# Содержание

Введение

Значение и функции удобрений

Фосфорные удобрения

Суперфосфат

Гранулированный суперфосфат

Концентрированный суперфосфат (двойной и тройной)

Преципитат

Обесфторенный фосфат

Фосфатшлак мартеновский

Использование фосфоритов на удобрение без химической переработки

Вивианит

Костяная мука

Особенности применения фосфатных удобрений

Список литературы

Приложения

# Введение

Промышленность минеральных удобрений — одна из базовых отраслей химического комплекса России. Производственный потенциал отрасли составляют свыше тридцати специализированных предприятий, выпускающих более 13 млн т азотных, калийных и фосфорных удобрений в год. На долю Российской Федерации приходится до 6—7% общемирового выпуска удобрений. Отрасль вырабатывает более 20% продукции химического комплекса в стоимостном выражении, а ее доля в структуре экспорта химических отраслей превышает треть. На фоне других отраслей химического комплекса промышленность минеральных удобрений выглядит самой благополучной.

В России часть предприятий по производству фосфорных удобрений расположена в непосредственной близости от месторождений фосфорного сырья — фосфоритов (Воскресенск, Кингисепп). Производством фосфорных удобрений заняты также некоторые центры цветной металлургии (Красноуральск), где сырьем служат отходящие при металлургическом процессе газы, насыщенные серой.

Основные добытчики фосфорного сырья в России — ОАО «Апатит» и Ковдорский ГОК. Оба расположены в Мурманской обл., за полярным кругом, что существенно повышает расходы на транспортировку до центров производства удобрений, особенно до Балакова, Мелеуза и Белореченска.

Лидерами в производстве фосфорных удобрений остаются ОАО «Аммофос» (Череповец), ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» и ОАО «Акрон» (Великий Новгород). (см. приложения 1; 2)

# Значение и функции удобрений

Классик естествознания Климент Аркадьевич Тимирязев справедливо считал, что все искусство земледелия сосредоточено в одной точке — в питании растений. Он говорил, что недоедание людей начинается с голодания растений. К.А.Тимирязев неоднократно подчеркивал, что истинный кормилец человека не земля, а растения. «Освобождение» растений от «власти земли» он считал самой актуальной задачей агрономической науки. Действительно, лишь в сравнительно редких случаях сельскохозяйственные культуры находят в почве обилие воды и все необходимые элементы пищи в легкоусвояемой форме, в достаточном количестве и в правильном соотношении. Обычно же в практике земледелие сталкивается с недостатком то влаги, то двух-трех и даже более питательных веществ, без устранения дефицита которых растительный организм не может нормально развиваться и обеспечивать высокую продуктивность.

Не удивительно поэтому, что до тех пор, пока агрономическая химия не изучила законов питания растений и не предложила уже столетие с четвертью назад нового приема управления процессом питания—применения минеральных удобрений,— урожаи культур ни в одной стране не отмечались ни высоким уровнем, ни стабильностью.

С течением времени на примере целых стран выяснилось, что урожай все более и более становится функцией удобрений (Д. Н. Прянишников).

Хорошо известно, что рациональное применение удобрений способствует более экономному использованию воды растениями, усиливает их питание, повышает урожай и улучшает его качество, делает почвы более плодородными. Однако разумное использование большого ассортимента современных удобрений требует знаний как агрохимических свойств почвы, так и физологических особенностей возделываемых культур, не говоря уже о составе, видах и качестве самих удобрительных веществ. Избытком удобрений нельзя заменить недостатка знаний, сказал ученик и преемник Тимирязева, выдающийся агрохимик XX века академик Д. Н. Прянишников.

Наука о круговороте веществ в земледелии, питании растений и регулировании этого процесса с помощью удобрений — агрономическая химия — сложилась в первой половине прошлого века. Она нашла яркое выражение в работах Ж- Батиста Буссенго (1836)-

Агрохимия изучает потребление растениями питательных элементов из почвы, удаление их с урожаями и возвращение с удобрениями (местными, в большинстве своем органическими и промышленными, — в основном — минеральными).

Те элементы, которые необходимы всем растениям в довольно больших количествах, но содержатся в почве в доступных растениям соединениях в относительно небольших запасах, могут оказаться дефицитными. А это рано или поздно, но неизбежно приведет к падению урожаев. В большинстве типов почв в таком положении оказываются два питательных вещества — азот и фосфор. Нередко это же характерно и для калия, хотя обычно во всех почвах его во много раз больше, чем азота и фосфора вместе взятых.

На практике отчетливо проявляется слабая доступность культурным растениям почвенных резервов: и азота, и фосфора, и калия; как правило, лишь около 1 % того или иного питательного элемента от его общего наличия в почве находится в доступном растениям состоянии. А этого зачастую бывает мало для хорошего урожая.

Химические и биологические процессы, протекающие в почве, способствуют постепенному переходу богатства почвы в ее плодородие. Цель удобрения состоит в устранении разрыва между необходимым количеством того или иного потребного культуре питательного вещества и тем, которое может дать почва для достижения высокого урожая.

