

**ФОСФОРИТИ ЯК АГРОХІМІЧНА СИРОВИНА: МІНЕРАЛОГІЧНІ ТА РАДІОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
ФОСФОРИТІВ ВІТЧИЗНЯНИХ РОДОВИЩ****PHOSPHORITES AS AGROCHEMICAL RAW MATERIALS: MINERALOGICAL
AND RADIOGEOCHEMICAL PECULIARITIES OF PHOSPHORITES FROM DOMESTIC DEPOSITS****С. Б. Шехунова¹, С. М. Стадніченко¹, В. В. Гудзенко¹, В. Ю. Черненко², О. Е. Чигиринець²,
І. М. Астрелін², В. В. Пермяков¹****Stella B. Shekhunova¹, Svitlana M. Stadnichenko¹, Vadym V. Gudzenko¹, Volodymyr Yu. Chernenko²,
Olena E. Chygyrynets², Igor M. Astrelin², Vitaliy V. Permyakov¹**

¹Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine, 55-b O. Honchara Str., Kyiv, Ukraine, 01601
(shekhun@gmail.com)

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic University», Kyiv, Ukraine

Метою роботи є обґрунтування доцільності комплексного дослідження мінерального та радіогеохімічного складу фосфатної сировини вітчизняних родовищ у зв'язку з перспективами їх використання в агропромисловому виробництві. Вивчалися зразки фосфоритів з п'яти рівнів фосфатонакопичення (вендського, візейського, альб-сеноманського, сanton-кампанського та еоценового) на території України, а також з метою порівняння – фосфорити з родовищ Сирії, Білорусі, Росії та Казахстану. Застосовувалася оптична поляризаційна, електронна скануюча мікроскопія з енергодисперсійним аналізом, рентгендіфрактометричний аналіз та метод напівпровідникової гамма-спектрометрії. Висвітлені результати дослідження переробки фосфатовмісних мінералів за різними методами, у тому числі із залученням біотехнологічних прийомів (використання екологічно чистих вилугувуючих агентів мікробного походження). Отримані результати є підґрунтям для визначення критеріїв якості фосфатної сировини та оцінки перспективності промислового видобутку фосфоритів з вітчизняних родовищ різних типів. Удосконалення технології переробки фосфоритів, а також залучення сучасних біотехнологічних методів дозволить значно знизити собівартість мінеральних добрив та супутньої продукції, що становить економічний інтерес у різних галузях господарства.

Ключові слова: фосфорити; мінералогічні особливості; радіогеохімічні особливості; прийоми переробки фосфатної мінеральної сировини; венд; альб-сеноман; еоцен; Україна.

The aim of the research is to substantiate the expediency of the mineral and radiogeochemical composition comprehensive study of phosphate raw materials from domestic deposits in connection with their promising use in agro-industrial production. Phosphorites from five levels of phosphate accumulation (Vendian (Ediacaran), Visean, Alb-Cenomanian, Santon-Campanian and Eocene) from Ukraine territory were studied, as well as for the purpose of comparison – phosphorites from deposits in Syria, Belarus, Russia and Kazakhstan. Optical polarization, scanning electron microscopy with energy dispersive analysis, X-ray diffraction analysis and the method of semiconductor gamma spectrometry were used. Study results of phosphate mineral raw materials processing by different methods, including with the involvement of biotechnological methods (using the environmentally friendly leaching agents of microbial origin) are represented. The results obtained are the basis for determining the quality criteria of phosphate raw materials and assessing the prospects for industrial production of phosphorites from domestic deposits of various types. In turn, the improvement of phosphorite processing technology, as well as the involvement of modern biotechnological methods in the production will significantly reduce the cost of mineral fertilizers and related products, which is of economic interest in various sectors of the national economy.

Keywords: phosphorites; mineralogical features; radiogeochemical features; phosphate mineral raw materials processing techniques; Vendian; Cenomanian; Eocene; Ukraine.

ВСТУП

Реаліями сучасної структури економіки України є зростання частки і ролі агропромислового комплексу, що робить актуальними роботи з розвитку та забезпечення його мінерально-сировинної

Цитування: Шехунова С. Б., Стадніченко С. М., Гудзенко В. В., Черненко В. Ю., Чигиринець О. Е., Астрелін І. М., Пермяков В. В. Фосфорити як агрохімічна сировина: мінералогічні та радіогеохімічні особливості фосфоритів вітчизняних родовищ. Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. 2020. Том 13. С. 14–28. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2020.220142>

Citation: Shekhunova S. B., Stadnichenko S. M., Gudzenko V. V., Chernenko V. Yu., Chygyrynets O. E., Astrelin I. M., Permyakov V. V., 2020. Phosphorites as agrochemical raw materials: mineralogical and radiogeochemical peculiarities of phosphorites from domestic deposits. Collection of scientific works of the Institute of Geological Sciences NAS of Ukraine, Vol. 13. Pp. 14–28. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2020.220142>

бази. До агрохімічної сировини належать корисні копалини, які безпосередньо чи після переробки застосовуються як добрива, засоби для покращення агрохімічних властивостей ґрунтів, рекультиватії земель або як мінеральні добавки до кормів (у ветеринарії) тощо. До такої сировини відносяться природні фосфатовмісні породи, калійні солі, торф, сапропель, сапоніт та ін. З перерахованих видів гірничо-хімічної сировини для України однією з найгостріших проблем є забезпечення сільського господарства фосфорними та комплексними добривами, зокрема, у зв'язку з міждержавними санкційними протиріччями, в які потрапили вітчизняні імпортери фосфоритної сировини.

Крім того, фосфати — важливий компонент кормових добавок, які забезпечують високу продуктивність у тваринництві. Проте, з огляду на збільшення попиту у розвинених країнах на екологічно чисту сільськогосподарську продукцію, з обмеженням внесення мінеральних добрив, синтетичних кормових добавок і високими вимогами до мікрокомпонентів ґрунтів та добрив, підвищуються вимоги стандартів до якості агрохімічної сировини, її речовинного макро- і мікрокомпонентного складу, який обумовлюють, насамперед, мінералогічні та радіохімічні властивості руд та технологічні особливості їх переробки.

В Україні створено потужний комплекс по виробництву фосфорних та фосфоровмісних добрив (Сумське ВО «Хімпром», Вінницьке ВО «Хімпром», Кримська ДАК «Титан», Костянтинівський хімзавод та ін.) потужністю 1850 тис. т добрив на рік (у перерахунку на 100% P_2O_5) (Гурський та ін., 2006). ВО «Суміхімпром» та «Дніпровський завод мінеральних добрив» були спочатку спроектовані на використання апатитового концентрату, який надходив з підприємств колишнього Радянського Союзу. На той час комплекс був орієнтований на переробку кольських апатитів і у 80-х роках випускав 1,6–1,7 млн т фосфорних добрив (у перерахунку на 100% P_2O_5) з асортиментом 8–10 найменувань різновидів, в тому числі якісний амофос, суперфосфат та ін. Після 1991 р. постачання апатитів з традиційних джерел різко скоротилося, а обсяги виробництва добрив зменшилися до 200 тис. т і менше, при сучасній щорічній потребі України у фосфатній сировині 2,3–2,8 млн т (за даними Державної служби геології та надр України) (Гурський та ін., 2006).

Долаючи технологічні проблеми, пов'язані, зокрема, з особливостями речовинного складу

власної сировини, технологи України створювали альтернативні технології переробки імпортової фосфоритової сировини з Сирії, Марокко, Казахстану, Тунісу тощо. Проте джерелом фосфатів можуть бути і апатити вітчизняних, зокрема, комплексних апатит-ільменітових родовищ. Але ці руди мають інший генезис і тому повинні бути досліджені на предмет мінерального складу та радіохімічних властивостей з метою розробки адекватної технології переробки.

Розвідані сумарні запаси фосфатної сировини в Україні станом на 01.01.2020 р. становлять 475,028 млн т, P_2O_5 – 15,138 млн т, державним балансом враховуються 9 родовищ, у тому числі 4 об'єкти обліку фосфоритових руд, представлених зернистими фосфоритами, фосфорит-глауконітовими пісками, жовновими фосфоритами та фосфоритвмісними залізними рудами (Державний баланс..., Фосфорит, 2020)

Серед родовищ апатитових розсипних руд детально розвідані ще з кінця минулого століття Новополтавське (Запорізька область), Стремигородське, Торчинське (Рівненська область) та Федорівське (Житомирська область). Новополтавське апатит-рідкіснометалічне родовище, яке пов'язане з комплексом ультраосновних лужних порід та карбонатитів, вважається найзначнішим та найбільше підготовленим до експлуатації (Гурський та ін., 2006). Ще у 1990-х роках для нього було розроблено техніко-економічне обґрунтування на будівництво шахти та збагачувальної фабрики за флотаційно-гравітаційною схемою, потужністю 16 млн т руди на рік (Металіди, Шепель, 1999; Гладушко, Астрелін, 1996). Попередньо оцінено ряд родовищ в Іршанському гірничорудному районі (Житомирська область): Видоборське, Давидківське, Паромівське, Кропивнянське та ще понад 10 перспективних рудопроявів.

