

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОТВОРЕННЯ
ІМЕНІ. М. П. СЕМЕНЕНКА

ДИСЕРТАНЦІЙНА РОБОТА НА ЗДОБУТТЯ СТУПЕНЮ
ДОКТОР ФІЛОСОФІЇ
ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ 103 НАУКИ ПРО ЗЕМЛЮ

КРИСТАЛОХІМІЯ СПОДУМЕНУ ТА ПЕТАЛІТУ
ШЕВЧЕНКІВСЬКОГО І ПОЛОХІВСЬКОГО РОДОВИЩ
У ЗВ'ЯЗКУ З ВИЛУЧЕННЯМ З НИХ ЛІТІЮ

Аспірант

Ярощук Дмитро Андрійович

Науковий керівник

Професор Павлишин Володимир Іванович

АНОТАЦІЯ.

Ярошук Дмитро Андрійович «».

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктор філософії за спеціальністю 103 – Науки про землю. Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення імені. М.П. Семененка

В данній роботі наведено основні результати отримані в ході лабораторного експерименту. Впроджовж дослідження (10/11/2022- 10/11/2025) я власноруч виготовив електрохімічні комірки, в яких провів експеримент в з концентратом α -сподумену, отриманим шляхом розділення в щільному середовищі з подрібненого керну, та γ -сподумену з β -сподуменом, отриманим нагріванням α -модифікації до 800°C та 1020°C відповідно, використано сподумен Шевченківського родовища та петаліт Полохівського родовища, точніше кажучи, досліджувався процес їх деградації, а також аналіз доступного гірського матеріалу з порівнянням кількох родовищ сподумену з інших континентів. також з концентратом петаліту. Також було досліджено за допомогою рентгенівської дифракції мінеральний склад відрізків пластин, які я використовував для виготовлення тонких шліфів. Для однієї з пластин, відібраної для отримання концентрату, рентгенівська дифракція проведена для середньої кількості частинок кожного класу розміру після процесу подрібнення. Також було проведено рентгенівську дифракцію зразків до та після обробки в комірках з мембранним сепаратором в електричному полі з використанням як електроліту солей натрію та магнію, зокрема NaNO_3 , NaCl , NaSO_4 та MgCl_2 . Дані дифракції були інтерпретовані мною за допомогою тимчасово безкоштовного програмного забезпечення. Цей метод цілком можливо масштабувати до напівпромислового але з допрацюванням конструкції комірок та збільшенням їх кількості, ф не розміру. На сьогодні в Україні електрокінетичні експерименти з концентратами сподумену та петаліту наскільки мені відомо –не проводили. Суттєвою перевагою методу є

використання в якості електролітів нетоксичні для людини солей натрію - кислотне та лужне середовище створюється при дисоціації води на електродах.

Ключові слова: літій, сподумен, петаліт, рідкіснометалеві пегматити, йонний обмін, звітріння, електрокінетика, зміна мінералів

This paper presents the main results obtained during the laboratory experiment. During the research (10/11/2022- 10/11/2025) I personally manufactured electrochemical cells in which I conducted an experiment with α -spodumene concentrate obtained by separation in a dense medium from crushed core, and γ -spodumene with β -spodumene obtained by heating the α -modification to 800°C and 1020°C, respectively, spodumene from the Shevchenko deposit and petalite from the Polokhiv deposit were used, more precisely, the process of their degradation was studied, as well as the analysis of available rock material with a comparison of several spodumene deposits from other continents. also with petalite concentrate. The mineral composition of the plate segments that I used to make thin sections was also investigated using X-ray diffraction. For one of the plates selected to obtain the concentrate, X-ray diffraction was performed for the average number of particles of each size class after the grinding process. X-ray diffraction of samples before and after treatment in cells with a membrane separator in an electric field was also performed using sodium and magnesium salts as electrolytes, in particular NaNO₃, NaCl, NaSO₄ and MgCl₂. The diffraction data were interpreted by me using temporarily free software. This method can be scaled up to a semi-industrial scale, but with the refinement of the cell design and an increase in their number, not size. To date, electrokinetic experiments with spodumene and petalite concentrates have not been conducted in Ukraine, as far as I know. A significant advantage of the method is the use of non-toxic sodium salts as electrolytes - an acidic and alkaline environment is created during the dissociation of water on the electrodes.

Keywords: lithium, spodumene, petalite, rare-metal pegmatites, ion exchange, weathering, electrokinetics, mineral alteration

	ВСТУП
1	ІСТОРІЯ РЕГІОНАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ СПОДУМЕНУ ТА ПЕТАЛІТУ
2	ГЕОЛОГІЧНИЙ ОПИС ШЕВЧЕНКІВСЬКОГО ТА ППОЛОХІВСЬКОГО РОДОВИЩ
3	ОПИС КІЛЬКОХ РОДОВИЩ ЛІТІЙВМІСНИХ МІНЕРАЛІВ З ІНШИХ КОНТИНЕНТІВ
3.1	БІКІТА (АФРИКА)
3.2	ПІВДЕННА КАРОЛІНА (США)
3.3	ПЕГМАТИТОВЕ ПОЛЕ КЕТ-ЛЕЙК-ВІННІПЕГ-РІВЕР.(КАНАДА)
3.4	МІНАС ЖЕРА (БРАЗИЛІЯ)
4	КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СПОДУМЕНУ ШЕВЧЕНКІВСЬКОГО РОДОВИЩА
5	ПРОЦЕСИ ЗМІНИ СПОДУМЕНУ
5.1	СПОДУМЕНІЗАЦІЯ ПЕТАЛІТУ
5.2	ПЕТАЛІТИЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ
5.3	ЗАМІЩЕННЯ СПОДУМЕНУ КВАРЦОМ
5.4	АЛЬБІТИЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ
5.5	МУСКОВІТИЗАЦІЯ ТА КУКЕЇТИЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ
5.6	МІКРОКЛІНІЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ
5.7	СТРУКТУРНІ ЗМІНИ СПОДУМЕНУ ПРИ НАГРІВАННІ
5.8	
6	КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЕТАЛІТУ ПОЛОХІВСЬКОГО РОДОВИЩА
7	ПРОЦЕСИ ЗМІНИ ПЕТАЛІТУ
7.1	СПОДУМЕНІЗАЦІЯ ПЕТАЛІТУ
7.2	
8	ОГЛЯД ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ЛІТІЄВИХ РУД ТА ВИЛУЧЕННЯ З НИХ ЛІТІЮ
8.1	КИСЛОТНІ МЕТОДИ
8.2	ЛУЖНІ МЕТОДИ
8.3	ВАПНЯКОВИЙ МЕТОД
8.4	МЕТОД ІЗ СЕРЕДНІМИ СОЛЯМИ
8.5	СУЛЬФАТНИЙ МЕТОД
8.6	НАТРІЙ-АЦЕТАТНИЙ МЕТОД
8.7	ВАПНЯКОВО-СУЛЬФАТНИЙ МЕТОД
8.8	ВАПНЯКОВО-ХЛОРИДНИЙ МЕТОД
8.9	МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЧИСТИХ СПОЛУК ЛІТІЮ З ВОДНИХ ВОЗЧИНІВ.
9	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОНЦЕНТРАТІВ СПОДУМЕНУ ТА ПЕТАЛІТУ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ
	ВИСНОВКИ
	ДОДАТКИ

Перелік публікацій за темою дослідження

	Назва публікації
1	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.04.003 ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ Частина 8. Методи збагачення літєвих руд і вилучення літію з їх концентратів В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. ВШ України, зав. відділу Д.А. Ярошук, аспірант Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 Мінералогічний журнал 2025, 46 (4).
2	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.01.003 ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ Частина 9. Генезис літєносних об'єктів: геохристалохімія рідкіснометалевих пегматитів Українського щита 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 Д.А. Ярошук, аспірант E-mail: mitya.yaroshchuk@gmail.com; orcid: 0000-0003-0190-8611 І.М. Луньова, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; orcid: 0000-0003-4670-0216 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 Мінералогічний журнал 2025, 47 (1).
3	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.02.020 ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ Частина 10. Генезис літєносних об'єктів: рідкіснометалеві пегматити Українського щита Д.А. Ярошук, аспірант В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. АН ВШ України, зав. відділу І.М. Луньова, канд. геол. наук, наук. співроб. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 Мінералогічний журнал 2025, 47 (2).

4	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.03.003 ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ Частина 11. Мінералогічні критерії пошуку та оцінки літієносних об'єктів: камерні пегматити В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. АН ВШ України, зав. відділу E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; ResearcherID: D-6558-2019 Д.А. Ярошук, аспірант E-mail: mitya.yaroshchuk@gmail.com; orcid: 0000-0003-0190-8611 І.М. Луньова, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; orcid: 0000-0003-4670-0216 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 Мінералогічний журнал 2025, 47 (3).
5	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.04.003 ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ Частина 12. Мінералогічні критерії пошуку та оцінки рідкіснометалевих пегматитів Українського щита В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. АН ВШ України, зав. відділу E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; orcid: 0009-0003-1122-6494 А.М. Таращан, д-р геол.-мін. наук, пров. наук. співроб. E-mail: tarashchanan@gmail.com; orcid: 0009-0003-6357-0449 Д.А. Ярошук, аспірант E-mail: mitya.yaroshchuk@gmail.com; orcid: 0000-0003-0190-8611 І.М. Луньова, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; orcid: 0000-0003-4670-0216 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 Мінералогічний журнал 2025, 47 (4).
6	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.48.01.017 УДК 549.553.34 (477) ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ Частина 13. Мінералогічні критерії пошуку та оцінки літієносних об'єктів: гідротермаліти Донецького басейну В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. АН ВШ України, зав. відділу E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; https://orcid.org/0009-0003-1122-6494 Д.А. Ярошук, аспірант

	E-mail: mitya.yaroshchuk@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-0190-8611 I.M. Луньова, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-4670-0216 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 Мінералогічний журнал 2026, 48 (1).
7	https://doi.org/10.15407/mineraljournal.48.02.019 УДК 549.553.34 (477) ЛІТІЙ У НАДРАХ УКРАЇНИ. Частина 14. Мінералогічні критерії пошуку та оцінки рідкіснометалевих гранітів і метасоматитів на території Українського щита В.І. Павлишин 1, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. АН ВШ України, зав. відділу E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; https://orcid.org/0009-0003-1122-6494 Д.А. Ярощук 1, аспірант E-mail: mitya.yaroshchuk@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-0190-8611 I.M. Луньова 1, 2, канд. геол. наук, наук. співроб. E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-4670-0216 1 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34 2 ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України" 03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34-а Мінералогічний журнал 2026, 48 (2).

ВСТУП

Сподумен та петаліт використовують як сировину для отримання солей літію. Кристалохімія мінералів, тобто їх хімічний склад та кристалічна структура, визначає їх фізичні властивості. Процеси збагачення руди ґрунтуються якраз на відмінності фізичних властивостей мінералів, якими складена руда. Надра неоднорідна система тож в межах одного рудного тіла наявні структурні та хімічні різновиди одного і тогож мінералу – хімічні та структурні різновиди мінералів, які зазнали трансформації під впливом гіпабісальних факторів та такі, що пережили абісальні перетворення.

Застосовують літій не тільки при виробництві батарей - у скляній та керамічній промисловості, при виплавці легких сплавів металів, додають у консистентні мастила (Літол), для виробництва низки медикаментів. Літійалюмінійгідрид - цінний реагент для численних реакцій органічного синтезу. Металічний літій та літієві сполуки знайшли застосування у виробництві пластмас та синтетичного каучуку (Kogan, 1959).

Для дослідження було використано зразки керну з Шевченківського родовища відібрані з технологічної свердловини пробуреної у 1989 році, які зберігались в літотеці ІГМР НАН України. Зразки з полохівського родовища та концентрат петаліту для досліджень було надано головним геологом ТОВ «УКРЛІТІЙВИДОБУВАННЯ» Михайлом Валентиновичем Гейченко.

Метою дослідження було експериментально вивчити структурні зміни мінералів з концентратів сподумену та петаліту при взаємодії з водними розчинами солей в електричному полі, а також дослідити мінеральний склад наявних зразків.

Концентрат сподумену було отримано методом розділення мінералів у важких рідинах. Термічна обробка сподумену дозволила отримати його гамма та бета модифікації, які також були опробовані у комірках з електролітом.

Обробка проб в електрохімічних комірках з прикладеним електричного поля мала на меті дослідити процес хімічного звітнення сподумену та петаліту у спрощеній моделі природної системи.

Рентген-фазовий аналіз (XRD) на приладі BRUKER D8 ADVANCE було виконано в центрі колективного користування приладами Інституту фізичної хімії НАН України. Аналіз та інтерпретація рентгенограм робилися мною особисто у програмі MATCH 4 з використанням бази банних AMSCD.

Аналіз проб електроліту на вміст літію виконано на мас-спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-MS Thermo Scientific ELEMENT2 в нашому інституті.

З декількох зразків мною особисто було виготовлено тонкі петрографічні шліфи з тих самих зразків що аналізували на дифрактометрі для вивчення у поляризованому світлі під оптичним мікроскопом.

Використовувалися при виготовленні та вивченні мікроскоп МП-3 з фото-приставкою.

У час навчання в аспірантурі, мною випробувано електрокінетичний метод, який є досить поширеним у аналітичній хімії для аналізу кількісного та якісного складу металів у речовині за рахунок різниці їх зарядів, гідратації іонів та рухомості в розчинах. Електрохімічні методи аналізу дозволяють вимірювати потенціал одного з електродів (потенціометрія), опір комірки або електропровідність розчину (кондуктометрія). вимірюють силу струму, що проходить через розчин (вольт амперметричні методи, зокрема полярографія). При прикладанні електричного поля до системи на поверхні електродів протікають окисно-відновні реакції, тобто електроліз розчину. Для Кулонометричного методу потрібно виміряти кількість витрачений ватт-годин, достатніх щоб провести повне окиснення або відновлення речовини, можна визначити масу речовини з розчину що аналізувався. (Blagotskiy, 1988)

Тож виникла ідея поєднати кристалохімічний, геохімічний та електрохімічний підходи. Мною власноруч було зібрано електрохімічні комірки, конструкція яких описана в останньому розділі дисертації. У цій системі я передбачаю як фактори впливу різкий градієнт значення рН у зоні розміщення зразка і електрофоретичний ефект тяжіння вилучених з кристалічної ґратки катіонів у розчині до аноду. У комірки завантажували

концентрат сподумену з Шевченківського родовища отриманий мною методом розділення у важкій рідині та концентрат петаліту Полохівського родовища наданий для досліджень Михайлом Гейченко (головний геолог УКРЛІТІЙВИДОБУВАННЯ ТОВ). Отримані результати дослідження процесів взаємодії згаданих вище мінералів із розчинами солей у системі з мікропористою мембраною сепаратором між розчином та порошком мінералів в електричному полі можуть бути покладені в основу для розробки технології безпосереднього вилучення літію з мінералів у розчин без використання концентрованих кислот та лугів, адже вони синтезуються з солі електроліту у комірках за рахунок електрохімічних процесів та електродних реакцій.

Подібні експерименти робили з літійвмісними розчинами та з додаванням у камери концентрованих кислот або лугів – відмінність нашого методу полягає в синтезі кислот та лугів безпосередньо у комірці за рахунок електролізу.

При рентген фазовому аналізі необроблених кінетично зразків вперше виявлено нові рідкіснометалеві мінерали, які раніш не описувалися для цих родовищ:

Полохівське:

- 1) Протопіроксен – $(\text{Li}_{0,23}, \text{Sc}_{0,2})_{0,46} \text{Mg}_{1,54} [\text{Si}_2\text{O}_6]$
- 2) Лантаніт – $\text{Ce}_2 [\text{CO}_3]_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$
- 3) Бавеніт – $\text{Ca}_4 \text{Be}_{2+x} \text{Al}_{2-x} [\text{Si}_9\text{O}_{26-x}] (\text{OH})_2$
- 4) Li –кварц - $\text{Al}_{0,05} \text{Li}_{0,05} [\text{Si}_{0,95} \text{O}_2]$

Шевченківське:

- 1) Бавеніт – $\text{Ca}_4 \text{Be}_{2+x} \text{Al}_{2-x} [\text{Si}_9\text{O}_{26-x}] (\text{OH})_2$
- 2) Лукасит – $\text{Ce Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})$
- 3) Майзерит - $\text{K}_{1,5-x}(\text{Ca}, \text{Y}\{\text{Ce}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{La}\}_3)_5[\text{Si}_6\text{O}_{15}][\text{Si}_2\text{O}_7] (\text{OH}, \text{F})_2$
- 4) Бікітаїт - $\text{Li Al} [\text{Si}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{Ga Li} [\text{Si}_2\text{O}_6]$
- 6) $\text{Li}_{0,16} \text{Rb}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{16}]$
- 7) $\text{Cs}_2 [\text{Si}_2\text{O}_8]$
- 8) $\text{Li C}_{12} \text{N}_2$

1. ІСТОРІЯ РЕГІОНАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ СПОДУМЕНУ ТА ПЕТАЛІТУ

У 1790-х роках бразильський вчений, поет і державний діяч Хосе Бонефасіу де Андрада-е-Сілва відкрив два нових мінерали на шведському острові Уте та назвав їх петалітом та сподуменом. У 1817 році шведський вчений Йохан Август Арфведсон, який працював у лабораторії хіміка та професора медицини та фармації барона Йонса Якоба Берцеліуса, розгадав таємницю цих мінералів. Він виділив сульфат, який не містив жодного з відомих лужних або лужноземельних металів. Арфведсон назвав новий елемент літієм від грецького слова *lithos*, що означає камінь, через його сірий, кам'янисто-подібний вигляд.

Мінерали літію нахталт сподумену та петаліту знаходили на всіх континентах. (Shmakin, 1986).

Вперше для лікування афективних розладів солі літію почали застосовувати античні медики. Вони відкрили їх якості емпіричним шляхом, застосовуючи мінеральні води з їх високою концентрацією і не мали наукового уявлення про їх біохімічні властивості. Існують згадки про використання давньоримськими лікарями лужних мінеральних вод, що містять літій, із джерел у Північній Італії, для лікування хворих, які перебували у стані «ажитації» або «ейфорії». Наприклад, у II столітті зв. е. римський медик грецького походження Соран Ефеський рекомендував «природні води, такі, як лужні джерела» на лікування «манії». У V столітті Целій Авреліан у перекладі латиною книги Сорана Ефеського «Про гострі та хронічні хвороби» (лат. *De morbis acutis et chronicis*) також пише про цей метод лікування манії. У середньовічній Європі вважалося, що деякі джерела мають особливі властивості. Особливо були відомими джерела в St Fillans [англ.], Гірському селищі в Шотландії. Сучасними вченими встановлено, що містять високу концентрацію літію (Drabkin, I E (1951). "Soranus and his system of medicine". *Bulletin of the History of Medicine*. 25 (6): 503–18. PMID 14886677.).

Перша згадка про використання солей літію в науковій медицині у 1859 для лікування подагри, оскільки в лабораторних умовах вони підвищують розчинність кристалів сечової кислоти. Однак рівні літію в організмі, які були потрібні для цього, виявилися токсичними. Тим не менш, уявлення про те, що літій сприяє розчиненню уратів, накопичення яких в організмі вважалося причиною багатьох хвороб, призвело до появи безлічі тоніків; найбільш відомий з них - 7 Up, що з'явився в 1929 під назвою Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda, зі складу якого цитрат літію був виключений тільки в 1950, після заборони на його застосування у США (<https://fivestartrading-holland.eu/blog/the-american-soft-drink-brand-7up/?lang=en>).

З кінця 19 століття і до 1940 р. основними джерелом отримання сполук літію слугували лепідоліт та амблігоніт (50% світового видобутку), циннвальдит (30%) та сподумен (20%). В даний час практичне використання знаходять сподумен (понад 50% світового видобутку сполук літію), лепідоліт (>20%), петаліт (>10%), амблігоніт і циннвальдит не згадуючи про літійвмісну ропу та виробничі води газо- та нафто-видобутку. Масштабний Пошук мінеральної сировини для одержання металевих літію та його солей мав місце десь з 45-го кажучи за всі континенти.

У 1911 р. петаліт було виявлено у значних кількостях В. І. Крижановським у Липівці на Середньому Уралі. При огляді в 1945 р. знову відкритих родовищ Калбінського хребта петаліт був виявлений у вигляді великих кристалів розміром понад 1 м. Кристали петаліту здебільшого були сильно змінені і перетворені на дрібнозернистий агрегат різних мінералів. Одним із перших почав досліджувати сподумен та петаліт на Забайкаллі А.І.Гінзбург (Ginzburg, 1949).

У 1946 р. В пегматитах одного із сподуменових родовищ Східного Забайкалля було виявлено петаліт у вигляді напівпрозорих скупчень неправильної форми білого та світло-рожевого кольору. Ці скупчення перебували у сподуменовому пегматиті в тісній асоціації з поліхромним турмаліном і лепідолітом.

Гінзбург повернувся до питань, порушених у роботах 1944 і 1950 рр., зібравши новий фактичний матеріал, який потребував узагальнення.

У 1950—1951 рр. Г. М. Тарновським на тому ж родовищі у порожнинах альбітизованого пегматиту було виявлено великі кристали абсолютно прозорого безбарвного петаліту - касториту. У 1951-1952 р.р. було встановлено, що петаліт широко поширений у сподуменових пегматитах та представлений трьома різними генераціями (Ginzburg and Gushina, 1954).

До Другої світової війни концентрати мінералів літію отримували переважно ручним рудорозбиранням великих кристалів (сподумен) або мономінеральних агрегатів (лепідоліт), тому розроблялися головним чином велико-кристалічні родовища. Однак при рудорозборці навіть великокристалічних залягань вилучення літію в концентрат рідко перевищувало 50% через присутність у кристалах мінералів численних зростків. Проте розбирання мінералів в даний час ще застосовується для збагачення велико-кристалічного сподумена, хоча даний метод збагачення вже не має колишнього значення. Для отримання концентратів сподумена застосовується руда, що містить $>1\%$ Li_2O (1,2-1,4%), відомо використання і бідніших руд (до 0,7% Li_2O).

У 1959 році було опубліковано брошури «Довідник для геологів вимоги промисловості до мінеральної сировини №41 Літій (Kogan, 1959).

Можна припустити, що на етапі загострення «холодної війни» яке мало місце у 1960р., проводилися масштабні геологорозвідувальні роботи на пошук мінеральної сировини для забезпечення військової промисловості. З цим також пов'язана складність пошуку інформації, адже ці роботи були під грифом «секретно» або «для службового користування». Наприклад навіть у дисертаційній роботі Кічурчака нема жодної згадки про місце відбору проб сподуменів, які він досліджував (Kichurchak, 1988)

На території Українського Щита перша знахідка сподумену у пегматитах датована 1957 р, і була описана у 1960 (Kushev 1960, 1961). Під час огляду керну однієї зі свердловин В. Кушев помітив помилку в первинному описі

керну – там сподумен назвали діопсидом. Після відбору зразків Кушев повів їх на лабораторні дослідження, де підтвердили що це саме сподумен.

Кушевим також описані знахідки сподумену у метасоматичних кварцитах, мраморовидних доломітах та в гранітах центральної частини УЩ. Відомі знахідки акцесорного сподумену у пегматитах центральної частини УЩ, аляскітах с. Нова Лакспа та камерних пегматитах Волині (Bezpalko et. al, 1976; Litovchenko, 1966; Liahovich, 1967). Ним наводяться значення різниці вмісту літію для зразків сподумену зі східної (5,20-7,68% Li_2O) та центральної (3,14 – 5,71% Li_2O) частин УЩ. Це пов'язують з нестійкістю мінералу, яка викликає ізоморфні заміщення літію в кристалічній ґратці.

У 1975 році, було видано ГОСТ 8774-75 Літій. Технічні умови, який присвячено літію в металічній формі. Залишається незрозумілим звідки саме в радянському союзі отримували літійвмісну сировину для його отримання. Можу зробити припущення що з родовищ розташованих у Забайкаллі, сподумен та петаліт з яких вивчав А.І. Гінзбург (Ginzburg, 1949)

Тим не менш, перші родовища на в межах УЩ було відкрито майже 30 років потому. Шевченківське родовище розташоване у Донецькій області було відкрито під час глибинного геологічного картування у 1982 р.. Належить до Приазовського мегаблоку Українського щита, Західноприазовський металогенічний район. У 1983—1986 роках породили лабораторні дослідження проб з технологічних свердловин на предмет мінерального складу та збагачуваності.

Полохівське родовище відкрито ДГП “Кіровгеологія” під час проведення прогнозногеологічних робіт масштабу 1 : 50000 на пошук урану і золота в південно-західній частині Корсунь-Новомиргородського плутону в 1989—1994 рр. Розташоване у Новоукраїнському районі Кіровоградської області. У 1996—2005 рр. відбірану технологічну пробу масою 3 т та проведено технологічні дослідження літєвих руд за безвідходною технологією в профільних наукових і виробничих установах України. (Syomka and Slobodyan, 2025)

Генезис рідкіснометалевих пегматитів і ,зокрема, сподуменів з петалітами, які вони містять, одвічна дискусійна тема, тож існує декілька точок зору з приводу їх виникнення. Хтось вважає що алюмосилікати літію виникли метасоматичним шляхом в процесі заміщення калію у первинних мікроклінах літієм, який було принесено з розчинами. Існує думка, що сподумен та петаліт первинні метасоматизовані мінерали, що рекомбінували між собою, але виникли з залишкового розплав-розчину , або «пегматитової магми». На мою думку на різних ділянках надр могли мати місце обидві кінетичні моделі, і для кожного родовища послідовності розчинення або заміщення будуть різними, тож доцільно розглянути хімію літію, для розуміння імовірних комбінацій, але нам відомий хімізм літію на повархні землі при атмосферному тиску в кисневій атмосфері, як він поведився на глибині при іншому складі атмосферного повітря достеменно невідомо. Дослідники проводили експерименти з синтезу сподумену та петаліту із простих сполук, впродовж яких отримували також евкриптит, вергіліт та інші проміжні перехідні фази «недобудованого сподумену» (Trufanova, Gluk. 1986).

У наші дні літій здебільшого використовують як електроліт при виробництві акумуляторних батарей, проте цьому передувало проміжок часу, коли літій застосовували для виготовлення мастил, у системах охолодження повітря, додавали у сплави металів та кераміку, для виготовлення емалей, у твердому паливі, для виготовлення лікарських препаратів та у багатьох реакціях синтезу хімічних сполук. Розвиток елементів живлення в яких сполуки літію генерують електро-рушійну силу був спричинений досягненнями налагодженням рентабельної технології виготовлення іон провідного розділювача між електродами.

Літій входить до I групи періодичної системи хімічних елементів і належить до лужних металів . Він був відкритий 1817 р. шведським хіміком Арфедсоном , а в металевому вигляді вперше виділений 1818 р. Літій представляє собою метал сріблясто-білого кольору (на повітрі швидко тьмяніє

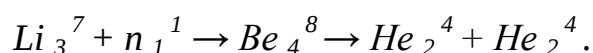
) з об'ємно-центрованою кубічною структурою ґратки . Атомний та іонний радіуси його відповідно рівні 1,56 А та 0,78 А, значно менші , ніж в інших лужних металів : натрію , калію , рубідію та цезію . З Усіх твердих елементів літій має саму малу атомну вагу (6,940) і найменшу питому вагу (0,534). Він майже вдвічі легше води , плаває в бензині , легше алюмінію в 5 разів, а магнію в 3,3 рази. Твердість його дорівнює 0,6 за шкалою Мооса , він легко ріжеться ножом . Літій м'якший за свинець , але твердіше натрію , калію , рубідію та цезію ; ковкий і тягучий ; подібно свинцю , прокочується в листи до будь-якої товщини , добре обробляється пресуванням ; при холодній деформації не зміцнюється. Температура плавлення літію 186°, температура кипіння точно не встановлена і знаходиться в межах між 1300-1400 °.

Характерний дуже великий інтервал між точками плавлення та кипіння . Питома теплоємність вище , ніж у решти відомих елементів , близька до питомої теплоємності води .

Трохи згадаю хімію літію при атмосферному тиску й температури 20 °С. Літій має велику реакційну здатність , але меншу , ніж у інших лужних металів; характеризується великою спорідненістю до кисню, водню, азоту, фосфору та сірки, проте в сухому повітрі та сухому кисні стійок до температури 200 ° та не окиснюється . При зіткненні з вологим повітрям дуже швидко реагує з киснем та азотом та покривається шаром Li_2O , LiOH і Li_3N тому зберігати його можна тільки в закупорених банках під шаром парафіну або гасу. При нагріванні реагує з воднем, хлором, парами бромю, йоду і сірки. Добре розчиняється в розведених і дуже повільно у концентрованих сірчаній кислоті, в соляній кислоті розчиняється бурхливо; у концентрованій азотної кислоті плавиться і займається. З водою реагує швидко, але не спалахує і не викликає вибухів. Літій утворює сплави зі багатьма металами : алюмінієм, магнієм, міддю, свинцем, цинком, оловом, кальцієм, сурмою, вісмутом, галієм, індієм, а також з миш'яком, кремнієм та ін; з ртуттю він утворює амальгаму. Деякі сплави літію з металами мають дуже високі температури плавлення, значно вищими за температуру плавлення не тільки літію, а й основного металу, що

входить до складу сплаву. Відомі різноманітні органічні сполуки літію. Хоча літій і є лужним металом, він по багатьох властивостях стоїть ближче до лужноземельних металів (II група періодичної системи), особливо до магнію. Від лужних металів він відрізняється здатністю утворювати подвійні та комплексні солі, сполуки з кремнієм (Li_6Si_2), азотом (Li_3N) та безпосередньо з вуглецем (Li_2C_2). Температура його плавлення та кипіння вище, ніж у лужних металів; деякі його солі - фторид, фосфат і карбонат - важко розчиняються. За здатністю з'єднання з металами, а також щодо теплоти розчинення у воді, теплоти утворення та розчинення безводних окислів він ближче стоїть до лужноземельних елементів. Налічуються десятки неметалевих сполук літію. З них найбільш важливе промислове значення мають окис літію (Li_2O), гідроокис літію (LiOH), хлорид літію (LiCl), фторид літію (LiF), карбонат літію (Li_2CO_3), гідрид літію (LiH), алюмогідрид літію (LiAlH_4).

Природний літій складається з двох стабільних ізотопів: літію-6 (міститься в кількості 7,40-7,52%) і літію-7 (міститься в кількості 92,48-92,60%). Відомі радіоактивні ізотопи: літій-5 з дуже малим періодом напіврозпаду, літій-8 з періодом напіврозпаду 0,84 сек. та літій-9 з періодом напіврозпаду 0,17 сек. Поперечний переріз поглинання теплових нейтронів у природного літію 67 ± 2 барна, у ізотопу літій-6 - 910 барнам, а у ізотопу літій-7 складає лише 0,033 барна. При бомбардуванні протонами ядро ізотопу літій-7 перетворюється на берилій, який одразу розпадається за наступною схемою:



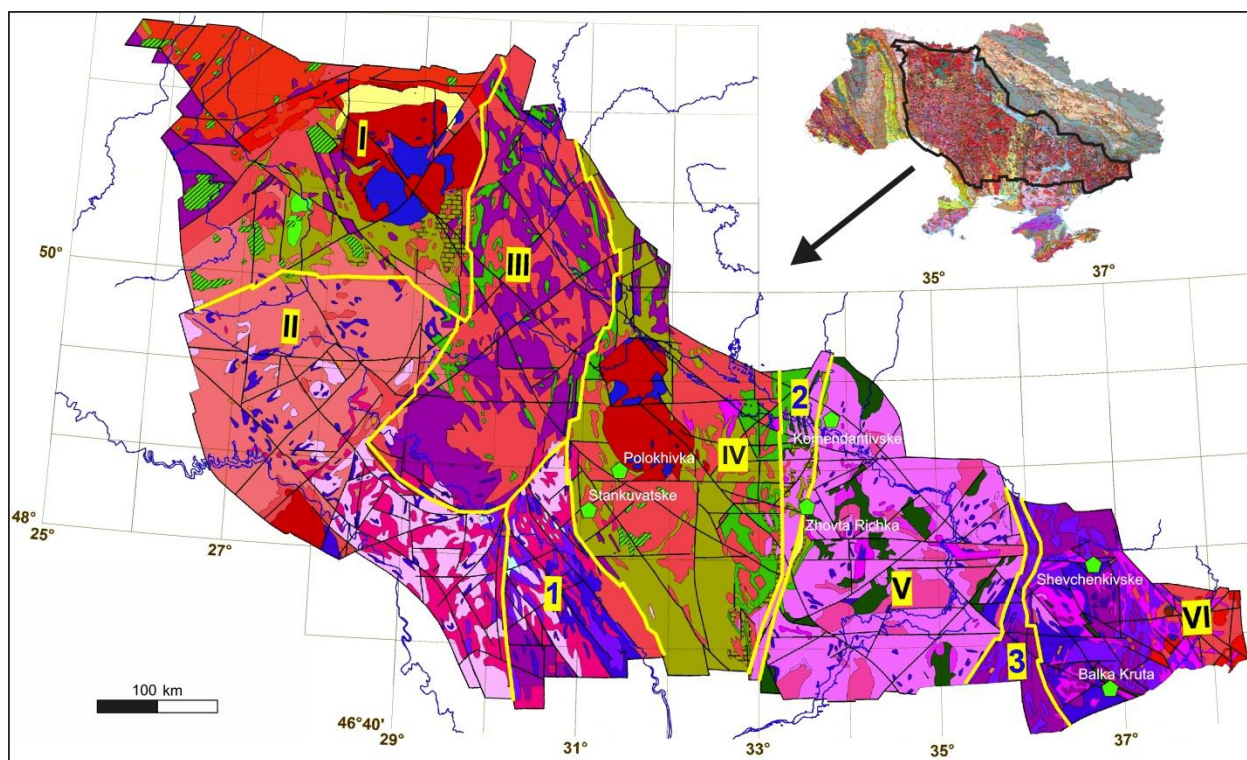
Ця реакція розщеплення літію виділяє дуже велику кількість тепла (значно більше, ніж реакція розщеплення урану), але практичного значення в ядерній енергетиці вона не має внаслідок малої ймовірності влучання протонів у ядро Літію-7.

Літій за іонним радіусом ближче не до натрію, а до магнію, заліза (II), алюмінію та в мінералах відіграє роль лужноземельного металу. Тому ізоморфізм літію Mg, Fe (II), рідше з Al (у цих випадках у природних

сполуках завжди дотримується шестерна координація) - також досить характерна його геохімічна особливість. Нею пояснюється те, що літій входить до складу багатьох магнезіально-залізистих мінералів (біотити, амфіболи, турмаліни); відомо багато випадків прямого заміщення магнію літієм, а мусковітах (слюдах) літій може заміщати і алюміній без істотної зміни їх структури.

