

## ЛИТИЙ В ГЕОТЕХНОСФЕРЕ ЮЖНОГО УРАЛА

Южный Урал в промышленно-экономическом отношении — один из наиболее развитых регионов Урало-Поволжья, в пределах которого, благодаря богатым природным ресурсам, возник ряд крупных нефте-, газо- и горнодобывающих комплексов. Здесь расположены такие крупные нефтяные месторождения, как Арланское, Ромашкинское, Туймазинское, Шкаповское, и др., эксплуатирующиеся в течение 50–70 лет. В Зауралье уже несколько десятилетий разрабатываются золоторудные, колчеданные и другие рудные месторождения (Бурибавское, Гайское, Сибайское, Учалинское).

Разработка месторождений приводит к серьезной нагрузке на природную среду. Основной причиной такой нагрузки является загрязнение геосистем различными токсикантами, в том числе металлами I–II-го класса токсичности. Одним из таких «проблемных» металлов является литий. По характеру воздействия на организм человека литий и его соединения относятся ко второму классу опасности (сильно токсичные). Важным свойством биохимической активности лития является его влияние на углеводный обмен и тканевое дыхание организмов. Токсический эффект лития связан с особенной чувствительностью центральной нервной системы высших животных к нарушению обмена углеводов. Имеют место явления ионного антагонизма между литием и натрием [Войнар, 1960]. Предельно-допустимая концентрация лития в питьевых водах равна 0,03 мг/л [СанПиН 2.1.1074–01].

Литий относится к числу элементов, сравнительно широко распространенных в природе. В земной коре литий находится как в рассеянном, так и в концентрированном состоянии. Как и для большинства редких элементов, для него характерно преобладание рассеянной формы. Среднее его содержание составляет 0,0032%. Близость кристаллохимических свойств лития с рядом других элементов позволяет ему входить в качестве изоморфной примеси в состав многих породообразующих минералов (табл. 1). Наибольшие концентрации его (десятые доли %) обнаружены в слюдах, амфиболах, пироксенах, минералах группы галлуазита, монтмориллонита. Повышенные содержания лития в вышеперечисленных минералах объясняются, с одной стороны, благоприятной для его вхождения кристаллической структурой этих минералов, и с другой — наиболее широким проявлением изоморфного замещения им магния и двухвалентного железа [Геохимия ..., 1964].

Содержание лития в почвах имеет жесткую связь с подстилающими породами (рис. 1), но при

этом более контролируется уровнем почвообразования, чем его начальным содержанием в породах. Литий в почвах сильно коррелирует с кальцием и магнием.

В Учалинском горнорудном районе содержание лития в почвах колеблется от 19,5 до 108,6 мг/кг. Последнее значение отмечено в почвах, развитых на кислых породах Ахунского массива. На Уфимском плато в почвах содержится от 165,6 до 686,5 мг/кг лития. Наибольшие содержания лития в почвах наблюдаются в пределах Юрюзано-Айской депрессии, достигая 1520 мг/кг [Проблемы экологии ..., 2003]. Видимо, это связано с широким развитием в разрезе осадочных глинистых пород.

Являясь катионогенным элементом, литий в водных растворах чаще всего образует простые свободные катионы с низким зарядом. Активная миграция лития в поверхностных условиях очень ограничена. Основная масса лития «пассивно» мигрирует в глинистых взвесах вод. Поверхностные воды содержат его в ничтожном количестве ( $7 \times 10^{-8}$ – $2,5 \times 10^{-7}$ %) [Геохимия ..., 1964]. По данным Г.Т. Шафигуллиной с соавторами [2009], в водах р. Буйда (летняя межень) в зоне влияния Учалинского ГОК содержание лития составляет от 1,36 до 3,66 мкг/л. Повышенные содержания лития в поверхностных водах могут наблюдаться в пределах водохранилищ. Вероятно, это связано со значительной ролью донных отложений в перераспределении химического вещества. В донных отложениях Павловского водохранилища содержится до 20–25 мг/кг лития.