Значні перспективи у забезпеченості України фосфатами пов'язані з родовищами фосфоритів, які поширені у відкладах неогену, палеогену, крейди, карбону і верхнього протерозою (едіакарію/венду). Вони утворюють фосфоритові, фосфат-глауконітові та інші генетичні типи родовищ.

У цих утвореннях встановлено мікрокристалічні та кристалічні скупчення фосфатної речовини з групи апатиту, які містять численні включення інших мінералів. Геохімічними дослідженнями у цих фосфоритах встановлено вміст понад 10 токсичних металів 1–2 класів небезпеки: Cd, Pb, Co, As, Hg, Cr, Ni, Se, Cu, Zn, Sb та ін. Крім того,

в них присутні ізоморфний уран (^{235}U , ^{238}U) та інші радіоізотопи.

Оскільки для фосфатної сировини вводяться обмеження за вмістом екологічно контрольованих елементів і за рівнем ефективної питомої активності природних радіонуклідів, тому технологічно перспективна фосфатна сировина повинна детально досліджуватися на присутність токсичних та радіоактивних елементів, що обмежують використання фосфоритів як агрохімічної сировини. Тому метою цієї публікації є обґрунтування доцільності комплексного дослідження мінерального та радіогеохімічного складу фосфатної сировини вітчизняних родовищ у зв'язку з перспективами використання їх в агропромисловому виробництві.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В осадових басейнах України встановлено шість рівнів фосфатонакопичення (вендський, візейський, альб-сеноманський, сантон-кампанський, еоценовий та кімерійський) (Брагин, 2000; Брагин и др., 2000; Гудзенко, 2015; Сеньковський, 1989 та ін.). Нами досліджено зразки фосфоритів п'яти з шести вище зазначених рівнів (окрім кімерійського), а також з метою порівняння – фосфорити з родовищ Сирії, Білорусії, Росії та Казахстану.

Матеріал для лабораторних досліджень зібрано у 2007–2019 рр. з відслонень: верхнього протерозою (едіакарій (венд), калюські верстви) на Подільському виступі у Придністров'ї по р. Ушиця – села Миньківці, Тимків (Хмельницька область), з пригірлових частин річок Лядова (с. Лядова) та Жван на березі Дністровського водосховища – села Галиця (Вінницька область), Ожеве (Чернівецька область); західного схилу Українського щита (УЩ) – с. Худиківці (Хмельницька область), р. Калюс, верхній альб-сеноман; м. Ізюм, гора Кремінець (Харківська область), сеноман; Нова Амвросіївка (Харківська область), нижній сеноман; с. Протопопівка, хутір Байдаки (впадіння р. Чепель в р. Сів. Донець, Харківська область), сеноман; центральна частина УЩ, с. Деренковець (Черкаська область), середній еоцен, лютет (рис. 1).

Для порівняння фосфоритів з родовищ України за вмістом урану і торію були досліджені фосфорити з родовищ: Хнейфіс (верхня крейда, Сирія), Мстиславське (верхня крейда, Білорусь), Вятсько-Камське (нижня крейда, Росія), Тієсай (верхній неопротерозой–нижній палеозой, Казахстан).

Методи досліджень. Для проведення досліджень використовували традиційні польові та спеціальні аналітичні літологічні, мінералогічні та радіохімічні методи. Застосовувалася оптична поляризаційна, електронна скануюча мікроскопія та рентгендіфрактометричний аналіз.

Для хімічного мікроаналізу фосфоритів, вміщуючих порід та окремих мінералів використовували електронний скануючий мікроскоп SEM JEOL-6490 LV (JEOL Ltd., Японія) обладнаний детекторами вторинних та зворотньо-розсіяних електронів з системою мікрозондового аналізу (EDS+WDS) INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобританія). Для визначення вмісту радіоактивних елементів та розподілу урану, торію, радію та калію застосовували метод напівпровідникової гамма-спектрометрії високої роздільної здатності (гамма-спектрометр «СЕР-55» з Ge (Li) детектором) (Гудзенко та ін., 2015). Зразки досліджували у штафах масою 80–800 г. Більшість зразків за масою відповідала або була близькою до калібрувальної геометрії «дента», що дозволило визначити абсолютний вміст гамма-випромінювачів. Для решти зразків досліджувалися співвідношення концентрацій окремих нуклідів, що могло вказувати на походження ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ та $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$), вік та вторинні епігенетичні процеси ($^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$) тощо.

МІНЕРАЛЬНІ ТА ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОСФОРИТІВ. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Особливості хімічного складу фосфоритів

Фосфорити – це осадові породи із значним вмістом аутигенних, кластогенних та біогенних фосфатних мінералів. Найчастіше до них належать руди, що містять від 18% P_2O_5 (Jarvis et al., 1994). Цей критерій досить довільний і не враховує нерівномірного розподілу фосфатних мінералів, що проявляється на рівні від нано- до макромасштабу (рис. 1–4). В Україні до фосфоритових родовищ відносяться утворення, які складені породами з меншим вмістом P_2O_5 (Гурський та ін., 2006). Так, до перспективних фосфоритовмісних родовищ належать сім площ у відкладах київської світи палеогену (Поліська, Стахошинська, Півнівська, Танюшівська, Новобурлуцька (Харківська область), Бантишевська, Залиманівська) з вмістом P_2O_5 від 5% (Сальніков, Бордюгов, 1999; Гурський та ін., 2006); в кампанській фосфоритовій серії Осиківського фосфоритового родовища вміст

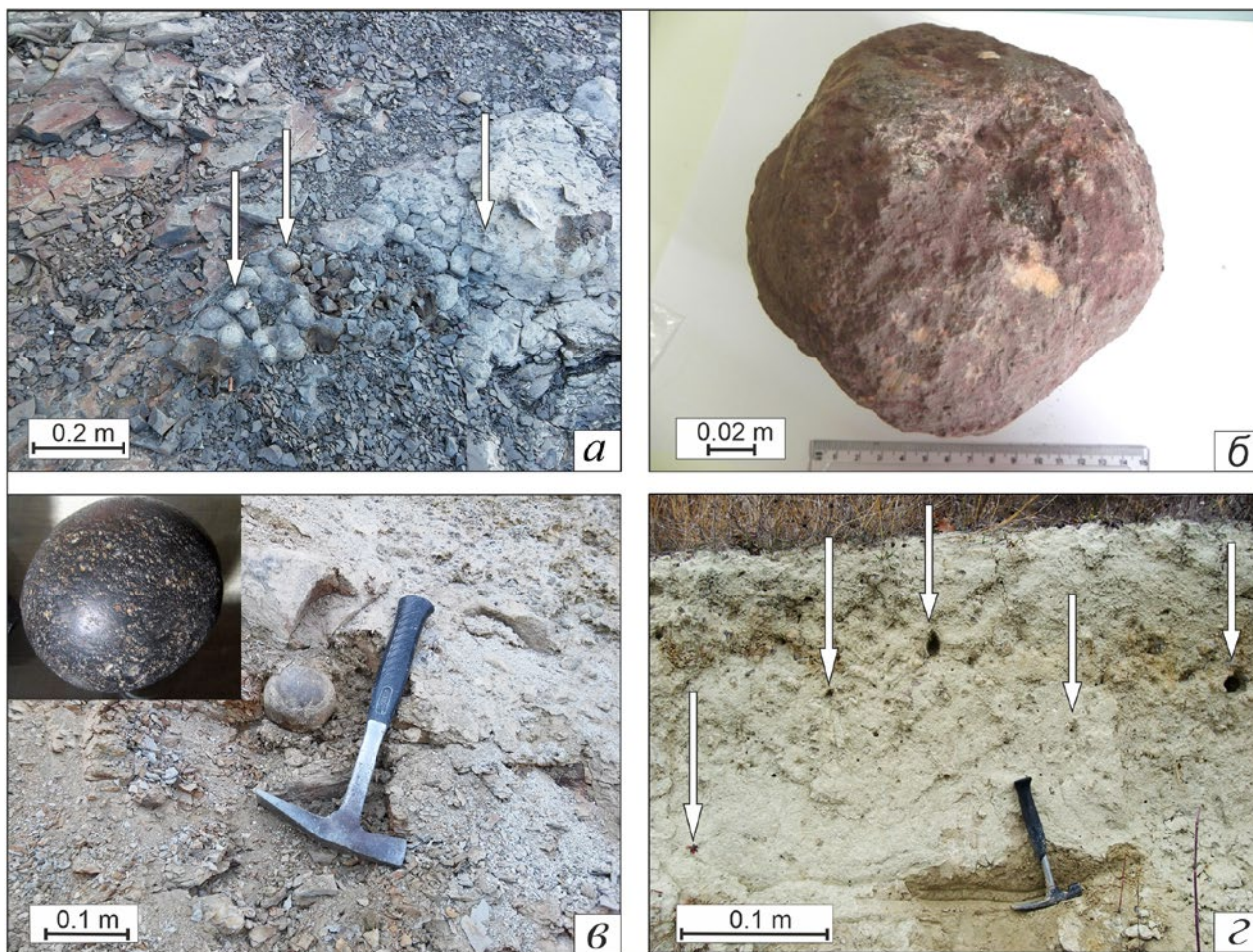


Рис. 1. Жовтові фосфорити (макромаштабні неоднорідності розподілу фосфатів у вмшуючих породах): а – природне відслонення калюських сланцюватих аргілітів зі скупченням у корінному заляганні фосфоритових конкрецій переважно кулястих з одним центром росту, венд Поділля, с. Галиця; б – первинна фосфоритова конкреція зростання з чотирма центрами росту з калюських сапонітвмісних аргілітів, венд Волині, с. Орзів; в – перевідкладена конкреція калюських фосфоритів у сеноманських (?) відкладах, відслонення біля греблі Новодністровської ГЕС; г – відслонення еоценового фосфоритового горизонту; жовна фосфориту відмічено стрілками (середній еоцен, лютет, центральна частина УЩ, с. Деренковець)

