

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.003>

УДК 549.553.493.34(477)

В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. ВШ 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 6. Генезис літієносних об'єктів: камерні пегматити Коростенського плутону, Пержанський рудний вузол, гідротермаліти Нагольного кряжу (Донецький басейн)

Традиційно, хоча і з деякими відхиленнями, охарактеризовано генезис літієносних об'єктів у такій послідовності: камерні пегматити Коростенського плутону, Пержанський рудний вузол, гідротермаліти Нагольного кряжу (Донецький басейн). Камерні пегматити Волині генетично розглянуто в такому аспекті: 1) зв'язок пегматитів із вмісними породами; 2) основні стадії пегматитоутворення — магматична, пневматолітова, мінералоутворення в камерах, гідротермально-метасоматична; 3) способи утворення мінералів — ріст мінералів у магматичному розплаві та утворення графічної зони; перекристалізація магматичного матеріалу та утворення пегматоїдної, блокової й мономінеральних зон; формування занориша і вільний ріст кристалів, зокрема кристалів-гігантів. Ріст останніх пов'язується з ресурсом глибинних флюїдних потоків. Фізико-хімічні умови утворення пегматитів наведено за результатами дослідження включень мінералоутворювального середовища. Пержанський рудний вузол — складна багатометальна структура, в якій співіснують генетично різні типи зруденіння, що не передбачені класичними мінерагенічними концепціями. Автори розвивають гіпотезу, згідно з якою формування рудоносних метасоматитів відбувалось під дією розчинів, які виокремились із магми, що продукувала пержанські граніти, і глибинних флюїдів. Народилось нове бачення формування Пержанського родовища, відповідно до якого у кристалізації його зруденіння брали участь CO₂ флюїди — продукти дегазації, імовірно, ультраосновної магми. Кристали гентгельвіну росли під час метасоматозу гранітів (пневматолітово-гідротермальної переробки) за T = 500—250 °C. Гідротермаліти Нагольного кряжу — загадкова структура в генетичному сенсі, насамперед тому, що в ній сульфідна мінералізація (галеніт, сфалерит, халькопірит тощо) асоціює з літієвою (кукейт, донбасит). На підставі аналізу результатів детального дослідження найпоширенішого мінералу гідротермальних жил — кварцу і загальної мінералогії жил, зроблено такий висновок: жильні утворення Нагольного кряжу не є типовими гідротермальними жилами ні післямагматичного, ні метаморфогенного походження. За загальною історією формування вони найбільш подібні до так званих жил гідротермально-альпійського типу. Частка домішкової метеорної води у ювенільній воді могла сягати 50 %.

Ключові слова: зародження, ріст, магматичний процес мінералоутворення, пневматоліз, гідротермальний процес, метасоматоз, камерні пегматити, глибинні флюїди, Нагольний кряж, Пержанський рудний вузол.

Цитування: Павлишин В.І., Чернієнко Н.М. Літій у надрах України. Частина 6. Генезис літієносних об'єктів: камерні пегматити Коростенського плутону, Пержанський рудний вузол, гідротермаліти Нагольного кряжу (Донецький басейн). *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 2. С. 03—18. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.003>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. З'ясування генезису геологічних об'єктів — найвагоміша і найскладніша ланка в системі мінералогічних досліджень, скерованих на досягнення остаточної мети — концепції природної історії мінералів, яка є засадничою під час розробки прикладних проблем. У нашому випадку літєносні об'єкти — камерні пегматити, метасоматити Перги та гідротермаліти Донбасу, об'єднані наявністю в них літєвих мінералів, нині не розглядаються як промислові родовища Li, але вони у край важливі з генетичної точки зору, оскільки результати вивчення закономірностей мінералоутворення в них можуть бути успішно використані у ході інтерпретації генезису родовищ Li, пов'язаних із рідкіснометалевими пегматитами, які генетично висвітлено у наступній частині.

Мета статті. Проаналізувати та систематизувати багатий літературний і наш матеріал, скореспондувати його з новітніми даними, які стосуються ролі глибинних флюїдних потоків у формуванні зазначених вище літєносних об'єктів.

Камерні пегматити Коростенського плутону. Камерні пегматити в економічному сенсі називаються Волинським родовищем п'єзокварцу та коштовного каміння. Їм присвячено сотні статей, чимало дисертацій (Lemmlein, 1942; Dolgov, 1968; Voznyak, 1971; Vozniak, Kalyuzhnyi, 1979; Vovk, 2016 тощо), чотири монографії, зокрема одна англійська (Ivanytyshin et al., 1957; Kalyuzhnyi et al., 1971; Lazarenko et al., 1973; Pavlyshyn, Dovgyi, 2007).

Столітня історія дослідження корінних камерних пегматитів (Pavlyshyn, Matkovsky, Dovhyi, 2019) багата оригінальними генетичними напрацюваннями в галузі термобарогеохімії (Ermaikov, 1957; Kalyuzhnyi, Voznyak, 1967; Dolgov, 1968, 1969; Kalyuzhnyi, Gigishvili, 1972; Kalyuzhnyi, Voznyak, Naumko, 1986; Vozniak, 2007; Voznyak, Pavlyshyn, 2001, 2008), онтогенії мінералів (Prikazchikov, 1964; Lemmlein, 1973; Pavlyshyn, Voznyak, 2020), вчення про типоморфізм мінералів (Vovk, Pavlyshyn, 1974; Pavlyshyn, 1983; Pavlyshyn, Melnikov, Vovk, 1983). Неодноразово висвітлено також загальні геологічні проблеми камерних пегматитів (Sobolev, 1949; Lazarenko et al., 1973; Lazarenko, Pavlyshyn, 1974; Shavlo, Kirikylitsa, Knyazev, 1984).

Ще одне важливе судження: камерні пегматити Волині — своєрідні модельні об'єкти (Pavlyshyn, 2012; Pavlyshyn, Cherniyenko, Solomatina, 2022a). У їхніх відносно невеликих об'ємах зосереджена унікальна інформація про магматичне, пневматолітове, гідротермальне і гідротермально-метасоматичне мінералоутворення, дію глибинних флюїдних потоків, а також про механізми та способи зародження, росту та перетворення мінералів. Тому мінерали камерних пегматитів (рис. 1) вельми популярні ще й тому, що вони досконало вивчені генетично.

Розмаїті аспекти генезису камерних пегматитів, як зазначено вище, розглянуто неодноразово, однак деякі ключові питання мінералоутворення — причини росту кристалів-гігантів кварцу, топазу, берилу, фізико-хімічний механізм кристалізації мінералів у внутрішніх зонах пегматитів досі залишаються дискусійними. Ми будемо висвітлювати генетичну проблематику з позицій вчення про типоморфізм мінералів, а саме: генетичне значення типоморфних ознак мінералів (морфологічних, хімічних, фізичних, структурних) (таблиця) і типоморфних мінералів скорельовано з даними термобарогеохімії відповідних мінералів (Kalyuzhnyi et al., 1971; Vovk, Pavlyshyn, 1974; Pavlyshyn, 1983; Pavlyshyn, Melnikov, Vovk, 1983; Voznyak, Pavlyshyn, 2001, 2008).

Перед висвітленням власне генезису пегматитів зазначимо дві їхні специфічні особливості: 1) тісний генетичний і просторовий зв'язок з вмісними рапаківіподібними гранітами, який є результатом кристалізації пегматитового розплаву *in situ*; 2) наявність у пегматитах порожнини (камери), в якій відбувався вільний ріст кристалів, нерідко гігантських розмірів.

Магматична стадія мінералоутворення. Є чимало публікацій з геології та мінералогії пегматитів, які підтверджують гіпотезу про початкову кристалізацію розплаву камерних пегматитів Волині і Казахстану (Sobolev, 1949; Ermaikov, 1957, Kalyuzhnyi et al., 1971; Lazarenko et al., 1973; Lazarenko, Pavlyshyn, 1974) (рис. 2). Але це непрямі дані, тому вони неоднозначні.

