

УДК 553.641:068.2(477)

**НАНОСТРУКТУРИ ВЕНДСЬКИХ ТА АЛЬБ-СЕНОМАНСЬКИХ ФОСФОРИТІВ ПРИДНІСТРОВ'Я  
NANOTEXTURES OF VENDIAN AND ALB-CENOMANIAN PHOSPHATES OF THE NEARDNISTRIA**

**С.Б. Шехунова<sup>1</sup>, С.М. Стадніченко<sup>1</sup>, В.М. Палій<sup>2</sup>, В.В. Пермяков<sup>1</sup>  
Stella B. Shekhunova<sup>1</sup>, Svitlana M. Stadnichenko<sup>1</sup>, Volodymir M. Paliy<sup>2</sup>, Vitalii V. Permyakov<sup>1</sup>**

Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine, 55-b O. Honchara Str., Kyiv, Ukraine, 01601 (shekhun@gmail.com)

Досліджено нанотекстурні та наноструктурні особливості будови вендських (калюських) конкреційних та альб-сеноманських черепашкових, губкових фосфоритів двох рівнів фосфатонакопичення на території України із застосуванням прецизійних методів досліджень (сканівна електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз). Задокументовано такі наноструктури фосфоритів: глобулярна (в порожнинах, гіпергенно-кородована кристаломорфна), мікроглобулярна, інкрустаційна (глобулярна, кристаломорфна, крустифікаційна), кристаломорфна (видовжено-призматична, коротко-призматична, голчаста, субпаралельна, різноорієнтована), радіально-промениста. Виділено та описано основні генетичні типи їх наноструктур (біоморфні, мікробіальні, діагенетичні, гіпергенні та ін.). Показано, що для крейдових альб-сеноманських утворень характерні глобулярні, а для вендських – кристаломорфні різнозернисті наноструктури.

*Ключові слова:* фосфорити, наноструктури, ультрамікроструктури осадових утворень, венд, альб-сеноман, Україна.

The nanostructural and nanotextural features of the Vendian (Callus) concretionary and Alb-Cenomanian shelly, sponge phosphates of two levels of phosphate accumulation on the territory of Ukraine were investigated, using precision research methods (scanning electron microscopy, EDS analysis). The following nanotextures of phosphates were documented: globular (in cavities, hypergenic-corroded crystalomorph), microglobular, intrinsic (globular, crystalomorph, crustified), crystalomorph (elongated-prismatic, shortprismatic, needle, sub-parallel, non-oriented), radial-ray. The basic genetic types of their nanotextures (biomorphic, microbial, diagenetic, hypergenic, etc.) were distinguished and described. It is shown that for Cretaceous Alb-Cenomanian phosphates globular, and for Vendian crystalomorph heterogeneous nanotextures are characteristic.

*Keywords:* phosphates, nanotextures, sediments ultramicrotextures, Vendian, Alb-Cenomanian, Ukraine.

**ВСТУП**

Фосфатогенез, як і багато інших геологічних процесів, відрізняється, з одного боку, спрямованістю та періодичністю, а з іншого – нелінійністю. Остання пов'язана як з багатофакторністю процесів надходження фосфору на поверхню Землі, потраплянням його в біологічні ланцюги та/або безпосередньо в басейни осадконакопичення, так і диференціацією в седиментогенезі (розчинення твердої фази, накопичення в рідкій та наступне осадження), перерозподілом у діагенезі, при метасоматозі та в корах вивітрювання, глибоким зв'язком бактерій з біогеохімічним циклом фосфору. В результаті формуються різні генотипи фосфоритів – седиментаційно-діагенетичні, метасоматичні та ін., які характеризуються, зокрема, різними наноструктурами та мають мінеральну і геохімічну специфіку. Добре відомо, що текстурно-структурні дослідження осадових утворень є одним з найголовніших напрямів її дослідження для встановлення умов утворення та перетворення порід. Для низки тонко- та криптозернистих порід (до них належать і породи, що мають у складі фосфати кальцію), розмір складових яких менший за

мінімальний розмір частинок, що розрізняються в оптичному мікроскопі (половина довжини хвилі), морфологія кристалів, зерен та інших складових може бути виявлена тільки із застосуванням збільшень, недосяжних у звичайному оптичному мікроскопі. Використання електронної мікроскопії, скануючої трансмісійної рентгенівської мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу забезпечує зображення високої роздільної здатності. За таких збільшень встановлюються особливості будови породи нанорівня – нанотекстури та наноструктури (Lamboy, 1993, 1994 та ін.), або ультрамікроструктури та ультрамікротекстури (Миртов и др., 1987; Хворова, Дмитрик, 19872 та ін.). Дослідження мікробудови дає інформацію для розшифровки генезису, розробки пошукових критеріїв та визначення промислової перспективності скупчень фосфатів.

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ**

В осадовому чохлаї України в різних осадовопородних басейнах описано шість рівнів фосфатонакопичення (вендський, візейський, альб-сеноманський, сантон-кампанський, еоценовий

та кімерійський) (Великанов, 1975; Сеньковський, 1982; Сеньковський и др., 1989 та ін.).

Матеріалом для статті слугували зразки з утворень двох рівнів фосфатонакопичення, які пов'язані з вендською та альб-сеноманською фазами фосфогенезу давніх океанічних басейнів (фрагменти частин шельфових басейнів океанів Торнквіст та Тетіс: Подільський виступ Українсько-го щита, Придністров'я).

Конкретні (жовнові) та лінзоподібні діа-, катагенетичні фосфорити з тонкошаруватих темно-сірих, шоколадно-коричневих аргілітів калюських верств (венд, Подільський виступ Українського щита, Придністров'я) досліджені в зразках із низки відслонень по р. Ушиця з пригирлових частин річок Лядова, Жван та Дністровського водосховища (с. Галиця) (рис. 1, а). Перевідкладені вендські фосфорити відібрано у відслоненнях поблизу с. Липчани та біля греблі Дністровської ГЕС.

Фосфорити органогенні, представлені фосфатизованими рештками безхребетних та губок, досліджені з відслонень альбу та сеноману в Придністров'ї (селах Незвисько, Худиківці, Лядова та ін.).

*Електронномікроскопічні дослідження* виконано на базі Центру колективного користування науковими приладами ІГН НАН України із використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL-6490 LV (JEOL Ltd., Японія) з енергодисперсійним спектрометром (EDS) системи рентгенівського мікроаналізу INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобританія). Зразки досліджено у штучних сколах (фрактографічний метод), шліфах, пришліфовках. Для одержання якісних зображень на СЕМ і, особливо, при проведенні рентгенівського мікроаналізу використовуються режими роботи мікроскопа з високою енергією пучка (прискорююча напруга до 30 кВ і струм пучка до 1 мкА), тому всі зразки попередньо покривалися шаром золота товщиною близько 25 нм методом термічного напилення. При дослідженні наноструктурних особливостей та елементного складу зразків на СЕМ застосовувалися режими вторинних (SEI) та відбитих (BEC) електронів з магнітудою від  $\times 30$  до  $\times 10\ 000$ ; отримано електронномікроскопічні зображення високої роздільної здатності і з великою глибиною різкості аналізувалися. Визначення хімічного складу зразків з використанням EDS виконувалося із прив'язкою до просторової структури об'єкта, зокрема: у режимі точкового мікроаналізу заданої зони діаметром близько 1 мкм; у режимі рентгенівського картування, який пов'язує хімічний

аналіз у точці з координатами на поверхні зразка, а також у режимі картування вздовж визначеної лінії. Рентгенівський мікроаналіз дозволяє визначити хімічний склад зразків з точністю до 0,1%.

#### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОБУДОВИ ФОСФОРИТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наноструктури фосфоритів, які поширені на території України раніше досліджували Ю.М. Сеньковський та А.Ю. Сеньковський (Сеньковський, 1982; Сеньковський и др., 1989). Ними вперше описано ультрамікроскопії ракушнякових фосфоритів середнього альбу, жовнових фосфоритів верхнього альбу та нижнього сеноману, фосфатизованих губок, амонітів, а також молюсків сеноману Волино-Поділля та Передкарпаття. Для цих утворень виділено наноструктури кристаломорфні (пластинчасті, ізометричні, призматичні), субкристаломорфні та субгранулярні, а також глобулярні, інкрустаційні, коломорфні, каркасні та бактеріоморфні (мікробіальні).

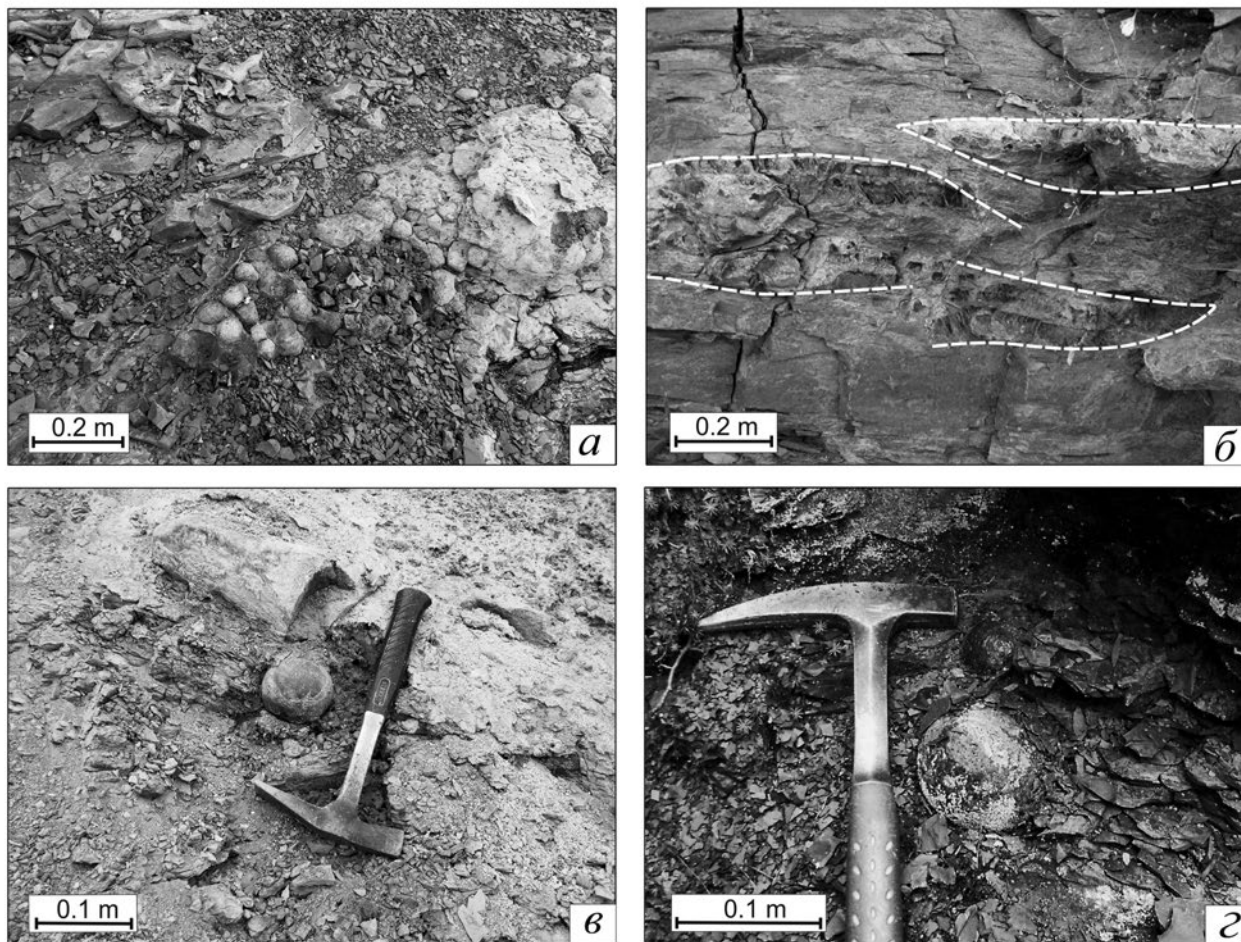
Нами за результатами електронномікроскопічних досліджень встановлені наноморфологічні особливості будови, макро- та мікрокомпонентного складу фосфоритвмісних порід.

#### **Основні наноструктури біогенних (органогенних) фосфоритів**

Біогенні фосфорити представлені фосфатизованими рештками (псевдоморфози заміщення та заповнення (Сеньковський и др., 1989) двостулкових, черевонігих, головоногих, плечоногих, безхребетних молюсків та спонгіофауни. Для них найхарактернішими є **глобулярні, крустифікаційні та інкрустаційні** наноструктури.

Фосфат **глобулярної** наноструктури, що виповнює порожнину губки, показано на рис. 2. Розмір глобул – від 1 до 100 мкм; глобулі представлені окремими індивідами та/або утворюють ниркоподібні та інші агрегати. Глобулі можуть бути простими або концентрично-зональної будови. Великі (діаметром десятки мкм) зональні глобулі мають зовнішню частину крустифікаційної та/або інкрустаційної наноструктури, складену видовженими призматичними зростками кристалів фосфату з розвиненими пірамідальними головками, а внутрішню – фосфат глобулярної наноструктури (розмір глобулей до 2 мкм) бактеріальний (рис. 2, д).

Поверхня глобулей може мати кристаломорфну наноструктуру (рис. 2, б), глобуляну (рис. 2, д), коломорфну або бути кристаломорфною гіпергенно-кородованою (рис. 2, г).



**Рис. 1.** Природні відслонення фосфоритвмісних утворень:

а – фосфоритові конкреції, калюські верстви, венд, с. Галиця; б – лінзоподібні діагенетичні фосфорити, калюські верстви, венд, с. Галиця; в – первідкладена конкреція калюських фосфоритів у сеноманських (?) відкладах, Новодністровська ГАЕС; г – фосфоритові конкреції, калюські верстви, венд, с. Тимків.

**Fig. 1.** Natural outcrop of the phosphate-bearing sediments:

а – phosphates concretions, Callus layers, Vendian, v. Halytsia; б – lenticular diagenetic phosphates, Callus layers, Vendian, v. Halytsia; в – residual concretion of Callus phosphates in the Cenomanian (?) sediments, Novodnistrovsk PSP; г – phosphates concretions, Callus layers, Vendian, v. Tymkiv.

**Інкрустаційна** наноструктура характерна для біоморфних фосфоритів, їх фосфатизованих фрагментів (рис. 2, е), часто має кристаломорфну поверхню (рис. 2, є).

**Крустифікаційна** наноструктура характерна для фосфату, що утворює облямівки навколо біогенних фосфатизованих решток та зерен мінералів (рис. 2, ж, з).

#### **Основні наноструктури конкреційних (шароподібних) фосфоритів**

Для вендських (калюських) фосфоритів та цих же утворень, перевідкладених в низах крейди характерні радіально-промениста будова та **кристаломорфні** наноструктури (рис. 3). Найхарактер-

нішою є видовжено-призматична, різнозерниста наноструктура, представлена гексагональними видовженими кристалами з добре розвинутими гранями гексагональної призми, вершини яких пінакоїдальні або ще мають і дипірамідальні грані.

Виділяються видовжено-призматичні, короткопризматичні та голчасті кристали та їх зростки. На рис. 3, а показано в центрі субпаралельний зросток видовжено-призматичних кристалів фтор-апатиту з пінакоїдальними, рідше пірамідальними вершинами. Центральна частина зростку складена голчастими кристалами (рис. 3, а). На рис. 3, б показано кристаліт фтор-апатиту, складений по зовнішньому контуру видовжено-призматичними кристалами, а

в центральній частині – голчастими та шестувати-ми. Шестуваті кристали відрізняються добре розкристалізованими пірамідальними головками.