Однако, отмечая большие достижения науки в области изучения питания растений, необходимо подчеркнуть, что далеко не все, связанное с усвоением корнями питательных веществ из почвы, выяснено и есть еще нерешенные проблемы.

# Фосфорные удобрения

Из всех минеральных удобрений, изготовляемых промышленностью, первыми появились фосфорные. Исторически это было неизбежно, если принять во внимание безусловную необходимость фосфора для всех растений, постоянное удаление за пределы земельной территории хозяйств взятого из почвы фосфора с товарной продукцией и отсутствие естественного притока в почву фосфатов.

Применение навоза, известное уже на заре сельскохозяйственного промысла, в известной мере поддерживало круговорот веществ в земледелии, особенно в докапиталистических общественных формациях, когда хозяйства оставались в основном натуральными, отчуждение продукции не носило ярковыраженного характера и наряду с пашней имелось много луговых угодий, фосфор которых через корма и навоз перекачивался на поля.

Однако этот круговорот веществ оказался резко нарушенным с развитием капитализма и распространением товарного производства на сельское хозяйство, когда обмен продуктами между городом и деревней неизмеримо вырос и распаханными оказались не только все земли полевого назначения, но и большая часть лугов. При таком положении даже полное использование навоза и прочих отходов самого сельскохозяйственного производства уже не могло поддерживать на должном уровне режим питания растений (в том числе и фосфорного) в почве.

Навоз не в состоянии вернуть почве азота и фосфора зерна, проданного хозяйством на сторону, а между тем в составе зерна уходит две трети фосфора, три пятых азота и лишь одна седьмая калия, взятых хлебами из почвы. При господствовавшей трехпольной системе земледелия хлеба занимали две трети всей пашни. Из этих цифр видно, что нетоварная часть урожая хлебов, используемая в животноводстве и переходящая в навоз, не могла служить для поддержания круговорота веществ о земледелии на данном уровне урожайности.

С введением в ряде стран на протяжении XVIII—XIX столетий полевого травосеяния и корнеплодов в более интенсивной плодосменной системе земледелия, когда положение с азотом благодаря бобовым культурам стало постепенно улучшаться, недостаток фосфора еще более усилился. Причиной тому было не только более высокое потребление фосфатов бобовыми культурами (клевер, люцерна, горох и другие), а также картофелем и свеклой, чем хлебами, но и исчезновение паров (пашню стали на 100% засевать) и повышение урожаев зерновых. Вместе с тем обострилась нужда в калии, которого пропашные культуры и бобовые травы потребляли больше, чем зерновые хлеба.

Внешним проявлением недостатка фосфора в почве являлось падение умолота хлебов, то есть расширение в составе урожая отношения между зерном и соломой в пользу соломы. Теперь мы знаем, что дело не ограничивается этим, ибо ухудшается и качество зерна, в котором из-за фосфорной недостаточности понижается содержание протеина и накапливаются амиды, не использованные в процессе синтеза белковых веществ (А. Демолон, 1961). Амиды же не в состоянии,: заменить белок в питании людей, хотя жвачные животные частично используют и амидный азот.

Из всех органов растения содержание фосфора наиболее стабильно в семенах; в вегетативной массе оно подвержено значительным колебаниям. Поэтому и наблюдается при фосфорном голоде недобор прежде всего зерна, в то время как солома, хотя и с меньшим содержанием фосфатов, еще сохраняет прежний вес. То же следует сказать и об аналогичных органах других культур.

Сведения о важности фосфорнокислых солей для питания растений в научных кругах начали распространяться еще в нервом десятилетии XIX века, однако потребовалась энергичная пропаганда Ю. Либиха (1840) для того, чтобы этим веществом заинтересовались и практики. Патент на производство первого фосфорного удобрения взят был Дж. Лоозом в 1842 г.

Производство сводилось к обработке ископаемых веществ, богатых фосфором — капролитов серной кислоты, с переводом трехзамещенного фосфата кальция в однозамещенный, растворимый в воде и доступный растениям. Сырьем служили и кости животных. Известно, что кости, наряду с печной золой, применяли на удобрение задолго до этого. Но медленное разложение костей в почве заставило искать способ ускорения этого процесса. Вскоре найден был более надежный источник фосфатного сырья — фосфориты, на основе которых и до сих пор ведется суперфосфатное производство во всем мире. В СССР главным источником сырья является апатит и в меньшей степени — фосфориты.

Фосфориты образовались в отдаленные геологические эпохи двумя путями: при минерализации скелетов живых существ, населяющих Землю в отдаленные геологические эпохи, и осаждением фосфорной кислоты кальцием из воды. Мировые запасы фосфатного сырья распределяются, по данным 6-го Международного конгресса по удобрениям, следующим образом (в млрд. т Р205): Марокко 21, США—13,5, СССР—7,6, Тунис — 2, Алжир — 1, а всего — 46,7.