2. СТИСЛА ГЕОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ШЕВЧЕНКІВСЬКОГО ТА ПОЛОХІВСЬКОГО РОДОВИЩ

Шевченківське родовище. Літієва мінералізація зосереджена в альбіт-сподуменових; мікроклін-сподуменових, петаліт-сподуменових пегматитах. Сподуменовий різновид руд поширений у всіх рудоносних пегматитових тілах і в загальному балансі літієвих руд складає 90 %. Виявлені пегматитові жили розташовані компактно, мають круте падіння, північне простягання, складну зональну будову, з різкими коливаннями потужності. Основні рудні мінерали сподумен і петаліт; супутні – літієві слюди і фосфати літію, мінерали ніобію, танталу та берилію, що присутні у вигляді акцесорних домішок.



Шевченківське родовище (WGS-84: E36.700, N47.900) рідкіснометалевих пегматитів розташоване в зоні зчленування Шевченківської грабен-монокліналі з Федорівською грабен-синкліналлю у кристалічних породах тернуватської товщі, що знаходиться на північному заході Приазовського мегаблоку.

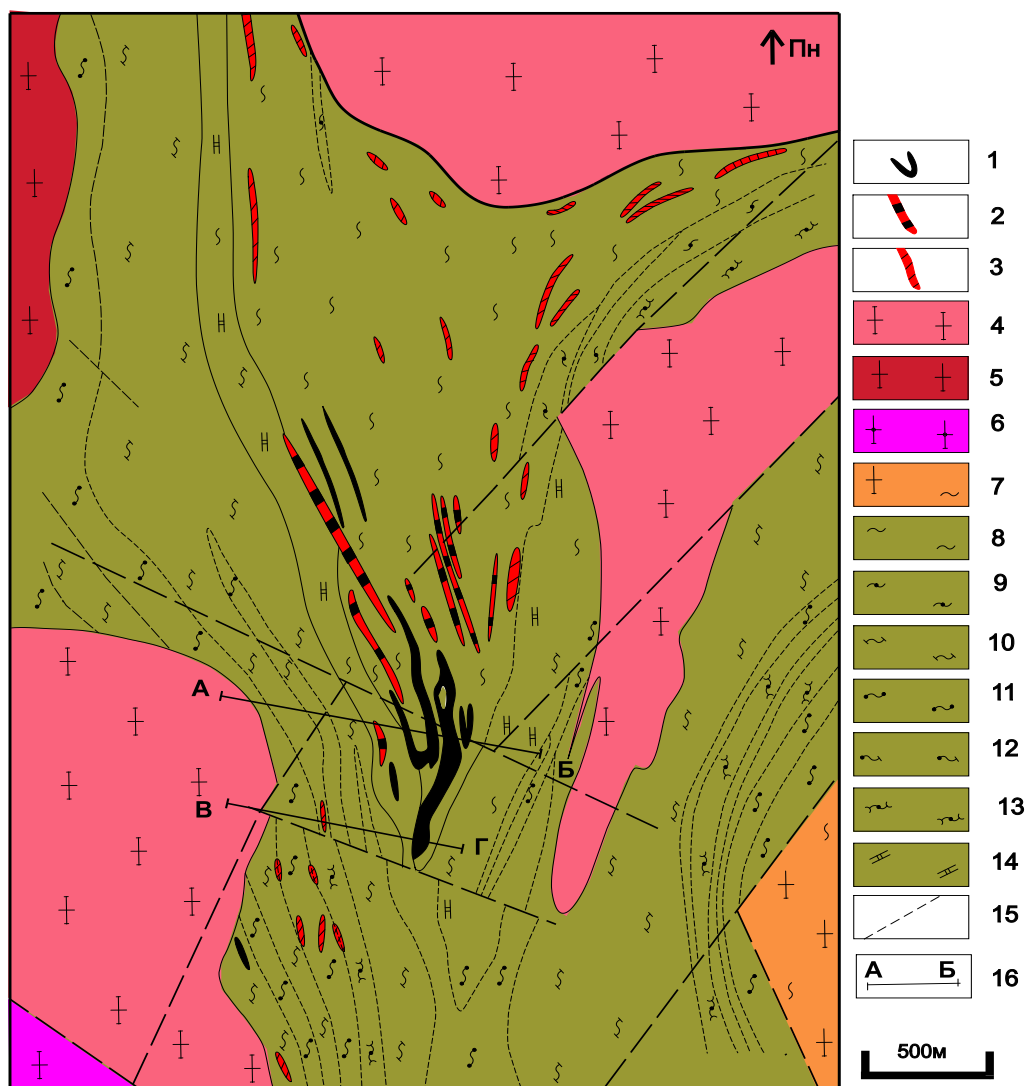


Рис.2.3 – Геологічна карта Шевченківського родовища.

Пегматити: 1 – альбіт-сподуменові; 2 – альбіт-мікроклінові, альбітові; 3 – мікроклінові, мікроклін-олігоклазові керамічні; граніти: 4 – мусковіт-біотитові; 5 – біотитові; 6 – амфібол-біотитові меланократові, гранодіорити; 7 – мігматити біотитові; кристалічні сланці: 8 – біотитові; 9 – амфібол-біотитові; 10 – мусковіт-біотитові з кордієритом і силіманітом; 11 – гранат-біотитові з кордієритом і силіманітом; 12 – гранат-мусковіт-біотитові; 13 – біотит-піроксен-амфіболові; 14 – кальцифіри скарновані; 15 – розломи; 16 – лінії геологічних розрізів.

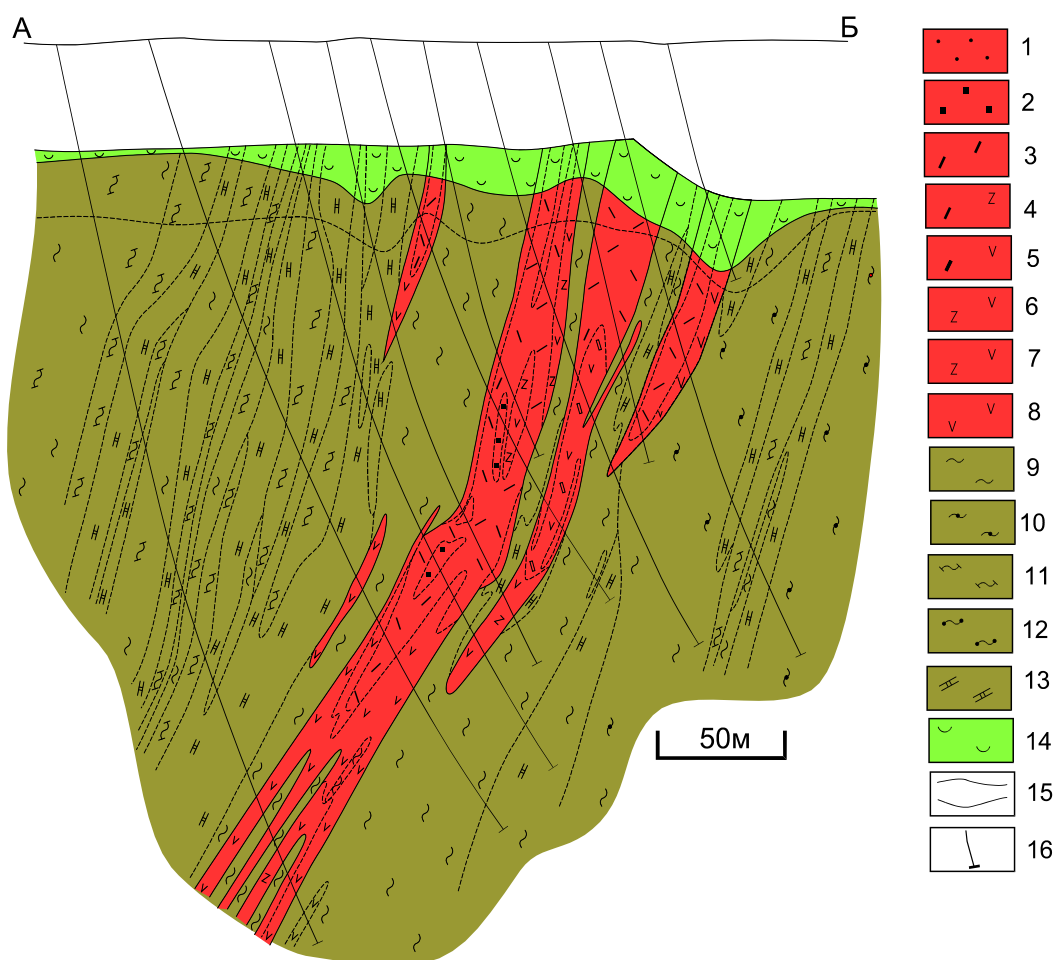


Рис. 2.4 – Геологічний розріз Шевченківського родовища по лінії А-Б.

1 – 8 – пегматити рідкіснометалеві: 1 – зона блокового кварцу; 2 – сподумен-петалітова зона; 3 – альбіт-сподуменова зона; 4 – альбіт-мікроклін-сподуменова зона; 5 – кварц-альбітова зона зі сподуменом; 6 – мікроклін-альбітова зона; 7 – кварц-альбітова зона; 9 – 12 – кристалічні сланці: 9 – біотитові; 10 – амфібол-біотитові; 11 – мусковіт-біотитові з кордієритом і силіманітом; 12 – гранат-біотитові з кордієритом і силіманітом; 13 – скановані кальцифіри; 14 – кора вивітрювання кристалічних порід; 15 – осадові породи чохла; 16 – бурові свердловини.

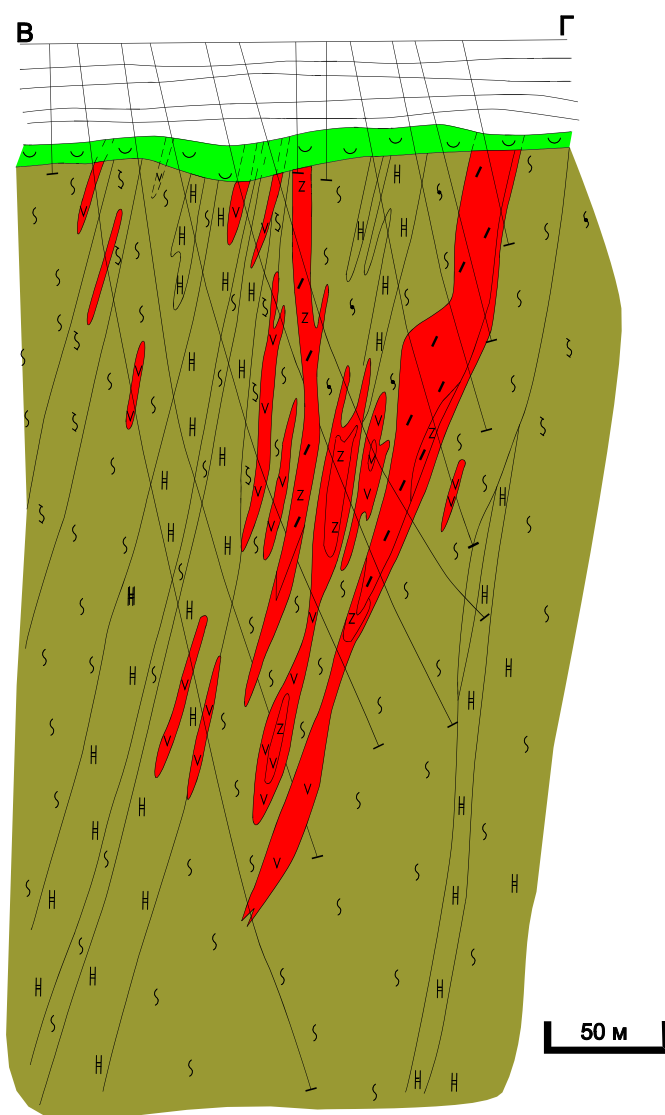


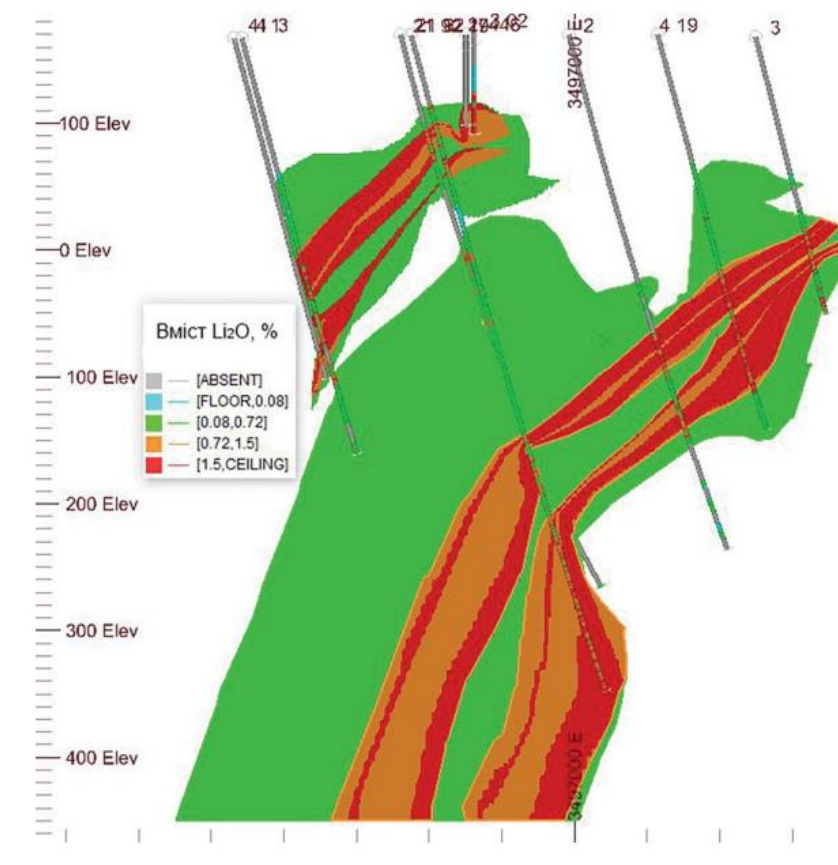
Рис. 2.5 – Геологічний розріз Шевченківського родовища по лінії В-Г.

Альбіт-сподумен-петалітові пегматити Шевченківського родовища мають деякі кристалохімічні особливості, не характерні для високодиференційованих рідкіснометалевих пегматитів класичного типу (Солодов Н. А, 1985). Це повна відсутність типових мінералів, таких як: берил, поліхромний турмалін, лепідоліт та незначна кількість фосфатів літію, і танталоніобатів. Звичайними акцесорними мінералами є хризоберил, силіманіт і Fe-кордієрит. Поширення асоціації гранат (альмандин) і мусковіт + силіманіт свідчить про високий вміст алюмінію. За типами мінеральних асоціацій виділяють сім структурно-

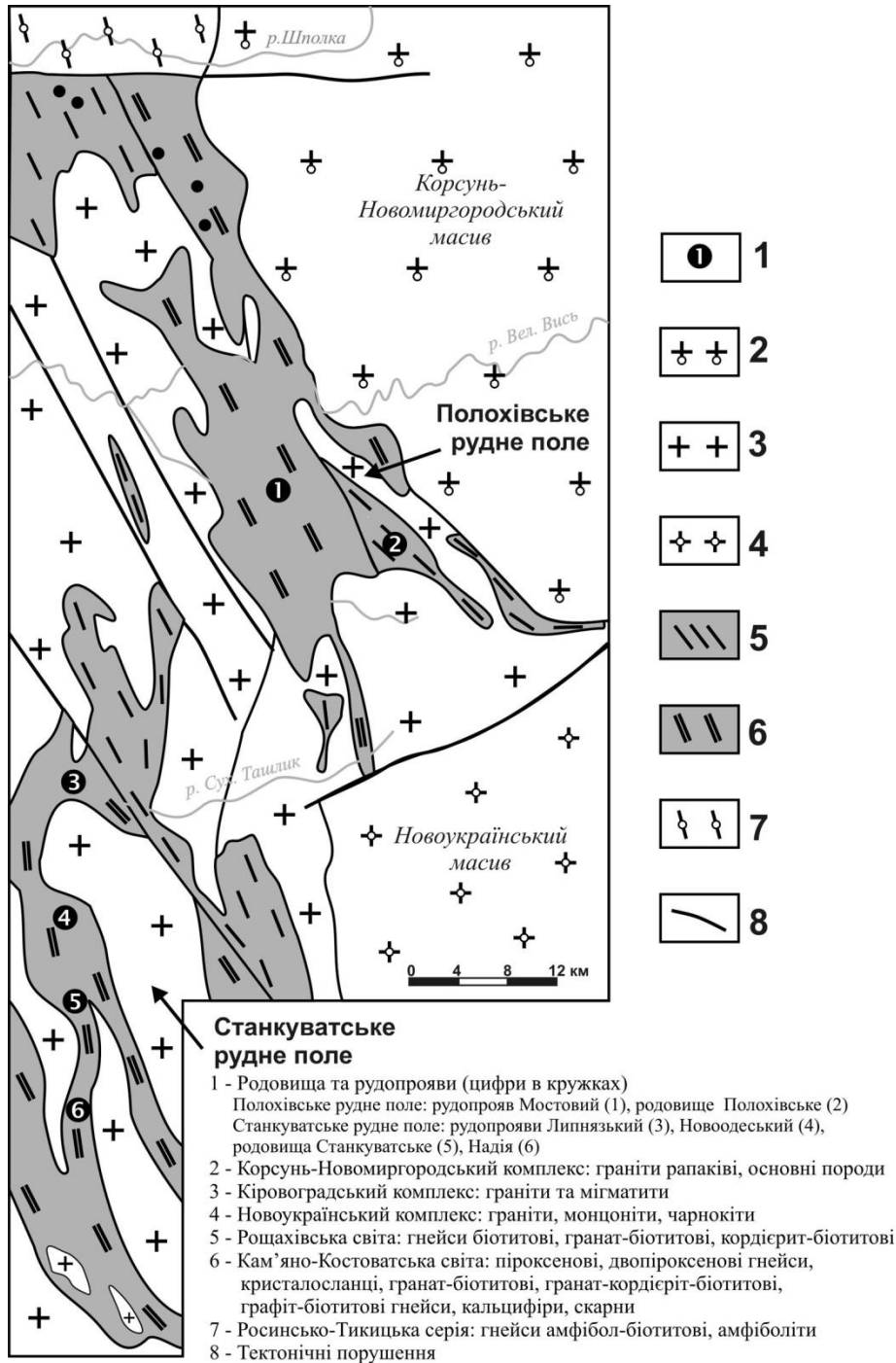
мінералогічних зон (Ісаков Л. В. Бобров О. В, 2000), але їх модель досить ідеалізована і не відображає класичний тип сподуменових пегматитів.

Основним Li-вмісним мінералом пегматитів Шевченківського родовища є сподумен. Петаліт менш поширений. Літієві слюди та фосфати зустрічаються рідко. Виявлено кілька морфологічних типів сподумену (Галецкий Л. С. и др., 1987).

Полохівське родовище знаходиться на Інгульському мегаблоці за координатами (WGS-84: E31.400, N48.650) і вважається перспективним для розробки об'єктом. Родовище приурочене до північно-східної частини масиву метасоматично змінених, лейкократових апліто-пегматоїдних гранітів (рис. 4). Зруденіння в більшості випадків контролюється розривними порушеннями та метасоматичними зонами грейзенізації, які просторово тяжіють до екзоконтактової зони гранітного масиву. На Полохівському родовищі, виявлено три крутопадаючі рудні зони, що залягають субзгідно із смугастістю гнейсів і лінійністю гранітоїдних ін'єкцій. Провідним типом руд є петалітовий.



Геологічний розріз по профілю 4а Полохівського родовища (поза масштабом) (О. І. БІЛОУС, та ін.. ЗАСТОСУВАННЯ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ РОДОВИЩ КРИТИЧНОЇ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ (на прикладі Полохівського родовища літію) Мінеральні ресурси України 2024. № 3



3. ОПИС КІЛЬКОХ ЛІТІЄВИХ РОДОВИЩ З ІНШИХ КОНТИНЕНТІВ

Літій поширений у природі досить широко; його кларк дорівнює $4 \cdot 10^{-3}$ ваг. %. У літосфері літію 6,5-10 ваг. % . Величина кларку літію, незважаючи на його помітну розсіяність у природі, вища порівняно з такими технологічно більш освоєними елементами як Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb і Bi, але зустрічаються набагато рідше. Літій зустрічається у природі лише в сполуках. Типовий літофільний елемент. Входить до складу багатьох гірських порід, переважно концентруючись у кислих вивержених та осадових породах; міститься в ґрунтах кам'яному вугіллі, мінеральних джерелах, озерах та озерних мулах, підземних водах, морській воді, живих організмах та багатьох рослинах. Характерна геохімічна особливість літію — закономірне підвищення вмісту в магматичних породах в процесі диференціації магми, себто переходу від основних до кислих порід. Найбільша концентрація літію (до $7 \cdot 10^{-8}$ ваг %) спостерігається у постмагматичних утвореннях гранітної магми та головним чином на пізніх стадіях пегматитового процесу. Найбільші родовища мінералів літію відомі у гранітних пегматитах натро-літієвого типу (альбіт-сподуменового), оскільки літій у природі тісно асоціює з натрієм (через подібність за енергетичною характеристикою іонів літію та натрію), особливо у родовищах залишкової кристалізації. Тому в гранітних пегматитах усі найважливіші мінерали літію (сподумен, лепідоліт, петаліт, циннвальдіт, амблігоніт) зазвичай зустрічаються в альбітизованих типах. У меншій мірі літій концентрується в пневматоліто-гідротермальних утвореннях, для яких характерна асоціація літію та фтору з утворенням ряду літієвих мінералів, що містять фтор. Тісний зв'язок літію з фтором на пневматолітових етапах розвитку постмагматичного процесу призводить до того, що у всіх пневматолітових мінералах літію (лепідоліт, циннвальдит, амблігоніт та ін) вміст фтору підвищений. [1, 2, 3]. Усі ендегенні літієві мінерали, крім слюд, в умовах гіпергенезу та гідротермальних процесів легко змінюються, внаслідок

чого літій виноситься водами та розсіюється. Однак внаслідок адсорбції відбувається деяке концентрування літію в глинах, верхніх горизонтах ґрунтів, марганцевих оксидах, глауконітах, рапі соляних озер, мулах та солях Цей процес визначає утворення третього типу родовищ літію - осадових. Вони літій концентрується переважно у рапі соляних озер.

3.1. БІКІТА (АФРИКАНСЬКИЙ КОНТИНЕНТ)

Грейзенізовані, шаруваті, лентикулярні, окремі тіла пегматитів, знайдені в межах ділянки якою оперує Bikita Minerals, прорвали зеленокаменно-епідіоритові вмісні породи. Вважається, що це метаморфізовані основні вулканічні породи з прошаровими метаморфізованими осадами, що складаються з вапняного та напівпелітового сланцю, кремнієвого грануліту та смугастого залізистого кварциту (Tyndale-Biscoe, 1951). Ці породи належать до Булавайської системи фундаментного комплексу (McGregor, 1947). Серед інших типів гірських порід у цьому районі є чечевистоподібні тіла серпентиніту, що, ймовірно, представляють собою ультрабазитові інтрузії в зеленокам'яних породах, та сильно шаруваті роговообманкові сланці. Наймолодшим геологічним утворенням у цих породах, ймовірно, є дайки долериту, які перетинають пегматитові тіла, чітко видимі на північному кінці гірничого виробу.

3.2. ПІВДЕННА КАРОЛІНА (США)

Олов'яно-сподуменовий пояс (TSB) вздовж кордону Північної та Південної Кароліни, на південному сході США, складається з сотень ешелонних дайок, що вторглися в амфіболітову фацію слюдяного сланцю та амфіболіту. Сподуменові пегматити не є зональними та складаються з середньо- та дуже грубозернистого сподумену, плагіоклазу, калієвого польового шпату, кварцу, мусковіту та додаткової кількості берилу, манганоанового фторапатиту, трифіліту та каситериту. Пегматитова тканина заміщена дрібнозернистою

сахароїдною альбіт-кварцовою тканиною, яка також загоює тріщини в сподумені та польовому шпаті. Плагіоклаз (Ab95–96) у пегматитах лише трохи менш натрієвий, ніж (Ab98–99) у замісній альбіт-кварцовій асоціації. Рідкісний, непертитовий калієвий польовий шпат має слабкий вміст натрію (Or95–99).

Сподумен зазвичай містить близько 1% оксиду заліза, що надає мінералу світло-зеленого кольору. Мусковіт містить 1–2% за вагою FeO та сліди натрію (0,2–0,6% за вагою Na₂O). Фторапатит, що містить Mn (змінений на апатит з низьким вмістом F та низьким вмістом Mn), та трифіліт (змінений на ферфілдит) зустрічаються в пегматитовій тканині та, здається, є первинними фосфатними мінералами. Вторинні фосфатні мінерали, включаючи кілька видів, вперше описаних у TSB, пов'язані із заповненням тріщин у зсунутих пегматитах. Дотектонічні пегматити плагіоклаз-кварц-мусковіт-гранат (Alm71Sps26Prp3) складчасті та зсунуті. Склад мусковіту та фторапатиту, що містить Mn, подібний до еквівалентних фаз у сподуменових пегматитах. Сподуменові пегматити зсунуті, особливо поблизу регіональних зон зсуву, але не складчасті. Посттектонічні пегматити плагіоклаз-кварц-калієвий польовий шпат-мусковіт - біотит мають бідний на Mn фторапатит, на відміну від сподуменових пегматитів. Дотектонічні пегматити можуть бути попередниками сподуменових пегматитів.

3.3. ПЕГМАТИТОВЕ ПОЛЕ КЕТ-ЛЕЙК-ВІННІПЕГ-РІВЕР.(КАНАДА)

За складом, пегматити Tappu, Eagle та F.D. No. 5 найкраще можна описати як літій-вмісні пегматити з рідкісними елементами, які загалом відносять до родини пегматитів Li-Cs-Ta (LCT) згідно з класифікацією Černý та Ercit (2005). Пегматит Tappu розташований на південь від річки Берд

вздовж провінційної дороги 315. Два інших місця, пегматити Eagle та F.D. No. 5, розташовані на західній та східній сторонах відповідно від провінційної

дороги 314, трохи північніше від озера Кет. Всі три пегматити розташовані в межах пегматитового поля озера Кет – річки Вінніпег, приблизно за 200 км на північний схід від Вінніпега (рис. GS2023-4-1). Пегматити в цьому регіоні зустрічаються в найзахідніших відкритих частинах домену Берд-Рівер, який обмежений на півночі субпровінцією Інґліш-Рівер, а на півдні — терейном річки Вінніпег (Gilbert, 2008). Пегматитове поле Кет-Лейк-Вінніпег-Рівер складається з двох районів: району річки Вінніпег на півдні та району Кет-Лейк на півночі (Černý et al., 1981). Пегматит Таппі зустрічається в пегматитовому районі річки Вінніпег, який простягається на схід приблизно на 50 км від Лак-дю-Бонне до кордону з Онтаріо. Він містить багато пегматитів, як прості, так і літійвмісні, включаючи активно видобутий Танко. Пегматит Таппі розташований у зеленокаменному поясі Берд-Рівер (BRGB), панелі надкорових порід, що описуються як перехідна океанічно-континентальна окраїна та складаються з деформованих та метаморфізованих базальтів, кислих вулканічних до вулканокластичних порід та осадових порід (Gilbert, 2008).

3.4. МІНАС ЖЕРА (БРАЗИЛІЯ)

Східно-бразильська пегматитова провінція є частиною орогену Арасуаї у східній Бразилії. Ороген становить дві третини більшого орогену Арасуаї-Західний Конго (Pedrosa-Soares et al., 2008), який утворився під час об'єднання Західної Гондвани (рис. 1А та В).

Ороген Арасуаї описується як замкнутий ороген (Pedrosa-Soares et al., 2007), оскільки він обмежений на заході, півночі та сході кратонічними блоками (рис. 1В). Його зовнішня домен представлена низькометаморфічним складчасто-насувним поясом, а внутрішнє метаморфо-атектичне кристалічне ядро складається з високометаморфічних порід та гранітоїдів (Pedrosa-Soares et al., 2008).

Продукти едіакарського-кембрійського магматизму були розділені на п'ять гранітних надсвітів (рис. 1С; Pedrosa-Soares et al., 2011): G1 (630–585 млн років), складений з тоналітів та гранодіоритів І-типу з незначною кількістю діориту

та мафічних анклавів з колізійної магматичної дуги; G2 (585–560 млн років), з синколізійними анатектичними гранітами S-типу та підпорядкованими гранітами I-типу; G3 (545–525 млн років), що складається з пізньо-постколізійних лейкогранітів S-типу; G4 (530–500 млн років), представлений посттектонічними сублужними високофракціонованими гранітами S-типу та асоційованими з ними пегматитами; і G5 (520–480 млн років), що складається з постколізійних (пізньоорогенних) висококалієвих вапняно-лужних інтрузій I-типу

мета- до пералюмінових інтрузій та пегматитів.

Модель, запропонована Алкмімом та ін. (2006) для формування орогену Арасуаї-Західний Конго, почалася з відкриття та закриття басейну Макаубас, після чогорозвивалася магматична дуга (надсвіта G1) та синколізійна фаза між африканською та бразильською пасивними окраїнами. На цьому етапі утворився великий обсяг гранітів S-типу (надсвіта G2), і кінцевий гравітаційний колапс спричинив пост колізійні граніти (надсвіти G4 та G5). У нашій досліджуваній області (рис. 1D) надсвіта G1 представлена світою Galileia, яка включає батоліти Galileia, São Vitor та Cuieté Velho, що складаються з металюмінових до пералюмінових тоналітів середньо-K I-типу з кальційно-лужною спорідненістю (Chaves and Scholz, 2008). Надсвіта G2 представлена пералюміновими гранітами Ataleia та Nanique, а також світою Urucum, що внедрилася в сланці формації Сан-Томе. Урукумська свита (582 ± 2 млн років; Nalini Jr. et al., 2015) складається з синколізійних лейкогранітних порід, що переважно корового походження, кристалізованих між 750 та 600°C, при приблизно 4 кбар (12 км) (Nalini Jr., 1997), з помітним збагаченням Na₂O та збідненням MgO та CaO порівняно з класичними гранітами S-типу. Nalini Jr. et al.

(2015) розділили свиту на чотири гранітні фації:

Урукум, Пальмітал, Коррегу-ду-Онса та пегматитовий граніт. Граніт Урукум - це грубо- або дуже грубозернистий порфіровий пералюмінієвий граніт, який вважається батьківським для пегматитів у регіоні та пересічений пегматитовими тілами різного розміру. Пальмітальний граніт — це однорідний середньо- та грубозернистий гранітоїд, іноді порфіровий та шаруватий, а загалом більш деформований, ніж граніт Урукум. Граніт Коррегу-ду-Онса є турмаліноносною фацією та складається з пералюмінієвих шаруватих порід. Пегматитовий граніт репрезентує (Geochemical Journal, Vol. 53, pp. 151 to 170, 2019 doi:10.2343/geochemj.2.0556

4. КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СПОДУМЕНУ ШЕВЧЕНКІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Характерною особливістю сподумену є те, що він дуже легко піддається різним процесам зміни, які в кінцевому підсумку призводять до винесення з нього літію і перетворення його в агрегат інших мінералів. Ці процеси зміни часто настільки широко розвинені, що деякі сподуменові родовища виявляються зовсім непридатними для видобутку з них сподумену. Відомі численні рудні тіла, у яких замість сподумену можна знайти лише подовжені псевдоморфози у ньому різних мінералів, за якими можна здогадуватися, що пегматити раніше були сподуменовими.

Процеси зміни сподумену різко погіршують якість руд і істотно позначаються як у процесі збагачення (змінені руди погано піддаються флотації), і на технологічних властивостях руд. Тому вивчення процесів зміни сподумену має велике практичне значення. По суті, неможливо правильно проводити розвідку та експлуатацію сподуменових родовищ, а також давати їх промислову оцінку без урахування ступеня зміни сподуменових руд. Недолік цих явищ найчастіше призводить до великих непродуктивних витрат.

Усі різноманітні процеси зміни сподумеца можуть бути зведені до кількох основних процесів, що проявилися з різною інтенсивністю на багатьох родовищах.

В рудоносних пегматитах родовища сподумен розподілений нерівномірно і переважно розвинений у внутрішніх зонах кварц-альбіт-сподуменового, альбіт-мікроклін-сподуменового, кварц-альбіт-мікроклін-сподуменового складу. За морфологічними особливостями виділені чотири генерації сподумену, які розрізняються за часом кристалізації і пов'язані з різними етапами становлення пегматитів.

Сподумен I (рис.1.7) найбільш ранній і кількісно переважаючий різновид, що складає 95-98 % від загального об'єму мінералу. Морфологія його виділень різна. По периферії сподуменвміщуючих рудних зон – це дрібні до 1-5 мм ізометричної або неправильної форми гнізда серед нерівномірно зернистого кварц-альбітового або кварц-мікроклін-альбітового агрегату.

Потужність ділянок з дрібним сподуменом невелика – 10-20 см. В сторону осьової частини рудних пегматитових жил розмір гнізд збільшується, з'являються крупні кристали і блоки розміром 5-20 см. Форма кристалів подовжена призматична або дещо сплюснена, при цьому досконалі кристали практично відсутні. Відмінною рисою сподумену I являється проростання його кристалів і блоків включеннями кварцу (рис.1.7), яким пронизані всі кристали, обсяг включень в середньому складає 20-40% об'єму сподумену. Розмір виділень кварцу непостійний (від 0,1-0,3 до 2-6 мм) навіть в межах одного кристалу.

Більша частина блоків сподумену I в пегматитах деформована, нерідко роздроблена і зцементована пізнім кварцом. При цьому хімічний склад сподумену I і кількість оксиду літію в ньому залишаються постійними.

Сподумен II приурочений до зон розвитку кварц-альбіт-петалітового і мікроклін-петалітового складу. Представлений гніздами і неправильними прожилковими виділеннями по петаліту розміром 2-8 мм. Сподумен II

розповсюджений обмежено, представлений агрегатами зерен розміром 0,1-0,5 мм тонкопризматичного виду і неправильної форми. В них дуже багато дрібних (0,05-0,4 мм) подовжених мирмекітоподібних включень кварцу. За оптичними властивостями сподумен II не відрізняється від сподумену першої генерації. Враховуючи морфологію і взаємовідносини з петалітом, сподумен II являється більш пізнім вторинним утворенням по петаліту в процесі перекристалізації пегматитів.

Необхідно відмітити, що поряд з сподуменом II в зонах розвитку петалітової мінералізації нерідко присутній сподумен I, який кородується петалітом (рис.1.8).

Сподумен III розвинений в складі пізнього кварц-сподуменового комплексу і розповсюджений у вигляді прожилкових виділень, які пересікають інші, більш ранні мінеральні комплекси пегматитів. Сподумен III складає долі відсотків від загальної маси сподумену в пегматитах і зустрінутий на ділянках інтенсивного дроблення пегматиту та в тріщинних порожнинах серед крупнозернистого пегматиту. Постійна асоціація сподумену III з кварцом дозволяє пояснити процес утворення цього комплексу дробленням і частковим розчиненням більш раннього сподумену з подальшим перевідкладенням із розчину, збагаченого кремнеземом.