Довгопризматичні ідіоморфні кристали, часто з розвиненими пірамідальними головками, утворюють контур кристаліту (рис. 3, в, г).

Товстопризматичні кристали (фтор-гідроксил-апатит-?) без розвиненої верхньої грані утворюють зростки. На рис. 3, д представлена **короткопризматична різноорієнтована** наноструктура вторинного фтор-апатиту, утворена субідіоморфними кристалами, добре окристалізованими, з пінакоїдальними вершинами.

До речовинного складу досліджених утворень. За результатами літолого-мінералогічних досліджень фосфоритів, виконаних Ю.М. Сеньковським (1989), Є.К. Лазаренком, Б.І. Сребродольським (1969), Є.К. Лазаренком, Д.Н. Коваленком (1966), Г. Бушинським (1954) та ін. (Металічні і неметалічні корисні копалини України, 2006), встановлено, що конкреційні шароподібні фосфорити складені головним чином фтор-апатитом, поряд з яким наявні фтор-гідроксил-апатит і карбонат-апатит (подоліт), а також приховано-кристалічний різновид вуглецевого апатиту – колофан (Лазаренко, Сребродольський, 1969). У перевідкладених утвореннях фосфат в одних випадках представлений фтор-апатитом, в інших – фтор-гідроксил-апатитом і карбонат-апатитом. До фтор-гідроксил-апатиту належать кристали фосфату внутрішніх частин конкрецій. Вони найчистіші за хімічним складом, а серед сторонніх домішок виявлено тільки незначну кількість Fe та Al. Всі інші різновиди фосфоритів містять досить багато сторонніх домішок, %:  $Fe_2O_3$  – 0,36-2,65;  $Al_2O_3$  – сліди-1,36, в одному аналізі 8,52;  $Na_2O$  – сл. – 1,36;  $K_2O$  – сліди-0,45;  $SiO_2$  – 0,34-4,83, в одному аналізі – 9,82; органічна речовина – 0,78-1,60. За даними Ю.М. Сеньковського з співавторами в крейдових фосфоритах фосфат представлений курскітом (Сеньковський і др., 1989).

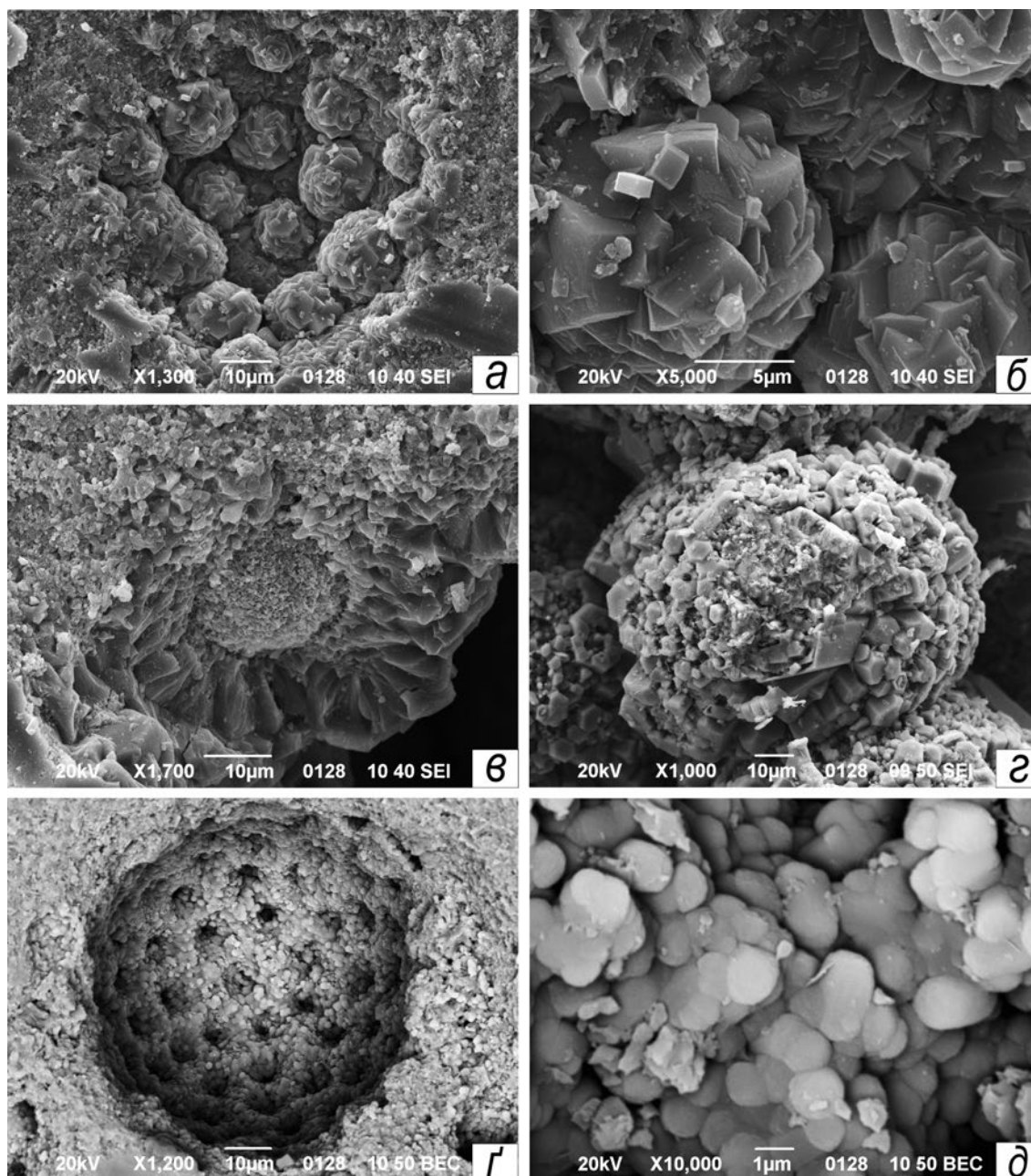
За даними наших досліджень хімічного складу фосфоритів, встановлено, що деякі з них містять домішки в кількості 0,5-4% ваг.: Fe, Cu, Zr, Ba, Sr, Ce, La, Nd (верхній сеноман; с. Незвіська). При переробці фосфоритів з них попутно вилучають U, рідкісні землі, F, V, що обумовлює необхідність подальших досліджень речовинного складу фосфоритів Придністров'я як для комплексного використання сировини, так і для недопущення внесення з добривами шкідливих мікроелементів.

### **Генетичні аспекти встановлених наноструктур**

У складі морських осадових фосфоритів розрізняють такі складові, як біокласти, конкреції, конпроліти, пелоїди, ооліти та пізооліти або як їх часто називають у англійській літературі, покритими зернами (coated grains), агрегати і літокласти та цемент (матрикс). Вони відрізняються за розміром, кількістю і генезисом в фосфоритах і несуть в собі інформацію про процеси осадження фосфатів кальцію, середовища осадконакопичення і палеоумов. В сучасних умовах бактерії глибоко пов'язані з біогеохімічним циклом фосфору (Goldhammer et al., 2010). Тому при дослідженні нанобудови фосфатів значна увага приділяється встановленню бактеріальних наноструктур. До особливостей будови фосфоритів нанорівня належать різноманітні типи мінералізованих мікробних форм і біогенних мікроструктур, які були виявлені в багатьох фосфоритах різного віку ще у минулому столітті (Сеньковський, 1989; Dahanayake, Krumbein, 1985; Soudry, 2000; Arning et al., 2009; Berndmeyer et al., 2012; Cosmidis et al., 2013; Hiatt et al., 2015; Salama et al., 2015; Álvaro et al., 2016). M.L. Cayeux (1936) визначив сферули в фосфоритах розміром 0,5-2,5 мкм, оточені товстою оболонкою як бактерії. Дослідження показали мікробіальний вплив на всіх етапах літогенезу фосфоритів – цементацію, акрецію і біоерозію зерен фосфоритів (рис. 4, а-г) (Lamboy, 1994; Soudry, Nathan, 2000; Cosmidis et al., 2013; Soudry et al., 2013), який може бути як конструктивним так і деструктивним.

