

Пройдак Ю.С., Пройдак А.Ю., Страколист С.І.

Оцінка природної радіоактивності фосфоритів з метою подальшого їх використання при виробництві ферофосфору

Proydak Y.S., Proydak A.Yu., Strakolyst S.I.

Assessment of the natural radioactivity of phosphorites for the purpose of their further use in the production of ferrophosphorus

Мета. Дослідження ефективної питомої радіоактивності фосфориту групи родовищ Харківської області (Ізюмський район) з метою визначення можливості використання їх для виплавки ферофосфору відповідно до норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97).

Методика. Дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту проведено з використанням приладу 92X Spectrum Master (детектор GEM-3085). Обробка спектру, ідентифікація піків, визначення відносної похибки скоригованих площин піків у спектрі проби та фоновому спектрі, а також розрахунків питомої активності виконувалися в автоматичному режимі з подальшим аналізом звіту щодо проміжних розрахунків.

Результати. Визначено, що розрахована ефективна питома активність природних радіонуклідів фосфориту за методикою НРБУ-97 складає 440 Бк/кг, що відповідає II класу рівня дії для подібних видів сировини. При цьому показано, що при виплавці ферофосфору з метою підвищення кислотності фосфоритового розчину (відношення % SiO₂ / % CaO) в шихту доцільно присаджувати кремнезем, який знижує концентрацію радіоактивних елементів до нормованого показника.

Наукова новизна. Вперше встановлена ефективна питома активність природних радіонуклідів у фосфориті Малокомішевахського родовища (Харківська область, Ізюмський район).

Практична значущість. За результатами роботи можливо встановити доцільність використання вітчизняних фосфоритів для електроплавки ферофосфору при виробництві сплавів на основі чорних та кольорових металів.

Ключові слова: фосфорити, ефективна питома активність природних радіонуклідів, мінеральні руди, електроплавки, ферофосфор.

Goal. Research of the effective specific radioactivity of phosphorite of the group of deposits of the Kharkiv region (Izyum district) in order to determine the possibility of using them for smelting ferrophosphorus in accordance with the radiation safety standards of Ukraine (NRBU-97).

Method. The study of the effective specific activity of natural phosphorite radionuclides was carried out using the Spectrum Master 92X device (GEM-3085 detector). Processing of the spectrum, identification of peaks, determination of the relative error of the corrected peak planes in the sample spectrum and the background spectrum, as well as the calculation of the specific activity were performed in automatic mode with further analysis of the report on intermediate calculations.

The results. It was determined that the calculated effective specific activity of natural phosphorite radionuclides according to the NRBU-97 method is 440 Bq/kg, which corresponds to the II class of the action level for similar types of raw materials. At the same time, it is shown that when smelting ferrophosphorus in order to increase the acidity of the phosphorite solution (ratio % SiO₂ / % CaO), it is advisable to add silica to the charge, which reduces the concentration of radioactive elements to the normalized level.

Scientific novelty. For the first time, the effective specific activity of natural radionuclides in phosphorite of the Malokomyshvakh deposit (Kharkiv region, Izyum district) was determined.

Practical significance. According to the results of the work, it is possible to establish the expediency of using domestic phosphorites for the electrosmelting of ferrophosphorus in the production of alloys based on ferrous and non-ferrous metals.

Key words: phosphorites, effective specific activity of natural radionuclides, mineral ores, electromelting, ferrophosphorus.

Вступ. Середній масовий вміст фосфору в земній корі (кларк) складає $9,3 \cdot 10^{-2}$. Відомо понад 180 мінералів, що мають у своєму складі фосфор. Головні з них – апатит і фосфорит. Останнім часом геолого-розвідувальними організаціями України виконана дорозвідка декількох родовищ фосфоритів і підтверджені їх промислові запаси в аспекті використання для виробництва, в основному, мінеральних добрив [1]. Тим самим створені передумови для постановки експериментальних досліджень фосфоритів з метою визначення можливості використання їх для виплавки ферофосфору.

Розвіданих в Україні запасів апатит-ільменітових та апатит-рідкометалевих руд (68 млн. т Р₂O₅) вистачить на довгі роки потреб України у фосфорній сировині. Практичне значення для західних областей України можуть мати Ратнівське (запаси – 7,3 млн. т Р₂O₅) та Милетинське (запаси – 0,4 млн. т Р₂O₅) родовища жовтових фосфоритів, для Донеччини – Осиківське (запаси – 7,7 млн. т Р₂O₅) родовище жовтових фосфоритів [2].

