

Полистадийный генезис литиеносных пегматитов и перспективы России на альтернативные источники

Никулин И.И. 

ООО «НН ТС», Санкт-Петербург, iinikulin@gmail.com

Аннотация. Поднят вопрос об источниках лития и перспективах его потребности. Образование литиеносных пегматитов рассмотрено в контексте наложения одной стадии на другую в эпохи их формирования. Предложены 6 принципиальных стадий образования литиеносных формаций: 1) экстракция – вулканическое выведение литиеносных фумарол на дневную поверхность при формировании кальдеры; 2) обрушение кальдеры и формирование вулканогенно-осадочных пород; 3) постмагматическое гидротермальное формирование иллита; 4) условно вулканогенно-осадочное формирование лимнических отложений; 5) метаморфизация литиеносных слоистых силикатов; 6) перенос растворов с преобразованием метаморфизованных пород с уже имеющимся литием. Кратко охарактеризованы эти формации, которые могут иметь самостоятельное промышленное значение. Быстрым наращиванием МСБ лития в России может послужить пересмотр генезиса юрских отложений Русской плиты.

Ключевые слова: генезис, минерогения, литий, силикаты, рассолы, глины, пегматиты, минеральное сырье, Русская плита.

Polystage Genesis of Lithium-bearing Pegmatites and Russia's Prospects for Alternative Sources

Nikulin Iv.Iv. 

LLC “NN TS”, Sankt-Petersburg, iinikulin@gmail.com

Abstract. The question of the sources of lithium and the prospects for its need has been raised again. The formation of lithium-bearing pegmatites is considered in the context of the superposition of one stage on another in the epochs of their formation. Six principal stages of the formation of lithium-bearing formations are proposed: 1) extraction - volcanic removal of lithium-bearing fumaroles to the day surface during the formation of a caldera; 2) collapse of the caldera and formation of volcanic-sedimentary rocks; 3) post-magmatic hydrothermal formation of illite; 4) conditionally volcanic-sedimentary formation of limnic deposits; 5) metamorphization of lithium-bearing layered silicates; 6) transfer of solutions with the transformation of metamorphosed rocks with already available lithium. These formations, which may have independent industrial significance, are briefly characterized. A rapid build-up of lithium SMBs in Russia can be a revision of the genesis of the Jurassic deposits of the Russian Plate.

Keywords: genesis, minerageny, lithium, silicates, brines, clays, pegmatites, raw materials, Russian plate

Введение

Литий получают из различных геологических источников, например, минералов, таких как сподумен, глины, таких как гекторит, соленых озер и подземных соляных резервуаров и т. д. Основной товарной продукцией является карбонат лития (Li_2CO_3 , англ. сокращение LCE, lithium carbonate equivalent). В карбонате лития содержится 40.4 % диоксида лития (Li_2O) или 18.8 % металла (Li), следовательно, коэффициенты пересчета карбоната лития в оксид составит 2.47, а в металлический литий – 5.32, в оксиде лития содержится 46.6 % лития, соответственно, коэффициент пересчета оксида в металл составит 2.15. «Промышленный сорт» с чистотой более 96 % используется в производстве стекла, литейного порошка и смазочных материалов. «Технологичный сорт» с чистотой около 99 % используется в производстве керамики, смазочных материалов и батарей, а также в конструкциях активной установки на атомных станциях. «Сорт для батарей» с чистотой более 99.5 %, применяется в производстве высококачественных аккумуляторных катодных материалов (для электрических батарей).

Цель этой статьи — кратко рассмотреть минерогению лития, чтобы определить перспективу достаточной минеральной базы России для удовлетворения возможного значительного увеличе-

ния спроса со стороны промышленности в ближайшей перспективе, то есть до освоения новых технологий таких, как водородные источники энергии. Традиционно сложились два основных промышленно-генетических типа месторождений литиевых руд (рис. 1): 1) гранитные редкометальные пегматиты (сподумен-микроклин-альбитовые и альбит-сподуменовые с $\text{Li}_2\text{O} = 1.0\text{--}1.3\%$, запасы обычно 100–500 тыс. т; лепидолит-сподуменовые лепидолит-петалитовые с $\text{Li}_2\text{O} = 0.6\text{--}1.2\%$, запасы обычно до 100 тыс. т) и 2) остальные источники (хлориды рассолов, сульфаты рассолов, слоистые силикаты) (Гинзбург, 1955; Ферсман, 1960).