Сподумен IV представлений тонковолокнистим агрегатом голчастих кристалів, розвинених по більш пізніх тектонічних зонках і тріщинках. Іноді розвивається в крайових частинах сподумену I і петаліту. Характерною особливістю сподумену IV являється наявність мономінеральних агрегатів. На відміну від трьох вище описаних генерацій для нього не спостерігається чіткої парагенетичної асоціації з кварцом. Масштаб розвитку цього сподумену незначний.

Фізичні властивості сподумену Шевченківського родовища наступні: забарвлення сірувате, іноді зеленувате (в основному, за рахунок вторинних мінералів, які розвинені по спайності), щільність біля 3,16 г/см³, твердість 6,5-7, мінерал дуже міцний з підвищеною абразивністю, в кислотах не

розчиняється, при нагріванні до червоного розжарення (8000-9000) стає кремовим.

Хімічний склад сподумену, не зачепленого процесами змін, досить постійний для всіх досліджених проб і зразків (таблиця 1.11). Середній вміст оксиду літію в ньому коливається від 7,02 до 7,41%, при середньому 7,36% (нижче теоретичного 8,1%).

Вторинні гіпогенні зміни сподумену в пегматитах родовища розвинені досить широко. На початковій стадії заміщення мінерал набуває зеленуватий колір, який обумовлений утворенням вздовж спайності дрібних луск серициту. Повні псевдоморфози представляють собою агрегат дрібно лускуватого мусковіту з кварцом, карбонатом. При чому форма кристалів і система вrostків повністю зберігається, заміщується тільки сподумен.

Повністю виноситься літій. Привноситься калій і кальцій, утворюється агрегат мусковіту з невеликою кількістю кварцу, карбонату, польового шпату.

Псевдоморфози по сподумену практично не містять оксиду літію (таблиця 1.11):

Таблиця 1.11– Хімічний склад сподумену і продуктів його змін (Vovkotrub et al., 2017)

Компоненти	Сподумен		Псевдоморфози по сподумену	
	межа коливань, n=4	середнє	св.27594 інт.304,4м	св.27595 інт.234,5м
SiO ₂	63,24-63,66	63,48	58,45	52,83
TiO ₂	0,01-0,02	0,02	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	26,53-27,25	27,02	27,04	22,75
Fe ₂ O ₃	0,62-0,77	0,72	0,73	1,29
MnO	0,09-0,23	0,12	0,02	0,08
MgO	0,05-0,23	0,15	0,22	2,37
CaO	0,14-0,34	0,25	1,46	6,44
Na ₂ O	0,20-0,41	0,28	0,54	0,11
K ₂ O	0,05-0,12	0,07	6,75	7,69
Li ₂ O	7,02-7,41	7,36	0,04	0,11
Rb ₂ O	0,005-0,006	0,0055	0,10	0,15
Cs ₂ O	0,001-0,0014	0,001	0,004	0,004

SO ₃	0,02-0,03	0,025	0,07	0,05
P ₂ O ₅	сл.-0,16	0,07	0,26	0,10
CO ₂	0,05-0,24	0,16	0,29	2,48
H ₂ O ⁺	0,19-0,51	0,29	3,24	3,69
H ₂ O ⁻	сл.-0,18	0,10	0,21	0,36

В умовах гіпергенезу в корі вивітрювання сподумен перетворюється в різні глинисті мінерали і літій з нього виноситься повністю. В зоні дезинтеграції сподумен зберігається, але при цьому він стає крихким і не зберігає свій блиск. Вміст літію в ньому знижується незначно. В таблиці 1.12 наведені хімічні визначення оксиду літію в сподумені по розрізу свердловини 27757, де проби 24-27 відібрані із зони дезинтеграції, а проби 30-38 з не зачеплених вивітрюванням пегматитів.

Таблиця . Хімічний склад сподумену Шевченківського родовища (Kichurchak, 1988) та петаліту Полохівського родовища (Voznyak et al., 2000).

	Li ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO
Spd S1	5,00	59,48	29,78	0,50	0,4		0,33		0,98
Spd S2	6,00	65,26	25,37	0,50	0,40		0,11		0,28
Spd S3	6,10	65,68	25,09	0,40	0,30		0,22		0,21
Spd S4	6,70	63,67	26,50	0,30	0,20		0,11		0,35
Spd S5	7,02	63,41	27,25	0,2	0,07	0,77	0,1	0,15	0,24
Spd S6	7,36	63,60	26,53	0,25	0,06	0,62	0,23	0,13	0,28
Spd S7	7,41	63,66	27,25	0,26	0,05	0,71	0,05	0,1	0,34
Ptl P1	4,24	78,34	16,16	0,23	0,20	0,74			
Ptl P2	4,10	77,82	16,18	0,74	0,43	0,67			
Ptl P3	4,25	77,90	15,66	0,45	0,32	1,31			
Ptl P4	4,13	78,36	15,88	0,41	0,21	1,1			

Таблиця . Хімічний склад сподумену Полохівського родовища, % (Voznyak et al., 2000)

Компонент	1	2	3	4
SiO ₂	63,58	63,74	63,75	64,17
Al ₂ O ₃	26,34	26,89	27,06	26,99
Fe ₂ O ₃	0,84	0,25	0,10	0,34
FeO	0,72	0,57	0,72	0,26
CaO	0,34	Сліди	0,06	0,12
Li ₂ O	6,70	6,99	7,10	7,04
MgO	0,08	Сліди	Сліди	0,08
MnO	Сліди	Сліди	Сліди	0,04
Na ₂ O	0,46	0,96	0,46	0,67
K ₂ O	0,21	0,34	0,10	0,07
H ₂ O+	0,56	0,04	0,44	0,08
Сума	99,50	99,91	99,93	100,08

Примітка. Порода: 1 – мікроклін-альбітовий пегматит зі сподуменом; св. 26-90, гл. 134 м; 2 – те ж і петалітом; там же, гл. 270-274,3 м; 3 – кварц-сподуменові відособлення в мікроклін-альбіт-петалітовому пегматиті; там же, гл. 303 м; 4 – те ж у альбіт-петалітовому пегматиті; св. 7-92, гл. 381,5 м.

#	Name	Description	Density (g/cm ³)	
96-900-0347	Spodumene Al Li O6 Si2	Space group: C 1 2/c 1 (15) Crystal system: monoclinic Cell parameters : a=9.4630 Å b=8.3920 Å c= 5.2180 Å beta=110.150 degr.	3,177	Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J., "High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite T = 24 C pyroxene", American Mineralogist 58, 594-618 (1973).
96-900-0348	Spodumene Al Li O6 Si2	Space group: C 1 2/c 1 (15) Crystal system : monoclinic Cell parameters : a=9.4680 Å b=8.4120 Å c=5.2240 Å beta= 110.050 degr.	3,162	Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J., "High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite T = 300 C pyroxene", American Mineralogist 58, 594-618 (1973)
96-900-0349	Spodumene Al Li O6 Si2	pace group: C 1 2/c 1 (15) Crystal system : monoclinic Cell parameters : a=9.4730 Å b=8.4300 Å c=5.2290 Å beta=109.990 degr.	3,150	Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J., "High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite T = 460 C pyroxene", American Mineralogist 58, 594-618 (1973)
96-900-0350	Spodumene Al Li O6 Si2	Space group: C 1 2/c 1 (15) Crystal system: monoclinic Cell parameters: a=9.4890 Å b=8.4600 Å c=5.2360 Å beta=109.880 degr.	3,127	Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J., "High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite T = 760 C pyroxene", American Mineralogist 58, 594-618 (1973).
96-900-4744	Spodumene Al Li O6 Si2	Space group: C 1 2/c 1 (15) Crystal system : monoclinic Cell parameters:	3.184	Tribaudino M., Nestola F., Prencipe M., Rundlof H., "A single-crystal neutron-diffraction investigation of spodumene at 54 K Sample: T = 54 K, neutron radiation", The Canadian Mineralogist 41, 521-527 (2003)

		$a=9.5040 \text{ \AA}$ $b=8.3710 \text{ \AA}$ $c=5.2040 \text{ \AA}$ $\beta=110.330 \text{ deg.}$		
96-900-6911	Spodumene $\text{Al Li}_6 \text{Si}_2\text{O}_6$	Space group: $C 1 2/c 1$ (15) Crystal system: monoclinic Cell parameters: $a=9.4628 \text{ \AA}$ $b=8.3882 \text{ \AA}$ $c=5.2186 \text{ \AA}$ $\beta=110.187 \text{ deg.}$	3.179	Arlt T., Angel R. J., "Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: spodumene, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ and ZnSiO_3 Sample: $P = 0 \text{ GPa}$ ", <i>Physics and Chemistry of Minerals</i> 27, 719-731 (2000).
	Spodumene $\text{Al Li}_6 \text{Si}_2\text{O}_6$ 96-900-8441	Space group: $C 1 2/c 1$ (15) Crystal system: monoclinic Cell parameters : $a=9.4740 \text{ \AA}$ $b=8.3900 \text{ \AA}$ $c=5.2190 \text{ \AA}$ $\beta=110.070 \text{ deg.}$	3.172	Redhammer G. J., Roth G., "Structural variation and crystal chemistry of $\text{LiMe}_3\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes $\text{Me}^{3+} = \text{Al, Ga, Cr, V, Fe, Sc, and In}$ Sample: LiAl ", <i>Zeitschrift für Kristallographie</i> 219, 278-294 (2004).

5. ПРОЦЕСИ ЗМІНИ СПОДУМЕНУ

Кількісна оцінка явищ заміщення, перекристалізації та власне кристалізації ускладнена, оскільки часто неможливо встановити достовірний шлях утворення мінералів. Ймовірно, в генезі рідкометальних гранітних пегматитів найбільше значення має кристалізація, потім автометасоматоз і явища перекристалізації. Однак у окремих жилах, спостерігали наслідки переважання процесів перекристалізаційних над замісними. Дослідники А. Е. Ферсман, К. А. Власов, А. І. Гінзбург, Е. Н. Камерон та ін вважають, що ранні великокристалічні генерації сподумену утворюються безпосередньо з розплаву-розчину. Ми згодні з цією думкою, хоча жодних однозначних доказів, що підтверджують це, ніким не наведено (і, мабуть, взагалі навести неможливо). У той самий час у шліфах зустрічаються випадки заміщення і перетину сподуменом полуциту, турмаліну, кварцу, альбіту, мікрокліну та інших. Найважливішим питанням є послідовність кристалізації рідкісномета, отже, представляє величезне практичне значення для вирішення різноманітних питань, пов'язаних з оцінкою, розвідкою і розробкою. Тому далеко не випадково, що це питання посилено

обговорюється у літературі. Не вдаючись до деталей, можна намітити кілька основних рішень цієї задачі.

Хесс (Hess, 1925), Шаллер (Schaller, 1927), Ландес (Landes, 1933) та ін. вважали, що рідкометальна мінералізація не пов'язана безпосередньо з пегматитовим процесом, а накладається на вже сформований пегматит, будучи привнесена з магматичного вогнища з тими ж розчинами, які викликають альбітизацію та інші заміщення.

Габітус кристалів сподумену сильно витягнутий, призматичний; кристали лейстоподібні, довжина їх приблизно в 8-12 разів більше ширини і в 15-20 разів більше товщини. Кристали пізніших генерацій часто короткостовпчасті, слабо витягнуті, рідше ізометричні. Сильно подовжені лейстовидні виділення сподумену іноді злегка звужуються до одного кінця, від якого починався зростання кристалів. Подібні лейсти сподумена лише у рідкісних випадках бувають добре освічені. Лінії їх зіткнення з кварцом звивисті, кварц часто врізається окремими «затоками» в кристали сподумену, пронизує та інтенсивно кородує їх. Добре утворені кристали сподумену є великою рідкістю.

Залежно від характеру розвитку граней пінакоїда $a(100)$, $b(010)$ і граней призми $t(110)$, виділяються кілька найбільш характерних типів кристалів.

а) Плоскі пластинчасті кристали з найбільш розвиненою гранню пінакоїда $a(100)$ і з другорядним розвитком однієї з граней призми $t(110)$ $f, j, \mu(120)$ і граней пінакоїда $b(010)$.

б) призматичні кристали, представлені комбінаціями добре розвиненої призми $t(110)$ і пінакоїда $a(100)$ або $b(010)$;

в) прямокутні кристали, що складаються в основному з комбінації двох добре розвинених пінакоїдів: $a(100)$ і $b(010)$; грані призми в цьому типі розвинулись незначно і кристали в поперечному перерізі мають зазвичай прямокутну форму.

На гранях пінакоїда і призми зазвичай спостерігається виразне вертикальне штрихування. Забарвлення сподумена змінюється при нагріванні чи опроміненні кристалів рентгенівськими, катодними чи ультрафіолетовими променями. Рожеві кунцити під впливом рентгенівських променів або

випромінювання стають зеленими, при нагріванні або опроміненні їх ультрафіолетовими променями - знебарвлюються. Аналогічні ж явища спостерігаються і на сонячному світлі: яскраво-рожеві у забої сподумени при вилученні їх на денну поверхню дуже швидко вицвітають. Причина зміни забарвлення сподумену полягає в тому, що при нагріванні і під впливом різних променів відбуваються окислювально-відновлювальні реакції, що змінюють ступінь окислення найголовніших хромофорів, що зумовлюють забарвлення сподумену Mn і Fe. Дійсна густина сподумену змінюється від 3,10 до 3,40 г/см³ залежно від родовища та навіть зони в межах одного родовища), але у змінених гіпергенезом зразках щільність знижується до 2,8 г/см³ і нижче. Отже, за дійсною густиною сподумену можна судити про ступінь його переходу у глинисті мінерали після виносу розчинами з кристалічної ґратки лужних металів.

За результатів проведених хімічних і спектральних аналізів різних сподуменів з опублікованих у літературі даних можуть бути зроблені такі висновки.

1. Жоден сподумен ніколи не містить 8,1% Li₂O; вміст окису літію в сподумені завжди нижчий від теоретичного і коливається від 6,5 до 7,5%. Це можна пояснити наступними обставинами.

а) Усі сподумени в тій чи іншій мірі змінені, причому всі процеси зміни їх призводять до виносу зі сподумена Li₂O (Ginzburg, 1950). Особливо легко сподумен змінюється в умовах гіпергенезу, коли вздовж тріщин спайності та роздільності він переходить у глинисті мінерали типу каолініту або галуазиту.

б) Літій у сподумені може в невеликій кількості ізоморфно заміщатися іншими елементами, зокрема, Mg, Fe²⁺, Mn, а також, ймовірно, і Na, аналогічно тому, як це має місце в слюдах, де Na в невеликій кількості входить до складу октаедричної групи (Сердюченко, 1954; Гінзбург та Берхін, 1953).

в) У сподумені часто зустрічається велика кількість найдрібніших включень інших мінералів, зокрема, кварцу, мусковіту, альбіту, які загалом впливають зменшення вмісту Li₂O.

г) Сподумен часто буває переповнений рідкими включеннями, які зазвичай витягуються вздовж подовження кристалів. Ці включення безсумнівно також впливають на склад сподумена.

2. Всі сподумени містять невелику кількість води (0,1 - 0,5%), що виділяється при температурі понад 105 °С. Можливо, що деяку частину цієї води слід віднести на рахунок присутності дрібних частинок глинистої речовини, але оскільки вода фіксується у всіх зразках, навіть у прозорих кунцитах і безбарвних дорогоцінних різновидах, то можна припустити, що вона входить або до складу рідких включень, або до складу самого сподумена як гідроксильна група. У зв'язку з цим слід зазначити наявність у деяких сподумах невеликої кількості F (до 0,5%) і Cl. Причому, якщо можна вважати, що Cl входить до складу галіту, постійно присутній у рідких включеннях, то F, очевидно, може заміщати лише кисень.

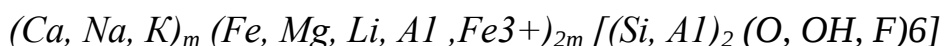
Таким чином, ми приходимо до висновку, що високотемпературна вода в сподумені може бути трьох типів:

- а) вода, що з'являється за рахунок наявності найдрібніших включень глинистих мінералів;
- б) вода рідких включень, насичена NaCl;
- в) вода гідроксильна, що разом із F входить до складу самого сподумену $\text{LiAl}[\text{Si}_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6]$, Якщо остання і присутня в сподумені, то тільки в невеликих кількостях.

3. Всі сподумени містять в якості ізоморфних домішок Na або K і в меншій кількості Rb.

- а) Наявністю найдрібніших вrostків альбіту та лусочок слюд. При високому вмісті Na_2O у сподумені (більше 1%) поява альбіту беззаперечна, що може бути видно у тонкому шліфі під мікроскопом. Na_2O у кількості 0,2-0,5% та 0,1-0,3% K_2O присутні у всіх вивчених сподуменах і навіть у тих, що не мають включень та проростань інших мінералів.

- б) Na_2O , K_2O можуть входити також до складу рідких включень, що зазначалося вище.
- в) Na може в деяких випадках заміщувати Li .
- г) Не виключена можливість входження лугів з великим іонним радіусом у структуру сподумена аналогічно до того, як вони входять до складу деяких інших моноклінних піроксенів, для яких часто пропонується наступна загальна формула



4. У сподуменах завжди є деяка кількість Fe , Mn і Mg . Поява їх пов'язана, мабуть, з проявом гетеровалентного ізоморфізму: 2 (Mg , Fe) заміщуються групою LiAl . Однак, на відміну від інших мінералів (в першу чергу слюд, турмалінів, рогових обманок), цей ізоморфізм проявляється тільки в дуже вузьких межах. Безперервного ізоморфного ряду між сподуменом $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ і енстатитом $\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ не знайдено, максимальний вміст $\text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}$ сягає лише 1,5%. Домішки Fe і Mn є важливими хромофорами, що обумовлюють зелене, жовте, блакитне і рожеве забарвлення сподумену. Слід підкреслити, що поряд з Fe^{2+} у мінепалі завжди є і Fe^{3+} .

5.1. СПОДУМЕНІЗАЦІЯ ПЕТАЛІТУ

До пізніх генерацій сподумену слід також віднести своєрідні «Кварц-сподуменові утворення, що складаються з найдрібніших голчастих переважно однаково орієнтованих кристалів сподумену і що знаходяться в агрегаті зерен кварцу. Подібні утворення, виявлені нами в Калбінському хребті (Ginzburg and 1949), мали форму погано сформованих кристалів петаліту і займали в пегматитових тілах місце цих кристалів, тобто являли собою, по суті, складні псевдоморфози агрегату сподумену та кварцу по петаліту. Їх утворення внаслідок розпаду петаліту на сподумен та кварц, не викликає сумнівів.

Необхідно вказати, що агрегат, що утворюється по петаліту, дрібних зерен кварцу і голочок сподумену відрізняється як за розмірами самих кристалів, так і за текстурою та структурою.

Розмір зерен кварцу і сподумену в агрегаті, що утворюється по петаліту, зазвичай коливається в широких межах. Пластинки сподуменузмінюють свої розмір від десятих часток міліметра до кількох сантиметрів. За розмірами виділень сподумену можна розрізнити три типи псевдоморфоз петаліту.

а) Щільні білі, однорідні на вигляд кварцитоподібні псевдоморфози, в яких неозброєним оком не можна розрізнити окремих кристалічних індивідумів.

б) Голчасті псевдоморфози, що складаються з агрегату однаково розташованих голок сподумену розміром від 2-3 до 5-6 мм, між якими знаходяться дрібні зерна кварцу. Подібні псевдоморфози часто мають волокнисту будову і шовковистий блиск.

в) Крупнозернисті псевдоморфози, що складаються з більших пластинок сподумену (довжиною до 1-2 см) та зерен кварцу. Як правило, у таких крупнозернистих агрегатах єдина орієнтація лейст сподумену втрачається. Так само в цьому випадку часто порушується первісна форма кристалів петаліту і походження подібних кристалів сподумену з петаліту не завжди легко встановити. Очевидно, це укрупнення кристалів сподумену є результатом перекристалізації більш дрібнозернистого агрегату.

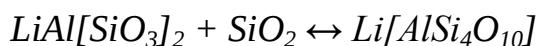
Між виділеними трьома типами псевдоморфоз спостерігаються всі поступові переходи.

Структура кварц-сподуменового агрегату, що утворюється по петаліту, дуже характерна. Іноді кварц і сподумен утворюють типову «торцеву» структуру, що свідчить про одночасне їх утворення. В осьових частинах зерен сподумену, що утворюють спільно з кварцом псевдоморфози по петаліту, частково з'являється велика кількість дрібних неправильних вrostків кварцу дуже своєрідної

червоподібної форми з зазубреними краями. У цілому ці дрібні включення кварцу в сподумені дещо нагадують описані вище симплектитові включення кварцу.

5.2. ПЕТАЛІТИЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ

На багатьох родовищах спостерігається заміщення сподумену петалітом, який часто виділяється по тріщинах спайності в сподумені, облямовує і роз'їдає кристали сподумену і у деяких випадках утворює по ньому псевдоморфози, що зберігають релікти сподумену (Ginzburg, 1954). Слід зазначити характерну особливість цього процесу: скрізь, де сподумен розідається петалітом, присутній кварц. Подібна асоціація цілком закономірна, оскільки петаліт утворюється в цьому випадку за схемою:



Цей процес, безперечно, ранній та протікає до розвитку альбітизації. Він обумовлений підвищенням концентрації SiO_2 у розчині до такої величини, при якій сподумен стає нестійким і починає заміщуватися петалітом. Можливість широкого розвитку даного процесу у пегматиті необхідно враховувати при випробуванні родовищ, так як борозенні проби, взяті з ділянок рудних тіл, багатих на «петалітизований» сподумен, покажуть високий вміст Li_2O навіть при незначній кількості сподумену, що залишився, але при збагаченні руд методом флотації чи декрипітації з породи вилучатиметься лише сподумен. Тому при випробуванні сподуменових пегматитів, що містять петаліт, не можна обмежуватися визначенням вмісту Li_2O у пробах, а ненеобхідно проводити кількісний мінералогічний аналіз і визначати у пробах вміст сподумену.

5.3. ЗАМІЩЕННЯ СПОДУМЕНУ КВАРЦОМ

Кристали сподумену I, що знаходяться в кварці, часто мають сильно роз'їдену форму і нерідко містять численні червоподібні включення кварцу, що

зумовлюють розвиток своєрідної кварц-сподуменової псевдографічної структури. У деяких випадках кристали сподумену бувають майже націло пройняті подібними вrostками кварцу, причому останні іноді розходяться радіально або концентруються по краях кристалів. Безперечно, що ці вrostки є результатом своєрідного процесу кварцевого метасоматозу, що широко розвивається в пегматитових тілах на певних етапах розвитку пегматитового процесу. Заміщення сподумену кварцом відбувається явно після утворення петаліту за сподуменом, так як петаліт так само інтенсивно заміщується кварцем (Ginzburg and Guschina, 1954), як і сподумен, за яким він розвивається. Але в той же час цей процес явно протікає до альбітизації мікрокліна, оскільки вrostки альбіта часто розташовуються навколо включень кварцу в сподумені і іноді навіть перетинають їх. Очевидно, цей процес ідентичний процесу кварцевого метасоматозу, що призводить до утворення в мусковітових пегматитах апографічних структур (Rodionov, 1954).

5.4. АЛЬБІТИЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ

Усі сподуменові пегматити завжди тією чи іншою мірою альбітизовані. Під впливом процесу альбітизації змінюється і сподумен, що переходить зазвичай з периферії кристалів і вздовж тріщин спайності в агрегат альбіта $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ чи евкриптита $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$. Процес переходу сподумену в агрегат альбіту та евкриптиту є частиною загального процесу натрієвого метасоматозу, винятково сильно розвиненого у всіх пегматитах даного типу. Доказом цього можуть бути такі факти.

- а) У випадках, коли сподумен *I* знаходиться безпосередньо в альбіті, він, як правило, облямовується агрегатом з альбіту та евкриптиту.
- б) Перехід сподумену в агрегат альбіту та евкриптиту відбувається при безпосередньому зіткненні з альбітом

в) У тих випадках, коли альбіт у вигляді прожилка перетинає сподумен, навколо нього знаходяться облямівки, що складаються з волокон евкриптиту, при цьому останні орієнтовані перпендикулярно до прожилку.

Волокна евкриптиту, що утворилися за сподуменом під впливом натрієвих розчинів, при подальшому розвитку пегматитового процесу стають нестійкими і легко змінюються, переходячи в слюдку типу мусковита-жильберита. У результаті за сподуменом утворюється агрегат альбіту і волокон слюди, що є псевдоморфозами по волокнам евкриптиту, званий циматолітом. Проте сподумен змінюється під впливом не будь-якого альбіту. Спостереження, проведені на різних родовищах, показують, що сподумен змінюється завжди під впливом великопластинчатого альбіта-клевеландита, що утворюється при спокійних тектонічних умовах. Усюди, де клеветандит межує зі сподуменом і заміщає його, з'являється облямівка волокнистого евкриптиту. На відміну від крупнопластинчастого клеветандиту, дрібні зерна цукроподібного альбіту кородують сподумен, але не призводять до перетворення його на евкриптит. На багатьох родовищах, де широко розвинений агрегат дрібнозернистого альбіту, кристали раннього сподумену сильно розчинені, але не змінені. Мало змінені і дрібні зерна сподумену другої генерації, що виділяються після великопластинчастого альбіту. Вочевидь, перехід сподумену в евкриптит відбувається лише за цілком певних фізико-хімічних умов; при різкому падінні тиску, коли утворюється дрібнозернистий агрегат сахароподібного альбіту, цей процес не спостерігається. Таким чином, процес переходу свідумена в агрегат альбіту та евкриптиту найбільш інтенсивно протікає під впливом альбітизації в формі клеветандиту. У тих сподуменових родовищах, де інтенсивно розвивається клеветандит, сподумен може бути націло змінений і перетворений у білий шовковистий агрегат циматоліту. Там, де альбітизація розвивається переважно у формі середньозернистого та особливо цукроподібного альбіту, тобто в родовищах, що сформувалися в неспокійних тектонічних умовах, сподумен змінений значно меншою мірою, але він сильно заміщається альбітом, що в цілому призводить до погіршення якості руд. У деяких суттєво

альбітизованих пегматитах з широким розвитком клевеландиту сподумен взагалі не зустрічається, але про те, що він колись був присутній у пегматитах можна тільки здогадуватися за наявністю серед альбітизованих ділянок подовжених виділень циматоліту. Тому поява в пегматитах циматоліту може служити свого роду пошуковою ознакою, що вказує на наявність у тілах літієвої мінералізації.

Оскільки з процесами альбітизації пегматитів генетично зв'язаний каситерит, танталіт, колумбіт та деякі інші мінерали, то часто в пегматитах спостерігається таке явище: у слабо альбітизованих ділянках жил, де зустрічається сподумен, придатний для видобутку, відсутні інші мінерали рідкісних елементів, а в сусідніх ділянках, де сподумен націло змінений і перетворений на агрегат циматоліту, у промисловій кількості присутній каситерит.

5.5. МУСКОВІТИЗАЦІЯ ТА КУКЕЇТИЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ

Процес альбітизації в пегматитах завжди супроводжується другим, дещо пізнішим процесом утворення дрібночешуйчастої зеленуватої слюди - мусковіта з вмістом невеликої кількості окису літія (порядку 0,1-0,3%). Цей процес часто умовно називають «грейзенізацією», хоча, суворо кажучи, з типовим процесом грейзенізацій він має мало спільного. Агрегат зелених слюдок, що утворюється, інтенсивно заміщає сподумен аж до утворення типових пседоморфоз. При цьому літій, як правило, зі сподумену виноситься і утворює типові мусковіти. Цей процес «грейзенізації», наступний безпосередньо за альбітизацією, згубно відбивається на літієвих родовищах, так як призводить до майже повного заміщення сподумену дрібнолусчатим мусковітом. Про первісну присутність сподумену можна лише здогадуватися по сильно витягнутих смужках, що складаються зі скупчень дрібних лусок мусковіта, серед яких подекуди виявляються невеликі релікти сподумену. У тих випадках, коли такі пегматитові жили зазнали подальшому впливу тектонічних

зрушень, форма кристалів також змінюється і здогадатися про те, що пегматити були сподуменовими, не завжди вдається.

Оскільки з процесом грейзенізації зазвичай пов'язане утворення каситериту та ін, то на цих родовищах нерідко спостерігається певна зональність; одна частина їхня оловорудна, інша (у якій процес грейзенізації та альбітизації позначився менше і де сподумен не змінений) — літієва.

Слюди́стий мінерал – куккеїт $4[\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ майже завжди зустрічається спільно з дрібними зернами кварцу і дрібними плоскими кристалами апатиту. Останні іноді видимі макроскопічно та пофарбовані світло-фіолетовий колір. Цілком можливо, що куккеїт можна розглядати як своєрідний літієвий хлорит, тим більше, що він і за своїми оптичними властивостями підходить до хлоритів (позитивний оптичний знак, невеликий кут оптичних осей, невелике подвійне променезаломлення). У поверхневій частині деяких родовищ зустрічаються глинисті псевдоморфози по кварц-куккеїтовому агрегату, що утворився по петаліту, забарвлені зазвичай у світло-рожевий колір, м'які, іноді жирні навпомацки і часто зберігають шовковистий блиск. Під мікроскопом виразно видно, що вони складаються із зерен кварцу та листочків куккеїту за рубелітом, утворених по дрібних голках сподумену.

Листочки куккеїту майже всюди змінені та перетворені на ізотропний мінерал, проте при цьому повністю зберігається характерна віялоподібна форма листочків куккеїту. Перехід куккеїту в ізотропний глинистий мінерал відбувається поступово і починається по краях листочків, при цьому подвійне променезаломлення його різко падає до 0.004-0.002 і одночасно з цим знижується показник заломлення. Тому зазвичай у таких листочках інтерференційне забарвлення падає у напрямку від центру до периферії.

Ймовірно, ми в даному випадку маємо справу з процесом гідратації, і куккеїти переходять у свого роду гідрокуккеїти. Слід зазначити, що переходи від куккеїту до гідратизованого куккеїту завжди поступові, а від останнього до галуазиту-різкі, так само, як це має місце для слюд типу мусковіту.

Слід зазначити, що процеси зміни сподумену, що утворився по петаліту, протікають зовсім інакше, ніж це нами відзначалося раніше для родовищ, у яких сподумен кристалізувався з залишкових розплавів. В останньому випадку за сподуменом завжди утворювалися гідрослюдки типу онкозина-дамуриту, що абсолютно не містили літію, в той час, як у нашому випадку за сподуменом утворюються літієві слюдки – куккейт. У тих випадках, коли голчаста, кварц - сподуменова псевдоморфоза по петаліту переходить у кварц-куккеїтовий агрегат, тобто коли відбувається заміщення зерен сподумену куккейтом, серед листочків останнього часто спостерігаються дрібні зерна мінералу, що дуже нагадує К-польовий шпат, швидше за все ортоклаз. Дуже характерна будова подібної псевдоморфози К-польового шпату за сподуменом: у центральній частині її часто зберігаються окремі релікти сподумену, що зберігають єдине загальне орієнтування. Релікти сподумену знаходяться серед дрібнозернистого агрегату К-польового шпату, який облямовується куккейтом. У окремих шліфах остання у свою чергу оточувалася облямівкою, що складається з дрібних зерен апатиту. Утворення пізнього К-польового шпату за сподуменом, безсумнівно, пов'язане з привносом значних кількостей K_2O та SiO_2 та виносом Li_2O . Схематично рівняння може бути представлено у такому вигляді:



Li_2O , що звільняється, входить до складу куккейту.

5.6. МІКРОКЛІНІЗАЦІЯ СПОДУМЕНУ

На деяких родовищах спостерігається вельми своєрідне заміщення сподумену пізнім решітчастим мікрокліном, ортоклазом або адуляром. Цей процес протікає до повного зникнення сподумену та утворення по ньому псевдоморфоз. Процес цей явно протікає після розвитку циматоліту, так як на деяких слюдисто-альбітових псевдоморфозах по сподумену наростали пізні кристали калієвого польового шпату. В інших випадках разом з калієвим

польовим шпатом, що розвивається за сподуменом, тісно асоціюють лусочки жилбериту або листочки кукеїту. В цілому цей процес поширений незначно і суттєво не позначається на якості сподуменових руд.

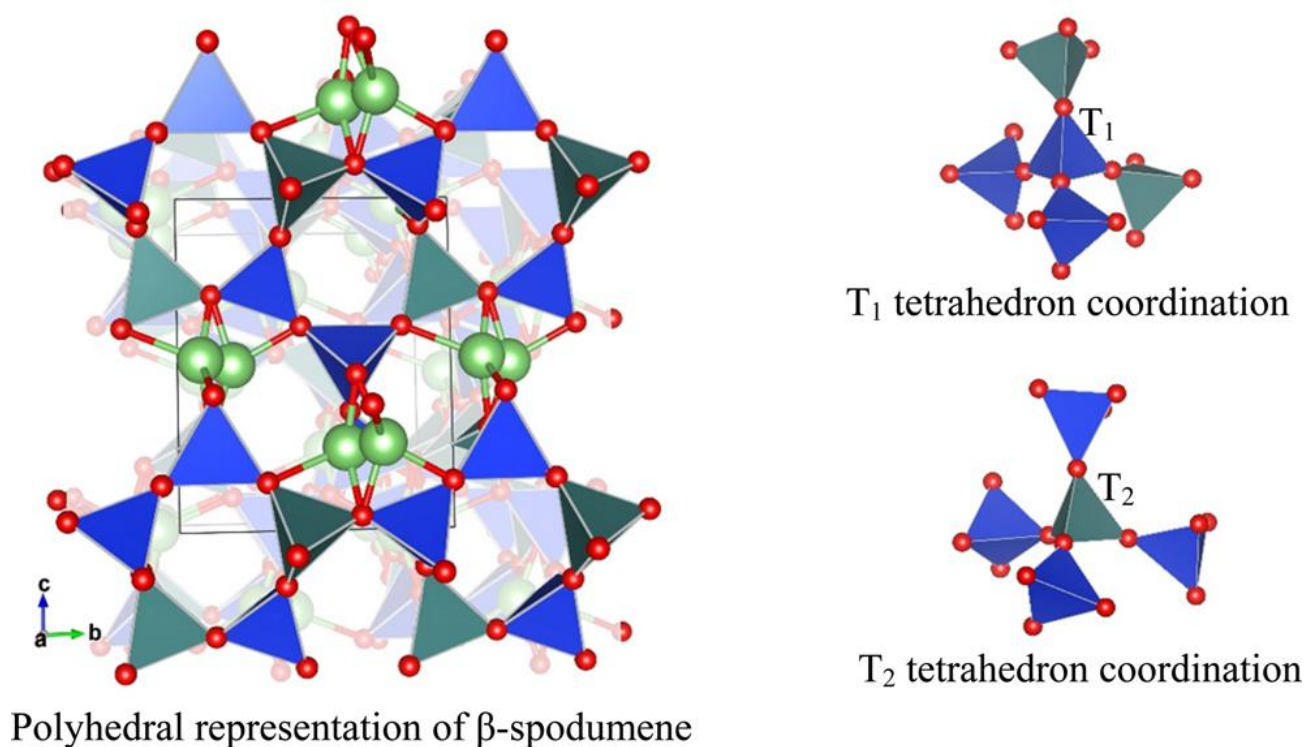
5.7. ЗМІНИ СПОДУМЕНУ В УМОВАХ ГІПЕРГЕНЕЗУ

Специфічною особливістю сподуменових родовищ є надзвичайна легкість руйнування сподуменів в умовах гіпергенезу, у зв'язку з чим на сподуменових родовищах утворюється своєрідна зона вилуговування, в межах якої сподумен буває іноді націло змінений і перетворений на різні глинисті мінерали: каолінит, галуазит, монтморилоніт в залежності від фізико-хімічних умов, у яких відбувається вивітрювання. Зміна сподумену відбувається головним чином при тривалому впливі на нього проточних вод і позначається в утворенні глинистих мінералів вздовж тріщин спайності і тріщин роздільності кристалів сподумену, внаслідок чого такі змінені кристали легко розсипаються в руках на окремі дрібні голки. В нормальних умовах, за відсутності в пегматитах сульфідів, по сподумену розвивається галуазит. Під мікроскопом виразно видно, що глинисті псевдоморфози за сподуменом складаються здебільшого із ізотропної глинистої маси, іноді з характерною променистою структурою, серед якої з'являються у великій кількості дрібні релікти сподумену.