Основні дані про фосфоритні родовища України наведені в табл.1.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. У Харківській області (Ізюмський ра-

Пройдак Юрій Сергійович – д.т.н., проф., УДУНТ,
Пройдак Андрій Юрійович – к.т.н., доц. УДУНТ,
Страколист Сергій Іванович – начальник радіовиміральної лабораторії ПАО “Нікопольський завод феросплавів”

Yuriy Proydak – d.t.s., Professor, USUST
Andriy Proydak – c.t.s., Assoc. USUST
Serhiy Strakolyst - head of radio measuring laboratory of PJSC “Nikopol Ferroalloy Plant”

йон) розвідані три родовища фосфоритів із запасами понад 5 млн. т руди в перерахунку на P_2O_5 [3]. В аспекті використання мінеральних ресурсів фосфатів в якості сировини для електротермічного отримання ферофосфору група родовищ (Малокомишевахське, Ізюмське та Синічино-Яремівське) є найбільш перспективною. На Малокомишевахському та Синічино-Яремівському родовищах зустрічаються три різновиди фосфоритового шару: фосфоритова плита, яка представлена

жовнами темно-сірих фосфоритів різної форми та розмірів, зцементованих піщано-мергелистим цементом (міцями дуже міцна) (рис.1); фосфористі жовна, переважно неправильної та округлої форми, розміром від декількох міліметрів до 3 – 5 см у світло-сірій та білій піщаній крейді та мергелі; жовна фосфоритів різних розмірів (переважно неправильної форми), рідше – округлої форми в мергелистому глауконітовому піску.

Таблиця 1

Родовища фосфатної сировини України

№ з/п	Назва родовища	Місце розташування	Запаси P_2O_5 , млн. т	Вміст P_2O_5 у руді, %
1	Стремигородське титаново-апатитове	Житомирська обл. Володимир-Волинський район	16,0	2,7
2	Федорівське титаново-апатитове	Житомирська обл. Черняхівський район	6,0	2,7
3	Новополтавське апатит-рідкоземельних руд	Запорізька обл. Чернігівський район	46,0	4,5
4	Осиківське фосфоритне	Донецька обл. Старобешівський район	7,7	4,8
5	Ратнівське фосфоритне	Волинська обл. Камінь-Каширський район	7,3	5,5
6	Милятинське фосфоритне	Рівненська обл. Здолбунівський район	0,4	6,8
7	Незвиське фосфоритне	Івано-Франківська обл. Городенківський район	0,1	5,7



Рисунок 1. Фосфатне утворення з рудного пласту Малокомишевахського родовища (ділянка "Перемога") (натуральна величина)

Фосфорити Малокомишевахського та Синічино-Яремівського родовищ за крупністю фракцій поділяються на жовнову фракцію (+ 2 мм), зернисту фракцію (– 2 + 0,04 мм) та шлами (– 0,04 мм). Основна кількість фосфору належить до класу

крупності понад + 2 мм – це фосфатні жовна, стяжіння та агрегати. Класи крупності + 2 мм фосфоритів повністю складаються із жовен і фосфатних агрегатів і містять від 16,30 до 20,47 % P_2O_5 . Крім фосфату в них присутні середньо- та слабкокар-

бонатні включення піщаного матеріалу. Зустрічаються включення глинистого матеріалу та рудих оксидів заліза.

Фосфатні жовна являють собою округлі та неправильної форми щільні утворення (від світло-жовтих до темно-бурих і коричневих), які складаються з піщаного матеріалу, зв'язаного жовтуватобурим фосфатним цементом. У крупних класах зустрічаються псевдоморфози фосфатної речовини по органічним залишкам. Розміри окремих жовен сягають 20×30 , 40×40 , іноді – 50×60 мм. Крім жовнових фракцій, практичний інтерес може представляти зерниста частина руди з підвищеним вмістом P_2O_5 . Зернисті класи фосфатів представлені мікрожовнами та уламками, безформними уламками та агрегатами. Зустрічаються також у невеликій кількості зерна фосфату, характерні для зернистих фосфоритів – псевдоморфози, по органічним залишкам – капролити, зуби, черепашки [4].

При розділенні за умовами залягання фосфоритів на Малокомишевахському родовищі виділяють 4 основні ділянки, одною з яких є ділянка “Перемога” (4,5 км південніше села Каменка) з запасами $P_2O_5 > 170000$ т.