Таблица 1

Содержание лития в основных породообразующих минералах [Геохимия ..., 1964]

| № п/п | Минерал-носитель | Li, %     |
|-------|------------------|-----------|
| 1     | Кварц            | 0,042     |
| 2     | Ярозит           | 0,0002    |
| 3     | Ортоклаз         | до 0,1    |
| 4     | Альбит           | до 0,025  |
| 5     | Олигоклаз        | до 0,0015 |
| 6     | Биотит           | 0,905     |
| 7     | Мусковит         | до 0,885  |
| 8     | Серицит          | 0,086     |
| 9     | Хлорит           | до 0,7    |
| 10    | Пироксен         | 0,0096    |
| 11    | Роговая обманка  | до 0,5    |
| 12    | Монтмориллонит   | 0,015     |

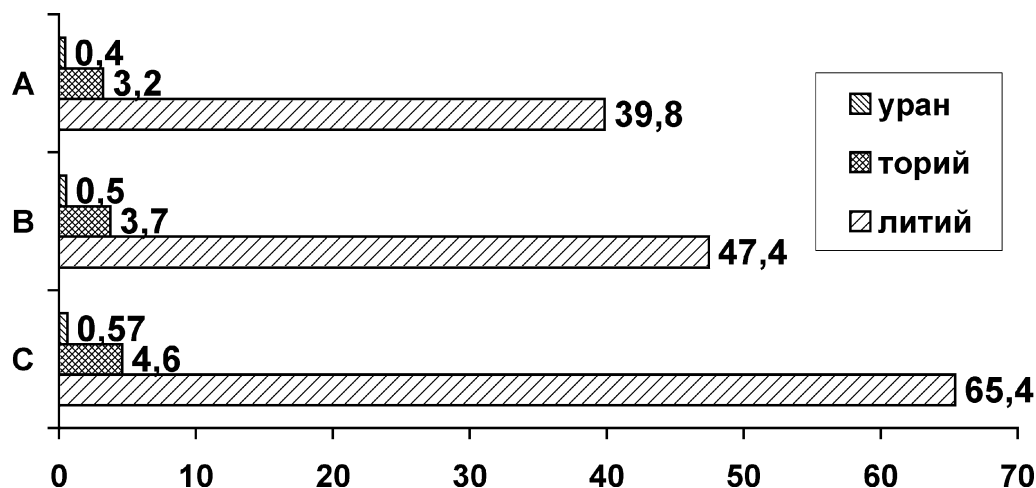


Рис. 1. Элементы, жестко связанные с материнскими породами (мг/кг) [Проблемы экологии ..., 2003]

А, В, С — почвенные горизонты

Содержание лития в подземных водах находится в строгом соответствии с его содержанием в тех породах, по которым они циркулируют. Так, понижение среднего содержания лития от осадочных пород к кислым и далее к основным полностью соответствует его содержанию в подземных водах. Наиболее низкое содержание лития отмечается в ультрабазитах, в подземных водах которых он не обнаружен (рис. 2). Вариационная статистическая обработка содержаний лития в подземных водах говорит о том, что региональным фоном для Южно-

го Урала и Северного Казахстана можно считать его содержание 0,005 мг/л. Ориентировочно подсчитано, что повышенным содержанием лития в подземных водах, циркулирующих по глинистым породам, можно считать содержание более 0,02 мг/дм<sup>3</sup>, а в подземных водах гранодиоритов и диабазов — более 0,01 мг/дм<sup>3</sup> [Черняев и др., 1970].

Нефть обычно обогащена различными микроэлементами. Содержание в нефтях V, Ni, Al, Zn, Fe, Hg, Br, Mo, Pb, Co составляет десятки и сотни г/т. Несмотря на это, содержания лития в нефтях в боль-

