jariwala et al., 2022; Duan et al., 2023). Во многом требуемые характеристики задаются путём взаимодействия азотных соединений с ингибитором. В качестве ингибиторов в мировой практике изучаются и апробируются химические (Boyandin et al., 2017; Elsabagh et al., 2024), органохимические (Rashid et al., 2021; Jariwala et al., 2022), вещества, а также органоминеральные композитные системы и минералы (Borges et al., 2015; Rudmin et al., 2020).

Минералы имеют свою нишу в этой области по ряду причин: (а) сырьевая доступность, включая потенциальную переработку горных отходов, (б) зачастую экономически выгодная добыча, (в) возможность вторичного использования, (г) экологическая безопасность применения. Со сравнительно недавнего времени смектиты (Borges et al., 2017; Rudmin et al., 2021, 2022), каолинит (Alrbaihat et al., 2021; Mañosa et al., 2023), цеолиты (Ahmad et al., 2021) и глауконит (Rudmin et al., 2020, 2023 а; Dasi et al., 2024) и др. исследуются в качестве ингибиторов азотных нутриентов. Текущая работа связана с глауконитом, который имеет весомое дополнительное преимущество относительно других минералов в виде наличия калия, способного к ионному обмену (Rudmin et al., 2018). Последнее подтверждается исследованиями глауконита в качестве нового вида минеральных калийных удобрений (Karimi et al., 2012; Rudmin et al., 2017).

Глауконит – это калий- и железосодержащий филосилликат из группы слюд с дефицитом межслоя со структурой типа 2:1 (Odin and Matter, 1981; Drits et al., 1997). В последнее время были опубликованы результаты его успешного применения как ингибитора азотных соединений (Dasi et al., 2024). Однако, эти экспериментальные исследований основаны на трудоёмких экспериментах с подбором множества параметров, ключевым из которых является соотношение минерал: питательное вещество.

Использование методов компьютерной молекулярной динамики для моделирования взаимодействия слоистых минералов с различными водными растворами (Cygan et al., 2004, 2021; Peng et al., 2022; Tararushkin et al., 2022) позволяют оптимизировать подбор технологических параметров для минеральных нанокompозитов.

Цель настоящей работы заключается в комплексном использовании молекулярно-динамического моделирования и экспериментальных методов при обеспечении разноразмерной сорбции азотных соединений в микропоровом пространстве глауконита для контроля за кинетическими характеристиками и эффективностью удобрений адресного действия на основе глауконита.

Материал и методы

В работе использовался глауконит Каринского месторождения (Россия), кристаллохимическая формула которого имеет следующий вид: $K_{0.61}(Al_{0.38}Mg_{0.42}Fe_{1.20})[Si_{3.80}Al_{0.20}]O_{10}(OH)_2$.

Лабораторные эксперименты начинались с обогащения глауконитового концентрата из породы. Глауконитовая порода состояла из глауконита (30 %), кварца (66–67 %) и полевых шпатов (3–4 %).

Глауконитовый концентрат был наработан по следующей схеме: отмучивание глинистой фракции в дистиллированной воде, высушивание остатка и электромагнитная сепарация. Доля глауконита в обогащенном концентрате составляет 95 %. Во всех экспериментах по активации глауконитовых нанокомпозитов в качестве питательной среды применялся раствор нитратного аммония со следующими концентрациями аммония: 1 %, 3 %, 6 %, 9 % и 12 %. В результате глауконит-аммонийным нанокомпозитам (ГАН) были присвоены следующие соответствующие наименования: Gkpm1NH₄ 1 %, Gkpm1NH₄ 3 %, Gkpm1NH₄ 6 %, Gkpm1NH₄ 9 % и Gkpm1NH₄ 12 %.

Исчерпывающие характеристики ГАН определялись с помощью следующих методов: рентгенодифракционный анализ (РДА), сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с дифракцией электронов в локальной области, инфракрасной спектроскопии (ИК), термогравиметрического и дифференциального термического анализа с адаптированной масс-спектрометрией (ТГ-ДТА-МС) и методом Брунауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ). Подробное описание методик этих анализов приводится следующей работе (Rudmin et al., 2023 b).

В лабораторных опытах по водному выщелачиванию ГАН применялся следующий подход. 80 г прокалённого кварцевого песка смешивалось с ГАН в дозировке эквивалентной 90 кг ГАН на 1 га. Этой твердой смесью заполнялась воронка из ПВХ внешним диаметром 7 см и высотой 15 см. В течение всего эксперимента влажность песка поддерживалась на уровне 75 %. Через 1-й, 4-й, 7-й, 14-й, 21-й, 28-й, 42-й, 56-й день в каждую воронку добавлялось 200 мл дистиллированной воды и собирали фильтраты объёмом 50 мл, что назывались в дальнейшем фильтратом. После забора фильтрата проводились измерения pH, концентраций калия (K⁺), аммония (NH₄⁺) и нитратов (NO₃⁻) ионометрическим методом.