Як відомо, фосфорні руди багатьох родовищ міщують мінерали рідкоземельних металів. Рідко-метально-фосфорні руди кори вивітрювання карбонатитів, поряд з фосфоритом, міщують промислові концентрації ніобію, рідкоземельних металів танталу. Вивітрюваний фосфорит, як правило, збагачується лужними металами, лужноземельними елементами, галогеном та радіоактивними елементами та виснажуються елементами мантії [5]. Уран у фосфориті складає понад 80 % світових нетрадиційних ресурсів урану, в той час як рідкоземельні елементи всього біля 100000 тонн [6]. Концентрація урану в фосфоритах на континенті та на морському дні коливається від 0 до 102 ppm (у середньому 75 ppm). Середня концентрація урану складає 4 – 48 проміле в домбрийських відкладеннях, 20 – 90 проміле – у відкладеннях палеозою та юри, 40 – 130 проміле в пізньокрейдово-палеогенових відкладеннях, 30 – 130 проміле в неогенових відкладеннях та 30 – 110 проміле в голоценових відкладеннях. Відношення U/P_2O_5 в фосфоритах коливається від менше одиниці до $24 \cdot 10^{-4}$. Основні родовища фосфоритів світу з запасами руди біля 250 Гт (або 58 Гт P_2O_5) міщують до 19 Мт урану [7].

Наприклад, середній вміст урану в єгипетських фосфоритах було оцінено як 85, 68 і 24 ppm для родовищ фосфатів Сібайя, Червоне море та Абу-Тартур, відповідно (Zidan, 2012 та Amin, 2014). Хоча запаси фосфоритів у цих місцях чітко не визначені, оцінені геологічні запаси вказують на приблизно 50 мільйонів тонн на узбережжі Червоного моря, 70 мільйонів тонн у Сібайї (долина Нілу) та 7000 мільйонів тонн у районі Абу-Тартур (NMA, 2010). Близько 6 мільйонів тонн фосфоритних руд було видобуто в Єгипті протягом 2018 року, поло-

вина з них була виготовлена як фосфорні добрива (одиначний суперфосфат, SSP), 90 000 тонн було використано для виробництва трисуперфосфату та 75 000 тонн для виробництва фосфорної кислоти, тоді як решта була експортована [8].

Використання таких матеріалів у промисловій, сільськогосподарській та іншій цивільній діяльності може створити небезпечні ризики з точки зору радіоактивності, тому значна увага приділяється вимірюванню радіоактивності цих матеріалів та оцінці їхніх показників безпеки.

Протягом останніх десятиліть було помітне зростання занепокоєння серед фахівців в області охорони навколишнього середовища, викликане вмістом радіоактивних елементів (зокрема урану та торію) і важких металів (наприклад, кадмію) у фосфатах. Міжнародні вимоги до якості експортованого фосфату встановлюють певні норми щодо вмісту цих елементів, які можуть бути використані в промисловості.

Виходячи з того, що фосфати є важливими осадниками урану, та мають важливу промислову, екологічну та сільськогосподарську цінність – експериментальні визначення ефективної природної активності природних радіонуклідів у фосфориті є важливими та актуальними.

Характеристика радіоактивності мінеральних видів сировини, фізико-хімічні властивості радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоактивного ізотопу $^{40}_{19}\text{K}$; аналіз норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97)

Радіоактивність мінеральних видів сировини та виходного вугілля визначається вмістом у них радіоактивних елементів – членів радіоактивного ряду $^{238}_{92}\text{U}$, $^{235}_{90}\text{U}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоактивного ізотопу

калію $^{40}_{19}\text{K}$ [9]. У низці гірських порід вулканічного походження найбільшу радіоактивність мають кислі види, що містять $\sim 3,5 \cdot 10^{-4} \%$ U, $1,8 \cdot 10^{-3} \%$ Th, а найменшу – ультраосновні, що містять $\sim 3,5 \cdot 10^{-7} \%$ U, $5,0 \cdot 10^{-7} \%$ Th. У кристалічних гірських породах (рудах) радіоактивні елементи містяться більшою частиною в акцесорних мінералах, таких як циркон $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$, апатит $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH}) \cdot (\text{PO}_4)_3]$ та інші, а також можуть бути присутніми в формі індивідуальних відокремлених оксидів. Високі концентрації радіоактивних елементів характерні для осадкових порід, що обумовлено присутністю ізотопу вуглецю ^{14}C органічного походження.