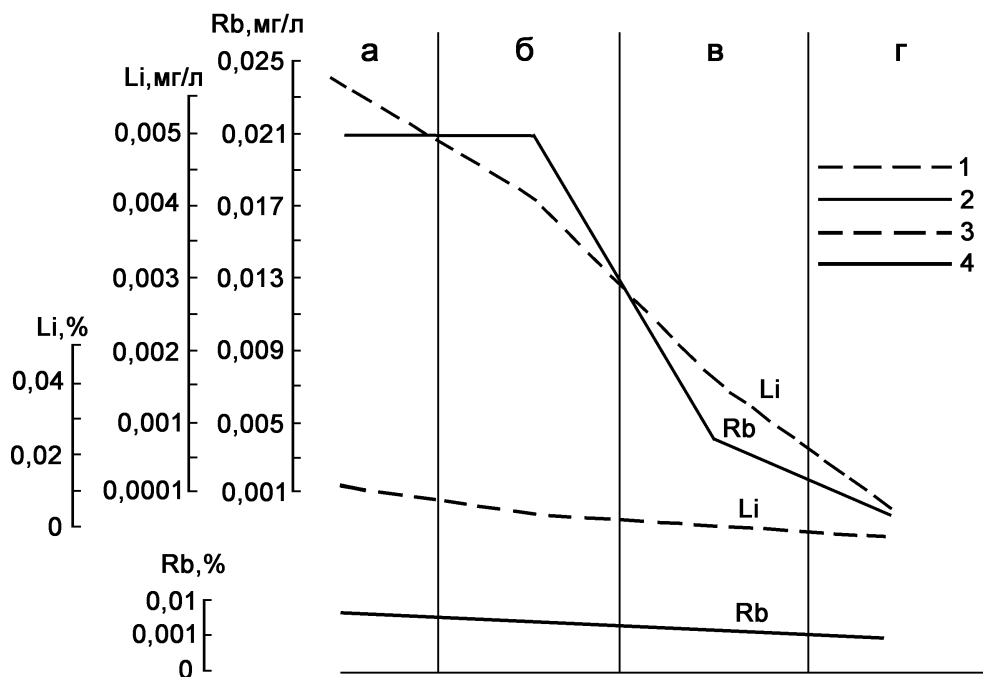


Рис. 2. График зависимости содержаний лития и рубидия в подземных водах (1, 2) от их содержания в водовмещающих породах (3, 4) [Черняев и др., 1970]

Условные обозначения: а — осадочные породы, б — гранодиориты, в — диабазовые порфириты, г — ультрабазиты

шинстве случаев ниже кларкового [Геохимия ..., 1964]. Основным «поставщиком» лития в геотехносферу нефтедобывающих районов являются пластовые воды, которые извлекаются попутно с нефтью. В подземных соленых и рассольных водах литий накапливается в значительных количествах — до  $n \times 10^2$  мг/л [Крайнов и др., 2004].

К геохимическим типам подземных вод, содержащих максимальные концентрации редких щелочных элементов, относятся: внутрисолевые и надсолевые рассолы галогенных формаций, а также рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин [Крайнов и др., 2004]. Гидрогеохимическая зональность Южного Предуралья заключается в увеличении с глубиной минерализации подземных рассолов и их метаморфизации в прямом направлении (накоплении кальция). Одновременно происходит увеличение концентраций ряда микроэлементов, достигающих максимальных величин в глубоких метаморфизованных рассолах хлоркальциевого типа. Мощность подзоны высокометаморфизованных хлоркальциевых рассолов в Предуральском прогибе составляет 5–7 км, а содержание  $\text{CaCl}_2$  достигает 40–50% и более.

В надсолевых хлоридных натриевых рассолах галогенных формаций содержание лития минимально — 5 мг/л [Попов и др., 2003].

Известны два основных источника поступления редких щелочных элементов (Li, Rb, Cs) в подземные воды — морские воды и горные породы. При испарительном концентрировании морской воды щелочные элементы могут длительное время сохраняться в растворе. Рубидий и цезий соосаждаются с калийными солями, особенно с карналлитом, литий же способен концентрироваться в рассолах до эвтоники. Экспериментальными исследовани-

ями по испарительному концентрированию морской воды были установлены максимальные концентрации редких щелочных элементов в продуктах ее ступенчатого испарения (мг/л): Li 30, Rb 10, Cs 1. В рассолах природного происхождения, и особенно хлоридного кальциевого состава, содержание редких щелочных элементов гораздо выше. Максимальные концентрации редких щелочных элементов во внутри- и подсолевых метаморфизованных рассолах галогенных формаций (мг/л): Li до 700, Rb до 100, Cs до 10 [Попов и др., 2003; Крайнов и др., 2004].

В свете современных представлений о формировании седиментационных рассолов считается, что образование в них избыточных концентраций редких щелочных элементов — это результат геохимических взаимодействий с вмещающими породами первичных хлормагнезиевых рассолов, вследствие чего происходит их метаморфизация в хлоркальциевые рассолы [Крайнов и др., 2004].

Известно, что во внутрисолевых рассолах содержание редких щелочных элементов возрастает с ростом их минерализации и концентрации в них калия, кальция и магния. Поэтому максимальные концентрации редких щелочных элементов приурочены к наиболее метаморфизованным рассолам, обладающим максимальными содержаниями кальция (более 100 г/л) и калия (более 10 г/л).

