

## Геохимические особенности распределения лития в осадочных породах Приднестровья

Крюченко Н.О., Жовинский Э.Я., Жук Е.А.

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина

Геохимические исследования домезозойских осадочных отложений и почв позволили установить основные закономерности распределения в них лития и его корреляционные связи с другими химическими элементами.

**Вступление.** В последние годы в связи увеличением эндемической заболеваемости населения особое внимание уделяется изучению содержания микроэлементов в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения. Установлено, что среди многочисленных микроэлементов серьезную экологическую опасность может представлять и литий, повышенные некондиционные содержания которого установлены в ряде источников на территории Украины. В этом плане значительный интерес представляет территория Приднестровья, где часто используются для питьевых целей воды с некондиционным содержанием фтора, меди, селена и многих других микроэлементов. Однако данные о закономерностях распределения лития в объектах окружающей среды, и, прежде всего, почвах и осадочных отложениях, которые являются основным природным источником лития для подземных и поверхностных вод, практически отсутствуют.

В соответствии с вышеизложенным, целью данных исследований было изучение закономерностей распределения лития в почвах, поверхностных отложениях и подстилающих их осадочных породах. Это важно для определения условий дифференциации и интеграции лития при процессах гипергенеза, седиментации, литогенеза и для установления возможностей поступления этих элементов в природные растворы: поверхностные и подземные воды.

Основные сведения о распределении лития приведены в работах Хорстмана Э.Л. (1959), Виноградова А.П. (1957), Бойко Т.Ф. (1964), Гинзбурга А.И., Ставрова О.Д. (1969), Ронова А.Б., Мигдисова А.А., Воскресенского Н.Т., Корзиной Г.А. (1970), Когана Б.И., Названой В.А., Солодовой Н.А. (1971) и др. [1, 4].

Хорстман Э.Л. (1959) считает [1], что содержание лития в кристаллических и обломочных породах в процессе выветривания в целом остается постоянным. Это же относится к глинистым уплотненным породам – аргиллитам, глинистым сланцам, в которых происходит замедленный вынос / привнос лития и фактически сохраняется его первоначальное количество, накопленное в ходе седиментогенеза. Т.Ф. Бойко (1964) на основании экспериментальных данных по выщелачиванию доказывает, что литий хорошо удерживается в кристаллической решетке глинистых минералов и не выносится водами, контактирующими с породами, в то же время Rb и Cs ведут себя как обменные основания.

А.Б. Ронов и др. (1970) считает, что максимальные концентрации лития приурочены к осадкам, образованным в условиях засоленных лагун. Однако, по нашим данным (гипсы неогена и силура, ангидриты юры), эти образования характеризуются содержанием лития не более  $1 \times 10^{-2} \%$ .

Многие исследователи указывают на то, что миграция лития в подземных водах происходит в активной ионной форме, а в поверхностных водах в основном в виде глинистой взвеси, и лишь частично в ионной форме. Это было доказано нашими исследованиями при анализе глинистой речной взвеси, где содержание Li составило  $2 \times 10^{-2} \%$ . Можно предположить, что накопление этого материала и его осадка будут способствовать относительному обогащению осадка литием.



Рис. 1. Территория исследований. 1 – скважины и их номера, 2 – участки литеохимического опробования почв

ки, а также алевролиты, глинистых – глины и аргиллиты. Распространены также карбонатные породы (известняки, доломиты) и гипсы.

**Распределение лития в осадочных породах.** Рассматривая закономерности распределения лития в осадочных породах, мы преследовали цель показать в целом зависимость распределения лития от типа горной породы и ее минерального состава, независимо от их стратиграфического положения.

**Содержание лития в вертикальном профиле осадочных отложений.** По опорным скважинам (до глубины 200 м) было произведено сопоставление содержания лития в осадочных отложениях. Некоторые вертикальные разрезы скважин приведены на рис. 2.