Прямі докази магматичної природи пегматитів — наявність первинних розплавних

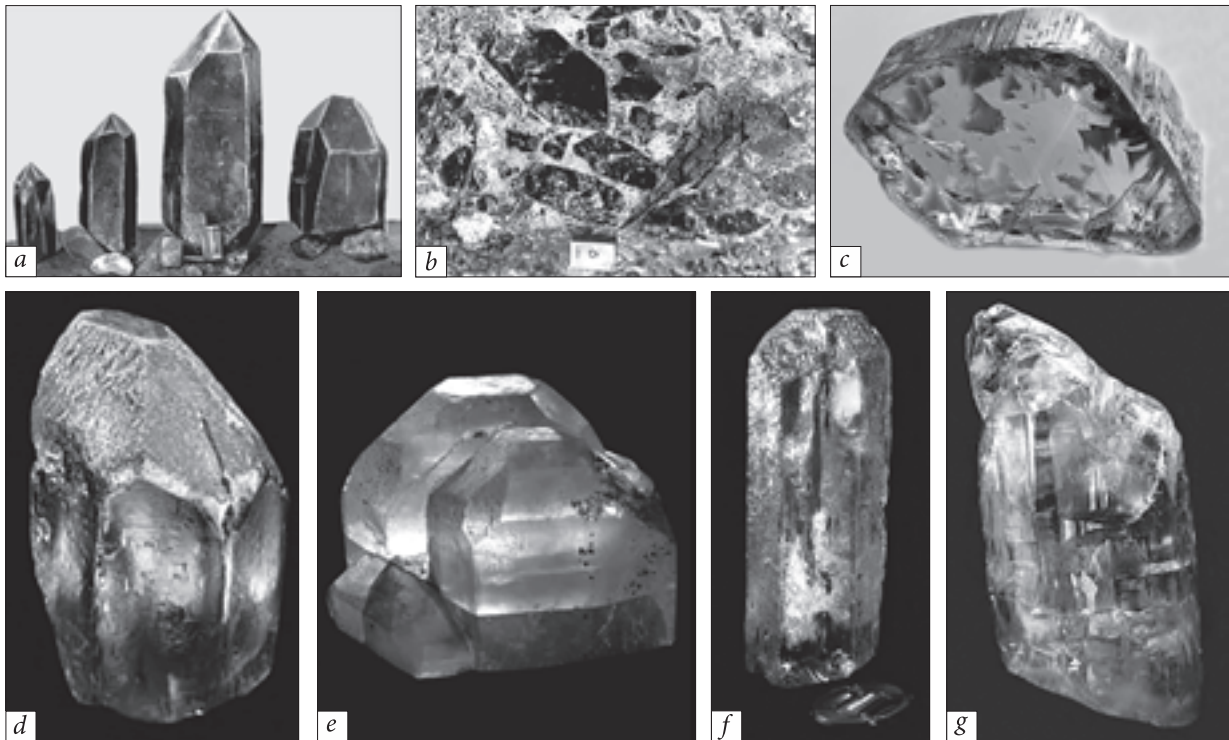


Рис. 1. Зразки з Волинського родовища, Україна: *a* — одноголові призмo-ромбoедричні кристали моріону із занорища; *b* — мінералогічна (заноришева) брекчія, видно кристали та уламки моріону. Гігантські кристали: *c* — топаз "Академік Ферсман", вага 2,107 кг; *d* — кристал берилу з розчиненою головою, 1,750 кг; *e* — паралельний зросток кристалів топазу ільменського типу, 6,798 кг; *f* — призматичний кристал берилу "Академік Євген Лазаренко" з однією відполірованою гранню 4,879 кг; *g* — берил "Професор Павлишин", 2,683 кг (Музей коштовного та декоративного каміння, смт Хорошів, Україна)

Fig. 1. Samples from the Volyn deposit, Ukraine: *a* — single-headed prismo-rhombohedral morion crystals from zanorich; *b* — mineralogical breccia, crystals and fragments of morion are visible. Giant crystals: *c* — topaz "Akademik Fersman", weight 2.107 kg; *d* — beryl crystal with a dissolved head, 1.750 kg; *e* — parallel growth of topaz crystals of the Ilmen type, 6.798 kg; *f* — prismatic beryl crystal "Akademik Yevhen Lazarenko" with one polished facet, 4.879 kg; *g* — "Professor Pavlyshyn" beryl, 2.683 kg (Museum of Precious and Decorative Stones, Khoroshiv, Ukraine)

включень в їхніх мінералах і результати дослідження цих включень методом гомогенізації — тривалий час були відсутні (Kalyuzhnyi, 1979). Напрацювання діагностичних ознак включень розкристалізованого розплаву в кварці з різних утворень дало змогу провести подібні термобарогеохімічні дослідження і для пегматитів Волині (Bakumenko et al., 1979), внаслідок чого у вкрапленнях і іхтіогліптах кварцу порфіроподібно-графічних і графічних агрегатів виявлені затверділі включення розкристалізованого силікатного розплаву.

Максимальні значення температури гомогенізації розплавних включень (750—760 °C) характерні для кварцу з графічного пегматиту невеликих за розмірами непродуктивних пегматитів зі слабо проявленим гідротермальним мінералоутворенням і неповноди-

ференційованих великих тіл з низьким вмістом летких компонентів на стадії магматичної кристалізації.

У нетопазоносних пегматитах з інтенсивно проявленим гідротермальним мінералоутворенням температура дещо нижча (700—730 °C) і сягає мінімальних значень (620—640 °C) у кварці графіки топазоносних пегматитів, які вирізняються найвищим вмістом летких і флюсувальних компонентів на магматичній стадії пегматитоутворення. Порівняно високі значення температури гомогенізації розплавних включень кварцу з графіки не суперечать отриманим раніше температурам гомогенізації сольових і газоворідких включень у кварці та топазі з пегматитів Волині (Dolgov, 1968; Kalyuzhnyi, 1979; Lazarenko et al., 1973).

Типоморфні ознаки та типоморфні мінерали, які стисло віддзеркалюють сутність стадій мінералоутворення у камерних пегматитах Волині

Typomorphic features and typomorphic minerals reflect the stages of mineral formation in chambered pegmatites of Volyn

Mineral	Typomorphic signs of minerals	Stages
Quartz	The presence of hardened inclusions of decrystallized silicate melt in the ichthyoglyphs and quartz phenocrysts of the graphic zone of the pegmatite; imitation of graphic pegmatite defects by quartz, including those responsible for thermo luminescence, characteristic of igneous quartz of contained pegmatite-bearing granites; linear (evolutionary) change in the number of Al—O ⁻ centers and thermoluminescent characteristics; primary crystallization in hexagonal syngonia, the epitaxial nature of graphic intergrowths and the induction ratio of quartz and feldspar in them	Magmatic — the growth of minerals in magmatic melt
Potassium feldspar	Structural condition: the presence of an intermediate microcline in the graphic zone, the degree of orderliness of which depends on the degree of differentiation of the pegmatite: incompletely differentiated pegmatites — $Al_{T_1} = 0.90-0.95$; $Al_{T_2} = 0.10-0.05$; $Al_{T_1}^0 = 0.50-0.85$; fully differentiated pegmatites — $Al_{T_1} = 0.95-1.00$; $Al_{T_2} = 0.05-0$; $Al_{T_1}^0 = 0.90-0.95$; the microcline grid has a clear pattern with spindle-shaped twin individuals; reduced and relatively equal level of organic matter content and slightly increased concentration of NH ³⁺ in feldspars of the graphic zone of incompletely differentiated pegmatites; the closeness of the statistical parameters of the distribution of rare alkaline elements (Li, Rb, Cs) in the minerals of the graphic zone of pegmatites and contained granites	
Quartz	Leveling of the distribution of the number of Al—O ⁻ centers and the value of the c parameter throughout the body of the pegmatite; transition from hexagonal to trigonal modification; lack of induction hatching and complex morphological relationships between quartz and feldspars	Pneumatolithic — growth and transformation of minerals in a gaseous environment (processes of recrystallization and metasomatization)
Potassium feldspar	Alignment of structural and optical parameters in pegmatoid, block, monomineral (feldspar) zones; a sharp change in crystal morphology; the microcline grid is "blurred", its individuals have an irregular isometric shape and unequal sizes; an increase in the content of organic matter in the feldspar of the inner zones, which correlates with an increase in carbon dioxide in mineral inclusions	
Quartz, feldspar, Li—Fe mica, topaz Inclusion of types 5b and 8, 9 in quartz (Fig. 3)	Mineral saturation of pegmatoid, block and monomineral zones with gas-liquid inclusions, the earliest of which are homogenized into the gas phase, the absence of melt inclusions in them; appearance of protolithionite (Li variety) and topaz-1. The evolutionary change of PT-parameters of mineral formation is disturbed by sharp increases in the temperature value caused by the inflow of fluid flows from the depth during tectonic movements	
Quartz, albite, topaz, beryl, micas, fluorite, carbonates, etc.	The presence of gas-liquid inclusions in minerals that homogenize into the liquid phase. Minerals in the form of well-cut polyhedron crystals with clear zonal and sectoral anatomy are often found (quartz, topaz, fluorite, mica, etc.); wide development of minerals with increased content F, OH, CO ₂ (Li-Fe micas, topaz, fluorite, carbonates, etc.); maximum development of metasomatic albite; wide development of individuals with traces of dissolution (quartz, topaz, beryl) close to the formation of negative crystals; regeneration of quartz crystals; accretions of paragenetically prohibited minerals occur; there are cases of violation of the evolutionary development of mineral formation	Hydrothermal-metasomatic — free growth of crystals, intense albitization, dissolution of minerals

Примітка. Ця таблиця — покращений варіант таблиці, наведеної в статті Pavlishin, Melnikov, Vovk (1983).
Note. The Table is an improved version of the table given in the article by Pavlyshin, Melnikov, Vovk (1983).

