

Введение Проблема фосфора является ключевой в земледелии Российской Федерации ввиду низкой обеспеченности почв его подвижными формами, а также резкого снижения производства и применения фосфорных удобрений из-за экономического кризиса. Внесение фосфорных удобрений на гектар пашни в связи с резким удорожанием и практически неограниченным их экспортом, по данным В.Г. Уточкина и др. (1998), уменьшилось в Российской Федерации более чем в 10 раз. По данным этих же авторов научно обоснованная потребность земледелия России в фосфорных удобрениях составляет 9-10 млн. т P_2O_5 в год [1]. Учитывая сложившиеся в земледелии России критическое положение с обеспеченностью сельского хозяйства промышленными формами фосфорных удобрений, актуальным является поиск альтернативных путей оптимизации фосфатного режима почв. Особого внимания заслуживает использование нетрадиционного минерального сырья, способного оказать непосредственное влияние на запасы фосфора в почве и обеспечить их мобилизацию за счет активного воздействия на нее [2]. На современном этапе пятая часть мировых запасов фосфора ($P_2O_5 > 2$ млрд. т) сосредоточена в Каратауском и Актюбинском фосфоритоносных бассейнах, которые принадлежат Казахстану, проблема дефицита этого сырья в России стала весьма актуальной [3]. Сырьевая база фосфоритов в России оценивается запасами в 22 млн. т. В Республике Татарстан запасы фосфоритов по прогнозам оцениваются более чем 6 млн. т и представлены более чем 20 фосфоритовыми месторождениями, протяженностью 1-3 км. Разработка их производится на глубину до 8 м, прогнозируемая возможность при адекватном финансировании - до 400 м [4]. В республике Татарстан фосфориты относятся к желваковому геолого-промышленному типу фосфатного сырья. Они проявляются в юго-западной части республики, где приурочены мезозойские образования. Фосфоритовые желваки фиксируются практически по всему разрезу мезозойских отложений в различных по вещественному составу породах. Однако их скопления, представляющие промышленный интерес, установлены лишь в волжско-валанжинском (запасы превышают 500 тыс. т) и альбском (250 тыс. т) фосфоритоносных горизонтах, с которыми связаны более 20 месторождений и проявлений фосфоритов в Татарстане. Содержание P_2O_5 в желваках достигает 20-25%. В целом по фосфоритоносной толще оно колеблется от 1,0 до 17,0% и зависит от «сгруженности» в ней желваков. Доля P_2O_5 лимонно-растворимого (P_2O_5 лим. раств.) достигает 30% относительных и составляет 1,94-7,31%. Мощность фосфоритоносной толщи оценивается в 2,0-3,5 м [3]. Для эффективного и экономически рентабельного вовлечения в сельскохозяйственное производство фосфоритных руд необходимы инновационные методы их переработки, которые в комплексе с агротехникой культуры и состоянием почвенного плодородия обеспечат доступность всех форм фосфора из фосфорита, как удобрения, и из почвы, как первоначальной основы фосфорного питания растений. Последнее

десятилетие характеризуется бурным развитием нанотехнологий, которые дают возможность производить материалы и вещества с новыми свойствами, на порядок превышающими исходную активность макроаналогов. В связи с этим актуальной задачей является разработка и получение высокоэффективных наноструктурных веществ из минерального фосфоритного сырья Республики Татарстан и разрабатывать технологии, оказывающие комплексный эффект в отношении роста, развития и урожайности растений, состояния почвенного микробиоценоза и плодородия почв [5, 6, 7, 8]. Целью исследований стало изготовление наноструктурного фосфорита (наноструктурная водно-фосфоритная суспензия (НВФС)), изучение его свойств и влияние на урожайность и качество зеленой массы кукурузы, агрохимические показатели серой лесной почвы. Были определены задачи: - изготовление из фосфоритной муки наноструктурной водно-фосфоритной суспензии (НВФС) и изучение ее физических свойств; - изучение влияния НВФС на показатели урожайности и качества кукурузы, агрохимические показатели серой лесной почвы при внесении нановещества в почву и обработке семян перед посевом. Материалы и методы исследования Материалами исследований стали фосфоритная руда Сюндюковского месторождения РТ, изготовленная из нее наноструктурная водно-фосфоритная суспензия, гибрид кукурузы Молдавская 215, почва. Химический состав фосфорита определяли методом количественного спектрального анализа на спектрометре ЭС-1 на базе дифракционного спектрографа ДФС-458С и фотоэлектронного регистрирующего устройства типа ФП-4, оснащенных компьютерной программой, без специальной пробоподготовки. НВФС изготавливали в научно-исследовательском инновационно-прикладном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО КНИТУ методом ультразвукового воздействия на минерал при частоте 18,5 кГц ($\pm 10\%$). Выходная мощность прибора УЗУ-0,25 составляла 80 Вт, амплитуда колебаний ультразвукового волновода - 5 мкм, длительность воздействия - 20 минут. Наноструктурные минералы стабилизировали деионизированной водой в концентрации 1:4. Структуру фосфорита и НВФС изучали в лаборатории «Спектроскопия, микроскопия и термический анализ» КНИТУ методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco (США). Для сканирования использовали подложки размерами 1x1 мкм², 2x2 мкм², 5x5 мкм², 10x10 мкм², 20x20 мкм². Опыты с использованием НВФС проводили в условиях вегетационного домика на базе Государственного научного учреждения Татарский НИИ агрохимии и почвоведения Российской академии сельскохозяйственных наук (г. Казань). Эксперименты закладывали в вегетационных сосудах на серой лесной среднесуглинистой почве в период 2011-2013 гг. Почва имела следующие агрохимические характеристики: содержание гумуса - 3,3% по методу Тюрина в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26213-91); P₂O₅ - 132,0 мг/кг; K₂O - 116,0 мг/кг по