Вертикальный разрез скв. 11674 представлен глинистыми породами и аргиллитами. Содержание лития в глинистых породах находится в пределах 0,005–0,006 мг/кг, на границе с аргиллитами содержание становится меньше – 0,004 мг/кг.

Вертикальный разрез скв. 11664 представлен глинами, песками и известняками. В глинах содержание лития находится в пределах 0,005 мг/кг, наблюдается резкое понижение содержания в песках – 0,0035 мг/кг, в известняках содержание минимально – 0,00015 мг/кг.

Вертикальный разрез скв. 13752 сложен глинистыми породами и известняками. Содержание лития в глинах составляет 0,005–0,007 мг/кг, четко видна граница перехода к известнякам, где содержание лития составляет 0,00018–0,0002 мг/кг.

Обломочные породы составляют основную часть пестроцветной континентальной и терригенной прибрежно-морской формации верхнего протерозоя, меньше развиты они среди отложений юрской, меловой и неогеновой систем. Содержание в них лития обусловлено в основном наличием несортированных продуктов разрушения коренных пород, среди которых основными носителями лития служат слюды, полевые шпаты, фосфаты, флюорит, глинистые минералы, карбонатные минералы и др. Близкие значения содержания лития в обломочных породах, в мигматитах и гранитах можно объяснить тем, что кристаллические породы служили основным исходным терригенным материалом для формирования осадочных обломочных пород.

**Характеристика района исследований.** Территория исследований расположена в пределах Винницкой и Хмельницкой областей (рис. 1).

Кристаллический фундамент находится на глубине 200–500 м, породы его представлены гнейсами, аплито-пегматоидными гранитами и мигматитами и служат основным исходным терригенным материалом для формирования осадочных грубообломочных пород.

Кора выветривания развита неравномерно, и, в зависимости от состава кристаллических пород, на которых она образовалась, подразделяется на три типа: кора выветривания на розовых гранитах, лейкократовых мигматитах и пегматитах; на гнейсах и меланократовых мигматитах; на основных породах [5].

Осадочные породы представлены обломочными, песчаными и глинистыми разновидностями. Среди обломочных пород преобладают брекчии и конгломераты, среди песчаных – кварцевые, полевошпатокварцевые и аркозовые песчани-