За наявності в пегматитах значної кількості сульфідів обумовлюючих в окремих ділянках слабокислу реакцію циркулюючих вод, серед маси галуазиту, що розвивається за сподуменом, з'являється каолінит, що утворює листочки характерної червоподібної форми, або прожилки в галуазиті. Нарешті, в умовах наявності хорошого стоку атмосферних вод і малої кількості вологи, що залишилася, тобто на високих схилах ущелин, з поверхні відвалу у стінках канав і т. п. за сподуменом розвивається монтморилоніт, забарвлений зазвичай в рожевий колір. Подібні рожеві глинисті утворення широко поширені на відвалах канав, у стінках канав, у покинутих забоях гірничих виробок і вздовж

тектонічних зон. Таким чином, в результаті процесів фізико-хімічного звітнення, пегматитові жили збіднені на літій ближче до поверхні, ніж на глибині. Характер та інтенсивність звітнення сподумену і, відповідно, потужність зони вилуговування бувають різними на різних родовищах. У пегматитах, розташованих у високогірних районах, у зоні вічних снігів чи полярних районах, де вивітрювання взагалі протікає уповільнено, сподумен із поверхні майже не змінено. У родовищах, що у тропічному поясі чи розташованих у районах розвитку древньої кори вивітрювання, весь сподумен на глибину до 20—25 м і більше націло перетворений на глини типу галуазиту чи каолініту. Потужність зазначеної зони вилуговування та характер її розвитку залежать від цілого ряду факторів, головними з яких є: наявність давньої та сучасної кори звітнення, тріщинуватість порід та наявність тектонічних зон, сучасний та давній рівні ґрунтових вод, клімат та ін.

4. СТРУКТУРНІ ЗМІНИ СПОДУМЕНУ ПРИ НАГРІВАННІ



(Effect of the Local Atomic Ordering on the Stability of β -Spodumene

Radhika L. Moore, Brian S. Haynes, and Alejandro Montoya* DOI: [10.1021/acs.inorgchem.6b00344](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00344) Inorg. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Згадана раніше властивість сподумену до монотропного структурного переходу при нагріванні була опробувана мною на двох класах крупності сподуменового концентрату, виділеного у важкій рідині. У таблиці наведено мінеральний склад концентрату з руди Шевченківського родовища до, та після прогрівання.

Кристалічна структура $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ кеатитового типу (також званого - сподуменом") добре відома (Li та Peacor, 1968; Clarke та Spink, 1969), вона містить іони Li у тетраедричній координації кисню. Каркас характеризується смугами взаємопов'язаних 5-кілець тетраедрів SiO_4 , що розташовані паралельно розрізам *a* та *b*.

	Spodumene concentrate			alcinated at 1020°C			
	ENSE FR. residue on the sieve +0,1			idue on the sieve +0.1			ENSE FR. residue on the sieve +0,1
-900-47	Li O6 Si2 M Spodumene		-900-31	0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	6	-900-47	Li O6 Si2 M Spodumene
-900-48	Li O6 Si2 M Spodumene		-900-32	0.25 Li0.25 O2 Si0.75 H	9	-900-48	Li O6 Si2 M Spodumene
-900-49	Li O6 Si2 M Spodumene		-900-38	0.47 H24 Mg0.83 O173 Pb8.74 6 A Richetite		-900-49	Li O6 Si2 M Spodumene
-900-50	Li O6 Si2 M Spodumene		-900-41	Li O6 Si2 T Spodumene-II	3	-900-50	Li O6 Si2 M Spodumene
-900-36	H2 Li O7 Si2 M Bikitaite		-900-53	0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	4	-900-36	H2 Li O7 Si2 M Bikitaite
-900-29	0.3 Cl0.92 Cu2.79 O18 Pb2.7 Sb0.21 6 C Choloalite		-900-37	Li O6 Si2 T Spodumene-II	8	-900-09	2 Ba O8 Si2 M Celsian
-900-59	0.936 F Mn0.784 Na1.28 Nb0.124 Si2 Ti0.876 M Normandite		-900-58	0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Argillite	8	-900-05	15 H4 O12 P2 A Ludjibaite
-900-44	Li O6 Si2 M Spodumene		-900-78	Cu3 K O9 S2 O Kamchatkite		-900-48	Ca0.51 Mn0.49 O3 H Kutnohorite
-900-10	-900-4745 Al Li O6 Si2 M Spodumene		-901-30	0.17 Al3.76 Ca1.08 Cl0.76 K0.28 2.68 O36.79 S0.07 Si8.24 T Apolite	5	-900-97	O6 Rb Si2 T Leucite
-900-50	3 Fe2 H4 Mg0.656 Mn0.344 Na O13 Yazganite					-900-24	Li O6 Si2 M Pyroxene-ideal
-900-11	O4 P H Berlinite					-900-33	53 Ba0.01 Ca0.68 Fe0.27 Mg0.52 12.21 Na1.25 O12 Pb0.06 M Seniopleite
-900-44	Li O6 Si2 M Spodumene					-900-44	Li O6 Si2 M Spodumene
-900-41	4.51 S20.25 Sb10.5 H Zinkenite					-900-45	Li O6 Si2 M Spodumene
-900-29	Li O6 Si2 M Spodumene					-900-20	2 Si H Quartz

-901-45	2 Si H Quartz				-900-43	3.983 Fe1.038 H4 Mg0.97 O14 Si2 Chloritoid
-901-22	Ca Mg O5 O Kurchatovite				-900-10	3 Fe2 H4 Mg0.656 Mn0.344 Na3 M Yazganite
-901-58	0.86 Cs0.08 Fe0.1 H Mg0.14 O10 3.9 M Montmorillonite				-900-50	O4 P H Berlinite
-901-29	11.706 As0.618 Cu4.294 S11 1.382 H Cupropolybasite				-900-11	Li O6 Si2 M Spodumene
-901-57	Li O6 Si2 M				-900-12	Li O6 Si2 M Spodumene
-901-62	2 O28 P6 Zn M				-900-32	2 O9 Si3 Ti H

6. КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЕТАЛІТУ ПОЛОХІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Петаліт – основний рудний мінерал Полохівського родовища та рідкіснометалевих пегматитів західної частини Кіровоградського блоку в цілому. Він значно домінує над іншими літієвими мінералами та утворює три морфологічні відміни, які, імовірно, відповідають генераціям. Перша представлена крупнокристалічними (до 3-4 см) індивідами, що зростаються з мікрокліном в мікроклін-петалітовому пегматиті. Тут він асоціює з літієвими фосфатами амблігоніт-монтебразитового ряду, дюмортьеритом, блакитним турмаліном і трифіліном. Друга відміна складена дрібно-, мікрозернистими агрегатами, які асоціюють з кварцом такого ж розміру. Вони інтенсивно замінюють атьбіт, менше мікроклін у мікроклін-альбітових пегматитах. При цьому виникають дендрито- або симплектитоподібні зростки петаліту з реліктами альбіту. Крім того, починаючи з периферії, плагіоклаз заміщується агрегатом зерен петаліту розміром від часток до 2-3 мм. Дрібнозернисті суцільні маси петаліту на фронті заміщення розщеплюються на клиноподібні, ланцюжкові виділення і окремі дрібноагрегатні скупчення в асоціації з кварцом, а далі змінюються більш крупними виділеннями кварцу, а петаліт утворює навколо нього тонкі облямівки і пойкілітові включення у ньому. Такі ж петалітові облямівки фіксуються навколо кордієриту в метасоматично змінених вміщуючих гнейсах у приконтактовій зоні пегматитів. На ще більшій відстані від фронту суцільного виділення петаліту зникають петалітові облямівки навколо кварцу, а кварц утворює круглі, еліпсоподібні, рідше лінзоподібні скупчення (до 4-6 мм) окремих зерен з мікровключеннями петаліту в них. Заміщення має чітко виражений напрямок і часто підкреслюється пізнішими фібролітами і "течіями" кристалів силіманіту. Відзначається, що вміст кварцу в

суцільних кварц-петалітових агрегатах помітно (на 5-10 %) зменшується порівняно з кварц-польовошпатовим субстратом (15-20 %), який заміщується. Ця відміна петаліту – головний рудний мінерал. До третьої відміни належать тонкі прожилки петаліту, що перетинають новоутворений порфіроподібний мікроклін у зонах катаклазу пегматитових тіл. Маса цього різновиду петаліту займає мізерну частину порід (Voznyak et al., 2000).

Таблиця 1. Хімічний склад петаліту Полохівського родовища (сверд. 26-90), % (Voznyak et al., 2000)

	1	2	3	4	5
SiO ₂	78,34	77,82	77,90	78,36	76,58-77,64
Al ₂ O ₃	16,16	16,18	15,66	15,88	17,04-17,30
Fe ₂ O ₃	0,15	0,16	0,15	0,21	0,09-0,11
FeO	0,59	0,51	1,16	0,89	—
CaO	—	—	—	—	0,11-0,22
Li ₂ O	4,24	4,10	4,25	4,13	4,00-4,80
Na ₂ O	0,23	0,74	0,45	0,41	0,10-0,20
K ₂ O	0,20	0,43	0,32	0,21	0,13-0,18
H ₂ O ⁺	0,34	0,60	0,05	0,45	—
H ₂ O ⁻	Сліди	Сліди	Сліди	Сліди	—
В. п. п.	—	—	—	—	0,12-0,20
Сума	99,62	99,96	100,03	99,68	—

Примітка. Порода: 1 – петаліт-альбітовий пегматит, гл. 243 м; 2 – альбіт-петалітовий пегматит, гл. 301 м; 3 – пегматит альбітовий з петалітом, гл. 314,8-318 м; 4 – пегматит мікроклін-альбітовий з петалітом, гл. 321,5—324,5 м; 5 — аналіз трьох зразків з технологічної проби.

Перший різновид петаліту (петаліт І) утворює великі виділення неправильної форми розміром до 15-20 см у поперечнику, а також зернисті і пластинчасті агрегати, непрозорі, жовтого до буро-жовтого кольору. Петаліт І зустрічається в тісній асоціації з мікрокліном, сподуменом, кварцем, мусковітом і інтенсивно розвивається за сподуменом і мікрокліном. У ньому часто зустрічаються порожнечі подовженої форми, витягнуті в одному напрямку, зі слідами подовжньої штрихування на стінках. У таких порожнинах під бінокулярною лупою часто можна спостерігати релікти сподумену. Серед скупчень петаліту І можна виявити залишки мікрокліну; в інших зразках видно, що петаліт виділяється за прожилками в мікрокліні. Виділення буро-жовтого

петаліту в тих випадках, коли вони знаходяться в кварці, завжди мають неправильну, сильно роз'їдену форму. Петаліт інтенсивно заміщається зеленою грейзеновою слюдкою (містить літій). Окремі пластинки мусковіта знаходяться всередині петаліту і характеризуються наявністю найтонших включень графіту, що розташовуються по периферії пластинок мусковіту, внаслідок чого останні набувають зональної структури. Петаліт також роз'їдається альбітом, каситеритом, манганопатитом. Відмінна риса петаліту I полягає в тому, що він завжди в тій чи іншій мірі змінений, перетворений на агрегат різних цеолітів і на поверхні покритий рожевими нальотами монтморилоніту. Петаліт I утворюється пізніше сподумену і метасоматично його заміщає аж до повного зникнення останнього. Під мікроскопом серед катаклазованих і роз'їдених зерен петаліту I часто можна спостерігати окремі розрізнені релікти сподумену, що зберігають єдину оптичну орієнтацію і утворюють свого роду структури «архіпелагу».

Другий різновид петаліту (петаліт II) зустрічається у вигляді добре складених кристалів і агрегатів кристалів довжиною до 2-3, рідше до 5-10 см, а також неправильних виділень. Кристали напівпрозорі до абсолютно прозорих, безбарвні або білі, значно рідше мають рожевий відтінок. Форма кристалів петаліту II дуже характерна, кристали обережно подовжені по (010), таблитчаті і покриті чудово вираженою штрихуванням на гранях пояса (010).

Рентгенографічне та оптичне вивчення кристалів, показало, що всі кристали являють собою полісинтетичні двійники, що зростаються по площині (001).

Петаліт II зустрічається іноді у порожнечах кварцу; в одних випадках він займає проміжки між кристалами мікрокліну, що знаходяться в цих порожнинах, в інших — кристали прозорого петаліту можна було виявити в порожнинах роз'їдання серед виділень раннього жовтого петаліту I. Однак найбільш поширені кристали петаліту II в альбітизованих ділянках сподуменових пегматитів. При цьому вони зазвичай зустрічаються в порожнинах серед агрегату альбіту, наростаючи на кристалах останнього. В

окремих ділянках серед таких порожнин в альбіті можна було виявити релікти сильно роз'їденого, напівпрозорого К-польового шпату типу адуляра. Однак основна маса порожнеч в альбіті утворилася внаслідок вилуговування сподумену натрієвими розчинами, що дали початок альбіту. Порожнечі ці у багатьох випадках зберігають подовжену, витягнуту в одному напрямку форму розчинених кристалів сподумену; подекуди з'являються в них і майже повністю роз'їдені релікти сподумену. Прозорі кристали петаліту II (касториту) часто нарастають на пластинках альбіту і утворюють сплутаний агрегат подовжених таблитчастих кристалів (часто мають форму витягнутого ромба в перерізі), нарастаючих на стінках порожнин. Асоціюють подібні петаліти з дрібними кристалами прозорого альбіта (вистилаючих стінки порожнин) а іноді, з кристалами кварцу. До цього ж типу петаліту ми відносимо також суцільні напівпрозорі виділення рожевого кольору, серед яких знаходилися великі ідіоморфні кристали поліхромного турмаліну та листочки лепідоліту, що роз'їдаються петалітом. На відміну від жовтого, більш раннього петаліту I, зазначені кристали тільки в окремих випадках бувають змінені і перетворені на агрегат цеолітів або монтморилоніт, здебільшого вони слабо порушені процесами звітрення. Петаліт II утворився під впливом пізніх натрієвих розчинів, що інтенсивно впливають на мікроклін і що призводять до утворення альбіту, у певній фізико-хімічній обстановці відбувалося розчинення кристалів сподумену.

Третій різновид петаліту (петаліт III) представлений сильно подовженими по осі В кристаликами, що мають вигляд тонких голок з характерним ромбічним перетином. Довжина таких голок варіює від кількох міліметрів до 1-2,5 см при поперечному перерізі 0,01-1 мм і рідше до 2 мм. Грані таких сильно подовжених кристалів зазвичай покриті подовжнім штрихуванням. Кристали завжди прозорі, безбарвні і зазвичай утворюють сплутано-волокнистий агрегат, що заповнює дрібні порожнечки і тріщини в пегматиті, часто нарастають на великих пластинчастих кристалах петаліту II, з якими пов'язані взаємними

переходами. Агрегати подібних найтонших кристалів-голок спостерігалися нами в тріщинах в мікрокліні, де вони розвивалися за націло зміненим прожилком петаліту I. Для другого і третього різновидів петаліту найбільш характерним є знаходження їх у вигляді добре утворених прозорих кристалів, що мають, як ми вже вказували, вид тонких голок або витягнутих пластинок з сплосченим ромбічним поперечним перерізом, а також постійна наявність штрихування, що проходить вздовж подовжених кристалів паралельно [010]. Подібні голчасті кристали петаліту III характером свого виділення дуже нагадують кристали цеолітів; так само, як і останні, вони нарастають на петаліті II і альбіті в порожнечах, виконують тріщини в різних мінералах, часто розташовуються серед націло зміненого петаліту I, перетвореного на агрегат вторинних мінералів. Утворюється петаліт III або на останніх стадіях гідротермального процесу, або навіть в умовах гіпергенезу. Тільки голчастий, найпрозоріший і найчистіший петаліт має нормальну питому вагу, що дорівнює $2,39 - 2,40 \text{ г/см}^3$. Різко знижена дійсна густина раннього жовтого петаліту I ($2,30 - 2,31 \text{ г/см}^3$) може бути пояснений тим, що він завжди тією чи іншою мірою змінений і перетворений на гейландит, питома вага якого $2,2 \text{ г/см}^3$. Безбарвний прозорий петаліт II також, не є абсолютно однорідним - він наповнений численними газовими та рідкими мікрровключеннями, іноді видимими навіть під біокулярною лупою. Ці вclusions понижують значення середньої густини кристалу петаліту але не впливають на дійсну густину петаліту.

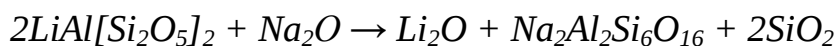
Інтерпретація дифрактограм показала, що на полохівському родовищі по всіх пробах петаліт зустрічається різних структурних модифікацій та відмінні за складом ізоморфних домішок. У Таблиці,,,,, наведено перелік зафіксованих різновидів.

96-900-8305	Petalite Al Li 010 Si4	Space group: $P 1 2/a 1 (13)$ Crystal system: monoclinic Cell parameters: $a=11.7370$ A $b=5.1710$ A $c=7.6300$ A $\beta=112.540$ degr.	2.378	Tagai T., Ried H., Joswig W., Korekawa M., "Kristallographische untersuchungen eines petalits mittels neutronenbeugung und transmissionselektronenmikroskopie Locality: Varutrask, Sweden", Zeitschrift fur Kristallographie 160, 159-170 (1982).
96-901-7094	Petalite Al Li 010 Si4	Space group: $P 1 2/c 1 (13)$ Crystal system: monoclinic Cell parameters : $a=11.2296$ A $b=5.1396$ A $c=11.7514$ A $\beta=141.312$ degr.	2.399	Ross N. L., Zhao J., Slobodnick C., Spencer E. C., Chakoumakos B. C., "Petalite under pressure: Elastic behavior and phase stability Note: $P = 0.0001$ GPa", American Mineralogist 100, 714-721 (2015).
96-901-7095	Petalite Al Li 010 Si4	Space group: $P 1 2/c 1 (13)$ Crystal system: monoclinic Cell parameters: $a=11.2067$ A $b=5.1228$ A $c=11.7160$ A $\beta=141.243$ degr.	2.416	Ross N. L., Zhao J., Slobodnick C., Spencer E. C., Chakoumakos B. C., "Petalite under pressure: Elastic behavior and phase stability Note: $P = 0.32$ GPa", American Mineralogist 100, 714-721 (2015).
96-901-7096	Petalite Al Li 010 Si4	Space group: $P 1 2/c 1 (13)$ Crystal system: monoclinic Cell parameters: $a=11.1895$ A $b=5.1100$ A $c=11.6872$ A $\beta=141.190$ degr.	2.428	Ross N. L., Zhao J., Slobodnick C., Spencer E. C., Chakoumakos B. C., "Petalite under pressure: Elastic behavior and phase stability Note: $P = 0.56$ GPa", American Mineralogist 100, 714-721 (2015).
96-901-7097	Petalite Al Li 010 Si4	Space group: $P 1 2/c 1 (13)$ Crystal system: monoclinic Cell parameters: $a=11.1705$ A $b=5.0963$ A $c=11.6569$ A $\beta=141.134$ degr.	2.443	Ross N. L., Zhao J., Slobodnick C., Spencer E. C., Chakoumakos B. C., "Petalite under pressure: Elastic behavior and phase stability Note: $P = 0.89$ GPa", American Mineralogist 100, 714-721 (2015).
96-901-7099	Petalite-beta Al3 Li3 030 Si12	Space group: $P 1 2/c 1 (13)$ Crystal system: monoclinic Cell parameters: $a=10.8301$ A $b=5.0530$ A $c=33.5900$ A $\beta=140.665$ degr.	2.619	Ross N. L., Zhao J., Slobodnick C., Spencer E. C., Chakoumakos B. C., "Petalite under pressure: Elastic behavior and phase stability Note: $P = 2.71$ GPa", American Mineralogist 100, 714-721 (2015).

7. ПРОЦЕСИ ЗМІНИ ПЕТАЛІТУ

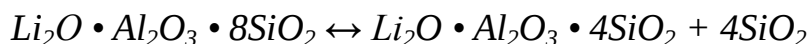
7.1. АЛЬБІТИЗАЦІЯ ПЕТАЛІТУ.

На деяких родовищах знаходили своєрідні різновиди непрозорого, білого, як би мелоподібного петаліту, що відрізняються від звичайного петаліта своїм білим кольором, непрозорістю і менш розвиненою спайністю. Переходи від нормального петаліту до таких його різновидів поступові. Під мікроскопом виявилися, що подібні білі різновиди складаються не з петаліту, що інтенсивно заміщується зернами альбіту, а являють собою псевдоморфози альбіту по петаліту. Однак альбіт, що утворюється по петаліту, відрізняється характерною особенністю - він містить велику кількість найдрібніших включень кварцу, що мають форму типових мірмекітів. Ці мірмекітоподібні включення кварцу розташовуються незаконномірно і не мають єдиного оптичного орієнтування. Розмір та кількість їх поступово змінюються по мірі переходу від петаліту до альбіту. На кордоні між ними, поблизу самого петаліту, кількість включень кварцу дуже велика, але ці включення настільки незначні по розміру, що їх видно під мікроскопом тільки при найбільшому збільшенні. При звичайному збільшенні, порядку 80-100 разів, окремі включення кварцу в альбіті непомітні, але завдяки безлічі їх альбіт набуває своєрідної «шагреневої» поверхні. У міру віддалення від петаліту кількість включень різко зменшується, але пропорційнонально цьому збільшуються їх розміри. У центральній частині зерен альбіту зазвичай вже великі, неправильні виділення кварцу. Іноді альбіт виділяється у петаліті по тріщинах. спайності, однак і в цьому випадку серед альбіту з'являються мермекітоподібні включення кварцу. Цей своєрідний процес альбітизації петаліту можна схематично зобразити в наступному вигляді:



7.2. РОЗПАД ПЕТАЛІТУ НА СПОДУМЕН ТА КВАРЦ

Петаліт за певних умов перетворюється на сподумен і кварц, за наступною схемою:



Характерною є відсутність видимих перехідних форм від петаліту до сподумену та кварцу.. За розмірами кристалів сподумену та кварцу можна розрізнити три типи псевдоморфоз:

- 1) Зовсім щільні білі, однорідні на вигляд, кварцитоподібні псевдоморфози, у яких неозброєним оком не можна розрізнити окремих кристалічних індивідуумів. Розмір зерен кварцу і сподумену в цьому випадку досягає десятих і сотих частин міліметра.
- 2) Голчасті псевдоморфози зустрічаються найчастіше і складаються з агрегату дрібних однаково розташованих голок сподумена розміром від 2 - 3 до 5-6 мм, між якими знаходяться дрібні зерна кварцу. Подібні псевдоморфози мають часто волокнисту будову та шовковистий блиск. Характерно, що голки сподумена і зерна кварцу часто утворюють смуги, що чергуються, що складаються майже з одних голок сподумена і зерен кварцу. В інших випадках спостерігаються відокремлення зерен кварцу в окремих ділянках і утворення характерної плямистої або очкової текстури.
- 3) Крупнозернисті псевдоморфози, які з великих пластинок сподумену довжиною до 1-2 см і кварцу. Як правило, в таких крупнозернистих агрегатах єдине орієнтування лейст сподумена втрачається. Так само в цьому випадку часто порушується первісна форма кристала петаліту, тобто ми тут вже не маємо справи з нормальною типовою псевдоморфозою, і походження цих кристалів сподумена з петаліту не завжди легко встановлюється. Між виділеними трьома типами псевдоморфоз, звісно, спостерігаються поступові переходи. Слід зазначити, що лейсти сподумена посилено роз'їдаються кварцем. З іншого боку, в повному обсязі виділення сподумена утворилися одночасно, оскільки одні ідіоморфні одне до одного, інші ж роз'їдають більш

ранні виділення чи заповнюють проміжки між ними. Структура кварц-сподуменового агрегату, що утворюється, дуже характерна. Значно рідше кварц і сподумен утворюють характерну «торцеву» структуру, що свідчить про їх одночасне утворення. В окремих випадках спостерігаються виділення сподумена двох генерацій; більш ранні утворюють разом із кварцем великі кристали, які зцементовані дрібнозерністим цукроподібним кварц-сподуменовим агрегатом. В осьових частинах зерен сподумена часто з'являється велика кількість дрібних, абсолютно неправильних включень кварцу дуже своєрідної форми; вони іноді витягнуті, іноді мають червоподібну форму з сильно зазубреними краями, завдяки чому вони не схожі на вище описані мірмекітоподібні включення кварцу в альбіті. Навколо цих дрібних зазубрених включень іноді з'являються більші виділення кварцу. Ці включення часто зосереджуються у центрі зерен сподумена, рідше вони розподілені нерівномірно за сподуменом або ж витягуються смугами. В окремих випадках вони надають зернам сподумену зонарну структуру. Слід зазначити, що у місці знаходження цих включень кварцу подвійне променезаломлення у сподумена дещо знижено. Поява в сподумені таких дрібних включень кварцу є характерною особливістю кварц-сподуменового агрегату. Термічне вивчення голчастої псевдоморфози по петаліту показало ту ж ендотермічну зупинку при температурі 1000° , яка характерна для сподумена, сам петаліт, як це видно з кривої нагрівання, ніяких зупинок не дає. З усього сказаного вище випливає, що процес розпаду петаліту на сподумен і кварц є процес дуже складний і тривалий, але завжди доходить до кінця, що при цьому, можливо, утворюються проміжні дуже нестійкі сполуки (хоча б типу літієвого польово. шпату $-Li_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2$, які в свою чергу розпадаються на кварц та сподумен. Наявний у Гінзбурга фактичний матеріал дозволяв вирішити лише першу задачу але і наштовхує на вирішення другої. Розпад петаліту на сподумен і кварц відбувається після процесу альбітизації про що говорять наступні дані:

- 1) Серед кварц-сподуменового агрегату часто зустрічаються виділення альбіту, що містять мірмекітоподібні включення кварцу, абсолютно аналогічно

тому, як це має місце при альбітизації петаліта. Це може бути пояснено тем що, ймовірно, спершу відбувалася альбітизація петаліту, а потім вже утворення по петаліту, що залишився, сподумену і кварцу,

2) Зерна сподумену в кварц-сподуменовому агрегаті ніколи не бувають змінені і перетворені на евкриптит, хоча вони і стикаються часто із альбітом. Процес альбітизації сподумену (тобто перехід його в альбіт та евкриптит) майже не розвинений, хоча альбіт тут присутній. Це можна пояснити тільки тим, що сподумен утворювався після альбітизації.

Що ж до самого розпаду петаліту на сподумен і кварц, то, очевидно, петаліт є дуже нестійким мінералом і може існувати в дуже обмеженому температурному інтервалі. Потрібно відмітити, що згідно з дослідженнями Р. Хетча системи $Li_2O \times Al_2O_3 \times 8SiO_2$ петаліт не утворюється безпосередньо з розплаву при температурі вище 950 °. Цим, можливо, пояснюється той факт, що петаліт і сподумен не зустрічаються разом у промислових кількостях.

Слід зазначити, що утворення великих кристалів сподумену по петаліту (крупнозернисті псевдоморфози) є швидше за все результатом вторинної перекристалізації дрібнішого агрегату. Голчасті псевдоморфози за петалітом у багатьох ділянках змінені та перетворені на кварц-слюдистий агрегат.

Макроскопічно це позначається на тому, що дрібні пластинки сподумену зникають, голчаста псевдоморфоза перетворюється на білий, серій або рожевий дрібнозернистий цукроподібний агрегат кварцу та слюдистого мінералу. Так як листочки слюди дуже дрібні, то вони ледь помітні неозброєним оком і надають зразкам характерний шовковистий блиск. Під мікроскопом можна чітко спостерігати, як по лейстах сподумену, що утворилися в результаті розпаду петаліту, розвиваються дрібні листочки. слюдки. Останні утворюють навколо зерен сподумену облямівки, а також заміщають їх із утворенням із них псевдоморфоз. Часто серед таких слюдистих псевдоморфоз зберігаються релікти сподумену.

7.3. УТВОРЕННЯ З ПЕТАЛІТУ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ.

По периферії виділень петаліту і тріщинам у ньому зазвичай розвивається вторинний глиноподібний мінерал. Він щільний, м'який і забарвлений у світло-рожеві тони. Розвивається він, головним чином, по тріщинах спайності, і в окремих ділянках петаліт виявляється націло зміненим і перетвореним на рожеву глинисту псевдоморфозу. Така псевдоморфоза легко розсипається у руках. Глиноподібний мінерал розвивається у вигляді прожилків і плям, найчастіше вздовж тріщин спайності і з периферії окремих зерен. Майже всі петаліти, що зустрічаються на поверхні родовищ, тією чи іншою мірою затронуті цим процесом. У прохідному світлі, глиноподібний мінерал зазвичай світло-жовтого, рожевого або жовтуватого-зеленого кольору, рідше безбарвний. Забарвлення дуже нерівномірне. Він зазвичай дуже неоднорідний і представлений агрегатом дрібних, невиразних під мікроскопом зерен-лусочок. Весь агрегат загалом ізотропний, але в деяких ділянках він агрегативно поляризує. Однак, від типового монтморилоніту всі ці глини відрізняються низьким показником заломлення та майже повною ізотропністю. За своїми оптичними властивостями вони найближче підходять до своєрідної, мало вивченої глини-цимоліту, яка належить до групи монтморилоніту.

Перший процес є найбільш високотемпературним і збігається з моментом загальної альбітизації мікрокліну та сподумену, третій та четвертий процеси, швидше за все, відносяться до гідротермального етапу, а останній пов'язаний з гіпергенними процесами. Час розпаду петаліту на сподумен і кварц не може бути точно встановлений.

Літійвмісні акцесорні мінерали.

8-900-2034	protopyroxene 0.23 Mg 1.54 O6 Sc 0.23 Si2	space group : P 21 c n (33) crystal system : orthorhombic cell parameters : a=9.1167 Å b=8.7857 Å c=5.1837 Å	3.224	Eng H., Finger L. W., Conrad P. G., Prewitt C. T., Hazen M., "A new pyroxene structure at high pressure: Single-crystal X-ray and Raman study of the Pbcn - P2 ₁ cn phase transition in protopyroxene Sample at P = 2.50 GPa,
------------	--	---	-------	--

				g1.54Li.23Sc.23)Si2O6", American Mineralogist 84, 5-256 (1999).
6-900-2522	rdierite B.968 Fe1.813 H0.384 Li0.07 Mg0.154 0.162 O18.43 Si4.995	ace group: C c c m (66) ystal system: orthorhombic ll parameters: a=17.2232 Å 9.8261 Å c=9.2989 Å	2.751	ilcherek T., Domeneghetti M. C., Tazzoli V., Ottolini L., Cammon C. A., Carpenter M. A., "Structural properties ferromagnesian cordieritesSample: g13994, Dolny Bory zech Republic", American Mineralogist 86, 66-79 (2001).
6-900-0146	rdierite 4 Ca0.03 Fe0.46 H0.96 K0.02 Li0.12 g1.54 Na0.1 O18.48 Si5	ace group: C c c m (66) ystal system: orthorhombic ll parameters : a=17.0830 Å 9.7380 Å c=9.3350 Å		obs G. V., "The polymorphism of cordierite I: The stal structure of low cordierite", American Mineralogist 1068-1087 (1966).
6-900-2384	0.05 Li0.05 O2 Si0.95	ace group : P 32 2 1 (154) ystal system : trigonal xagonal axes) ll parameters : 4.9567 Å c=5.4164 Å	2.610	H., Heaney P. J., Beall G. H., "Phase transitions luced by solid solution in stuffed derivatives of quartz:A wder synchrotron XRD study of the LiAlSiO4-SiO2 join mple: x=.9,Li.1Al.1Si1.9O4, alpha quartz structure", erican Mineralogist85, 971-979 (2000).

8. ОГЛЯД ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ЛІТІЄВИХ РУД ТА ВИЛУЧЕННЯ ЛІТІЮ З МІНЕРАЛЬНИХ КОНЦЕНТРАТІВ

В усіх мінералах літію низький його вміст. Це обумовлено малою атомною вагою і малим числом його атомів у всіх природних сполуках. Ще менше міститься літію в рудах (0,2 - 3%, оскільки вміст у них літієвих мінералів порівняно невеликий, зазвичай різний, наприклад, сподумену може бути 5—70% (часто 15—25%). Це викликає необхідність збагачення літієвої сировини. В результаті отримують концентрати мінералів літію із вмістом цінного компоненту у кілька разів більше, ніж у руді, хоча й менше, ніж у чистому мінералі.

До Другої світової війни концентрати мінералів літію отримували переважно ручним рудорозбиранням великих кристалів (сподумен) або мономінеральних агрегатів (лепідоліт), тому розроблялися головним чином крупнокристалічні родовища. Однак при рудорозборці, навіть крупнокристалічних покладів, якість концентрату рідко перевищувала 50% через присутність у відібраних кристалах мінералів численних зростків. Розбирання мінералів в даний час ще застосовується для збагачення крупнокристалічного сподумену, хоча цей метод збагачення вже не має провідного значення. Для отримання концентратів сподумену застосовується руда, що містить $>1\%$ Li_2O (1,2-1,4%). Однак відомо використання і бідніших руд (до 0,7% Li_2O). І хоча краще мати справу з багатою рудою, може виявитися (при комплексному характері родовища, великій потужності та інших сприятливих обставинах) економічно виправданим видобування і використання бідних руд.

У зв'язку з підвищенням попиту на літій та його сполуки в Другу Світову війну, а ще більшою мірою з 1950 р., з'ясувалася доцільність освоєння дрібнокристалічних та складних руд при комплексному використанні всіх корисних мінералів літієвих родовищ (Kogan B. I. 1959). Потрібні були нові методи збагачення літієвої сировини. Найкращою виявилася пінна флотація, розроблена у США переважно на сподуменових рудах Канади (Mitrofanov S. I. 1969). Нині флотацію використовують, як у лужному середовищі (з

використанням аніонних збирачів - жирних кислот та їх похідних), так і в кислому (із застосуванням катіонних збирачів - сульфованих олій). У першому випадку в пінний продукт (концентрат) потрапляють літієві мінерали (пряма флотація), у другому - в пінний продукт надходять мінерали порожньої породи, а літієві мінерали депресуються і концентруються в хвостах (зворотна флотація) (Kogan, 1959).