Лабораторные эксперименты по выращиванию сельскохозяйственных растений с добавлением ГАН реализовывались по следующей схеме. В чашках Петри с семенами овса обыкновенного (*Avena sativa*) тестировались ГАН в трёх повторностях в концентрациях 90 кг/га. В качестве контроля параллельно наблюдались почвы без ГАН, но также в трёх повторностях. Далее в определенные дни по стандартным методикам определялись следующие показатели: энергия прорастания, всхожесть, высота и сухой вес растений.

Результаты и обсуждения

Рентгеновские дифрактограммы ГАН характеризуются базальными рефlekсами глауконита, азотных фаз и примеси кварца (рис. 1). На дифрактограммах нанокомпозитов прослеживается появление нового базального рефlekса (001), соответствующего межплоскостному расстоянию расширяющихся смектитовых слоёв в глауконите, от 13.0 до 17.0 Å по мере увеличения доли аммония

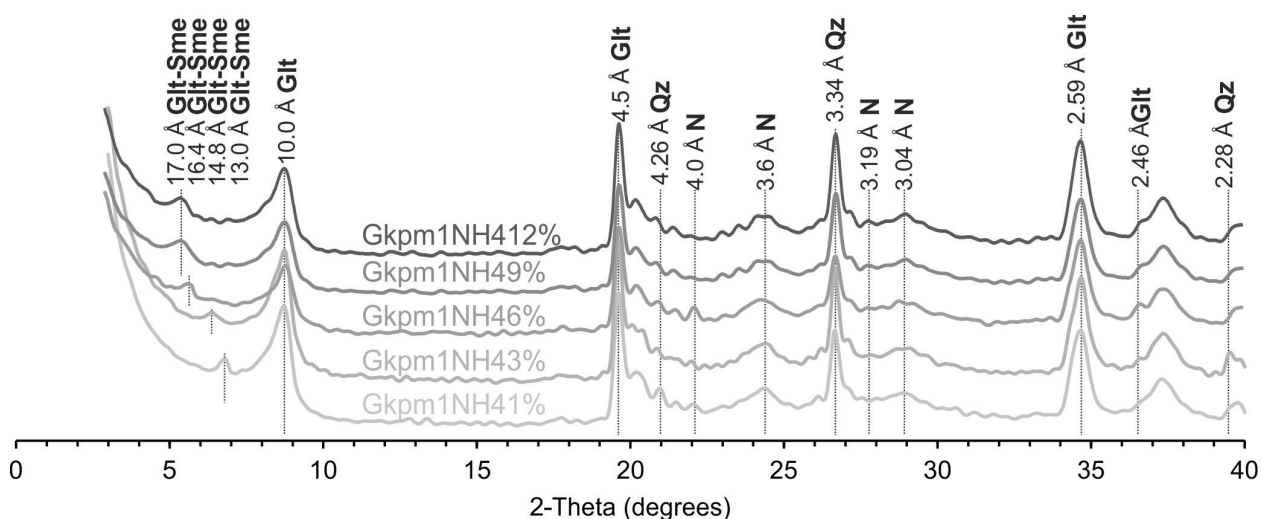


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы изучаемых ГАН. Glt – глауконит, N – азотные фазы, Qz – кварц.

Fig. 1. X-ray Diffraction patterns of GANs. Glt – glauconite, N – nitrogen phases, Qz – quartz.