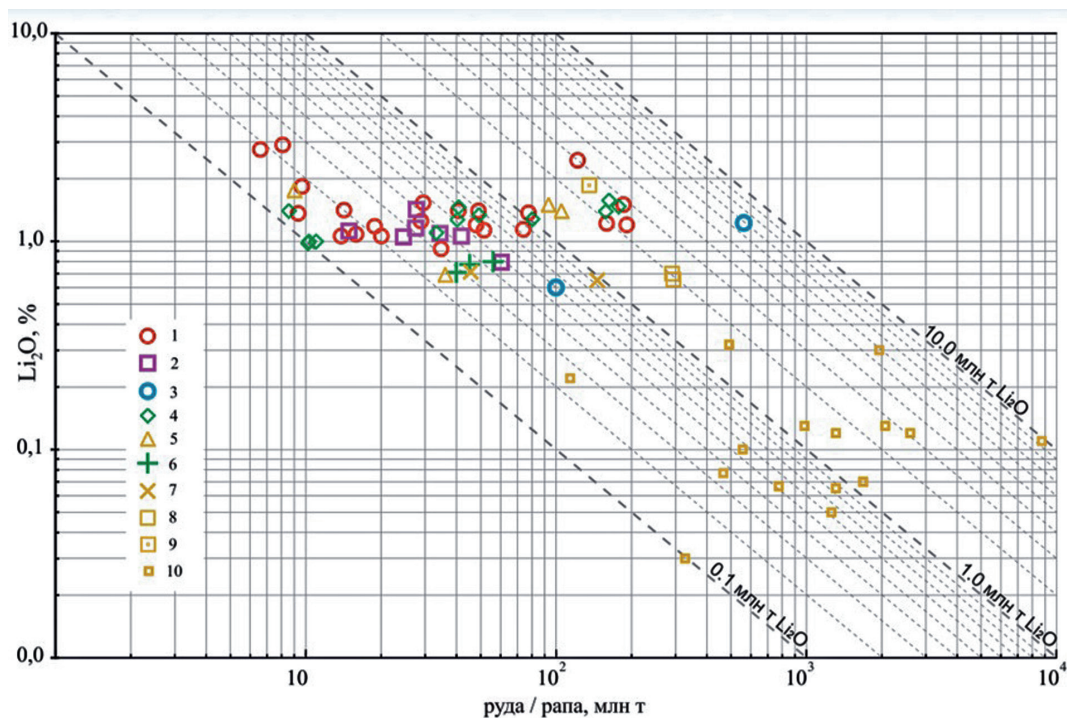


Рис. 1. Сводная информация о связи содержания лития с его тоннажом в крупных и суперкрупных месторождениях мира лития (использован логарифмический масштаб по двум осям): 1–5 – пегматиты разных циклов: 1 – кенорского, 2 – колумбийского, 3 – родинийского, 4 – пангейского, 5 – амазийского; 6–7 – литий-фтористые граниты двух циклов: 6 – пангейского, 7 – амазийского; 8–9 – эпитегрмальные стратиформные залежи амазийского цикла: 8 – гекторитовые, 9 – ядаритовые; 10 – солончаки амазийского цикла.

Fig. 1. Content-tonnage diagram for large and super-large deposits of the world of lithium (a logarithmic scale along two axes is used): 1–5 – pegmatites of different cycles: 1 – Kenor, 2 – Colombian, 3 – Rodinian, 4 – Pangean, 5 – Amasian; 6–7, Li-F granites of two cycles: 6 – Pangean, 7 – Amasian; 8–9, epithermal stratiform deposits of the Amasian cycle: 8 – hectorite, 9 – yadarite; 10 – solonchaks of the Amasian cycle.

В упрощенном варианте выделяются несколько стадий, в которой имеет значение один главенствующий (руководящий) процесс отложения лития: 1) экстракция – вулканическое выведение литиеносных фумарол на дневную поверхность при формировании кальдеры; 2) обрушение кальдеры и формирование вулканогенно-осадочных пород; 3) постмагматическое гидротермальное формирование иллита; 4) условно вулканогенно-осадочное формирование лимнических отложений; 5) метаморфизация литиеносных слоистых силикатов; 6) перенос растворов с преобразованием метаморфизованных пород с уже имеющимся литием. Но процессы в природе, по нашему мнению, а также А.Е. Ферсмана и В.И. Вернадского), имеет скорее нечеткое (fuzzy) разделение тех или иных процессов. Поэтому нами предполагается, что образование месторождений не просто мультистадийны (несколько этапов друг за другом), а полистадийны, то есть формирование рудных тел происходит под воздействием сразу нескольких процессов и нередко наложением друг на друга.