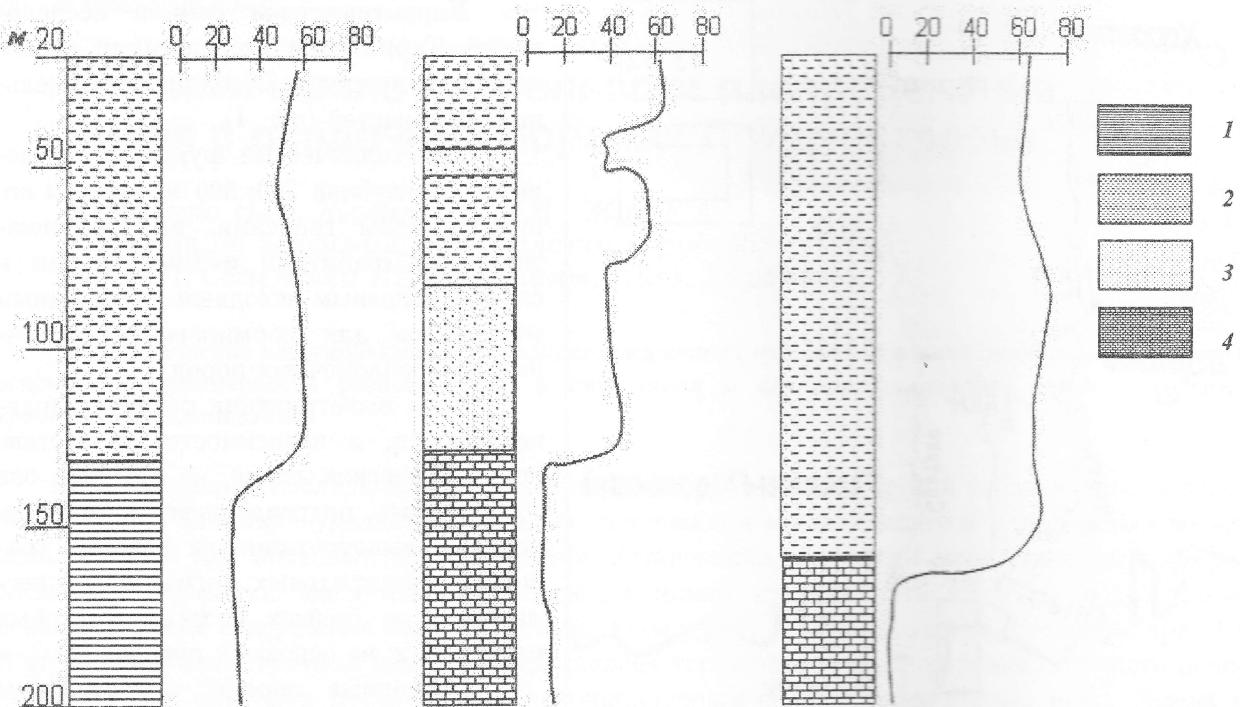


Рис. 2. Содержание лития в вертикальном разрезе опорных скважин ( $n = 10-4\%$ ): 1 – алевролиты и аргиллиты, 2 – глинистые породы, 3 – песчаные породы, 4 – известняки

Закономерности распределения лития в песчаных породах различных стратиграфических подразделений территории Приднестровья обусловлены их минеральным составом и, в значительной мере, – содержанием глинистых минералов. В связи с этим в распределении лития устанавливается четкая корреляционная связь между содержанием и гранулометрическим составом породы.

Минимальные значения содержания лития, рубидия, цезия отмечены в песчаниках кварцевого состава 0,0031 %. При переходе к олигомиктовым, мезо- и полимиктовым разностям, содержащим примеси обломков пород и значительное количество цемента, содержание этих элементов увеличивается, распределяясь в полевых шпатах, слюдах, фосфатах, флюорите, глинистых минералах.

Содержание лития в песчаных породах исследуемой территории колеблется от 0,0003 % в нижнемеловых отложениях до 0,0097 % в прослоях каллюсских отложений верхнего протерозоя при среднем суммарном значении в отложениях систем от 0,0018 до 0,0042 % [2, 4]. В песчаных отложениях фиксируются наиболее резкие изменения содержания лития, связанные с изменением вещественного состава породы, а также воздействием подземных вод, приводящих к интеграции либо дифференциации элемента.

Прослеживается четкая связь между содержанием лития и процентным содержанием в породе фракции  $< 0,01$  мм. Кроме глинистых минералов, основными носителями лития служат слюды, особенно биотит, в структуру которого литий может входить в результате изоморфного замещения магния и железа. Поэтому содержание лития часто контролируется железистостью биотита. Незначительные концентрации лития содержат также полевые шпата.

Наиболее высокая концентрация лития ( $> 0,009 \%$ ) отмечена в обломочных породах, исходным материалом которых служили пегматиты, а также на территориях, расположенных вблизи зон тектонических нарушений.

Закономерное увеличение содержания Li характерно для фосфатизированных песчаников протерозоя и мела.

Кремнистые породы (силициты) развиты на исследуемой территории среди отложений сеноманского яруса и частично нижнесарматского подъяруса (табл. 1). Представлены они

опоками, спонголитами, кремнями и кремнистыми туфами. Кремни характеризуются средним содержанием Li до  $1,5 \times 10^{-3}\%$ . Опоки и трепелы состоят преимущественно из опала с небольшой примесью кальцита, глауконита и терригенных минералов (в том числе фторапатита). Изменение минерального состава опок различных стратиграфических горизонтов определяет содержание в них лития, опоки сеноманского возраста характеризуются более низким –  $1,3 \times 10^{-3}\%$  по сравнению с опоками сарматского возраста –  $3,1 \times 10^{-3}\%$ . Спонголиты – кремнистые породы органического происхождения, состоящие преимущественно из спикул губок, cementированных опалом и содержащие значительную примесь песчано-глинистого материала, в том числе глауконита, что обуславливает содержание в них Li на уровне  $2,7 \times 10^{-3}\%$ .