Установлено, что основными концентраторами лития в земной коре являются глинистые породы. Это связано в первую очередь с тем, что литий, являясь типичным катионогенным элементом, сильно подвержен сорбции глинистыми частицами терригенных осадков, несущими отрицательный заряд. Особенно легко он входит в межпакетные пространства минералов гидрослюдисто-монтмориллонитовой группы, обладающих наиболее высокими адсорбционными свойствами. По способности к ионообменной сорбции щелочные элементы образуют следующий ряд:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Li}$  [Крайнов и др., 2004]. Поскольку адсорбционная активность катионов растет с их валентностью, эти элементы могут вытесняться из поглощенного комплекса в раствор гидратированными двухвалентными катионами (кальцием и магнием).

Среднее содержание лития в средневерхнедевонском карбонатно-терригенном комплексе достигает 9,5 мг/л [Попов и др., 2003]. Из рис. 3 видно, что концентрация лития повышается вместе с ростом глубины залегания водоносного комплекса и степени

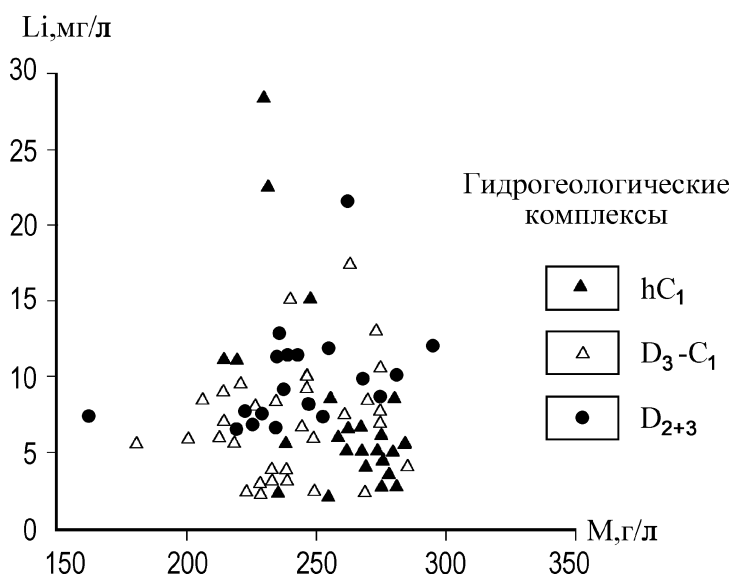


Рис. 3. Связь содержаний лития с минерализацией растворов [Попов и др., 2003]

минерализации рассолов, а также состава водовмещающих пород. Установлено, что обогащенность рассолов литием возрастает по мере увеличения глубины залегания вод, сопровождающегося усилением их минерализации и метаморфизации.

Другим источником техногенной эмиссии лития являются отходы горнорудных предприятий. Добыча и переработка рудного сырья сопровождается накоплением больших объемов твердых отходов. Например, для производства 1 т меди необходимо извлечь и переработать 100 т горной массы. Данные отходы являются своеобразными «аккумуляторами» техногенных мигрантов, в том числе различного рода токсикантов. Большинство токсикантов вовлекается в миграционные потоки с жидкими стоками, объемы которых составляют более 4,5 млн. м<sup>3</sup>/год. Приоритетными (приоритетность обусловлена составом руд) загрязнителями являются: Cu, Zn, Fe, Mn, As, Sb, Hg, Cd, Pb и др.

Литий, являясь типично литофильным элементом, не характерен для гидротермального сульфидного процесса. В большинстве рудных месторождений этого генезиса он отсутствует или отмечается в очень незначительных количествах, преимущественно в породообразующих минералах (см. табл. 1).

Как видно из таблицы, наиболее высоких содержаний литий достигает в слюдах и амфиболах. В магматических породах содержание лития выше всего в кислых и щелочных разностях. В пробах из отвалов Бурибаевского месторождения содержится до 16,5 мг/кг Li. Процессы гипергенеза твердых отходов горнорудного производства вовлекают литий в миграцию с техногенными стоками. В самых заметных концентрациях литий содержится в подотвальных водах (табл. 2). Даже после очистки содержания лития в стоках достаточно высоки. В воде технологического пруда Буйда (г. Учалы) после станции очистки содержится до 0,03 мг/л (1 ПДК) [Шафигуллина и др., 2009].

Содержание лития в горнорудных стоках имеет прямую корреляционную связь с минерализацией растворов, с содержаниями Mg, Rb и обратную с содержанием Ca (рис. 4). Вероятно, ионообменные процессы приводят к тому, что кальций переходит из растворов в поглощенный комплекс, а литий, наряду с магнием, в воды.

В донных отложениях дренажной канавы около отвалов месторождения Бакр-Тау содержание лития составляет 4 мг/кг, а в почвах — до 51 мг/кг.