У фосфориті ділянки “Перемога” міститься $\sim 0,3 \%$ органічного вуглецю. Радіоактивні елементи виявляють тенденцію до концентрування у фосфатах, які є важливими осадниками урану. Відомі фосфатні мінерали урану: отенін $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та ін., а також фосфати ураноносні з асоціацією елементів U–V–P–C. Уран легко затримується всіма фосфатними утвореннями (фосфорити, кісткові залишки) та ін. У зв'язку з цим у низці країн значна увага приділяється фосфоритам як джерелу урану, що містить до $0,01 \%$

U₃O₈. Такі осадові породи, як глина та сланці, містять ~ 3,2·10⁻⁴ % урану [10].

До радіоактивних елементів періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва відносять елементи, всі ізотопи яких є радіоактивними. Всього відомо 25 радіоактивних елементів. Причому з природних елементів тільки два – торій (атомний номер z = 90) та уран (z = 92) мають ізотопи, періоди напіврозпаду яких (T_{1/2}) можна порівняти з віком Землі: ²³²Th (T_{1/2} = 1,41·10¹⁰ років), ²³⁵U (T_{1/2} = 17,41·13⁸ років). Ізотопи ²³²Th, ²³⁵U, ²³⁸U дають початок природним радіоактивним рядам, до яких входять як проміжні члени вторинні радіоактивні елементи з атомними номерами від 84 (Po, полоній) до 89 (Ac, актиній), а також елемент 91 (Pa, протактиній). Радій є продуктом розпаду більш довгоживучого урану [9].

Фізико-хімічні властивості калію, радію та торію. Калій – атомна вага 30,0981; температура плавлення 63,51 °C; температура кипіння 761 °C; густина 0,8629 г/см³; ентальпія плавлення ΔH_{пл}⁰ = 2,33 кДж/моль; ентальпія сублімації ΔH_{субл}⁰ = 89,0 кДж/моль. Радіоізотоп ⁴⁰K – природний радіоактивний елемент періодичної системи, який не утворює радіоактивних рядів; при розпаді він одразу “дає” стійкий ізотоп. Калій характеризується високою пружністю пари. Рівняння температурної залежності тиску пари калію в інтервалі температур (1373 – 1474 K) має вигляд (Па):

$$\lg P_K = 15,597 - 9576,9/T.$$

Калій – хімічно активний елемент, легко взаємодіє з киснем повітря, може відновлювати В₂O₃ та SiO₂ відповідно до В і Si.

Радій – надзвичайно рідкісний та розсіяний елемент. Вміст його в земній корі ~ 10⁻¹⁰ % мас. Атомна маса найбільш стійкого ізотопу радію – 226; температура плавлення – 969°C; температура кипіння – 1507°C; густина – 5,5 – 6,0 г/см³; ентальпія плавлення ΔH_{пл}⁰ = 8 кДж/моль; енталь-

пія сублімації ΔH_{субл}⁰ = 137,9 кДж/моль; тепло-

ємність C_p⁰ = 29,3 Дж/(моль·K). За своїми хімічними властивостями радій схожий з барієм; він бурхливо реагує з киснем і водою з утворенням Ra(OH)₂ і виділенням водню.

Торій. Атомна маса найбільш стійкого ізотопу торію 232, належить до низки актиноїдів. У природі розповсюджений радіоізотоп ²³²Th. Вміст у земній корі ~ 8·10⁻⁴ % мас. Відомо майже 120 мінералів, що містять торій. Основні мінерали – *торит* ThSiO₂, торианіт (Th, U)O₂, головне промислове джерело торію – мінерал монацит (Ce, La, Th)PO₄ (містить до 12 % ThO₂). Торій плавиться при 1750 °C, кипить при 4200 °C, густина – 11,724 г/см³. Інші термодинамічні константи: C_p⁰ = 26,23

Дж/(моль·K); ΔH_{пл}⁰ = 14 кДж/моль; ентальпія сублімації ΔH_{субл}⁰ = 547 кДж/моль; стандартна ентальпія ΔS₂₉₈⁰ = 51,83 Дж/(моль·K). Рівняння температурної залежності тиску пари над кристалічним торієм (в інтервалі температур 1757 – 1956 K) має вигляд (Па):

$$\lg P_{Th} = 12,730 - 61154,6/T,$$

для торію в рідкому стані (Па):

$$\lg P_{Th} = 12,80 - 63258,3T$$

(в інтервалі температур 2020 – 2500 K). Торій є дуже реакційноздатним; порошкоподібний *пірофален* з киснем утворює оксид ThO₂ з температурою плавлення 3350 °C і температурою кипіння 4400 °C.