методу Кирсанова в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207-91); сумма поглощенных оснований - 21,3 мг-экв./100 г почвы по методу Каппена (ГОСТ 27821-88); гидролитическая кислотность - 3,2 мг-экв./100 г почвы по методу Каппена в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26212-91), рН_{сол.} - 5,9 по методу ЦИНАО (ГОСТ 26483-85) [9]. Схема опыта предусматривала следующие варианты: контроль (без удобрений); N60K60 (фон); фон + внесение фосфоритной муки обычного помола в дозе 1,0 т/га; фон + внесение НВФС в дозах 1,0; 0,8; 0,5; 0,3 и 0,1 т/га; фон + предпосевная обработка семян НВФС в дозах 1,25; 0,75 и 0,25 кг/т. Повторность пятикратная. Дозы и способы применения НВФС определяли на основании результатов лабораторных экспериментов на разных сельскохозяйственных культурах, которые в дальнейшем использовали при проведении вегетационных опытов. В качестве минеральных удобрений (фон) использовали аммиачную селитру и хлористый калий. Результаты исследований и обсуждение

Химический состав фосфоритной муки Сюндюковского месторождения РТ, в %: P₂O₅ - 10,0-12,0; CaO - 32,8; MgO - 1,4; Fe₂O₃ - до 8,0; Al₂O₃ - 2,4; F - 2,3; CO₂ - 4,0; K₂O - 1,0; Na₂O - 1,0; SiO₂ - 18,0; SO₂ - 3,8. Минеральный состав, в %: фосфат - 64,0; глауконит и гидрослюда - 22,0; кварц - 7,0; кальцит - 0,7; глинистые минералы (смешаннослойный монтмориллонит-гидрослюдистый) - 3,0-10,0%; прочие - 0,1. Имеет зернистую структуру. С целью повышения содержания фосфора и увеличения его усвояемых форм фосфоритную руду модифицировали в фосфоритную муку и далее в наноструктурную водно-фосфоритную суспензию. Модификацию проводили в три этапа. В первый этап отмывали фосфоритную руду, при этом количество P₂O₅ в конечном продукте повышалось в 1,5-1,7 раза и достигало 20,0-24,0%, при начальном показателе - 10,0-12,0%. Во втором этапе проводили механическую активацию, что способствовало увеличению содержания доступной для растений лимонно-растворимой формы P₂O₅ в 2,5 раза. На третьем этапе путем диспергирования фосфоритной муки в деионизированной воде получали наноструктурную водно-фосфоритную суспензию с более доступными формами фосфорных соединений и других макро- и микроэлементов. Структуру и некоторые физические свойства наноструктурной водно-фосфоритной суспензии (НВФС) изучали на сканирующем зондовом микроскопе. По изображению отмечали равномерное распределение частиц фосфорита в деионизированной воде. При изучении структуры фосфорита наблюдали отчетливо сформированные частицы размерами от 360 до 1680 нм, средний размер частиц составил - 480 нм (рис. 1). До 90% частиц характеризовались однородностью размеров и только около 10% частиц имели особо крупные размеры - 1,5-1,7 мкм. Частицы располагались хаотично, образуя групповые скопления. Рис. 1 - АСМ. Трехмерное изображение частиц водной суспензии фосфорита, размер частиц 360,0-1680,0 нм После ультразвукового диспергирования наблюдали частицы продолговатой и сферической формы с

размерами от 60,0-120,0 нм. Кроме этого наблюдали более крупные образования с размерами порядка 450,0 нм (рис. 2). При более детальном изучении обнаружено, что они являются системой, состоящей из вышеупомянутых мелких частиц (рис. 3). Это свидетельствует о том, что под воздействием ультразвука произошло разделение этой системы на составляющие. Рис. 2 - АСМ.