Апатит — изверженная порода, широко распространенная в мелкораздробленном состоянии, хотя и в очень небольших количествах в материнских породах, на которых возникли почвы. Но крупные залежи этого минерала крайне редки. Самое большое из них открыто было в 1926 г. в Хибинах (Кольский полуостров) за Полярным кругом. Вскоре его начали разрабатывать, и с тех пор оно является основой советской суперфосфатной промышленности. Незначительные и менее ценные по составу месторождения апатитов имеются на Урале и в Южном Прибайкалье, за рубежом — в Бразилии, Испании, Канаде, США и Швеции, но они пока не эксплуатируются.

Залежи фосфоритов встречаются чаще. Однако Западная Европа лишена их в количествах, пригодных для разработки. Почти нет их и в Азии, кроме Советского Союза и Китая (Юн-нань).

Богатейшие месторождения фосфоритов эксплуатируются в ряде стран Северной Африки (Марокко и частично Тунис, Алжир). Их вывозят во многие государства; импортировала их и дореволюционная Россия. На американском континенте ценные залежи фосфоритов найдены во Флориде, в Теннеси ив других штатах. Наши отечественные месторождения фосфоритов были открыты в конце XVIII века, но изучать их стали позднее— во второй половине XIX столетия. В этом направлении много сделал профессор агрономической химии Петербургского земледельческого института А. Н. Энгельгардт, которому принадлежит и первая успешная попытка применения размолотых фосфоритов для удобрения подзолистых почв Смоленской области. До этого ими мостили шоссе и улицы в городах.

К сожалению, по содержанию фосфора и богатству полуторными окислами, большая часть наших фосфоритов принадлежит к низкокачественным, что затрудняет их переработку на суперфосфат. Наиболее ценное месторождение фосфоритов находится в горах Каратау (Южный Казахстан). Апатит же предварительно надо отделять от сопровождающего его минерала нефелина. Для этого тонко измельченную породу взмучивают в воде, в которую добавлен специальный реагент (тюлений жир, жидкое стекло, керосин). Через воду интенсивно продувают воздух. Реагент пристает к частицам апатита и тем обеспечивает поглощение ими пузырьков воздуха. Частицы апатита всплывают в виде пены, их сливают, а нефелин остается снизу и уносится током воды. Такой метод разделения твердых тел называется флотацией. Обогащенный апатит содержит 39—40% Р2О5,.

Нефелин также находит применение в различных отраслях народного хозяйства. Для кислых почв он служит подходящим источником калия.

По растворимости все фосфорные удобрения могут быть разделены на три группы: 1 — растворимые в воде (легкоусвояемые всеми культурами), 2 — нерастворимые в воде, но растворяющиеся в слабых (в том числе и органических) кислотах и потому также доступные растениям и 3—нерастворимые в воде и плохо растворяющиеся в слабых кислотах, неусвояемые для подавляющего большинства культур, если эти соединения не разлагаются кислыми почвами с появлением более легкорастворимых солей. В мире наиболее распространена первая группа удобрений. К ней относится суперфосфат, который получают из апатитов или фосфоритов.

#

# Суперфосфат

При действии серной кислотой концентрации 57% и выше «а тонкоизмельченное фосфатное сырье получают смесь монофосфата кальция и безводного сульфата кальция, вытесняют фтористый водород, который улетучивается. Реакция идет следующим путем:

[Ca3(P04)2]3-CAF2 + 7H2S04 + 3H20 = = 3Ca(H2P04)2-H20 + 7CaS04 + 2HF.

На 1 т сырья расходуют около 1 т кислоты и получают до 2т готовой продукции. Поэтому содержание фосфора в удобрении оказывается примерно вдвое ниже, чем в «сходном сырье. В этом главная причина непригодности низкопроцентных фосфоритов для переработки на суперфосфат. Из апатитового концентрата получают суперфосфат, содержащий 18,7—19% P205 в усвояемой для (растений форме. Высший сорт удобрения имеет даже 19,5% Р2О5, в то же время продукция, получаемая при переработке каратауского фосфорита, содержит всего лишь 14% Р2О5 (в исходном сырье 26—29% Р2О5).

Наряду с записанной выше главной реакцией между трех-кальциевым фосфатом и серной кислотой происходят и другие взаимодействия. Так, в местах, где из-за несовершенства перемешивания получается некоторый избыток серной кислоты, трехкальциевый фосфат разлагается полностью:

[Ca3(PO4bb-CaF2+10H2SO4 = 6H3PO4-r-10CaSO4+2HF.

Свободная фосфорная кислота в результате последней реакции присутствует в значительном количестве: около 5% в высшем сорте и до 5,5% —в первом и более низких сортах.