Внаслідок збагачення руд літію одержують концентрати мінералів зі стійким вмістом Li_2O (у %): амблігонітові 6-8, лепідолітові, петалітові та циннвальдитові 3-4, сподуменові 4-6 (часто 5-6), хоча можлива переробка і бідніших концентратів або навіть (у разі сподумену) «сирої» руди. Доцільність переробки на товарні літієві продукти незбагаченої руди обговорювалася в літературі неодноразово у зв'язку з тим, що ефект збагачення руд літію в порівнянні з рудами більшості інших елементів (збагачення яких досягається в десятки та сотні разів) дуже невеликий. Через низький вміст літію в рудах сучасні методи переробки літієвої сировини здебільшого гідрометалургійні. Їх мета - отримати спочатку небагато технічних сполук, які піддають очищенню, переводять у необхідні товарні продукти або направляють у металургійний переділ. У гідрометалургійній переробці можна виділити два важливі самостійні технологічні етапи:

- 1) розкладання, що супроводжується переведенням літію у водорозчинну чи летку сполуку
- 2) концентрування літію за допомогою хімічних методів для відокремлення його від супутніх домішок, насамперед інших лужних елементів.

Перший етап переробки найбільш відповідальний і складний, оскільки більшість мінералів літію - складні сполуки, переважно силікати. Складність в даному випадку пояснюється великою стійкістю молекул силікатів, великою їх величиною при малому розмірі іонів літію і великою кількістю порожньої породи, що супроводжує і так за своєю природою бідний цінним компонентом матеріал. Якщо до цього додати, що в технології сполук літію завжди виникають труднощі, зумовлені неповнотою виділення літію в зручній і

бажаній формі з розчинів, що містять натрій і калій, то зрозумілим стане величезна кількість способів, які запропоновані для переробки літієвої сировини.

Другий технологічний етап гідрометалургійної переробки, як правило, полягає у первинному виділенні літію з технологічних розчинів у формі малорозчинних сполук. Якщо беремо за приклад технічний розчин сульфатів літію та інших лужних елементів (а це так у більшості сучасних технологічних схем), малорозчинні літієві солі осаджують з нього, як правило, безпосередньо без переходу до іншого типу розчинів. Щоправда, у літературі є рекомендації, які свідчать про доцільність такого переходу. Зокрема якщо розчин Li_2SO_4 перевести в LiCl , то літій легше відокремлюється від калію і повніше осаджується у вигляді Li_2CO_3 . Це досягається обробкою розчину Li_2SO_4 концентрованим розчином KCl і означає процес конверсії Li_2SO_4 в LiCl з виділенням відносно менш розчинного K_2SO_4 . Можливе також осадження літію у вигляді малорозчинних борату, оксалату, стеарату, алюмінату та силікату [10]. З малорозчинних солей літію найчастіше виділяють Li_2CO_3 , рідше LiF , ще рідше Li_3PO_4 . До осадження LiF і Li_3PO_4 зазвичай вдаються для вилучення літію з розбавлених розчинів або для доодержання його з маткових розчинів, що залишаються після осадження Li_2CO_3 . LiF і ще менш розчинний Li_3PO_4 забезпечують достатню повноту виділення, але вимагають додаткових операцій для переведення їх в інші сполуки. Внаслідок створення замкнутого циклу в технологічних схемах, що передбачають використання всіх оборотних розчинів і перш за все маткових розчинів в операції осадження вдається істотно підвищити вихід літію в Li_2CO_3 . Ця обставина має значення, оскільки Li_2CO_3 нині – найважливіша сполука літію. Застосовуваний у великій кількості безпосередньо в силікатній промисловості, Li_2CO_3 служить вихідним матеріалом для отримання гідроксиду, галогенідів, сульфату і нітрату літію (через гідроксид), металу (через хлорид), гідриду (через метал), амідів (через гідрид) тощо. [4].

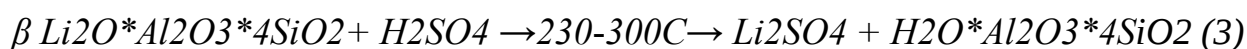
8.1. КИСЛОТНІ МЕТОДИ

Основа цих методів переробки літієвої сировини — розкладання, що включає як безпосередній вплив розчинів різних кислот на мінерали та концентрати, так і їх обробку кислими солями в процесі сплавлення. З кислих солей для розкладання сподумену було запропоновано лише гідросульфати натрію та калію. Вони дозволяють проводити розкладання в розплаві, отже, розраховані на сульфатизацію при вищій температурі аніж для H_2SO_4 . Але принципової різниці у застосуванні MeHSO_4 і H_2SO_4 немає. Сплавлення сподумену з KHSO_4 і подальше вилучення розчинних солей застосовувалося в довоєнній Німеччині, проте воно не давало будь-яких переваг у сенсі виходу чи вартості. Процес цей був періодичним і використовувався для разового виробництва солей літію [11]. Спосіб розкладання мінералів літію за допомогою KHSO_4 розроблений пізніше в США, також не можна вважати вдалим, так як при сплавленні в розчинну форму переходять багато домішок. В даний час KHSO_4 застосовують тільки при переробці африканського лепідоліту [13].

З застосовуваних зазвичай у хімічній промисловості сильних кислот найбільше підходять для розкладання силікатів та інших рудних матеріалів сірчана та плавикова кислоти. Однак застосування останньої пов'язане з великими технічними, переважно апаратурними труднощами. До того ж в економічному відношенні обробку плавиковою кислотою такої бідної сировини, як літієва, не можна визнати за доцільну. Спроби замінити плавикову кислоту на суміш CaF_2 і H_2SO_4 також не отримали практичного застосування. Найбільшого значення для розкладання літієвої сировини набула сірчана кислота, яка раніше грала велику роль в технології переробки лепідоліту, а в даний час з успіхом використовується при отриманні сполук літію з сподумену. Вона дозволяє проводити розкладання мінералів за відносно невисокої температури, коли її дія максимально ефективна [10]. На ранній стадії розвитку літієвої промисловості, коли основною сировиною для отримання різних сполук літію був лепідоліт, його розкладали, нагріваючи

з H_2SO_4 ; виходили розчинні сульфати літію та інших лужних елементів, а також у великій кількості сульфат алюмінію. У всіх випадках спочатку з розчинів виділяли калієві галуни, перші фракції яких були збагачені менш розчинними галуном рубідія і цезію, а потім, після складного очищення розчинів, осаджували Li_2CO_3 . У подальший період розвитку технології сполук літію основні варіанти сірчано-кислотного методу переробки лепідоліту були вдосконалені і частково спрощені. У Радянському Союзі Є. С. Бурксер та ін [13] також сульфатизували подрібнений плав лепідоліту, вилуговували водою і відфільтрований розчин упарювали до щільності $1,38 \text{ г/см}^3$, в результаті чого виділялися галун (для повноти їх осадження в розчин вносили солі калію). Залишковий алюміній розчину видаляли поташом у вигляді гідроксиду алюмінію, яку відфільтровували. При подальшому концентруванні розчину до густини $1,34 \text{ г/см}^3$ виділялися K_2SO_4 і Na_2SO_4 . З фільтрату содою осаджували Li_2CO_3 доотримували літій з маткового розчину, у вигляді Li_3PO_4 . Вилучалося літію в карбонат 50-70%, а у разі попереднього сплавлення концентрату лепідоліту з добавками (0,1-0,2 в.ч. K_2CO_3 на 1 в.ч. концентрату) - до 70-82%. Поряд з варіантами, розрахованими на розкладання концентратів лепідоліту сірчаною кислотою, розроблені й такі, що передбачають переробку безпосередньо бідних лепідолітових руд. Застосування сірчано-кислотного методу для переробки лепідоліту в довоєнній Німеччині показало, що високого вилучення літію в даному випадку не досягалося. Ще гірше розкладався сподумен, який потрібно попередньо сплавити з содою, подрібнювати плав, а потім вже обробляти його H_2SO_4 . Розкладання сподумену H_2SO_4 не тільки не було повним, але протікало тривало і супроводжувалося переходом в розчин після вилуговування великої кількості домішок, що сильно ускладнювало очищення розчинів. Практика, здавалося, оцінила сірчано-кислотний метод переробки сподумену як безперспективний. Однак положення різко змінилося, коли в 1950 дослідження привели до розробки зовсім нового варіанту вилучення літію з сподумену за допомогою H_2SO_4 , заснованого на використанні β -

сподумену. Згідно Р. Еллестеду і К. Льюту [8] α -сподумен нагрівають необхідний час в інтервалі 1000-1350 ° для отримання β -сподумену, останній обробляють надлишком (130-140% по відношенню до теоретичної кількості) H_2SO_4 . ($d = 1,84$ г/см³) при 250°, щоб замінити іони Li^+ на H^+ . Джерелом іонів H^+ є таким чином H_2SO_4 . Після обробки реакційної маси водою виходить кислий розчин Li_2SO_4 , а замість β -сподумену залишається речовина складу $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Це нове мінеральне освіту, відоме лише як синтетичне з'єднання й у природі не знайдене, структурою не відрізняється про β -сподумену [126]. Тому сульфатизацію β -сподумену можна розглядати як іонообмінний процес:



Винятково велике значення для технології має висока специфічність і селективність реакції (3): так як кремній і алюміній залишаються фіксованими в алюмосилікаті, то розчини, що містять Li_2SO_4 виявляються суттєво чистіше в порівнянні з тими, які можуть бути отримані в будь-якому іншому сірчаноокислотному процесі переробки мінералів літію. Це дозволяє говорити не про розкладання β -сподумену, а про його вскриття сірчаною кислотою. Дослідження процесу розтину β -сподумену сірчаною кислотою послужили основою для розробки сірчаноокисlotної сехми вилучення з нього літію у промисловому масштабі.

Нижче розглядається така схема на прикладі технології заводу в Міннеаполісі (США, штат Мінесота) потужністю ~900 т Li_2CO_3 на рік, пущеного в 1951 році. Вихідна сировина - сподуменові руди, які після збагачення дають концентрати з 3-5 % Li_2O . Перед сульфатизацією концентрати обпалюють у трубчастій печі, що обертається. Корпус печі виготовлений зі сталі, всередині футерований вогнетривкою цеглою. Піч працює на нафті або газі, причому потік гарячих газів рухається назустріч концентрату, що переміщається. Завантаження печі (залежно від вологості концентрату) 1-2 т/год, швидкість

обертання 1 об/хв, діаметр 1,2 м, довжина 12,2 м. При 1100 ступінь $\alpha \rightarrow \beta$ переходу 99-100% . Після випалу концентрат β -сподумену охолоджують до 95—120° у сталевому холодильнику, що обертається, з водяною сорочкою, а потім подрібнюють у валковому млині до 0,07 мм. Наступний етап - зрошення концентрату 93%-ної H_2SO_4 і змішання з нею на горизонтальному шнековому транспортері. Витрата H_2SO_4 - 225 кг/т, що відповідає 35-40% надлишку по відношенню до кількості, що визначається рівнянням (3). Однак концентрат залишається сипким, тому що консистенція його мало змінюється, і він нагадує сирий пісок. Цей фазовий стан завантажуваного надалі на сульфатизацію матеріалу і стан кінцевого продукту сульфатизації дало підставу говорити про «спікання» β -сподумену з H_2SO_4 .

Сульфатизують концентрат β -сподумену в печі, що обертається ($d = 0,9$ м, $l = 7,9$ м, продуктивність $\sim 2,7$ т/год), яка обігрівается газом, що подається назустріч руху концентрату. На виході з печі температура сульфатизованого матеріалу 250°. Його обробку водою (вилуговування) проводять у реакторі, безперервно перемішуючи стисненим повітрям. У реакторі ж нейтралізують надлишок H_2SO_4 карбонатом кальцію до рН 6,0-6,5. Після цього маса надходить на барабанний вакуум-фільтр, на якому нерозчинний залишок промивають водою (промивні води використовують для вилуговування нової порції спеку). При вологості $\sim 30\%$ нерозчинний залишок виводять із процесу як відвальний продукт. Втрати разом з ним літію становлять менше 1% вмісту елемента в концентраті, а невеликі кількості рубідію та цезію, які можуть бути в сподуменовому концентраті, втрачаються повністю [15].

Розчин, що отримується після вилучення літію з спеку, містить Li_2SO_4 (до 100 г/л), сульфат натрію і ряд домішок, які перед осадженням Li_2CO_3 повинні бути видалені. Спочатку розчин очищають від магнію, що переходить у нього з рудного матеріалу. З цією метою розчин нейтралізують вапном до рН 12-14; магній осідає у вигляді $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Потім видаляють кальцій у вигляді CaCO_3 , обробляючи розчин кальцинованою содою (12 кг/м³). Однак після

відокремлення на фільтр-пресі осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 , які в міру накопичення вилуговують водою для доодержання літію, розчин Li_2SO_4 залишається забрудненим алюмінієм (з рудного матеріалу переходить 2-4%) і залізом (з кородуючих сталевих трубопроводів). Для видалення цих домішок у формі $\text{Me}(\text{OH})_3$ розчин нейтралізують сірчаною кислотою (до pH 7). Кислоту подають в живильник однокорпусного випарного апарату, призначеного для концентрування розчину до ~ 200 г/л Li_2SO_4 . Осад металогідратів потім відділяють на рамному фільтрі. Очищений таким чином і концентрований розчин поступає в реактор на стадію отримання Li_2CO_3 . Карбонат літію беруть в облогу насиченим розчином кальцинованої соди при 90° . Дрібні, але легко фільтруються кристали Li_2CO_3 після відділення маткового розчину промивають деіонізованою водою. Карбонат літію після першого промивання містить $\sim 82\%$ основної речовини, після другої - $96-97\%$. Такий технічний продукт після відмивання та центрифугування з вологістю $\sim 10\%$ піддають вакуумному сушінню при $510-635$ мм рт. ст.

Великі втрати літію, при флотаційних процесах, спонукали вивчити питання про застосування сірчаноокислотної схеми до безпосередньо сподуменової руди після її випалу (переведення α -сподумену, що міститься в ній, в β -модифікацію), тим більше, що можна було розраховувати на відсутність взаємодії H_2SO_4 з порожньою породою в м'яких умовах сульфатизації. Дійсно, виявилось можливим здійснити сірчаноокислотну схему переробки сподуменової руди при вилученні з неї літію в Li_2CO_3 на 80% . У зв'язку з цим на літієвому заводі в Безсемерно-Сіті (США, штат Північна Кароліна), побудованому в 1955 р., було прийнято сірчаноокислотну схему отримання Li_2CO_3 (продуктивність 7500 т/рік) з незбагаченої сподуменової руди, що містить $1,5\%$ Li_2O . Схема принципово не відрізняється від описаної вище, за винятком того, що обладнання в даному випадку розраховане на переробку великих обсягів сировини [13].

Результати випробувань та експлуатації сірчаноокислотної схеми переробки незбагачених руд показали, що витрати на одиницю продукції за цією схемою

навіть нижче, ніж при переробці концентратів. Це дає підставу оцінювати сірчаноокислотну схему переробки сподумену на сполуки літію як одну з найефективніших. У всякому разі, дана схема єдина, яку можна застосовувати безпосередньо до незбагачених руд, що містять не менше 1% Li_2O .

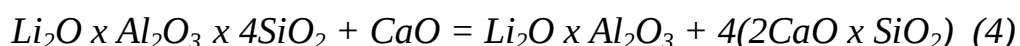
Зауважимо, що сірчаноокислотний метод переробки за принципом спікання, ймовірно, може бути застосований і для деяких інших силікатних руд літію. Вказується, що силікатні руди із співвідношенням $\text{Si} : \text{Li} - 2 : 1$ при 1150-1230 ° можуть бути переведені в модифікації, що активно взаємодіють з сірчаною кислотою. Прикладом служить петаліт, при прожарюванні переходить у β -сподумен. Зокрема, петаліт рекомендується нагрівати до 1000°, подрібнювати та обробляти H_2SO_4 при 300°C. Розчин з 20% Li_2SO_4 можна переробити далі (наприклад, як описано раніше) на Li_2CO_3 [4].

8.2. ЛУЖНІ МЕТОДИ

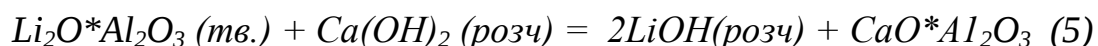
У лужних методах переробки літієвої сировини використовують різні реагенти. Ними можуть бути оксиди і гідроксиди металів, а також солі, що діють як основи (зазвичай карбонати лужних та лужноземельних металів). Ціль цих методів — зруйнувати мінерали і звільнити окис літію, який надалі зазвичай витягується у вигляді LiOH , але іноді переводиться в солі літію. У другому випадку лужні методи розкладання сировини, як правило, втрачають самостійний і набувають допоміжного характеру – призначені для підготовки сировини перед подальшою обробкою кислотами.

Ще в 30-х роках 19 століття було показано, що лепідоліт можна розкласти, прожарюючи його з вапном, і вилучати літій із спеку не тільки розчином H_2SO_4 , а й водою [9]. За допомогою CaO можна було розкласти й інші мінерали літію. Після Другої Світової війни, велике значення у виробництві сполук літію набула переробка сподумену розкладанням його концентратів при спіканні з вапном або вапняком (принципової відмінності у застосуванні CaO та CaCO_3 не існує, тому, що при високій температурі CaCO_3 дисоціює, утворюючи CaO та CO_2). При подальшому вилуговуванні спеку

водою виходить розчин гідроксиду літію, який викристалізовується після упарювання у вигляді $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Це не означає, однак, що в спеці утворюється вільна Li_2O , що витісняється з силікатного мінералу окисом кальцію: для переведення літію в розчин при вилуговуванні спеку потрібно великий надлишок у ньому CaO . За аналогією з процесом взаємодії алюмосилікату натрію з CaO можна припустити, що сподумен розкладається за рівнянням [17].



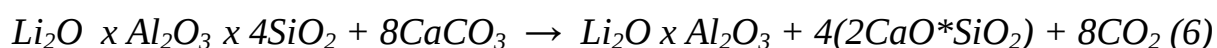
Утворення $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ підтверджується роботами з вивчення взаємодії Li_2O , Al_2O_3 і CaO при високій температурі. У такому випадку стає зрозумілою необхідність надлишку CaO у спеку при його вилуговуванні, тому що тільки за цієї умови літій з важкорозчинного алюмінату може перейти в розчин у вигляді LiOH :



Так як у сподумені в якості домішки постійно присутні алюмосилікати натрію і калію, що дають при спіканні їх алюмінати з реакції, аналогічною (5), відповідно (42) при водній обробці спеку в розчин разом з LiOH переходять також NaOH і KOH . У процесі упарювання розчину виділяється $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ звільняється від розчинних сполук натрію та калію. Деяка кількість натрію та калію виявляється у розчині LiOH у вигляді їх алюмінатів [17].

При переробці сподумену на основі розкладання його вапном використовуються багаті концентрати, що містять 5-6% окису літію (щоб по можливості підвищити її частку в спеку) і високоякісний (з мінімальним вмістом кремнію) вапняк. Важливе значення для спікання мають ступінь подрібнення компонентів шихти та ретельність їхнього змішування, оскільки реакція протікає у твердій фазі. Зазвичай перед шихтуванням вапняк і

концентрат сподумену подрібнюють до мінус ~0,25 мм у кульовому млині мокрого помелу (лише при застосуванні концентрату термічного та флотаційного збагачення величина частинок менше зазначеної), потім спільно додрібнюють тим же шляхом і класифікують матеріал щоб крупність зливу класифікатора була не більше ~0,07 мм. Спікають приготовану таким чином шихту в трубчастих печах, що обертаються. Сподумен в інтервалі 1150-1200 ° розкладається:



Після виходу з печі спік гасять водою або оборотними розчинами. При гасінні, природно, спек частково вилугується. Після подрібнення спеку в кульових млинах мокрого помелу (в замкнутому циклі з класифікатором) до крупності - 0,15 мм зневоднюють його на вакуум-фільтрі або згущують: Наступне вилугування проводять при 90° тривалий час і в кілька стадій при відношенні Т : Ж = 1 : 3. Відфільтрований шлам після багаторазового протиточного промивання надходить у відвал, оскільки містить не більше 0,10-0,15% Li₂O, а розчин з вмістом 10 г/л LiOH упарюють під вакуумом в кілька стадій. На першій стадії, коли об'єм розчину зменшиться приблизно в 10 разів, виділяються в осад сполуки кальцію та Li₂CO₃, які відфільтровують. Розчин упарюють до щільності 1,17-1,20 г/см³. При охолодженні до 40-50 ° з розчину виділяється більша частина LiOH у вигляді моногідрату, що відокремлюється центрифугуванням.

Описані принципи переробки сподумену покладено основою так званої вапняної схеми, що знайшла технічне втілення на найбільшому літієвому заводі Санбрайте (США, штат Вірджинія), продуктивність якого 8000 т LiOH на рік.

8.3. ВАПНЯКОВИЙ МЕТОД

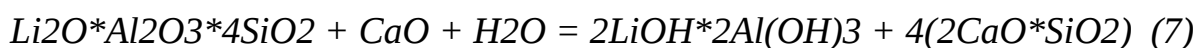
Концентрат сподумену ($\sim 6\% \text{ Li}_2\text{O}$) і вапняк роздільно подрібнюють у кульових млинах мокрого помелу до $\sim 0,07$ мм (85%). Пульпу їх змішують, згущують до 65% твердої речовини і подають у трубчасту піч, що обертається ($d = 3,5$ м, $L = 120$ м), яка працює на пилоподібному паливі. Спек подрібнюють у кульовому млині, додаючи злив згущувача. Млин працює у замкнутому циклі з класифікатором; злив його йде на подальше вилуговування в реактор. З реактора пульпа надходить у згущувачі. При цьому піски першого згущувача промиваються протитечією в п'яти послідовно включених згущувачах, а з останнього з них відмиті водою піски надходять у відвал. Концентрований розчин LiOH з першого згущувача після освітлення направляють на упарювання та кристалізацію $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вологість кристалів після центрифугування 30%. Їх зневоднюють у печі, що обертається. Матковий розчин зі стадії кристалізації повертають на упарювання для доодержання літію. Вапняна схема, розглянута на прикладі переробки сподумену, має ряд переваг, з яких головна - можливість прямого отримання LiOH . Схема вигідна тоді, коли $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ випускають як товарний продукт. Можна, звичайно, отримати за вапняною схемою ті чи інші сполуки літію, минаючи стадію виділення $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Але зазвичай різні солі літію отримують через Li_2CO_3 . Для виробництва останнього переважно використовують інші схеми - сірчанокислотну (розглянута раніше) або сульфатну.

Інші переваги полягають в універсальності методу розкладання вапном (він застосовується практично для будь-якої літієвої сировини), доступності та дешевизні застосовуваних реагентів, у можливості використання будь-якого палива та відходів виробництва (шлами-для виробництва в'язучих будівельних матеріалів, маткові розчини зі стадії кристалізації $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - для отримання солей натрію та калію, що споживаються в керамічній та скляній промисловості). В оборотному маточному розчині концентруються також рубідій і цезій, які можна попутно витягувати. До того ж вапняну схему

можна здійснити на базі цементних заводів, тому що для спікання шихти придатні стандартні цементні печі [18].

Вапняна схема має і низку серйозних недоліків. Насамперед необхідні багаті окисом літію концентрати (щоб уникнути збіднення і так бідної шихти) і високоякісний вапняк. Крім того, багато технологічних операцій енергоємності, такі як: тонкий помел компонентів шихти і великої кількості спеку, дуже твердого внаслідок спікання при високій температурі і важко піддається подальшій переробці; упарювання великого об'єму розведених розчинів, що утворюються внаслідок обмеженої розчинності LiOH. Через це для вапняної схеми характерний підвищений обсяг устаткування. До того ж, апаратуру на деяких ділянках важко обслуговувати, наприклад, внаслідок здатності шламів після вилуговування схоплюватися [19].

Інший підхід до використання CaO для розкладання сподумену міститься у дослідженні Р. Штауффера [17]. Він запропонував нагрівати суміш содумену з CaO (1 : 3) у вакуумі (0,01 мм рт. ст.) при 1150°, виганяючи і конденсуючи Li₂O (перехід від якої до LiOH·H₂O не вимагає пояснень). Цікава спроба замінити важку стадію розкладання сподумену вапном при високій температурі розкладанням вапняними розчинами (автоклавний процес). Згідно з методом, розробленим у США [7], концентрат β-сподумену подрібнюють до мінус 0,1 мм і змішують із CaO (1:2). Шихту 2 год обробляють водою при 190-200 ° а автоклаві. При цьому протікає реакція (7)



Розбавлений (1-4%) розчин LiOH, що утворюється, забруднений NaOH, алюмінієм, частково перехідним у розчин у вигляді NaAlO₂, кальцій. Тому його очищають від домішок карбонізацією за допомогою CO₂. При цьому NaOH переходить в Na₂CO₃, а NaAlO₂ гідролізується, утворюючи NaOH і осад Al(OH)₃. Таким чином, алюміній практично повністю видаляється.

Кальцій видаляється у вигляді CaCO₃. Після фільтрування розчин упарюють і

повторно карбонізують для виділення Li_2CO_3 . Останній після відмивання гарячою водою та сушіння є готовим продуктом. Вихід літію із сподумену у готовий продукт за такої схеми більше 80%.

Абсолютно новий, оригінальний і простий спосіб – автоклавний варіант лужного методу переробки β – сподумену. По ньому Li_2CO_3 отримують в результаті автоклавного вилуговування мінералу концентрованим розчином Na_2CO_3 при 200° . Первинні продукти реакції - Li_2CO_3 і алюмосилікати натрію, які у вигляді пульпи обробляють під тиском двоокисом вуглецю, переводячи Li_2CO_3 в розчинну сіль LiHCO_3 . Розчин LiHCO_3 після відділення від нерозчинного залишку декарбонізують, нагріваючи при 90° : утворюваний CO_2 повертається в цикл. Цей варіант лужного методу став основою технологічної схеми заводської установки потужністю 2300 т Li_2CO_3 на рік, побудованої в Канаді 1962 р. фірмою «Квебек Літійум». Фірма вважала нову схему (її, очевидно, можна назвати карбонатною) перспективною та здатною забезпечити випуск дуже дешевих сполук літію з можливим експортом їх навіть до США. Для отримання $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (побічна гілка) пульпу (Li_2CO_3 і алюмосилікати натрію) обробляють вапняним молоком.

Автоклавне вилуговування літію розчинами соди можна поширити на будь-які літійвмісні силікатні матеріали і організувати на основі даного способу розкладання сировини. Безперервний процес отримання чистого Li_2CO_3 з виходом більше 90% і як побічний продукт - алюмосилікату натрію. Форма, в якій останній виходить (жадеїт, канкриніт, цеоліти натрію), залежить від варіанта температурного режиму автоклавного процесу, його тривалості, співвідношення між Na_2CO_3 і Li_2O у сировині та води у завантаженні.

8.4. МЕТОД ІЗ СЕРЕДНІМИ СОЛЯМИ

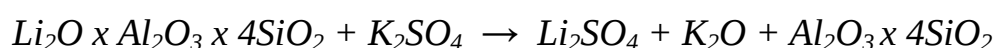
У цих методах для розкладання літієвої сировини застосовні хлориди та сульфати переважно лужних та лужноземельних елементів. Ці солі термічно

стійкі в конкретних температурних умовах технологічного процесу. З хлоридів в якості реагентів для розкладання мінералів літію випробувані найбільш доступні і дешеві NaCl , KCl і CaCl_2 . Однак застосування NaCl в гідрометалургії літію виявилось неприйнятним, оскільки задовільні результати досягаються лише в умовах утворення розплаву, який після охолодження застигає у вкрай тверду масу, мало придатну для подальшої переробки. Використання KCl дає найкращі результати. У діапазоні $600-950^\circ$ він виявився досить ефективним реагентом для вилучення літію з лепідоліту. Але KCl не забезпечує високого ступеня вилучення при переробці сподумену. Хлорид кальцію придатний для розкладання як лепідоліту, так і сподумену. Використання сульфатів різних елементів для розкладання мінералів літію почалося понад сто п'ятдесят років тому. Мали за мету одержувати розчини Li_2SO_4 , з яких після очищення можна було б за допомогою $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 або K_2CO_3 виділити Li_2CO_3 . У зв'язку з цим з'явилися рекомендації спікати лепідоліт з FeSO_4 , CaSO_4 , а потім і іншими сульфатами лужноземельних (BaSO_4) і лужних (K_2SO_4 , Na_2SO_4) металів. У 1907 р. В. Вадман [22] запропонував використовувати на стадії розкладання лепідоліту сульфат калію. спекання лепідоліту з K_2SO_4 розкладається не весь комплекс мінерал. У розчині після вилуговування спеку гарячою водою опиняються лише Li_2SO_4 , K_2SO_4 та трохи марганцю, які легко видаляється за допомогою KOH . З такого розчину вже можна осаджувати чистий Li_2CO_3 . Вадман вважав, що реакція взаємодії лепідоліту з K_2SO_4 типово кількісна і аналогічна тій, яка протікає у водних розчинах при пермутитному очищенні води. Найбільш далекоглядна оцінка методу взаємодії мінералів літію з K_2SO_4 належить М. Н. Соболеву [5]. Він вказував, що спікання (сплавлення) з K_2SO_4 застосовується до всіх мінералів літію і може бути здійснено в механічних печах в діапазоні $920 - 1100^\circ\text{C}$ (залежно від природи та якості сировини) з вилученням літію на першій стадії - 98%. Дійсно, на основі реакції взаємодії з K_2SO_4 можна переробляти на сполуки літію не тільки мінерали класу силікати, а і мінерали класу фосфатни, наприклад, амблігоніт, який легко сплавляється

з K_2SO_4 без попереднього ретельного подрібнення. Після обробки плава водою розчин Li_2SO_4 і K_2SO_4 упарюють і відбирають більшу частину K_2SO_4 в процесі його кристалізації. Потім літій осаджують у вигляді Li_2CO_3 . Якщо попередньо конвертувати Li_2SO_4 у $LiCl$, то літій від калію відокремлюється більш повно. Цього досягають, обробляючи сульфатні розчини хлоридом калію [11]. Однак найбільші можливості аналізованого сульфатного методу виявлено стосовно сподумену, лепідоліту і циннвальдиту [5]. Це один із найстаріших промислових та в технологічному відношенні найбільш вивчених методів переробки сподумену.

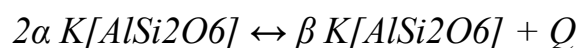
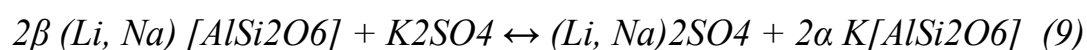
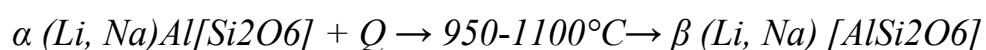
8.5. СУЛЬФАТНИЙ МЕТОД

Найважливіші технологічні та фізико-хімічні дослідження сульфатного методу переробки сподумену на сполуки літію проведені в Радянському Союзі. За кордоном найцікавіші дослідження виконані під керівництвом К. Гірзевальда [23]. Роботами М. Н. Соболева, Є. С. Бурксера та їх співробітників [24, 25, 26] показано, що при 1050-1100 °С і співвідношенні по масі між β -сподуменом і K_2SO_4 1 : 1 (яке може бути доведено до 1 : 0,5 залежно від вмісту Li_2O в концентраті) можна практично повністю перевести літій у Li_2SO_4 . Спікали 3 год. в полум'яних печах з періодичним перемішуванням. Пізніше виявлено, що спікання з K_2SO_4 прикладено і до α -сподумену і що високі показники на першій стадії досягаються при 1000-1100°C. Можливість отримання сполук літію із сподумену в процесі спікання α -модифікації сподумену з K_2SO_4 дозволила переробляти штучний сподумен і флотоконцентрат, не вдаючись до попереднього отримання β -сподумена. Багато дослідників висловили припущення, що реакція між β -сподуменом і K_2SO_4 являє собою реакцію подвійного заміщення, в результаті якої утворюється алюмосилікат калію - лейцит:



Основними продуктами взаємодії β -сподумена з K_2SO_4 є Li_2SO_4 і штучний лейцит. Однак про неруйнівність мінерального комплексу можна говорити в даному випадку лише умовно, оскільки в ньому заміщаються лише лужні елементи, а алюмосилікатний кістяк зберігається. Фактично ж протікають молекулярні перетворення, у яких виникає алюмосилікат нової структури. Селективність такої реакції заміщення, що розкриває, але не розкладає весь мінерал, має дуже важливе технологічне значення, тому що виключає перехід в розчинний стан кремнію і алюмінію і забезпечує достатню чистоту розчинів, які отримують при вилуговуванні спеків. Різка збільшення швидкості реакції між β -сподуменом і K_2SO_4 спостерігається при $950^\circ C$, а для практично повного завершення реакції потрібно більш висока ($1020-1100^\circ C$) температура [27].

Разом з літієм в розчинну форму переходить і натрій (Na_2SO_4). Однак за всіх умов частина натрію утримується лейцитом, що утворюється в процесі спікання. При 950° і вище перехід літію (і натрію) у водорозчинну форму спостерігається і при взаємодії α -сподумена з K_2SO_4 . Перехід досягає тих же значень, які характерні і для β -сподумена. Очевидно, що в умовах тривалого нагріву при спіканні забезпечується $\alpha \rightarrow \beta$ перехід сподумена при відносно низькій температурі порівняно з температурою перетворення чистого мінералу. Доречно у зв'язку з цим нагадати, що ефект $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення залежить не тільки від швидкості нагріву, а й від природи домішок. Таким чином, $\alpha \rightarrow \beta$ перехід сподумену, успішно використовується у методі термічного збагачення його руд, не просто цінна властивість, а й важлива внутрішньомолекулярна реакція.



Ці реакції описують перехід при нагріванні від моноклінного α -сподумена до тетрагонального β -сподумена, взаємодію останнього з K_2SO_4 (утворюються розчинні сульфати літію, натрію та кубічний α -лейцит), перехід (при охолодженні) α -лейциту в тетрагональний β -лейцит. Враховуючи склад концентратів, що визначає дозування компонентів шихти, її масу, характер обігріву, що впливає на тривалість спікання, і дотримуючись температурного режиму, можна, переробляючи сподумен за сульфатним методом, вилучаючи з нього на першій стадії 95-98% літію. Щоб досягти таких високих результатів, потрібно довести витрату K_2SO_4 на стадії вскриття до 250% теоретично необхідного на реакцію (9). Така потреба в реагенті визначається тим, що взаємодія між сподуменом і K_2SO_4 протікає без розплаву; частина K_2SO_4 витрачається і на Na_2SO_4 . Крім того, як видно з рівняння, реакція (9) має оборотний характер. Це доведено прямим синтезом β -сподумена в реакції між природним лейцитом і Li_2SO_4 при 900° і вище [27]. У сульфатного метода переробки сподумену багато переваг. Він селективний (у сенсі вибіркової вилучення літію), забезпечує високий рівень вскриття та практично повний перехід літію в розчин у вигляді Li_2SO_4 після водної обробки спеків і високу концентрацію літію у всіх продуктах - від шихти до розчинів. Спеціальне очищення розчинів не потрібно. До всього цього апаратне оформлення методу просте, процес на всіх стадіях нешкідливий.