Термодинамічна характеристика оксидів калію, радію та торію. З використанням термодинамічних констант елементів та їх оксидів [11] виконано розрахунок залежності зміни енергії Гіббса реакцій утворення оксидів K, Ra та Th і, для порівняння, Ca від температури (табл. 2).

Таблиця 2
Залежність зміни енергії Гіббса реакцій утворення оксидів K, Ra, Th і Ca від температури

Реакція	$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 \cdot T$, Дж/моль O ₂	Умова ΔG = 0 при температурі, K
4K + O ₂ = 2K ₂ O	- 674990 + 212,2T	3181
2Ra + O ₂ = 2RaO	- 1059100 + 219,7T	4821
Th + O ₂ = ThO ₂	- 1219700 + 178,6T	6829
2Ca + O ₂ = 2CaO	- 1268600 + 198T	6407

Оксиди K, Ra та Th характеризуються високою термодинамічною міцністю, також як і оксид Ca, термодинамічні дані якого наведені для порівнян-

ня в табл. 2 [12–14]. Умовні температури початку термічної дисоціації оксидів знаходяться істотно вище температур відновлювальних процесів

отриманні ферофосфору. У зв'язку з цим радіоактивні елементи концентруються в шлаковій фазі [15, 16].

Експериментальні дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту Малокомишевахського родовища; апаратура, методика експериментів, результати дослідження та їх аналіз

Дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту проведено з використанням приладу 92X Spectrum Master (детектор GEM-3085) з програмним забезпеченням A34-B1 v.035 (MINIGAM 11) [17]. В якості вимірювальної кювети використовували посудину Марінеллі, об'ємом 1,0 літр і зовнішніми габаритами $d = 140$ мм; $h = 110$ мм. Обробку спектру, ідентифікацію піків, визначення відносної похибки скоригованих площин піків у спектрі проби та фоновому спектрі, а також розрахунок ефективної питомої активності радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоізоотопу $^{40}_{19}\text{K}$ виконували в автоматичному режимі з подальшим аналізом звіту про проміжні розрахунки [13, 17].

У відповідності до норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97) ефективна питома активність ($A_{\text{еф}}$), що являє собою суму радіоактивності двох радіонуклідів (Ra та Th) і одного радіоактивного ізоотопу $^{40}_{19}\text{K}$, що розрахована за виразом [15, 16]

$$A_{\text{еф}} = 0,085 \cdot A_{^{40}_{19}\text{K}} + A_{^{226}_{88}\text{Ra}} + 1,31 \cdot A_{^{232}_{90}\text{Th}},$$

не має перевищувати 370 Бк/кг для I класу рівня дії та 740 Бк/кг – для класу II. За нормами законних країн для оцінки придатності (безпеки) матеріалів у технологічній практиці прийнято наступний оціночний критерій: радіоактивність ізоотопу $^{226}_{88}\text{Ra}$ має бути нижче 120 Бк/кг [16].

У земній корі калію міститься 2,41 %. Калій поданий двома стабільними ізоотопами: $^{39}_{19}\text{K}$ (вміст

у природній суміші ізоотопів 93,259 %), $^{41}_{19}\text{K}$ (6,729 %) і радіоактивним ізоотопом $^{40}_{19}\text{K}$ (0,012 %) з періодом напіврозпаду ($T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ років). При відносно невисокому вмісті радіоактивного ізоотопу $^{41}_{19}\text{K}$ в природній суміші його вміст у земній корі сягає $0,012 \times 2,41 = 0,0289$ %, що істотно вище кларків $^{226}_{88}\text{Ra}$ та $^{232}_{90}\text{Th}$.

Результати дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту Малокомишевахського родовища та їх аналіз [17]. За наведеною вище методикою з використанням приладу 92X Spectrum Master визначено рівень ефективної питомої активності ($A_{\text{еф}}$) природних радіонуклідів проби фосфориту. Встановлено, що ефективна питома активність радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$ та $^{232}_{90}\text{Th}$ склала 385 Бк/кг і 25 Бк/кг, відповідно, а ізоотопу $^{40}_{19}\text{K}$ – 310 Бк/кг. Величина $A_{\text{еф}}$ проби з пласта фосфориту склала 440 Бк/кг, що належить до II класу рівня дії для подібних видів сировини. Згідно з НРБУ-97 сировина, що належить до II класу рівня дії, може бути використана для промислового будівництва та будівництва доріг. Оскільки електроплавка на ферофосфор відбувається з загальним зниженням маси оксидів (порівнюючи з їх вмістом у вихідній шихті), в результаті протікання відновлювальних процесів слід чекати концентрування радіоактивних елементів у шлаковій фазі. У зв'язку з цим нижче розглянуто, взагалі, поведінку радіоактивних елементів при відновлюванні фосфориту вуглем.

