

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.04.013>

УДК 549.543.226

В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. АН Вищої школи України, зав. відділу

E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; ResearcherID: D-6558-2019

Н.М. Чернієнко, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: nata.cherniyenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1831-234X>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ

Частина 4. Мінералогія літієносних об'єктів: слюди

У публікації "Літій у надрах України", частина 4 наведено характеристику, здебільшого типоморфну, шаруватих силікатів літієносних об'єктів — мусковітів, слюд ізоморфного ряду аніт — трилітійоніт (за старою термінологією — аніт (лепідомелан) — протолітійоніт — цинвальдит — кріофіліт — лепідоліт), слюд із групи біотиту. Мінералогію слюд висвітлено у такій послідовності: камерні пегматити Волині — Пержанський рудний вузол — кам'яногильський комплекс Приазов'я — рідкіснометалеві пегматити Приазов'я та Інгульського мегаблоку. Мусковіт — другорядний низькотемпературний мінерал камерних пегматитів Волині, який виріс після кристалізації слюд ізоморфного ряду аніт — трилітійоніт. Представлений політипами 2M₁ і 3T. Мусковіт — поширена слюда Пержанського рудного вузла; у грейзенах і деяких метасоматитах — основний мінерал. Містить підвищену кількість заліза і належить до політипної модифікації 1M: мусковіт (Fe)-1M. Поширений мусковіт також у кам'яногильському комплексі Приазов'я, насамперед у змінених гранітах і утворених по них грейзенах. Характерна його особливість — підвищена залізистість і структура 2M₁. Трапляються тут ще фуксит, волокнистий мусковіт, серицит-1Md. Мусковіт у рідкіснометалевих пегматитах здебільшого другорядний мінерал. У приазовських пегматитах виявлено рідкісний рожевий мусковіт, фуксит, а також літієвий мусковіт. У Шевченківському родовищі мусковіт наявний у порівняно невеликій кількості й представлений двома генераціями. Зрідка трапляється мусковіт (Li, Fe)-1M. Важливе значення мають рентгенолюмінесцентні властивості мусковіту сподуменових пегматитів, які є основними типоморфними ознаками розвитку пегматитового процесу. Мусковіт зрідка трапляється у петалітових пегматитах Інгульського мегаблоку, представлений двома генераціями. Його конституція до кінця не з'ясована, суперечлива. Li-Fe слюди в гранітах і камерних пегматитах Волині — важливі типоморфні мінерали: свідчать про кристалізацію гранітів і пегматитів із магми з підвищеним вмістом рідкісних елементів і легких компонентів, ступінь диференціації камерних пегматитів, ступінь прояву післямагматичних процесів. Типоморфне значення також має розподіл октаедричних катіонів у кристалічній структурі слюд, віддзеркалюючи активність легких компонентів, швидкість кристалізації, ступінь диференціації камерних пегматитів. Процеси формування повнодиференційованих пегматитів супроводжуються політипним переходом: 1M → 3T → 1M. Схоже і децю інше типоморфне значення мають літієво-залізисті слюди в грейзенах і метасоматитах Пержанського рудного вузла, в якому відкрито політип 2O, і кам'яногильському комплексі Приазов'я. Завершується стаття висвітленням результатів дослідження рідкісних лугів у залізо-магнезійних слюдах із різних типів навколопегматитових метасоматитів Полохівського та Станкуватсько-Липнязького рудних полів.

Ключові слова: слюди, лепідомелан (аніт), кріофіліт, трилітійоніт, протолітійоніт, протолітійоніт-3T, цинвальдит, лепідоліт-2O, камерні пегматити, рідкіснометалеві граніти, рідкіснометалеві пегматити.

Цитування: Павлишин В.І., Чернієнко Н.М. Літій у надрах України. Частина 4. Мінералогія літієносних об'єктів: слюди. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 4. С. 13—28. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.04.013>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Слюди наділені особливою конституцією, яку М.В. Белов образно назвав "помийною ямою" [32], оскільки вони є чи не найбільш ізоморфноємними мінералами земної кори. Окрім того, слюди є вельми цікавими з погляду морфології й політипізму — у природі, зокрема в надрах України, виявлено п'ять простих політипних модифікацій ($1M$, $2M_1$, $2M_2$, $3T$, $2O$) й одну складну ($4M_3$). Нарешті згадаємо, що в них проявлені явище "порядок — непорядок" та електронно-діркові центри, пов'язані з ними люмінесцентні властивості.

Мета статті — проаналізувати та систематизувати розкиданий по різних джерелах матеріал, давніший й нинішній, та створити цілісне узагальнення з мінералогії слюд літєносних об'єктів України.

Подальший виклад матеріалу потребує певного термінологічного тлумачення. Комісія з нових мінералів, номенклатури та класифікації при Міжнародній мінералогічній асоціації (ММА) в 1989—1990 рр. дискредитувала як мінеральні види протолітійоніт, цинвальдит, кріофіліт, лепідоліт і біотит. Натомість створені ізоморфні ряди: аніт — трилітійоніт; сидерофіліт — полілітійоніт; полілітійоніт — трилітійоніт. За новою термінологією цинвальдит — назва серії триоктаєдричних слюд/мінерал проміжного складу в ряду сидерофіліт — полілітійоніт. Кріофіліт — залізовмісний різновид (відміна) виду трилітійоніт/полілітійоніт. Лепідоліт — мінерал проміжного складу в ряду полілітійоніт — трилітійоніт. Лепідомелан набув статусу синоніму видів аніт, сидерофіліт. Біотит — мінерал проміжного складу між видами: флогопіт, аніт, сидерофіліт, істоніт.

Нова термінологія не враховує другий атрибут виду — кристалічну структуру, насамперед політипізм слюд: протолітійоніт- $3T$; протолітійоніт- $1M$; лепідоліт- $1M$; лепідоліт- $2O$ тощо, який для мінералога є носієм генетичної й прикладної інформації. Через складність термінології слюд під час викладення матеріалу ми вимушені час від часу апелювати до старої термінології. Зазначимо, що ми не виняток. Старі терміни (протолітійоніт, цинвальдит, лепідоліт) широко використані у сучасних публікаціях, наприклад у авторитетній монографії

Г. Штрунца і Е. Нікеля *Strunz Mineralogical Tables* (2001).

Мусковіт. У камерних пегматитах Волині, як і в Коростенському плутоні загалом, — відносно рідкісний мінерал. Він істотно поступається залізистим і літєво-залізистим слюдам. Чому? Тому, що геохімічні умови, сприятливі для утворення мусковіту, виникали лише у мінералоутворювальних середовищах, які характеризувались низьким вмістом або відсутністю Li. Тобто Li-Fe слюди створили в камерних пегматитах конкуренцію мусковіту, отже літєві слюди та мусковіт, за нашими даними, парагенетично несумісні мінерали. Спостереженнями у природі цілковито підтверджена така послідовність виділення слюд у камерних пегматитах: залізисті → літєві → алюмінієві.

Мусковіт у камерних пегматитах часто виповнює прожилки ($0,1$ — 4 мм) у брекчійованих кварц-польовошпатових породах, розташованих поблизу заноришевої області. Містить домішки Fe^{3+} , Na, Fe^{2+} , Mg, Li, Rb, Ca [19]. Форма виділень — різноформні скупчення лусок і сфероліти спотвореної форми. Трапляється мусковіт також у вигляді дрібних (до 1 мм) лусок, які метасоматично заміщують мікроклін, розташований у дроблених породах. Хімічно наближений до фенгіту. У структурному сенсі належить до політипної модифікації $2M_1$. Рідкісний мусковіт у заноришевій області, де спільно з берtrandитом псевдоморфно заміщує берил. Його детальну хімічну характеристику наведено у статті [38]. Представлений дрібними лусками (до 1 мм), які складають 50 — 60 % об'єму псевдоморфози. Структурна особливість цього мусковіту — належність до політипної модифікації $3T$. Особливий мусковіт периферійних зон зігнутих (деформованих) кристалів слюд (рис. 1), які виростили в зоні вилуговування. Візуально на рис. 1 видно дві зони — внутрішню цинвальдитову з параметрами (Å): $a = 5,30$; $b = 9,20$; $c = 10,30$; $\beta = 100^\circ 50'$ і зовнішню мусковітову з параметрами: $a = 5,20$; $b = 9,0$; $c = 10,0$; $\beta = 95^\circ 50'$. Причиною утворення зігнутих кристалів слюд була напруга, яка виникала на межі зон із різним хімічним складом та з різними параметрами елементарних комірок (див. також нижче) — гетерометрія [19]. Кристали цих

зональних слюд наділені рідкісними в природі типоморфними ознаками: а) вони сильно видовжені вздовж [001], що суперечить закону Браве; б) зазнали ростової деформації; в) наділені криволінійною симетрією; у них реалізовано заборонений парагенезис (мусковіт + цинвальдит), спричинений ростом у середовищі з двома живильними джерелами [27]. Нарешті згадаємо рідкісний мусковіт монтморилоніт-каолініт-мусковітових псевдоморф, розвинутих по топазах. У їхніх центральних ділянках переважає білий тонкодисперсний мусковіт, у периферійних — жовто-зелений [14].

Усі стисло охарактеризовані вище мусковіти здебільшого містять домішку Fe^{2+} і Fe^{3+} і тому є залізистими різновидами мусковіту. Їхня температура кристалізації межує з нижньою температурою утворення літієвих слюд (300—150 °C) [19]. Поява незвичної для мусковітів модифікації 3T, ймовірно, спричинена низькою температурою кристалізації.

Мусковіт — відносно поширений мінерал у **Пержанському рудному вузлі**, найбільше в грейзенах і слюдисто-кварц-польовошпатових метасоматитах [2, 10, 21]. Типоморфними є такі особливості його конституції [10]: мусковіт містить підвищену кількість заліза (Fe_2O_3 — 5,47—5,51; FeO — 1,97—2,28 %) і структурно належить до модифікації 1M, тому його назва виглядає так: мусковіт (Fe)-1M. Окрім того, цей мусковіт містить підвищену кількість фтору (0,80—1,34 %) і Rb (1,3 %), а його радикал характеризується $\text{Al} < 1,0$, що відображено на ІЧ-спектрах [10].

Мусковіт (Fe)-1M вважають метастабільною формою. Звичайна для нього модифікація $2M_1$ не встановлена. Причину появи політипу 1M остаточно не з'ясовано [10]. Так чи інакше ця модифікація тісно асоціює з Li-Be-мінералізацією. Модифікація 1M мусковіту зафіксована також в інших рудних районах світу.