Мікроби, що беруть участь у формуванні зерен фосфоритів включають гриби (Dahanayake, Krumbein, 1985), бактерії (Alvaro, Clausen, 2010; Cosmidis et al., 2013) і ціанобактерії (She et al., 2013) (рис. 4, г-є). Найбільш складним і вивченим прикладом є пізньо-неопротерозойські мікрофосилії Едіакарської формації фосфоритів Doushantuo на півдні Китаю (Xiao et al., 1998). В ній серед мінералізованих мікроорганізмів були встановлені ембріони тварин (Chen et al., 2000), сірчані бактерії (Bailey et al., 2007), капсульовані найпростіші (Huldtgren et al., 2011) і ціанобактерії (She et al., 2013).

Фосилізовані мікробні мікроструктури в древніх фосфоритах визначаються на основі порівняння їх морфологічних особливостей з сучасними, мікросферичними (коки), стрижнеподібними (бацили) або ниткоподібними мікробами (Lamboy, 1994; Alvaro, Clausen, 2010; Cosmidis et al., 2013).

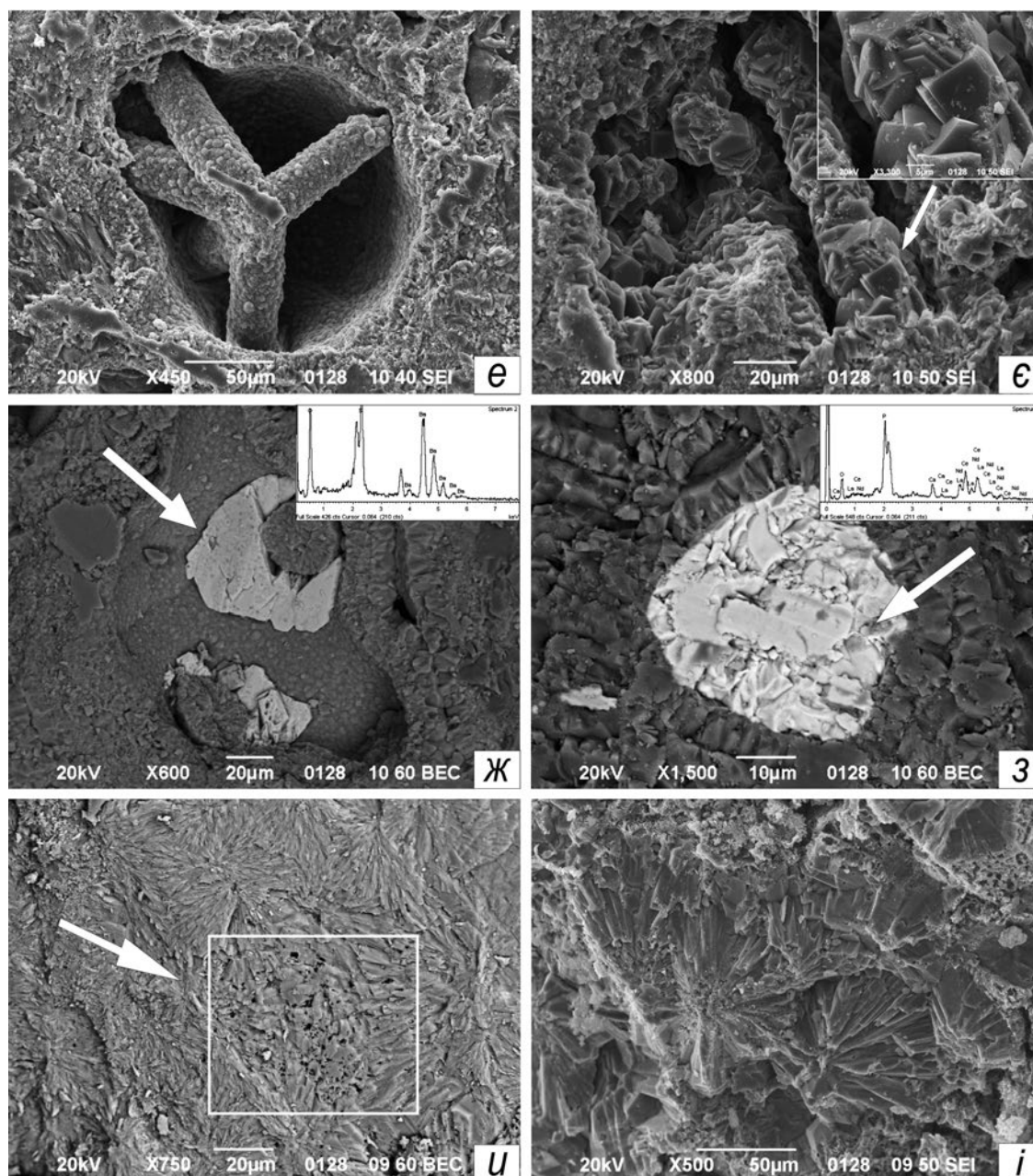


**Рис. 2. Початок.** Електронномікроскопічні знімки фосфату глобулярної будови.

**Глобулярна** наноструктура фосфату (біоморфний (губковий) фосфорит): а – глобулярний фосфат, що виповнює порожнину губки; б – кристаломорфна наноструктура поверхні глобулі фосфату. **Глобулярна** наноструктура фосфату: в – глобула двошарової концентрично-зональної будови (зовнішня частина складена видовженими призматичними зростками кристалів фтор-гідроксил-апатиту з розвиненими пірамідальними головками, внутрішня – глобула фосфориту глобулярної наноструктури); г – гіпергенно-кородована кристаломорфна наноструктура поверхні глобулі фосфату (нижній сеноман, с. Липчани). **Мікроглобулярна** наноструктура біоморфного (губкового) фосфориту: г – глобулярна наноструктура фосфату, що виповнює порожнину губки; д – мікроглобулярна бактеріальна наноструктура фосфату (фрагмент г). Верхній сеноман; с. Незвіська.

**Fig. 2. Beginning.** SEM images of nodular phosphates nanotextures.

**Globular** phosphates nanotexture (biomorphic (sponges) phosphates): а – globular phosphate that fills the cavity of sponge; б – crystalline nanotexture of phosphate globular surface. **Globular** phosphates nanotexture: в – globule multilayered concentrically zoned structure (the outer part is composed of elongated aggregates of prismatic crystals fluor-hydroxyl-apatite with developed pyramidal heads, internal – globule of globular nanotexture phosphates) г – hypergenic-corroded crystalline nanotexture surface of globular phosphates (Lower Cenomanian, v. Lypchany). **Microglobular** nanotexture of biomorphic (sponge) phosphates: г – globular phosphates nanotexture that fills the sponge cavity; д – microglobular bacterial phosphates nanotexture (fragment г). Upper Cenomanian; v. Nezviska.