Особую группу пород составляют гипсы силурийского и ангидриты юрского возраста. Гипсы образуют значительной мощности пачки среди отложений тортонса и редкие сантиметровые прослои в карбонатных породах силурийской системы. Содержание в них Li колеблется в широких пределах (табл. 1).

Распределение лития в осадочных породах Приднестровья связано с составом и количеством содержащихся в них терригенных минералов и наложенными процессами аутигенного минералообразования.

В природе насчитывается значительное количество минералов лития, среди которых наиболее распространены сподумен, лепидолит, петалит, амблигонит, цинвалидит и другие.

Установлено, что основным носителем лития в продуктах выветривания служит каолинит ( $0,0022\text{--}0,013\%$ ) [3]. Меньшее содержание характерно для монтмориллонита (до  $0,0015\%$ ), за исключением гекторита (литиевого монтмориллонита с содержанием лития до  $0,6\%$ ). Значительные концентрации лития типичны для литиевого биотита ( $0,29\text{--}0,90\% \text{LiO}_2$ ) и его гидратированных продуктов.

Уменьшение содержания Li происходит лишь в тех случаях, когда первичная порода обогащена сподуменом – основным литиевым минералом, который легко разлагается в зоне гипергенеза. Основное количество Li при процессах гипергенеза накапливается в каолините. Содержание в нем Li изменяется от  $2 \times 10^{-3}$  до  $2 \times 10^{-2}\%$  и зависит от состава материнской породы и зоны выветривания (зона дезинтеграции либо каолинизации).

**Распределение лития в почвах.** Являясь продуктом разрушения коренных пород, почвы тесным образом связаны с их первичным составом. Так как кристаллические образования, а также верхнепротерозойские, силурийские и меловые отложения обнажаются только в глубоких речных долинах, они почти не оказывают влияния на процессы почвообразования. Основную роль в этом отношении на данной территории играют элювий, делювий неогеновых отложений и отложений четвертичного периода [2].

Таблица 1. Содержание лития в кремнистых, фосфатных породах и солях, %

Порода	Геологический возраст	Li		
		Мин.	Max.	Среднее
Опока	N <sub>1</sub> s <sub>1</sub>	0,0014	0,0049	0,0031
	K <sub>2</sub> cm <sub>1</sub>	0,0011	0,0016	0,0013
Кремень	K <sub>2</sub> cm <sub>2</sub>	0,0011		0,0011
	K <sub>2</sub> cm <sub>1</sub>	0,0018		0,0018
Спонголит	K <sub>2</sub> cm <sub>1</sub>	0,0013	0,0042	0,0027
Трепел	K <sub>2</sub> cm <sub>1</sub>	0,0002		0,0002
Диатомит	N <sub>1</sub> s <sub>2</sub>	0,0045		0,0045
Гипс	S <sub>2</sub> sk	0,0001	0,0004	0,0004
Ангидрит	I	0,0009	0,0109	0,0059

Исследование почв показало, что они состоят из минералов двух групп: терригенных – кварц, полевой шпат, карбонаты, фосфаты, слюды, флюорит и др. и аутигенных – глинистые минералы, соли, карбонаты, фосфаты и др. Среди минералов, которые могут содержать литий, рубидий, цезий, стронций, встречены слюды, полевые шпаты, фосфаты, глинистые, карбонатные минералы, не повсеместно роговая обманка, пироксены и пр. Изучение закономерностей распределения лития в почвенных образованиях показало, что его распределение обусловлено преимущественно минеральным составом почв, т. е. содержанием терригенных (биотита, акцессорных и пр.) и аутигенных