Предрудный этап первичного накопления лития за счет мантийного магматизма, который затем попадает в зону субдукции или горообразования. Это утверждение косвенно доказывается изотопией лития, которая имеет широкий диапазон во всех типах пород, кроме морской воды (рис. 2).

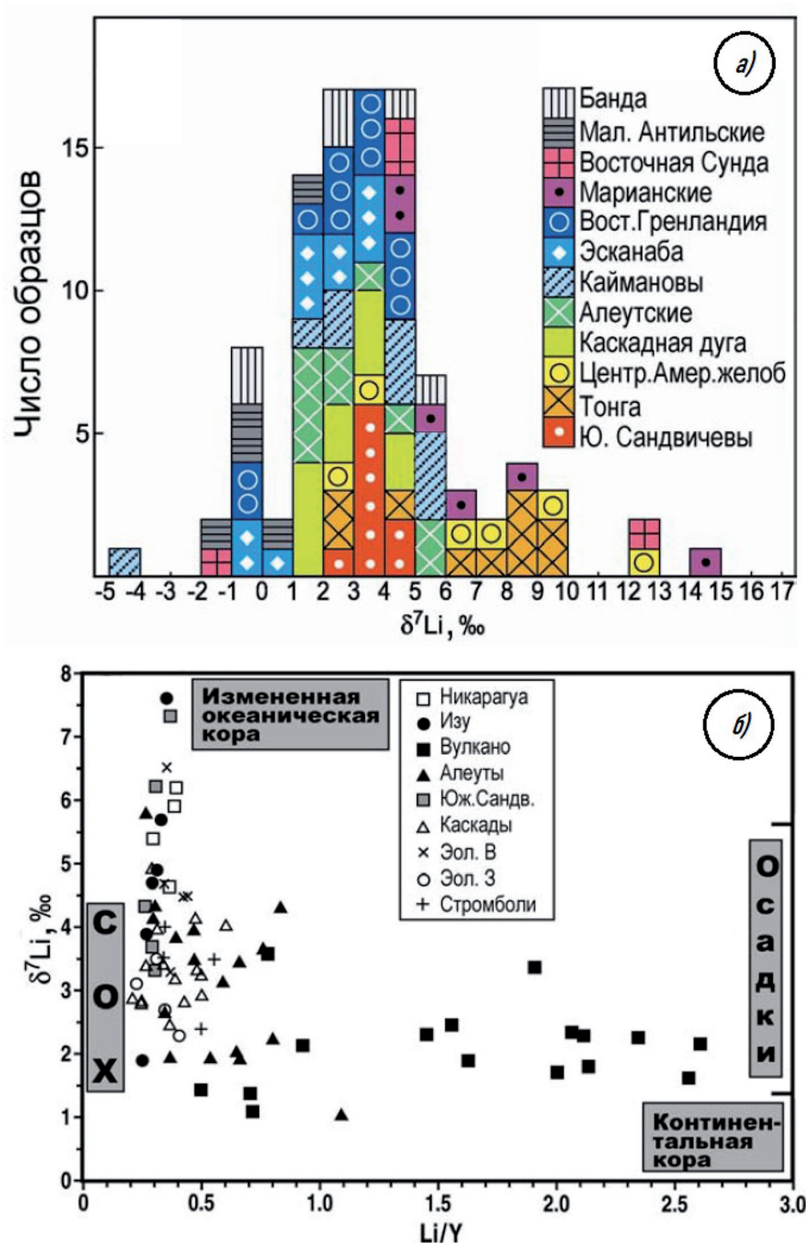


Рис. 2. Содержание и изотопия Li в морских осадках (а) и в надсубдукционных вулканиках (б), (по Романюк и др., 2010) с добавлениями.

Fig. 1. Content and isotopy of Li in marine sediments (a) and suprasubduction volcanic rocks (b), according after (Romanuck et al, 2010).

Этап экстракции через зону субдукции в более молодые вулканогенно-осадочные образования с формированием кальдеры. Определенный тип магматизма – игнимбритовый магматизм орогенной стадии развития земной коры, маркирующий коллапс переутолщенной коры и ее анатексис. Кальдерообразование характеризуется мощной серией извержений, при которых образовалась сама депрессия, а также пемзово-игнимбритовая толща дацит–риолитового состава мощностью до 250 м. Большая часть извергнутого кислого материала распространена за пределами кальдеры, внутри же кальдеры игнимбриты обнажаются в южной ее части, а также в единичных обнажениях в центре депрессии. Месторождение лития в туфогенных отложениях кальдеры МакДермитт имеет, возможно, самые большие в мире запасы литиевой глины (Castor, Henry, 2020).