Як зазначалося, сульфатний метод універсальний і застосовний до переробки різних мінералів літію. У зв'язку з необхідністю витрачання надлишкової кількості K_2SO_4 на стадії вскриття сподумена з'явилися висловлювання про те, що цей метод хоча і є значним досягненням в технології сполук літію, недостатньо вигідний. У зв'язку з відносною дорожнечою та дефіцитністю в низці країн калійних солей, неодноразово обговорювалося питання про можливість заміни K_2SO_4 на Na_2SO_4 . Хоча вскриття мінералів літію сульфатом натрію сильно забруднює натрієм виробничі розчини і, отже, ускладнює отримання чистих солей літію, вважалося, проте, що процес, заснований на розкладі мінералів сульфатом натрію, може виявитися

вигідним, оскільки літій осаджуватиметься з розчинів у вигляді Li_2CO_3 содою. На закінчення вкажемо, що великі переваги сульфатного методу переробки силікатних мінералів літію на основі спікання з K_2SO_4 та його високі технологічні показники (особливо у разі переробки сподумену) зберігають за ним перспективи і на майбутнє, тим більше що економічно він себе виправдовує [27].

8.6. НАТРІЙ-АЦЕТАТНИЙ МЕТОД

Можливе також виробництво солей літію за простою технологічною схемою, сутність якої зводиться до наступного. Подрібнений β -сподумен змішують з ацетатом натрію $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ у ваговому співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 2, суміш нагрівають в реакторі вище температури плавлення CH_3COONa (250°), але нижче за температуру його розкладання (325°). Реакція у розплаві протікає на 90-95%. Реакційну масу гасять у воді (1 : 2), а потім легко і швидко вилуговують при 90° . Відокремлюють літій, що містить розчин, і кек промивають на барабанному або рамному вакуум- фільтрі. Відвальний кек з вологістю 22% містить 0,006 ваг.% розчинного літію і 0,009 ваг.% CH_3COONa . У ньому майже повністю залишаються всі домішки, що містилися в сподуменовому концентраті, тому розчин, що виходить, не вимагає очищення. Його упарюють до вмісту 600-650 г/л CH_3COOLi . Додаванням відповідного натрійвмісного реагенту виділяють за бажанням Li_2CO_3 , LiF , Li_3PO_4 або LiOH . Отримані товарні продукти відокремлюють від розчину фільтруванням. Чистота їх 98% і вони не потребують репульпації.

8.7. ВАПНЯКОВО-СУЛЬФАТНИЙ МЕТОД

У цій групі методів використовуються суміші оксидів, гідроксидів металів або солей, що діють як основи (карбонати), і середніх солей, характер яких визначає природу розчинної сполуки літію, що утворюється у спеці або розплаві. В даний час з можливих компонентів таких сумішей мають значення

лише солі та окис кальцію. Слід розрізняти вапняно-сульфатні та вапняно-хлоридні суміші.

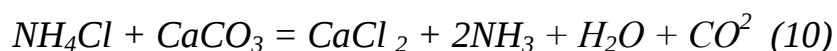
Розкласти мінерали літію сумішшю CaO та CaSO_4 рекомендував Л. Труст понад сто років тому. Він же розробив на цій основі метод вилучення літію з лепідоліту. Раніше Л. Труст для вилучення літію з лепідоліту і петаліту запропонував цю ж суміш із добавками K_2SO_4 [16]. Пізніше до комбінації реагентів неодноразово поверталися. В наш час вивчено взаємодію сподумена та амблігоніту, а також їх суміші із сумішшю вапна та гіпсу. Поряд із сумішшю $\text{CaO} + \text{CaSO}_4$ рекомендована суміш CaCO_3 та CaSO_4 . Показано, що стосовно австралійської сподуменової руди спіканням з цією сумішшю при 1150° можна досягти задовільних результатів (85%-ве витяг при витраті на 1 т свідомого 3,4 т вапняку і 1,4 т гіпсу). В результаті розкладання мінералів літію зазначеними сумішами та подальшого водного вилуговування спеків виходять розчини Li_2SO_4 та інших сульфатів, що переробляються на Li_2CO_3 .

Можна застосовувати для сподумена суміш $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та гіпсу. Вона ж дає добрі результати при переробці літієвих слюд (лепідоліту, циннвальдиту). Наприклад, розкладання концентрату циннвальдиту (1,2% Li) при $850-950^\circ$ дозволяє отримати вихід літію до 85% при витраті на 1 т концентрату 0,7 т сухого відкидного гіпсу і 0,3 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Розкладання сумішшю CaCO_3 або CaO , або $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з CaSO_4 дозволяє знизити температуру розкладання мінералів літію, хоча призводить до отримання складних за складом розчинів. Однак перша обставина дуже важлива, так як відкриває можливості для переробки слюдистих матеріалів, що легко сплавляються, і в цьому випадку суміші CaCO_3 і CaSO_4 , ймовірно, цілком перспективні.

8.8. ВАПНЯКОВО-ХЛОРИДНИЙ МЕТОД

Ці методи розкладання перенесені у технологію сполук літію з аналітичної хімії. Вже понад сто років тому було рекомендовано з метою визначення літію розкласти його сумішшю $\text{CaO} + \text{NH}_4\text{Cl}$ або $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Поруч із отримання сполук літію, рубідію і цезію пропонувалося розкласти лепідоліт

сумішшю $\text{CaO} + \text{CaCl}_2$. В результаті водного вилуговування плава літій переходить в розчин, з якого після видалення кальцію послідовної обробки H_2SO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ можна осадити Li_2CO_3 . Метод не знайшов застосування для отримання сполук літію, але був використаний для розкладання силікатів з метою визначення лужних елементів [14]. Розкладання сумішшю $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ спочатку пропонувалося визначення лужних елементів у силікатах і широко відоме як метод Сміта [6]. За цим методом на 1 в. ч. силікату витрачається 1 в.ч. NH_4Cl та 8 в.ч. CaCO_3 . Спочатку при поступовому та слабкому нагріванні має пройти реакція:



Після закінчення реакції взаємодіють між собою CaCl_2 та силікат. Для повноти розкладання необхідно нагрівання не нижче 800° , тобто дещо вище за температуру плавлення CaCl_2 . При цьому, однак, потрібні спеціальні запобіжні заходи, щоб у процесі розкладання не втратити літій у вигляді LiCl . При точному дотриманні всіх умов розкладання силікатів метод Сміта дає відмінні результати: після вилуговування спеку в розчин переходять хлориди лужних металів, невеликі кількості CaCl_2 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а алюміній і кремній виявляються в нерозчинному залишку. Саме ця аналітична методика і була запропонована свого часу для отримання сполук літію у відносно великій кількості зі слюд. Після обробки спеку водою при кип'ятінні отримували розчин LiCl (та інших MeCl), який фільтрували, обробляли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і після видалення CaCO_3 випарювали. З сухого залишку (суміш MeCl) хлорид літію вилучали органічними розчинниками.

Хороших результатів, можна досягти, використовуючи принцип методу Сміта під час переробки сподумена. За Соболевим, подрібнений концентрат сподумену змішують з CaCO_3 і NH_4Cl (1 : 3 : 1 масою); суміш нагрівають 1 год при 250° (на цій стадії утворюється CaCl_2 , підвищується його вихід та загальний вихід реакції; вище 250° NH_4Cl помітно розкладається, не

вступаючи в реакцію). Потім протягом 1 год температура піднімається до 750° , після чого шихта спікається ще 1 год. Розсипчасті спіки легко вилугуються холодною водою, розчин переходить 92% літію від вихідного вмісту в сировину (при ступені розкладання 97-98%; частина LiCl , таким чином, втрачається з газами, що відходять). У розчині крім LiCl присутні NaCl , KCl і головним чином CaCl_2 (відношення $\text{LiCl} : \text{CaCl}_2$ від 1 : 1 до 1:3). Співвідношення солей у розчині сприятливо, якщо LiCl , забруднений CaCl_2 , використовувати надалі для отримання $\text{Li}-\text{Ca}$ -лігатур. Але отримувати з такого розчину чисті солі літію, до того ж у великій кількості, важко.

Незручний і строго регламентований режим спікання шихти з витримками при двох температурах. Однак головне заперечення економічних міркувань викликає застосування NH_4Cl у великих масштабах. Тому метод переробки сподумана, заснований на спіканні з CaCO_3 і NH_4Cl і іноді іменований хлоруючим випалом, після перевірки в укрупненому масштабі не знайшов промислового застосування. В якості хлоруючого агента розглядався KCl з добавкою (або без Добавки) невеликої кількості CaO або CaCO_3 [10].

Оскільки в кінцевому підсумку головний реагує агент у методі Сміта-Соболева - CaCl_2 , природно, виникає думка замінити на стадії спікання хлорид амонію хлоридом кальцію, який доступний і дешевий як побічний продукт багатьох хімічних виробництв. Ідея заміни NH_4Cl на CaCl_2 у технології сполук літію була вперше перевірена Ф. Фраасом та О. Ральстоном [29]. Ця ідея також безпосередньо впливає із аналітичних методів розкладання силікатних мінералів за допомогою CaCl_2 або суміші $\text{CaCO}_3 + \text{CaCl}_2$. Однак новим було те, що вони передбачали не переведення утворившогося у спеку LiCl в розчин, а сублімацію його і вловлювання в електрофільтрах, внаслідок чого розкладати мінерал слід у діапазоні $1000-1200^{\circ}$. Було показано, що при 1100° можна перевести в LiCl до 98% літію, що міститься в сподумені, якщо вагове співвідношення між мінералом, CaCO_3 CaCl_2 дорівнює 1 : 3 : 0,3. Витрата CaCO_3 у разі визначається прагненням зв'язати Al_2O_3 і SiO_2 , а витрата CaCl_2 — необхідністю повного переходу літію

у LiCl . За даними авторів методу, кількість окису кальцію, що вноситься таким чином, в процес необхідна і достатньо для утворення $3\text{CaO} + \text{SiO}_2$ і $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. У цих умовах залишок, що виходить після сублімації LiCl , являє собою в основному цінний цементний матеріал. Витратна кількість CaCl_2 на 20% перевищує еквівалентне LiCl , що утворюється, проте на практиці воно виявилось вищим; оптимальним слід вважати співвідношення між сподуменом, CaCO_3 та CaCl_2 , близьке до $1 : 3 : (0,5-1)$ [6].

Незважаючи на те, що LiCl в пароподібному стані дуже агресивний, і для його уловлювання потрібні спеціальні матеріали, а очищення LiCl - важка проблема, розглянутий метод розкладання сподумену представляє великий інтерес. Він дозволяє отримати технічний LiCl в одну стадію (інші методи цього не дають) і характеризується дешевизною матеріалів, що застосовуються, високим ступенем розкладання мінералу і вилученням літію в LiCl (90%). До того ж кількість продукту, що потребує подальшої переробки, тут невелика. Більше того, переробка технічного LiCl на таку сполуку літію, як Li_2CO_3 , не зустріне жодних труднощів; тому що осадження Li_2CO_3 з розчинів хлоридів більш досконале, ніж розчинів сульфатів.

Для свого часу метод сублімації LiCl зі сподумена був цікавий. Він дозволяв організувати тимчасове виробництво сполук літію з сподумену на цементних заводах, що знаходилися поблизу родовищ сподумена, з тим, щоб після отримання солей літію в кількості річної потреби (або більше) знову переключити завод на виробництво цементу. Саме так було в період Другої світової війни. Тоді в США ще не мали сучасної розвиненої літієвої промисловості, і метод сублімації LiCl з сподумена був застосований у великих промислових масштабах; клінкер використовувався як високосортний цементний матеріал [6]. В даний час метод сублімації LiCl знову оцінюється як побічний за умови здійснення виробництва цементу у великих масштабах (~100 т на добу), бо для нього потрібні великі печі через великий обсяг шихти, що визначається високою витратою реагентів. При вдалому вирішенні питань, пов'язаних з апаратурним оформленням, метод сублімації LiCl зі

сподумана може виявитися одним з кращих, так як в принципі він, звичайно, застосовується для вилучення літію з лепідоліту, петаліту і комплексних руд, що містять берилій, ніобій, тантал, олово, хлориди які (як і LiCl) летючі в умовах процесу і можуть бути розігнані та розділені. З інших лужно-хлоридних сумішей, запропонованих для вилучення літію з його мінералів, слід зазначити суміш $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3$ і $\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2$. Друга суміш, хоч і містить CaSO_4 , обумовлює, однак, утворення водорозчинного LiCl , а не Li_2SO_4 .

8.9. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЧИСТИХ СПОЛУК ЛІТІЮ З ВОДНИХ ВОЗЧИНІВ.

У процесі гідрометалургійного вилучення літію з мінеральної сировини отримують проміжні маточні розчини з високим вмістом літію, які нині обробляють хімічним шляхом для виділення необхідної солі літію. При вилученні літію з розсолів найпоширеніший також хімічний метод, який застосовують після концентрування ропи випаровуванням з неї води. Новітні методи що використовують як альтернативу класичним хімічним для вилучення з ропи соляних озер або з вже отриманих гідрометалургійним шляхом розчинів можна поділити на декілька типів, які коротко описані нижче. Рівень готовності цих технологій різний, водночас сорбційні (TRL 9) та іонообмінні методи (TRL 8) є найбільш комерціалізованими або повністю розробленими технологіями. Сорбенти на основі алюмінію вже досягли TRL понад 9 у повному масштабі. Однак деякі сорбенти, наприклад, на основі мангану та титану, все ще перебувають на пілотній стадії розробки. У технологічних схемах також застосовують комбінування мембранних та сорбційних підходів.

8.9.1. Іонні сита.

Серед пасивних методів, адсорбція може бути вельми перспективною з точки зору ефективності, чистоти кінцевого продукту та екологічності процесу. Цей метод також можна використовувати для вилучення з розчинів, які є менш концентровані, ніж розсоли. Найпоширенішими адсорбентами є літієво-іонні сита (ЛІС), які вперше підготував Вольхін у 1971 році. ЛІС — це неорганічні сполуки, в які шаблонні іони вводяться за допомогою окислювально-відновних або іонообмінних реакцій і потім вимиваються зі структури. Отримані таким чином вакансії будуть іонно-селективними для цільових іонів через явище іонного екранування та ефект пам'яті (Xu et al, 2016; Weng et al, 2020). Найпоширенішими ЛІС є сита з іонами гідроксиду алюмінію, сита з іонами оксиду мангану та літію (LMO) та сита з іонами літію та оксиду титану (LTO), оскільки літій може адсорбуватися або легко проникати через кристалічні структури оксидів Mn і Ti або гідроксиду Al. Висока селективність іонних сит дозволяє досягти високої чистоти літієвих продуктів і високої ефективності вилучення літію. Як наслідок, не потрібне подальше очищення, і висока здатність поглинання поєднується з невеликими втратами матеріалу під час регенерації. Крім того, вважається, що ЛІС є екологічно чистішими і менш енерговитратними, ніж інші технології, наприклад, методи екстракції розчинником або осадження. (Xu et al, 2016; Weng et al, 2020). Однак технологія ЛІС не позбавлена недоліків.

Перший і найбільш очевидний недолік іонних сит загалом полягає в тому, що, незважаючи на менші енерговитрати, технології ЛІС часто вимагають більших проміжків часу для роботи, оскільки їм зазвичай потрібно досягти термодинамічної рівноваги. Спосіб приготування сорбентів сильно впливає на ступінь кристалічності та регенераційну здатність іонних сит. Процеси їх синтезу дуже схожі між собою і можуть бути розділені на два основні класи: твердотільні та рідинні хімічні методи. Перший полягає в прожарюванні та мікрохвильовому спалюванні, тобто методи, в яких реагенти знаходяться в

твердому стані. Натомість до рідинних хімічних методів належать ті, у яких сполуки розчиняються у водних розчинах: гідротермальний метод, золь - гель, розплавлено-сольовий синтез, співосадження.

Названі ЛІС отримують первинно у формі порошку, який складно використовувати при обробці водних розчинів. Тому їх використовують здебільше у лабораторному масштабі (Joo et al, 2020). Незважаючи на те, що цей вид форми частинок найчастіше використовується для лабораторних експериментів. Регенерація порошоків може бути енергозатратним процесом, що супроводжується втратами активного матеріалу. Щоб цього уникнути застосовано декілька процесів формування з порошку більш зручних у використанні фракцій: гранулювання та спінювання. У разі гранулювання додавання сполучного матеріалу призводить до утворення агрегатів, схожих на гранули, з якими легше працювати, але це також може призвести до зниження рівня адсорбції через мертвий об'єм у гранулах. Під час спінювання структура стає високопроникною і має більш широкі можливості для адаптації, але продукти дорожчі та легше розкладаються. Крім того, для того, щоб подолати внутрішні обмеження кожного типу ЛІС, було зроблено декілька спроб створення гібридних ЛІС, таких як змішані ЛІС із оксиду мангану та оксиду титану (LMTO). Продовжуються експерименти з легування для покращення адсорбційної здатності. (Xu et al, 2016; Dai et al, 2021)

8.9.2 Мембранні методи вилучення літію з розсолів.

Мембранні методи привернули багато уваги в останні роки завдяки своїй високій ефективності розділення та модульній конструкції, що робить їх найперспективнішою технологією для промислових і великомасштабних виробництв, насамперед через їхню універсальність. Їхня адаптивна природа є основною причиною широкого застосування, як частина процесу з іонними ситами у змішаних матричних мембранах і у мембранних процесах, активованих електричним струмом.

8.9.3. Нанофільтраційні мембрани.

Нанофільтрація— це процес розділення під тиском, який поєднує ефект Доннана, тобто нерівномірний розподіл проникних іонів між двома сторонами мембрани, і як наслідок вибіркове виключення двовалентних і багатовалентних іонів. (Fievet, 2015). Дотепер НФ-мембрани широко використовувалися в процесах опріснення як останній крок перед зворотним осмосом, (Drioli et al, 1999). Останнім часом було з'ясовано можливість їх використання для вилучення літію з водних розчинів (Wen et al, 2006).

8.9.4. Мембранна дистиляція та кристалізація.

Мембранна дистиляція і мембранна кристалізація— це дві методики, які ґрунтуються на утворенні перенасиченого розчину за допомогою градієнта тиску пари, створеного на мікропористій гідрофобній мембрані (Cucio et al, 2002). Основна відмінність між ними в результатах процесу: тоді як при мембранній дистиляції результатом є перенасичений розчин, при мембранній кристалізації розчин, який може бути результатом попередньої мембранної дистиляції, кристалізується і утворює тверду речовину.

8.9.5 Рідинна екстракція.

Рідинно-рідинна екстракція або екстракція розчинником, широко використовується в останні роки для виробництва хімікатів, металів і є одним з найважливіших гідрометалургійних процесів. Принцип дії рідинно-рідинної екстракції полягає у тому, що при контакті двох незмішуваних фаз, наприклад, водною та органічною, іони металів що знаходяться у них можуть переходити з однієї до фази. Крім того, розчинені іони металу можуть бути переміщені з однієї фази в іншу за допомогою екстрагента. В останні роки було досліджено застосування іонних рідин як органічної фази (Swain, 2016). Їхніми головними перевагами є дуже низький тиск пари, що передбачає безпечніші та екологічніші процеси. Також можлива заміна обох фаз на іонні рідинами, які не

змішуються між собою, що робить весь процес більш вибіркоvim (Park et al, 2014). На жаль, іонні рідини можуть бути дуже дорогими, оскільки їх синтез все ще відбувається переважно в лабораторних масштабах, що ускладнює широке промислове застосування. Як і з іншими металами, рідинно-рідинна екстракція (LLE) може бути використана для відновлення літію з використанням іонних рідин або без них.

8.9.6. Електрохімічні методи вилучення літію.

Сутність концепції, що лежить в основі електрохімічних процесів, наприклад, технології іонного насосу, полягає в наявності окиснювально-відновної пари або окисно-відновної реакції, які викликані змінами в електричному полі на поверхні розділу, і які можуть бути пов'язані з адсорбцією або поглинанням іонів літію. Крім того, завдяки впровадженню електрохімічних процесів більше не потрібно використовувати шкідливі хімічні речовини (сильні кислоти), для виділення літію з матеріалів, знижуючи таким чином вплив всього процесу на довкілля (Bryjak et al, 2015; Ryu et al, 2015). Як зазначено вище, ці електрохімічні процеси вилучення літію мають працювати під струмом. Іншими словами, вони полягають у видаленні літію з живильного розчину за допомогою окисно-відновних реакцій або поляризації електродів і подальшого вивільнення іонів (тобто регенерації електродів) у відновлювальному розчині шляхом перемикання напрямку струму (Palagonia, et al, 2020). Електрохімічні методи виявилися перспективними підходами для вилучення літію з водних розчинів не лише тому, що вони забезпечують кращу продуктивність, більшу здатність і ефективність вилучення літію, а також завдяки дії таких внутрішніх чинників: 1) зменшенню хімічних відходів; 2) гнучкому режиму роботи завдяки контролю швидкості виробництва літію та меншого споживання води 3) низькому споживанню енергії та зворотності електродних процесів.

9. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ЗМІН СПОДУМЕНУ ТА ПЕТАЛІТУ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ.

Електро-кінетичне мембранне вилучення літію зі сподумену Шевченківського родовища. Іонний обмін між твердою та рідкою фазами в умовах гіпергенезу (вивітрювання) призводить до того, що алюмосилікати, наприклад сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ та петаліт $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$, після виносу з них літію, наприклад у тропічному кліматі розпадаються на SiO_2 та Al_2O_3 , або каолініт. У цьому явищі нас цікавить саме процес розпаду сподумену та петаліту й подальша міграція літію у водний розчин, що взаємодіє з мінералами. Ми намагаємося прискорити цей природний процес та дослідити можливість застосувати це явище у технологічному процесі вилучення літію.

Ми спростили складну природну систему взаємодії твердої та рідкої фаз до лабораторної моделі, яка принципово складена з двох порожнин заповнених водним розчином, між якими розміщено порцію подрібненого мінералу, який відділено від розчину пористою мембраною, що пропускає істинний розчин, але затримує частинки більші за розміром, ніж розмір пори мембрани. Мембранні методи, які описано в літературі, розраховані на роботу з ропою або гідрометалургійними розчинами, використовують катіон-селективні мембрани, які є дорогими у виробництві (Lawrence et al).

Спостереження науковців виявили, що в умовах хімічного звітнення, алюмосилікати літію сподумен та петаліт після виносу або заміщення лужних металів в процесі іонного обміну між мінералом та природними поверхневими та ґрунтовими водами змінюються. Цей процес в природних умовах тривалий, і може проходити за багатьма схемами в залежності від фізико-хімічних умов. Внаслідок виносу літію з кристалічних ґраток в процесі хімічного звітнення алюмосилікати літію ендегенних родовищ розпадаються утворюючи глинисті

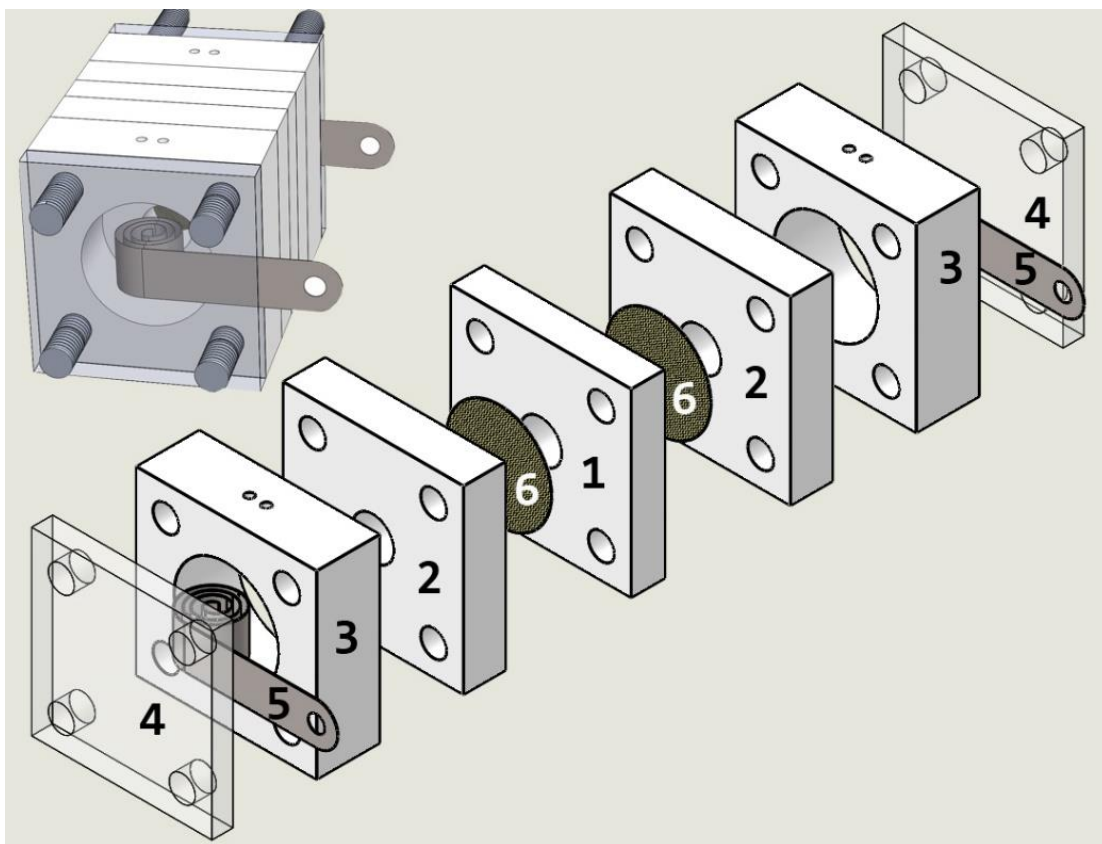
мінерали (Schwartz, 1937; Quensel, 1938; Armstrong, 1940; London, Burt, 1982). Це явище може пояснити вторинні геохімічні аномалії по вмісту літію у ґрунтах над та поблизу залягання кристалічних покладів літійовмісних мінералів. Аномально підвищені концентрації літію є важливою пошуковою ознакою при визначенні перспективних для буріння ділянок польовими та дистанційними методами геохімічної розвідки (Li et al. 2024; Cardoso-Fernandes et al. 2020;). У природній відкритій системі цей процес має багато факторів та чинників, що впливають на закономірності та швидкість його протікання, тож ми прискорили його прикладанням електричного потенціалу. Природну систему взаємодії твердої та рідкої фази було спрощено до фізичної моделі, яку реалізовано у формі електрохімічної комірки що є закритою системою. Суть експерименту полягає у вивченні взаємодії зразків сподумену та петаліту з водними розчинами солей у закритій системі активованій електричним струмом. Для експерименту використовувався концентрат сподумену отриманий розділенням у важкій рідині зі зразка керну гірської породи з Шевченківського родовища та концентрат петаліту отриманий методом реагентної флотації з Полохівського родовища складеного кварц-альбіт-петалітовою породою. Зразок керну відібрано з літотеки ІГМР, зразок концентрату надано для досліджень ТОВ УКРЛІТІЙВИДОБУВАННЯ. Аналіз вмісту літію проводили методом ICP-MS на приладі Thermo Scientific ELEMENT2.

Зразок концентрату петаліту з Полохівського родовища було надано для досліджень ТОВ «УКРЛІТІЙВИДОБУВАННЯ».

Конструкція комірки. Для експерименту було виготовлено електрохімічні комірки з листового поліпропілену та органічного скла, в яких розміщався зразок подрібненого мінералу відділений від електродних камер пористою фторопластовою мембраною з розміром пори 0,45 мікрон з титановими електродними пластинами. Електродні камери мають технічні отвори для

заливання та відбору проб електроліту після обробки. Мембрана проникна для істинних розчинів, але непроникна для порошку. На Рисунку зображено конструкцію комірки. Для експерименту використовувалося розчини трьох солей NaNO_3 , NaCl , MgCl_2 .

Хімічні сполуки, що мають властивості електролітів, тобто у розчинах проводять електричний струм, за рахунок дисоціації у іони. (Основи електрохімії)



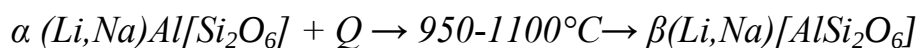
Електрохімічна комірка: 1 - пластина із зразком мінералу в центральному отворі; 2 – притисні пластини для фіксації мембрани; 3 – пластини з камерами та отворами для введення та відбору електроліту; 4 – герметизуючі прозорі пластини з органічного скла; 5 – електроди з титанової фольги; 6 – фторопластова мембрана.

Зразок кварц-сподумен-альбітової породи з Шевченківського родовища було подрібнено та розділено по класам крупності +0,5; +0,1; +0,063; -0,063.

Найдрібніший клас не розділяли. Виходи легкої та важкої фракцій наведено у Табли

Отримання альфа, бета та гамма модифікацій сподумену.

Однак до плавлення він у процесі нагрівання незворотно переходить у високотемпературну модифікацію, причому перехід супроводжується різким збільшенням об'єму (розширенням) кристалів, як наслідок, падінням густини мінералу (до 2,4 г/см³), а також зниженням середнього показника заломлення (з 1,66 до 1,52). Зазвичай монотропний $\alpha \rightarrow \beta$ перехід спостерігається в інтервалі 950-1100 °. Природно, що глибокі зміни фізичних властивостей сподумену при монотропному перетворенні тісно пов'язані зі зміною вихідної структури мінералу. Дійсно, на відміну від α -сподумена, β -сподумен має тетрагональну ґратку.



Поліморфізм сподумена - одна з найважливіших властивостей мінералу, що широко використовується (як буде показано далі) у практиці збагачення сподуменових руд і в гідрометалургії літію. Великий інтерес представляє він і для вивчення механізму розкладання сподумену різними сольовими реагентами.

Значну роль в процесі реструктуризації відіграють хімічні властивості алюмінію, а саме його здатність залежно від умов змінювати координаційне число (Ginzburg, 1949; Ginzburg, 1959; London, Burt, 1982).

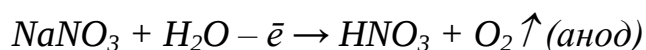
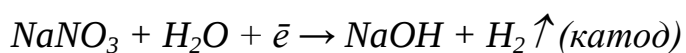
Також існує гамма модифікація, яка є перехідною між альфа та бета (Arif A. Abdullah et al, 2019). Для експерименту описаний вище концентрат альфа сподумену було переведено до гамма та бета модифікацій. Фазовий склад концентрату альфа-сподумену та його температурних модифікацій визначений на дифрактометрі BRUKER D8 ADVANCE наведено в Таблиці у додатках . Результати аналізу електроліту із зазначенням часу відбору та експозиції наведено в додатках. У таблиці № наведено зведені значення для кожного електроліту та мінералу.

	<i>Electrolite</i>	Amount of Li ⁺ (ppb)		
		<i>NaNO₃</i>	<i>NaCl</i>	<i>MgCl₂</i>
	<i>Spodumene α</i>	11433	9860	7507
	<i>Spodumene γ</i>	11644		
	<i>Spodumene β</i>	105823	121239	22713
	<i>Petalite</i>	59	687	879

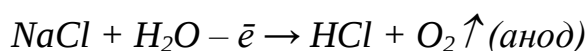
Обговорення.

Реакції дисоціації у електродних камерах можна передбачити наступним чином.

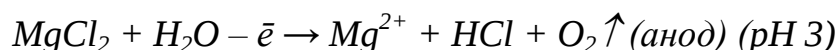
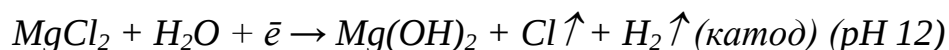
Нітрат натрію (NaNO₃)



Хлорид натрію



Хлорид магнію



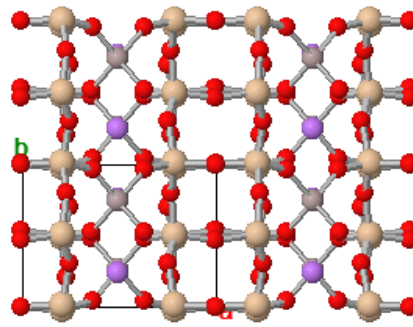
Імовірно цей процес проходить через стадію гідратації поверхневого шару мінералів з подальшим переходом лужних металів до розчину (Gonzalo R. Quezada and Pedro G. Toledo, 2020).

1. Заряджену дисперсну фазу з електрохімічної точки зору можна вважати великим іоном («макроіоном»), здатним у золях при пропусканні електроструму переміщатися у напрямку до того чи іншого електрода (явище електрофорезу) (Betehtin, 1951).

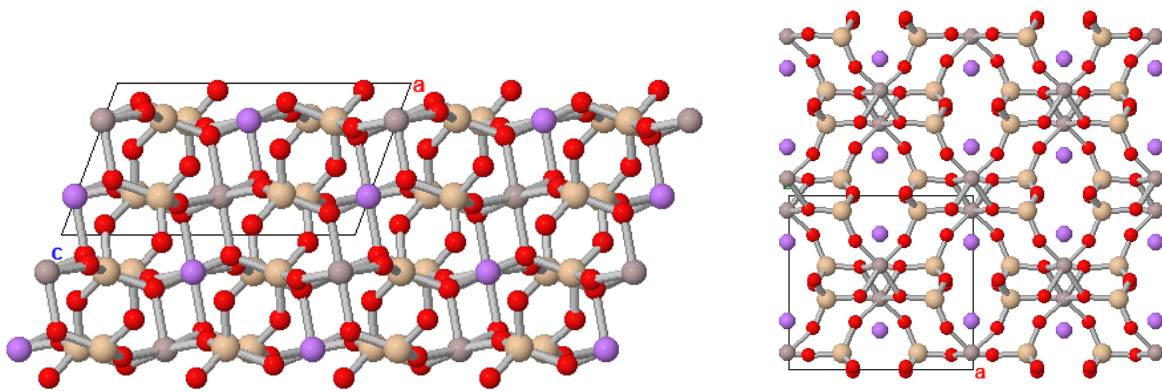
2. Дисперсійне середовище для дисперсної фази аж ніяк не є розчинником у звичайному значенні слова, хоча може містити і зазвичай містить у собі ті чи інші дисоційовані на іони сполуки (Betehtin, 1951).

3. Катіони дифузного шару можуть бути замінені іншими, якщо з будь-яких причин зміняться склад та концентрація електролітів у дисперсійному середовищі. Взаємна заміна чи витіснення одних іонів іншими в адсорбентах (адсорбуючих колоїдах) відбуваються згідно із законом діючих мас.