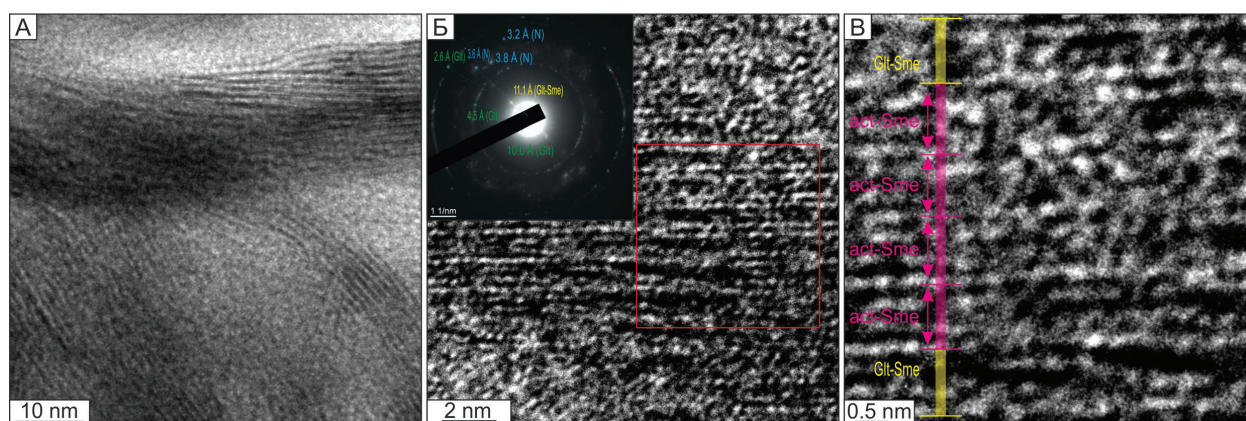


Рис. 2. Изображения высокого разрешения, полученные с помощью ПЭМ и картин локальной электронной дифракции SAED ГАН Gkpm1NH₄ 12 %. На изображениях с наибольшим увеличением (В) видны изменения в структуре смектит-глауконита и смектитовых слоев внутри глауконита в нанокompозите. Эти структурные изменения объясняются расширением межслоевого пространства и кристаллического пакета минерала. Ключевые кристаллические особенности, выявленные на изображениях, включают активированные аммонием смектит-глауконитовые слои внутри глауконита (Glt-Sme) и интеркалированные аммонием смектитовые слои глауконита (act-Sme).

Fig. 2. High-resolution TEM-images with local electron diffraction patterns of GAN Gkpm1NH₄ 12 %. The images at the highest magnification (C) show changes in the structure of smectite-glaucanite and smectite layers within the glauconite in the nanocomposite. These structural changes are attributed to the expansion of the interlayer space and the crystalline package of the mineral. Key crystalline features identified in the images include ammonium-activated smectite-glaucanite layers within glauconite (Glt-Sme) and ammonium intercalated smectite-glaucanite layers (act-Sme).

в нанокompозите. Азотные фазы по базальным рефлексам приближены к карбамиду на низких межплоскостных расстояниях.

На ПЭМ-снимках, включая картины локальной электронной дифракции (рис. 2), наблюдается, что ГАН отличаются расширением линейной толщины кристаллических слоёв минерала. Среднее межслоевое расстояние увеличивается с 1.5–1.7 Å в исходном глауконите до 2.4–2.9 Å в нано-

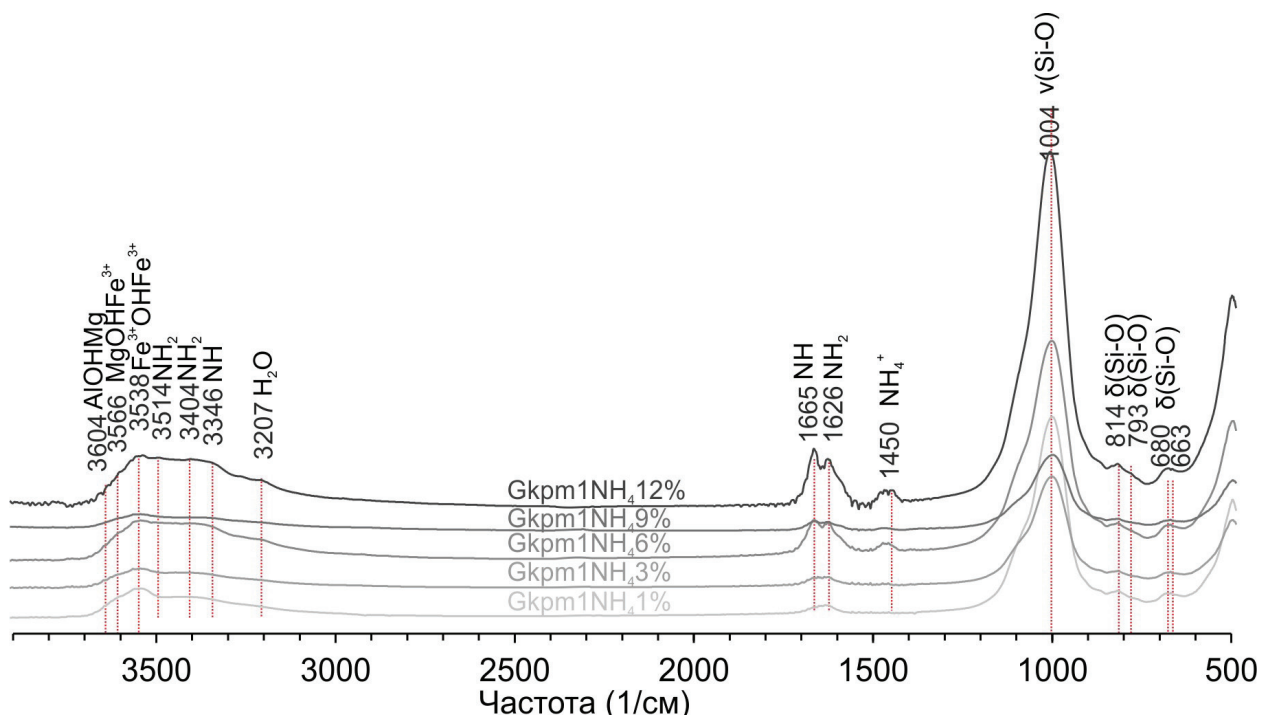


Рис. 3. ИК-спектры ГАН.

Fig. 3. FTIR spectra of GANs.