Поширений мусковіт також у **кам'яно-могильському комплексі Приазов'я** [23, 33]. У метасоматично змінених гранітах цього комплексу і в утворених по них грейзенах мусковіт відіграє роль пороодоутворювального мінералу. У мусковіт-альбітових гранітах і в кварцових альбітитах його вміст сягає 15 %, у кварц-мусковіт-флюоритових грейзе-

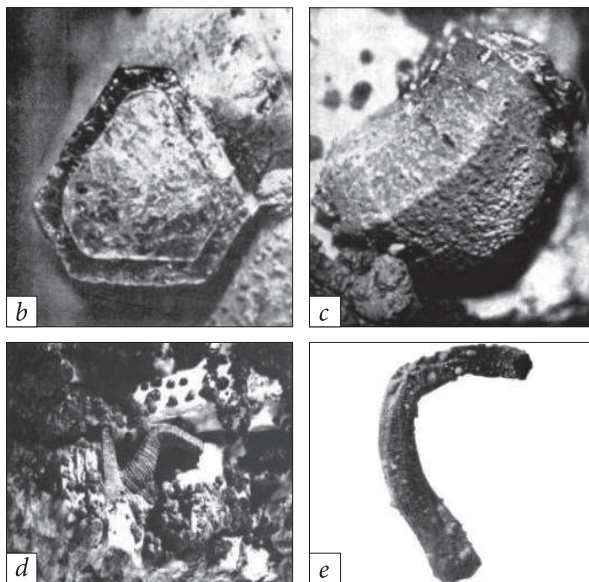
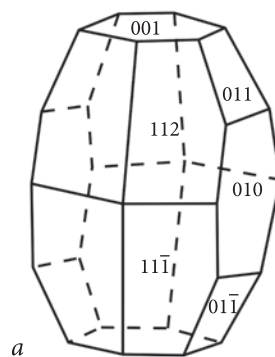


Рис. 1. Морфологія діжкоподібного кристала криофіліту (за сучасною термінологією) (а) [24] і морфологія деформованих кристалів слюд із камерних пегматитів Волині: b — зональна будова грані (001) деформованого кристала, зб. 5; c — відносно слабодеформований кристал слюди, зб. 3; d — деформований кристал слюди в одній із порожнин зони вилугування, зм. 1,5; e — сильно деформований гачкоподібний кристал слюди, зб. 1,5; видно кулеподібні виділення сидериту на слюді [19]

Fig. 1. The morphology of a barrel-shaped crystal of criophyllite (according to the old terminology) (a) [24] and the morphology of deformed mica crystals from the Volyn chamber pegmatites: b — zonal structure of the (001) face of the deformed crystal, zoom 5 $\times$; c — relatively slightly deformed mica crystal, zoom 3 $\times$; d — deformed mica crystal in one of the cavities of the leaching zone, zoom reduced by 1.5 $\times$; e — strongly deformed hook-shaped mica crystal, zoom 1.5 $\times$; globular siderite inclusions are visible on the mica [19]

нах — 50, інколи 75—80 %. В останніх він асоціює з флюоритом, кварцом, топазом і піритом. Характерні особливості конституції мусковіту — висока залізистість (FeO до 8 %;

Fe_2O_3 — до 3,2 %) і структура $2M_1$. Форма виділень розмаїта — окремі луски, їхні агрегати, інколи у вигляді гнізд, скупчення неправильної форми, прожилки, зрідка невеличкі кристали-багатогранники.

У гранітних пегматитах, пов'язаних із гранітами платформних інтрузій (Кам'яногильський, Катеринівський масиви) мусковіт трапляється у меншій кількості, ніж у змінених гранітах (див. вище). Водночас у пегматитах, як і в гранітах, його утворення пов'язано з грейзенізацією пегматитів. Тому конституція й морфологія цього мусковіту близька до такого мусковіту з грейзенів гранітів. Вміст Li_2O у мусковітах пегматитів досить високий — 0,40—0,45 %, у мусковіті із грейзенізованих гранітів — 0,021 % [33]. Зрідка в кам'яногильському комплексі трапляються ще такі різновиди мусковіту — фуксит, серицит- $1M$, волокнистий мусковіт [23].

Підіб'ємо підсумки. У кам'яногильському комплексі домінує залізистий мусковіт і політипна модифікація $2M_1$, у межах якої є лише деякі відмінності у ступені досконалості структури. Структуру $2M_2$ можна передбачити у зразках волокнистого мусковіту. Залізисті мусковіти виділяються високими значеннями параметрів елементарної комірки (параметр b сягає 0,950 нм) і низькою досконалістю структури [23].

Основна типоморфна інформація ІЧ-спектрів мусковітів захована в діапазоні 400—900 см^{-1} — перехід від високотемпературних пегматитових мусковітів (третій формаційний тип) до залізистих мусковітів апогранітів і грейзенів супроводжується зменшенням частоти смуги поглинання в області 530 см^{-1} (ізоморфне заміщення алюмінію залізом), зменшенням або зникненням смуги 415 см^{-1} (входження Li в октаедри), зменшенням інтенсивності смуги поглинання в області 730 см^{-1} (загальне зменшення вмісту Al в структурі) і збільшення дифузності смуг в області 650—850 см^{-1} . Аналогічні ІЧ-спектри низькотемпературних залізистих мусковітів отримано в процесі дослідження схожих мінералів у Пержанському рудному вузлі, де вони, як і в Приазов'ї, є супутниками рідкіснометалевого зруденіння, отже мають не лише наукове, але й прикладне значення [23].

Мусковіти в **рідкіснометалевих пегматитах Українського щита (УЩ)** мають здебільшого другорядне значення, але неодмінно присутні [12, 15, 34]. У Приазов'ї (ймовірно, в родовищі Крута Балка) В.В. Байраков [1] виявив рідкісну в природі слюду — рожевий мусковіт, який виріс на контакті амфіболітів і рідкіснометалевих пегматитів. Він асоціює з кварцом, альбітом, олігоклазом, берилом, сподуменом, шерлом, флюоритом, топазом і представлений шестикутними пластинками та лусками (1 мм у поперечнику) і ксеноморфними формами (до 3 мм). Забарвлення спричинено $\text{Mn}_{\text{VI}}^{3+}$, політипна модифікація $2M_1$. Рожеве забарвлення мусковіту — типоморфна ознака середовища мінералоутворення, в якому відбувались перетворення за участю марганцю, характерного насамперед для завершальних стадій формування рідкіснометалевих пегматитів. У зв'язку з цим М.О. Солодов [35] запропонував використовувати рожевий мусковіт як мінерал, що вказує на рідкіснометалеве зруденіння.

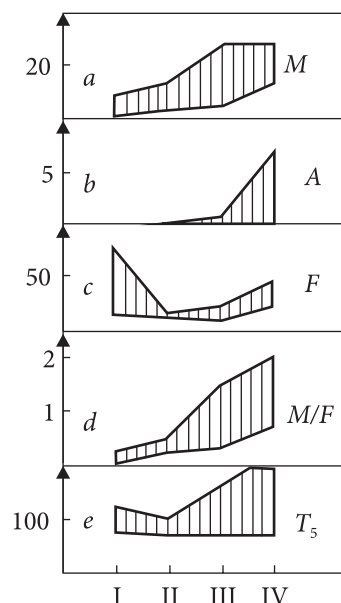
Ще одна рідкісна у пегматитах слюда — фуксит — виявлена в ендоконтактних кварц-альбітових зонах пегматитів Крутої Балки, де асоціює з альбітом, кварцом, апатитом, турмаліном, мусковітом, біотитом [34]. Поширена у вигляді дрібних (1—5 мм) окремих лусок зеленого кольору, спричиненого домішкою $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 0,5\%$). Фуксит засвідчує геохімічний зв'язок пегматитів із Cr -вмісними породами і водночас є пошуковим критерієм на смарагд. Точкові аналізи мусковіту і біотиту з пегматитів Крутої Балки наведено у статті [39].

Літієвий мусковіт діагностовано в Сорокинській тектонічній зоні [23], де він утворює невеликі (до 1 мм) луски у кварц-альбітовій породі та альбіт-кварц-піроксеновій зоні. За хімічним складом (Li_2O — 2,86 %) він потрапляє до ізоморфного ряду мусковіт — трилітійніт, тяжіючи більше до першого. Мінерал білий, а не бузковий, як лепідоліт; $n_g = 1,565$; $n_p = 1,536$. Його утворення пов'язано з післямагматичною стадією формування рідкіснометалевих пегматитів.

Звичайний мусковіт поширений у всіх жилах родовища Крута Балка, але нерівномірно. Вміст Li_2O коливається у межах 0,03—0,10 %. Мінерал представлений безбарвними

Рис. 2. Еволюція люмінесцентних характеристик мусковіту з пегматитів. Концентрація РЛ-центрів (відн. од.): *a* — Mn^{2+} (*M*); *b* — AlO_4^{4-} (*A*); *c* — Fe^{3+} (*F*); *d* — відношення концентрації центрів Mn^{2+} і Fe^{3+} (*M/F*); *e* — інтенсивність піка ТЛ T_5 (див. текст); *I* — слюдоносні пегматити; *II* — керамічні пегматити; *III* — пегматити з акцесорною рідкіснометалевою мінералізацією; *IV* — рідкіснометалеві пегматити [16]

Fig. 2. Evolution of luminescent characteristics of muscovite from pegmatites. Concentration of RL-centers (relative units): *a* — Mn^{2+} (*M*); *b* — AlO_4^{4-} (*A*); *c* — Fe^{3+} (*F*); *d* — concentration ratio of Mn^{2+} and Fe^{3+} centers (*M/F*); *e* — peak intensity TL T_5 (see text); *I* — mica-bearing pegmatites; *II* — ceramic pegmatites; *III* — pegmatites with accessory rare metal mineralization; *IV* — rare metal pegmatites [16]



або слабо забарвленими в жовто-зелений колір агрегатами лусок, пластинок, або розсіяний в основній масі кварц-альбітової зони. Часто псевдоморфно заміщує берил, сподумен, інші мінерали. Ймовірно, інколи мусковіт тісно зрощений із парагонітом [34].