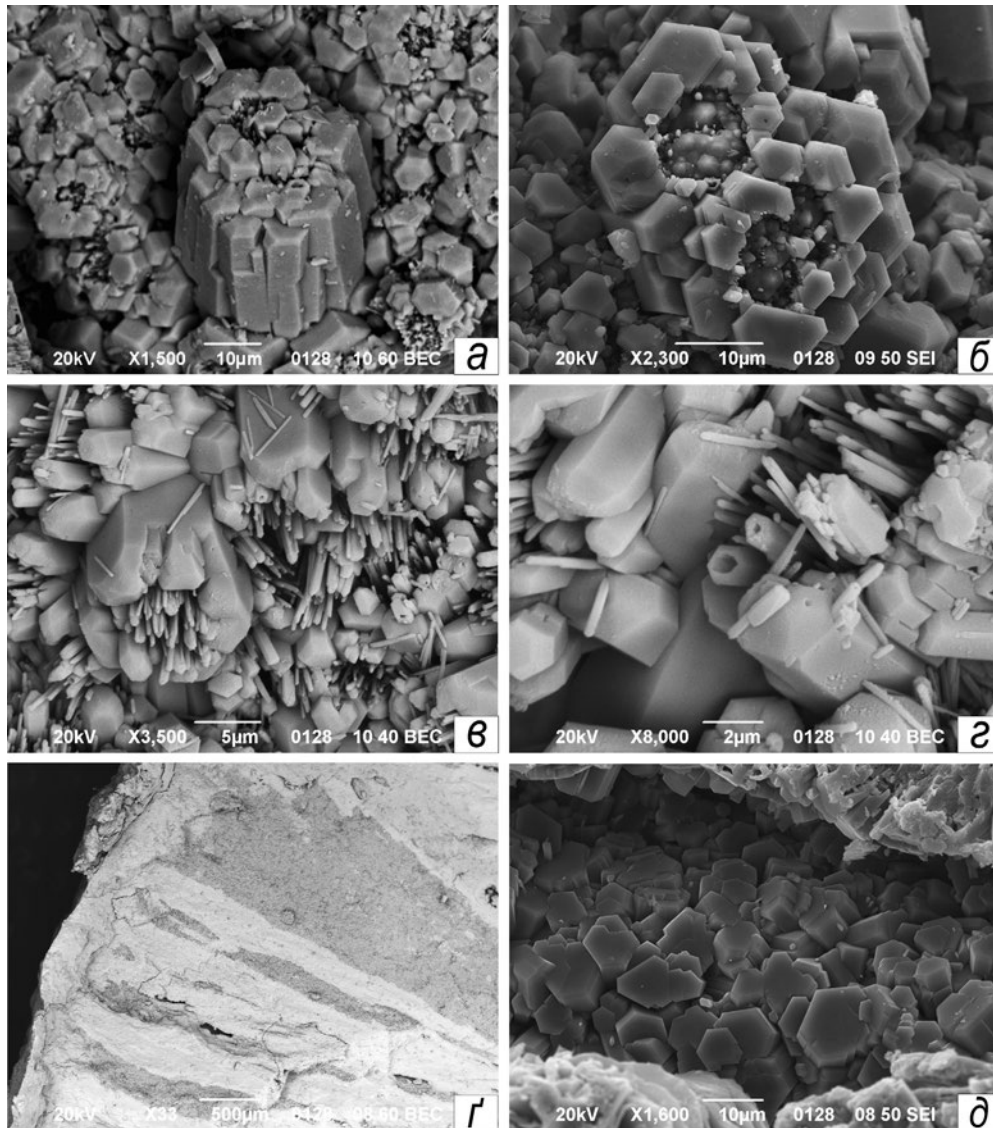


**Рис. 2. Закінчення.** Електронномікроскопічні знімки наноструктур біоморфного фосфату.

**Інкрустаційна** наноструктура. Біоморфний (губковий) фосфорит: е – фосфатизовані фрагменти скелета губки; е – кристаломорфна наноструктура поверхні губки. Верхній сеноман; с. Незвіська. **Крустифікаційна** структура. Біоморфний (губковий) фосфорит. Фосфорит утворює крустифікаційні облямівки навколо біогенних фосфатизованих решоток та зерен мінералів (світлі зерна): ж – барит, з – монацит. Верхній сеноман; с. Незвіська. **Кристаломорфна радіально-промениста** наноструктура фосфату (фтор-гідроксил-апатит-?) : и – радіально-промениста наноструктура фосфату з гіпергенно-корозованою поверхнею; і – центральна частина жовна. Венд, калюські верстви. Антонів яр, с. Миньківці.

**Fig. 2. Ending.** SEM images of biomorphic phosphate nanotextures.

**Intrinsic** nanotexture. Biomorphic (sponges) phosphates: e – phosphatized fragments of sponge's skeleton; e – crystalomorphic nanotexture of sponge surface. Upper Cenomanian; v. Nezviska. **Crustified** structure. Biomorphic (sponges) phosphates. Phosphates forms crustified borders around phosphatized biogenic residues and mineral grains (light grains): ж – barite, з – monazite. Upper Cenomanian; v. Nezviska. **Crystalomorphic radial-ray** phosphates nanotexture (fluoro-hydroxyl-apatite -?): и – radial-ray phosphates nanotexture with hypergenic-corroded surface; i – nodules central part. Vendian, Callus layers. Antoniv ravine, v. Myn'kivtsi.



**Рис. 3.** Електронномікроскопічні знімки наноструктур фосфату шарових конкрецій (вендських та перевідкладених в альб-сеноманських утвореннях).

**Кристаломорфна** наноструктура конкреційного фосфориту: а – в центрі субпаралельний зросток видовжено-призматичних кристалів фтор-апатиту з пінакоїдальними, рідше пірамідальними вершинами; центральна частина зростку складена голчастими кристалами; б – вигляд згори кристаліту фтор-апатиту, складеного по зовнішньому контуру видовжено-призматичними кристалами, а в центральній частині – голчастими та шестуватими. Шестуваті кристали відрізняються добре розкриталізованими пірамідальними головками. Нижній сеноман, с. Липчани.

**Кристаломорфна різнозерниста** наноструктура жовтого фосфориту: в, г – видовжено-призматичні, короткопризматичні, голчасті кристали та їх зростки. Венд, калюські верстви, Антонів яр, с. Миньківці; г – радіально-промениста будова жовтого фосфориту. Верхній сеноман, с. Липчани.

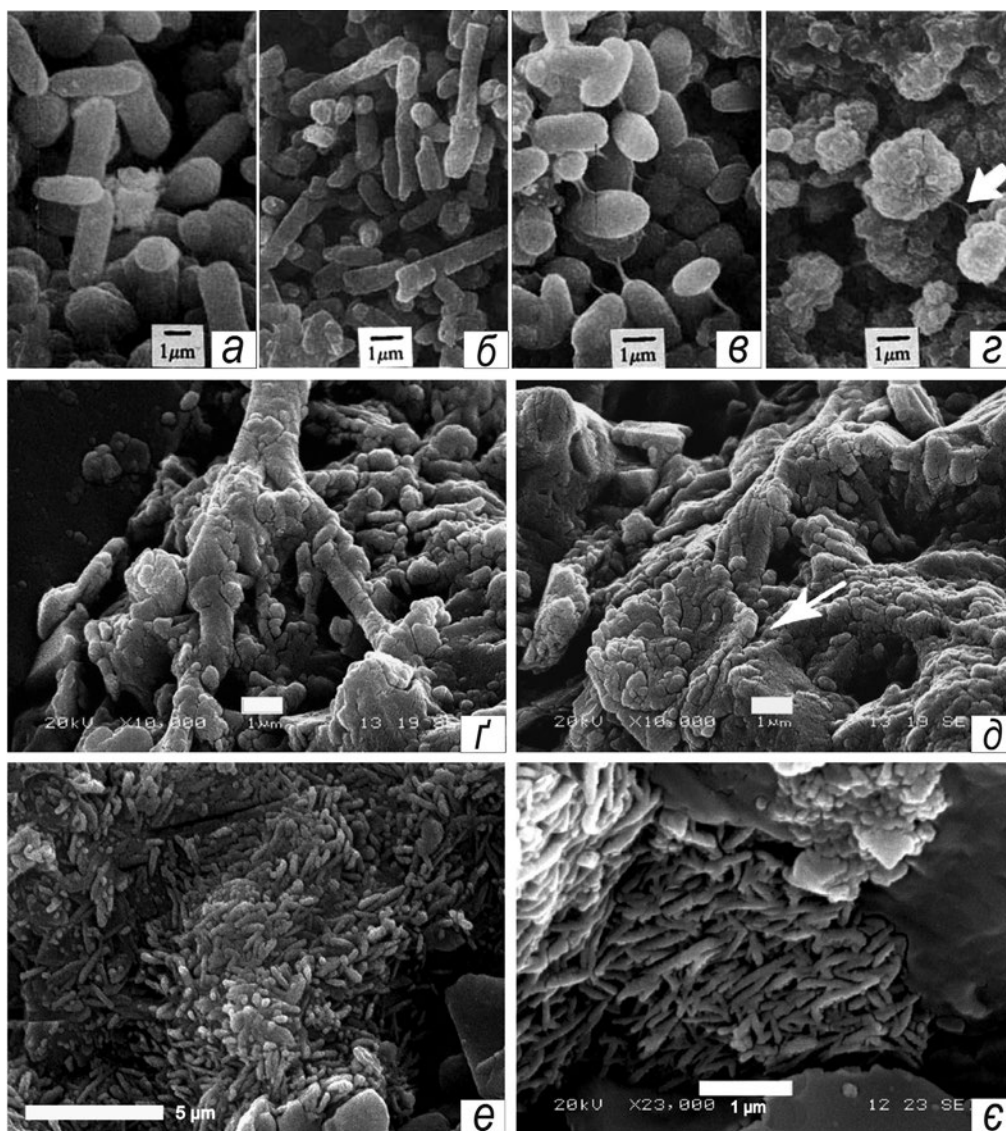
**Короткопризматична різноорієнтована** наноструктура: д – субідоморфні кристали добре окристалізованого вторинного фтор-апатиту з пінакоїдальними вершинами. Венд, калюські верстви, Антонів яр, с. Миньківці.