Fig. 1. Nodular phosphorites (macroscale inhomogeneities in the distribution of phosphates in the host rocks): а – natural outcrop of Kalius mud shale with accumulation of phosphorite nodules in the bedrock, predominantly spherical with one growth center, Vendian (Ediacaran) Podolia, v. Halytsia; б – primary intergrowth of phosphorite nodule with four growth centers from the Kalius saponite-bearing mudstones, Vendian (Ediacaran) Volyn, v. Orzhev; в – Kalius phosphorite nodule redeposited in Cenomanian (?) sediments, outcrops at the dam of the Novodnistrovskia hydroelectric power station; г – outcrop of Eocene phosphate horizon; phosphorite nodules are marked with arrows (Middle Eocene, Lutete, central part of the Ukrainian Shield, v. Derenkovets)

P_2O_5 становить від 2 до 13% (вміст останнього зростає від верхніх шарів до нижніх), а запаси оцінені при середньому вмісті 5,06% P_2O_5 у руді (Гурський та ін., 2006). На лівобережжі Дністра, в альб-сеноманських відкладах, на перспективних площах – Зозулинецькій (Тернопільська область), Хмельницькій (Хмельницька область), Фащівській (Тернопільська область), Дунаєвецькій (Хмельницька область) з середнім вмістом P_2O_5 4%. Перспективні на фосфоритову сировину

вапняки нижнього карбону Південного Донбасу – Докучаєвський та Старобешівський (Донецька область) райони, характеризуються складною будовою та мінливим вмістом у прошарках мікрозернистих фосфоритів – з вмістом від 6 до 10,2% P_2O_5 (Брагин, 2000). Ці та інші численні звіти геологічних експедицій свідчать про значне варіювання розподілу фосфатів у фосфоритовій сировині. Тому для обґрунтування доцільності видобутку та можливих напрямів переробки

Таблиця 1. Вміст P_2O_5 у зразках фосфоритів різних родовищ**Table 1.** P_2O_5 content in phosphorites from various deposits

Родовище фосфоритів	Вміст P_2O_5 , %	
	Власні дослідження	За літературними даними
Хнейфіс (Сирія)	28,19	29,5 (Брагин и др., 2000)
Жванське (Україна)	21,9	10–5 (Гурський та ін., 2006)
Вятсько-Камське (Росія)	13,85	7–18 (Гудзенко та ін., 2015)
Мстиславське (Білорусь)	12,59	1,8–18,0 (Сальников, Бордюгов, 1999)
Ратненське (Україна)	9,58	7,6–12 (Гурський та ін., 2006)
Тієсай (Казахстан)	40,0*	34,2 (Мінерально-сировинна база...)

* Рудний концентрат.

наявних покладів необхідне їх детальне вивчення як у мікро-, так і в макромасштабі.

В табл. 1 наведено порівняльний вміст фосфатної складової у фосфоритах з різних родовищ за результатами власних досліджень та іншими джерелами.

Мінеральний склад фосфоритів

В природних фосфоритах головними супутніми мінералами є карбонвмісні та галогенвмісні сполуки кальцію. В залежності від вмісту останніх змінюються властивості фосфатних мінералів (рис. 2). Останні можуть бути представлені карбонат-фторапатитом (франколіт) (рис. 2, д), карбонат-гідроксилапатитом (даліт), фторапатитом (рис. 2, а–г), хлорапатитом та ін. Крім фосфату кальцію до складу фосфоритів входять різні нефосфоровмісні мінерали, серед яких найпоширеніші – кварц, халцедон, кальцит, доломіт та глауконіт. На другому місці за поширеністю серед супутніх мінералів у фосфоритах – глинисті: каолініт (рис. 2, г), дикіт, монтморилоніт та ін., алюмосилікатні, залізисті та органічні сполуки.

Для конкреційних фосфоритів (Волино-Поділля), що залягають у корінних калюських аргілітах та у перевідкладених у крейдовий період глауконітовмісних шарах, характерним є полімінеральний склад. Крім фосфатів, до їх складу входять карбонати: кальцит, церусит, малахіт; силікати: каолін, кварц, оксиди заліза та марганцю; сульфіді: галеніт, сфалерит, халькопірит, ковелін, халькозин, пірит, куприт; сульфати: барит, англезит; інтерметалічні сполуки (рис. 3) (роботи М. П. Мельникова, В. М. Чирвинського, Є. К. Лазаренка, О. П. Фурман (дослідження О. П. Сливко), Ю. М. Сеньковського, А. Ю. Сеньковського, С. Б. Шехунової та ін.).

Радіогеохімічні особливості складу фосфоритів

Результати досліджень фосфоритів в узагальненому вигляді наведено в табл. 2, в якій об'єкти згруповано відповідно до геологічного віку, літологічного типу утворень та їх місцезнаходження.

Конкреційні фосфорити кулястої форми з тонкошаруватих темно-сірих та коричневих аргілітів калюських верств (венд, Подільський виступ УЩ, Придністров'я) за результатами рентгендіфрактометричних досліджень містять фторапатит, кальцит, каолініт, незначну кількість кварцу, іліту, також присутні барит, пірит, сфалерит та ін. (переважаючими фазами в пробі є фосфоровмісний фторапатит та кальцит).

Оолітово-мікрозернисті фосфорити родовища Тієсай, яке належить до Каратауського фосфоритоносного басейну (група великих родовищ фосфоритів на півдні Казахстану, в Джамбульській і Чимкентській областях), приурочені до утворень верхнього докембрію і нижнього палеозою, містять у якості основної мінеральної фази кристалоаморфний фторапатит, з домішками доломіту і кварцу. Радіогеохімічні характеристики фосфоритів Тієсай суттєво відрізняються від вендських фосфоритів України (Жванське родовище) значно вищим вмістом урану (^{238}U) та за основними показниками наближаються до фосфоритів крейдового періоду Вятсько-Камського (Росія) та Мстиславського (Білорусь) родовищ (див. табл. 2).

Зразки з фосфоритовмісного шару незвиської світи (вехній альб–сеноман, західний схил УЩ; с. Худиківці, р. Калюс, Хмельницька область) та приізомської світи (сеноман, м. Ізюм, г. Кремінець, Ново-Амвросіївське родовище, Харківська область), представлені стяжіннями (жовнами) кластогенного та органогенного черепашкового, губкового і фітоморфного похо-

Таблиця 2. Вміст радіонуклідів (Бк/кг) та їхні співвідношення в досліджених зразках фосфоритів та вміщуючих порід

Table 2. The content of radionuclides (Bq/kg) and their ratio in the studied samples of phosphorites and host rocks

Геологічний вік родовища	Тип фосфориту/ руди; походження	²³⁸ U	²³² Th	⁴⁰ K	²³² Th/ ²³⁸ U	²³⁸ U/ ²²⁶ Ra	⁴⁰ K/ ²³⁸ U
Верхній неопротерозой, венд (635,0–542,0 млн років до н.е.)	Конкреції (жовна) кулясті; Придністров'я, Україна	12,0–167,0	7,2–22,0	84,0–1219,0	0,26–0,61	0,26–3,37	7,3–74,8
	Аргіліти, що вміщують кулясті конкреції; Придністров'я, Україна	21,5–91,6	54,5–74,1	1446,0–2214,0	1,15–1,7	0,4–2,24	10,9–64,6
Верхній неопротерозой–нижній палеозой (635,0–252,0 млн років до н.е.)	Оолітово-мікрозернистий, (Каратауський басейн); Тієсай, Казахстан	969,0	211,0	7214,0	0,25	1,17	7,4
Нижня крейда (145,0–100,5 млн років до н.е.)	Конкреції (жовна); Вятсько-Камське, Росія	1269	288	8826	0,29	1,28	6,95
Нижня крейда (нижній альб: 113,0–100,5 млн років до н.е.)	Перевідкладені жовна калюських фосфоритів; Придністров'я, Україна	24,3–821,0	0,9–16	39,0–1071,0	0,025–0,040	1,07–1,34	1,30–1,60
Верхній альб-сеноман (113,0–93,9 млн років до н.е.)	Фосфоритовий шар (жовнові фосфорити, кластогенні та органогенні); с. Худиківці, р. Калюс, Придністров'я, Україна	498,0–6580,0	16,0–135,0	1071,0–10117	0,015–0,24	0,96–1,89	0,16–3,63
Верхня крейда (нижній сеноман: 100,5–93,9 млн років до н.е.)	Зернисті, Ново-Амвросіївське родовище, Україна	1081,0	227,15	5950,0	0,285	1,34	5,5
Верхня крейда (100,5–66,0 млн років до н.е.)	Жовново-зернисті, Хнейфіс, Сирія	853,0	194,0	5718,0	0,26	1,148	6,7
Верхня крейда (100,5–66,0 млн років до н.е.)	Жовновий (конкреційний); Мстиславль, Білорусь	1718,0	205,8	4635,0	0,18	1,42	2,69
Еоцен (56,0–33,9 млн років до н.е.)	Жовна у фосфоритовому горизонті; с. Деренковець, Україна	153,0–497,0	8,4–61,0	653,0–5829,0	0,028–0,41	1,19–2,03	2,2–19,4