У Шевченківському родовищі мусковіт наявний порівняно у невеликій кількості (1—4 %) і представлений двома генераціями [12, 15]. Мусковіт-I утворює гніздоподібні агрегати (від 2 мм до 3 см), сформовані ясно-забарвленими лусками. Містить рідкісні луги, %: Li_2O — 0,13—0,17; Rb_2O — 0,33—0,39; Cs_2O — 0,003—0,020. Мусковіт-II розвивається метасоматично по сподумену, польових шпатах, кордієриту, виповнює тріщини. Забарвлення мінералу різне — біле, темно-, сіро-зелене, бурувате. Вміст Li_2O приблизно як в мусковіті-I. На загальний низький вміст Li в обох генераціях свідчить про їхнє пізнє утворення, тобто в час слюдоутворення Li вже був здебільшого поглинутий іншими мінералами. Дещо іншу мінералогію наведено у такому прикладі. Зрідка в пегматитових жилах, окрім звичайного, трапляється вторинний мусковіт (Li-Fe), який можна вважати ще однією генерацією. Він утворює гнізда розміром до 5 мм, має темне забарвлення із зеленуватим або коричневим відтінком, а також містить підвищену кількість заліза (FeO — 10,55; Fe_2O_3 — 1,34 %) і літію (Li_2O — 0,67 %), понижено — K_2O і Al_2O_3 [12].

У рідкіснометалевих пегматитах Північного Криворіжжя [22] мусковіт представлений псевдогексагональними кристалами розміром до 10 мм, забарвленими у жовтий або жовто-зелений колір. Містить невелику кількість заліза і літію (FeO — 1,80 %; Fe_2O_3 — 1,00; Li_2O — 0,16 %). Виник мусковіт тут шляхом заміщення мікрокліну і сподумену.

Заслужують на увагу РЛ-властивості мусковітів (рис. 2), неодмінно низькозалізованих [16]. У них установлено комплекс центрів РЛ-випромінювання, аналогічний такому в польових шпатах: Fe^{3+} (*F*), Mn^{2+} (*M*), AlO_4^{4-} (*A*), SiO_4^{3-} (*S*), Tl^+ (*T*), Pb^+ (*P*). Основними критеріями розвитку пегматитового процесу, пов'язаного з продуктивністю, є такі: 1) ускладнення спектра від простого *F*-типу до *MF*-типу; 2) поява *S*-, *A*-, *T*- і *P*-центрів, які максимально проявляються в пізніх виділеннях мусковіту із продуктивних рідкіснометалевих пегматитів. Для оцінки рідкіснометалевості пегматитів можна використати також ТЛ-властивості мусковітів (рис. 2).

Мусковіт зрідка трапляється в петалітових пегматитах Інгільського мегаблоку. За нашими даними, він представлений двома генераціями: 1) мусковіт-I — релікти маленьких пластинчастих кристалів, оточених агрегатом дрібнолускуватого деформованого мусковіту; 2) мусковіт-II — дрібнолускуваті білі агрегати, зазвичай невидимі візуально, деформовані, які тісно асоціюють із граната-

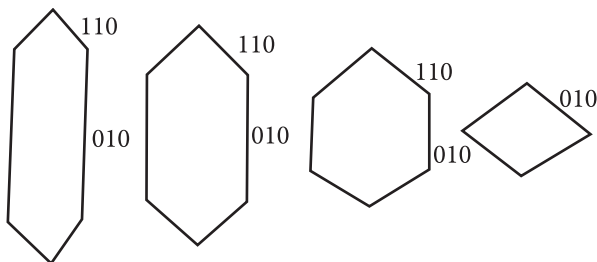


Рис. 3. Зміна форми грані (001)(0001) Li-Fe слюд віддзеркалює зменшення в них вмісту заліза та зниження температури кристалізації. Камерні пегматити Волині [26]

Fig. 3. The change in shape (001)(0001) of Li-Fe micas faces reflects a decrease in their iron content and a decrease in the crystallization temperature. Chamber pegmatites of Volyn [26]

ми, силіманітом, кордієритом, ганітом. Відомий лише один результат хімічного аналізу мусковіту-II, який істотно не відрізняється, хіба що підвищеним вмістом натрію, від теоретичного складу (див. Звіт за договором № 8/94, ІГМР НАН України). Вміст Li в мусковіті-II, за даними ІЧ-спектрів, низький — не перевищує 0,0—0,0n %.

Дещо іншу інформацію навели Г.К. Єрьоменко та співавтори [7]. Для мусковіту з пегматитів Станкуватсько-Липнязького поля характерний підвищений вміст Rb і Cs за порівняно низького вмісту Li, %: Rb₂O — 0,79; Cs₂O — 0,14; Li₂O — 0,14. У мусковіті з руд Полохівського родовища вміст Li підвищений, %: Rb₂O — 0,082; Cs₂O — 0,004; Li₂O — 1,04.

Слюди ізоморфного ряду аніт (KFe²⁺₃(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂) — трилітійніт (KLi_{1,5}Al_{1,5}(Si₃Al)O₁₀F₂). Це сучасна термінологія Li-Fe слюд, яку, як зазначено, вимушено в процесі викладу матеріалу час від часу будемо уточнювати за допомогою старих термінів — протолітійніт, цинвальдит, лепідоліт.

Традиційно розпочинаємо з **камерних пегматитів Волині**, в яких залізна слюда представлена лише одним видом і однією генерацією — анітом. Він усебічно досліджений ще у XX ст. Слюда високозалізна з дещо підвищеним вмістом Li (Li₂O — 0,11—0,77 %), поширена лише у графічній зоні пегматитів і у навколопегматитових метасоматитах, виросла метасоматично у формі модифікації 1M [31].

Неймовірною загадкою тривалий час були знайдені нами в камерних пегматитах Волині

сильно видовжені кристали літієво-залізистих слюд [19]. Деякі з них були навіть без пінакоїда {001} — пірамідальні індивіди псевдогексагональної симетрії [27]. Звернімо увагу і на інші знахідки. У кварцовому ядрі виявлено діжкоподібні кристали (за старою термінологією — протолітійніт) (рис. 1, угорі) та індивіди з простішим ограненням — лише дві форми: пінакоїд і тригональна дипіраміда [24, 28], оскільки вони належать до політипної модифікації 3T. У занориші та в графічній зоні Li-Fe слюди представлені кристалами здебільшого пластинчастого обрису і пінакоїдального габітусу, хоча в занориші інколи трапляються і стовпчасті кристали.

У процесі формування камерних пегматитів досить чітко простежується зміна форми пінакоїда {001} пластинчастих кристалів Li-Fe слюд, завдяки зменшенню, а потім і зникненню граней {001} (рис. 3). Цю еволюцію форми кристалів ми тлумачимо так. Перехід зліва направо на рис. 3 відповідає зниженню температури утворення і супроводжується відповідною зміною хімічного складу — зменшується вміст заліза, гідроксилу, збільшується кількість літію, алюмінію і фтору. Ця еволюція спричиняє зміцнення у структурі хімічних зв'язків уздовж [010] (фіксується за відповідним зменшенням міжплощинних відстаней *oko*), які пришвидшують ріст кристалів у цьому напрямі.

Неймовірно загадковою є мінералогія зони вилуговування, передусім морфологія слюд. Тут, імовірно, вперше знайдено, як зазначено вище, пластично деформовані й водночас аномально видовжені кристали (рис. 1). Їхній розмір за [001] у 2—5, інколи у 15 разів більший, ніж за [010] або [100]. Довжина кристалів різна, але не перевищує 3 см. Характерна особливість зігнутих кристалів — зональна будова пінакоїдної грані (рис. 1, а), яка описана вище в пункті "Мусковіт". Тут лише зазначимо, що поперечна зональність граней пінакоїда не є наслідком зміни параметрів кристалоутворювального середовища, як у випадку формування повздовжньої зональності, а сформована зонами, утвореними не парагенними мінералами. Тим не менше ця зональність супроводжувала весь період росту кристалів. Отже, спостерігаємо парадоксальну ситуацію, яка

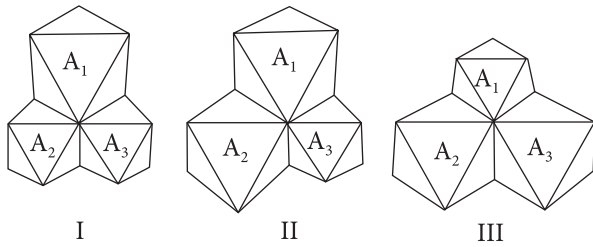


Рис. 4. Типи поєднань транс- (A_1) і цис-октаедрів (A_2 , A_3) різних розмірів у впорядкованих структурах слюд. За даними різних авторів [30]: I — мусковіт-3T; парагоніт-3T; маргарит-2M₁; діоктаедрична слюда-1M; лепідоліт-2M₁; лепідоліт-1M; лепідоліт-2M₂; фторполілітійоніт-1M; ефесит-1M; біотит-2M₁; II — лепідоліт-3T; цинвальдит-1M (A_2 — цис-октаедр маленький, A_3 — великий); протолітійоніт-3T; III — ксантофіліт-1M

Fig. 4. Types of trans- (A_1) and cis-octahedron (A_2 , A_3) combinations of different sizes in ordered mica structures. According to various authors [30]: I — muscovite-3T; paragonite-3T; margarite-2M₁; dioctahedral mica-1M; lepidolite-2M₁; lepidolite-1M; lepidolite-2M₂; fluoropolythionite-1M; efesyt-1M; biotite-2M₁; II — lepidolite-3T; zinnwaldite-1M (A_2 — small cis-octahedron, A_3 — large); protolithionite-3T; III — xanthophyllite-1M

дає змогу припустити [5, 27] існування у цей період мінералоутворення двох джерел живильної речовини двофазних кристалів — пегматитового і пов'язаного з глибинними флюїдними потоками.

Li-Fe слюди є типоморфними мінералами середовища мінералоутворення з підвищеним вмістом рідкісних елементів і легких компонентів. Варіації складу Li-Fe слюд віддзеркалюють такі особливості пегматитоутворення: а) наявність лише залізистих слюд (аніту, сидерофіліту) свідчить про формування переважно в магматичну стадію; б) зміщення складу вправо в ізоморфному ряду аніт-трилітійоніт дає змогу говорити про збільшення ступеня диференціації пегматитів і інтенсивний прояв післямагматичних процесів (перекристалізації, метасоматозу); в) порушення еволюційної зміни хімічного складу в ряду аніт — трилітійоніт — втручання глибинного флюїдного потоку в еволюційний процес слюдоутворення.