Она обусловливает повышенную кислотность суперфосфата и его гигроскопичность (влаги в нем 12—15%). Приходится нейтрализовать удобрение. Напротив, в местах, где из-за неполного перемешивания получается недостаток серной кислоты, образуется двух-замещенный фосфат кальция (преципитат), который растворим в слабых кислотах. Реакция протекает так:

[Ca3(P04)2]3-CaF2+4H2S04+12H20 = = 6CaHP04-2H20 + 4CaS04 + 2HF.

Таким образом, в состав усвояемых для растений фосфатов входят монофосфат кальция, дифосфат кальция и свободная фосфорная кислота. Монофосфат и фосфорная кислота в сумме дают от 75 до 90% усвояемой P20s. Следовательно, на долю ди-фосфата приходится не более 25—10% P20s от всей усвояемой фосфорной кислоты суперфосфата. Небольшая часть трехкаль-циевого фосфата остается неразложенной. Некоторое количество фосфорной кислоты связывается железом и алюминием. Считают, что 1% окиси железа в фосфатном сырье связывает 2%. а 1% окиси алюминия—1% P20s. Свободная фосфорная кислота в суперфосфате мешает образованию гипса (CaS04-2Н20), поэтому сульфат кальция остается безводным или присоединяет лишь одну молекулу воды на две молекулы CaS04. Сульфат кальция составляет до 40% веса суперфосфата.

Суперфосфат порошковидный — вещество темно-серого (из фосфорита) или светло-серого (из апатита) цвета, с характерным запахом фосфорной кислоты. При внесении в почву он в сравнительно короткий срок превращается в дифосфат кальция:

Са(Н2Р04)2+Са(НС03)2 = 2СаНР04-2Н20 + 2С02.

Эта реакция протекает в нейтральных почвах. При наличии в почве карбонатов превращение частично идет и дальше:

Са(Н2Р04)2 + 2Са(НС03)2=Са3(Р04)2+4Н20 + 4С02.

На почвах кислых, богатых полуторными окислами, возможно образование слаборастворимых и поэтому труднодоступных растениям фосфатов железа и алюминия.

Во всех почвах часть анионов фосфорной кислоты адсорбируется положительно заряженными коллоидными частицами и в этом состоянии остается доступной растениям (фосфатные анионы Н2РО4 И НРО4" вытесняются с поверхности твердых частиц в раствор в обмен на другие анионы, преимущественно НСОз). Микрооргаиизмы также связывают некоторую долю фосфатов, переводя их в состав своего тела. Чтобы уменьшить взаимодействие суперфосфата с почвой, в ней создают удобренные очаги, во-первых, внесением в почву порошковидного суперфосфата порциями и, во-вторых, приданием ему комковатого строения.

Второй путь более приемлем, так как он легко осуществим промышленным способом, улучшает свойства удобрения и более пригоден для механизированного внесения.

# Гранулированный суперфосфат

Никаких клеящих веществ для производства гранулированного суперфосфата не требуется. Достаточно готовый порошковидный продукт несколько увлажнить и высушить во вращающемся барабане. Образуются гранулы разных размеров. Пригодными считаются те из них, которые имеют в диаметре от 1 до 4 мм. После рассева более крупные гранулы размалывают и вместе с более мелкими из них составляют «ретур». Затем его направляют на повторное гранулирование с новой партией порошковидного продукта. Ретур играет роль центров образования новых гранул. Гранулированный суперфосфат отличается более высоким содержанием усвояемой Р2О5 (19,5—22% против 14—19% в порошковидном), меньшей кислотностью (1—2,5% вместо 5—5,5% в порошковидном) и лучшими физическими свойствами, что обеспечивает хорошую рассеваемость удобрения. При соблюдении ряда предосторожностей его можно вносить даже в смеси с высеваемыми семенами.

# Концентрированный суперфосфат (двойной и тройной)

Присутствие сульфата кальция (40%) в простом суперфосфате делает его малотранспортабельным удобрением.

Нельзя, правда, сказать, что гипс для всех почв и культур служит только балластом. Для подзолистых и особенно супесчаных почв, с присущим им малым содержанием сульфатов и вообще серы, все удобрения, содержащие сульфат-ионы, более эффективны, чем лишенные их. Ряду культур (бобовые, крестоцветные и другие), потребляющих много серы, гипс в суперфосфате может быть полезным. Но для большинства растений и почв гипс почти бесполезен. Отсюда и возникло стремление избавиться от него при изготовлении двойного и тройного суперфосфата, который называют концентрированным.

Технология производства концентрированного суперфосфата имеет две фазы. В первой из них обрабатывают фосфорит (можно низкопроцентный) серной или соляной кислотой для извлечения свободной фосфорной кислоты. Реакция с серной кислотой при более широком соотношении между кислотой и фосфоритом, чем в случае приготовления простого суперфосфата, была показана выше (стр. 273). Отделив фильтрованием Н3Р04 от гипса, ею обрабатывают новую порцию фосфатного сырья (высокопроцентного) и получают концентрированный суперфосфат, то есть монофосфат кальция с небольшим количеством примесей:

[Ca3(PO4)2]3-CaF2+14H3PO4 + 10H2O = = 10Ca(H2PO4)2-H2O + 2HF.