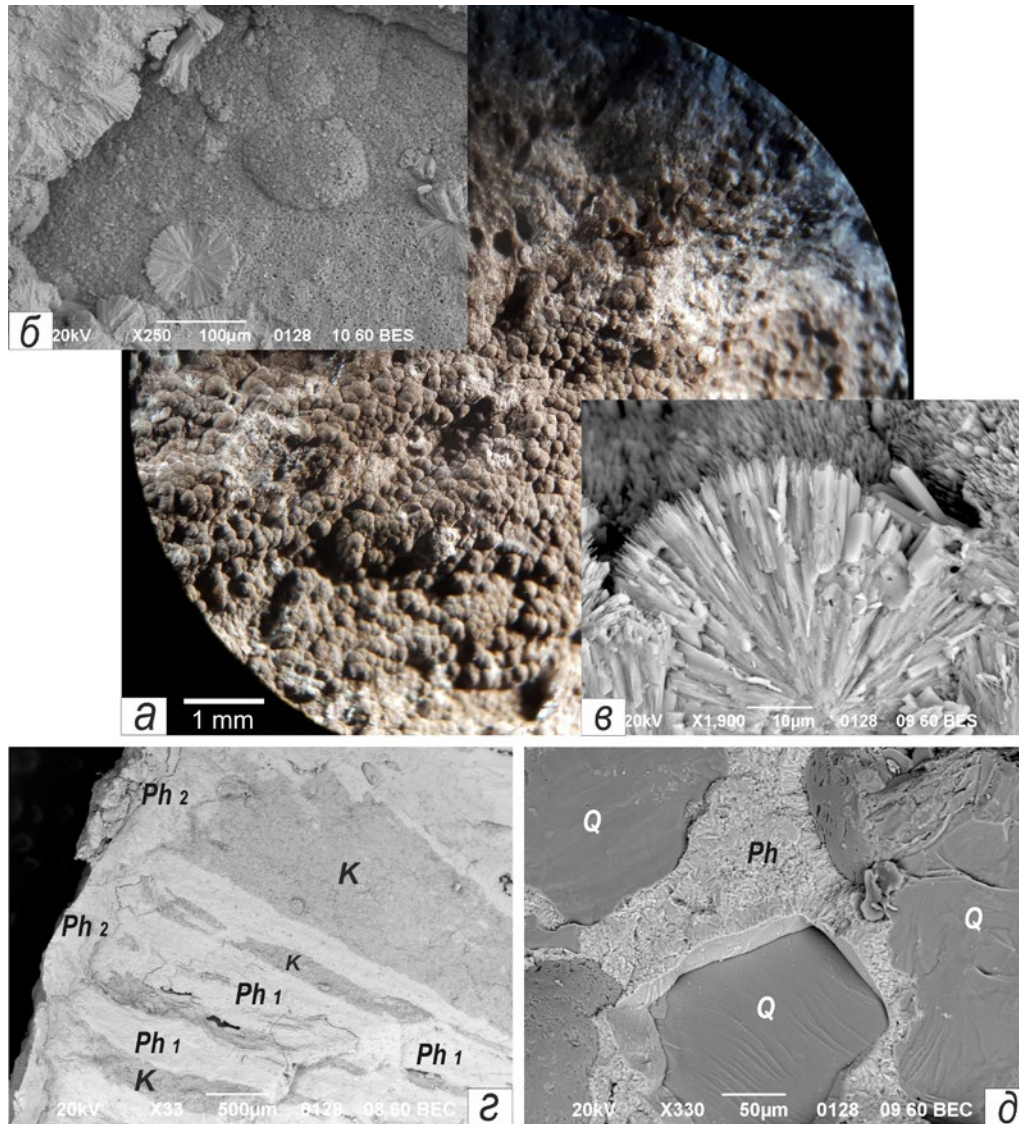


Рис. 2. Мезомасштабні неоднорідності розподілу фосфату в конкреційних фосфоритах (бінокулярний мікроскоп (а), скануюча електронна мікроскопія, режим зворотно-розсіяних електронів (б–д): а–в – елементи внутрішньої будови первинних кулястих конкрецій фосфоритів (венд, калюські верстви, Антонів яр, с. Миньківці): а – мікросфероліти фторапатиту, які формують останню генерацію фосфатів на поверхні мікропорожнин у середині конкреції; б, в – радіально-промениста будова сферолітів фторапатиту та їх поступовий перехід у мікрокристалічний фторапатит та карбонат-фторапатит; г – радіально-промениста будова конкреції жовтого перевідкладеного фосфориту; розподіл фосфату (світла фаза Ph1) та каолініту (темна фаза К) вздовж радіальних променів, що виходять з центра конкреції (фторапатит 1, Ph1); розрізняються елементи концентрично зональної будови (світла фаза вздовж зовнішнього краю конкреції (фторапатит 2, Ph2) (верхній сеноман, с. Липчани); д – наростання облямівки фосфату (перша генерація франколіту) на обкатані зерна кварцу та наступне заповнення порового простору фосфатом другої генерації (Мстиславське родовище фосфориту (Білорусь), верхня крейда)

Fig. 2. Mesoscale inhomogeneities in the distribution of phosphorite in nodular phosphates (binocular microscope (a), scanning electron microscopy (SEM image), backscattered electron mode (b–d): a–v – elements of the internal structure of primary globular phosphorite nodules (Vend, Kalius beds, Antoniv Ravine, v. Minkovtzi): a – microspherulites of fluorapatite, forming the last generation of phosphates on the surface of microcavities in the nodule centre; б, в – radial-ray structure of fluorapatite spherulites and their gradual transition to microcrystalline fluorapatite and carbonate-fluorapatite; г – radial-ray structure of nodular redeposited phosphorite, distribution of phosphate (light phase Ph1) and kaolinite (dark phase K) along the radial rays emanating from the nodule center (fluorapatite 1, Ph1); elements of concentric zonal structure are distinguish (light phase along the outer edge of the nodule (fluorapatite 2, Ph2) (Upper Cenomanian, v. Lipchany); д – growth of the phosphate rim (the first generation of francolite) on rounded quartz grains and subsequent filling of the pore space with phosphate of the second generation (Mstyslavske phosphorite deposit (Belarus), Upper Cretaceous)

дження, були відібрані переважно з сіро-зелених кварц-глауконітових, кварц-кальцит-глауконітових, фосфорит-глауконітових пісків та пісковиків. Їх основними мінеральними фазами є фторапатит у кристалоаморфній формі з домішками доломіту і кварцу.

Заслуговує на увагу факт, що фосфорити крейдового віку (верхній альб-сеноман) з родовищ України суттєво збагачені ураном (до 6580,0 Бк/кг у с. Худиківці, р. Калюс), а також характеризуються вищим вмістом торію (до 227,8 Бк/кг у Ново-Амвросіївському родовищі) та ^{40}K (до 10117,0 Бк/кг у с. Худиківці, р. Калюс) у порівнянні з фосфоритами періоду венду. Строкате руде забарвлення окремих жовен підтверджує перебіг постседиментаційних процесів, що призвели до збагачення фосфоритів насамперед ураном (^{238}U). Широкий діапазон кожного з перерахованих радіохімічних показників (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K) свідчить про відмінність умов літогенезу порід.

У фосфоритах родовища Хнейфіс (верхня крейда, Сирія) порода складається з фосфоритових зерен, оолітів, конкрецій та органічних залишків; основною мінеральною фазою є фторапатит (28,19%). Другою за вмістом фазою є кальцит, що типово для фосфатної сировини осадового походження. Присутні також кремнезем і доломіт. Вміст ізотопів урану ^{238}U (853,0 Бк/кг) та торію ^{232}Th (194,0 Бк/кг) у фосфоритах з Хнейфісу нижчий, ніж у більшості досліджених фосфоритів крейдового віку, за винятком перевідкладених у альбі калюських фосфоритів (див. табл. 1).