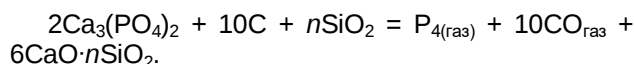
Як відзначалось вище, фосфорит являє собою суміш апатиту та інших фосфатів з карбонатами, піском або глиною. За даними валового хімічного аналізу проба фосфориту ділянки "Перемога" мала такий хімічний склад (% мас.):

CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
30,91	17,00	34,30	5,05	1,72	2,45

У системі CaO – P₂O₅ утворюється низка фосфатів (рис. 2). Найбільш термодинамічно міцними з них є трифосфат кальцію 3CaO·P₂O₅ з температурою плавлення 1700 °С. Зміна енергії Гіббса сполуки 3CaO·P₂O₅ описується рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = -4123800 - 236T \text{ Дж/моль.}$$

Процес відновлення фосфору з ортофосфату кальцію вуглем у загальному вигляді може бути наведений сумарною реакцією:



Ендотермічний ефект цієї реакції при 1600 °С дорівнює 1455,47 кДж/моль.

Наявність кремнезему в фосфористій руді (або введення його з кислим флюсом) підвищує ступінь відновлювання фосфору [18]. При введенні до шихти заліза (сталева стружка, окалина) відновлений фосфор розчиняється в залізівуглецевому розплаві з утворенням ферофосфору.

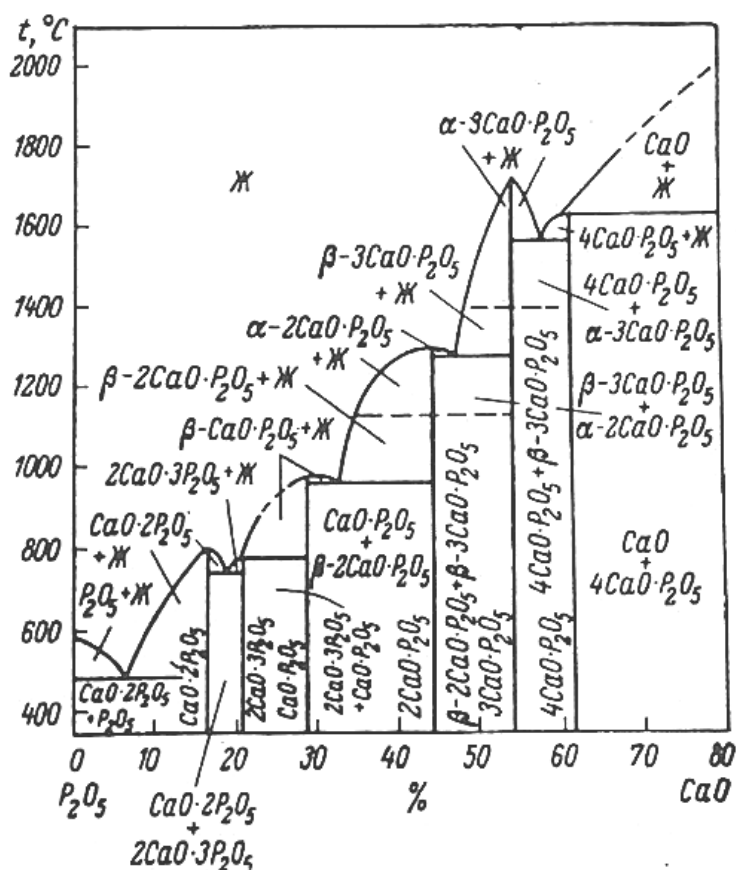


Рисунок 2. Діаграма стану системи $P_2O_5 - 80\% \text{ CaO}$, отримана шляхом об'єднання діаграми Трьомеля та Хілла, Фауста та Рейнольда [18]

Висновки

1. Враховуючи той факт, що уран може концентруватись у фосфоритах (апатитах), вперше проаналізована ефективна питома активність рудних та нерудних природних мінералів.

2. Відповідно до нормативного документу "Норми радіаційної безпеки України" (НРБУ-97) ефективна питома активність природних радіонуклідів у мінеральних рудах являє собою суму радіоактивності двох радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоактивного ізотопу калію $^{40}_{19}\text{K}$.