Обрушение кальдеры с высоко сорбционными глинами – смектитами. Наличие разломной системы и многочисленных геотермальных источников, функционирующих над горячими магма-

тическими интрузиями, обеспечило возможность интенсивного выноса к поверхности лития из глубинных источников и их аккумуляции в бессточных бассейнах. Гидротермальные флюиды выщелачивают литий из вулканических материалов, а затем изменяют вмещающие породы (например, туф или отложения) в бассейне кальдеры, что образует месторождение литиевой глины. Недавно открытый район литиевой минерализации Наомугенг (Naomugeng) расположен к востоку от Центрально-Азиатского орогенного пояса Внутренней Монголии Китая (Chuan и др., 2021). Литий содержится в верхнеюрских вулканических породах формации Манкету-эбо (Manketou'ebou), сформированной в условиях кальдеры, со средним содержанием $\text{Li}_2\text{O}=0.43$ мас. %. Измененные вулканисты в основном состоят из кварца, ортоклаза, хлорита, монтмориллонита, кальцита и доломита.

Постмагматическое, испарение гидротермалитов, формирование иллита. Параллельно – формирование солончаков за счёт гидротерм. Термодинамические соображения, полученные из термометрических соотношений Na–Li и данные фракционирования изотопов лития предполагают, что основным источником лития может быть растворение парагонита или биотита. Значительная часть этого лития также может фиксироваться глинами гидротермального изменения, такими как иллит, хлорит, тосудит и т. д., в зависимости от характеристик геотермальных резервуаров, таких как их температура, соленость флюидов и минералогический состав. Метеорные и потоки выщелачивают литий из вулканических материалов. Современные солончаки подпитываются геотермальными водами, причем источники часто приурочены к разломам в краевых частях осадочных бассейнов. Наиболее детально с позиции извлечения лития из геотермальных вод изучены горячие рассолы из подземных резервуаров под оз. Солтон-Си на юге Калифорнии.

Формирование лимнических отложений. Переотложение в бассейны бессточных озер седиментации рассолов аридных районов. Месторождения встречаются в мелководных бассейнах пустынных областей или в соляных озерах (солончаки) континентальных бассейнов, простираются на несколько десятков кв. км и залегают на глубинах до 200 м от поверхности. В рапе солончаков литий присутствует в ионной форме, а кристаллизуется в осадках в виде различных соединений (в основном сульфатов и хлоридов). Концентрации Li_2O колеблется от 0.01 % до 0.5 % редко более. Рассолы обогащены соединениями K, Na, Br, Ca и др. Месторождения встречаются в мелководных бассейнах пустынных областей или в соляных озерах континентальных бассейнов, простираются на несколько десятков кв. км и залегают на глубинах до 200 м от поверхности. Они характеризуются крупными запасами – в целом $\text{Li}_2\text{O}>200$ тыс. т. На богатые литием солончаковые месторождения приходится около трех четвертей мирового производства лития. Известными месторождениями являются Салар-де-Уюни в Боливии и Салар-де-Атакама в Чили (Bradley и др., 2013).

Коллизионный этап – метаморфизация литиеносных слоистых силикатов. Коллизия – стыковка континентальных блоков или участков литосферных плит в результате их сближения и закрытия разделявших их прежде впадин с океанической или субокеанической корой, в отличие от которых под горообразованием понимается возникновение выраженных в рельефе поднятий независимо от масштабов (Трифонов и др., 2016). Во внутреннем поле коллизионной системы развивается рудный магматизм, а в амагматических полях вдоль глубинных разломов сосредотачиваются нефтегазоносные бассейны с литиеносными рассолами. Попутно добываемые пластовые воды нефтегазовых месторождений обычно представляют собой рассолы хлоридно-кальциевого типа с минерализацией от 75–150 г/дм³ (Астраханское ГКМ), 240–280 г/дм³ (Оренбургское НГКМ), 190–287 г/дм³ (Шебелинское ГМ) до 290–460 и более г/дм³ (Братское, Ковыктинское и др. месторождения) поликомпонентного состава, содержащими бром, бор, литий, стронций, рубидий, магний и калий в концентрациях, во много раз превышающих кондиционные значения и водорастворенные газы (Первойкин, Зелинская, 2022).