Високим вмістом радіонуклідів характеризуються фосфорити Мстиславського родовища (верхня крейда, Білорусь) (Бордон, Матвеев, 2012), хоча за вмістом ізотопів урану ^{238}U (1718,0 Бк/кг) вони дещо перевищують показники фосфоритів з Ново-Амвросіївського родовища (^{238}U =1081,0 Бк/кг), проте, за вмістом торію ^{232}Th (205,8 Бк/кг) та калію ^{40}K (4635,0 Бк/кг) значно поступаються останнім (^{232}Th =227,15 Бк/кг; ^{40}K =5950,0 Бк/кг). Фосфоритові пластові поклади містяться в кварц-глауконітових пісках і піщанистих карбонатних породах верхньої крейди. Руда представлена прошарками фосфоритових жовен, плит, піщано-жовнових шарів, конкрецій та інших утворень; основною фосфоровмісною мінеральною фазою досліджених зразків є фторапатит (12,6%) (Кіка та ін., 2010) зі значним вмістом кварцу, у великій кількості присутні калієві польові шпати, гідрокслюда, барит та ін.

Фосфорити Вятсько-Камського родовища утворюють у відкладах нижньої крейди фосфоритоносний горизонт кварц-глауконітових пісків з фосфоритовими шарами, що складені чорними і темно-коричневими дрібними (2–3 см) і масивними (10–20 см) фосфоритовими конкреціями. Останні містять домішки зерен глауконіту, піриту, кварцу та інших мінералів, зцементованих карбонат-фосфатною речовиною, вміст якої становить 13,85%. Вміст урану ^{238}U у фосфоритах цього родовища нижчий (1269 Бк/кг), ніж у Мстиславському родовищі (1718,0 Бк/кг).

Зразки еоценових фосфоритів фосфоритового горизонту (середній еоцен, лютет, центральна частина УЩ; с. Деренковець) представлені стяжіннями (жовнами) у жовтувато-зеленувато-сірих середньозернистих пісковиках. Розмір жовен — від кількох міліметрів до кількох сантиметрів. Колір від жовто-синього до зеленуватого. Вміст урану та торію в цих утвореннях нижчий ніж у фосфоритах крейди. Проте помітно відрізняються за нуклідними співвідношеннями від решти зразків цього місцезнаходження озалізовані бурі жовна, відносний вміст урану в яких найбільший серед фосфоритів еоценового віку — до ^{238}U =497,0 Бк/кг. Для цих стяжінь (жовен) спостерігається і найвище значення співвідношення $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$. Встановлене підтверджує схожість геохімії урану та заліза в епігенезі фосфоритів.

Як видно з таблиці 2, перевідкладені фосфорити характеризуються на порядок нижчим, найменшим із усіх вивчених зразків, відношенням $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, що свідчить про значні постседиментаційні перетворення цих кулястих жовен. Вміст у них ^{238}U =24,3–821,0, ^{232}Th =0,9–16,0 та ^{40}K =39,0–1071,0 Бк/кг, тобто відрізняється великим діапазоном значень, змінюючись в 25–35 разів.

Широкий діапазон значень $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ відношення від 0,028 до 0,41 еоценових утворень вказує на полігенетичність утворених жовен за різних умов накопичення речовини.

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ФОСФОРИТІВ З МЕТОДАМИ ЇХ ПРОМИСЛОВОЇ ПЕРЕРОБКИ. НОВИЗНА ДОСЛІДЖЕННЯ

На базі хіміко-бактеріологічної лабораторії кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету «КПІ імені Ігоря Сікорського» були виконані дослідження за різними ме-

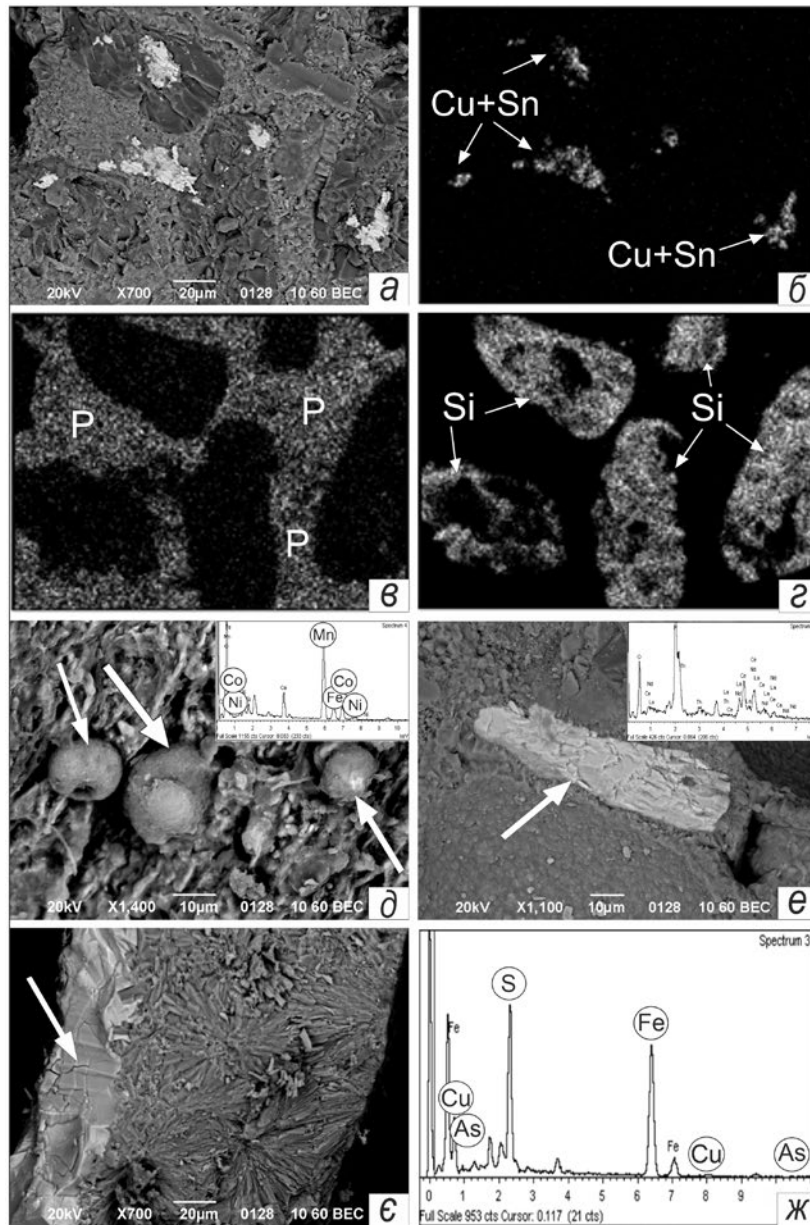


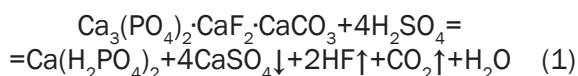
Рис. 3. Мікромасштабні та геохімічні неоднорідності речовинного складу фосфоритів: а–г – розподіл домішок та мікродомішок у речовині біоморфного фосфориту: а – електронномікроскопічний знімок біоморфного фосфату в режимі зворотно-відбитих електронів; режим хімічного картування по площі зони аналізу: б – розподіл міді (до 3,28% ваг.) та олова (до 0,2% ваг.); в – розподіл фосфору (фосфатний цемент); г – розподіл кремнію (зерна кварцу); верхній сеноман; с. Незвисько; д – зерно монациту у речовині фосфатизованої губки; верхній сеноман; с. Незвисько; е – сферули MnCoFeNiO складу в аргілітах (венд, калюс, Антонів яр, с. Миньківці); ж – дисульфід заліза з домішками міді та миш'яку на поверхні мікросферолітів фторапатитового складу; ж – енергодисперсійний спектр хімічного складу дисульфиду заліза в позначеній точці (венд, Антонів яр, с. Миньківці)

Fig. 3. Microscale and geochemical inhomogeneities of the material composition of phosphorites: а–г – distribution of impurities and micro-impurities in the substance of biomorphic phosphorite: а – SEM image of biomorphic phosphate in the back-scattered electron mode; chemical mapping mode over the area of the analysis zone: б – distribution of copper (up to 3.28 wt%) and tin (up to 0.2 wt%); в – distribution of phosphorus (phosphate cement); г – distribution of silicon (quartz grains), Upper Cenomanian, v. Nezvysko; д – monazite grain in the substance of a phosphatized sponge, Upper Cenomanian, v. Nezvysko; е – spherules of MnCoFeNiO composition in mudstone (Kalius beds, Vendian (Ediacaran), Antoniv Ravine, v. Mynkivtsi); ж – iron disulfide with an admixture of copper and arsenic on the surface of a microspherolite of fluorapatite composition; ж – X-ray spectrum of iron disulfide at the designated point (Vendian (Ediacaran), Antoniv Ravine, v. Mynkivtsi)

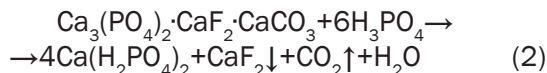
тодами переробки фосфатовмісних мінералів, у тому числі із залученням біотехнологічних прийомів (Черненко, Астрелін, 2010; Черненко, 2012).