композите Gkpm1NH₄ 12 % (рис. 2). Эти результаты дополняют наблюдения по ИК-спектрам ГАН (рис. 3), где фиксируются смещения в области деформационных колебаний при частотах 1450, 1626, 1665, 3346, 3404, 3514 1/см. ГАН с 1 %-м содержанием аммония отличается слабым отклонением пиков колебаний. Однако, начиная с 3 %-го содержания аммония, на ИК-спектрах появляются двойные пики в диапазоне асимметричных колебаний при 1626 1/см и 1653 1/см, где пик при 1653 1/см, указывает на присутствие NH₂. При увеличении концентрации аммония до 6 % и более, колебание, связанное с NH₂, превращается в пик при 1665 1/см (рис. 3). Существенные изменения в области высоких частот начинают наблюдаться с 6 %-ым наноккомпозитом. Пики, характеризующие колебания NH-OH прослеживаются при 3408–3379 1/см. Это может быть связано с усилением связи между NH₄-OH в микро-поровом пространстве глауконита.

На ТГ-кривых ГАН (рис. 4А) выделяется пять следующих основных этапов потери веса: 0–110 °С, 100–185 °С, 185–325 °С, 325–590 °С и 590–1000 °С. Первый этап – это удаление влаги и физически связанной воды. Второй этап (100–185 °С) охватывает потерю воды и аммония из макропор, в то время как третий этап (185–325 °С) – выделение воды из мезопор и декомпозицию нитратного аммония (NH₃, CO₂, NO⁺). Четвертый этап (325–590 °С) связан с удалением воды и аммония из межслоевого пространства, и характеризуется потерей веса 4.0–4.3 % для активированных ГАН. В этом интервале отмечается второй пик высвобождения NH₄ и слабые NH₃, NO⁺ (рис. 4Б).

Внешний микро-вид ГАН характеризуется реликтовой морфологией глауконита, выраженной в хаотичной ориентировке микрочастиц в виде микро-хлопьев или микро-чешуек (рис. 5). Химический состав ГАН по данным СЭМ-ЭДС имеет слабые отличия от исходного глауконита при анализе минеральных частиц. В ГАН на поверхности минеральных микро-чешуек фиксируется азот с содержаниями от 0.8 до 2.5 %. При этом содержание основных оксидов остаётся стабильным за исключением отсутствия примеси Са на минеральных частицах.

Исходный глобулярный глауконит обладает удельной поверхностью 51.2 м²/г, объёмом пор 0.112 см³/г и средним размером пор 8.1 нм. В ГАН, по мере увеличения содержания аммония в активированном растворе, отмечается повышение удельной поверхности до 57.5 м²/г. Объём пор нелинейно изменяется в пределах 0.105–0.110 см³/г, а средний размер пор уменьшается до 7.6 нм, что указывает на адсорбцию добавляемых веществ в мезопорах.

В составе ГАН объём аммония, адсорбированного в микропорах (≤2 нм), определяется через смещение первого базального пика рентгеновской дифракции до 17.0 Å (рис. 1), расширени-

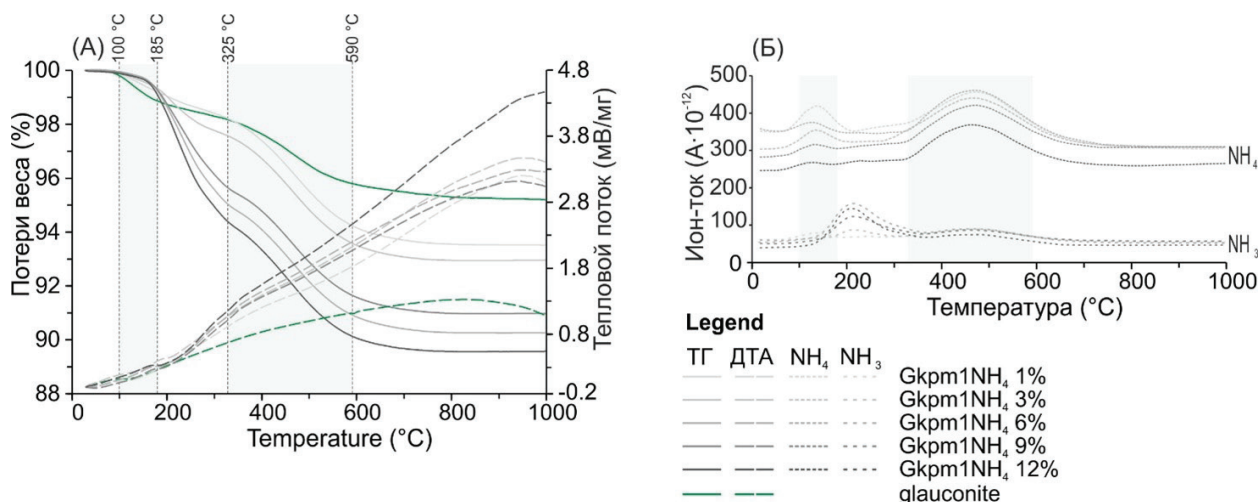


Рис. 4. (А) Кривые ТГ представлены сплошными линиями, а кривые ДТА – пунктирными линиями как для ГАН, так и для исходного глауконита. (Б) Репрезентативные кривые, полученные в результате масс-спектрометрии для ионов NH₃ и NH₄.