Stages at temperatures	Magmatic	Pneumatolitova		Hydrothermal			Hypergenic
Mineral	>650–700 °C	600 °C	500 °C	400 °C	300 °C	200 °C	100 °C
	Ichthyoglypts	Block	Ice	Smoky	Morion	Transparent	
Quartz							
Microcline-perthite							
Microcline							
Albite							
Lepidomelan							
Lithium mica			Protolithionite	Zinwaldite	Lepidolite		
Topaz		I		II		III	
Beryl							
Phenakit							
Fluorite							
Siderite							
Green «micas» and hydromica							
Ilmenite							
Zircon							
Rutile, anatase							
Chlorite							
Muscovite							
Molybdenite							
Pyrite and others sulfides							
Columbite							
Bertrandite							
Goethite							
Hematite							
Kaolinite, dickite							
Opal, chalcedony							
BASIC PROCESSES (Note: The dashed line divides the pre- and post-inversion stages of pegmatite development)	Crystallization of quartz-feldspar aggregate and formation of graphic zone	Intensive processes of recrystallization. Formation of pegmatoid block, monomineral (feldspar, and quartz) zones. The beginning of the formation of sinkhole		Intensive processes of metasomatic substitutions. Albitization, leaching of quartz. The formation of a leaching zone and a waterlogged area. Crystallization of the main mass of quartz crystals in the sinkhole.			Deposition of minerals in cracks and cavities

Рис. 2. Схема стадійності мінералоутворення камерних пегматитів Волині (Lazarenko et al., 1973)

Fig. 2. Scheme of mineral formation stages of chambered pegmatites of Volyn (Lazarenko et al., 1973)

Отже, графічні агрегати зовнішніх зон камерних пегматитів Волині сформувались у магматичну стадію процесу пегматитоутворення. Тоді ж склався і сучасний морфологічний обрис пегматитів. Подальша їхня історія визначилась ступенем прояву накладених процесів. Наслідком цього є наявність у межах пегматитового поля серії пегматитових тіл з різною диференціацією — від істотно графічних і графіко-пегматоїдних (протопегматити) до повнодиференційованих (камерні пегматити). У перших структурно-хімічні характеристики польових шпа-

тів, слюд і кварцу змінюються практично лінійно від периферії до центру тіл і, судячи за розподілом у них розплавних включень, а також відсутності топазу, Li-Fe слюд і інших типових мінералів післямагматичних стадій (Lazarenko et al., 1973), засвідчують провідну роль магматичної стадії у їхньому становленні й незначний прояв післямагматичного перетворення. У повнодиференційованих тілах зміна властивостей мінералів у часі та просторі підпорядкована складнішим закономірностям, які віддзеркалюють умови мінералоутворення, що висвітлені нижче.

Пневматолітова стадія мінералоутворення (роль процесів перекристалізації). Дискретну зміну характеристик мінералів у повнодиференційованих пегматитах, що спостерігається під час переходу від графічної зони до внутрішніх зон, не можна пояснити з позицій фракційної кристалізації (Lazarenko, Pavlyshyn, 1974). Пегматоїдна і блокова зони, що змінюють графічну, утворюють з нею складні заливоподібні контакти і одночасно характеризуються нерівномірним розподілом кварцу, відсутністю ознак закономірного зростання кварцу і польового шпату (притаманних графічним агрегатам), наявністю реліктів магматичної графіки та переповненістю мінералів газовими (за відсутності розплавних) включеннями. Окрім того, в них спостерігається стрибок у зміні Si-Al упорядкування в польових шпатах, нівелювання величини параметра c елементарної ґратки та кількості Al-O⁻ центрів у зернистому кварці внутрішніх зон, різка зміна морфології калієвих польових шпатів, підвищений вміст у них органічної речовини та домішки NH₃⁺ (Matyash et al., 1981). Ці факти узгоджуються з уявленнями про накладені процеси перекристалізації (Lazarenko et al., 1973), в ході яких графічні агрегати під впливом флюїдів укрупнились, утворюючи пегматоїдно-блокові агрегати та мономінеральні відокремлення польовошпатової й кварцової зон. Інтенсивність перекристалізації, яку можна оцінювати за внутрішньою будовою пегматитів або ступенем зміни мінералів визначається, очевидно, розвитком вільного об'єму (Dolgov, 1969). Величина останнього суттєво залежить від глибини становлення інтрузій. Порівняння з цієї точки зору мінералів камерних пегматитів Волині та Корсунь-Новомиргородського плутону дає підстави припустити, що другі представляють собою глибші утворення.

Формування пегматоїдної і мономінеральних зон, за даними результатів дослідження включень мінералоутворювального середовища (Lazarenko et al., 1973; Kalyuzhnyi, 1979), закінчилось в основному в доінверсійний час (рис. 2). Які флюїди перекристалізували магматичний матеріал — питання дискусійне.

Але є один незаперечний факт — сильно видовжені кристали Li-Fe слюд, які засвідчи-

ли початок надходження глибинних флюїдних потоків до пегматитового тіла (Pavlyshyn, Voznyak, 2020). Стовбчастий обрис слюди спричинений ростом у високосиметричному флюїдному потоці, який брав участь у перекристалізації пегматитового матеріалу.

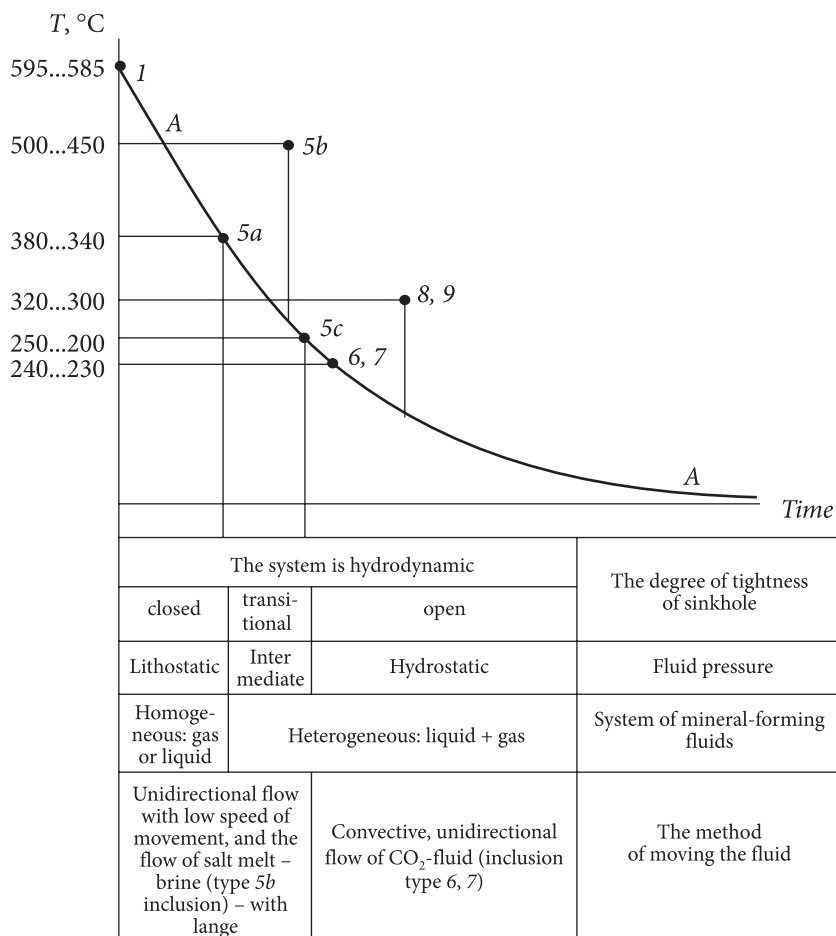
Мінералоутворення в порожнинах вільного росту. Основна маса кристалів-багатогранників (кварцу, польових шпатів, слюд, топазу, берилу тощо), що знаходяться у камерах, утворились у післяінверсійний (≤ 600 °C) період. Мінерали в камерах росли з газових, киплячих і рідких розчинів. Зниження температури порушувалось щонайменше двічі короткочасними підйомами (Vozniak, Kalyuzhnyi, 1979).

Стрибокоподібна зміна фізико-хімічних умов у процесі формування заноришів — характерна риса мінералоутворення у них. За включеннями в мінералах (Kalyuzhnyi et al., 1971), дефектністю та фізичними властивостями кварцу (Pavlyshyn, 1983) чітко виділяються два кислотних періоди (перший — інверсія кварцу, другий — після кристалізації основної маси димчастих кристалів кварцу) мінералоутворення, розділених лужним періодом, коли росли гірський кришталь і димчасті різновиди, важливі як сировина різного призначення. Про масштаби прояву лужного періоду, який може бути різним, свідчать об'єми мінералів — рН-метрів (Lazarenko et al., 1973) і величина показника $D_{OH(Li + Al)}$ (Pavlyshyn, Cherniyenko, Lunova, 2023). У межах Волинського пегматитового поля лужний період проявився нерівномірно: інтенсивно в центральній частині й слабше на півночі та півдні.

За результатами термобарогеохімічних, онтогенічних і ізотопних досліджень, насамперед мінералів заноришів, отримано ще таку важливу генетичну інформацію (Kalyuzhnyi et al., 1971; Lazarenko et al., 1973; Voznyak, Pavlyshyn, 2008; Pavlyshyn, Voznyak, 2020; див. також публікації Д.К. Возняка і В.А. Калюжного у списку літератури): 1) мінералоутворювальна система в процесі кристалізації мінералів заноришів змінювалась від закритої до гідродинамічно відкритої; 2) виникла наукова доцільність пошуку джерела тривалого надходження летких компонентів у занориші та подальшого утримування їх там;

Рис. 3. Схема еволюції мінералоутворювальних флюїдів з часом у період росту кристалів у заноришах продуктивних пегматитових тіл Волині, за результатами вивчення включень у кварці. 1, 5a, 5b, 5c, 6, 7, 8, 9 — типи флюїдних включень (Voznyak, Kalyuzhnyi, 1979), крива AA — температурна крива остигання тіла (Voznyak, Pavlyshyn, 2008)

Fig. 3. Evolution scheme of mineral-forming fluids over time during the period of crystal growth in sinkholes of productive pegmatite bodies in Volyn, according to the results of the study of inclusions in quartz. 1, 5a, 5b, 5c, 6, 7, 8, 9 — types of fluid inclusions (Voznyak, Kalyuzhnyi, 1979), curve AA — temperature curve of body cooling (Voznyak, Pavlyshyn, 2008)



3) особливості зміни температури, тиску, агрегатного стану, хімічного складу, солоності водних розчинів, $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 флюїдних включень свідчать, що кристали заноришів росли у проточній системі, тобто у флюїдному потоці. Його швидкість у процесі формування занориша змінювалась у широких межах: від мінімальних (застійних, конвекційних) до дуже великих однонаправлених потоків. Розмаїтість значень ізотопного складу вуглецю CO_2 гранітів, порід різних структурних зон пегматитів і кристалів кварцу із заноришів спричинена змішуванням глибинної та власної гранітам CO_2 . Таке змішування проявилось як на магматичній, так і на післямагматичній стадіях формування пегматитів.