Поштовхом до використання мікробіологічної технології стали мінералізовані рештки мікроорганізмів, що були виявлені в зразках фосфоритів з різних родовищ України (Ю. М. Сеньковський, С. Б. Шехунова). Було ідентифіковано кілька видів мікроорганізмів (ендемичних штамів) — роду *Clostridium* sp. (збудники масляно-кислого бродіння), нокардіоформні актиноміцети (типові ґрунтові мікрогриби), *Bacillus megaterium* (рис. 4, в, г), а також ряд бактерій та коків, які потребують подальшої ідентифікації. Про знахідки у фосфоритах мікроорганізмів, тільки фосфатизованих, раніше повідомляли Ю. М. Сеньковський (1989), Ю. Н. Занін та А. Г. Замирайлова (2011) (Сеньковський, 1989; Занін, 2011). Проте, як було визначено при дослідженні, головним чинником, що обумовлює виживання мікроорганізмів в умовах рудних тіл є саме органічні кислоти, які вони продукують за присутності водного середовища і забезпечують виживання (розчинення) з мінералів поживних елементів — фосфору, калію, натрію, магнію, мангану, феруму тощо, необхідних для життєдіяльності (Курдиш, 2010). Ряд мікроорганізмів, здатних вижити навіть у найагресивніших умовах навколишнього середовища, синтезують органічні кислоти — розчинники мінералів: лимонну (*Aspergillus niger*), масляну (*Clostridium* spp.), мурашину та оксалатну (*Oxalobacter formigenes*) тощо.

Використання органічних кислот, очищених від мікроорганізмів, забезпечує ефективне вилуговування ряду промислово важливих мінералів (Курдиш, 2010). Наприклад, застосування лактатної кислоти (що синтезується молочнокислими бактеріями *Lactobacillus bulgaricus* або *L. plantarum*) у концентрації 0,5–1,0 М для збагачення карбонат-фторопатитів, дозволяє отримати на 120% більше корисних мінеральних компонентів (водорозчинних), ніж при використанні сульфатної (H_2SO_4) або фосфатної (H_3PO_4) кислоти, традиційних при виробництві фосфорних мінеральних добрив за класичною схемою:

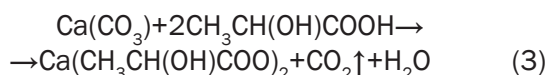


або



Аналізуючи продукти реакції (1), привертає увагу співвідношення корисного продукту — простого суперфосфату ($Ca(H_2PO_4)_2$), та побічного продукту — фосфогіпсу ($CaSO_4 \downarrow$), який утворює нерозчинний осад у водному розчині. У даному випадку на 1 моль корисного продукту припадає 4 моля шкідливої похідної солі сульфатної кислоти, якої за часи функціонування вітчизняної фосфатно-тукової промисловості (Костянтинівський хімзавод, Сумське ВО «Хімпром», Одеський суперфосфатний завод, Рівненське ВО «Азот», Придніпровський хімзавод, Роздільське ВО «Сірка», Вінницьке ВО «Хімпром», Шосткінське ВО «Свема») накопичилося у хвостосховищах близько 2 млрд т.

При переробці ж фосфатної сировини органічними кислотами принциповою умовою є обов'язкове визначення мінерального складу та оцінка вмісту карбонатів, оскільки усі полікарбонатні руди підлягають попередньому збагаченню — декарбонізації (тобто видаленню таких карбонатвмісних мінералів, як кальцит, доломіт, сидерит тощо) з використанням таких «слабких» органічних кислот, як оцтова (CH_3COOH), етилоцтова (масляна — $CH_3CH_2CH_2COOH$) та лактатна ($CH_3CH(OH)COOH$). За своєю природою органічні кислоти — типові протогенні розчинники (донори протонів H^+) і в реакціях декарбонізації «надають» власні протони на утворення спільної молекули води (H_2O) з одним із оксигенів (O^{2-}) карбонат-йону (CO_3^{2-}) мінералу. Після відщеплення атому оксигену від карбонат-йону останній перетворюється у молекулярну форму газуватого карбону (IV) оксиду ($CO_2 \uparrow$). При цьому відбуваються активні реакції між карбонатами та відповідними кислотами з утворенням принципово нових продуктів. На прикладі взаємодії кальциту з лактатною кислотою можна навести процес утворення водорозчинної солі — лактату кальцію:



Отриманий продукт реакції — нетоксична і безпечна для навколишнього середовища водорозчинна сіль — лактат кальцію. Лактат кальцію можна використовувати в якості мінерального добрива при вирощуванні, наприклад, на гідропонних системах (в теплицях) огірків, томатів або зеленої цибулі. Крім того, лактат кальцію можна засто-

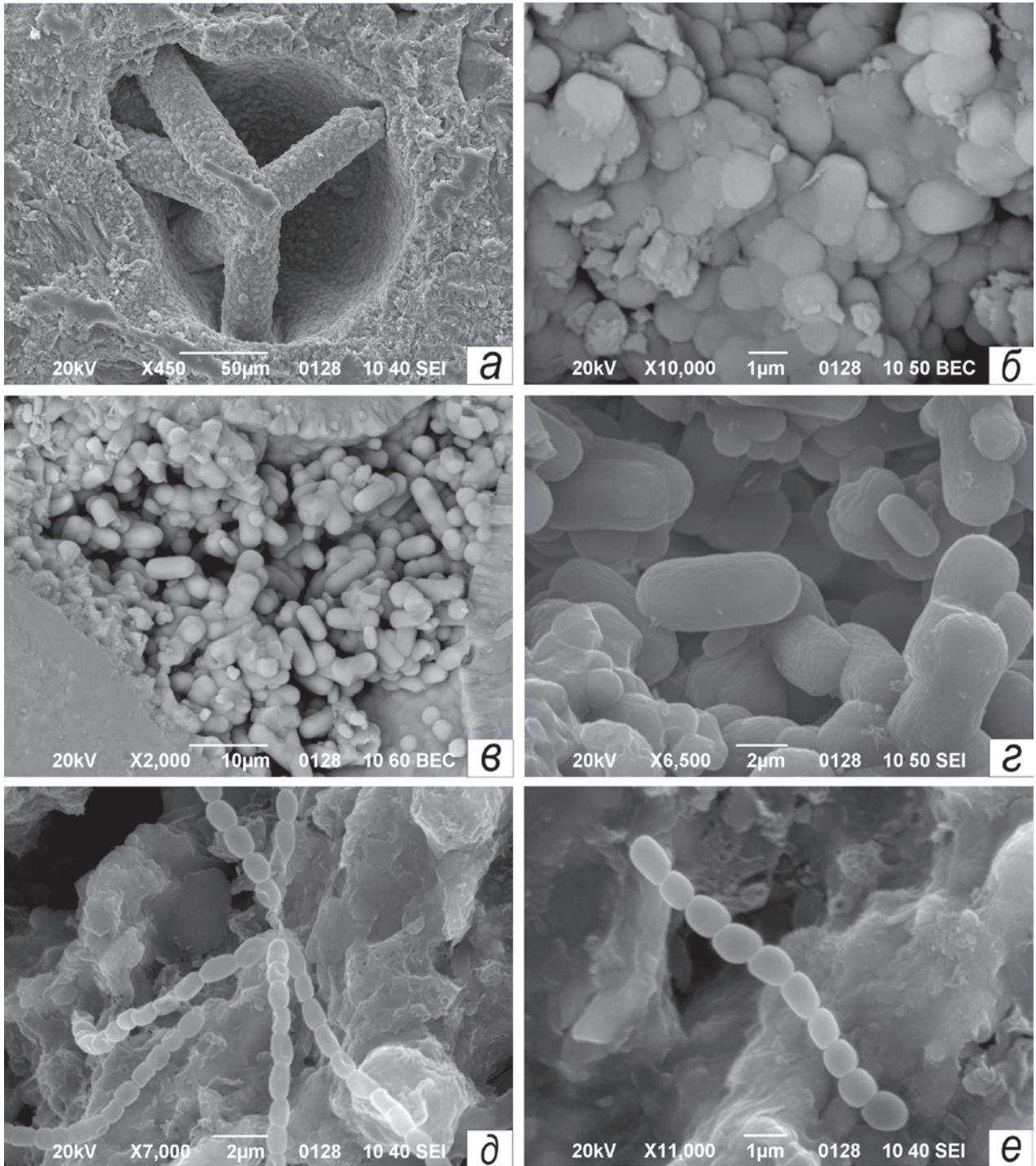


Рис. 4. Ультрамікроструктура біоморфного фосфату: а — фосфатизовані фрагменти скелета губки; б — мікроглобулярна бактеріальна ультрамікроструктура фосфату (верхній сеноман, крейда, с. Незвисько); в, г — скопчення коркоподібних фосфатизованих форм у мікропорі фосфориту (сеноман, с. Протопопівка, хутір Байдаки (впадіння р. Чепель в р. Сів. Донець); д, е — нефосфатизовані нокардіоформні актиноміцети на поверхні фосфатовмісних аргілітів (венд, калюс, Антонів яр, с. Миньківці)

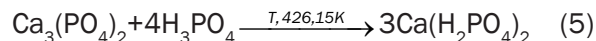
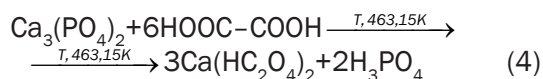
Fig. 4. Ultramicrostructure of biomorphic phosphate: а — sponge skeleton phosphatized fragments; б — microglobular bacterial phosphate ultramicrostructure (Upper Cenomanian, v. Nezvysko); в, г — the coccoid phosphatized forms accumulation within the phosphorites micropores (Cenomanian, v. Protopopievka, Baydaki homestead (confluence of the Chepel River into the Siv. Donets River); д, е — non-phosphatizing nocardioform actinomycetes on the surface of phosphate-bearing argillites (Vendian (Ediacaran), Antoniv Ravine, v. Mynkivtsi)

совувати як кормову добавку при виробництві комбікормів для тваринництва.