Описані явища імовірно існуючих ненасичених валентностей на поверхні дисперсних частинок і пов'язаної з цим адсорбції з розчину катіонів або аніонів. Ці процеси відбуваються як на поверхні граней крупних кристалів, так і у подрібненій пророді, і з огляду на те, що подрібнений зразок тої самої ваги має суттєво більшу питому площі поверхні аніж грань кристала, точніше в дисперсній системі мікрокристали тогож мінералу матимуть більшу реакційну здатність. (Betehtin, 1951).



Petalite crystal lattice structure on view b and c (Mindat.org)



α -Spodumene crystal lattice structure on view b and c (Mindat.org)

На **Рис 3 та 4** зображено моделі кристалічних ґраток петаліту та сподумену. Можна побачити, що катіони літію у структурі петаліту знаходяться у закритих зонах алюмокремнеокисневого каркасу, в той час як у структурі сподумену літій займає крайні відкриті позиції, що полегшує його перехід у розчин через дифузний шар. Тобто імовірно у комірках проходить інфільтраційний метасоматичний процес, що активований процесами викликаними прикладанням електричного поля (Korzinskiy, 1953; Orville, 1962; Hofmann, 1972).

Дослідники які вивчають флотаційні методи збагачення помітили що на властивості поверхневого шару мінералів впливає ступінь та тип ізоморфного заміщення. Поверхні сподумену (1 1 0) з ізоморфним заміщенням або без нього

є природно гідрофільними. Сподумен з різним вмістом Fe має різну флотаційну реакцію. Ізоморфні заміщення сприяють створенню різних міжфазних водних структур (Zhu et al., 2020).

ВИСНОВКИ

1. Аналіз вмісту літію в електроліті відібраному з комірок впродовж експерименту показав, що з концентрату петаліту літій переходить у розчин в меншій мірі ніж з концентрату сподумену всіх модифікацій. Найлегше літій полишає структуру бета-сподумену.
2. Основна причина відмінності у реакційній здатності сподумену та петаліту є різниця захована у будові кристалічної ґратки.
3. Склад електроліту не впливає на загальну тенденцію процесу вилучення літію.
4. Проведені мною дослідження показали, що зразки мінералу, які знаходилися у комірці з електролітом та дистиллятом без використання електричного поля у значно меншій кількості передали літій до розчину, тож активація процесів електричним полем може стати основою технології безпосереднього вилучення літію до водних розчинів.
5. На Полохівському родовищі рідкісні та рідкісноземельні елементи зосереджені у наступних мінералах -

- 1) *Протопіроксен* – $(Li_{0,23}, Sc_{0,2})_{0,46} Mg_{1,54} [Si_2O_6]$
- 2) *Лантаніт* – $Ce_2 [CO_3]_3 \times 8H_2O$
- 3) *Бавеніт* – $Ca_4 Be_{2+X} Al_{2-X} [Si_9O_{26-X}] (OH)_2$
- 4) *Li –кварц* - $Al_{0.05} Li_{0.05} [Si_{0.95} O_2]$

На Шевченківському родовищі рідкісні та рідкісноземельні елементи зосереджені у наступних мінералах –

- 1) *Бавеніт* – $Ca_4 Be_{2+X} Al_{2-X} [Si_9O_{26-X}] (OH)_2$
- 2) *Лукасит* – $Ce Ti_2O_3(OH)$
- 3) *Майзерит* - $K_{1,5-X}(Ca, Y\{Ce, Dy, Er, La\}_3)_5[Si_6O_{15}][Si_2O_7] (OH, F)_2$

- 4) *Bikimaïm* - Li Al [Si₂O₆] H₂O
- 5) *Ga Li* [Si₂O₆]
- 6) *Li_{0,16} Rb₄* [S₄O₁₆]
- 7) *Cs₂* [S₂O₈]
- 8) *Li C₁₂ N₂*

- **Abdullah, A. A., Dlugogorski, B. Z., Oskierski, H. C., & Senanayake, G. (2024).** Kinetics of spodumene calcination. *Minerals Engineering*, 216, 108902. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108902>
- **Abdullah, A. A., Oskierski, H. C., Altarawneh, M., Senanayake, G., Lumpkin, G., & Dlugogorski, B. Z. (2019).** Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. *Minerals Engineering*, 140, 105883. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105883>
- **Armstrong, L. C. (1940).** Decomposition and alteration of feldspar and spodumene by water. *American Mineralogist*, 25(12), 810–820.
- **Bear, I. J. (1958).** Lithium extraction from Australian spodumene. *Chemical Engineering and Mining Review*, 50(5), 40.
- **Bobos, I., Vieillard, P., Charoy, B., & Noronha, F. (2007).** Alteration of spodumene to cookeite and its pressure and temperature stability conditions in Li-bearing aplite-pegmatites from northern Portugal. *Clays and Clay Minerals*, 55(3), 295–310. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550306>
- **Bragg, W. L., Claringbull, G. F., & Taylor, W. H. (1965).** *Crystal Structure of Minerals*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 409 p.
- **Cameron, M., & Papike, J. J. (1981).** Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 66(1–2), 1–50.
- **Cardoso-Fernandes, J., Silva, J., Lima, A., Teodoro, A. C., Perrotta, M. M., Cauzid, J., & Roda-Robles, E. (2020).** Characterization of lithium (Li) minerals from the Fregeneda-Almendra region through laboratory spectral measurements: A comparative study. *Proceedings of SPIE*, 10.1117/12.2573941.
- **Cardoso-Fernandes, J., Silva, J., Perrotta, M. M., Lima, A., Teodoro, A. C., Ribeiro, M. A., Dias, F., Barrès, O., Cauzid, J., & Roda-Robles, E. (2021).** Interpretation of the reflectance spectra of lithium (Li) minerals and pegmatites: A case study for mineralogical and lithological identification in the Fregeneda-Almendra area. *Remote Sensing*, 13(18), 3688. <https://doi.org/10.3390/rs13183688>
- **Cardoso-Fernandes, J., Teodoro, A. C., Lima, A., Perrotta, M., & Roda-Robles, E. (2020).** Detecting lithium (Li) mineralizations from space: Current research and future perspectives. *Applied Sciences*, 10(5), 1785. <https://doi.org/10.3390/app10051785>
- **Charoy, B., & Lhote, F. (1992).** The crystal chemistry of spodumene in some granitic aplite-pegmatite of Northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 30(3), 639–651.
- **Charoy, B., Noronha, F., & Lima, A. (2001).** Spodumene – petalite – eucryptite: Mutual relationships and pattern of alteration in Li-rich aplite-pegmatite dykes from Northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 39(3), 729–746. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.3.729>

- **Clarke, P. T., & Spink, J. M. (1969).** The crystal structure of β -spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 130(1–6), 420–426.
- **Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1997).** *Rock-Forming Minerals: Single Chain Silicates* (Vol. 2A, 2nd ed.). Wiley, New York, 668 p.
- **Ellestad, R. B., & Leute, K. M. (1950).** *Method of extracting lithium values from spodumene ores*. U.S. Patent 2,516,109 (Canadian Patent 504,477, 1954).
- **Fraas, F., & Ralston, O. C. (1937).** *Beneficiation of spodumene by decrepitation*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 3336.
- **Gamage McEvoy, J., Thibault, Y., & Duguay, D. (2024).** Investigating exchange efficiencies of sodium and magnesium to access lithium from β -spodumene and Li-stuffed β -quartz (γ -spodumene). *Crystals*, 14(11), 988. <https://doi.org/10.3390/cryst14110988>
- **Girsewald, C. (1929).** Lithium: Its extraction and application. *Periodical Review of Metallgesellschaft A. G.*, 11, 15.
- **Hofmann, A. (1972).** Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars. *American Journal of Science*, 272(1), 69–90. <https://doi.org/10.2475/ajs.272.1.69>
- **Li, P., Gong, Q., Chen, S., Li, P., Li, J., Wu, X., Li, X., Wang, X., & Liu, N. (2024).** Regional geochemical characteristics of lithium in the Mufushan Area, South China. *Applied Sciences*, 14(5), 1978. <https://doi.org/10.3390/app14051978>
- **London, D., & Burt, D. M. (1982).** Chemical models for lithium aluminosilicate stabilities in pegmatites and granites. *American Mineralogist*, 67(5–6), 494–509.
- **Orville, P. M. (1962).** Alkali metasomatism and feldspars. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 42(2), 283–316.
- **Pannhorst, W. (1981).** Comparison between topological classifications of pyroxenes. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 143(1), 1–14.
- **Papike, J. J., Prewitt, C. T., Sueno, S., & Cameron, M. (1973).** Pyroxenes: Comparisons of real and ideal structural topologies. *Zeitschrift für Kristallographie*, 138(1–6), 254–273.
- **Quensel, P. (1938).** Minerals of the Varuträsk Pegmatite: X. Spodumene and its alteration products. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 60(2), 201–215. <https://doi.org/10.1080/11035893809444995>
- **Quezada, G. R., & Toledo, P. G. (2020).** Structure of the interface between lithium-rich spodumene and saltwater by density functional theory calculations and molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(2), 1446–1457. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10074>
- **Roy, T., Plante, B., Benzaazoua, M., Demers, I., Coudert, L., & Turcotte, S. (2022).** Geochemistry of decades-old spodumene mine tailings under a humid continental climate. *Applied Geochemistry*, 146, 105481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105481>
- **Schofield, M. (1964).** Lithium: Its production and applications. *Metallurgia*, 70(422), 278.
- **Schwartz, G. M. (1937).** Alteration of spodumene to kaolinite in the Etta mine. *American Journal of Science*, 233, 303–307.
- **Sun, Y., Sun, M., & Zhao, G. (2006).** Applicability of capillary electrophoresis to the analysis of trace rare earth elements in geological samples. *Analytical Sciences*, 22(4), 551–556.
- **Thibault, Y., & Gamage McEvoy, J. (2023).** Alkali-induced phase transition to β -spodumene along the $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ join. *Crystals*, 13(8), 1182. <https://doi.org/10.3390/cryst13081182>

- **Vieira-Nunes, A. I. (1999).** *Transport d'ions sous l'effet d'un champ électrique en milieu poreux: Application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation* [Doctoral dissertation, Université Paris Diderot - Paris 7].
- **Wadman, W. E. (1907).** *Verfahren zur Gewinnung von Lithiumsalzen aus spodumenhaltigen Mineralien.* German Patent DE207845.
- **Wood, S. A., & Williams-Jones, A. E. (1993).** Theoretical studies of the alteration of spodumene, petalite, eucryptite and pollucite in granitic pegmatites: Exchange reactions with alkali feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(2), 255–263. <https://doi.org/10.1007/BF00307760>
- **Xu, H., Heaney, P. J., & Beall, G. H. (2000).** Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the $\text{LiAlSi}_4\text{-SiO}_2$ join. *American Mineralogist*, 85(7–8), 971–979. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0711>
- **Yang, H., & Prewitt, C. T. (2000).** Chain and layer silicates at high temperatures and pressures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 41(1), 211–255.
- **Yang, H., Finger, L. W., Conrad, P. G., Prewitt, C. T., & Hazen, R. M. (1999).** A new pyroxene structure at high pressures: Single crystal X-ray and Raman study of the Pbcn $\text{P}_2\text{-1cn}$ phase transition in protopyroxene. *American Mineralogist*, 84(1–2), 245–256.
- **Zhu, G., Cao, Y., Wang, Y., Wang, X., Miller, J. D., Lu, D., & Zheng, X. (2020).** Surface chemistry features of spodumene with isomorphous substitution. *Minerals Engineering*, 146, 106139. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106139>
- **Бабенко, В. Г., & Блешинский, С. В. (1966).** Исследования по химии редких и сопутствующих элементов. *Илим, Фрунзе*, с. 131.
- **Бетехтин, А. Г. (1951).** *Курс минералогии.* Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, с. 37–38.
- **Бурксер, Е. С., Фельдман, Р. В., & Лисинская, З. М. (1932).** Технология извлечения лития. *Редкие металлы*, Вып. 1–2, 52.
- **Бурксер, Е. С. (1935).** Геохимия и технология лития. *Редкие металлы*, Вып. 5, 39.
- **Бэйкс, М., Мак-Даниель, У., & Сейлз, Ф. (1954).** *Сборник «Литий».* Издательство иностранной литературы (ИЛ), Москва.
- **Гинзбург, А. И. (1949).** Петалит в пегматитах Калябинского хребта и процессы его изменения. *Труды Минералогического музея АН СССР*, Вып. 1, 81–95.
- **Гинзбург, А. И. (1959).** Сподумен и процессы его изменения. *Труды Минералогического музея АН СССР*, Вып. 9, 19–52.
- **Гинзбург, А. И., & Гущина, И. С. (1954).** Петалит из пегматитов Восточного Забайкалья. *Труды Минералогического музея АН СССР*, Вып. 6, 48–64.
- **Голицынский, А. А. (1936).** Литиевые соли и металлический литий: Утилизация отходов в тяжелой промышленности. *ОНТИ*, Т. III.
- **Гольдшмидт, В. М. (1933).** О метасоматических процессах в силикатных породах. *Сборник «Основные идеи геохимии»*, Вып. 1, Москва.
- **Зеликман, А. Н., Крейн, О. Е., & Самсонов, Г. В. (1964).** *Металлургия редких металлов.* Москва: Metallurgy.
- **Зефиоров, А. П., Маковецкая, М. А., & Заргарова, М. И. (1960).** *Металлургия и металловедение чистых металлов.* Атомиздат, Москва.
- **Коган, Б. И. (1959).** Требования промышленности к качеству минерального сырья: Справочник для геологов. *Вып. 41: Литий.* Госгеолтехиздат.
- **Коржинский, Д. С. (1950).** Факторы равновесия при метасоматозе. *Известия АН СССР. Серия геологическая*, № 3, 21–44.

- **Коржинский, Д. С. (1953).** Очерк метасоматических процессов. В кн.: *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях*. Москва: Изд-во АН СССР, с. 334–456.
- **Лисянская, З. М., & Иванова, Т. В. (1933).** Методы получения солей лития. *Редкие металлы*, Вып. 3, 38.
- **Ляссьер, А. (1954).** *Анализ силикатов*. Москва: Издательство иностранной литературы (ИЛ).
- **Митрофанов, С. И. (1961).** *Техника обогащения руд: Основы металлургии*. Москва: Металлургиздат.
- **Остроушко, Ю. И., Бучихин, П. И., и др. (1960).** *Литий, его химия и технология*. Москва: Атомиздат.
- **Плющев, В. Е. (1960).** *Сборник «Редкие щелочные элементы»*. Новосибирск: СО АН СССР.
- **Плющев, В. Е., & Степин, Б. Д. (1970).** *Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия*. Москва: Химия.
- **Соболев, М. Н., Лотов, В. В., & Асоков, П. И. (1932).** Редкие металлы. *Вып. 3 (с. 47), Вып. 4–5 (с. 41), Вып. 6 (с. 33)*.
- **Солодов, Н. А. (1962).** *Внутреннее строение и геохимия редкометалльных пегматитов*. Москва: Изд-во Академии наук СССР.
- **Сьомка, В. О., & Слободян, Б. І. (2025).** Перспективи видобутку літійових руд в Україні. *Доповіді Національної академії наук України*, 5, 49–61.
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.05.049>
- **Хедер, Р., Нильсен, Р., & Херре, М. (1954).** *Сборник «Литий»*. Москва: Издательство иностранной литературы (ИЛ).
- **Шамрай, Ф. И. (1952).** *Литий и его сплавы*. Москва: Изд-во АН СССР.
- **Штауффер, Р. (1954).** Получение лития и его соединений. В кн.: *Сборник «Литий»*. Москва: ИЛ, с. 37–46.
- **Яковлев, А. А. et al. (1964–1966).** *Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов*. Москва: Наука. Т. I (1964), Т. II (1964), Т. III (1966).
- **Drabkin, I. E. (1951).** Soranus and his system of medicine. *Bulletin of the History of Medicine*, 25(6), 503–518. PMID: 14886677.
- **Ohya, Y. (1950).** *Process for extracting lithium salts from minerals*. Japanese Patent JP1126.

Додаток 1. Результати рентген-фазового аналізу зразків з Шевченківського родовища.

SHEVCHENKIVS KE	Drill core samples mineral composition (%)																		
Mineral name, chemical composition and AMSCD database entry #	35-89-1	36-89-1	38-89	39-89-2	39-89-3	41-89	42-89-11	42-89-2	43-89	45-89	49-89	49-89-2	65-89 CONCENT	112-89	113-89	114-89-1	114-89-2	114-89-2/2	149-89
Bavenite Ca4Be2 Si7O24(OH)2 [Be2Si2(OH)2] 96-900-7488	17,5		4,7	20.2			12,5	26,7	3,0	28,9									
Bavenite Al1.405 Be2.578 Ca3.956 H2 Na0.027 O28 Si9.017 96-901-7574			44,9									36,4							
Bavenite Al1.095 Be2.88 Ca3.966 H2 Na0.009 O28 Si9.025 96-901-7568								28.9											
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-0347						5.5							8,0						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-0348						5.7							8,2						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-0349						5.9							8,4						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-0350													8,4						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-4744						5,7							8,4						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-6911						5,8							8,3						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-2384						5,6													
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-8441						5,6							8,0						
Spodumene Al Li O6 Si2 96-900-4745						5,5							8,0						
Beta eucryptite Al Li O4 Si 96-900-2380				0.9															
Bikitaite Al H2 Li O7 Si2 96-900-0386						4.6							4,2						
Petalite Al Li O10 Si4 96-900-8305				8.5							12,3								

Quartz 96-900-9667	8,7	3,0	26,1		26,7	6,3	13,0	12,3	23,8			20,7		11,4	7,2	3,2	10,3		43,5
Al_{0.05} Li_{0.05} O₂ Si_{0.95} 96-900-2384	8,7	3,0		3,3	27,8	6,6	2,2	12,9	17,5		13,4	17,2				3,3	10,9		
Albite Al Na O ₈ Si ₃ 96-900-0585	8,1	8,9		6,5			2,7								80,1	9,1			
Albite Al _{1.02} Ca _{0.02} Na _{0.98} O ₈ Si _{2.98} 96-900-9664		9,8					3,9									9,3			
Albite Al Ca _{0.01} K _{0.004} Na _{0.996} O ₈ Si ₃ 96-901-6774																			
Albite Al _{1.005} Na _{0.986} O ₈ Si _{2.995} 96- 900-0786							6,0							54,4	13,9				
Asbecasite As ₆ Be ₂ Ca ₃ O ₂₀ Si ₂ Ti 96-900-9482	2,8			4,4			5,3			7,6						3,9	4,0		
Zeolite-L Al ₉ H ₁₀₂ K ₆ Na ₃ O ₉₃ Si ₂₇ 96-900-8159	2,7																		
Zeolite-L Al ₆ Ba _{1.14} H ₁₀₈ K _{4.86} O _{96.36} Si ₃₀ 96-900-5063	1,1										0,7			7,5		0,7			
Biotite Al _{1.207} Fe _{0.4} K _{1.906} Mg _{0.512} Mn _{0.007} Na _{0.034} O ₁₂ Si _{2.808} Ti _{0.067} 96-900-1583			0,3					2,7				0,5					2,9		9,2
Bytownite Al _{3.71} Ca _{1.72} Na _{0.28} O ₁₆ Si _{4.29} 96-901-7365		11,9																	
Dukeite Bi ₁₂ Cr ₄ H ₆ O ₃₃ 96-900-2511					6,3	1,4													
Traskite Ba ₂₄ Ca Cl ₆ Fe ₁₀ H ₅₈ O ₁₂₂ Si ₂₄ Ti ₆ 96-900-9537	0,4															0,3			
Anorthite Al ₂ Ca O ₈ Si ₂ 96-900-0363		13,9					1,0									13,2			
Katoite Al ₂ Ca ₃ H ₁₂ O ₁₂ Si ₃ 96-900-8128						2,8													
Asbecasite As ₆ Be ₂ Ca ₃ O ₂₀ Si ₂ Ti 96-900-9482	2,1																		

Anorthoclase Al K0.15 Na0.85 O8 Si3 96-900-0860				24,2		0.8										14,7			
Friedrichbeckeite Be1.821 K0.926 Mg2.793 Mn0.386 Na0.772 O30 Si12 96-901-3462		8,1														7,9			
Leucite Al O6 Rb Si2 96-900-1797						4,7													
Orthoclase Al K0.92 Na0.08 O8 Si3 96-901-7219									31,6										
Orthoclase Al1.005 Ba0.01 Ca0.01 K0.88 Na0.1 O8 Si2.995 96-901-7308									52,7										
Wairakite Al Ca0.479 O6 Si2 96-900-5605										0,2									
Minehillite Al2 Ca14 H8 K0.948 O64 Si20 Zn2.406 96-900- 1665										0,2									
Cs Fe O6 Si2 96-900-0117										0,8									
Anorthite Al2 Ca O8 Si2 96-900-1260																			
Enstatite Fe0.249 Mg0.751 O3 Si 96-900-1646						21,2													
Wairakite Al Ca0.479 O6 Si2 96-900-5605																			
Minehillite Al2 Ca14 H8 K0.948 O64 Si20 Zn2.406 96-900-1665																			
Sodalite Al3 Cl Na4 O12 Si3 96-900-3330				0.6															
Ba3 Ca Cu O17 Si6 96-900-7846				0.3															

Miserite Ca _{10.54} Ce _{0.22} Dy _{0.12} Er _{0.06} F ₂ H _{1.34} K _{2.26} La _{0.14} Nd _{0.2} O _{46.53} Pr _{0.04} Si _{16Tb0.1} Y _{1.12} 96-900-0350						6,1												
Wickenburgite Al _{1.97} Ca Fe _{0.03} H ₃ O ₂₇ Pb ₃ Si ₁₀ 96-900-4309								2,8										
Foshagite Ca ₄ H ₂ O ₁₁ Si ₃ 96-901-1044								15,9							8,0			
Ganophyllite H K _{0.27} Mn ₂ O _{9.47} Si _{3.36} 96-901-4873												1,1						
Ga Li O₆ Si₂ 96-901-3858											3,9							
Maricopaite Al _{5.808} H ₄₆ O _{59.5} Pb _{3.746} Si _{18.192} 96-900-1586														0,2	0,3	1,6		
Gaultite H ₈ Na ₄ O ₂₄ Si ₇ Zn ₂ 96-900-4338														7,5				
Annite Al _{1.64} Fe _{2.68} K _{0.96} O ₁₂ Si _{2.64} 96-900-2311															3,0			
Choloalite Ca _{0.3} Cl _{0.92} Cu _{2.79} O ₁₈ Pb _{2.7} Sb _{0.21} Te ₆ 96-900-4529												1,0			2,9			
Krennerite Ag _{0.2} Au _{0.8} Te ₂ 96-900-0050											0,2							
Ronneburgite K ₂ Mn O ₁₂ V ₄ 96-900-2584	7,7					6,2					1,6				10,5			
Sassolite B H ₃ O ₃ 96-901-4011	6,7	9,3																
As₇ Mn₆ O₂₄ Rb 96-900-7970	2,7			3,1		1,3			5,6						3,5	3,6		
H₄ Mo₂ O₁₁ U 96-900-4702		1,0																
Sidwillite H ₄ Mo O ₅ 96-901-1123	2,0				9,4			2,5	2,4	0,8						1,0	7,4	
Slavkovite As ₁₀ Cu ₁₃ H ₅₀ O ₆₃ 96-901-4031												1,3						

Lucasite-(Ce) Ce O6 Ti2 96-900-1107																		6,5		
Ushkovite Al0.02 Fe1.98 H18 Mg0.99 Mn0.01 O18 P2 96-900-4683																				
Alarsite Al As O4 96-900-8405																				
Billietite Ba H22 O30 U6 96-901-0600		0,7																		
Billietite Ba O23 U6 96-900-1112		0,5																		
Schoepite H18 O21 U4 96-900-4445		0,4																		
Bi13 Mo5 O34 96-901-6308														5,1					7,1	
Compreignacite H12.62 K2.04 O28.84 U6 96-900-4487			0,5																	
Fourmarierite H10 O19 Pb U4 96-900-4587			2,0																	
Vandendriesscheite 96-900-1892 H33 O48 Pb2 U10			0,8																	
Kurchatovite B2 Ca Mg O5 96-901-0722													9,5							
Srilankite O2 Ti0.45 Zr0.55 96-901-0850												0,9								
C H4 Al K O6 96-900-5748											1,3							11,1		
Rauchite As1.78 H20 Mg0.31 Ni0.69 O22 P0.22 U2 96-901-4780											0,4									
Maghrebite Al2 As2 H18 Mg O18 96-901-5063											2,1									
Chromschieffelite Cr0.5 H12 O21.5 Pb5 Te3 96-901-5870									5,4											
Chudobaite As4 H22 Mg3.5 O26 Zn1.5 96-901-4198								8,1												
Arsendescloizite As H O5 Pb Zn 96-900-9425									3,3											

Bearsite As Be2 H9 O9 96-901-2523									0,7							1,3		
Chromschieffelin ite Cr0.5 H12 O21.5 Pb5 Te3 96-901- 5870									8,4									
H9 Na O17 U4 96-900-4703								2,2				0,1			0,4			5,1
Arsenolite 96-900-9785 As2 O3		1,8																
Chudobaite As4 H22 Mg3.5 O26 Zn1.5 96-901-4198								8,1										
Bellingerite Cu3 H4 I6 O20 96-900-7589				9.5														
H11 K5 O38 U10 96-900-4552				0.2			0.1									0,6		
Polyhalite Ca2 H4 K2 Mg O18 S4 96-900-9568		7,6					14,8											
Lanarkite O5 Pb2 S 96-901-1422																		
Fizelyite Ag1.486 Pb3.436 S12 Sb5.215 96-901-3807		1,3			8.3			0.2										
H12 O21.5 Pb5 S0.5 Te3 96-901-5473																		
Li O16 Rb4 S4 96-900-7793											16,9							
Leonite H8 K2 Mn O12 S2 96-900-2644											13,1							
Mereiterite Fe H8 K2 O12 S2 96-900-2645											0,4							
Zinkenite Pb4.51 S20.25 Sb10.5 96-900-8244						1.1					0,2		0,1					
Cs2 O8 S2 96-900-8021				3.6														
Mereiterite Fe H8 K2 O12 S2 96-900-2645																		
Zinkenite Pb4.51 S20.25 Sb10.5 96-900-8244																		
Cd S C 96-900-0109																		

Tooeleite As ₂ Fe ₃ H ₆ O _{12.6} S _{0.65} 96-901-0151							0,1										0,9	1,6		
Felbertalite Bi ₈ Cu ₂ Pb ₆ S ₁₉ 96-900-5453											3,9									
Lanarkite O ₅ Pb ₂ S 96-901-1422	1,4											0,1								
Despujolsite Ca ₃ H ₁₂ Mn O ₁₇ S ₂ 96-901-2081																				
Polybasite Ag ₃₁ As _{0.203} Cu S ₂₂ Sb _{3.797} 96-901-3300							6,4										3,3			
Ramdohrite Ag _{1.5} Pb ₃ S ₁₂ Sb _{5.5} 96-901-1731								3,8	8,7	6,0										
Schieffelinite H ₁₂ O _{21.5} Pb ₅ S _{0.5} Te ₃ 96-901-5473									3,0										5,6	
Hawleyite Cd S 96-900-0109										1,8										
Tychite C ₄ Mg ₂ Na ₆ O ₁₆ S 96-900-8010												3,6								
Demicheleite-(Br) Bi _{0.99} Br _{0.67} Cl _{0.35} I _{0.02} S _{0.97} 96-901-3193																				
Cupropolybasite Ag _{11.706} As _{0.618} Cu _{4.294} S ₁₁ Sb _{1.382} 96-901-3429													5,3							
Mg₃ O₁₀ S₂ 96-901-5744													1,4							
Caminitite Mg ₃ [SO ₄] ₂ (OH) ₂ (96-901-4371)	11,0																			
Despujolsite Ca ₃ H ₁₂ Mn O ₁₇ S ₂ 96-901-2081	8,5																			
Althupite Al H ₃₅ O ₅₂ P ₄ Th U ₇ 96-900-9719																		0,8	3,0	
Iangreyite Al ₇ Ca ₂ H ₃₃ O ₃₉ P ₄ 96-901-4686														8,1						
Stewartite Fe ₂ H ₁₈ Mn O ₁₈ P ₂ 96-900-0422																		6,3		

Berlinite Al O4 P 96-900-6405	5,3	3,0	20,5	9,1	16,5	3,9	5,3	8,0	0,9		2,2	16,4		11,1		3,2	6,5		42,2
Matulaite Al7.29 Fe0.71 H42 O48 P6 96- 901-5260												3,3							
Lakebogaite Al0.09 Ca0.87 Fe1.91 H15.72 Na1.13 O29 P4 U1.888 96-901-0436							1,1										1,7		
Gordonite Al2 H18 Mg O18 P2 96-900-9350				1,1												5,7			
Turquoise Al6 Cu H16 O28 P4 A 96-900-8100											2,3								
C12 Li N2 96-900-7873											2,6								
Mitryaevaite Al5 F2 H40 O32.48 P4 96-900-4619			0,8	2,4			2,5										5,5		
Laurelite Cl F6 Pb7 96-900-1783				0,6															
Fornacite As0.925 Cr Cu H O9 P0.075 Pb2 96-900-8128	3,1				5,1	2,6					0,1								
Ludjibaite Cu5 H4 O12 P2 96-900-0795													2,3						
Graphite C 96-900-0047						8,2													

Додаток 2 Результати рентген-фазового аналізу зразків з Полохівського родовища. Проба представна для шматка керну але не є представною для інтервала чи горизонту.

POLOHIVSKE THIN SECTION XRD	Sample collection depth (m)											
Mineral name, chemical composition and AMSCD database entry #	184.8	209.1	267.9	312.7	352.7	405.1	445	449	458.8	466.2	491.6	534.8
Petalite Al Li O10 Si4 (96-900-8305)	7,4											
Petalite Al Li O10 Si4 (96-901-7094)	7,5											
Petalite Al Li O10 Si4 (96-901-7095)	7,7											
Petalite Al Li O10 Si4 (96-901-7096)	7,8											
Petalite Al Li O10 Si4 (96-901-7097)	8,9											
Petalite-beta Al3 Li3 O30 Si12 (96-901-7099)	11,5											
Al0.05 Li0.05 O2 Si0.95 96-900-2384	2,5			17,3	15,2	40,7	9,9		1,2	39,4	11,2	3,5
Albite Al Na O8 Si3 96-900-1633		9,6						20,6	0,2			4,7
Albite Al1.02 Ca0.02 Na0.98 O8 Si2.98 96-900-9664	8,7	10,9						12,1	2,5		9,2	4,4
Microcline Al K O8 Si3 96-900-0702												6,4
Microcline Al0.93 K O8 Si3.07 96-900-0190							26,0		10,9			8,0
Orthoclase Al K0.92 Na0.08 O8 Si3 96-901-7219									17,2			
Anorthite Al2 Ca O8 Si2 96-900-0362								14,5				7,4
Anorthite Al3.71 Ca1.72 Na0.28 O16 Si4.29 96-901-7367								12,6				
Anorthoclase Al K0.15 Na0.85 O8 Si3 96-900-0860												8,6
Slawsonite Al2 Ca0.2 O8 Si2 Sr0.8 96-901-0289												
Bytownite Al3.71 Ca1.72 Na0.28 O16 Si4.29 96-901-7365												
Sodalite Al3 Cl Na4 O12 Si3 96-900-3328	8,1											
Bavenite Al2 Be2 Ca4 H2 O28 Si9 96-900-7488	7,9					8,2	18,9		18,5	27,2		7,6

Bavenite Al0.598 Be2.811 Ca3.946 H2 Na0.037 O28 Si9.223 96-901-7556		9,1										
Bavenite Al1.5 Be2.503 Ca3.989 H2 Na0.015 O28 Si8.997 96-901-7577		8,7										
Bavenite Al1.801 Be2.13 Ca3.919 H2 Na0.012 O28 Si9.069 96-901-7566												
Bavenite Al1.801 Be2.13 Ca3.919 H2 Na0.012 O28 Si9.069 96-901-7566				33,4								
Bavenite Al0.59 Be3.358 Ca3.803 H2 Na0.145 O28 Si9.052 O 96-901-7572										23,8		
Quartz O2 Si 96-900-0776	2,4	4,0		16,3	14,3	38,8	9,3	1,9	9,9	21,6	11,1	3,5
Lazurite Al8.75 Ca2 Cl0.18 K0.17 Na9.77 O44.32 S2.88 Si9.25 O 12.4 96-901-1782	12,4											
Protopyroxene Li0.23 Mg1.54 O6 Sc0.23 Si2 O 96-900-2034		1,0										
Leifite Al1.98 Be2 Cs0.05 F2 H2 K0.1 Na6.57 O39.63 Rb0.11 Si15.84 Zn0.18 96-900-4670		8,7										
Ronneburgite K2 Mn O12 V4 M 96-900-2584		4,5			14,1		9,5					3,5
Zeravshanite Cs3.8 Fe0.04 H4 K0.02 Na2.18 O47 Si18 Sn0.04 Ti0.19 Zr2.73 96-900-4838		4,2										
Cordierite C4 Al4 Mg2 O18 Si5 96-900-2411			9,3									
Cordierite Al3.968 Fe1.813 H0.384 Li0.07 Mg0.154 Na0.162 O18.43 Si4.995 96-900-2522			4,7									
Cordierite Al4 Ca0.03 Fe0.46 H0.96 K0.02 Li0.12 Mg1.54 Na0.1 O18.48 Si5 96-900-0146			6,0									
Cordierite Al4.281 Cs0.281 Mg2 O18 Si4.719 96-900-1411			7,4									
Cordierite Al3.84 Be0.16 Fe0.6 H0.6 Mg1.4 Na0.25 O18.6 Si5 96-900-0996			6,4									
Sekaninaite Al4 Fe1.66 Mg0.34 O18 Si5 96-900-0698			4,0									
Maricopaite Al5.808 H46 O59.5 Pb3.746 Si18.192 96-900-1586											0,3	