Ще один важливий генетичний висновок: гіпабісальні коростенські граніти кристалізувались із магми, в якій вміст летких компонентів був недостатнім для формування продуктивних заноришів (Voznyak, Pavlyshyn, 2008). Коли в занориші знижується температура, то у вмісних гранітах збільшується мі-

кротріщинуватість, зростає проникність, знижується флюїдний тиск і система стає гетерогенною (газ + рідина), гідродинамічно відкритою, і у камеру потрапляє водний розчин із верхніх горизонтів земної кори. Еволюційну зміну PT -параметрів (рис. 3) мінералоутворення порушують різкі підвищення значення температури, спричинені надходженням флюїдних потоків з глибини під час тектонічних порушень глибинного розлому.

Гідротермально-метасоматична стадія мінералоутворення. Ця стадія охоплює такі взаємопов'язані процеси — утворення кристалів у порожнинах вільного росту, розчинення і формування мінералів метасоматичним шляхом.

Процеси розчинення і метасоматозу при таманні всьому післямагматичному етапу формування пегматитів, але найінтенсивніше вони проявились у зоні вилуговування та вмісних, що під пегматитами, гранітах (Pavlyshyn, Vovk, 1971). Завдяки наявності відкритої та нерівноважної системи у підзано-

ришевій ділянці розчини взаємодіяли з графіко-пегматоїдними породами, які виникли раніше. Їх перетворення починалось з розчинення кварцу та винесення кремнезему, яке відбувалось під дією лужних розчинів, що спричинили одночасно альбітизацію мікрокліну. Остання була найінтенсивнішою в інтервалі температури 300—400 °С. У деяких випадках альбітизація мікрокліну не відбувалась. Трапляються також породи, в яких мікроклін заміщений альбітом, а кварцові вrostки слабо порушені розчиненням (Lazarenko et al., 1973; Pavlyshyn, Vovk, 1971). Наявність під заноришем вилужених безкварцових порід і відповідність температури вилуговування кварцу температурі кристалізації максимальної кількості димчастих кристалів кварцу в заноришах ймовірно є наслідком того, що джерелом для утворення кристалів кварцу в заноришах був (принаймні частково) кремнезем, винесений із порід підзаноришевої області.

Цей процес був провідним на початковій стадії формування зони вилуговування. Надалі реакція змінювалась через нейтральну на слабокислу та кислу. Відбувалось метасоматичне заміщення більш ранніх мінералів (утворення товстотаблитчастого альбіту із слабокислих, збагачених на CO_2 розчинів) та кристалізація мінералів шляхом вільного росту в порожнинах: слюди, сидериту, флюориту, молібденіту, рутилу. Так у камерних пегматитах завдяки процесам розчинення та метасоматозу сформувалась своєрідна зона вилуговування, тісно пов'язана з продуктивністю пегматитів (Pavlyshyn, Vovk, 1971). Нарешті, саме в зоні вилуговування отримано вагоме та усебічно обґрунтоване підтвердження двоякого походження — пегматитового і пов'язаного з флюїдними потоками — живильного середовища мінералоутворення (перетворення) (Pavlyshyn, Voznyak, 2020).

Пержанський рудний вузол — невеликий за площею, але унікальний за мінеральним багатством рудний об'єкт. За розмаїтістю мінеральних видів і геохімічним спектром наявних у ньому елементів — літофільних, халькофільних, сидерофільних — йому немає рівних в Україні. В ньому виявлено 70 мінералів, один з яких, гентгельвін — $\text{Zn}_4\text{S}[\text{BeSiO}_4]_3$, визначений промисловим мінера-

лом, який, однак, з погляду теорії мінералоутворення є "забороненим" мінералом, оскільки в ньому поєднані несумісні підґратки — силікатна $[\text{BeSiO}_4]^{6-}$ і сульфідна $[\text{Zn}_4\text{S}]^{6+}$. Зрозуміло, що Пержанський рудний вузол — складна структура, оскільки в ній співіснують генетично різні типи зруденіння (Bilous, 1996; Voznyak et al., 2015; Lazareva, 2006; Pavlyshyn, Cherniyenko, Solomatina, 2022b; Slobodian et al., 2018), не передбачені класичними мінерагенічними концепціями.

Розглянемо цю проблему з позицій термобарогеохімії, вчення про типоморфізм мінералів, частково ізотопної геохімії (Voznyak et al., 2015; Pavlyshyn, 1983; Galaburda et al., 1978; Slobodian et al., 2018).

Типоморфною особливістю мінералів вузла є підвищений у них вміст летких компонентів, насамперед фтору, а у включеннях — CO_2 .

Для судження про генезис метасоматитів вузла, в яких зосереджена переважна більшість руд, зокрема літієві слюди, вагоме значення мають такі дані:

1. Концентрація Al-O^- центрів у жильному кварці метасоматичної зони в середньому відповідає вмісту Al-O^- центрів кварцу у змінених вмісних гранітах. Кварц метасоматитів успадковує й інші дефекти, властиві більш ранньому породоутворювальному кварцу (Galaburda et al., 1978).

2. Включення в кварці усіх зон (від апогранітів до пізніх прожилкових виділень у метасоматитах), особливо в рудоносному, містять CO_2 . За частотою наявності включень із CO_2 у різних генетичних типах кварцу можна попередньо оцінити його роль у процесі їх утворення. Під час кристалізації породоутворювального кварцу пержанських гранітів роль CO_2 була незначною. У складі мінералоутворювальних розчинів, з яких кристалізувався жильний кварц, поряд з водою, значне місце посідає CO_2 . До того ж кварц із жил неоднакового мінерального складу утворився за участю CO_2 різної концентрації. Найменше збагачені CO_2 розчини, в яких кристалізувався жильний кварц, у гранітах і грейзенах. Значно більшу роль відігравав CO_2 у ході формування жильного кварцу в метасоматичних утвореннях, а кварц рудних метасоматитів кристалізувався з розчинів, збага-

ченіших на вуглекислоту, ніж кварц безрудних метасоматитів (Galaburda et al., 1978).

3. Усі включення у кварці з метасоматичних утворень гомогенізувались у рідку фазу. До них належать і включення в породоутворювальному кварці пержанських гранітів, які гомогенізувались за температури 420 °C в рідку фазу з миттєвим зменшенням і зникненням газової фази. У жильному кварці із біотит-мікроклін-кварцового безрудного метасоматиту ранньовторинні включення (наповнення 70 %) гомогенізувались у рідку фазу за температури 490 °C (!). Гомогенізація усіх ранньовторинних включень у рідку фазу свідчить про кристалізацію кварцу метасоматитів із водних розчинів, які за високої температури (>400 °C) були у стані, наближеному до критичного. У процесі термометричних досліджень більша половина включень (як трифазових із CO₂, так і двофазових) розтріскувалась у момент гомогенізації або перед ним. Це дає деяке уявлення про тиск у процесі кристалізації кварцу метасоматитів Суцано-Пержанської зони, який був не нижче $8-9 \cdot 10^4$ кПа (Galaburda et al., 1978).

4. Літій — видоутворювальний елемент слюд — розподілений у метасоматитах та пержанських гранітах нерівномірно, характерні значні варіації навіть у різних типах метасоматитів (Zinchenko, Pavlyshyn, 1980).

5. У метасоматитах поширений не звичайний мусковіт-2M₁, а характерний для багатьох рудних родовищ світу залізистий мусковіт-1M, що успадкував загальну високу залізистість мінералів пержанських гранітів.

6. Набір слюд (видів і збагачених на літій різновидів), що еволюціонують у межах Li-Fe ізоморфного ряду (слюда залізиста-протолітоніт-цинвальдит-лепідоліт), є типоморфною асоціацією, що дає змогу впевнено діагностувати розвиток (за повного набору представників ряду вельми інтенсивний) післямагматичних (метасоматичних) утворень, які зазвичай супроводжує рідкіснометалева мінералізація.

Приймаючи температуру гомогенізації досліджених ранньовторинних включень у кварці за мінімальну (без поправки на тиск) температуру його кристалізації і використовуючи дані щодо фазового складу включень, можна певною мірою охарактеризувати умо-

ви утворення генетично різних типів цього мінералу із метасоматичних утворень. Породоутворювальний кварц пержанських гранітів, представлений декількома генераціями, перекристалізувався в температурному інтервалі $\geq 420-292$ °C. Жильний кварц кристалізувався в інтервалі 300—180 °C, причому найбільша кількість кварцових жил утворилась за 230—280 °C (кварцові жили в рудних метасоматитах — за 210—180 °C). Раніше (Vynar, Razumeeva, 1972) були отримані два температурні інтервали формування жильного кварцу в метасоматитах з рудним гентгельвіном — 200—250 і 300—400 °C. Менш характерні кварцові жили, що формувались за 300—250 °C. Отримана температура гомогенізації (490 °C) ранньовторинного включення в кварці із біотит-мікроклін-кварцового метасоматиту вказує (у комплексі з наведеними вище даними) на специфічні особливості генезису метасоматитів, а саме: джерелом речовини рудних метасоматитів були граніти, первісно збагачені на Be, Li, Ta, TR та ін. Високотемпературні флюїди підвищеної кислотності вилуговували ці елементи з мінералів гранітів, залишаючи в них сліди перекристалізації та метасоматозу. Надалі, переважно в гідротермальну стадію, здійснювався (після підвищення рН середовища) ріст мінералів метасоматичним способом і утворення у тріщинах рідкіснометалевої мінералізації. Водночас надходження розчинів знизу було не одноактним, а складнішим — на вже утворені метасоматити або інші породи діяли нові порції високотемпературних розчинів, які зафіксувались як включення з аномально високою температурою гомогенізації. З такою інтерпретацією узгоджується і загальногеологічна позиція метасоматитів — приуроченість до глибинної зони активізації платформних утворень (1500—1000 млн pp.). Усе це дає змогу припустити, що метасоматизувальні розчини мали полігенну природу — надходили із глибинних зон і виділялись у процесі охолодження гранітів. Змішування розчинів різної природи зіграло не останню роль у створенні рудоносності інтрузій. У запропонованій гіпотезі шляхи для проникнення глибинних флюїдів та магми інтрузій були одні й ті самі — зони активізації.