Аналогічне типоморфне значення має цинвальдит у дайкових літій-фтористих гранітах Коростенського плутону [9].

Для глибшого розуміння типоморфного значення кристалічної структури Li-Fe слюд

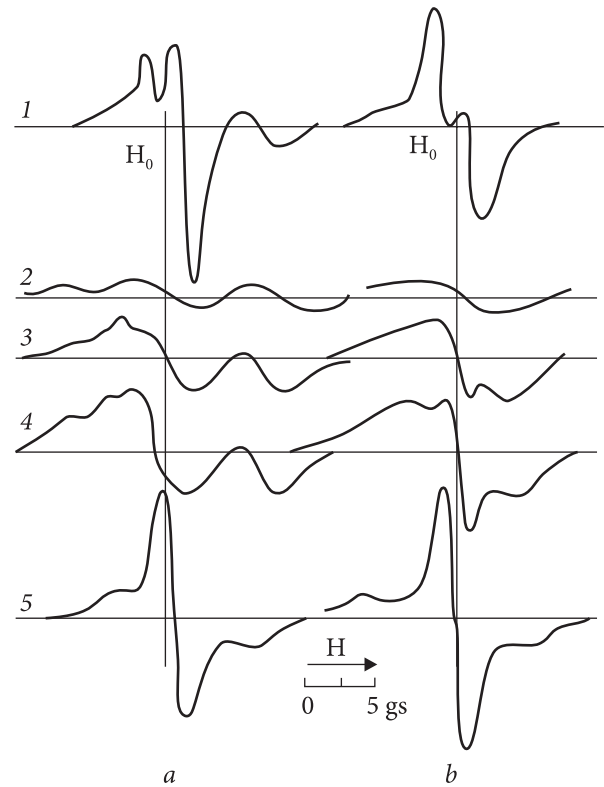


Рис. 5. Спектри протонно-магнітного резонансу (ПМР) літійово-залізистих слюд за $\nu = 0^\circ$ (a) і $\nu = 90^\circ$ (b); 1—5 — номери зразків. Їхній склад і прив'язка наведені в [26, табл. 8]; ν — кут між прикладеним магнітним полем H_0 і перпендикуляром до грані {001} слюди. Зразки з камерних пегматитів Волині [13]

Fig. 5. Spectra of proton magnetic resonance (PMR) of lithium-ferrous micas at $\nu = 0^\circ$ (a) and $\nu = 90^\circ$ (b); 1—5 — sample numbers. Their composition and binding are given in [26, Table 8]; ν — angle between the applied magnetic field H_0 and the perpendicular to the {001} mica face. Samples from the Volyn chamber pegmatites [13]

певне значення мало виконане нами уточнення кристалічної структури протолітійоніту-3T (стара термінологія) [30], описаного раніше у вигляді включень у топазі [28].

Структура протолітійоніту-3T — п'ята уточнена структура політипної модифікації 3T. У всіх випадках установлена симетрія шару C2 і впорядкований розподіл октаедричних і тетраедричних катіонів. В октаедричній сітці позиція A_2 заселена переважно атомами Al, а решта катіони та вакансії розподілені між A_1 і A_3 . Цис-октаедр A_2 , заселений Al, має менший розмір, ніж два інших A_1 -транс і A_3 -цис-октаедр (рис. 4). У тетраедричній сітці тетраедр T_2 заселений переважно Si, а T_1 — Si і Al. Передбачається, що протолітійоніт-3T

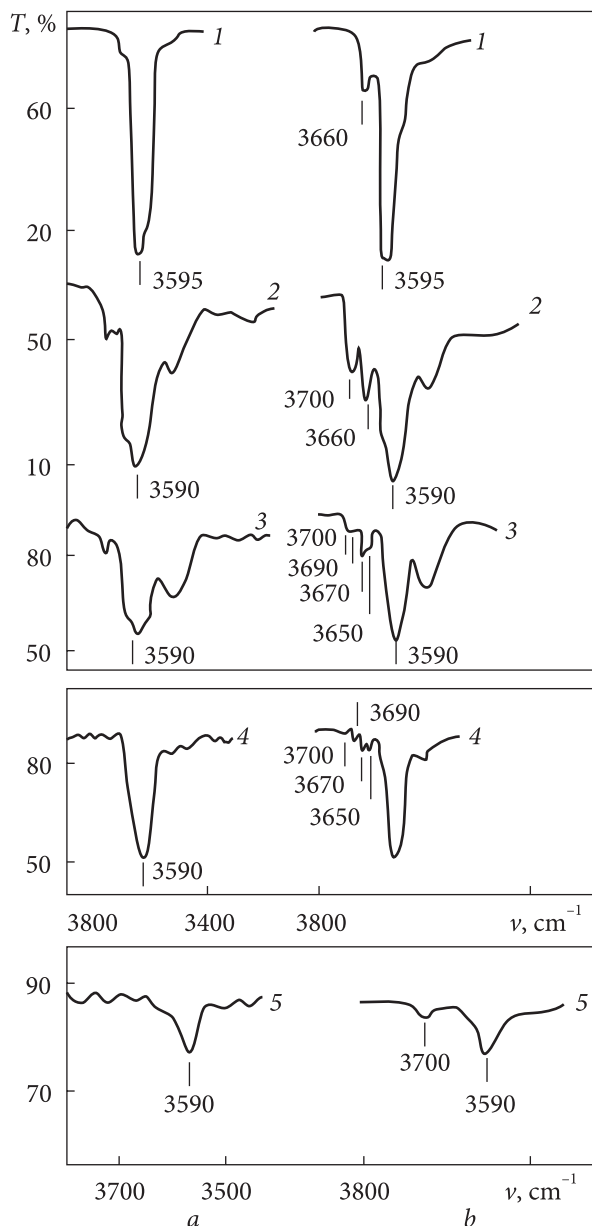


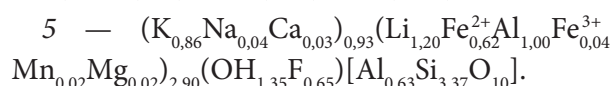
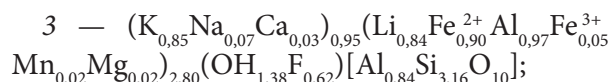
Рис. 6. Інфрачервоні (ІЧ) спектри літєво-залізистих слюд в області валентних коливань гідроксилів за Θ рівному 0° (a) і 30° (b); 1–5 — номери зразків [29, с. 133–134]. Товщина пластинок, мм: 1 — 60; 2 — 180; 3 — 200; 4 — 150; 5 — 60. Зразки з камерних пегматитів Волині

Fig. 6. Infrared (IR) spectra of lithium-ferrous micas in the region of valence vibrations of hydroxyl groups at Θ equal to 0° (a) and 30° (b); 1–5 — sample numbers [29, pp. 133–134]. Plate thickness (mm): 1 — 60; 2 — 180; 3 — 200; 4 — 150; 5 — 60. Samples from chamber pegmatites of Volyn

росте за умови реалізації впорядкованого розподілу катіонів, якому сприяє слабке пересичення, повільний ріст, помірні температура і тиск.

Рентгенівський монокристальний метод не спроможний забезпечити виконання завдань генетичної мінералогії, які стосуються з'ясування типоморфізму кристалічної структури у разі масових досліджень, але зберігає за собою перевагу провідного методу у суперечливих ситуаціях. Тому доцільно використовувати інформацію інших методів, зокрема інфрачервоної спектрометрії (ІЧС) і протонно-магнітного резонансу (ПМР) [13, 20, 29].

Стисло розглянемо результати наших досліджень методом ПМР [13], які ілюструємо на прикладі двох зразків Li-Fe слюд (рис. 5) з камерних пегматитів Волині (запозичено з книги В.І. Павлишина [26]):



Спектр ПМР зр. 3 складається з трьох компонент із орієнтовним співвідношенням інтегральних інтенсивностей 2:2:3 (рис. 5). Зовсім інший вигляд має спектр зр. 5. Усебічний аналіз 32 спектрів ПМР слюд [13] дав підстави для таких висновків:

1. Пегматити з повною диференціацією зон і спокійними умовами пневматолітово-гідротермального мінералоутворення містять протолітійніт із розподілом катіонів, наближеним до упорядкованого. Пегматитові тіла з менш чіткою диференціацією зон — зазвичай наслідок первісно низького вмісту летких компонентів у магмі або їхньої втечі у процесі формування пегматитів — містять слюди з менш упорядкованим розподілом катіонів. Аналогічний розподіл показали також дані ІЧ-спектроскопії (рис. 6) [29].

2. Характер розподілу октаедричних катіонів Li-Fe слюд віддзеркалює такі взаємопов'язані генетико-прикладні параметри [26]: а) ступінь активності летких компонентів, насамперед фтору, — пряма залежність із упорядкованістю; б) швидкість кристалізації — зворотна залежність; в) режим формування пегматитів — тектонічні порушення і пов'язані з ними зниження тиску сприятимуть розупорядкуванню катіонів аж до зникнення Li-Fe слюд; г) ступінь диференціації й пов'язана з нею продуктивність пегма-

титових тіл — пряма залежність із упорядкованістю; д) якість (досконалість) кристалів у заноришах тим краща, чим вищий ступінь упорядкованості катіонів у структурі сингенетичних Li-Fe слюд.

Досі нас цікавили ІЧ-спектри слюд, записані в області валентних коливань гідроксилів (рис. 6). Насамперед аналітичне значення мають ІЧ-спектри, записані в низькочастотній області [10, 25]. Звернімо увагу на смугу з частотою 425—447 cm^{-1} , що характеризується двома особливостями [25]: 1) зі збільшенням вмісту Li зростає її інтенсивність; 2) у цьому ж напрямі збільшується частота максимуму поглинання ($\Delta \approx 22 \text{ cm}^{-1}$), яка знаходиться у прямій залежності від кількості Li (рис. 7).

Своєрідний еталон модифікації 3T установлено у повнодиференційованих камерних пегматитах Волині [36], де зміна складу слюд у ряду аніт — трилітійоніт супроводжується зміною політипів за схемою: 1M $\rightarrow$ 3T $\rightarrow$ 1M, серед яких 3T звичайно відповідає, за старою термінологією [19], протолітійоніту. Його утворенню, як зазначено вище, сприяли спокійний режим кристалізації, повільний ріст, слабке пересичення (пневматоліз). Найбільші кристали протолітійоніту-3T (до 20 см уздовж L_3) виросли, за даними термобарогеохімії, з газової фази, тому є підстава вважати, що пневматоліз сприяв утворенню цього мінералу.