3. Найбільшу радіоактивність мають кислі види гірських порід, які вміщують у собі $\sim 3,5 \cdot 10^{-4} \% \text{ U}$ та $1,8 \cdot 10^{-3} \% \text{ Th}$, а найменшу – ультра основні, тобто $\sim 3,4 \cdot 10^{-7} \% \text{ U}$ та $\sim 5,0 \cdot 10^{-3} \% \text{ Th}$.

4. Радіоактивні елементи містяться в більшості акцесорних мінералах, таких як циркон $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})(\text{PO}_4)$ та інші.

5. Встановлено, що високі концентрації радіоактивних елементів (та для порівняння кальцію) з молекулярним киснем.

6. Підтверджено, що термодинамічна міцність ThO_2 близька з аналогічною величиною CaO , а RaO нижче, ніж ThO_2 . При відновленні фосфоритів оксиди ThO_2 , RaO та урану переважно повинні концентруватись у шлаковій фазі, яка має кислий характер.

7. Радіоактивність природних радіонуклідів у фосфориті Малокомишевахського родовища $^{226}_{88}\text{Ra}$ і $^{232}_{90}\text{Th}$ складає 385 Бк/кг та 25 Бк/кг, відповідно, а ізотопу калію $^{40}_{19}\text{K} \approx 310 \text{ Бк/кг}$, а розрахована ефективна питома активність природних радіонуклідів фосфориту складає 440 Бк/кг, що відповідає II класу рівня впливу для подібних видів сировини.

Бібліографічний опис

- Мінеральні ресурси України та світу / Ю.І.Третьяков, В.І.Мартинюк, А.Г.Суботін та ін. – К.: Геоінформ України, 2007. – 560 с.
- Свідовий Б.С., Захарко Я.М., Попович О.Р. Перспектива застосування фосфоритів фосфорних родовищ України для виробництва мінеральних добрив.

Lviv Polytech National Univeps Institute Repository <http://ena.lp.edu.ua>

3. Рудий М.Г. Мінерально-сировинна база агоруди на території Харківської області // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна. Серія: Геологія. Географія. Екологія. – Вип. 47. – С. 56 – 63.
4. Andrii Proidak, Mykhailo Gasyk, Jurii Proidak. Research info phosphate mineral composition and waste phosphorite ore. Mining of Mineral Deposits. Volume 15 (2021), Issue 1, 96 – 102. <https://doi.org/10.33271/mining15.01.096>.
5. Shuai Li, lie Zhang, Huaifa Wang, Caili Wang. Geochemical Characteristics of Dolomitic Phosphorite Containing Rare Earth Elements and Its Weathered Ore. Minerals, 2019, 9(7), 416; <https://doi.org/10.3390/min9070416>.
6. Patric Zhang. Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources, Procedia Engineering, Volume 83, 2014, pages 37 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.010>.
7. Baturin G.N., Kochenov A.V. Uranium in Phosphorites Lithology and Mineral Resources. Volume 36, p. 303 – 321 (2001).
8. Ibrahim H. Zidan Environmental assessment of natural radioactivity in Mahamid phosphorite and the related phosphorite fertilizers, International Journal of Environment, Volume: 08 / Issue:03 / July – Sept / 2019, Pages: 171:179. DOI: 10.36632/ije/2019.8.3.3
9. Харингтон Ч. Технология производства урана / Ч.Харингтон, А.Рюэле; пер. с англ. – М.: Госиздат литературы в области атомной науки и техники, 1961. – 586 с.
10. Основы металлургии: коллективная монография: Том V. Глава 1. Уран и радий. – М.: Металлургия, 1968. – 630 с.
11. Кубашевский О. Металлургическая термехимия / О.Кубашевский, С.Б.Олкокк; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
12. Волуев Н.П. Радиологическая обстановка на предприятиях черной металлургии / Н.П.Волуев // Сталь. – 1995. – № 11. – С. 70 – 72.
13. Исследование концентрирования естественных радионуклидов шихтовых материалов в шлаках выплавки ферросилиция / М.И.Гасик, В.Л.Зубов, А.Н.Овчарук, В.В.Билаш // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2001. – № 1. – С. 26 – 29.
14. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: ГНПП “Системные технологии”, 2002. – 704 с.
15. Норми радіаційної безпеки (НРБУ-97): (Державні гігієнічні нормативи ДГН 6.6.1–6.5.001–98) / Київ: Відділ поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997. – 125 с.
16. Гасик М.И., Куцин В.С. Экспериментальные исследования естественной радиоактивности шихтовых материалов для выплавки ферросиликомарганца и распределение радиоизотопов между продуктами плавки // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 1. – С. 30 – 33.
17. Естественная радиоактивность фосфоритов украинских месторождений как сырья для выплавки феррофосфора / М.И.Гасик, А.Ю.Пройдак, О.И.Поляков, Н.Г.Рудой, В.В.Билаш. – Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. – № 2. – С. 15 – 18.
18. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.