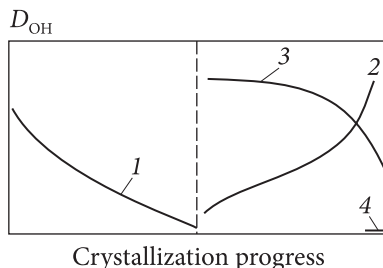


Рис. 4. Узагальнена схема зміни концентрації H^+ (виражена через коефіцієнт поглинання ОН-смуг на ІЧ спектрах) у процесі росту кристалів кварцу: 1 — в камерних пегматитах (орієнтовно в інтервалі 600—400 °С); в гідротермальних жилах: 2 — ймовірно післямагматичного походження; 3 — Донецького басейну; 4 — утворених у вуглеводневому середовищі (Pavlyshyn, 1983)

Fig. 4. Generalized scheme of changes in H^+ concentration (expressed in terms of the absorption coefficient of OH bands on IR spectra) during the growth of quartz crystals: 1 — in chamber pegmatites (approximately in the interval of 600—400 °C); in hydrothermal veins: 2 — probably of post-magmatic origin; 3 — of the Donetsk Basin; 4 — formed in a hydrocarbon environment) (Pavlyshyn, 1983)

Тепер звернімось до аналізу інших джерел, частково нами прокоментованих раніше (Pavlyshyn, Cherniyenko, Solomatina, 2022b). Л.Б. Зубков, Л.С. Галецький, С.В. Металіді (1976) запропонували автометасоматичну концепцію. Вони акцентували увагу на зміну концентрації берилію, спричинену мобілізацією, перерозподілом і локалізацією у сприятливих ділянках рудної речовини за активної участі калію й легких компонентів. У цій концепції, на нашу думку, автори не звернули увагу на той факт, що справжнє джерело берилію, сірки та цинку заховано у двох несумісних підґратках гентгельвіну (див. вище).

С.В. Металіді, С.В. Нечаєв (Metalidi, Netchaev, 1983, p. 114) висловили слушну думку про те, що розмаїття хімічних елементів вузла свідчить про різне походження його руд, зокрема пов'язано з флюїдами глибинних зон земної кори. Вони вивели нас на широку дорогу особливих полігенних родовищ, до яких, ми вважаємо, належить Пержанське родовище. Його свинець, за даними ізотопного складу свинцю галенітів, надходив із п'яти джерел (Slobodian et al., 2018).

Згідно з новим баченням формування цього родовища (Voznyak et al., 2015), за даними вивчення флюїдних включень у мінералах, у кристалізації його зруденіння брали участь CO_2 -флюїди — продукти дегазації, ймовірно, ультраосновної магми. З ранніми продуктами дегазації (CO_2 , S) пов'язано утворення гентгельвіну, з пізнішими, відповідно до збільшення fs_2 — сульфідів, ще пізнішими (F) — флюориту, алюмофторидів, Li-Fe слюд. Кристали гентгельвіну росли під час метасоматозу (пневматолітово-гідротермальної переробки порід) за $T = 500\text{—}250$ °C (Voznyak et al., 2015).

Гідротермаліти Нагольного кряжу. Проблемі походження кварцових і кварц-сульфідних жил присвячено надзвичайно багато публікацій. Однак у ній досі є білі плями, які, зокрема, стосуються гідротермальних жил Нагольного кряжу (Pavlyshyn, 1983). Висвітимо цю проблему на основі аналізу типоморфізму найпоширенішого мінералу жил — кварцу, термобарогеохімічних і ізотопних даних (Lazarenko, Panov, Pavlishin, 1975; Pavlyshyn, Gevorkyan, Voznyak, 1978; Pavlyshyn, 1983; Pavlyshyn, Cherniyenko, 2023; Kurylo et al., 2009).

Розгляд жил Донбасу з погляду післямагматичної гіпотези передбачає формування кварцової мінералізації в пізньолужну стадію диференціації післямагматичних розчинів. Звернімось до фактів. За даними вивчення включень у кристалах кварцу (Lazarenko, Panov, Pavlishin, 1975; Pavlyshyn, Gevorkyan, Voznyak, 1978; Pavlyshyn, 1983; Pavlyshyn, Cherniyenko, 2023; Kurylo et al., 2009), величина $pH_{відн.од.} = Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + R^+/Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + H^+$ для зональних кристалів показують (Pavlyshyn, 1983) його збільшення від 20 до 150 під час зміни у процесі заростання цитринових зон димчастими. Можна вважати, що значення $pH_{відн.од.}$ відображають початок росту кристалів із розчинів зі слабо кислою або нейтральною реакцією, яка наприкінці росту (темно-димчасті зони) змінилась лужною. Таке уявлення узгоджується з даними сольового складу водних витяжок включень (перевага калію над натрієм, наявність літію тільки в ранніх мінералоутворювальних розчинах та зменшення ролі калію у пізніших), а також з даними електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), інфрачервоної (ІЧ) та

оптичної спектроскопії кристалів (Lazarenko, Panov, Pavlishin, 1975; Pavlyshyn, 1983; Pavlyshyn, Cherniyenko, 2023): збільшення в цьому напрямі вмісту Al-O^- -центрів, лужних центрів забарвлення Al-O^- -Na і зменшення концентрації H^+ .

Зіставлення цих характеристик з наявними у нашому розпорядженні аналогічними даними стосовно кристалів із ранніх жил (уральський тип) Приполярного Уралу, утворення яких пов'язується з післямагматичним етапом становлення Кожимського інтрузивного комплексу (Bukanov, 1974), свідчить про різні тенденції їхньої еволюції у процесі росту кристалів, найяскравіше відображених в анатомії типових кристалів — димчасто-цитриновій зональності кристалів кварцу Уралу (Bukanov, 1974) та "обернених" цитриново-димчастій зональності кристалів кварцу Донбасу (Pavlyshyn, 1982). Це спонукало нас узагальнити дані (рис. 4) (Pavlyshyn, Cherniyenko, 2023) щодо зміни в процесі росту кристалів концентрації H^+ — показової ознаки спрямованості режиму кислотності-лужності водного кварцутворювального середовища. З аналізу рис. 4 випливає висновок: якщо крива 2 відповідає зміні середовища для жил післямагматичного походження, то розчини, із яких утворені кристали кварцу в жилах Донбасу, повинні мати іншу природу або ці жили є апофізами глибших, нерозкритих жил, кристали яких утворились переважно в лужних умовах.

Інший варіант передбачає утворення кристалів жил унаслідок фільтрації післямагматичних розчинів, коли виникла випереджальна хвиля кислотності, що врешті-решт спричинило утворення в межах регіону мінералогічної зональності, яка встановлена в жилах, генетично пов'язаних з інтрузіями. Нашими дослідженнями та іншими спостереженнями на цій території ні вертикальної (до глибини 3 км), ні чіткої горизонтальної зональності у розподілі кристалів кварцу не встановлено. Розбіжності морфології й дефектності кристалів, що спостерігаються, а також фізико-хімічних умов їх утворення, що впливають із даних вивчення включень, найдетальніше проведеного для Нагольного кряжу (Lazarenko, Panov, Pavlishin, 1975), свідчать не про регіонально-зональну зміну

умов утворення кварцу, а лише про вплив локальних факторів.

Основна маса кварцу, а також, ймовірно, сфалериту утворилась із водних розчинів, що містили 20—60 % CO_2 . Ці розчини характеризуються областю повної змішуваності H_2O і CO_2 , яка знаходиться вище куполоподібної поверхні існування двох фаз на $P\text{-T-X}$ -діаграмі H_2O і CO_2 . Аналіз згомогенозованих включень свідчить, що температура розчину в цей період мінералоутворення перевищувала 300 °C, а тиск був вище за 60—70 МПа (Lazarenko, Panov, Pavlishin, 1975).

Поступове зниження температури та швидке падіння тиску (відкриття тріщин (?)) призвело до гетерогенізації розчину (ймовірно, за $T > 180$ °C). Передбачається, що гетерогенізація була короткочасною. Пізніше відбувався ріст дрібних (зокрема голчастих) кристалів кварцу, а також регенерувались уламки, утворювались плоскі індивіди та кристали спотворених форм.