На завершення декілька слів про фізичні властивості Li-Fe слюд (рис. 8). Насамперед звернімо увагу на рекомендацію А.І. Гінзбурга і С.І. Берхіна [6] визначати хімічний склад літєвих слюд за кутом 2V. З політипізму слюд впливає, що ця рекомендація справедлива, але лише для певних модифікацій, у цьому випадку моноклінних (яких конкретно — сказати складно). Немоноклінні політипні модифікації будуть відрізнятися іншими залежностями [19, 40].

Пержанський рудний вузол — другий район УЩ, в якому виявлено повний ізоморфний ряд аніт — трилітійоніт. Як і в камерних пегматитах Волині, тут зафіксовано політипний перехід 1M $\rightarrow$ 3T $\rightarrow$ 1M [4, 10]. Окрім лепідомелану тут діагностовано ще сидерофіліт [17, 37]. Вміст лепідомелану в апогранітах — 2—5 %, у метасоматитах коливається в широких межах, аж до утворення слюдитів.

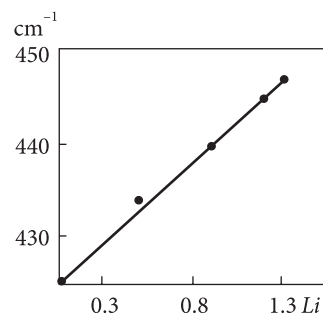


Рис. 7. Залежність частоти коливань смуги в області 435 cm^{-1} літєво-залізистих слюд від атомної кількості літію [25]

Fig. 7. The dependence of the frequency of band vibrations in the region of 435 cm^{-1} of lithium-ferrous micas on the atomic amount of lithium [25]

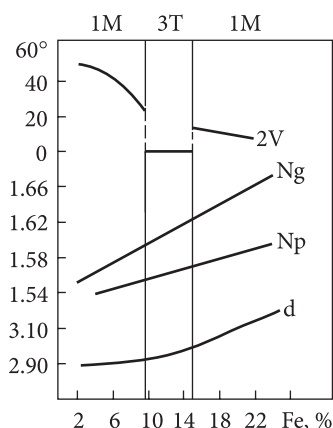


Рис. 8. Діаграма залежності фізичних властивостей літєво-залізистих слюд (ряд лепідомелан — трилітійоніт) камерних пегматитів від структури та вмісту заліза ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) [19]

Fig. 8. Diagram showing the dependence of physical properties of lithium-ferrous micas (series lepidolite-trilithionite) from the structure and iron content in pegmatites ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) [19]

Вміст Li в ньому досить високий — 0,51—0,87 % Li_2O . Він тісно асоціює з дрібнозернистим кварцом. Менш поширений, за старою термінологією, протолітійоніт, який звичайно заміщує лепідомелан й інколи заміщується трилітійонітом. На сході рудного вузла серед інтенсивно альбітизованих гранітів досить поширений (до 4 %), за старою термінологією, цинвальдит. У метасоматитах і грейзенах (по гранітах) найчастіше трапляється залізистий мусковіт. Підпорядковане значення в метасоматитах мають протолітійоніт і цинвальдит. Морфологія Li-Fe слюд тут розмаїта і в деякому сенсі нагадує морфоло-

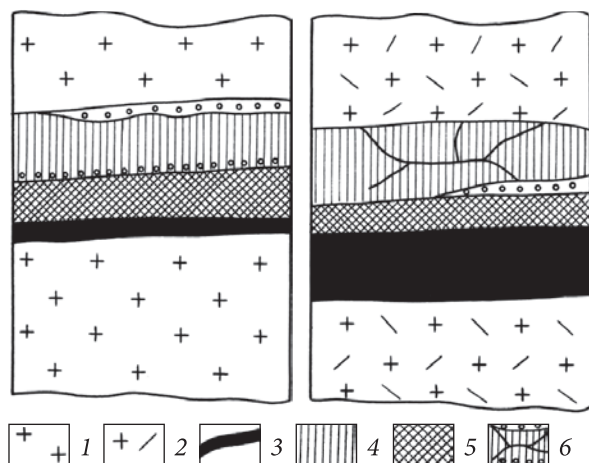


Рис. 9. Схема будови зональних прожилків зі слюдою-2O (за старою термінологією — лепідоліт-2O): 1 — граніт; 2 — метасоматит; 3 — слюда-2O; 4 — кварц; 5 — сидерит; 6 — прожилки та вкраплення (показано крапками) алюмофторидів і флюориту. Зб. 2. Пержанський рудний вузол [10]

Fig. 9. Construction scheme of zonal veins with mica-2O (according to the old terminology — lepidolite-2O): 1 — granite; 2 — metasomatite; 3 — mica-2O; 4 — quartz; 5 — siderite; 6 — veins and inclusions (shown by dots) of aluminofluorides and fluorite. Zoom 2x. Perha ore district [10]

гію аналогічних слюд камерних пегматитів, яку ми пов'язуємо з дією глибинних флюїдних потоків, а саме: слюди приурочені до пізніх прожилків і тріщин у метасоматитах; в одних випадках утворюють добре сформовані діжкоподібні або стовпчасті кристали, в інших — пластинчасті псевдогексагональні кристали, лускаті агрегати. Серед таких пізніх слюд незвичайними за складом і будовою виявились прожилкові виділення (рис. 9), до яких просторово приурочений трилітійний (залістий лепідоліт) політипної модифікації 2O, уперше виявлений на території Радянського Союзу 1978 р. [18].

Li-Fe слюди у Пержанському рудному вузлі — середньо-низькотемпературні мінерали [10], що вирости після польових шпатів, інколи метасоматично по них. Після слюд (або спільно з ними) утворились флюорит, алюмофториди, сидерит, сульфід, деякі акцесорні мінерали. За даними О.В. Зінченка [10], слюди сформувались в умовах різного режиму кислотності-лужності мінералоутворювальних розчинів (таблиця).

Протягом усього мінералоутворювального процесу слюди були носіями і концентра-

торами рідкісних лужних елементів. Емпірично встановлено, що чим більше слюд в метасоматитах, тим менший у них вміст Li.

Особливе генетичне положення посідає трилітійний-2O, який входить до складу, спільно з сидеритом, алюмофторидами й флюоритом, зональних кварцових прожилків (рис. 9). Цей парагенезис формувався у розчинах, насичених F і CO₂, а також Si, Al, Fe і Li. Такі непрості за складом Li-Fe розчини могли виникнути у процесі дії флюїдного глибинного потоку.

Неповний ізоморфний ряд Li-Fe слюд (аніт — протолітійніт — цинвальдит) зафіксовано в рідкіснометалевих гранітах і пегматитах **кам'яногогильського комплексу Приазов'я** [23, 33]. Передбачаємо, що колись цей ряд був повний, але з часом метасоматити з рідкіснометалевим зруденінням і високолітійовими слюдами були знесені ерозією [32].

Li-Fe слюди у Приазов'ї трапляються рідко та діагностовані лише в змінених гранітах і пегматитах, розвинених у межах гранітних масивів Катеринівський і Кам'яногогильський. В обох масивах умови знаходження слюд подібні. У найменш змінених гранітах зафіксована високозалістиста слюда (лепідомелан) з вмістом Li₂O = 0,10 %. У метасоматично змінених гранітах домінує сидерофіліт, який асоціює з мікрокліном, альбітом, мусковітом, протолітійнітом. Установлена така закономірність: підвищення ступеня метасоматичної переробки гранітів супроводжується утворенням слюд з підвищеним вмістом Li (до 0,8 % Li₂O), зниженням вмісту лепідомелану та появою літійового сидерофіліту та протолітійніту. Цинвальдит виявлено лише в пегматитах, де він приурочений до внутрішніх зон і грейзенізованих ділянок і утворює пластинчасті та лускоподібні агрегати. Зрідка трапляється у заноришах. Загалом приазовський цинвальдит за хімічним складом близький до схожих слюд Коростенського плутону й Пержанського рудного вузла (див. вище).

Трилітійніт (лепідоліт) у невеликій кількості діагностовано (хімічно та рентгенометрично) у рідкіснометалевих пегматитах Сорокинської тектонічної зони (**родовище Крута Балка**), у **Шевченківському родовищі і пегматитах північного Криворіжжя**

[22, 23]. Приурочений він здебільшого до зовнішніх зон пегматитів, де утворює лускуваті агрегати, зрідка пластинчасті кристали. Характерне рожеве, рожево-фіолетове та фіолетове забарвлення, тісне зростання з альбітом. Утворився трілітій, вірогідно, у гідротермальну стадію формування пегматитів під час активності іонів мангану, які "зафарбували" мінерал.

Група біотиту. Слюди, які ми тут охарактеризуємо, описані в літературі під назвою біотит [2, 3, 8, 11], який 1999 р. дискредитовано [17].

У власне **рідкіснометалевих пегматитах** **УЩ** мінерали з групи біотиту практично відсутні, оскільки Mg^{2+} і Fe^{2+} ще в гранітній магмі вибудували Mg - Fe -силікати та оксиди.