Таблица 2. Распределение лития в поверхностных отложениях, %

Порода	Li		
	Мин.	Max.	Среднее
Почва (чернозем)			
H= 0,0-0,1м	0,001	0,054	0,0039
H= 0,2-0,3м	0,001	0,054	0,0035
Почвы			
Песчаные	0,0011	0,0038	0,0027
Глинистые	0,0024	0,004	0,0031
Подпочвенный слой			
Суглинки	0,0024	0,0052	0,0032
Глины	0,0022	0,0051	0,0036
Карбонатные стяжения	0,0011	0,0023	0,0018

лития в почвенном слое с глубиной иногда нарушается или становится нечеткой из-за активной сорбции его гумусово-глинистым веществом поверхностного слоя.

Для установления закономерности в распределении лития в почвенных образованиях (черноземные разности) отобраны пробы почвенных и подпочвенных слоев (глубина 0–0,01 и 0,2–0,3 м) основного геоморфологического профиля через долину р. Днестр (рис. 1) и изучено распределение лития в почве и подпочвенном слое участка (табл. 2, рис. 3).

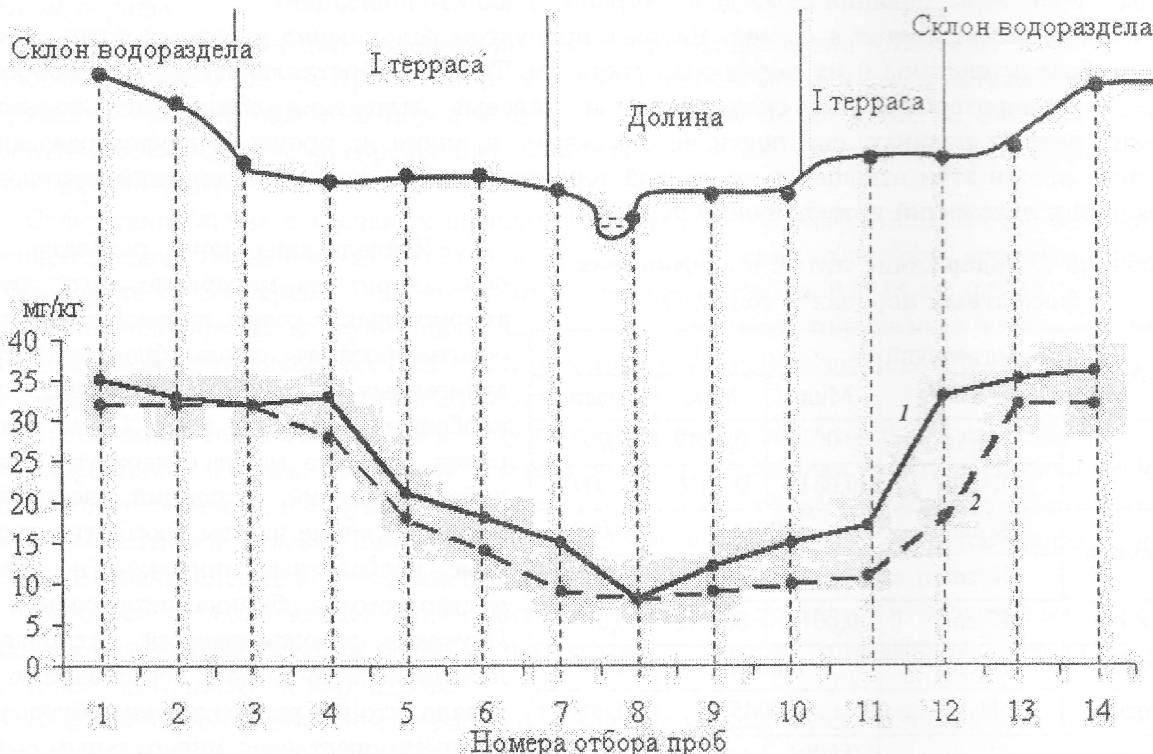


Рис. 3. Содержание лития в геоморфологическом профиле долины р. Днестр: 1 – подпочвенный профиль, 2 – почвенный профиль

минералов. Кроме этого, необходимо учитывать, что значительное количество лития могло сорбироваться глинистым материалом почв при различных эпигенетических процессах и в этом случае будет контролироваться в основном соотношением терригенной и глинистой составляющих. Этим, возможно, объясняется несколько повышенное содержание лития в черных гумусовых почвах, имеющих преимущественно монтмориллонит-иллитовый состав. При этом содержание лития в почвах контролируется не содержанием гумуса, а количественным и вещественным составом глинистых минералов.