При разложении фосфорита или апатита соляной кислотой получают фосфорную кислоту и хлористый кальций. Разделение их более сложно, и поэтому последний метод в технике пока мало распространен.

Разработан и внедряется более перспективный способ—возгонка фосфора из низкопроцентных фосфоритов при нагревании их в электропечах или в доменных печах с коксом или антрацитом в интервале 1400—1600°. Выделившийся элементарный фосфор собирается под водой, потом его сжигают в присутствии воздуха и образовавшуюся пятиокись фосфора соединяют с водой; возникает фосфорная кислота.

Р205+ЗН20 = 2НзР04.

Производство дает концентрированный суперфосфат с содержанием не менее 45% усвояемой P2Os- При этом на долю воднорастворимой должно приходиться не менее 85% от усвояемой. Свободная кислотность — не более 2,5%. Удобрение выпускают в гранулированном виде, причем гранулы на 97% должны быть прочные. Что касается диаметра гранул, то от 1 до 2 мм их должно быть не более 40%, от 2 до 4 — не менее 50%.

Имея фосфорную кислоту, можно изготовлять не только концентрированный суперфосфат, но и ряд других ценных удобрений. Еще в предвоенные годы в Кировске (Хибины) был получен при разложении апатитового концентрата фосфорной кислотой суперфосфат, содержащий 50% P2Os в воднорастворимой форме.

По действию на урожай простой и концентрированный суперфосфаты, взятые в эквивалентной дозе по фосфору, дают близкий эффект. Поэтому преимущество концентрированного удобрения заключается в уменьшении затрат на упаковку, перевозку, хранение и внесение в почву.

# Преципитат

Это белый или светло-серый порошок. Получают преципитат нейтрализацией фосфорной кислоты известковым молоком (суспензией гидрата окиси кальция):

Н3Р04 + Са(ОН)2=СаНР04-2Н20.

Содержание P2Os в преципитате колеблется в зависимости от качества исходного сырья от 25—27 до 30—35%. Он растворяется в лимоннокислом аммонии и доступен всем растениям. Вносят его под вспашку или культивацию в тех же дозах по фосфору, что и суперфосфат. Преципитат обладает хорошими физическими свойствами, не прослеживается, хорошо рассевается машинами.

# Обесфторенный фосфат

Суперфосфатная промышленность — одна из главных потребителей серной кислоты во всем мире, между тем добыча серы и минералов пиритов (сырье для производства H2SOj) не поспевает за ростом потребностей в этой кислоте.

Техническая мысль работает над проблемой бескислотного разложения фосфоритов и апатитов при выработке фосфорных удобрений. Большие успехи достигнуты в области термической переработки. Особенно перспективно изготовление обесфторенного фосфата. Сущность процесса сводится к прокаливанию при 1400—1450° апатита (с добавлением 2—3% кремнезема) или каратауского фосфорита (с прибавлением извести) в присутствии водяных паров. В этих условиях кристаллическая решетка апатита разрушается и 90% фтора удаляется. Получается трехкальциевый фосфат, растворимый в слабых кислотах; при переработке апатита удобрение содержит 30—32% Р2О5, при прокаливании фосфорита — 20—22%. На 70—92% эти фосфаты растворимы в 2%-ной лимонной кислоте, что и указывает сна возможность их положительного действия на растения. Установлено, что при основном внесении суперфосфата и обесфторенного фосфата в равных дозах Р2О5 они близки по эффективности. Обесфторенный фосфат находит применение и для минеральной подкормки животных.

# Фосфатшлак мартеновский

При получении стали из чугуна образуется шлак, хотя и бедный фосфором, но имеющий ценность как фосфорное удобрение. Фосфатшлак содержит двойную соль тетрафосфата и силиката кальция, а также железо, марганец, магний и некоторые другие вещества, имеет от 8 до 12% Р2О5, почти полностью растворимой в 2%-ной лимонной кислоте. Удобрение сильнощелочное. Фосфатшлак не выгодно перевозить на далекие расстояния, его необходимо применять вблизи мест получения на кислых и слабокислых почвах. Мартеновский шлак вносят только как основное удобрение (под вспашку).

# Использование фосфоритов на удобрение без химической переработки

В России много месторождений фосфоритов, бедных фосфором и не пригодных для химической переработки. Еще Энгельгардт в конце прошлого века сделал успешные попытки применения тонко размолотых фосфоритов, однако научная разработка этого вопроса принадлежит Д. Н. Прянишникову.

Уже первые эксперименты, проведенные в песчаных культурах с различными растениями, позволили установить, что злаки или совершенно неспособны питаться фосфорной кислотой фосфоритов, или проявляют эту способность лишь в очень слабой степени. Однако горчица и люпин усваивали фосфор фосфоритной муки вполне удовлетворительно. В дальнейшем такая способность выявлена у гречихи, гороха и конопли (правда, к двум последним культурам это относится в меньшей степени). Теперь к этой группе растений причисляют еще донник и эспарцет.