Зовнішня форма кристалів із кварцових жил Нагольного кряжу характерніша для жил післямагматичного походження, а криві термолюмінесценції (ТЛ) жильного кварцу та його кристалів — для жил альпійського типу. Істотний вплив вмісних порід на формування жил передбачаємо під час кристалізації мінералів кварц-сульфідних жил Донбасу, які залягають у кам'яновугільних глинистих породах. Взаємодія розчину і глинистих порід викликала підвищення його лужності, внаслідок чого розпалися металовмісні комплекси і викристалізувались сульфідні. В цих умовах росли кристали кварцу, які сорбували домішки не вибірково (по черзі), а гуртом (відповідно до величини рН). Вони не набули зональної будови, яка свідчить про стабільні умови кристалоутворення. Як результат — жильний кварц і кристали рудоносних жил, що утворились в умовах відносно підвищеної рН, інтенсивніше, ніж у кварцових жилах (де значення рН спочатку було нижче), насичувались лужними домішковими центрами, відображеними в їхніх фізичних властивостях — ТЛ і забарвленні. Ці властивості рекомендуються як критерій для оцінювання рудоносності жил зміна незональних кристалів кварцу зональними димчастими або димчасто-цитриновими свід-

чить про перехід рудного етапу мінералоутворення до безрудного.

Домішковий склад пірамід росту кристалів кварцу і його супутника донбаситу свідчить про провідну роль літію — типового елемента післямагматичних утворень кислих інтрузій. Це також вказує на зв'язок жил з магматичними джерелами. Проте такі породи у районі поширення жил не встановлено ні геофізичними, ні прямими методами (Lazarenko, Panov, Pavlyshyn, 1975). Окрім того, загальний мінеральний склад жил істотно відрізняється від складу типових жил альпійського типу.

Отже, наявний фактичний матеріал (типоморфні особливості кварцу та загальна мінералогія) свідчить, що жильні утворення Донбасу не є типовими гідротермальними жилами ні післямагматичного, ні метаморфогенного походження. За загальною історією формування вони найближчі до так званих жил гідротермально-альпійського типу (Lazko, 1958). Згідно з даними ізотопного аналізу складу кисню кварцу передбачається (Korchagin, Panov, Buturlinov, 1976), що частка домішкових метеорних вод у ювенільних у цій ситуації могла досягати 50 %.

Зараз маємо нагоду навести ще один показовий підсумок, який стосується золото-срібно-поліметалевої мінералізації Нагольного кряжу (Kurylo et al., 2009). Ці дослідники детально проаналізували літературний і власний матеріал, насамперед мінеральний склад і газово-рідкі включення у кварці з жил Нагольного кряжу, визначили послідовність і термодинамічні умови формування мінеральних асоціацій.

На першій стадії (пірит-арсенопіритова, T 300—400 °C, P 170—230 мПа) формувались рудні метасоматити (березити) із золотоносним піритом і арсенопіритом. Центральні частини цих метасоматитів часто виповнені кварцовими і сидерит-кварцовими жилами з тими ж сульфідами.

На другій стадії (золото-поліметалева, T 250—350 °C, P 80—170 мПа) формувались жильні пірит, арсенопірит, темно-коричневий і бурий сфалерит, халькопірит, галеніт, піротин, кварц, сидерит, анкерит, апатит, золото.

Третя стадія (золото-сульфосольно-поліметалева, T 250—150 °C, P 50—80 мПа) най-

продуктивніша в рудному районі, з нею пов'язане утворення основної кількості самородного золота і срібла. У цей період утворились кварц-анкеритові жили і прожилки з піритом, галенітом, світло-коричневим і медово-зеленим сфалеритом, тетраедритом, бурнонітом, тенантитом, буланжеритом, герсдорфітом.

Четверта стадія (кварц-карбонатна, T 100—150 °C, P 10—50 мПа) завершує гідротермальне мінералоутворення в районі. У цей період формувались кварц (гірський криштал), кальцит, дикіт, ректорит. Іноді з цією стадією пов'язують утворення кіноварі, клейофану, аргентиту і реальгару.

Висновок. Ранні утворення камерних пегматитів Волині — графічні агрегати — сформувались на самостійній магматичній стадії складного процесу пегматитоутворення. За даними гомогенізації розплавних включень у кварці, мінімальні значення (620—640 °C) властиві кварцу з графічної зони топазоносних пегматитів, які характеризуються найвищим (у період магматичної кристалізації) вмістом летких і флюсувальних компонентів, передусім F, Li, H₂O. Максимальні значення температури гомогенізації розплавних включень (750—760 °C) характерні для кварцу з графічного пегматиту невеликих за розміром непродуктивних тіл зі слабо проявленим гідротермальним мінералоутворенням і неповнодиференційованих великих полізональних пегматитів, у яких на стадії магматичної кристалізації був низький вміст летких компонентів. У нетопазоносних пегматитах з інтенсивним проявом гідротермального мінералоутворення температура дещо нижча (700—730 °C). Подальша історія пегматитів визначалась ступенем прояву накладених процесів — перекристалізації, метасоматозу, мінералоутворення в занориші. Розкрита причина утворення кристалів-гігантів кварцу, топазу, берилу. Ці кристали росли в середовищі мінералоутворення, в якому живильна речовина мала різну (полігенну) природу — власне пегматитову та пов'язану з флюїдними потоками, які надходили в занориш із великих глибин тривалий час.

Полігенне походження має також Пержанський рудний вузол, в якому співіснують ге-

нетично різні типи зруденіння. Формування рудоносних багатометалевих метасоматитів пов'язано з розчинами, які виділялись із магми в процесі кристалізації пержанських гранітів і глибинних флюїдів. Головний рудний мінерал Пержанського родовища гентгельвін утворився під час метасоматозу за $T = 500\text{—}250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Генетично непростими є також гідротермаліти Нагольного кряжу, в яких сульфідна мінералізація (галеніт, сфалерит, халькопірит тощо) перемішана з літієвою (кукеїт, донбасит). Рудна мінералізація розвивалась

стадіально: перша стадія — пірит-арсенопіритова, $T = 300\text{—}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 170\text{—}250\text{ мПа}$; друга — золото-поліметалева, $T = 250\text{—}350\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 80\text{—}170\text{ мПа}$; третя — золото-сульфосольно-поліметалева; $T = 250\text{—}150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 50\text{—}80\text{ мПа}$; четверта стадія — кварц-карбонатна, $T = 100\text{—}150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 10\text{—}50\text{ мПа}$. За результатами аналізу типоморфізму кварцу жильні утворення Нагольного кряжу не є типовими гідротермальними жилами ні післямагматичного, ні метаморфогенного походження. Вони найближчі до так званих жил гідротермально-альпійського типу.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Bakumenko, I.T., Kosukhin, O.N., Pavlyshyn, V.I. and Chupin, V.P. (1979), *Reps USSR Acad. Sci.*, Vol. 248, No. 5, pp. 1194–1196 [in Russian].
[Бакуменко, І.Т., Косухин, О.Н., Павлишин, В.І., Чупин, В.П. (1979), *Докл. АН СССР*. **248**, № 5. С. 1194—1196.]
- Belous, A.I. (1994), *High-temperature metasomatic formations of the Sushchano-Perzhan zone of the Ukrainian Shield and their ore-controlling significance*, Abstract of PhD diss. of geol. sci., Nat. Univ. named T.G. Shevchenko, Kyiv, 21 p. [in Russian].
[Белоус, А.І. (1994), *Высокотемпературные метасоматические формации Суццано-Пержанской зоны Украинского щита и их рудоконтролирующее значение*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Киев: Нац. ун-т имени Т.Г. Шевченко. 21 с.]
- Buchinskaya, K.M. and Nechaev, S.V. (1990), *Geol. Journ.*, No. 3, Kyiv, pp. 22–32 [in Russian].
[Бучинская, К.М., Нечаев, С.В. (1990), *Геол. журн.* № 3. С. 22—32.]
- Bukanov, V.V. (1974), *Rock crystal of the Subpolar Urals*, Nauka, Leningrad, 210 p. [in Russian].
[Буканов, В.В. (1974), *Горный хрусталь Приполярного Урала*. Ленинград: Наука. 210 с.]
- Dolgov, Yu.A. (1968), *Thermodynamic features of the formation of granite chamber pegmatites*, Abstract of DrSc diss. geol.-min. sci., Moscow, 64 p. [in Russian].
[Долгов, Ю.А. (1968), *Термодинамические особенности формирования гранитных камерных пегматитов*, автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Москва. 64 с.]
- Dolgov, Yu.A. (1969), In book: *Conditions for the formation of piezo-optic minerals in pegmatites*, Nedra, Moscow, pp. 3–22 [in Russian].
[Долгов, Ю.А. (1969), *Становление гранитных интрузий и образование камерных пегматитов*. В кн.: *Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах*. Москва: Недра. С. 3—22.]
- Ermakov, N.P. (1957), *Works of VNIIP*, Vol. 1, Iss. 1, pp. 25–42 [in Russian].
[Ермаков, Н.П. (1957), *Тр. ВНИИП*. **1**, Вып. 1. С. 25—42.]
- Ivanyshin, M.N., Klochkov, V.T., Lychak, I.L., Tsarovskiy, I.D. and Chernyshkova, L.P. (1957), *Piezoelectric quartz pegmatites of Volyn (Ukrainian SSR)*, Publ. UkrSSR Acad. Sci., Kyiv, 204 p. [in Russian].
[Ивантишин, М.Н., Клочков, В.Т., Личак, И.Л., Царовский, И.Д., Чернышкова, Л.П. (1957), *Пьезокварцевые пегматиты Волины (Украинская ССР)*. Киев: Изд-во АН УССР. 204 с.]
- Galaburda, Yu.A., Pavlyshyn, V.I., Krasilshchikova, O.A. and Melnikov, V.S. (1978), *Regional and genetic mineralogy*, Vol. 1, pp. 48–58 [in Russian].
[Галабурда, Ю.А., Павлишин, В.І., Красильщикова, О.А., Мельников, В.С. (1978), *Региональная и генетич. минералогия*. Вып. 1. С. 48—58.]
- Kalyuzhnyi, V.A. (1979), *Dynamics of mineralogenesis based on the study of mineral-forming fluids (granitic chamber pegmatites and ore-bearing hydrothermalites of Ukraine)*, Abstract of DrSc diss. geol.-min. sci., Kyiv, 48 p. [in Russian].
[Калюжный, В.А. (1979), *Динамика минералогенеза на основе изучения минералообразующих флюидов (гранитные занорышевые пегматиты и рудоносные гидротермалиты Украины)*: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Киев. 48 с.]
- Kalyuzhnyi, V.A. and Gigiashvili, G.M. (1972), *Mineral. coll. Lvov Univ.*, No. 26, Iss. 3, Lvov, pp. 247–256 [in Russian].
[Калюжный, В.А., Гиגיашвили, Г.М. (1972), *Минерал. сб. Львов. ун-та*. № 26, вып. 3. С. 247—256.]
- Kalyuzhnyi, V.A. and Voznyak, D.K. (1967), *Mineral. coll. Lvov Univ.*, No. 21, Iss. 1, Lvov, pp. 49–61 [in Russian].
[Калюжный, В.А., Возняк, Д.К. (1967), *Минерал. сб. Львов. ун-та*. № 21, вып. 1. С. 49—61.]