**Fig. 3.** SEM images of phosphate ball concretion nanotextures (Vendian and residual from Alb-Cenomanian sediments).

**Crystalomorphic** concretion phosphates nanotexture: a – in the central part subparallel splice elongated, prismatic fluor-apatite crystals with pinakoidal, sometimes pyramidal, vertices; central part of aggregate composed of needle-like crystals; б – view from above of fluor-apatite crystal, drawn on the outer contour of elongated, prismatic crystals, and in the central part – needle-like and hexahedral. A hexahedral crystal differs by well-crystallized pyramidal heads. Lower Cenomanian, v. Lypchany.

**Crystalomorphic non-oriented nodular** phosphates nanotexture: в, г – elongated-prismatic, shortprismatic, needle-like crystals and their aggregates. Vendian, Callus layers, Antoniv ravine, v. Mynkivtsi; г – radial-ray nodular phosphates structure. Upper Cenomanian, v. Lypchany.

**Shortprismatic non-oriented** nanotexture: д – well crystallized secondary fluor-apatite subidiomorphic crystals with pinakoidal face. Vendian, Callus layers. Antoniv ravine, v. Myn'kivtsi.



**Рис. 4.** Мікробіальні наноструктури фосфоритів:

*a-г* – округлі зерна: *a* – скупчення видовжених овоїдів та глобуль мікронного розміру (Lamboy, 1994); *б* – скупчення двох типів овоїдів видовжених (палочкоподібних) та коротших округлих; *в* – глобулярні овоїди з мікробіальними філаментами; *г* – скупчення апатитових глобуль мікронного розміру з мікробіальними філаментами (біла стрілка); *г-д* – електронномікроскопічні знімки сколу зразка, що відображають латеральну орієнтацію бактеріальних волокон (Hiatt et al., 2015). Волокна спостерігаються на поверхні, де доломіт відокремлюється від франколіту. Волокна обертають зерна детритового кварцу і включені в ранньодіагенетичні кристали франколіту, що відображає їх структуру (масштабна лінійка – 1 мкм); *г* – покритий цементом пучок волокон; *д* – агрегат, що проходить через франколіт (стрілка) і частково покритий доломітом; *е* – контакт між видовженими формами та діагенетичним доломитовим цементом; *е* – розростання франколіту видовженої форми, що складається з декількох окремих волокон.

**Fig. 4.** Мікробіальні наноструктури фосфоритів:

*a-g* – Rounded grains: *a* – an association of long, medium-broad ovoids and more or less agglomerated micron-sized globules. *б* – a population of high-length, angular ovoids (resembling rods) is associated with another one constituted of shorter ovoids; *в* – globular shaped ovoids are bound by filaments; *г* – agglomerates of micron-sized apatite globules connected by filaments (white arrow). *г-д* – SEM photomicrograph photo-mosaic on a broken interface that shows the lateral extent of filamentous bacteria. Filaments are exposed in relief where dolomite has broken away from organic matter-rich francolite. Filaments wrap around detrital quartz and are included in early diagenetic francolite crystals showing their intrinsic nature. *г* – Cement-encrusted filament bundle splay (scale bar – 1 μm); *д* – bundle that passes through francolite (arrow) and is partially encased in dolomite; *е* – SEM photomicrograph showing contact between rod forms and diagenetic dolomite cement; *е* – francolite overgrowth of rod forms that includes a few bend single filaments (arrows).



Таблиця. Загальна схема перетворення ультрамікроструктур морських фосфоритів за стадіями літогенезу (за Ю.В. Міртовим та ін., 1987)

Table. The general scheme of converting ultramicrostructure marine phosphates in lithogenesis stages (Mirtov et al., 1987)



Встановлені нами наноструктури та елементи будови фосфату вендських та альб-сеноманських утворень дають змогу зробити припущення про значну участь мікробіальних утворень в їх літогенезі. Глобулярні структури (наприклад, рис. 2, г, д), виходячи з їх розміру 1-2 мкм, можна інтерпретувати як мінералізовані півки бактерій (коки – округлі ізометричні та бацили – паличкоподібні, видовжені). Двошарові глобулі (рис. 2, в) за цією логікою можна інтерпретувати як округлу колонію коків, інкрустовану мінералізованою розкристалізованою півкою ціанобактерій. Мінералізовані поверхні губок (рис. 2, а, б, г) також можна інтерпретувати як фосфатизовані сферичні мікробіальні утворення. Що стосується шароподібних конкрецій фосфоритів венду та їх перевідкладених утворень в альб-сеномані, то ще 30 років тому припускали їх мікробіальне або біогенне походження (скупчення скам'янілих метазоа, водоростей та ін.) (Сеньковський і др., 1989).

У всіх цих дослідженнях було зроблено припущення, що мікроби залучені в осадження фосфатних мінералів і акрецію фосфатних зерен. Але, хоча було документально підтверджено біогенне походження мікробіальних структур у багатьох фосфоритових зернах, дебати стосовно їх генези знову відновилися вже в XXI ст. (Baturin, Titov, 2006).

Так, Г.М. Батурін та А.Т. Тітов (2006) запропонували абіотичне походження глобулярних і подовжених зерен фосфоритів з намібійського шельфу. Більш того, в лабораторії було отримано пустотілі мікросфери апатиту без участі мікроорганізмів (e.g. Perez et al., 2011; Li et al., 2014). Отримані мікросфери апатиту складені видовженими апатитовими кристалітами, які росли від центра до зовнішньої поверхні мікросфер та утворюють порис-

ті квіткоподібні зростки. Тому ми робимо обережне припущення про біогенну, мікробіальну природу описаних глобулярних утворень та вказуємо на необхідність подальших прецизійних досліджень цих утворень, щоб встановити особливості процесів седиментації / постседиментації (мікробіальної чи хімічної), діагенезу (акреції) і біохімічного розчинення зерен фосфоритів у гіпергенезі.

Загальна схема перетворення ультрамікроструктур морських фосфоритів за стадіями літогенезу, представлена в таблиці, була розроблена Ю.В. Міртовим із співавторами (Миртов і др., 1987). Спираючись на ці та більш пізні роботи (Сеньковський, 1982; Сеньковський і др., 1989), встановлені наноструктури ми відносимо до наступних стадій літогенезу:

- седиментогенезу, гіпергенезу – бактеріоморфні;
- діагенезу – глобулярні, а також із радіально-променевою мікроструктурою;
- катагенезу – короткопризматичні кристали;
- гіпергенезу – кородовані грані та ребра кристалів, що утворюють зростки та відрізняються радіально-променевою мікроструктурою.

Використання отриманих даних разом з іншими мінералогічними показниками є важливим індикатором при вивченні осадових корисних копалин та обґрунтуванні використання їх певних генетичних типів у сільському господарстві та промисловості.