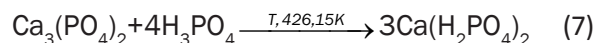
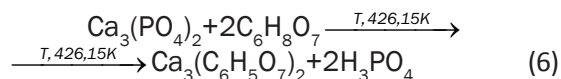
Характерною особливістю реакцій декарбонізації, що відбуваються за участю «слабких» органічних кислот, є абсолютна селективність їх взаємодії лише з карбонатвмісними мінералами, такими як кальцит (CaCO_3), магнезит (MgCO_3), сидерит (FeCO_3), доломіт ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), родохрозит (MnCO_3) тощо. З мінералами інших груп (апатитами, сульфідами, алюмосилікатами, оксидами) «слабкі» кислоти не взаємодіють. Така селективність обумовлена фізико-хімічними властивостями як самих мінералів, так і органічних кислот. Оскільки карбонати – солі самої слабкої неорганічної кислоти – карбонатної (H_2CO_3), тому відбувається реакція витіснення карбонат-йону (CO_3^{2-}) з кристалічної ґратки мінералу аніонами більш міцних кислот, наприклад, ацетат-йонем (CH_3COO^-), лактат-йонем ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) або йонами будь-якої з кислот, міцніших за карбонатну. При цьому відбуваються реакції з утворенням водорозчинних солей відповідних аніонів з реакційно здатними катіонами карбонатів: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} та ін.

Одночасно з процесом декарбонізації відбувається збагачення фосфоритної сировини. При цьому ступінь збагачення залежить від попереднього вмісту карбонатів, оскільки останні майже повністю ($\approx 98\%$) розчиняються, а продукти у вигляді водного розчину видаляються за межі реактора. Після декарбонізації нерозчинні рештки піддаються обробці більш міцними органічними кислотами, здатними розчинити мінерали групи апатиту–фторапатит, карбонат-фторапатит та ін. (Chernenko et al., 2018). Останні два мінерали поширені у покладах Жванського родовища (Вінницька область, Україна) (Сеньковський та ін., 1989).

Після стадії декарбонізації фосфоритна руда піддається вилуговуванню більш міцною органічною кислотою – оксалатною. Оскільки оксалатна кислота – одна з найсильніших органічних кислот і константа її іонізації у водному розчині (показник йонної сили кислоти) становить $K_{i_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, що перевищує аналогічний показник фосфатної кислоти ($K_{i_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = 8 \cdot 10^{-3}$) в 7 разів, то це свідчить про здатність оксалатної кислоти вилуговувати з апатитів фосфат у вигляді фосфатної кислоти:



Аналогічна реакція можлива, також, при використанні цитратної (лимонної) кислоти у якості вилуговуючого агенту:



У якості прикладу переробки фосфоритів за наведеною схемою можна розглянути алгоритм переробки фосфориту з Жванського родовища. Враховуючи наявність у ньому близько 10% карбонатів, останні можна видалити декарбонізацією лактатною кислотою за реакцією (3).

При цьому з 1 моль кальциту (м.м. $_{\text{CaCO}_3}$ 100,086 г/моль) за участю 2 моль лактатної кислоти (м.м. $_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}}$ 90,08) утворюється 1 моль лактату кальцію (м.м. $_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2}$ 218,217 г/моль), 1 моль газуватого оксиду карбону (IV) (м.м. $_{\text{CO}_2}$ 44,01 г/моль) та 1 моль води (м.м. $_{\text{H}_2\text{O}}$ 18,01 г/моль). Новоутворений лактат кальцію відокремлюється від мінеральної суміші разом з рідкою фазою шляхом декантації або фільтруванням. Після фільтрації лактат кальцію викристалізовується у вигляді черепашкоподібних кристалів білого кольору (власні спостереження). Після такої процедури вміст P_2O_5 у фосфориті збільшується на 2,4%, тобто становить 24,3%. Нерозчинні рештки збагаченого мінералу – фторапатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, підлягають подальшому вилуговуванню оксалатною або цитратною кислотою, тобто відтворюються реакції (4), (5) або (6) та (7).

На підставі наведених технологічних розрахунків можна прогнозувати, що при переробці 1 т жванського фосфориту згаданими органічними кислотами можна отримати 218,0 кг кристалічного лактату кальцію, 290,0 кг фосфатної кислоти та 407,0 кг кальцію фосфату однозаміщеного. Враховуючи низький вміст радіонуклідів у вихідному фосфориті ($^{238}\text{U} = 12,0 - 167,0$ Бк/кг; $^{232}\text{Th} = 7,2 - 22,0$ Бк/кг), останній можна використовувати, окрім мінерального добрива, також у якості наповнювача при виробництві антибіотику ветеринарного призначення «Біовіт» (хлортетрацикліну) (Chernenko et al., 2018).

ВИСНОВКИ

За результатами виконаних досліджень встановлено особливості мінерального та радіогеохімічного

складу фосфатної сировини:

- для конкреційних фосфоритів (Волино-Поділля), що залягають у корінних калюських аргілітах та у перевідкладених у крейдовий період глауконітовмісних шарах, характерним є полімінеральний склад; крім фосфатів, до їхнього складу входять карбонати: кальцит, церусит, малахіт; силікати: каолін, кварц, оксиди заліза та марганцю; сульфіді: галеніт, сфалерит, халькопірит, ковелін, халькозин, пірит, куприт; сульфати: барит, англезит; інтерметалічні сполуки;

- конкреційні фосфорити калюських верств венду містять фторапатит, кальцит, каолініт, незначну кількість кварцу, іліту, також присутні барит, пірит, сфалерит; відрізняються низьким вмістом урану, а максимальні значення, встановлені для перевідкладених крейдових, — на порядок більші; перевідкладені фосфорити характеризуються на порядок нижчим, найменшим із усіх вивчених зразків, відношенням $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, що свідчить про значні постседиментаційні перетворення цих кулястих жовен;

- оолітово-мікрозернисті фосфорити родовища Тієсай (верхній докембрій — нижній палеозой) містять у якості основної мінеральної фази кристалоаморфний фторапатит, з домішками доломіту і кварцу, їх радіохімічні характеристики суттєво відрізняються від вендських фосфоритів України (Жванське родовище) значно вищим вмістом урану;

- основними мінеральними фазами зразків з фосфоритовмісного шару незвиської та призюмської світ (верхній альб-сеноман, сеноман) з родовищ України є фторапатит у кристалоаморфній формі з домішками доломіту і кварцу; суттєво збагачені ураном, а також характеризуються вищим вмістом торію та калію, у порівнянні з фосфоритами періоду венду; широкий діапазон даних радіохімічних показників (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K) свідчить про відмінність умов літогенезу порід;

- у фосфоритах родовища Хнейфіс (верхня крейда, Сирія) порода складається з фосфоритових зерен, оолітів, конкрецій та органічних залишків; основною мінеральною фазою є фто-

рапатит. вміст ізотопів урану та торію нижчий, ніж у більшості досліджених фосфоритів крейдового віку, за винятком перевідкладених у альбі калюських фосфоритів;

- високим вмістом радіонуклідів характеризуються фосфорити Мстиславського родовища; основною фосфоровмісною мінеральною фазою досліджених зразків є фторапатит зі значним вмістом кварцу, у великій кількості присутні калієві польові шпати, гідрослюда та барит;

- зразки еоценових фосфоритів фосфоритового горизонту представлені стяжіннями (жовнами); вміст радіоізотопів урану та торію в цих утвореннях нижчий ніж у фосфоритах крейди; проте помітно відрізняються за нуклідними співвідношеннями від решти зразків цього місцезнаходження озалізнені бурі жовна, відносний вміст урану в яких найбільший серед фосфоритів еоценового віку, для цих стяжін (жовен) спостерігається і найвище значення співвідношення $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$, що підтверджує схожість геохімії урану та заліза в епігенезі фосфоритів; широкий діапазон значень $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ відношення еоценових утворень вказує на полігенетичність утворених жовен за різних умов накопичення речовини.

Отримані результати є підґрунтям для визначення критеріїв якості фосфатної сировини та оцінки перспективності промислового видобутку фосфоритів з вітчизняних родовищ різних типів. У свою чергу, удосконалення технології переробки фосфоритів, а також залучення до виробництва сучасних біотехнологічних методів дозволить значно знизити собівартість мінеральних добрив та супутньої продукції, що становить економічний інтерес у різних галузях господарства. Прийнятна собівартість агрохімічної продукції є принциповою вимогою для вітчизняного агропромислового комплексу.