В серии опытов с различными почвами Д. Н. Прянишников показал, что подзолистые и кислые торфянистые почвы делают фосфор фосфорита доступным и злакам. Нейтральные же черноземы к этому неспособны.

В начале текущего столетия до появления работ К. К- Гед-ройца оставалось неясным, каков же механизм разложения фосфорита в почве. Изучая коллоиды почвы, он пришел к заключению (1911) о возможности обменного поглощения почвами не только катионов кальция, магния, калия, натрия, аммония, но и водорода. Последний, накапливаясь в подзолистых почвах, снижает насыщенность их основаниями, повышает потенциальную кислотность. Она и служит средством перевода фосфорита в растворимые соединения.

После К. К- Гедройца ученые установили, что потенциальная кислотность по своей природе неоднородна: наблюдается более активная — обменная и менее подвижная — гидролитическая кислотность. Для прогноза возможности применения фосфорита достаточно знать их суммарное значение в мг-экв. на 100 г почвы.

Доказано, что почва разлагает фосфорит при потенциальной кислотности от 2,5 и выше мг-экв на 100 г почвы (Б. А. Голубев). Действие фосфоритной муки проявляется тем сильнее, чем выше потенциальная кислотность и чем ниже содержание подвижных фосфатов в почве (когда их для питания культур недостаточно).

В разрешение проблемы фосфоритования почв ценный вклад внес А. Н. Лебедянцев. Ему принадлежит мысль о применении фосфоритной муки и в зоне выщелоченных черноземов со значительной потенциальной кислотностью. Он изучал действие фосфорита и суперфосфата на Шатиловской (ныне Орловской) опытной станции. Результаты его работ получили подтверждение во многих других пунктах зоны выщелоченных (северных) черноземов и там, где среди мощных черноземов встречаются выщелоченные.

В дальнейшем подтвердилось, что аморфные фосфориты лучше действуют, чем кристаллические. Еще важнее, однако, тонина размола фосфорита: чем меньше диаметр его частиц, тем выше их удельная поверхность, а следовательно, и возможность более тесного контакта с почвенными коллоидами, несущими на своей поверхности Н-ионы. Все кислоты, находящиеся в почвенном растворе (угольная, прочие минеральные, а также органические), также скорее провзаимодействуют с мельчайшими частицами фосфоритной муки и переведут ее фосфаты в растворимые формы. Опыты на Долгопрудной агрохимической станции имени Д. Н. Прянишникова (Московская область, кислая тяжелосуглинистая оподзоленная почва) показали, что фосфорит тонкого размола (0,08 мм) по влиянию на урожай зерна озимой ржи приближается к суперфосфату (при равной дозе — по 45 кг Р205 на 1 га), в то время как фосфоритная мука более грубого размола (0,17 мм) отставала в действии от суперфосфата.

Д. Н. Прянишников выяснил также роль сопутствующих фосфориту удобрений. Выяснено, что все физиологически-кислые удобрения (аммиачные соли и в меньшей мере — калийные, кроме золы карбоната калия и нефелина) усиливают разложение фосфоритной муки в почве, физиологически-щелочные соли — ослабляют, а нейтрализация почвенной кислотности и вовсе приостанавливает его. Вполне очевидно, что известкование почв перед внесением фосфорита недопустимо, поскольку известь реагирует прежде всего с кислотами почвенного раствора и наиболее подвижной частью потенциальной кислотности (обменной) твердой фазы почвы. Так ограничивается и затягивается на большой срок взаимодействие фосфорита с почвой. Наблюдения показали, что при наличии карбоната кальция в самом фосфорите он не разлагается в почве до тех пор, пока не растворится входящая в его состав углекислая известь. Однако, спустя несколько лет после фосфоритования, когда реакция фосфоритной муки с почвой хотя бы частично произойдет, известкование кислых почв умеренной дозой возможно.

Хорошо разлагают фосфорит кислые торфа. Еще до революции в лаборатории Д. Н. Прянишникова было показано, что при широком отношении между верховым торфом и фосфоритом (100:1) последний полностью переходит в воднорастворимые соединения. Но в столь полном разложении нужды нет. Вполне достаточно, если фосфорит превратится в двухзамещенный фосфат кальция. Исходя из этого установлено, что торфо-фосфоритные компосты можно готовить при отношении торфа к фосфориту 95:5 или 90: 10.

Не следует думать, что для таких компостов годны только верховые торфа. Большинство низинных торфов для того, чтобы разложить фосфорит, также обладает достаточно высокой потенциальной кислотностью. К тому же они значительно богаче азотом и зольными элементами, чем верховые торфа. Для усиления биологической деятельности в торфокомпостах к ним желательно добавлять около 10% навоза или навозной жижи. Через несколько месяцев такие компосты бывают годны для внесения в любые почвы и под все культуры.