Fig. 4. (A) The TG curves are presented through continuous lines, while the DSC curves are illustrated using dotted lines for both the GANs and the original glauconite. (B) Representative curves from mass spectrometry for NH₃ and NH₄.

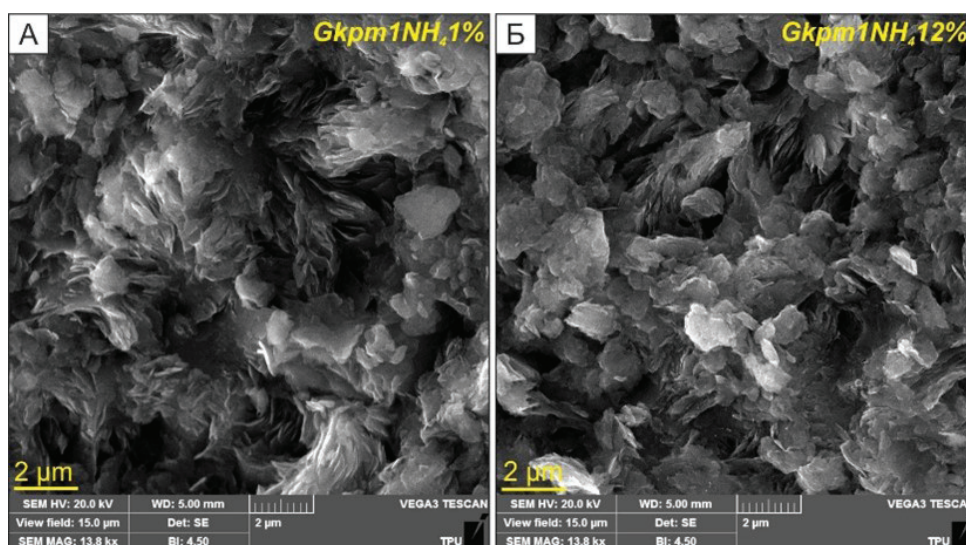


Рис. 5. СЭМ-снимки ГАН: (А) Gkpm1NH₄ 1%, (Б) Gkpm1NH₄ 12 %.

Fig. 5. (A) SEM images of GANs, labelled as (A) Gkpm1NH₄ 1%, and (B) Gkpm1NH₄ 12 %.

ем линейных размеров межплоскостного расстояния на ПЭМ-снимках, потерями веса в диапазоне температур 325–590 °С, что сопровождается выделением азотсодержащих соединений (NH₄ и NH₃; рис. 4). С увеличением концентрации NH₄⁺ в реакционном растворе с 1 до 12 мол. % доля интеркалированных нутриентов в глауконите возрастает до 4.3 %. Максимальное содержание веществ, адсорбированных в микропорах, не превышает долю смектитовых слоёв в структуре глауконита, что подчёркивает высокую адсорбционную активность межплоскостных пространств смектитовых фаз (Rudmin et al., 2023 b), вероятно, благодаря сорбционным свойствам силоксановых колец на базальных плоскостях смешанных глауконит-смектитовых фазах.

Адсорбция азотных соединений подтверждается наличием инфракрасных пиков на 1450 (NH₄⁺), 1626 (NH₂), 1665 (NH), 3346 (NH), 3404 (NH₂) и 3514 (NH₂) 1/см (Petit et al., 2006), а также через потери массы в диапазонах температур 185–325 °С (мезопоры), где наблюдаются пики ионных NH₃, CO₂, NO⁺ (рис. 4). Наполнение мезопор подтверждается уменьшением общего объёма пор и сокращением среднего диаметра пор. Это согласуется с увеличением адсорбции по данным молекулярно-динамического моделирования. При этом удельная поверхность постепенно возрастает с увеличением содержания азота в реакционном растворе.

Результаты моделирования взаимодействия базальной поверхности глауконита с различной концентрацией водного раствора NH₄NO₃ показали, что транспортные и структурные свойства раствора при концентрации аммония 6 % отличаются от других. Модельные колебательные спектры аммония для концентрации NH₄⁺ 6 % также показали смещения полос деформационных и валентных колебаний, указывая на ослабления водородных связей формируемых аммонием с различными атомами акцепторов. Ослабление водородных связей при концентрации NH₄⁺ 6 % отразилось на снижении времени ориентационной релаксации аммония, а также и на увеличении величин коэффициентов самодиффузии ионов NH₄⁺ и молекул H₂O в растворе в ГАН Gkpm1NH₄ 6 %.