Изображение поверхности диспергированной водно-фосфоритной суспензии Рис. 3 - АСМ. Изображение системы частиц диспергированной водно-фосфоритной суспензии. Полученные данные о строении фосфоритной муки обычного помола и наноструктурной водно-фосфоритной суспензии показывают уменьшение размеров частиц НВФС, что позволяет сделать предположение о изменении свойств наноструктурного материала. Дальнейшие исследования влияния НВФС были продолжены на почве и растениях. В вегетационных опытах были использованы способы внесения фосфоритной муки обычного помола в почву, внесение наноструктурной водно-фосфоритной суспензии в почву в дозах от 0,1 до 1,0 т/га и предпосевная обработка семян в дозе НВФС 0,25-1,25 кг/т. Анализ урожайных данных кукурузы показал, что вес зеленой массы растения по вариантам опыта находился в пределах 323,8-720,7 г/сосуд (табл. 1). Таблица 1 - Влияние различных доз и способов применения НВФС на урожай зеленой массы кукурузы в фазе молочно-восковой спелости. Варианты Вес зеленой массы, г/сосуд Прибавка, +/- % к контролю без удобрений к фону к фосмуке обычного помола Контроль без удобрений 323,8 0 -54 -94 N60K60 - фон 498,5 +54 0 -26 Фон + фосмука обычного помола по 1,0 т/га в почву 628,1 +94 +26 0 Фон + НВФС по 1,0 т/га в почву 720,7 +123 +45 +15 Фон + НВФС по 0,8 т/га в почву 712,9 +120 +43 +14 Фон + НВФС по 0,5 т/га в почву 692,2 +114 +39 +10 Фон + НВФС по 0,3 т/га в почву 653,0 +124 +31 +4 Фон + НВФС по 0,1 т/га в почву 623,1 +92 +25 -1 Фон + предпосевная обработка семян НВФС в дозе 1,25кг/т 702,8 +117 +41 +12 Фон + предпосевная обработка семян НВФС в дозе 0,75кг/т 677,9 +109 +36 +8 Фон + предпосевная обработка семян НВФС в дозе 0,25кг/т 643,1 +99 +29 +2 НСР05 3,65 г/сосуд Минимальные показатели 323,8 г/сосуд отмечены в контроле без удобрений, а максимальные 720,7 г/сосуд - в варианте при внесении в почву 1,0 т/га НВФС. Применение НВФС во всех дозах давало достоверные прибавки урожая зеленой массы кукурузы. При этом прибавка урожая зерна составила 45,0% к фону и 15,0% к фосмуке обычного помола. При внесении в почву различных доз НВФС (от 0,1 т/га до 1,0 т/га) зеленая масса кукурузы была выше на 25,0-45,0% по сравнению с фоном, на 8,0-15,0% по сравнению с фосфоритной мукой обычного помола. Вес зерна под влиянием фоновых минеральных удобрений возрос от 323,8 до 498,5 г/сосуд или на 54,0% по сравнению с контролем. В вариантах с предпосевной обработкой семян НВФС прибавка урожая зеленой массы составила от 29,0 до 41,0% по сравнению с фоном. В ходе опыта диффузная пропитка семенного материала НВФС способствовала насыщению тканей семени фосфором - главным элементом макроэргических

соединений клеток и тем самым оказывала стимулирующее действие на клеточном уровне. Стимулирующий эффект при обработке семян наблюдали вплоть до фазы цветения, что проявилось в повышении урожайности зеленой массы кукурузы. Применение НВФС при внесении в почву и при обработке семян способствовало повышению кормовой и витаминной ценности получаемой зеленой массы кукурузы (табл. 2). Таблица 2 - Качественные показатели зеленой массы кукурузы в фазе молочно-восковой спелости