Высокое действие характерно и для навозно-фосфоритных компостов, при заготовке которых 2—3% фосфорита добавляю г в стойле или при укладке навоза в штабеля.

Из всех фосфорных удобрений фосфоритная мука оказывает наиболее длительное последействие на урожай. Фосфорито-вать кислые и слабокислые почвы следует лишь один раз за ротацию даже самого длинного севооборота. Но припосевное внесение суперфосфата необходимо практиковать под все культуры. При таком сочетании нерастворимого и растворимого удобрений достигается и экономия их и хорошо удовлетворяются потребности растений. Надо только заботиться о достаточном уровне питания культур другими элементами (азот, калий), при недостатке которых одним фосфором нельзя поправить дело. Нередки случаи, когда в почве недостает и некоторых микроэлементов.

# Вивианит

Вивианит (болотная руда) — фосфорнокислая закисная соль железа — Fe3(PO.i) -8Н2О. Чистый вивианит содержит 28,3% Р2О5. Он встречается под слоем торфа в виде белесой массы, загрязненный имеет от 12 до 26% Р2О5. На воздухе быстро синеет. От капли перекиси водорода посинение наступает моментально. Болотная руда — хороший источник фосфора для культур на подзолистых, серых лесных почвах и выщелоченных черноземах. Она легко рыхлится при высыхании и удовлетворительно рассевается. Известкование усиливает ее действие.

В практике при незначительной мощности месторождений вивианита его не отделяют от торфа, а вносят в почву в виде торфо-вивнанитовой смеси.

# Костяная мука

В костях находят около 60% трехзамещенного фосфата кальция и немного такой же соли магния. Существуют различные способы обработки костей кислотами или щелочами для повышения их эффективности. Хорошо, если органическими растворителями из костей предварительно извлекают жир. Это не только дает ценный технический продукт, но и делает кости хрупкими, поддающимися тонкому размолу, усиливает их действие при внесении в почву. Еще лучше после обезжиривания, обрабатывая кости паром, извлекать из них клеящие вещества и желатин. При этом содержание азота в костях падает с 3—5 до 0,7—1,2%, а количество Р2О5 повышается с 15— 20 до 29—34%- На кислых и слабокислых почвах костяная мука, как и фосфоритная, дает несколько больший положительный эффект (особенно в первые после внесения годы). Но ввиду того, что значительную часть ее применяют для минеральной подкормки животных, а также на приготовление костяного угля (для очистки сахарных растворов на заводах), на удобрение костяной муки направляют немного, только не пригодную для других целей. Ее используют как основное удобрение в дозе около 90 кг **Р205** на **1** га.

# Особенности применения фосфатных удобрений

Фосфор — распространенный в природе элемент, но существует он только в виде соединении с другими элементами, главным образом с кислородом. П почве обычно содержится 0,1—0,2% Р205. Фосфор находится в виде органических и неорганических соединений.

Содержание органических соединений в почвах колеблется от 10 до 50% и зависит от количества в почве гумуса. Органические фосфорные соединения почвы почти недоступны для растений, в качестве фосфорных удобрений применяют только минеральные соли фосфорной кислоты. Количество усвояемых фосфатов в почвах невелико — около 5—10% общего фосфора почвы.

Водорастворимые фосфаты калия, натрия, аммония, магнии, кальция — лучшие источники фосфорного питания растении. Нерастворимые в воде двузамещаемые соли магния или кальция (преципитат) также хорошие источники фосфорного питания, так как в воде они быстро разлагаются (гидролизуются). Трехосновные кальциевые фосфаты становятся усвояемыми для растений только поело обработки их кислотами или взаимодействия с кислыми почвами. Фосфаты полуторных окислов (фосфаты алюминия и железа) значительно менее усвояемы, чем водорастворимые фосфаты.

У молодых растении слабо развита корневая система, которая может обеспечить поступление в растения фосфора только в том случае, когда соприкасается с усвояемыми фосфатами. Недостаток фосфора в первый период роста растений отрицательно влияет на их развитие, что в дальнейшем но может быть полностью устранено внесением фосфорных удобрений. Устой биологической особенностью фосфатного питания растений и объясняется высокая эффективность рядкового внесения водорастворимых фосфорных удобрении при посеве вместо с семенами или вблизи них. Поэтому важно обеспечить интенсивное фосфорное питание молодых растении.

Существенно улучшить фосфорное питание молодых растений нельзя ни намачиванием семян в растворах фосфатов, ни опудриванием этим удобрением. Усилить снабженце их фосфором можно лишь внесением при посеве в рядки или гнезда фосфорных удобрений в количестве 10—20 кг Ра05 па 1 га.