Тут ми охарактеризуємо важливі з прикладної точки зору слюди, які змінюють свій склад від магнезіального аніту до залізистого флогопіту, збагачені на рідкісні луги, генетично пов'язані з рідкіснометалевими пегматитами, зосереджені в навколопегматитових метасоматитах, які нерідко є слюдитами. Піонерні дослідження таких об'єктів здійснив В.В. Байраков [1]: слюди складають майже мономінеральні зони на контакті пегматитів із вмісними породами або спостерігаються в них у ролі другорядного мінералу. Виявлено, що масштаби контактово-реакційних явищ, поряд із іншими геологічними причинами, залежать від потужності пегматитового тіла і від складу вмісних порід. Із гнейсами і амфіболітами, завдяки подібності складу, пегматитові розплави-розчини реагували менш інтенсивно, ніж із метаультрабазами, які істотно відрізняються від них за хімічним складом. Потужність слюдяних облямівок навколо пегматитів, що залягають серед гнейсів і амфіболітів, становить 2—10 см, потужність їх на контакті з метаморфізованими ультраосновними породами в деяких випадках досягає 1 м. Склад слюд залежить від хімічних властивостей порід, що контактують. Найменш залізиста слюда росте тоді, коли пегматит контактує з серпентинітами або інтенсивно серпентинізованими метаультрабазами, а найбільш залізиста — на контакті з гнейсами і амфіболітами. В.В. Байраков описав цю ситуацію для "одного рідкіснометалевого пегматитового

поля" [1, С. 579]. Нині, коли завіса таємничості зникла, кажемо точніше — родовище Крута Балка. Особливу увагу він звернув на підвищений вміст Li у слюдах: Li_2O , % — 0,63; 0,71; 0,90; 0,55, а також інших лугів, %: Rb_2O — 0,045; 0,01; 0,02; 0,48; Cs_2O — 0,21; 0,07; 0,08; 1,04. В.В. Байраков дійшов висновку: високий вміст рідкісних лугів є характерною рисою залізисто-магнезіальних слюд району; він відображає загальну особливість спеціалізації пегматитів і може бути використаний як геохімічний критерій у ході пошукових робіт. Окрім того існує думка, що слюди, які мають підвищений рівень Cs , у випадку їх великих скупчень заслуговують на подальше вивчення з метою виявлення можливості вилучення з них рідкісних лугів. Вміст Cs_2O у виявлених слюдах у 2—20 разів перевищує кількість його в слюдах слюдисто-флюоритових метасоматитів, які належать до перспективної сировини на рідкісні лужні метали.

Рідкіснометалеві навколопегматитові метасоматити, здебільшого холмквістит-цезій-слюдисті, можуть мати промислове значення, їх розглядають як супутню сировину. Обґрунтовано особливе значення таких порід як нового нетрадиційного типу рідкіснометале-

Li/Rb відношення у слюдах різних порід [10]

Li/Rb ratio in micas of various rocks [10]

Мінерал	Мінеральний комплекс (порода)	Li/Rb
Li/Fe слюда	Граніт	0,80
	Те саме, кварцове виокремлення	0,92
	Те саме, мікроклінове виокремлення	0,08
	Метасоматит кварцово-слюдистий	0,65
	Те саме, слюдисто-польовошпатовий	0,59
	Те саме, слюдистий	0,41
	Мікроклінове виокремлення в слюдисто-польовошпатовому метасоматиті	0,09
	Метасоматит кварцово-слюдистий II етапу	0,30
	Те саме, слюдистий II етапу	0,09
	Граніт, кварцове виокремлення	0,71
Мусковіт	Метасоматит слюдисто-польовошпатовий I етапу	0,26
	Те саме, кварцово-мікрокліновий II етапу	0,08
	Грейзен кварцовий	0,46
	Те саме, кварцово-слюдистий	0,25
	Те саме, слюдистий	0,20

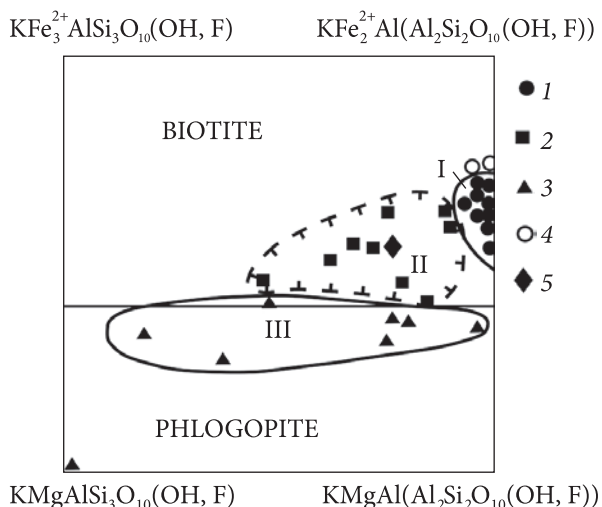


Рис. 10. Мінальний склад залізо-магnezіальних слюд із екзоконтактових ореолів рідкіснометалевих пегматитів Шполянсько-Ташлицького рудного району. Використано стару термінологію: 1 — сидерофіліти із перекристалізованих гнейсів Полохівського родовища; 2 — біотити із слюдитів по амфіболітах Станкуватського родовища та Липнязького рудопрояву; 3 — флогопіти із слюдитових зон по гіпербазитах (родовища Станкуватське та Надія); 4 — сидерофіліт із ксенолітів у пегматитах Станкуватського родовища; 5 — біотит із незмінених гнейсів [3]

Fig. 10. Minal composition of iron-magnesium micas from exocontact aureoles of rare-metal pegmatites in the Shpolyano-Tashlytstky ore region. Old terminology is used: 1 — siderophyllites from recrystallized gneisses of the Polokhivka deposit; 2 — biotites from micaites after amphibolites of the Stankuvatske Li-deposit and the Lypnyazhske ore occurrence; 3 — phlogopite from micaites zones after ultrabasic rocks (Stankuvatske and Nadiya ore deposits); 4 — siderophyllite from xenoliths in pegmatites at the Stankuvatske deposit; 5 — biotite from unaltered gneisses [3]

вих істотно цезієвого складу з супутніми Li і Rb (літій-цезієві слюдяні метасоматити) [3].

У межах Полохівського родовища на контакті пегматитів і різного складу гнейсів виявлено ділянки інтенсивної перекристалізації і заміщення, у яких магнезіально-залізисті слюди набувають первинно-бурого відтінку, вони аномально збагачені рідкісними лугами. Якщо в слюдах звичайних гнейсів вміст Li_2O , Rb_2O , Cs_2O не перевищують 0,11 %, то в слюдах із перекристалізованих гнейсів їхній загальний вміст збільшується удесятеро [11].

Спільними зусиллями науковців УкрДГРІ, КП "Кіровогеологія" і ІГМР НАН України детально досліджено [3] навколопегматитові за-

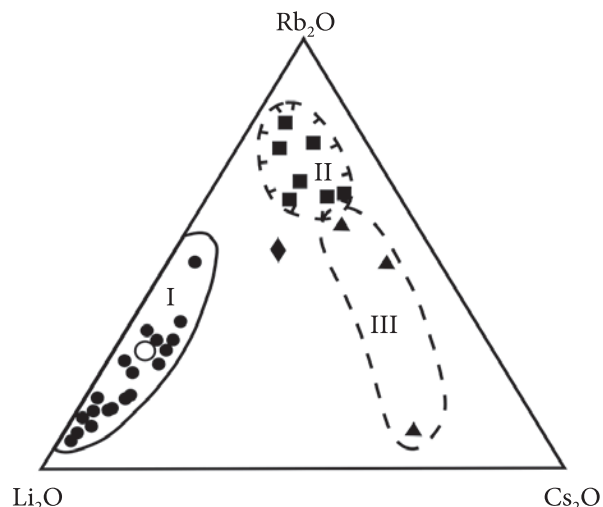


Рис. 11. Розподіл рідкісних лугів у залізо-магнезіальних слюдах із екзоконтактових ореолів рідкіснометалевих пегматитів Шполянсько-Ташлицького рудного району (ум. познач. див. на рис. 10) [3]

Fig. 11. Distribution of rare alkalis in iron-magnesium micas from exocontact aureoles of rare-metal pegmatites in the Shpolyano-Tashlytstky ore region (see symbols in Fig. 10) [3]

лізо-магнезіальні слюди-концентратори рідкісних лугів із Полохівського і Станкуватсько-Липнязького пегматитового рудних полів. У цій роботі наведено результати дослідження 24 зразків слюд, перераховані на кристалохімічні формули; мінальний склад слюд і розподіл лугів між ними зображено графічно (рис. 10, 11).

У Полохівському родовищі провідну роль відіграють високоталізисті слюди, які за хімічним складом наближуються до сидерофілітів із підвищеним вмістом рідкісних лугів. Вирішальна роль у групі рідкісних лугів належить Li, кількість якого коливається від 0,07 до 0,94 %. Екзоконтактові зміни амфіболітів (Станкуватсько-Липнязьке пегматитове поле), що вміщують пегматити, проявляються найчастіше у вигляді зон ослідування потужністю до 2—3 см, хоча трапляються й інші форми виділення слюд, які від аналогічних мінералів перекристалізованих гнейсів Полохівського родовища відрізняються зниженою глиноземистістю і підвищеною магнієвістю. Їхньою характерною особливістю також є підвищений вміст рідкісних лугів (від 0,91 до 2,98 %). Водночас вирішальна роль належить рубідію, середній вміст якого становить 1,44 % (від 0,67 до 2,30 %). Тому на

діаграмі співвідношення рідкісних лугів фігуративні точки утворюють компактне поле у верхній частині (рис. 11). Але найбільша перспектива пов'язується з цезієм, вміст якого подеколи сягає 5,48 % Cs_2O [3].

Отже, магнезіально-залізисті слюди з підвищеним вмістом рідкісних лугів у навколопегматитових метасоматитах — типоморфні мінерали, які вказують на наявність рідкіснометалевих пегматитів у Ташлицько-Шполянському рудному районі.

На завершення зазначимо, що літієві слюди виявлено, але належним чином не досліджено, в Лізниківському масиві, нових районах знахідок дайкових Li-Fe гранітів Коростенського плутону, метасоматитах Луговського масиву квальмітів, грейзенах Вербинського рудопрояву.

Висновки. 1. У літієносних об'єктах України слюди представлені мусковітами, Li-Fe ізоморфним рядом аніт — трілітійніт, групою біотиту.

2. У камерних пегматитах Волині мусковіт — це другорядний низькотемпературний

мінерал, представлений двома політипними модифікаціями, $2M_1$ і $3T$.

3. У Пержанському рудному вузлі мусковіт, поширений насамперед у грейзенах і метасоматитах, містить підвищену кількість заліза, належить до політипної модифікації $1M$.

4. Мусковіт досить поширений у змінених гранітах і грейзенах кам'яногильського комплексу.

5. У рідкіснометалевих пегматитах Приазов'я й Інгульського мегаблоку мусковіт другорядний, але неодмінно присутній мінерал, часто представлений двома генераціями.

6. Li-Fe слюди, поширені складові літієносних об'єктів і типоморфні мінерали свідчать про: а) кристалізацію пегматитів із магми з підвищеним вмістом рідкісних елементів і легких компонентів; б) ступінь диференціації камерних пегматитів; в) ступінь прояву післямагматичних процесів. Подібне (політипний перехід $1M \rightarrow 3T \rightarrow 1M$) і типоморфне значення вони мають у грейзенах і метасоматитах Пержанського рудного вузла і кам'яногильського комплексу Приазов'я.