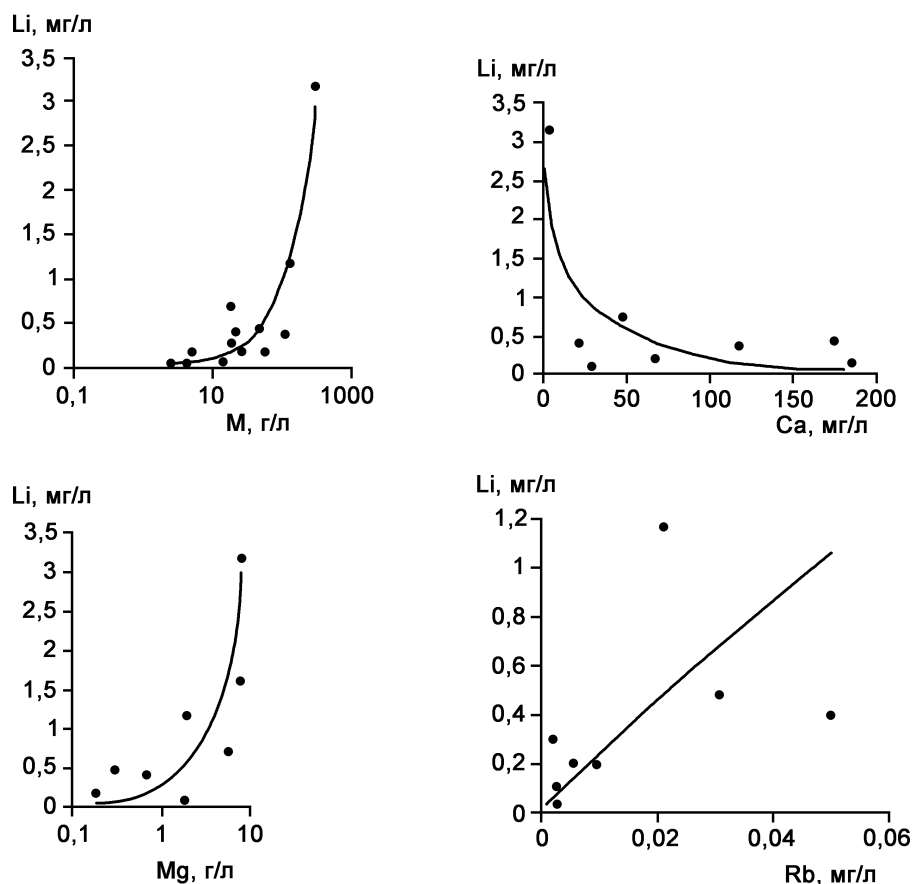


Рис. 4. Зависимости содержаний лития в стоках от минерализации и содержаний Ca, Mg, Rb

**Таблица 2**  
Содержание лития в подотвальных водах  
Южного Урала

| № п/п | Месторождение | Li, мг/л |
|-------|---------------|----------|
| 1     | Бурибай       | 0,2–0,4  |
| 2     | Бакр-Тау      | 0,4      |
| 3     | Сибай         | 1,2–3,14 |
| 4     | Учалы         | 0,2–0,7  |
| 5     | Куль-Юрт-Тау  | 0,2–0,4  |

Таким образом, загрязнение природной среды литием является довольно серьезной проблемой для Южного Урала.

**Литература:**

**Войнар А.И.** Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Высшая школа, 1960. 543 с.

**Геохимия**, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов: В 3 т. / Под ред. К.А. Власова. М.: Наука, 1964. Т. 1. 687 с.

**Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.** Геохимия подземных вод: Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.

**Попов В.Г., Носарева С.П., Михайлов В.И.** Геохимия микроэлементов в рассолах Волго-Уральского осадочного бассейна в связи с особенностями их формирования // Новые идеи в науках о земле. М., 2003. С. 251.

**Проблемы** экологии: Принципы их решения на примере Южного Урала / Под ред. Н.В. Старовой. М.: Наука, 2003. 287 с.

**СанПиН** 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. Введ. 01.01.02. 99 с.

**Черняев А.М., Черняева Л.Е., Бабченко В.Н.** Геохимия малых, редких и рассеянных элементов: Южный Урал, Зауралье и Северный Казахстан. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. 164 с.

**Шафигуллина Г.Т., Серавкин И.Б., Удачин В.Н.** Экология Учалинской геотехнической системы. Уфа: Гилем, 2009. 236 с.