Варианты	Сырой протеин, %	Сахар, %	Хлорофилл, мг/г	Клетчатка, %	Аскорбиновая кислота (витамин С), мг/100 г	Бета-каротин (провитамин А), мг/100 г
Контроль без удобрений	10,9	6,1	1,9	21,1	2,72	0,34
N60K60 - фон	11,6	10,9	3,9	21,4	3,07	0,39
Фон + фосмука обычного помола по 1,0 т/га в почву	12,3	12,8	4,1	21,7	3,51	0,44
Фон + НВФС по 1,0 т/га в почву	13,6	13,5	5,1	22,3	3,76	0,48
Фон + НВФС по 0,8 т/га в почву	13,1	13,1	4,9	22,0	3,68	0,47
Фон + НВФС по 0,5 т/га в почву	12,8	12,9	4,7	21,8	3,63	0,46
Фон + НВФС по 0,3 т/га в почву	12,7	12,9	4,3	21,5	3,57	0,43
Фон + предпосевная обработка семян НВФС из расчета 1,25 кг/т	13,3	13,3	4,8	22,1	3,69	0,41
Фон + предпосевная обработка семян НВФС из расчета 0,75 кг/т	12,9	13,0	4,5	21,9	3,62	0,39
Фон + предпосевная обработка семян НВФС из расчета 0,25 кг/т	12,6	12,9	4,4	21,6	3,56	0,39

В фазе молочно-восковой спелости в вариантах внесения НВФС в почву в дозе 1,0 т/га и при предпосевной обработке семян из расчета 1,25 кг/т выявлено наибольшее содержание сырого протеина 13,6 и 13,3%, сахара - 13,5 и 13,3%, клетчатки - 22,3 и 22,1% соответственно. При этом увеличение содержание сырого протеина составило 2,7 и 2,4%, сахара 7,4 и 7,2%, клетчатки 1,2 и 1,0% по сравнению с контролем, 2,0 и 1,7%, 2,6 и 2,4%, 0,9 и 0,7% по сравнению с фоном, 1,3 и 1,0%, 0,7 и 0,5%, 0,6 и 0,4% по сравнению с фосмукой обычного помола соответственно. Установлено существенное увеличение содержания хлорофилла на 30,8 и 23,1%, аскорбиновой кислоты - на 22,4 и 20,2% и бета-каротина - на 23,7 и 5,3% к фону соответственно. Внесение НВФС во всех дозах положительно повлияло на основные агрохимические свойства почвы - увеличилось содержание подвижного фосфора и обменного калия, повысилась сумма поглощенных оснований, снизилась обменная (рНсол) и гидролитическая кислотность (табл. 3). Таблица 3 - Влияние различных доз и способов применения НВФС на агрохимические свойства серой лесной среднесуглинистой почвы в фазе молочно-восковой спелости кукурузы

Варианты	Содержание в почве, мг/кг	Гидролитическая кислотность, мг-экв./100 г почвы	рНсол	Сумма поглощенных оснований, мг-экв./100 г почвы	Гумус, %	P2O5	K2O
Контроль без удобрений	127	114	3,2	5,7	21,5	3,27	
N60K60 - фон	130	118	3,4	5,7	21,9	3,29	
Фон + фосмука обычного помола по 1,0 т/га в почву	144	120	3,4	5,9	23,8	3,26	
Фон + НВФС по 1,0 т/га в почву	149	124	3,2	5,9	24,7	3,28	
Фон + НВФС по 0,8 т/га в почву	143	122	3,2	5,9	24,6	3,29	
Фон + НВФС по 0,5 т/га в почву	138	120	3,2	5,9	24,3	3,27	

Окончание табл. 3

Варианты	1	2	3	4	5	6	7
Фон + НВФС по 0,8 т/га в почву	143	122	3,2	5,9	24,6	3,29	
Фон + НВФС по 0,5 т/га в почву	138	120	3,2	5,9	24,3	3,27	

119 3,3 5,9 24,3 3,25 Фон + НВФС по 0,1 т/га в почву 136 118 3,3 5,8 23,5 3,25 Фон + предпосевная обработка семян НВФС из расчета 1,25 кг/т 140 121 3,4 5,8 21,4 3,32 Фон + предпосевная обработка семян НВФС из расчета 0,75 кг/т 136 119 3,4 5,7 21,8 3,35 Фон + предпосевная обработка семян НВФС из расчета 0,25 кг/т 133 118 3,4 5,7 21,8 3,36