ЛІТЕРАТУРА

1. Байраков В.В. Мінералогічна характеристика слюд, збагачених на рідкісні луги. *Допов. АН УРСР. Сер. Б.* 1973. № 7. С. 579—582.
2. Безпалько Н.А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині. Київ: Наук. думка, 1970. 163 с.
3. Бугаєнко В.М., Іванов Б.Н., Єрьоменко Г.К., Кушнір С.В. Залізо-магнезіальні слюди екзоконтактних метасоматитів літієвих гранітних пегматитів Шполянсько-Ташлицького рудного району. *Зб. наук. пр. УкрДГРІ.* 2004. № 1. С. 83—88.
4. Бучинская К.М., Нечаев С.В. К проблеме пержанских гранитов. *Геол. журн.* 1990. № 3. С. 22—32.
5. Возняк Д.К., Павлишин В.І. Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришевих пегматитів Волині (Український щит). *Мінерал. журн.* 2008. **30**, № 1. С. 5—20.
6. Гинзбург А.И., Берхин С.И. О составе и химической конституции литиевых слюд. *Тр. Минерал. музея АН СССР.* 1953. Вып. 5. С. 90—131.
7. Еременко Г.К., Іванов Б.Н., Белых Н.А. Кузьменко А.В., Макивчук О.Ф. Минералогические особенности и условия образования литиевых пегматитов Кировоградского блока (Украинский щит). *Мінерал. журн.* 1996. **18**, № 1. С. 48—57.
8. Зарицкий А.И., Кирикилици С.И., Лабузний В.Ф., Марченко Е.Я., Металиди С.В., Потенба М.Т., Слыш Р.А. Цезиевый биотит из нового поля микроклин-альбититовых пегматитов. *Мінерал. журн.* 1983. **5**, № 4. С. 83—85.
9. Зинченко О.В. Проявление циннвальдитовых гранитов в породах габбро-лабрадорит-рапакививидной формации Украинского щита. *Допов. АН УРСР. Сер. Б.* 1982. № 1. С. 13—15.
10. Зинченко О.В., Павлишин В.И. Конституционные и типоморфные особенности слюд из метасоматитов Украины. *Мінерал. сб. Львов. гос. ун-та.* 1980. № 34, вып. 2. С. 53—61.
11. Іванов Б.Н., Лисенко В.В., Макивчук О.Ф. та ін. Екзоконтактні метасоматити літієвих гранітних пегматитів Шполянсько-Ташлицького рідкіснометалевих рудного району. *Мінеральні ресурси України.* 2000. № 4. С. 11—13.
12. Ісаков Л.В. Поля гранітних пегматитів Західного Приазов'я. Київ: УкрДГРІ, 2007. 134 с.
13. Калиниченко А.М., Павлишин В.И., Матяш И.В. О распределении ионов железа в структуре литиево-железистых слюд (по данным протонного магнитного резонанса). *Конституция и свойства минералов.* 1975. Вып. 9. С. 48—52.

14. Калюжний В.А., Возняк Д.К., Гігашвілі Г.М., Калюжна К.М., Лазаренко О.Є., Булгаков В.С., Сорокін Ю.Г. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі вклучення, термобарометрія, геохімія). Київ: Наук. думка, 1971. 216 с.
15. Кичурчак В.М. Закономерности локализации, строение и происхождение пегматитов в одном из регионов Украинского щита: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Киев, 1988. 14 с.
16. Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. Отв. ред. В.И. Павлишин. Киев: Наук. думка, 1988. 180 с.
17. Кульчещька Г., Черниш Д., Сетая Л. Українська номенклатура мінералів. Київ: Академперіодика, 2022. 547 с.
18. Лазаренко Е.К., Зинченко О.В., Жухлистов А.П., Звягин Б.Б., Павлишин В.И. Первая находка в СССР слюды (лепидолита) политипной модификации 2O. *ДАН СССР*. 1978. **242**, № 2. С. 419—422.
19. Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1973. 359 с.
20. Матяш И.В., Польшин Э.В., Павлишин В.И. и др. Изоморфные замещения в слюдах по данным радиоспектроскопии. В сб.: *Кристаллохимические аспекты изоморфизма*. Киев, 1976. С. 141—145.
21. Металиди С.В., Нечаев С.В. Суццано-Пержанская зона. Геология, минералогия, рудоносность. Киев: Наук. думка, 1983. 136 с.
22. Минералогия Криворожского бассейна. Лазаренко Е.К., Гершойг Ю.Г., Бучинская Н.И., Белевцев Р.Е., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Галий С.А., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Мельник Ю.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Пирогов Б.И., Туркевич Г.И. Киев: Наук. думка, 1977. 542 с.
23. Минералогия Приазовья. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И., Галий С.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Зацыха Б.В., Иванова И.В., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Куц В.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Туркевич Г.И. Киев: Наук. думка, 1981. 432 с.
24. Павлишин В.И. О кристаллах литиево-железистых слюд пьезокварцевых пегматитов. *Минерал. сб. Львов. гос. ун-та*. 1965. № 19, вып. 1. С. 85—88.
25. Павлишин В.И. Инфракрасные спектры слюд литиево-железистого изоморфного ряда. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*. 1975. Вып. 1. С. 70—74.
26. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наук. думка, 1983. 232 с.
27. Павлишин В.І., Возняк Д.К. Симетрія-диссиметрія кристалів слюд і топазу камерних пегматитів Волині: кристалохімічні, морфологічні, генетичні аспекти. *Мінерал. журн.* 2020. **42**, № 1. С. 3—11. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.003>
28. Павлишин В.И., Возняк Д.К., Мельников В.С. Сингенетические включения слюд в топазах из пегматитов Украины. *Минерал. сб. Львов. гос. ун-та*. 1968. № 22, вып. 2. С. 175—177.
29. Павлишин В.И., Пластинина М.А. Структурное и типоморфное значение ИК-спектров слюд в области валентных колебаний гидроксидов. *Конституция и свойства минералов*. 1979. Вып. 13. С. 87—96.
30. Павлишин В.И., Семенова Т.Ф., Рождественская И.В. Протолитионит-3Т: структура, типоморфизм и практическое значение. *Минерал. журн.* 1981. **3**, № 1. С. 47—60.
31. Павлишин В.И., Тепикин В.Е. Некоторые особенности конституции и генезиса биотитов из пород, обогащенных темноцветными минералами (Волинь). *Минерал. сб. Львов. гос. ун-та*. 1964. № 18, вып. 18. С. 307—315.
32. Павлишин В.І., Чернієнко Н.М. Літій у надрах України. Ч. 1. Поширення й форми знаходження літію в мінеральних комплексах України. *Мінерал. журн.* 2023. **45**, № 1. С. 3—20. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.01.003>
33. Петрология, геофизика, рудоносность редкометальных гранитов Приазовья (Украинский щит). Е.М. Шеремет, Е.В. Седова, С.Н. Стрекозов и др. Донецк: Ноулидж, 2013. 214 с.
34. Розанов К.И., Лавриненко Л.Ф. Редкометальные пегматиты Украины. Москва: Наука, 1979. 132 с.
35. Солодов Н.А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 234 с.
36. Тепикин В.Е. Политипия триоктаэдрических литиево-железистых слюд из пегматитов Волини. В сб.: *Химический состав и внутреннее строение минералов*. Вып. 3. Киев: Наук. думка, 1969. С. 73—81.
37. Хатунцева А.Я., Орса В.І. Природа метасоматичних перетворень пержанського граніту. У зб.: *Питання геохімії, мінералогії, петрографії*. Київ: Вид-во АН УРСР, 1963. С. 280—288.
38. Franz G., Khomenko V., Vishnyevskiy A., Wirth R., Struck U., Nissen J., Gernert U. and Rocholl A. Biologically mediated crystallization of buddingtonite in the Paleoproterozoic: Organic-igneous interactions from the Volyn pegmatite, Ukraine. *Amer. Miner.* 2017. **102** (10). P. 2119—2135. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6055>
39. Franz G., Vishnevskiy A., Taran M., Khomenko V., Wiedenbeck M., Schipurski F., Nissen J. A new emerald occurrence from Kruta Balka, Western Peri-Azovian region, Ukraine: Implications for understanding the crystal chemistry of emerald. *Amer. Miner.* 2020. **105** (2). P. 162—181. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7010>
40. Rieder M. Stability and physical properties of synthetic lithium-iron micas. *Amer. Miner.* 1971. **56**, № 1—2. P. 256—280.