- Kalyuzhnyi, V.A., Voznyak, D.K. and Naumko, I.M. (1986), *Geol. Journ.*, Vol. 46, No. 6, Kyiv, pp. 55-60 [in Russian].
[Калюжный, В.А., Возняк, Д.К., Наумко, И.М. (1986), *Геол. журн.* **46**, № 6. С. 55—60.]
- Kalyuzhnyi, V.A., Voznyak, D.K., Gigiashvili, G.M., Kalyuzhna, K.M., Lazarenko, O.Ye., Bulgakov, V.S. and Sorokin, Yu.G. (1971), *Mineraloutvoryuyuchi flyuvidy ta paragenезysy mineraliv pegmatyitiv zanoryshevogo typu Ukrayiny (ridki vkluychennya, termobarometriya, geokhimiya)*, Nauk. dumka, Kyiv, 216 p. [in Ukrainian].
[Калюжный, В.А., Возняк, Д.К., Гігіашвілі, Г.М., Калюжна, К.М., Лазаренко, О.Є., Булгаков, В.С., Сорокін, Ю.Г. (1971), *Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі включення, термобарометрія, геохімія)*. Київ: Наук. думка. 216 с.]
- Korchemagin, V.A., Panov, B.S. and Buturlinov, N.V. (1976), *Abstracts of reports of the 6th All-Union Sympos. on stable isotopes in geochemistry*, Moscow, pp. 176-177 [in Russian].
[Корчемагин, В.А., Панов, Б.С., Бутурлинов, Н.В. (1976), *Тез. докл. 6-го Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии*. Москва. С. 176—177.]
- Kurylo, M., Dyschuk, Yu., Cherniyenko, I. and Balan, Ye. (2009), *Geologist of Ukraine*, No. 1-2, pp. 105-114 [in Ukrainian].
[Курило, М., Дишук, Ю., Чернієнко, І., Балан, Є. (2009), *Геолог України*. № 1—2. С. 105—114.]
- Lazareva, I.I. (2006), *Geochemistry of Metasomate Formation Processes of the Sushchano-Perzhanska Zone and their Most Common Accessory Minerals (Ukrainian Shield)*, Abstract of PhD diss. geol. sci., Kyiv, 21 p. [in Ukrainian].
[Лазарева, І.І. (2006), *Геохімія процесів формування метасоматитів Суццано-Пержанської зони та їх найбільш розповсюджених акцесорних мінералів (Український щит)*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ. 21 с.]
- Lazarenko, E.K., Panov, B.S. and Pavlishin, V.I. (1975), *Mineralogy of the Donetsk basin*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Лазаренко, Е.К., Панов, Б.С., Павлишин, В.І. (1975), *Минералогия Донецкого бассейна*. Киев: Наук. думка. 502 с.]
- Lazarenko, E.K. and Pavlyshyn, V.I. (1974), In book: *Mineralogenesis. The study of pegmatites in the light of new data*, Publ. Bulgarian Acad. Sci., Sofia, pp. 125-132 [in Russian].
[Лазаренко, Е.К., Павлишин, В.І. (1974), В кн.: *Минералогенезис. Учение о пегматитах в свете новых данных*. София: Изд-во Болгарской АН. С. 125—132.]
- Lazarenko, E.K., Pavlyshyn, V.I., Lатыш, V.T. and Sorokin, Yu.G. (1973), *Morphology and genesis of chambered pegmatites of Volyn*, Publ. Lviv Univ., 359 p. [in Russian].
[Лазаренко, Е.К., Павлишин, В.І., Латыш, В.Т., Сорокин, Ю.Г. (1973), *Морфология и генезис камерных пегматитов Волыни*. Львов: Изд-во Львов. ун-та. 359 с.]
- Lazko, E.M. (1958), *Notes All-Union. Mineral. Soc.*, Iss. 1, pp. 93-95 [in Russian].
[Лазько, Е.М. (1958), *Зан. Всесоюз. минерал. об-ва*. Вып. 1. С. 93—95.]
- Lemmlin, H.G. (1942), *Morphological and genetic research of quartz*, Abstract of DrSc diss. geol.-min. sci., In-t of Crystallography, Filatovo, RU [in Russian].
[Леммлейн, Г.Г. (1942), *Морфолого-генетическое исследование кварца*: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Ин-т кристаллографии, Филатово.]
- Lemmlin, H.G. (1973), *Morphology and genesis of crystals*, Nauka, Moscow, 328 p. [in Russian].
[Леммлейн, Г.Г. (1973), *Морфология и генезис кристаллов*. Москва: Наука. 328 с.]
- Matyash, I.V., Litovchenko, A.S., Bagmut, N.N. and Proshko, V.Ya. (1981), *Radiospectroscopy of feldspars*, Nauk. dumka, Kyiv, 112 p. [in Russian].
[Матяш, И.В., Литовченко, А.С., Багмут, Н.Н., Прошко, В.Я. (1981), *Радиоспектроскопия полевых шпатов*. Киев: Наук. думка. 112 с.]
- Metalidi, S.V. and Nechaev, S.V. (1983), *Sushchano-Perzhansk zone (geology, mineralogy, ore content)*, Nauk. dumka, Kyiv, 135 p. [in Russian].
[Металиди, С.В., Нечаев, С.В. (1983), *Суццано-Пержанская зона (геология, минералогия, рудоносность)*. Киев: Наук. думка. 135 с.]
- Pavlyshyn, V.I. (1982), *Materials XIII Congr. Int. Mineral. Association: Morphology and phase equilibrium of minerals*, Publ. House Bolgar. AN, Varna, Sofia, pp. 81-85 [in Russian].
[Павлишин, В.І. (1982), *Материалы XIII конгр. Междунар. минерал. ассоциации: Морфология и фазовые равновесия минералов*. Варна, София: Изд-во Болгарской АН. С. 81—85.]
- Pavlyshyn, V.I. (1983), *Typtomorphism of quartz, micas and feldspars in endogenous formations*, Nauk. dumka, Kyiv, 232 p. [in Russian].
[Павлишин, В.І. (1983), *Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях*. Киев: Наук. думка. 232 с.]
- Pavlyshyn, V.I. (2012), *Materials of the mineral. seminar: Crystalline and solid non-crystalline state of mineral matter: problems of structuring, ordering and structure evolution*, Geoprint, Syktyvkar, RU, pp. 305-306 [in Russian].
[Павлишин, В.І. (2012), *Материалы минерал. семинар: Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры*. Сыктывкар: Геопринт. С. 305—306.]