Reference

1. Mineral resources of Ukraine and the world / Yu.I.Tretyakov, V.I.Martynyuk, A.G.Subotin and others. - K.: Geoin-form of Ukraine, 2007. - 560 p.
2. Svidovy B.S., Zakharko Y.M., Popovych O.R. The prospect of using phosphorites from phosphorus deposits of Ukraine for the production of mineral fertilizers. Lviv Polytech National Univeps Institute Repository <http://ena.lp.edu.ua>
3. Rudy M.G. Mineral and raw material base of agro-ore on the territory of Kharkiv region // Bulletin of Kharkiv National University named after V.N. Karazina. Series: Geology. Geography. Ecology. - Issue 47. – P. 56 – 63.
4. Andrii Proidak, Mykhailo Gasyk, Jurii Proidak. Research info phosphate mineral composition and waste phosphorite ore. Mining of Mineral Deposits. Volume 15 (2021), Issue 1, 96 – 102. <https://doi.org/10.33271/mining15.01.096>.
5. Shuai Li, lie Zhang, Huaifa Wang, Caili Wang. Geochemical Characteristics of Dolomitic Phosphorite Containing Rare Earth Elements and Its Weathered Ore. Minerals, 2019, 9(7), 416; <https://doi.org/10.3390/min9070416>.
6. Patrick Zhang. Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources, Procedia Engineering, Volume 83, 2014, pages 37 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.010>.
7. Baturin G.N., Kochenov A.V. Uranium in Phosphorites Lithology and Mineral Resources. Volume 36, p. 303 – 321 (2001).

8. Ibrahim H. Zidan Environmental assessment of natural radioactivity in Mahamid phosphorite and the related phosphorite fertilizers, *International Journal of Environment*, Volume: 08 / Issue: 03 / July – Sept / 2019, Pages: 171:179. DOI: 10.36632/ije/2019.8.3.3
9. Harington Ch. Uranium production technology / Ch. Harington, A. Ruyele; trans. with English - M.: Gosizdat literatury v oblasti atomic nauki i tekhniki, 1961. - 586 p.
10. Fundamentals of metallurgy: collective monograph: Volume V. Chapter 1. Uranium and radium. - M.: Metallurgy, 1968. - 630 p.
11. Kubashevsky O. Metallurgical thermochemistry / O. Kubashevsky, S. B. Olcock; trans. with English - M.: Metallurgy, 1982. - 392 p.
12. Voluev N.P. Radiological situation at enterprises of ferrous metallurgy / N.P. Voluev // *Steel*. – 1995. – No. 11. – P. 70 – 72.
13. Investigation of the concentration of natural radionuclides of charge materials in the slags of ferrosilicon smelting / M.I. Gasyk, V. L. Zubov, A. N. Ovcharuk, V. V. Bylash // *Metallurgical and mining industry*. – 2001. – No. 1. – P. 26 – 29.
14. Zubov V.L., Gasyk M.I. Electrometallurgy of ferrosilicon. - Dnipropetrovsk: GNPP "System Technologies", 2002. - 704 p.
15. Standards of radiation safety (NRBU-97): (State hygienic standards of DGN 6.6.1–6.5.001–98) / Kyiv: Polygraphy Department of the Ukrainian State Sanitation Center of the Ministry of Health of Ukraine, 1997. – 125 p.
16. Hasyk M.I., Kutsyn V.S. Experimental studies of natural radioactivity of charge materials for ferrosilico-manganese smelting and distribution of radioisotopes among smelting products // *Metallurgical and mining industry*. – 2012. – No. 1. – P. 30 – 33.
17. Natural radioactivity of phosphorites from Ukrainian deposits as raw materials for ferrophosphorus smelting / M.I. Hasyk, A.Yu. Proydak, O.I. Polyakov, N.G. Rudoi, V.V. Bylash. - *Metallurgical and mining industry*. – 2009. – No. 2. – P. 15 – 18.
18. Hasyk M.I., Lyakishev N.P., Emlyn B.I. Theory and technology of production of ferroalloys. - M.: Metallurgy, 1988. - 784 p.