Наибольшее увеличение содержания подвижного фосфора и калия - соответственно на 17,3 и 8,8% по сравнению с контролем, на 14,6 и 5,1% - с фоном, на 3,3 и 3,4% - с фосфоритной мукой обычного помола наблюдали в варианте с внесением НВФС в почву из расчета 1,0 т/га. Наименьшее значение этих показателей отмечали в вариантах с внесением НВФС в почву из расчета 0,1 т/га - 136,0 мг/кг и 118,0 мг/кг соответственно. В случае предпосевной обработки семян НВФС концентрация калия и фосфора была выше, чем в контроле, на 6,1...10,2%, в фоновом варианте - на 2,5...7,7%. Изменения агрохимических показателей почвы при предпосевной обработке семян, по-видимому, обусловлены интенсификацией роста и развития растений и образованием большего числа симбиотических комплексов с микроорганизмами, по сравнению с вариантами внесения НВФС в почву. В совокупности с прямым влиянием НВФС на микробиоценоз это могло привести к усилению активности микробиоты почвы в отношении использования недоступных и малодоступных форм макроэлементов. Гидролитическая кислотность почвы снижалась с увеличением доз внесения НВФС в почву. В варианте с 1,0 т/га величина этого показателя составила 3,2 мг-экв./100 г почвы, 0,1 т/га - 3,3 мг-экв./100 г почвы. При этом она снижалась, по сравнению с контролем, фоном и внесением фосфоритной муки обычного помола, что связано со значительным мелиорирующим эффектом фосфоритной муки в наноструктурном виде. В вариантах предпосевной обработки семян НВФС подобного действия не наблюдали, так как в почву ничего не вносили. Гидролитическая кислотность в указанных вариантах отмечена на уровне 3,4 мг-экв./100 г почвы, что соответствовало фоновым значениям. В вариантах с внесением в почву фосфоритной муки обычного помола и НВФС в разных дозах значение рН_{сол} возрастало до 5,8...5,9, что в определенной степени происходило благодаря ее нейтрализующему действию. В вариантах с предпосевной обработкой семян НВФС величина этого показателя составила 5,7...5,8. Внесение в почву фосфоритной муки обычного помола и в наноструктурном виде повышало сумму поглощенных оснований в почве, по сравнению с фоном на 8,7-12,8%. При заделке в почву НВФС наибольшая сумма поглощенных оснований отмечена при внесении 1,0 т/га - 24,7 мг-экв./100 г почвы, наименьшее увеличение этого показателя в варианте 0,1 т/га - 23,5 мг-экв./100 г почвы. Фосфоритная мука обычного помола способствовала увеличению суммы поглощенных оснований до 23,8 мг-экв./100 г почвы. В вариантах с предпосевной обработкой семян НВФС сумма поглощенных оснований в среднем была незначительно ниже фонового значения - 21,4...21,8

мг-экв./100 г почвы, что, на наш взгляд, можно объяснить повышенным выносом из почвы кальция и магния более мощными растениями кукурузы. Значительных изменений содержания гумуса в почве не выявлено - средняя величина этого показателя составила 3,3%. Таким образом, установлено, что по своей структуре фосфорит представляет собой конгломераты частиц размерами от 360 до 1680 нм. Ультразвуковое диспергирование позволяет получить наноструктурный фосфорит с размерами частиц двух категорий: 60,0-120,0 нм и 450,0 нм, последние являются системой частиц с размерами первой категории. Изображение поверхности фосфорита и НВФС показывает различие в форме составляющих частиц: у фосфоритов округло-овальные и округло-конусовидные, у НВФС - конусовидные. При изучении свойств наноструктурной водно-фосфоритной суспензии установлено равномерное распределение частиц в деионизированной воде. Внесение НВФС в почву способствовало повышению урожая зеленой массы кукурузы по сравнению с фоном на 25,0-45,0%, а предпосевная обработка семенного материала НВФС - на 29,0-41,0%. Применение НВФС приводило к повышению кормовой и витаминной ценности зеленой массы кукурузы. При внесении НВФС в почву в дозе 1,0 т/га и предпосевной обработке семян из расчета 1,25 кг/т увеличение содержания сырого протеина по сравнению с фоном составило 2,0 и 1,7%, сахара - 2,6 и 2,4%, клетчатки - 0,9 и 0,7% соответственно. При этом количество хлорофилла увеличилось на 30,8 и 23,1%, аскорбиновой кислоты - на 22,4 и 20,2% и бета-каротина - на 23,7 и 5,3% к фону соответственно. Применение НВФС в почву способствовало повышению содержания подвижного фосфора, по сравнению с фоном, на 14,6%, обменного калия - на 5,1%, суммы поглощенных оснований - на 12,8%, снижению гидролитическую и обменную кислотности почвенного раствора.