Heulandite-Ca Al ₂ .079 Ca ₀ .793 O ₁₈ Si ₆ .921 96-900-0797			3,3									
Biotite Al ₁ .216 Fe ₁ .215 K ₀ .946 Mg ₁ .545 Mn ₀ .018 Na ₀ .032 O ₁₂ Si ₂ .784 Ti ₀ .225 96-900-1584			5,2									
Leucite Al O ₆ Rb Si ₂ 96-900-1797										7,7		
Zeravshanite Cs ₃ .8 Fe ₀ .04 H ₄ K ₀ .02 Na ₂ .18 O ₄₇ Si ₁₈ Sn ₀ .04 Ti ₀ .19 Zr ₂ .73 96-900-4838		4,2										
Sekaninaite Al ₄ Fe ₁ .66 Mg ₀ .34 O ₁₈ Si ₅ 96-900-0697			8,0									
Maya Blue C ₂ .72 H ₂₇ Mg ₆ N ₀ .34 O ₄₃ .3 Si ₁₂ 96-900-5571										2,6		
Asbecasite As ₆ Be ₂ Ca ₃ O ₂₀ Si ₂ Ti 96-900-9482					6,0			0,1			2,2	
Sillimanite Al ₂ O ₅ Si 96-900-3986					7,6							
Ameghinite B ₃ H ₄ Na O ₇ 96-900-0460			17,9									
As₇ Mn₆ O₂₄ Rb 96-900-7970					4,9			5,1		2,9	1,7	
Lanthanite-(Ce) C ₃ H ₁₆ Ce La O ₁₇ 96-900-0549			1,2									
Sassolite B H ₃ O ₃ 96-901-4011	4,7	8,1			11,4			6,2		7,3		
Sidwillite H ₄ Mo O ₅ 96-901-7391		2,2			2,6	0,9						
Bottinoite Ni O ₁₈ Sb ₂ 96-900-1787			1,4									
Dukeite Bi ₁₂ Cr ₄ H ₆ O ₃₃ 96-900-2511						1,3						
Qilianshanite C H ₈ B Na O ₈ 96-901-4004		15,4										
C H₄ Al K O₆ 96-900-5748					13,1							
C₆ Cl Cu N₃ O₂ 96-900-7726						4,0						
Krautite As H ₂ Mn O ₅ 96-900-0741							1,8					
Metaheawettite Na O ₈ V ₃ 96-900-4060							1,2					
Compreignacite H ₁₂ .62 K ₂ .04 O ₂₈ .84 U ₆ 96-900-4487							0,5					
Braithwaiteite As ₆ Cu ₅ H ₁₈ Na O ₃₄ Sb ₀ .96 Ti ₁ .04 96-901-2855								0,1				
O₉ Rb₀.85 W₃ 96-901-5262								0,5				

Metaschoepite H34 Na0.47 O37.082 U8 96-901-0199		0,3										
Vandendriesscheite H33 O48 Pb2 U10 96-900-1892								0,9				
Cs3 H19 O47 U12 96-900-4540								0,7				
H2 K2 Mo2 O11 U 96-900-4672								1,9				
Roubaultite C2 H10 Cu2 O20 U3 96-901-1355								0,8				
Cs H5 O12 Se U2 96-901-5802								0,8				
Lanarkite O5 Pb2 S 96-901-1422										0,5	1,6	
Felbertalite Bi8 Cu2 Pb6 S19 96-900-5453												1,1
Owyheeite Ag1.5 Pb4.43 S14 Sb6.07 96-901-0812												2,0
Nickelalumite Al4 Fe0.01 H18 Ni0.55 O19 S V0.02 Zn0.39 96-900-4965			2,6									
Despujolsite Ca3 H12 Mn O17 S2 96-901-2081				16,1		2,0	9,0					
Talnakhite Cu10.06 Fe7.06 S16 96-900-0264			1,0									
Fizelyite Ag1.486 Pb3.436 S12 Sb5.215 96-901-3807					4,6				3,1		3,4	
Tooeleite As2 Fe3 H6 O12.6 S0.65 96-901-0151									0,4			
Ramdohrite Ag1.5 Pb3 S12 Sb5.5 96-901-1731									2,5		3,3	
Berlinite Al O4 P 96-900-6550	2,4	4,1		16,9	8,9	0,6	9,6		7,5	2,7	11,7	3,9
Cs8.351 Mo13 O63 P10 96-901-6523		4,5										
Bakhchisaraitsevite Fe0.528 H15 Mg4.472 Na2 O23 P4 96-900-4596			9,9									
Mitryaevaite Al5 F2 H40 O32.48 P4 96-900-4619					4,9		2,9		3,3	8,5	3,4	
Na6 O30 P6 Te 96-901-5946									6,9			
H12 Na6 O30 P6 Te 96-901-6283									3,4			

POLOHIVSKE CRUSHED CORE XRD	Sample depth (Li₂O content in % at average sample from interval)									
Mineral (COD Entry #)	42/21	57/21	123/21	317/21	380/21	393/21	435/21	439/21	458/21	474/21
<i>Sample collection depth interval (Li₂O content in average sample from 1 m of core)</i>	93,3-93,4 (0,58%)	107,3-108,3 (1,01%)	176,0-177,0 (0,56%)	61,0-362,00 (0,80%)	417,0-418,0 (1,79%)	429,0-430,0 (1,57%)	467,0-468,0 (1,64%)	470,0-471,0 (0,62%)	487,0-488,0 (1,64%)	501,0-502,0 (2,07%)
Petalite Al Li O10 Si4 (96-900-8305)						4,0				7,6
Al_{0.05} Li_{0.05} O₂ Si_{0.95} 96-900-2384	3,0	4,3	0,2	1,5	3,9	5,3	5,6	19,2		5,6
Li_{0.52} Mg_{0.96} O₆ Sc_{0.52} Si₂ 96-901-0155	10,0									
Cancrinite Al3 Cs H4.64 Li2.73 O16.64 Si3 96-900-2570									9,1	
Albite Al Na O8 Si3 96-900-1633	5,4	1,0	0,4	1,0	14,7				17,2	12,7
Albite Al1.02 Ca0.02 Na0.98 O8 Si2.98 96-900-9664	7,1	17,6	11,2	11,2		8,6	4,9			
Albite Al K0.2 Na0.8 O8 Si3 96-900-0682			0,9							
Albite Al1.005 Na0.986 O8 Si2.995 96-900-0786	6,8	11,8				8,0				11,0
Albite Al Ca0.01 K0.004 Na0.996 O8 Si3 96-901-6774	5,5	11,1								
Albite Ga1.001 Na O8 Si2.999 96-900-1314			9,3							9,1
Microcline Al0.93 K O8 Si3.07 96-900-0190	5,2				9,2				14,0	
Microcline Al1.03 K0.986 Na0.014 O8 Si2.97 96-900-5305									19,3	
Orthoclase Al K0.92 Na0.08 O8 Si3 96-901-7219	5,7									
Anorthite Al2 Ca O8 Si2 96-900-0362	10,2				19,3				13,3	
Anorthite Al Ca O4 Si 96-900-1262					9,1					
Anorthite Al3.71 Ca1.72 Na0.28 O16 Si4.29 96-901-7367	8,3									
Anorthite Al Ca0.5 O4 Si 96-901-6973		1,2								
Anorthoclase Al K0.15 Na0.85 O8 Si3 96-900-0860		3,6	11,8							
Anorthoclase Al K0.25 Na0.75 O8 Si3 96-900-0858			4,4							
Slawsonite Al2 Ca0.2 O8 Si2 Sr0.8 96-901-0289		11,5	12,0			7,7				
Bytownite										

Al3.71 Ca1.72 Na0.28 O16 Si4.29 96-901-7365										
Sodalite Al3 Cl Na4 O12 Si3 96-900-3328			0,7	0,6						9,9
Bavenite Al2 Be2 Ca4 H2 O28 Si9 96-900-7488		1,5	0,6		11,8	13,7	10,7			15,8
Bavenite Al0.598 Be2.811 Ca3.946 H2 Na0.037 O28 Si9.223 96-901-7556		1,8					11,1			
Bavenite Al1.5 Be2.503 Ca3.989 H2 Na0.015 O28 Si8.997 96-901-7577							11,0			
Bavenite Al1.801 Be2.13 Ca3.919 H2 Na0.012 O28 Si9.069 96-901-7566							10,9			
Bavenite Al Be3 Ca4 H3 O28 Si9 96-901-6165							11,8			
Bavenite Al0.59 Be3.358 Ca3.803 H2 Na0.145 O28 Si9.052 O 96-901-7572							11,5			
Bavenite Al1.405 Be2.578 Ca3.956 H2 Na0.027 O28 Si9.017 96-901-7574	8,7									
Bavenite Al1.664 Be2.37 Ca4 H2 Na0.01 O28 Si8.966 96-901-7571		9,8		21,1						
Bavenite Al1.499 Be2.49 Ca3.953 H2 Na0.036 O28 Si9.011 96-901-7559				8,1						
Bavenite Al1.867 Be2.15 Ca4 H2 Na0.006 O28 Si8.983 96-901-7567				20,9						
Quartz O2 Si 96-900-0776	2,9	6,2	6,7	8,2	3,8	5,0	5,3	18,1	2,3	5,4
Lazurite Al8.75 Ca2 Cl0.18 K0.17 Na9.77 O44.32 S2.88 Si9.25 O 12.4 96-901-1782		0,3				15,6				
Maricopaite Al5.808 H46 O59.5 Pb3.746 Si18.192 96-900-1586				0,2			0,1			
Zeravshanite Cs3.8 Fe0.04 H4 K0.02 Na2.18 O47 Si18 Sn0.04 Ti0.19 Zr2.73 96-900-4838							3,8		6,5	
Asbecasite As6 Be2 Ca3 O20 Si2 Ti 96- 900-9482	1,9					1,9				3,5
Gaultite H8 Na4 O24 Si7 Zn2 96-900-4338	4,5									
Zeolite-L Al6 Ba1.14 H108 K4.86 O96.36 Si30 96-900-5063		0,3	0,2							
Oliqoclase Al1.179 Ca0.179 Na0.821 O8 Si2.821 96-901-1423		11,7	13,3							
Bytownite Al0.92 Ca0.43 Na0.07 O4	8,3		20,4							

Si1.08 96-901-1201										
Wollastonite Ca O3 Si 96-900-5779		0,1	0,2		2,1	3,7				
Wollastonite-2M Ca O3 Si 96-901-1453						3,0				
Friedrichbeckeite Be1.821 K0.926 Mg2.793 Mn0.386 Na0.772 O30 Si12 96-901-3462				11,8						
Ronneburgite K2 Mn O12 V4 M 96-900-2584				0,9						
As7 Mn6 O24 Rb 96-900-7970	2,3	1,1	0,5	2,3		2,3	1,8	6,9	7,9	
Sidwillite H4 Mo O5 96-901-7391		0,2		0,1		1,1	1,1	4,0		
C6 Cl Cu N3 O2 96-900-7726								9,2		3,2
Bellingerite Cu3 H4 I6 O20 96-900-7589					6,8	5,6				
Ankangite Ba9 O112 Ti36.4 V19.6 96-901-5403								17,3		
Stenonite C Al F5 O3 Sr2 96-900-4172										8,8
Fizelyite Ag1.486 Pb3.436 S12 Sb5.215 96-901-3807				3,3		2,0	1,6	6,7		
Ramdohrite Ag1.5 Pb3 S12 Sb5.5 96-901-1731						1,6	1,6			
Polyhalite Ca2 H4 K2 Mg O18 S4 96-900-9568			2,9							
Leonite H8 K2 Mn O12 S2 96-900-2644					5,5					
Li O16 Rb4 S4 96-900-7793				3,2	2,2				2,3	
Canfieldite Ag7.998 S3.897 Sn Te2.103 96-901-6146						2,0				
Tamarugite Al H12 Na O14 S2 96-900-0182									0,6	
Cs2 O8 S2 96-900-8021									0,5	
Andorite VI Ag Pb S6 Sb3 96-900-8386									0,2	
Berlinite Al O4 P 96-900-6550	2,9	4,2	4,4	5,0	6,3	5,1	5,4	18,6	6,7	6,8
Mitryaevaite Al5 F2 H40 O32.48 P4 96-900-4619							1,7			
Cs Na3 O16 P4 96-901-5749						4,0				

Додаток 3. Результати аналізів електроліту з мінусової камери на вміст літію впродовж експерименту.

КОНЦЕНТРАТ З АЛЬФА-СПОДУМЕНОМ

K5	Alpha spodumene + NaNO ₃ 0,77 г	Концентрація (Li+, ppb)		Експозиція (діб)
1	K5CФТ1 3.5B2A	2564		84
2	K5CФТ1 6B2A	270		91
3	K5CФТ1 3B2A 2%	20		28
4	K5CФТ1 6B3A 2%	1785		14
5	K5CФТ1 3,5B 2A (спд А)	6699		42
6	K5CФТ1 - 6B3a 4%	95		14
		11433		273

K10	Alpha spodumene + NaCl 0,98 г	Концентрація (Li+, ppb)		Експозиція (діб)
	K10ACX -3B2a HX 3%	6045		7
	K10ACX- 3B2a HX 3%	2766		14
	K10ACX - 6B3a HX 2%	713		14
	K10ACX - 2B1,5a HX 2%	336		21
		9860		56

K12	Alpha spodumene + MgCl ₂ 0,9 г	Концентрація (Li+, ppb)		Експозиція (діб)
	K12ACM - 3B2a MX 3%	6868		14
	K12ACM 3B2a MX 2%	639		14
		7507		28

КОНЦЕНТРАТ З ГАММА СПОДУМЕНОМ

	Gamma spodumene NaNO ₃ 0,55 г	Концентрація (Li+, ppb)		
	K1Ф	2548		21
	K1ФТ (спд Г)	7078		44
		9626		65

	Gamma spodumene NaNO ₃ 0,94 г.	Концентрація (Li+, ppb)		
	K2	1355		2
	K2	1853		1

	K2	1176		4
	K2Ф	1830		14
	K2ФТ	143		8
	K2ФТ	489		19
	K2ФТ 5В	368		14
	K2ФТ	630		30
	K2ФТБ 1,25В 1,7А	524		30
	K2ФТ1 ДИФУЗИЯ	321		180
	K2ФТ дист дифузия	125		
		8814		

	Gamma spodumene NaNO ₃ 0,84 г.	Концентрація (Li+, ppb)		
	K3ФТ1	3214		6
	K3ФТ1 5В -	476		14
	K3ФТ1Б ОП +	1349		34
	K3ФТ1 Б	1006		34
	K3ФТ1 1,25В 1,7А	393		
	K3ФТ1 3В2А 2%	11		13
	K3ФТ1 -6В3аНН 4%	27		
	K3ФТ1 ДИСТ ДИФУЗИЯ	58		
	K3ФТ1 ДИФУЗИЯ	147		
	ВСЬОГО	6681		

	Gamma spodumene NaNO ₃ 0,64 г	Концентрація (Li+, ppb)		
	K6СФТ1 3,5В 2А (спдГ)	6256		20
	K6СФТ1 3,5В2А	4843		69
	K6СФТ1 ТОК+ДИФ	545		109
	ВСЬОГО	11644		198

БЕТА-СПОДУПЕН

Впродовж експерименту бета сподумен було завантажено у три комірки і оброблено з електролітами нітрату натрію, хлориду натрію та хлориду магнію.

	Beta spodumene NaNO ₃ 0,64 г	Концентрація (Li+, ppb)		
	K7СФТ1 3,5В2А	55009		32
	K7СФТ1 6В2А	19674		71
	K7СФТ1 6В3А	17419		104
	K7СФТ1 3В2А 2%	2871		13
	K7СФТ1 6В3А 2%	7480		14
	K7СФТ1 - 6В3а 4% NN	3370		14
		105823		248

	Beta spodumene NaCl	Концентрація (Li+,		
--	---------------------	--------------------	--	--

	0,73 г	ppb)		
	K8BCX - 3B2a HX 3%	37904		15
	K8BCX –3B2a HX 3%	27837		14
	K8BCX –3B2a HX 2%	26845		14
	K8BCX –2B1,5a HX 2%	28653		20
		121239		63

	Beta spodumene MgCl2 0,76 г	Концентрація (Li+, ppb)		
	K11BCM –3B2a MX 3%	12424		14
	K11BCM 3B2a MX 2%	10289		14
		22713		

КОНЦЕНТРАТ З ПЕТАЛІТОМ

Впродовж експерименту петаліт було завантажено у три комірки і оброблено з електролітами нітрату натрію, хлориду натрію та хлориду магнію

	Petalite + NaNO3 0,62г	Концентрація (Li+, ppb)		
	K4ПФТ1 6B3A	39		104
	K4ПФТ1 3B2A 2%	11		92
	K4ПФТ1 6B3A 2%	0		14
	K4ПФТ1 –6B3a 4%	9		14
		59		224

	Petalite + NaCl 0,71	Концентрація (Li+, ppb)		
	K9ПХ –3B2a HX 3%	419		12
	K9ПХ –3B2a HX 3%	81		15
	K9ПХ –6B3a HX 2%	139		14
	K9ПХ - 2B1,5a HX 2%	48		20
		687		61

	Petalite + MgCl2 0,8 г	Концентрація (Li+, ppb)		
	K13ПМХ 3B2a MX 2%	879		14

Додаток 4.. Результати рентген фазово аналізу зразків концентратів до та після електрокінетичної обробки

α – Spodumene concentrate from Schevchenkove deposit ore.

Entry # in AMSCD list	DENSE FRACTURE +0,1 Mineral name and its chemical formula	Amount (%)	Entry # in AMSCD list	DENSE FRACTURE +0,5 Mineral name and its chemical formula	Amount (%)	Entry # in AMSCD list	CELL K5 (electrolyte NaNO3) Mineral name and its chemical formula	Amount (%)	Entry # in AMSCD list	CELL K10 (electrolyte NaCl) Mineral name and its chemical formula	Amount (%)	Entry # in AMSCD list	CELL K12 (electrolyte MgCl2) Mineral name and its chemical formula	Amount (%)
96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.5	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.1	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.7	96-900-0104	C Ca0.5 Mn0.5 O3 H Kutnohorite	1.3	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.6
96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.7	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.4	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	8.0	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	6.7	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.9
96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.8	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.5	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	8.1	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	6.9	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.8
96-900-0350	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.9	96-900-0350	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.4	96-900-0350	Al Li O6 Si2 M Spodumene	2.0	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.1	96-900-0350	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.9
96-900-0386	Al H2 Li O7 Si2 M Bikitaite	4.0	96-900-0386	Al H2 Li O7 Si2 M Bikitaite	3.9	96-900-0552	Fe3 H2O Mn O23 P3 Zn O Schoonerite	0.8	96-900-0350	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.2	96-900-0386	Al H2 Li O7 Si2 M Bikitaite	3.5
96-900-4529	Ca0.3 Cl0.92 Cu2.79 O18 Pb2.7 Sb0.21 Te6 C Choloalite	0.9	96-900-0509	Al2 Ba O8 Si2 M Celsian	4.2	96-900-1048	C Ca0.51 Mn0.49 O3 H Kutnohorite	1.6	96-900-1048	C Ca0.51 Mn0.49 O3 H Kutnohorite	1.3	96-900-4733	As3 Ba0.01 Ca0.68 Fe0.27 Mg0.52 Mn2.21 Na1.25 O12 Pb0.06 M Arsenioleite	2.6
96-900-4559	Ca0.936 F Mn0.784 Na1.28 Nb0.124 O8 Si2 Ti0.876 M Normandite	4.4	96-900-0795	Cu5 H4 O12 P2 A Ludjibaite	1.9	96-900-4107	Ca10.54 Ce0.22 Dy0.12 Er0.06 F2 H1.34 K2.26 La0.14 Nd0.2 O46.53 Pr0.04 Si16Tb0.1 Y1.12 A Miserite	6.3	96-900-4744	Al Li O6 Si2 M Spodumene	6.9	96-900-4744	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.7
96-900-4744	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.6	96-900-1048	C Ca0.51 Mn0.49 O3 H Kutnohorite	1.5	96-900-4744	-Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.8	96-900-4745	Al Li O6 Si2 M Spodumene	6.8	96-900-4745	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.7
96-900-4745	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.4	96-900-1797	Al O6 Rb Si2 T Leucite	1.9	96-900-4745	Al Li O6 Si2 M Spodumene	15.0	96-900-5063	Al6 Ba1.14 H108 K4.86 O96.36 Si30 H Zeolite-L	0.4	96-900-6911	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.8
96-900-5710	As3 Fe2 H4 Mg0.656 Mn0.344 Na O13 M Yazganite	4.5	96-900-3424	Al Li O6 Si2 M Pyroxene-ideal	8.9	96-900-5063	Al6 Ba1.14 H108 K4.86 O96.36 Si30 H Zeolite-L	0.7	96-900-5710	As3 Fe2 H4 Mg0.656 Mn0.344 Na O13 M Yazganite	3.9	96-900-6912	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.1
96-900-6550	Al O4 P H Berlinite	1.5	96-900-4733	As3 Ba0.01 Ca0.68 Fe0.27 Mg0.52 Mn2.21 Na1.25 O12	3.0	96-900-6911	Al Li O6 Si2 M Spodumene	14.6	96-900-6911	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.0	96-900-8244	Pb4.51 S20.25 Sb10.5 H Zinkenite	0.7

				Pb0.06 M Arseniopellite										
96-900-6911	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.7	96-900-4744	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.1	96-900-8244	Pb4.51 S20.25 Sb10.5 H Zinkenite	1.1	96-900-6912	Al Li O6 Si2 M Spodumene	8.0	96-900-8262	Be3 Ca Mn2 O12 Si3 M Trimerite	9.2
96-900-8244	Pb4.51 S20.25 Sb10.5 H Zinkenite 1.2	7.5	96-900-4745	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.1	96-900-8262	Be3 Ca Mn2 O12 Si3 M Trimerite	3.5	96-900-8244	Pb4.51 S20.25 Sb10.5 H Zinkenite	1.0	96-900-8441	Al Li O6 Si2 M Spodumene	5.6
96-900-8441	Al Li O6 Si2 M Spodumene	1.4	96-900-5020	O2 Si H Quartz	2.4	96-900-8441	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.6	96-900-8262	Be3 Ca Mn2 O12 Si3 M Trimerite	11.8	96-900-9154	H Mn O2 O Groutite	2.2
96-901-0145	O2 Si H Quartz	0.9	96-900-5443	Al3.983 Fe1.038 H4 Mg0.97 O14 Si2 A Chloritoid	2.5	96-900-9667	O2 Si H Quartz	1.5	96-900-8441	Al Li O6 Si2 M Spodumene	6.7	96-901-0378	Al Na O6 Si2 M Jadeite	4.7
96-901-0722	B2 Ca Mg O5 O Kurchatovite	9.9	96-900-5710	As3 Fe2 H4 Mg0.656 Mn0.344 Na O13 M Yazganite 3.8	2.5	96-901-0382	Al Na O6 Si2 M Jadeite	6.0	96-900-9667	O2 Si H Quartz	2.4	96-901-0379	Al Na O6 Si2 M Jadeite	4.5
96-901-0958	Al0.86 Cs0.08 Fe0.1 H Mg0.14 O10 Si3.9 M Montmorillonite	0.2	96-900-6550	Al O4 P H Berlinite	7.4	96-901-0957	Al0.86 Fe0.1 H Li0.08 Mg0.14 O10 Si3.9 M Montmorillonite	0.0	96-901-0377	Al Na O6 Si2 M Jadeite	5.3	96-901-0380	Al Na O6 Si2 M Jadeite	4.4
96-901-3429	Ag11.706 As0.618 Cu4.294 S11 Sb1.382 H Cupropolybasite	4.0	96-900-6911	Al Li O6 Si2 M Spodumene	9.2	96-901-0958	Al0.86 Cs0.08 Fe0.1 H Mg0.14 O10 Si3.9 M Montmorillonite	1.2	96-901-0722	B2 Ca Mg O5 O Kurchatovite	9.4	96-901-0381	Al Na O6 Si2 M Jadeite	3.9
96-901-3857	Ga Li O6 Si2 M	5.5	96-900-6912	Al Li O6 Si2 M Spodumene	3.5	96-901-1905	Ba0.667 Ca F0.667 Fe H0.667 K0.667 Mn0.5 Na O17.333 Si4 Sr0.667 Ti2.5 M Lamprophyllite	6.3				96-901-0382	Al Na O6 Si2 M Jadeite	4.2
96-901-4862	Ba2 O28 P6 Zn M	1.3	96-900-7382	K2 O9 Si3 Ti	7.1	96-901-1947	H14 Mg4 O23 Si6 O Sepiolite	0.4				96-901-0722	B2 Ca Mg O5 O Kurchatovite	7.0

γ - Spodumene														
				CELL K1			CELL K2			CELL K3			CELL K6	
	Spodumene concentrate heated at 800													
96-900-0104	C Ca0.5 Mn0.5 O3 H Kutnohorite	1.7	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	2.7	96-900-0104	C Ca0.5 Mn0.5 O3 H Kutnohorite	1.5	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.0	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.7
96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.3	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	2.8	96-900-0347	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.5	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.4	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	8.0
96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.6	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	2.8	96-900-0348	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.8	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	7.6	96-900-0349	Al Li O6 Si2 M Spodumene	8.1

96-900-0349	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.8	96-900-0350	Al Li 06 Si2 M Spodumene	3.1	96-900-0349	Al Li 06 Si2 M Spodumene	8.0	96-900-0350	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.9	96-900-0350	Al Li 06 Si2 M Spodumene	8.2
96-900-0350	Al Li 06 Si2 M Spodumene	8.0	96-900-4745	Al Li 06 Si2 M Spodumene	2.7	96-900-0350	Al Li 06 Si2 M Spodumene	8.2	96-900-0386	Al H2 Li 07 Si2 M Bikitaite	4.4	96-900-0795	Cu5 H4 012 P2 A Ludjibaite	2.1
96-900-0386	Al H2 Li 07 Si2 M Bikitaite	5.1	96-900-2384	Al0.05 Li0.05 02 Si0.95 H	6.7	96-900-0386	Al H2 Li 07 Si2 M Bikitaite	4.8	96-900-0509	Al2 Ba 08 Si2 M Celsian	5.2	96-900-1109	C8 H9.1 B2.08 Ca1.72 K5 Na5.4 0103.36 Si25.92 Y10.28 T Ashcroftine-(Y)	0.3
96-900-2384	Al0.05 Li0.05 02 Si0.95 H	5.6	96-900-8441	Al Li 06 Si2 Spodumene	2.7	96-900-0795	Cu5 H4 012 P2 A Ludjibaite	2.2	96-900-0795	Cu5 H4 012 P2 A Ludjibaite	1.6	96-900-2505	Ca2.01 F2 Na1.99 07 P2 M Cuspidine	2.5
96-900-3424	Al Li 06 Si2 Pyroxene-ideal	11.2	96-900-1208	Fe1.473 H 05 P T Lipscombite	5.4	96-900-1797	Al 06 Rb Si2 T Leucite	3.3	96-900-1208	Fe1.473 H 05 P T Lipscombite	4.1	96-900-4744	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.8
96-900-0715	Al2 05 Si 0 Sillimanite	7.7	96-900-1797	Al 06 Rb Si2 T Leucite	4.9	96-900-2384	Al0.05 Li0.05 02 Si0.95 H	4.5	96-900-1797	Al 06 Rb Si2 T Leucite	3.5	96-900-4745	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.7
96-900-0765	C2 H6 Ca 06.375 T Weddellite	5.2				96-900-2505	Ca2.01 F2 Na1.99 07 P2 M Cuspidine	3.3	96-900-2384	Al0.05 Li0.05 02 Si0.95 H	4.7	96-900-5063	Al6 Ba1.14 H108 K4.86 096.36 Si30 H Zeolite-L	0.3
96-900-1048	C Ca0.51 Mn0.49 03 H Kutnohorite	1.7	96-900-2584	K2 Mn 012 V4 M Ronneburgite	5.9	96-900-3424	Al Li 06 Si2 M Pyroxene-ideal	10.6	96-900-2505	Ca2.01 F2 Na1.99 07 P2 M Cuspidine	3.2	96-900-6550	Al 04 P H Berlinite	1.4
96-900-1107	Ce 06 Ti2 M Lucasite-(Ce)	2.6				96-900-3870	As0.98 Bi0.02 Br0.09 Cl0.45 I0.46 Pb2 S2.979 Se0.021 O Mutnovskite	1.1	96-900-2711	Ca0.15 Mg1.85 06 Si2 M Clinoenstatite	6.6	96-900-6911	Al Li 06 Si2 M Spodumene	8.0
96-900-1208	Fe1.473 H 05 P T Lipscombite	4.8	96-900-5018	02 Si H Quartz	6.4	96-900-4107	Ca10.54 Ce0.22 Dy0.12 Er0.06 F2 H1.34 K2.26 La0.14 Nd0.2 046.53 Pr0.04 Si16Tb0.1 Y1.12 A Miserite	6.4	96-900-4107	Ca10.54 Ce0.22 Dy0.12 Er0.06 F2 H1.34 K2.26 La0.14 Nd0.2 046.53 Pr0.04 Si16Tb0.1 Y1.12 A Miserite	6.3	96-900-7970	As7 Mn6 024 Rb M	0.7
96-900-1797	Al 06 Rb Si2 T Leucite	4.2	96-900-6550	Al 04 P H Berlinite	6.7	96-900-4733	As3 Ba0.01 Ca0.68 Fe0.27 Mg0.52 Mn2.21 Na1.25 012 Pb0.06 M Arseniopleite	3.3	96-900-4425	As3 Cd Cu1.5 H4 014 Zn2 M Keyite	2.0	96-900-8128	As0.925 Cr Cu H 09 P0.075 Pb2 M Fornacite	1.5
96-900-2505	Ca2.01 F2 Na1.99 07 P2 M Cuspidine	3.6	96-901-6165	Al Be3 Ca4 H3 028 Si9 0 Bavenite	12.6	96-900-4744	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.8	96-900-4529	Ca0.3 Cl0.92 Cu2.79 018 Pb2.7 Sb0.21 Te6 C Choloalite	1.6	96-900-8244	Pb4.51 S20.25 Sb10.5 H Zinkenite	1.1
96-	Al2 Ca3 H12	3.9	96-	Al2 Be2 Ca4 H2	12.	96-	Al Li 06 Si2 M	7.6	96-	Al Li 06 Si2 M	7.2	96-	Be3 Ca Mn2 012 Si3 M	11.

900-2703	012 Si3 C Katoite		900-7488	028 Si9 O Bavenite	0	900-4745	Spodumene		900-4744	Spodumene		900-8262	Trimerite	7
			96-900-8128	As0.925 Cr Cu H 09 P0.075 Pb2 M Fornacite	2.3	96-900-5063	Al6 Ba1.14 H108 K4.86 O96.36 Si30 H Zeolite-L	0.5	96-900-4745	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.2	96-900-8441	Al Li 06 Si2 M Spodumene	7.7
						96-900-5443	Al3.983 Fe1.038 H4 Mg0.97 O14 Si2 A Chloritoid	3.1	96-900-5063	Al6 Ba1.14 H108 K4.86 O96.36 Si30 H Zeolite-L	4.6	96-901-0145	O2 Si H Quartz	1.3
96-900-3870	As0.98 Bi0.02 Br0.09 Cl0.45 I0.46 Pb2 S2.979 Se0.021 O Mutnovskite	1.3	96-901-0793	Ba0.5 Cu O12 Si4 Sr0.5 T Effengerite	5.9	96-900-5710	As3 Fe2 H4 Mg0.656 Mn0.344 Na O13 M Yazganite	4.1	96-900-6550	Al O4 P H Berlinite	7.4	96-901-0382	Al Na O6 Si2 M Jadeite	5.7
96-900-4107	Ca10.54 Ce0.22 Dy0.12 Er0.06 F2 H1.34 K2.26 La0.14 Nd0.2 O46.53 Pr0.04 Si16Tb0.1 Y1.12 A Miserite	6.7	96-901-0801	Ba0.5 Cu O12 Si4 Sr0.5 T Wesselsite	5.9	96-900-6550	Al O4 P H Berlinite	4.3	96-900-6911	Al Li 06 Si2 M Spodumene	0.6	96-901-0722	B2 Ca Mg O5 O Kurchatovite	8.3
96-900-4425	As3 Cd Cu1.5 H4 O14 Zn2 M Keyite	2.2	96-901-1522	As2 Fe2 H2 O10 Zn M Wilhelmkleinite	5.9									
96-900-4529	Ca0.3 Cl0.92 Cu2.79 O18 Pb2.7 Sb0.21 Te6 C Choloalite	1.8												

β-Spodumene

	BSPD residue on sieve +0,1			BSPD residue on sieve +0,1 +05			CELL K7			CELL K8			CELL K11	
96-900-2381	Al0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	11.6	96-900-2380	Al Li O4 Si H	15.2	96-900-2380	Al Li O4 Si H	23.2	96-900-2382	Al0.25 Li0.25 O2 Si0.75 H	15.5	96-900-1112	Ba O23 U6 O Billietite	0.1
96-900-2382	Al0.25 Li0.25 O2 Si0.75 H	11.9	96-900-2381	Al0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	14.4	96-900-2381	Al0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	2.1	96-900-4756	H27 Na5 O52 S4 U8 M Zippeite	1.8	96-900-2381	Al0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	7.4

96-900-4468	Fe0.47 H24 Mg0.83 O173 Pb8.74 U36 A Richetite	3.5	96-900-5037	Cl0.02 H14 Al2.84 O14.92 Si5.16 M Dachardite	15.9	96-900-5061	Al10.62 H72 K4.63 Na6 O91.32 Si25.38 H Zeolite-L	0.4	96-900-8141	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	18.4	96-900-2382	Al0.25 Li0.25 O2 Si0.75 H	3.9
96-900-8141	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	14.3	96-900-8141	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	17.7	96-900-8141	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II 2	6.9	96-900-8153	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	14.8	96-900-8141	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	32.9
96-900-8153	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	11.4	96-900-8153	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	3.7	96-900-8153	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	6.3	96-900-8187	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	19.1	96-900-8153	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	4.6
96-900-8187	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	14.8	96-900-8187	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	24.8	96-900-8187	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	21.5	96-900-9368	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Virgilite	15.3	96-900-8187	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	21.6
96-900-9368	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Virgilite	11.8	96-900-9368	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Virgilite	8.3	96-900-9368	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Virgilite	5.4	96-900-2381	Al0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	15.1	96-900-9368	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Virgilite	27.3
96-900-9478	Cl Cu3 K O9 S2 O Kamchatkite	5.1	96-900-1273	H3.7 K0.23 Mn O2.7 M Birnessite 0.1		96-900-9667	O2 Si H Quartz	5.3				96-900-9478	Cl Cu3 K O9 S2 O Kamchatkite	0.1
96-901-3330	C0.17 Al3.76 Ca1.08 Cl0.76 K0.28 Na2.68 O36.79 S0.07 Si8.24 T Scapolite	15.5				96-901-3804	C O3 Pb O Cerussite	2.9				96-901-0609	C0.7 H6.6 Ca O13.66 U3 O Wyartite	2.0
						96-901-6099	Cs0.75 F9.75 Yb3 H	6.1						
	CELL K14 (Na2SO4)													
96-900-2381	Al0.33 Li0.33 O2 Si0.67 H	13.8												
96-900-2382	Al0.25 Li0.25 O2 Si0.75 H	14.0												
96-900-5061	Al10.62 H72 K4.63 Na6 O91.32 Si25.38 H Zeolite-L	3.3												
96-900-8141	Al Li O6 Si2 T Spodumene-II	16.8												
96-900-8153	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Spodumene-III	13.4												

96-900-8187	Al Li 06 Si2 T Spodumene-II 17.5	13.9											
96-900-9368	Al0.333 Li0.333 O2 Si0.667 H Virgilite	7.2											
96-900-0209	C12 H2 Al1.43 Fe0.48 Mg2.37 N2 O16 Si2.72 M Vermiculite	13.8											