## ВИСНОВКИ

Застосування розроблених методик електронно-мікроскопічних та седиментографічних досліджень у комплексі із рентгеноструктурним аналізом дало змогу встановити такі наноструктури фосфоритів:

глобулярну (в порожнинах, гіпергенно-кородовану кристаломорфну), мікроглобулярну, інкрустаційну (глобулярну, кристаломорфну, крустифікаційну), кристаломорфну (видовжено-призматичну, коротко-призматичну, голчасту, субпаралельну, різноорієнтовану), радіально-променисту.

Визначені наноструктури фіксують літогенетичні перетворення фосфатної речовини: бактеріоморфні – седиментогенезу, гіпергенезу; глобулярні, а також із радіально-променистою мікροструктурою – діагенезу; короткопризматичні кристали – катагенезу; кородовані грані та ребра кристалів,

що утворюють зростки та відрізняються радіально-променистою наноструктурою – гіпергенезу.

Для досліджених крейдових альб-сеноманських утворень характерні глобулярні, а для вендських – кристаломорфні різнозерністі наноструктури. Для обґрунтування генетичної природи глобулярних утворень необхідні подальші прецизійні дослідження їх речовинного складу.

Автори щиро вдячні В.П. Гриценку (Національний науково-природничий музей НАН України, м. Київ) та Л.І. Константиненко (ІГН НАН України, м. Київ) за спільні польові роботи.

## REFERENCES

- Baturin H.N., 2004. Phosphate accumulation in the ocean. Moscow, Nauka, 464 p. (In Russian).
- Velikanov V.A., 1975. About regularities distribution of phosphate nodules in Vendian Callus layers of Podolia, Lithology and Mineral Resources, vol. 6, pp. 84-90. (In Russian).
- Ilyin A.V., 2008. Ancient (Ediacaran) phosphates, Moscow, GEOS, Proceedings of Geological Institute, RAS, vol. 587, 160 p. (In Russian).
- Lazarenko Ye.K., Srebrodolskii B.I., 1969. Mineralogy of Podillia, Lviv, 346 p. (In Ukrainian).
- Gurskiy D.S., Yesipchuk K.Y., Kalinin V.I., 2006. Metallic and non-metallic mineral resources of Ukraine, Non-metallic minerals, Kyiv-Lviv, Europe Centre, Vol. II, 552 p. (In Ukrainian).
- Mirtov Yu.V., Zanin Yu.N., Krasilnikov N.A., 1987. Phosphate Ultramicrostructures (Photoatlas), Project: phosphates Moscow, 224 p. (In Russian).
- Salnikov V.D. Boryugov V.P., 1999. Phosphate raw materials (geological and economical review), Kiev: Geoinform of Ukraine, 55 p. (In Russian).
- Senkovskiy A.Yu. SEM study of the shelf chalk phosphorites of Volyn-Podillia and Nearcarpathian, Geol. Journal, 1982, vol. 42, No. 4, pp. 127-131. (In Russian).
- Senkovskiy Yu.N., Hlushko V.V., Senkovsky A.Yu., 1989. Phosphates of the West of Ukraine. Kyiv, *Naukova Dumka*, 144 p. (In Russian).
- Senkovsky Yu. M. Paliy V.M., Shekhunova S.B., 2014. The main phosphogenesis phase of ancient ocean basins. Roztotsko-Podolsky segment of Eastern European platform, Mat. of Int. Scient. Conf. «Modern Problems of sedimentary basins lithology of Ukraine and adjacent territories», Kyiv, pp. 80-81. (In Ukrainian).
- Khvorova I.V., Dmitrik A.L., 1972. Microtextures of siliceous rocks, M: Nauka, 48 p. (In Russian).
- Álvaro J.J., Shields-Zhou G.A., Ahlberg P., Jensen S. and Palacios T., 2016. Ediacaran–Cambrian phosphorites from the western margins of Gondwana and Baltica. *Sedimentology* 63, 350-377. doi: 10.1111/sed.12217
- Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане / Г.Н. Батурин. – М.: Наука, 2004. – 464 с.
- Великанов В.А. О закономерностях распределения фосфоритовых конкреций в калюсских слоях венда Подоллии / В.А. Великанов // Литология и полезные ископаемые – 1975. – Вып.6. – С. 84-90.
- Ильин А.В. Древние (эдиакарские) фосфориты / А.В. Ильин. – М.: ГЕОС, 2008. – 160 с. – Тр. Геол. ин-та РАН; Вып. 587.
- Лазаренко Є.К. Мінералогія Поділля / Лазаренко Є.К., Сребродольський Б.І. – Львів, 1969. – 346 с.
- Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. 2. Неметалічні корисні копалини / Д.С. Гурський, К.Ю. Єсипчук, В.І. Калінін та ін. – Київ; Львів: Центр Європи, 2006. – 552 с.
- Миртов Ю.В. Ультрамикроструктури фосфоритов (атлас фотографій) Проект: фосфориты / Миртов Ю.В., Занин Ю.Н., Красильникова Н.А. и др. – М, 1987 – 224 с.
- Сальников В.Д. Фосфатное сырье (геолого-экономический обзор) / Сальников В.Д., Бордюгов В.П. – Киев: Геоинформ Украины, 1999. – 55 с.
- Сеньковский А.Ю. Электронно-микроскопическое исследование шельфовых фосфоритов мела Вольно-Подолни и Предкарпатья / А.Ю. Сеньковский // Геол. журн. – 1982. – Т. 42, № 4 (205). – С. 127–131.
- Сеньковский Ю.Н. Фосфориты запада Украины / Сеньковский Ю.Н., Глушко В.В., Сеньковский А.Ю. – Киев: Наук. думка, 1989. – 144 с.
- Сеньковський Ю.М. Головні фази фосфогенезу давніх океанічних басейнів. Розтоцько-Подільський сегмент Східноєвропейської платформи / Сеньковський Ю.М., Палій В.М., Шехунова С.Б. // Матеріали міжнар. наук. конф. «Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій». – Київ, 2014. – С. 80-81.
- Хворова І.В. Микроструктури кремнистих порід / Хворова І.В., Дмитрик А.Л. – М.: Наука, 1972. – 48 с.
- Álvaro J.J., Shields-Zhou G.A., Ahlberg P., Jensen S. and Palacios T., 2016. Ediacaran–Cambrian phosphorites from the western margins of Gondwana and Baltica. *Sedimentology* 63, 350-377. doi: 10.1111/sed.12217