Стаття підготовлена за результатами досліджень за темами, що виконувались в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Мінерально-сировинна база України як основа безпеки держави» за КПКВК 6541030 та 6541230.

REFERENCES

Bordon V., Matveev A., 2012. The state of Source of Raw materials of Untraditional Agricultural Chemistry Raw material in Byelorussia. *Exploration and environmental geochemistry*, № 1 (12). Pp. 19–23. (In Russian)

Bragin Yu. N. 2000. Granular phosphorites of Ukraine. Simferopol: Tavria WPP. 134 p. (In Russian).

Бордон В.Е., Матвеев А.В. Состояние минерально-сырьевой базы нетрадиционного агрохимического сырья в Беларуси. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2012. № 1 (12). С. 19–23.

Брагин Ю.Н. Зернистые фосфориты Украины. Симферополь: ИПП «Таврия», 2000. 134 с.

- Bragin Yu. N., Blazhuk S. V., Poddubnaya T. D., 2000. A discovery new geological and genetic type of phosphorites in the Lower Carboniferous of Southern Donbass. *Mineral Resources of Ukraine*, № 1. Pp. 22–23. (In Russian).
- Gudzenko V. V., Shekhunova S. B., Stadnichenko S. M., 2015. Radiogeochemical Features of Ukrainian Phosphorite Rocks. *Exploration and environmental geochemistry*, № 1 (16). Pp. 32–36. (In Ukrainian).
- State balance of reserves of minerals of Ukraine on 01.01.2020 Phosphorite. 2020. (Electronic version). DNVP Geoinform of Ukraine, inv. № 66676. kn. 1. 34 p. (In Ukrainian).
- Kika L. S., Chernenko V. Yu., Chyhyrynets O. E., 2018. Photocolorimetric determination of phosphorus content in phosphorites of different deposits. Collection of Articles IV of the All-Ukrainian Conference of Students (with international participation) May 30–31, 2018. Dnipro, Ukraine. Dnipro: Royal Print LTD. Pp. 90–93. (In Ukrainian).
- Kurdysh I. K., 2010. Introduction of microorganisms in the agroecosystems. *Naukova dumka: Kyiv*. 255 p. (In Ukrainian).
- Metalidi V. S., Shepel I. V., 1998. Raw material resources base of phosphates of Ukraine. State and development prospects. *Mineral Resources of Ukraine*, № 4. Pp. 14–18. (In Ukrainian).
- Gurskyi D. S., Yesipchuk K. Y., Kalinin V. I., et al., 2006. Metallic and non-metallic mineral resources of Ukraine. *Non-metallic minerals, Kyiv–Lviv, Europe Centre, Vol. II*, 552 p. (In Ukrainian).
- Mineral Resources base of Ukraine. Non-metallic minerals [Electronic resource]. Access mode: <https://www.geo.gov.ua/non-metallic-minerals/> (In Ukrainian).
- Salnikov V. D., Bordyugov V. P., 1999. Phosphate raw materials (geological and economical review), Kiev: Geoinform of Ukraine. 55 p. (In Russian).
- Senkovsky Yu. N., Glushko V. V., Senkovsky A. Yu. 1989. *Phosphorites of the West of the Ukraine*. *Naukova Dumka: Kiev*. 144 p. (In Russian).
- Chernenko V. Yu., Astrelin I. M., Tolstopalova N. M., 2018. Enrichment and leaching of nonferrous metal ores and phosphate ores with organic acids. International Scientific and Technical Internet Conference «Innovative Development of Resource-Saving Technologies of Mineral Mining and Processing». Book of Abstracts. Petroșani, Romania: Universitas Publishing. P. 185–188. (In English).
- Chernenko V. Yu., Shekhunova S. B., Chyhyrynets O. E., Stadnichenko S. M., 2018. Innovative technology of phosphorites processing. Resources and resource-saving technologies in mineral mining and processing (Multi-authored monograph). Petroșani (Romania): Universitas Publishing. P. 351–362. (In English).
- Jarvis I., Burnett W. C., Nathan Y. et al., 1994. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Ecolgae Geologicae Helveticae*. Vol. 87. Iss. 3. P. 643–700. (In English).
- Брагин Ю. Н., Блажук С. В., Поддубная Т. Д. Открытие фосфоритов нового геолого-генетического типа в нижнем карбоне Южного Донбасса. *Мінеральні ресурси України*. 2000. № 1. С. 22–23.
- Гудзенко В. В., Шехунова С. Б., Стадніченко С. М. Радіогеохімічні особливості фосфоритів України. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2015. № 1 (16). С. 32–36.
- Державний баланс запасів корисних копалин України на 01.01.2020 р. Фосфорит. (Електронний варіант). 2020. ДНВП Геоінформ України, інв. № 66676. кн. 1. 34 с.
- Кіка Л. С., Черненко В. Ю., Чигиринець О. Е. Фотоколориметричне визначення вмісту фосфору у фосфоритах різних родовищ. *Наукова Україна: Збірник статей IV Всеукраїнської Конференції студентів (з міжнародною участю) 30–31 травня 2018 р.* Дніпро: ТОВ «РоялПринт», 2018. С. 90–93.
- Курдиш І. К. Інтродукція мікроорганізмів у агроєкосистеми. Київ: Наукова думка, 2010. 255 с.
- Металіди В. С., Шепель І. В. Сировинна база фосфатів України. Стан та перспективи розвитку. *Мінеральні ресурси України*. 1998. № 4. С. 14–18.
- Металічні і неметалічні корисні копалини України. Том II: Неметалічні корисні копалини / Д. С. Гурський, К. Ю. Єсіпчук, В. І. Калінін, Є. О. та ін. Київ-Львів: Видавництво «Центр Європи», 2006. 552 с.
- Мінерально-сировинна база України. Неметалеві корисні копалини [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.geo.gov.ua/non-metallic-minerals/>
- Сальников В. Д., Бордюгов В. П. Фосфатное сырье (геолого-экономический обзор). Киев: Геоинформ, 1999. 55 с.
- Сеньковський Ю. Н., Глушко В. В., Сеньковський А. Ю. Фосфорити запада України. Київ: Наук. думка, 1989. 144 с.
- Chernenko V. Yu., Astrelin I. M., Tolstopalova N. M. Enrichment and leaching of nonferrous metal ores and phosphate ores with organic acids. International Scientific and Technical Internet Conference «Innovative Development of Resource-Saving Technologies of Mineral Mining and Processing». Book of Abstracts. Petroșani, Romania: Universitas Publishing, 2018. P. 185–188.
- Chernenko V. Yu., Shekhunova S. B., Chyhyrynets O. E., Stadnichenko S. M. Innovative technology of phosphorites processing. Resources and resource-saving technologies in mineral mining and processing (Multi-authored monograph). Petroșani (Romania): Universitas Publishing, 2018. P. 351–362.
- Jarvis I., Burnett W. C., Nathan Y. et al. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Ecolgae Geologicae Helveticae*. 1994. Vol. 87. Iss. 3. P. 643–700.

Manuscript received March 23, 2020;
revision accepted August 21, 2020.

Інститут геологічних наук НАН України,
Київ, Україна

Національний технічний університет
«КПІ ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна

**ФОСФОРИТЫ КАК АГРОХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ: МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ
И РАДИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРИТОВ
ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

**С. Б. Шехунова¹, С. Н. Стадниченко¹, В. В. Гудзенко¹, В. Ю. Черненко², Е. Э. Чигиринец²,
И. М. Астрелин², В. В. Пермяков¹**

Целью работы является обоснование целесообразности комплексного исследования минерального и радиогеохимического состава фосфатного сырья отечественных месторождений в связи с перспективами их использования в агропромышленном производстве. Изучались образцы фосфоритов из пяти уровней фосфатонакопления (вендского, визейского, альб-сеноманского, сантон-кампанского и эоценового) на территории Украины, а также с целью сравнения — фосфоритов месторождений Сирии, Беларуси, России и Казахстана. Применялась оптическая поляризационная, электронная сканирующая микроскопия с энергодисперсионным анализом, рентгендифрактометрический анализ и метод полупроводниковой гамма-спектрометрии. Также представлены результаты исследования переработки фосфатсодержащих минералов разными методами, в том числе с привлечением биотехнологических приемов (использовании экологически чистых агентов выщелачивания микробного происхождения). Полученные результаты являются основой для определения критериев качества фосфатного сырья и оценки перспективности промышленной добычи фосфоритов из отечественных месторождений различных типов. Совершенствование технологии переработки фосфоритов, а также привлечение к производству современных биотехнологических методов позволит значительно снизить себестоимость минеральных удобрений и сопутствующей продукции, что составляет экономический интерес в различных отраслях хозяйства.

Ключевые слова: фосфориты; минералогические особенности; радиогеохимические особенности; приемы переработки фосфатного минерального сырья; венд; альб-сеноман; эоцен; Украина.