Надійшла 07.06.2023

REFERENCES

1. Bairakov, V.V. (1973), *Reps UkrSSR Acad. Sci., Ser. B*, No. 7, Kyiv, UA, pp. 579-582 [in Ukrainian].
2. Bezpalko, N.A. (1970), *Petrology and accessory minerals of granites and metasomatites of Northern Volyn*, Nauk. dumka, Kyiv, 163 p. [in Ukrainian].
3. Bugaenko, V.M., Ivanov, B.N., Yeryomenko, G.K. and Kushnir, S.V. (2004), *Coll. sci. works UkrDGRI*, No. 1, Kyiv, pp. 83-88 [in Ukrainian].
4. Buchinskaya, K.M. and Nechaev, S.V. (1990), *Geol. Journ.*, No. 3, Kyiv, pp. 22-32 [in Russian].
5. Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 1, pp. 5-20 [in Ukrainian].
6. Ginzburg, A.I. and Berkhin, S.I. (1953), *Coll. Mineral. Museum Acad. Sci. USSR*, Vol. 5, pp. 90-131 [in Russian].
7. Eremenko, G.K., Ivanov, B.N., Belykh, N.A., Kuzmenko, A.V. and Makivchuk, O.F. (1996), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 18, No. 1, pp. 48-57 [in Russian].
8. Zaritsky, A.I., Kirikilita, S.I., Labuzny, V.F., Marchenko, E.Ya., Metalidi, S.V., Potebnya, M.T. and Slysh, R.A. (1983), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 5, No. 4, pp. 83-85 [in Russian].
9. Zinchenko, O.V. (1982), *Reps Acad. Sci. UkrSSR, Ser. B*, No. 1, pp. 13-15 [in Russian].
10. Zinchenko, O.V. and Pavlyshyn, V.I. (1980), *Mineral. coll. Lviv. Univ.*, No. 34, Iss. 2, Lviv, pp. 53-61 [in Russian].
11. Ivanov, B.N., Lysenko, V.V., Makivchuk, O.F. and etc. (2000), *Mineral. resources Ukraine*, No. 4, Kyiv, pp. 11-13 [in Ukrainian].
12. Isakov, L.V. (2007), *Fields of granite pegmatites of the Western Azov region*, UkrDGRI, Kyiv, 134 p. [in Ukrainian].
13. Kalinichenko, A.M., Pavlyshyn, V.I. and Matyash, I.V. (1975), *Constitution and properties of minerals*, Vol. 9, pp. 48-52 [in Russian].
14. Kalyuzhnyi, V.A., Voznyak, D.K., Gigashvili, G.M., Kalyuzhna, K.M., Lazarenko, O.Ye., Bulgakov, V.S. and Sorokin, Yu.G. (1971), *Mineraloutvoryuyuchi flyuyidy ta paragenезysy mineraliv pegmatytiv zanoryshevogo typu Ukrayiny (ridki vkylyuchennyya, termobarometriya, geokhimiya)*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 216 p. [in Ukrainian].
15. Kichurchak, V.M. (1988), *Patterns of localization, structure and origin of pegmatites in one of the regions of the Ukrainian Shield*, Abstr. of diss. cand. geol.-min. sci., Kyiv, 14 p. [in Russian].
16. Kuznetsov, G.V. and Tarashchan, A.N. (1988), *Luminescence of granite pegmatite minerals*, Nauk. dumka, Kyiv, 180 p. [in Russian].
17. Kulchetska, H., Chernysh, D. and Setaya, L. (2022), *Ukrainian nomenclature of minerals*, Akadempriodyka, Kyiv, 547 p. [in Ukrainian].
18. Lazarenko, E.K., Zinchenko, O.V., Zhukhlystov, A.P., Zvyagin, B.B. and Pavlyshyn, V.I. (1978), *Reps AS USSR Acad. Sci.*, Vol. 242, No. 2, pp. 419-422 [in Russian].
19. Lazarenko, E.K., Pavlyshyn, V.I., Latysh, V.T. and Sorokin, Yu.G. (1973), *Mineralogy and genesis of chambered pegmatites of Volyn*, Publ. Lviv Univ., Lviv, 359 p. [in Russian].
20. Matyash, I.V., Polshyn, E.V., Pavlyshyn, V.I. et al. (1976), in coll.: *Crystallochemical aspects of isomorphism*, Kyiv, pp. 141-145 [in Russian].
21. Metalidi, S.V. and Nechaev, V.S. (1983), *Sushchano-Perzhansk zone (geology, mineralogy, ore content)*, Nauk. dumka, Kyiv, 136 p. [in Russian].
22. Lazarenko, E.K., Gershoig, Yu.G., Buchinskaya, N.I., Belevtsev, R.E., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Galiy, S.A., Kvasnitsa, V.N., Kulchitskaya, A.A., Melnik, Yu.P., Melnikov, V.S., Pavlishin, V.I., Pirogov, B.I. and Turkevich, G.I. (1977), *Mineralogy of the Krivorozh basin*, Nauk. dumka, Kyiv, 542 p. [in Russian].
23. Lazarenko, E.K., Lavrinenko, L.F., Buchinskaya, N.I., Galiy, S.A., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Zatsikha, B.V., Ivanova, A.V., Kvasnitsa, V.N., Kulchitskaya, A.A., Kuts, V.P., Melnikov, V.S., Pavlishin, V.I. and Turkevich, G.I. (1981), *Mineralogy of the Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, 432 p. [in Russian].
24. Pavlyshyn, V.I. (1965), *Mineral. coll. Lviv. St. Univ.*, No. 19, Iss. 1, Lviv, pp. 85-88 [in Russian].
25. Pavlyshyn, V.I. (1975), *Zap. All-Union. Mineral. Soc.*, Iss. 1, pp. 70-74 [in Russian].
26. Pavlishin, V.I. (1983), *Typomorphism of quartz, micas and feldspars in endogenous formations*, Nauk. dumka, Kyiv, 232 p. [in Russian].
27. Pavlyshyn, V.I. and Voznyak, D.K. (2020), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 42, No. 1, Kyiv, pp. 3-11 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.003>
28. Pavlyshyn, V.I., Vozniak, D.K. and Melnikov, V.S. (1968), *Mineral. coll. Lviv. St. Univ.*, No. 22, Iss. 2, Lviv, pp. 175-177 [in Russian].
29. Pavlyshyn, V.I. and Plastinina, M.A. (1979), *Constitution and property of minerals*, Vol. 13, pp. 87-96 [in Russian].
30. Pavlyshyn, V.I., Semenova, T.F. and Rozhdestvenskaya, I.V. (1981), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 3, No. 1, pp. 47-60 [in Russian].
31. Pavlyshyn, V.I. and Tepikin, V.E. (1964), *Mineral. coll. Lviv. St. Univ.*, No. 18, Iss. 18, pp. 307-315 [in Russian].
32. Pavlyshyn, V.I. and Cherniyenko, N.M. (2023), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 45, No. 1, pp. 3-20 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.01.003>
33. Sheremet, E.M., Sedova, E.V., Strekozov, S.N., Kryvdik, S.G. and Pigulevsky, P.I. (2013), *Petrology, geophysics and ore content of rare-metal granites of the Sea of Azov (Ukrainian Shield)*, Knowledge publ., Donetsk, UA, 214 p. [in Russian].

34. Rozanov, K.I. and Lavrinenko, L.F. (1979), *Rare-metal pegmatites of Ukraine*, Nauka, Moscow, 140 p. [in Russian].
35. Solodov, N.A. (1962), *Internal structure and geochemistry of rare-metal granite pegmatites*, Publ. House Acad. Sci. USSR, Moscow, 234 p. [in Russian].
36. Tepikin, V.E. (1969), in coll.: *Chemical composition and internal structure of minerals*, Vol. 3, Nauk. dumka, Kyiv, pp. 73-81 [in Russian].
37. Khatuntseva, A.Ya. and Orsa, V.I. (1963), in coll.: *Questions of geochemistry, mineralogy, petrography*, Publ. House Acad. Sci. UkrSSR, Kyiv, pp. 280-288 [in Russian].
38. Franz, G., Khomenko, V., Vishnevskiy, A., Wirth, R., Struck, U., Nissen, J., Gernert, U. and Rocholl, A. (2017), *Amer. Miner.*, Vol. 102 (10), pp. 2119-2135. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6055>
39. Franz, G., Vishnevskiy, A., Taran, M., Khomenko, V., Wiedenbeck, M., Schiperski, F. and Nissen, J. (2020), *Amer. Miner.*, Vol. 105 (2), pp. 162-181. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7010>
40. Rieder, M. (1971), *Amer. Miner.*, Vol. 56, No. 1-2, pp. 256-280.

Received 07.06.2023

V.I. Pavlyshyn, DrSc (Geology, Mineralogy), Prof.,

Academician of the Higher School of Ukraine, Head of Department

E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; ResearcherID: D-6558-2019

N.M. Cherniyenko, PhD (Geology), Senior Research Fellow

E-mail: nata.cherniyenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1831-234X>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

LITHIUM IN THE SUBSOIL OF UKRAINE

Part 4. Mineralogy of lithium-bearing objects: micas

Part 4 of the publication "*Lithium in the subsoil of Ukraine*" provides a description, mostly typomorphic, of layered silicates of lithium-bearing objects — muscovite, micas of the isomorphic series of annite — trilithionite (formerly known as annite (lepidomelane) — protolithionite — zinnwaldite — cryophyllite — lepidolite), and micas from the biotite group. The mineralogy of mica are characterized in the following order: Volyn chamber pegmatites — Perzhansky ore node — Kamyanomohyla (stone grave) complex of Azov region — rare metal pegmatites of the Azov region and the Inhul megablock. Muscovite is a secondary low-temperature mineral of the chamber pegmatites of Volyn which grew after the crystallization of micas from the isomorphic series of annite-trilithionite. It is represented by the polytypes $2M_1$ and $3T$. Muscovite is common mica in the Perga ore district; in greisens and some metasomatites, it is the main mineral. It contains an elevated amount of iron and belongs to the $1M$ polytype modification: muscovite (Fe)- $1M$. Muscovite is also found in the Kamyanomohyl'skyi complex of the Azov region, primarily in altered granites and greisens formed on them. Its characteristic feature is the elevated iron content and the $2M_1$ structure. Fuchsite, fibrous muscovite and sericite- $1Md$ are also found here. Muscovite in rare-metal pegmatites is mostly a secondary mineral. Rare pink muscovite, fuchsite and lithium muscovite have been found in the Azov pegmatites. Muscovite is present in relatively small amounts in the Shevchenkivske deposit and is represented by two generations. Muscovite (Li, Fe)- $1M$ is rarely found. The X-ray luminescent properties of muscovite from spodumene pegmatites are of great importance as they are the main typomorphic features of the development of the pegmatitic process. Muscovite is rarely found in petalite pegmatites of the Inhul megablock and is represented by two generations. Its constitution is not fully understood and is controversial. Li-Fe micas in granites and pegmatites of Volyn are important type-minerals indicating the crystallization of granites and pegmatites from magma with high content of rare elements and volatile components, the degree of differentiation of chamber pegmatites, and the extent of post-magmatic processes. The distribution of octahedral cations in the crystal structure of micas also has typomorphic significance, reflecting the activity of volatile components, the rate of crystallization, and the degree of differentiation of chamber pegmatites. The processes of forming fully differentiated pegmatites are accompanied by a polytypic transformation: $1M \rightarrow 3T \rightarrow 1M$. Lithium-iron micas in greisens and metasomatites have similar but somewhat different typomorphic significance of the Perzhansky ore district (in which the polytype $2O$ was discovered) as well as in the Kamyanomohyl'skyi complex of the Azov region. The article concludes with a discussion of the results of research on rare alkalis in iron-magnesium micas from various types of metasomatic rocks surrounding pegmatites in Polohivske and Stankuvatsko-Lypnyazhske ore fields.

Keywords: micas, lepidomelane (annite), cryophyllite, trilithionite, protolithionite, protolithionite- $3T$, zinnwaldite, lepidolite- $2O$, chamber pegmatites, rare metal granites, rare metal pegmatites.