Структурные свойства по данным МД моделирования объясняют кинетику высвобождения нутриентов из ГАН (рис. 6). Поэтапная мобильность аммония для 1 % и 3 % ГАН в первые 21 день активности (рис. 6 А) и трёхэтапная мобильность нитратов с 1-го по 28-й день (рис. 6 Б) объясняются последовательным расходом нутриентов в порядке уменьшения их связи с базальной поверхностью глауконита. Результаты экспериментов и МД моделирования позволяют рассуждать, что в первую очередь высвобождаются внешнесферные нитраты, после чего задействуются ионы аммония внутрисферной связи с силоксановыми кольцами базальной плоскости глауконита. Это находит отражение в потере массы из мезопор в интервале 185–325 °С (рис. 4) с зафиксированным высвобождением иона NO⁺. Пролонгированное высвобождение аммония из ГАН Gkpm1NH₄ 9 %

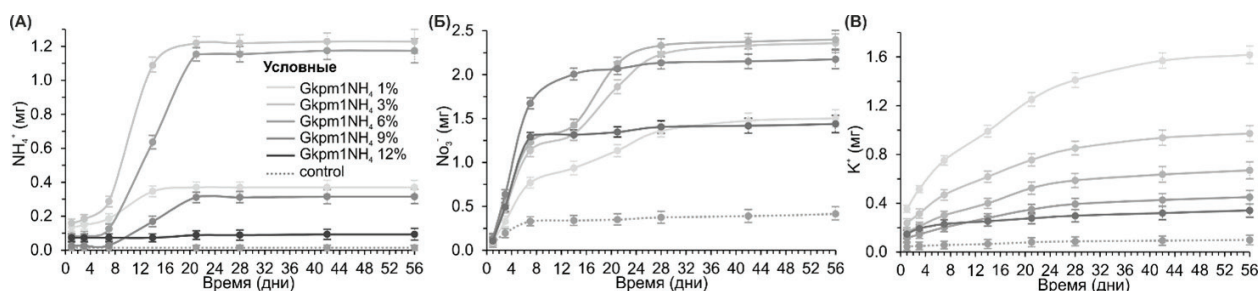


Рис. 6. Кумулятивные кривые высвобождения аммония (А), нитратов (Б) и калия (В) из ГАН. Пунктирные линии на графиках обозначают минимальные и максимальные значения кумулятивного высвобождения для каждого вещества.

Fig. 6. Cumulative curves of release dynamics for ammonium (A), nitrate (B), and potassium (C) from GANs relative to a control devoid of fertilisers, as determined through laboratory testing. Dotted lines within the graphs delineate each compound's minimum and maximum cumulative release figures.

и Gkpm1NH₄ 12 % объясняется профилями плотности О и N и коэффициентами самодиффузии NH₄⁺, NO₃⁻ в микропорах по данным МД моделирования. При этом Gkpm1NH₄ 6 % отличается трёх-этапным интенсивным высвобождением нитратов на фоне интенсивного высвобождения аммония с 7-го по 21-й день, что отвечает активизации преобладающего внутрисферного аммония относительно других ГАН. Это подтверждается повышенной подвижностью ионов аммония в Gkpm1NH₄ 6 %, выраженной в относительно высоком коэффициенте диффузии. Быстрое вращение ионов аммония в поровом растворе, разрыв и формирование водородных связей обеспечивает высокую диффузию аммония при его концентрации 6 % (и 3 %) в реагируемом растворе. Более плотная сеть водородных связей в ГАН с 9 % и 12 % аммония позволяет добиться пролонгированной диффузии ионов аммония. При этом интенсивное высвобождение аммония из Gkpm1NH₄ 1 % и Gkpm1NH₄ 3 % может быть связано с его высокой мобильностью за счёт преобладания второго типа внутрисферной координации NH₄⁺ на базальной плоскости.

Общее снижение мобильности калия (рис. 6 В) по мере повышения концентрации нутриентов в ГАН согласуется с уменьшением плотности ионов калия на базальных плоскостях глауконита и уменьшением коэффициента самодиффузии K⁺ особенно с 9 % до 12 % нанокмпозитов. Это отчасти требует дополнительного обсуждения в предполагаемом ранее механизме интеркаляции аммония в исключительно смектитовые фазы глауконита (Rudmin et al., 2023 b) и доказывает, что часть аммония замещает ионы калия на силоксановых кольцах базальной поверхности глауконита.

Оптимальная скорость прорастания овса (*Avena sativa*) по результатам лабораторных опытов при умеренной концентрации аммония в ГАН (Gkpm1NH₄ 3 %) предполагает, что такие изначальные уровни содержания нутриентов могут обеспечивать идеальный баланс питательных веществ для прорастания семян. Снижение процента всхожести при более высоких концентрациях (Gkpm1NH₄ 6 %) указывает на слабое влияние мобильных азотных соединений на жизнеспособность семян, что свидетельствует о тонком балансе между доступностью питательных веществ в ГАН и потребностями развития семян. Относительно высокие концентрации аммония в ГАН (Gkpm1NH₄ 9 %) способствуют увеличению высоты растений, что подтверждает необходимость доступность нутриента в «зрелую» вегетативную фазу овса. Лабораторные агроэксперименты показывают комплексное взаимодействие между структурно-химическими характеристиками ГАН и стадиями развития растений, подчеркивая важность понимания механизмов адсорбции нутриентов в УКД. Представленные результаты подчеркивают потенциал разработанных ГАН как эффективных удобрений.