- Pavlyshyn, V.I., Cherniyenko, N.M. and Lunova, I.M. (2023), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 45, No. 2, pp. 32-48 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.032>
- [Павлишин, В.І., Чернієнко, Н.М., Луньова, І.М. (2023), *Мінерал. журн.* **45**, № 2. С. 32—48.]
- Pavlyshyn, V.I., Cherniyenko, N.M. and Solomatina, L.O. (2022a), Coll. All-Ukrainian Sci. conf. "Geological structure and minerals of Ukraine", 12-13 Oct., 2022, IGMOF NAS of Ukraine, Kyiv, pp. 187-191 [in Ukrainian].
- [Павлишин, В.І., Чернієнко, Н.М., Соломатина, Л.О. (2022a), 36. тез Всеукр. наук. конф.: "Геологічна будова та корисні копалини України". 12-13 жовт., 2022. Київ: ІГМР НАН України. С. 187—191.]
- Pavlyshyn, V.I., Cherniyenko, N.M. and Solomatina, L.O. (2022b), Coll. materials: 12th sci. readings named acad. Yevhen Lazarenko "Mineralogy of Ukraine: current state and prospects", Publ. center Ivan Franko Lviv Univ., Lviv, pp. 68-73 [in Ukrainian].
- [Павлишин, В.І., Чернієнко, Н.М., Соломатина, Л.О. (2022b), 36. матеріалів: XII наук. читання імені акад. Є. Лазаренка "Мінералогія України: сучасний стан і перспективи". Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка. С. 68—73.]
- Pavlyshyn, V.I. and Vovk, P.K. (1971), *Izvestiya Vuzov. Geologiya i razvedka*, No. 3, pp. 27-37 [in Russian].
- [Павлишин, В.І., Вовк, П.К. (1971), *Изв. вузов. Геол. и разведка*. № 3. С. 27—37.]
- 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>
- [Павлишин, В.І., Возняк, Д.К. (2020), *Мінерал. журн. (Ukraine)*. **42**, № 1. С. 3—11.]
- Pavlyshyn, V.I., Gevorkyan, S.V. and Voznyak, D.K. (1978), In coll.: *Regional. and genetic mineralogy*, No. 1, pp. 26-47 [in Russian].
- [Павлишин, В.І., Геворкян, С.В., Возняк, Д.К. (1978), В сб.: *Региональная и генетич. минералогия*. Вып. 1. С. 26—47.]
- Pavlyshyn, V., Matkovsky, O. and Dovhyi, S. (2019), *History of mineralogy in Ukraine. From ancient times to the 90s of the 20th century*, Kyiv, 463 p. [in Ukrainian].
- [Павлишин, В., Матковский, О., Довгий, С. (2019), *Історія мінералогії в Україні. Від глибокої давнини до 90-х років XX ст.* Київ. 463 с.]
- Pavlyshyn, V.I., Melnikov, V.S. and Vovk, P.K. (1983), In coll.: *Geology and genesis of pegmatites*, Nauka, Leningrad, RU, pp. 131-144 [in Russian].
- [Павлишин, В.І., Мельников, В.С., Вовк, П.К. (1983), В сб.: *Геология и генезис пегматитов*. Ленинград: Наука. С. 131—144.]
- Pavlyshyn, V.I. and Dovgyi, S.A. (2007), Mineralogy of the Volynian chamber pegmatites, Ukraine, *Mineralogical Almanac*, Vol. 12, 125 p.
- Prikazchikov, L.A. (1964), *Reports of Soviet geologists at the 22nd session of the Int. Geol. Congress*, New Delhi, India, Publ. House Acad. Sci. USSR, Moscow [in Russian].
- [Приказчиков, Л.А. (1964), *Докл. советских геологов на 22 сессии Междунар. геолог. конгресса*. Москва: Изд-во АН СССР.]
- Shavlo, S.G., Kirikylitsa, S.I. and Knyazev, G.I. (1984), *Granite pegmatites of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
- [Шавло, С.Г., Кирикилица, С.И., Князев, Г.И. (1984), *Гранитные пегматиты Украины*. Киев: Наук. думка. 264 с.]
- Slobodian, B.I., Stepanyuk, L.M., Bondarenko, S.M., Pavlyshyn, V.I., Syomka, V.O., Vysotskyi, O.B. and Dovbush, T.I. (2018), *Tezy dopov. nauk. konf. 100-yuvileiu Natc. akad. nauk Ukrainy ta Derzhavnoi sluzhby heolohii ta nadr Ukrainy*, 2-4 Zhovt. 2018 p., M.P. Semenenko IGMOF of NAS of Ukraine, Kyiv, pp. 202-204 [in Ukrainian].
- [Слободян, Б.І., Степанюк, Л.М., Бондаренко, С.М., Павлишин, В.І., Сьомка, В.О., Висоцький, О.Б., Довбуш, Т.І. (2018), *Тези доп. наук. конф. до 100-ювілею Нац. акад. наук України та Держслужби геології та надр України*. 2—4 жовт. 2018 р. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. Київ. С. 202—204.]
- Sobolev, V.S. (1949), *Introduction to the mineralogy of silicates*, Publ. House Lviv. Univ., Lviv, 331 p. [in Russian].
- [Соболев, В.С. (1949), *Введение в минералогию силикатов*. Львов: Изд-во Львов. ун-та. 331 с.]
- Vovk, O.P. (2016), *Crystallomorphology of topaz and beryl in chambered pegmatites of the Korosten pluton (northwestern part of the Ukrainian Shield)*, Abstract of PhD diss. geol. sci., 21 p. [in Ukrainian].
- [Вовк, О.П. (2016), *Кристаломорфологія топазу і берилу камерних пегматитів Коростенського плутону (північно-західна частина Українського щита)*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ. 25 с.]
- Vovk, P.K. and Pavlyshyn, V.I. (1974), *Mineral. coll. Lvov Univ.*, No. 28, Iss. 1, Lvov, pp. 18-30 [in Russian].
- [Вовк, П.К., Павлишин, В.І. (1974), *Мінерал. сб. Львов. ун-та*. № 28, вып. 1. С. 18—30.]
- Voznyak, D.K. (1971), *Physico-chemical characteristics of mineral-forming solutions during the period of formation of pegmatite deposits of Volyn (according to inclusions in minerals)*, Abstract of PhD diss. geol.-min. sci., Kyiv, 28 p. [in Russian].
- [Возняк, Д.К. (1971), *Физико-химическая характеристика минералообразующих растворов периода формирования занорышей пегматитов Волыни (по включениям в минералах)*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Киев. 28 с.]

- Vozniak, D.K. (2007), *Microinclusion and reconstruction of the conditions of endogenous mineral formation*, Nauk. dumka, Kyiv, 279 p. [in Ukrainian].
 [Возняк, Д.К. (2007), *Мікрровключення та реконструкція умов ендогенного мінералоутворення*. Київ: Наук. думка. 279 с.]
- Voznyak, V., Galaburda, Yu., Belskyi, V. and Dovbush, T. (2015), *Materials Int. Sci. Conf., The fundamental importance and applied role of geological education and science*, Lviv, pp. 37-39 [in Ukrainian].
 [Возняк, Д., Галабурда, Ю., Бельський, В., Довбуш, Т. (2015), *Матеріали Міжнар. наук. конф.: Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки*. Львів. С. 37—39.]
- Vozniak, D.K. and Kalyuzhnyi, V.A. (1979), *Mineral. coll. Lvov Univ.*, No. 31, Iss. 2, Lvov, pp. 22-30 [in Russian].
 [Возняк, Д.К., Калюжний, В.А. (1979), *Минерал. сб. Львов. ун-та*. № 31, вып. 2. С. 22—30.]
- Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2001), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 23, No. 4, Kyiv, pp. 12-18 [in Ukrainian].
 [Возняк, Д.К., Павлишин, В.І. (2001), *Мінерал. журн.* **23**, № 4. С. 12—18.]
- Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 1, Kyiv, pp. 5-20 [in Ukrainian].
 [Возняк, Д.К., Павлишин, В.І. (2008), *Мінерал. журн.* **30**, № 1. С. 5—20.]
- Vynar, O.N. and Razumeeva, N.N. (1972), *Mineral. coll. Lviv Univ.*, No. 26, Iss. 2, Lvov, pp. 197-205 [in Russian].
 [Винар, О.Н., Разумеева, Н.Н. (1972), *Минерал. сб. Львов. ун-та*. № 26, вып. 2. С. 197—205.]
- Zinchenko, O.V. and Pavlyshyn, V.I. (1980), *Mineral. coll. Lvov Univ.*, No. 34, Vyp. 2, Lvov, pp. 53-61 [in Russian].
 [Зинченко, О.В., Павлишин, В.И. (1980), *Минерал. сб. Львов. ун-та*. № 34, вып. 2. С. 53—61.]

Received 15.01.2024

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 6. Genesis of lithium-bearing objects: chamber pegmatites of the Korosten pluton, the Perzhansky ore node, hydrothermals of the Nagolnyi Ridge (Donetsk Basin)

The genesis of lithium-bearing objects was characterized in the following sequence: chamber pegmatites of the Korosten pluton, the Perzhansky ore node, hydrothermals of the Nagolnyi Ridge (Donetsk basin). Chamber pegmatites of Volyn were genetically considered in the following aspect: 1) connection of pegmatites with host rocks; 2) the main stages of pegmatite formation — magmatic, pneumatolite, mineral formation in sinkholes, hydrothermal-metasomatic; 3) methods of formation of minerals — growth of minerals in magmatic melt and formation of graphic zone; recrystallization of magmatic material and the formation of pegmatoid, block and monomineral zones; the formation of an overburden and the free growth of crystals, including giant crystals. Physico-chemical conditions for the formation of pegmatites are given based on the results of the study of the inclusions of the mineral-forming environment. The Perzhansky ore node is a complex multi-metallic structure in which genetically different types of mineralization coexist, which are not predicted by classical mineragenic concentrations. The authors develop a hypothesis according to which the formation of ore-bearing metasomatites was carried out under the action of solutions that separated from the magma that produced the Perzhansky granites and deep fluids. A new vision of the formation of the Perzhansky deposit was born according to which CO₂ fluids — products of degassing, probably ultra-basic magma — took part in the crystallization of its mineralization. Gentelvin crystals grew during metasomatization of granites (pneumatolithic-hydrothermal processing of rocks) at $T = 500-250\text{ }^{\circ}\text{C}$. The Nagolnyi Ridge hydrothermals are a mysterious structure in the genetic sense, primarily because sulfide mineralization (galena, sphalerite, chalcopryite, etc.) is associated with lithium mineralization (cookeite, donbasite). Based on the analysis of the results of a detailed study of the most common mineral of hydrothermal veins — quartz, and the general mineralogy of the veins, the following conclusion was made: vein formations of the Nagolnyi Ridge are not typical hydrothermal veins of either post-magmatic or metamorphogenic origin. According to the general history of their formation, they are closest to the so-called veins of the hydrothermal-alpine type. The share of impurity meteoric water in juvenile water could reach 50%.

Keywords: nucleation, growth, change of minerals, magmatic process of mineralization, pneumatolysis, hydrothermal process, metasomatism, chamber pegmatites, deep fluids, Nagolnyi Ridge, Perzhansky ore node.