- Alvaro J.J., Clausen S., 2010. Morphology and ultrastructure of epilithic versus cryptic, microbial growth in lower Cambrian phosphorites from the Montagne Noire, France, *Geobiology*, vol. 8, pp. 89–100. doi: 10.1111/j.1472-4669.2009.00229.x
- Arning E.T., Birgel D., Brunner B., Peckmann J., 2009. Bacterial formation of phosphatic laminites off Peru, *Geobiology*, vol. 7, pp. 295–307. doi: 10.1111/j.1472-4669.2009.00197.x
- Bailey J.V., Joye S.B., Kalanetra K.M., Flood B.E., Coresetti F.A., 2007. Evidence of giant sulphur bacteria in Neoproterozoic phosphorites, *Nature*, vol. 445, pp. 198–201. doi:10.1038/nature05457
- Baturin G.N., Titov A.T., 2006. Biomorphing formations in recent phosphorites, *Oceanology*, vol. 46, pp. 711–715. doi: 10.1134/S0001437006050110
- Cayeux M.L., 1936. Existence of many bacteria in sedimentary phosphates of all ages: consequences. *Accounts of the Academy of Sciences, Paris*, vol. 203, pp. 1198–1200. (In French).
- Chen J.-Y., Oliveri P., Li C.-W., Zhou G.-Q., Gao F., Hagadorn J.W., Peterson K.J., Davidson E.H., 2000. Precambrian animal diversity: putative phosphatized embryos from the Doushantuo Formation of China, *PNAS*, vol. 97 (9), pp. 4457–4462.
- Cosmidis J., Benzerara K., Gheerbrant E., Estève I., Bouya B., Amaghaz M., 2013. Nanometer-scale characterization of exceptionally preserved bacterial fossils in Paleocene phosphorites from Ouled Abdoun (Morocco), *Geobiology*, vol. 11, pp. 139–153. doi: 10.1111/gbi.12022
- Dahanayake K., Krumbein W.E., 1985. Ultrastructure of a microbial mat-generated phosphorite, *Mineralium Deposita*, vol. 20, pp. 260–265.
- Goldhammer T., Brüchert V., Ferdelman T.G., Zabel M., 2010. Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments, *Nature Geoscience*, vol. 3, pp. 557–561. doi:10.1038/ngeo913
- Hiatt E.E., Pufahl P.K., Edwards C.T., 2015. Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme formation, Michigan, USA, *Sedimentary Geology*, vol. 319, pp. 24–39.
- Huldtgren T., Cunningham J.A., Yin C., Stampanoni M., Marone F., Donoghue P.C.J., Bengtson S., 2011. Fossilized nuclei and germination structures identify Ediacaran «animal embryos» as encysting protists, *Science*, vol. 334, pp. 1696–1699.
- Lamboy M., Rao, V.P., Ahmed, E., Azzouzi, N., 1994. Nanostructure and significance of fish coprolites in phosphorites. *Marine Geology* 120, 373–383.
- Lamboy M., 1994. Nanostructure and genesis of phosphorites from ODP Leg 112, the Peru margin, *Marine Geology*, vol. 118, pp. 5–22.
- Li Z., Wen T., Su Y., Wei X., He C., Wang D., 2014. Hollow hydroxyl-apatite spheres fabrication with three-dimensional hydrogel template, *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 4202–4209.
- Perez R.A., Del Valle S., Altankov G., Ginebra M.-P., 2011. Porous hydroxyl-apatite and gelatin/hydroxyl-apatite mi-
- Alvaro J.J., Clausen S., 2010. Morphology and ultrastructure of epilithic versus cryptic, microbial growth in lower Cambrian phosphorites from the Montagne Noire, France, *Geobiology*, vol. 8, pp. 89–100. doi: 10.1111/j.1472-4669.2009.00229.x
- Arning E.T., Birgel D., Brunner B., Peckmann J., 2009. Bacterial formation of phosphatic laminites off Peru, *Geobiology*, vol. 7, pp. 295–307. doi: 10.1111/j.1472-4669.2009.00197.x
- Bailey J.V., Joye S.B., Kalanetra K.M., Flood B.E., Coresetti F.A., 2007. Evidence of giant sulphur bacteria in Neoproterozoic phosphorites, *Nature*, vol. 445, pp. 198–201. doi:10.1038/nature05457
- Baturin G.N., Titov A.T., 2006. Biomorphing formations in recent phosphorites, *Oceanology*, vol. 46, pp. 711–715. doi: 10.1134/S0001437006050110
- Cayeux M.L., 1936. Existence de nombreuses bactéries dans les phosphates sédimentaires de tout âge: conséquences. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, vol. 203, pp. 1198–1200.
- Chen J.-Y., Oliveri P., Li C.-W., Zhou G.-Q., Gao F., Hagadorn J.W., Peterson K.J., Davidson E.H., 2000. Precambrian animal diversity: putative phosphatized embryos from the Doushantuo Formation of China, *PNAS*, vol. 97 (9), pp. 4457–4462.
- Cosmidis J., Benzerara K., Gheerbrant E., Estève I., Bouya B., Amaghaz M., 2013. Nanometer-scale characterization of exceptionally preserved bacterial fossils in Paleocene phosphorites from Ouled Abdoun (Morocco), *Geobiology*, vol. 11, pp. 139–153. doi: 10.1111/gbi.12022
- Dahanayake K., Krumbein W.E., 1985. Ultrastructure of a microbial mat-generated phosphorite, *Mineralium Deposita*, vol. 20, pp. 260–265.
- Goldhammer T., Brüchert V., Ferdelman T.G., Zabel M., 2010. Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments, *Nature Geoscience*, vol. 3, pp. 557–561. doi:10.1038/ngeo913
- Hiatt E.E., Pufahl P.K., Edwards C.T., 2015. Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme formation, Michigan, USA, *Sedimentary Geology*, vol. 319, pp. 24–39.
- Huldtgren T., Cunningham J.A., Yin C., Stampanoni M., Marone F., Donoghue P.C.J., Bengtson S., 2011. Fossilized nuclei and germination structures identify Ediacaran «animal embryos» as encysting protists, *Science*, vol. 334, pp. 1696–1699.
- Lamboy M., Rao, V.P., Ahmed, E., Azzouzi, N., 1994. Nanostructure and significance of fish coprolites in phosphorites. *Marine Geology* 120, 373–383.
- Lamboy M., 1994. Nanostructure and genesis of phosphorites from ODP Leg 112, the Peru margin, *Marine Geology*, vol. 118, pp. 5–22.
- Li Z., Wen T., Su Y., Wei X., He C., Wang D., 2014. Hollow hydroxyl-apatite spheres fabrication with three-dimensional hydrogel template, *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 4202–4209.
- Perez R.A., Del Valle S., Altankov G., Ginebra M.-P., 2011. Porous hydroxyl-apatite and gelatin/hydroxyl-apatite mi-

crosspheres obtained by calcium phosphate cement emulsion, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 97B, pp. 156–166. doi: 10.1002/jbm.b.31798

Salama W., El-Kammar A., Saunders M., Morsy R., Kong C., 2015. Microbial pathways and palaeoenvironmental conditions involved in the formation of phosphorite grains, Safaga District, Egypt, *Sedimentary Geology*, vol. 325, pp. 41–58.

She Z., Strother P., McMahon G., Nittler L.R., Wang J., Zhang J., Sang L., Ma C., Papineau D., 2013. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites I: In situ micro-analysis of textures and composition, *Precambrian Research*, vol. 235, pp. 20–35.

Soudry D., Nathan Y., 2000. Microbial infestation: a pathway of fluorine enrichment in bone apatite fragments (Negev phosphorites, Israel), *Sedimentary Geology*, vol. 132, pp. 171–176.

Soudry D., Nathan Y., Ehrlich S., 2013. Geochemical diagenetic trends during phosphorite formation-economic implications: the case of the Negev Campanian phosphorites, Southern Israel, *Sedimentology*, vol. 60, pp. 800–819.

Xiao S., Zhang Y., Knoll A.H., 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite, *Nature*, vol. 391, pp. 553–558.

crosspheres obtained by calcium phosphate cement emulsion, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 97B, pp. 156–166. doi: 10.1002/jbm.b.31798

Salama W., El-Kammar A., Saunders M., Morsy R., Kong C., 2015. Microbial pathways and palaeoenvironmental conditions involved in the formation of phosphorite grains, Safaga District, Egypt, *Sedimentary Geology*, vol. 325, pp. 41–58.

She Z., Strother P., McMahon G., Nittler L.R., Wang J., Zhang J., Sang L., Ma C., Papineau D., 2013. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites I: In situ micro-analysis of textures and composition, *Precambrian Research*, vol. 235, pp. 20–35.

Soudry D., Nathan Y., 2000. Microbial infestation: a pathway of fluorine enrichment in bone apatite fragments (Negev phosphorites, Israel), *Sedimentary Geology*, vol. 132, pp. 171–176.

Soudry D., Nathan Y., Ehrlich S., 2013. Geochemical diagenetic trends during phosphorite formation-economic implications: the case of the Negev Campanian phosphorites, Southern Israel, *Sedimentology*, vol. 60, pp. 800–819.

Xiao S., Zhang Y., Knoll A.H., 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite, *Nature*, vol. 391, pp. 553–558.

Manuscript revised 10 October 2016;  
revision accepted 15 November 2016

<sup>1</sup> Інститут геологічних наук НАН України,  
Київ, Україна  
<sup>2</sup> Президія НАН України,  
Київ, Україна