Выводы

Адсорбция аммония в микропорах (межслоевое пространство) нанокмпозитов в первую очередь доказывается смещением базального пика рентгеновской дифракции, изменениями межплоскостных расстояний и повышенной потерей веса при высвобождении межслоевой воды в интервале 325–590 °С с фиксацией пиков ион-токов азотсодержащих соединений. Заполнение и модифика-

ция мезопор подтверждаются наличием соответствующих колебаний по ИК-спектрам, уменьшением как общего объема, так и среднего диаметра пор, в сочетании с увеличением удельной площади поверхности. Последовательные и трехэтапные кинетики высвобождения аммония и нитратов обусловлены их первичным взаимодействием с базальными плоскостями глауконита. Первостепенное высвобождение ионов нитрата из внешнесферной координации предшествует мобилизации ионов аммония, что подтверждается данными МД моделирования. ГАН Gkpm1NH₄ 6 % отличается уникальным трехэтапным высвобождением нитрата, что контрастирует с более медленным высвобождением аммония в образцах с более высокой концентрацией аммония. Экспериментальные и модельные результаты указывают на иерархическое задействование нутриентов в почве за счёт различных структурных и транспортных особенностей адсорбируемых азотных веществ на базальных плоскостях глауконита. Различные уровни двух типов внутрисферной координации аммония, внешнесферных координаций аммония и нитратов, а также сеть водородных связей обеспечивают отличительные скорости диффузии аммония, нитратов и калия в минеральных нанокompозитах, подготовленных при разных концентрациях аммония в растворе. Контрастное уменьшение подвижности калия для ГАН Gkpm1NH₄ 9 % и Gkpm1NH₄ 12 % предполагает, что ионы аммония замещают или ограничивают подвижность калия. Оптимальная всхожесть овса достигается при концентрации аммония 3 %, что указывает на подходящий баланс питательных веществ для прорастания семян. Увеличение концентрации аммония в ГАН благоприятно влияет на рост и урожайность, при этом наивысшая урожайность наблюдается при концентрации аммония 9%. Выводы о структурных и функциональных характеристиках ГАН выявляют новое направление для инноваций в области создания удобрений для агроиндустрии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-77-10002 «Нанокompозиты на основе глинистых минералов как новые экологически безопасные удобрения контролируемого действия»).

Литература

1. Ahmad A., Ijaz S.S., He Z. Effects of Zeolitic Urea on Nitrogen Leaching (NH₄-N and NO₃-N) and Volatilization (NH₃) in Spodosols and Alfisols // *Water*. 2021. V. 13. P. 19–21. <https://doi.org/10.3390/w13141921>.
2. Alrbaihat M. R. Al-Rawajfeh A. E., Alshamaileh E. A mechanochemical preparation, properties and kinetic study of kaolin-N, P fertilizers for agricultural applications // *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2021. V. 30. P. 265–271. <https://doi.org/10.1515/JMBM-2021-0028/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
3. Borges R., Brunatto S. F., Leitão A. A., De Carvalho G. S. G., Wypych F. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers // *Clay Minerals*. 2015. V. 50. P. 153–162. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.2.01>.
4. Borges R., Prevot V., Forano C., Wypych F. Design and Kinetic Study of Sustainable Potential Slow-Release Fertilizer Obtained by Mechanochemical Activation of Clay Minerals and Potassium Monohydrogen Phosphate // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 56. P. 708–716. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04378>.
5. Boyandin A. N., Kazantseva E. A., Varygina D. E., Volova T. G. Constructing Slow-Release Formulations of Ammonium Nitrate Fertilizer Based on Degradable Poly(3-hydroxybutyrate) // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017. V. 65. P. 6745–6752. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01217>.
6. Chakraborty R., Mukhopadhyay A., Paul S., Sarkar S., Mukhopadhyay R. Nanocomposite-based smart fertilizers: A boon to agricultural and environmental sustainability // *Science of The Total Environment*. 2023. V. 863. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160859>.
7. Cygan R. T., Greathouse J. A., Kalinichev A. G. Advances in Clayff Molecular Simulation of Layered and Nanoporous Materials and Their Aqueous Interfaces // *Journal of Physical Chemistry C*. 2021. V. 125. P. 17573–17589. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C04600/ASSET/IMAGES/LARGE/JP1C04600_0003.JPEG.
8. Cygan R. T., Liang J. J., Kalinichev A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 1255–1266. <https://doi.org/10.1021/JP0363287>.
9. Dasi E., Rudmin M., Banerjee S. Glauconite applications in agriculture: A review of recent advances // *Applied Clay Science*. 2024. V. 253. P. 1–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107368>.