Результаты исследований позволили установить [5], что существуют определенные закономерности в распределении лития как по площади, так и в вертикальном разрезе. Однако эта закономерность выражена слабо. Общая тенденция увеличения содержания

Как видно из рис. 3, содержание лития контролируется прежде всего положением почвенного слоя в рельфе. Почвообразующие породы водораздельных участков и близких к ним высоких участков террас представлены лессовидными суглинками и глинами. Они характеризуются средним содержанием лития (30–40 мг/кг). На террасовидных участках и в поймах рек почвенные образования представлены опесчаненными лессовидными суглинками, супесями и песками, характеризующимися наиболее низким содержанием лития (15–35 мг/кг). Это обусловлено перемывом первичного терригенного материала и значительным "высаливанием" элементов атмосферными и поверхностными водами.

В подпочвенном слое содержание лития несколько больше (рис. 3), чем в почвенном, что можно объяснить преобладанием глинистых частиц по сравнению с вышележащим слоем.

Среднее значение содержания лития в почвенных образованиях данной территории несколько выше кларкового.

Можно сделать вывод о том, что основными источниками Li в почвах служат преимущественно коренные породы и продукты их выветривания. При этом количество лития в почвах контролируется в основном глинистыми минералами и неразложившимися продуктами коренных пород.

Геохимическое поведение Li (дифференциация и интеграция) определяется равновесием в системе раствор (подземные воды) – минерал (порода) и зависит от характера процесса литогенеза. Отдельные стадии литогенеза: гипергенез, седиментогенез, диагенез и эпигенез имеют свои специфические физико-химические особенности и обуславливают геохимическое поведение Li на каждом определенном этапе формирования осадочной породы.

Рассматривая геохимические особенности в целом группы редких щелочей (Li, Rb, Cs), прежде всего следует отметить, что в зоне гипергенеза их основная черта – тесная корреляционная связь с глинистой составляющей пород. Это объясняется наличием благоприятной для вхождения элементов структурой минералов, а также их сорбционными особенностями.

В процессе гипергенеза происходит первоначальное обеднение коренной породы редкими щелочами (зона дезинтеграции), а в дальнейшем – обогащение (зона каолинизации). Эта тенденция в профиле выветривания сохраняется не зависимо от того, по каким типам пород образуется кора выветривания.

**Парагенезисы лития.** Значительный интерес представляет изучение парагенезисов лития с другими химическими элементами [5]. С этой целью были изучены закономерности распределения лития с ассоциации с Li, Rb, Cs, Sr, F. Геохимические парагенезисы позволяют более четко устанавливать типоморфные геохимические признаки как для отдельных типов и групп пород, так и для образований формаций в целом; определять условия образования осадочных и осадочно-вулканогенных формаций; определять особенности эпигенетического процесса и возможного рудообразования; проводить стратиграфическую корреляцию немых осадочных толщ по геохимическим признакам.

Статистический анализ распределения Li, Rb, Cs, Sr, F, включавший, в частности, определение параметров распределения концентраций элементов и вычисления матриц парной и многократной корреляции, позволил установить, что все изучаемые элементы в большинстве случаев характеризуются содержаниями, близкими к кларковым. Аномальные и выше кларковых содержания в отдельных типах пород можно объяснить сорбией глинистыми минералами, либо изоморфным замещением других элементов в минералах при нарушении физико-химических условий равновесия природной среды.