При внесении минеральных удобрений необходимо учитывать коэффициент использования фосфорных удобрении в тех пли иных конкретных условиях. Из азотных и калийных удобрений используется в среднем 60—70% азота и калия, а из фосфорных удобрении в год внесения только около 20—25% и в 2—3 года примерно 40% фосфора. Однократно внесенные фосфорные удобрения в больших дозах оказывают длительное последействие. Распространенное представление о том, что фосфорные удобрения в почве быстро ретроградируют, то есть переходят в неусвояемые для растений соединения, не соответствует действительности. Слабое использование их в год внесения вызывается тем, что фосфорные соединения находятся в почве в неподвижном или крайне малоподвижном состоянии и поэтому не могут быть полностью поглощены корнями растений. Фосфорные удобрения вносят в количество, в 4—5 раз превышающем вынос фосфора той прибавкой урожая (той или иной культуры), которую хотят получить.

При установлении доз фосфорных удобрений прежде всего необходимо учитывать запас усвояемых фосфатов в почве, знать величину средних урожаев, получаемых без внесения удобрений, а также последействие ранее внесенных фосфорных удобрений.

В почвенном растворе можно найти только ничтожные количества фосфора, около 1—2 мг Р206 на 1 л. Растения поглощают из почвенного раствора имеющиеся в нем фосфаты, причем могут почти полностью извлекать их, доводя содержание фосфатов до ничтожной величины (около 0,03 мг Pj06 па 1 л раствора). Взамен поглощенных и» раствора фосфатов в него поступают новые порции из твердых частиц почвы. Поэтому, несмотря на весьма малое содержание фосфатов в почвенном растворе, растения обеспечиваются этим элементом питания. Повышение концентрации фосфатов в почвенном растворе при внесении фосфорных удобрений и увеличение скорости их перехода us твердых частиц почвы в раствор улучшают фосфорное питание растений.

Поглощенные почвой фосфаты малоподвижны, они передвигаются на весьма небольшие расстояния. Крайне малая подвижность в почве фосфатов позволяет считать, что они не вымываются из почвы и что фосфорные удобрения сохраняются в ее пахотном слое.

Питание растений фосфором зависит от того, насколько быстро и густо корни растений пронизывают почву, и особенно ту ее часть, где находятся удобрения. Поэтому необходимо создавать запасы усвояемых фосфатов там, где находится активная, всасывающая часть корневой системы растений. При внесении удобрений важно правильно распределить их в почве.

Таким образом, молодые растения необходимо обеспечить достаточным количеством фосфора и иметь запасы усвояемых фосфатов в зоне устойчивой влажности почвы, так как лучшие условия питания фосфором создаются тогда, когда вода и питательные вещества используются растениями из одного и того же слоя почвы. Особенно важно это в засушливых условиях. Большую часть удобрений в этом случае нужно внести осенью под зяблевую вспашку, меньшую — весной местно, в рядки. В сильно засушливых районах, когда величина урожая определяется погодными условиями и высыхает весь пахотный слой, можно ограничиться и одним рядковым внесением (под зерновые культуры) фосфорных удобрений в малых дозах.

# Список литературы

## География. Заставский Ф.Д.,Л., 2005

# Гребцова В.И. Экономическая и социальная география России.

1. Козьева И.А. Экономическая география и регионолистика.- М.:КноРус, 2005-325с.
2. Короновский Н.В. Историческая геология.- М.:КноРус, 2006-458с.

## Природопользование. Пыльнев Т.Г. ,Л.,2005

## Региональная экономика: Учебник.- 2-е изд., прераб. и доп./ Т.Г. Морозова, М.П. Победина, Г.Б. Поляк и др.; Под ред. Т.Г. Морозовой.- М.: ЮНИТИ, 2002.- 472с.

## Территориальная структура производственных комплексов. Паломарчук М.М.,К.,2007

## Экономическая география России: Учебник/ Под ред. В.И. Видапина, М.В. Степанова.- М.: ИнфраМ, 2000.- 533с.

1. Шимов С.С. Экономическая и регионалистика. – Фин.статинформ, 2006-185с.

# Приложение 1.

# Производство минеральных удобрений в регионах РФ (в пересчете на 100% питательных веществ, тысяч тонн)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Регион | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | Место, занимаемое в Российской Федерации, 2006 |
| Российская Федерация | 15 979 | 9 639 | 9 380 | 12 213 | 13 026 | 13 562 |  |
| Центральный федеральный округ | 3 363,8 | 1 487,0 | 1 391,5 | 1 968,5 | 2 138,6 | 2 227,7 | 3 |
| Северо-Западный федеральный округ | 2 653,2 | 1 862,8 | 2 166,1 | 2 419,5 | 2 664,3 | 2 895,6 | 2 |
| Южный федеральный округ | 1 333,5 | 621,1 | 607,7 | 957,1 | 926,0 | 884,0 | 4 |
| Приволжский федеральный округ | 7 394,5 | 4 901,5 | 4 953,1 | 6 344,9 | 6 740,8 | 6 918,1 | 1 |
| Уральский федеральный округ | 398,1 | 42,7 | 42,4 | 25,3 | 26,0 | 30,9 | 6 |
| Сибирский федеральный округ | 835,7 | 724,3 | 219,0 | 498,0 | 530,2 | 606,1 | 5 |