10. Drits V. A. A., Dainyak L. G., Muller F., Besson G., Manceau A. Isomorphous Cation Distribution in Celadonites, Glauconites and Fe-illites Determined by Infrared, Mössbauer and EXAFS Spectroscopies // *Clay Minerals*. 1997. V. 32. P. 153–179. <https://doi.org/10.1180/claymin.1997.032.2.01>.
11. Duan Q., Jiang S., Chen F., Li Z., Ma L., Song Y., Yu X., Chen Y., Liu H., Yu L. Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review // *Industrial Crops and Products*. 2023. V. 192. P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116075>.
12. Elsabagh S. S., Elkhatib E. A., Rashad M. Novel nano-fertilizers derived from drinking water industry waste for sustained release of macronutrients: performance, kinetics and sorption mechanisms // *Scientific Reports*. 2024. V. 14. P. 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56274-0>.
13. Jariwala H., Santos R. M., Lauzon J. D., Dutta A., Wai Chiang Y. Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and effect on environmental parameters // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. P. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20890-y>.
14. Karimi E., Abdolzadeh A., Sadeghipour H. R., Aminei A. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants // *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2012. V. 58. P. 983–993. <https://doi.org/10.1080/03650340.2011.557369>.
15. Lawrencía D., Wong S. K., Low D. Y. S., Goh B. H., Goh J. K., Ruktanonchai U. R., Soottitantawat A., Lee L. H., Tang S. Y. Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release // *Plants*. 2021. V. 10. P. 1–26. <https://doi.org/10.3390/plants10020238>.
16. Liu Y., Wang J., Chen H., Cheng D. Environmentally friendly hydrogel: A review of classification, preparation and application in agriculture // *Science of The Total Environment*. 2022. V. 846. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157303>.
17. Mañosa J., la Rosa J. C., Silvello A., Maldonado-Alameda A., Chimenos J. M. Kaolinite structural modifications induced by mechanical activation // *Applied Clay Science*. 2023. V. 238. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.106918>.
18. Odin G. S., Matter A. De glauconiarum origine // *Sedimentology*. 1981. V. 28. P. 611–641.
19. Peng C., Wang G., Zhu X., Qin L., Shao X. Adsorption of ammonium ions onto the external surface of smectite: Effects of layer charge, concentration, anion and comparison with interlayer adsorption // *Applied Clay Science*. 2022. V. 230. P. 106716. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106716>.
20. Petit S., Righi D., Madejová J. Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge // *Applied Clay Science*. 2006. V. 34. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>.
21. Rashid M., Hussain Q., Khan K. S., Alwabel M. I., Hayat R., Akmal M., Ijaz S. S., Alvi S., Obaid-ur-Rehman. Carbon-Based Slow-Release Fertilizers for Efficient Nutrient Management: Synthesis, Applications, and Future Research Needs // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2021. P. 1–26. <https://doi.org/10.1007/s42729-021-00429-9>.
22. Rudmin M., Banerjee S., Makarov B., Ibraeva K., Konstantinov A. Mechanical Activation of Smectite-Based Nanocomposites for Creation of Smart Fertilizers // *Applied Sciences*. 2022. V. 12. P. 1–11. <https://doi.org/10.3390/AP12020809>.
23. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A., Makarov B., Martemyanov D. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer // *Applied Clay Science*. 2017. V. 150. P. 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.035>.
24. Rudmin M., Banerjee S., Yakich T., Tabakaev R., Ibraeva K., Buyakov A., Soktoev B., Ruban A. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures // *Applied Clay Science*. 2020. V. 196. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775>.
25. Rudmin M., Makarov B., López-Quirós A., Maximov P., Lokteva V., Ibraeva K., Kurovsky A., Gummer Y., Ruban A. Preparation, Features, and Efficiency of Nanocomposite Fertilisers Based on Glauconite and Ammonium Dihydrogen Phosphate // *Materials*. 2023 a. V. 16. P. 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma16186080>.
26. Rudmin M., Maximov P., Dasi E., Kurovsky A., Gummer Y., Ibraeva K., Kutugin V., Soktoev B., Ponomarev K., Tararushkin E., Makarov B., Ruban A. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites // *Applied Clay Science*. 2023 b. V. 243. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107075>.
27. Rudmin M., Oskina Y., Banerjee S., Mazurov A., Soktoev B., Shaldybin M. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential // *Applied Clay Science*. 2018. V. 162. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.033>.

28. Rudmin M. A., Reva I. V., Yakich T. Y., Soktoev B. R., Buyakov A. S., Tabakaev R. B., Ibraeva K. Montmorillonite as a prospective composite mineral for the creation of modern slow-release fertilizers // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. 2021. V. 332. P. 14–22. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/2995>.
29. Tararushkin E. V., Pisarev V. V., Kalinichev A. G. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified ClayFF force field // Cement and Concrete Research. 2022. V. 156. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106759>.