Результаты парной и многократной корреляции показали наличие в породах в большинстве случаев двух не связанных между собой групп: Li–Rb–Cs и Sr. Двоюко ведет себя F: он может входить как в первую, так и во вторую группу в зависимости от типа пород, условий их образования и вторичных изменений. В первой группе все три элемента Li, Rb, Cs характеризуются сильной корреляционной связью, особенно это свойственно глинистым и частично карбонатным породам. Фтор имеет более слабую корреляционную связь с этими элементами, а в отдельных случаях она вообще отсутствует (песчаные породы неогена, мела, протерозоя и др.).

**Таблица 3. Геохимические парагенезисы Li, Rb, Cs, F в разных типах осадочных пород**

Геологический возраст	Песчаные породы	Глинистые породы	Карбонатные породы
Неоген	Sr-Li	Rb-Li--F-Cs	-
Палеоген	Li-F	-	Li-F
Мел	Rb-Li-Cs	-	Li-F
Юра	Rb-Li-F	Rb-Li-F-Cs	Rb-Li-F
Пермь и триас	Rb-Li-Cs	Rb-Li-F-Cs	-
Девон	-	-	Li-F
Силур	-	Rb-Li-F-Cs	Rb-Li-Cs

Примечание: "—" – парагенезисы не установлены.

2. Нормальное осадконакопление (в т. ч. хемогенное осадкообразование): [(Li-Rb-Cs) F] -- Sr.
3. Нормальное осадконакопление с преобладанием привноса терригенного материала: Li-Rb-Cs.
4. Гидротермальное (в том числе эпигенитическое), эпигенитическое преобразование осадочных пород и аутигенное минералообразование: Sr-F.

Следовательно, определение геохимических парагенезисов для определенных типов пород позволяет проводить не только корреляционные построения, но и определять влияние основных процессов литогенеза.

**Выводы.** Закономерности распределения лития в осадочных породах различных стратиграфических подразделений территории Приднестровья обусловлены их минеральным составом и в значительной мере содержанием глинистых минералов. В связи с этим в распределении лития устанавливается четкая корреляционная связь между содержанием и гранулометрическим составом породы.

При изучении геохимических парагенезисов Li, Rb, Cs, Sr, F было установлено постоянное наличие группы Li-Rb-Cs; Li-Rb-Cs-F и Sr, либо Sr-F.

1. Гавриленко В.В., Сахоненок В.В. Основы геохимии редких литофильных металлов. – Ленинград: Изд-во Ленинград. ун-та, 1966. – 172 с.
2. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. – К.: Наук. думка, 1979. – 200 с.
3. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. – М. : Недра, 1994. – т. 1. – 304 с.
4. Металлические полезные ископаемые / Гурский Д.С., Есипчук К.Ю., Калинин В.И. и др. – Львов: Центр Европы, 2006. – 739 с.
5. Ткачук Л.Г., Жовинський Е.Я. Петрографія домезозойських осадових порід Поділля. – К. : Наук. думка, 1972. – 128 с.

**РЕЗЮМЕ.** Геохімічні дослідження домезозойських осадових відкладів і ґрунтів дозволили встановити основні закономірності розподілу в них літію та його кореляційні зв'язки з іншими хімічними елементами.

**SUMMARY.** Geochemical studies pre-Mesozoic sediment and soil have established the basic laws of distribution of the lithium and its correlation with other chemical elements.

В целом же, говоря о геохимических парагенезисах Li, Rb, Cs, Sr, F, необходимо отметить почти постоянное наличие группы Li-Rb-Cs; Li-Rb-Cs-F и Sr , либо Sr-F (табл. 3).

Необходимо отметить, что такие корреляционные соотношения этих элементов обусловлены целым рядом факторов, среди которых ведущими являются следующие (тип корреляционной связи: "–" прямая; "–" обратная):

1. Наличие (влияние) зон тектонических нарушений и привнос элементов гидротермальными растворами в периоды тектоно-вулканической активизации: Li-F.