Гранитоидный этап – перенос растворов с преобразованием метаморфизованных пород (бывших литиеносных глин). Месторождения локализованы в метаморфических породах различных фаций (от амфиболитовой до зеленосланцевой), реже в интрузивных породах (Морозова, 2018). Возраст оруденения варьирует от архея до мезозоя (Миронов и др., 2022). Альбит-сподуменовые пегматиты наиболее удалены от материнских гранитов, а в свитах моноклинально падающих жил

занимают самое высокое положение (Загорский и др., 2014). Под ними находятся альбитовые, сподумен-микроклин-альбитовые, микроклин-альбитовые и микроклиновые пегматиты. На Кольских месторождениях геологической и хронологической связи с гранитами не обнаружено, что также и в Горной Шории (Анникова и др., 2013; Линде, 2000). Литий-содержащие пегматиты обычно считаются вторым по величине ресурсом из-за их высокого содержания и глобального распространения. Типичными примерами являются месторождение Гринбушес в Австралии, месторождение Кингс-Маунтин в США и литий-бериллиевое месторождение Цзяджика на юго-западе Китая (Шмакин, 1987).

Таким образом, ресурсы лития не должны ограничиваться пегматитовыми месторождениями. По нашей модели образования месторождений лития раскрывается большой потенциал осадочного чехла Русской плиты на обнаружение лития в глинистых породах монтмориллонит-гидрослюдистого состава. Прежде всего это юрские отложения, вскрывшие глубокие метасоматические горизонты магматических систем Среднерусского и Палчемского авлакогенов, которые на самом деле представляют вновь активированные зоны стыковки вулканических дуг с кратонами.

В следующей работе мы планируем определить количества лития, которое может быть произведено из этих источников, будут использоваться термины «ресурс», «извлекаемые ресурсы» и «конечно извлекаемые ресурсы». Во-первых, термин Ресурсы это количество лития, которое физически находится в геологическом месторождении, и месторождение либо в настоящее время является коммерчески целесообразным для добычи, либо, вероятно, появится в будущем. Извлекаемые ресурсы это объем ресурса, который предполагается извлечь в будущем (с учетом потерь при добыче и ресурсов, оставшихся в месторождении из-за таких проблем, как глубина, содержание и т. д.). Окончательно извлекаемые ресурсы это извлекаемые ресурсы плюс вся историческая совокупная добыча.

Литература

1. Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., Смирнов С.З., Уваров А.Н., Гертнер И.Ф., Гаврюшкина О.А. Геология и минералогия сподуменовых пегматитов Горной Шории // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 376. С. 168–174.
2. Гинзбург А.И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов // Труды минералогического музея. 1955. Вып. 7. С. 12–55.
3. Загорский В.Е., Владимиров А.Г., Макагон В.М., Кузнецова Л.Г., Смирнов С.З., Дьячков Б.А., Анникова И.Ю., Шокальский С.П., Уваров А.Н. Крупные поля сподуменовых пегматитов в обстановках рифтогенеза и постколлизийных сдвигово-раздвиговых деформаций континентальной литосферы // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 303–322.
4. Линде Т.П. Экономическая оценка и перспективы использования минерально-сырьевой базы лития. Дисс. кэн. М., 2000. 177 с. РГБ ОД61: 01-8/1469-3.
5. Миронов Ю.Б., Карпунин А.М., Фукс В.З. Эпохи формирования и типы месторождений лития за границей // Региональная геология и металлогения. 2022. № 92. С. 105–116.
6. Морозова Л.Н. Систематика литиевых пегматитов, типичные черты строения и состава. Труды ферсмановской научной сессии ГИ КЕЦ РАН. 2018. № 15. С. 259–262.
7. Первойкин М.В., Зелинская Е.В. Извлечение металлов из высококонцентрированных сточных вод ковыктинского месторождения // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2022. № 4 (152). С. 59–66. doi: 10.26730/1999-4125-2022-4-59-66.
8. Романюк Т.В., Ткачев А.В. Геодинамический сценарий формирования крупнейших мировых миоцен-четверичных бор-литиеносных провинций. М.: Светоч Плюс, 2010. 300 с.
9. Трифонов В.Г. Коллизия и горообразование // Геотектоника. 2016. № 1. С. 3–24.
10. Ферсман А.Е. Пегматиты. Избранные труды. Т. VI. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
11. Шмакин Б.М. Пегматитовые месторождения зарубежных стран. Москва: Изд-во Недра, 1987. 224 с.
12. Bradley D., Munk L.-A., Jochens H., Hynek S., Labay K. A Preliminary Deposit Model for Lithium Brines. USGS Open-File Report. 2013. 9 p.
13. Castor S.B., Henry C.D. Litiumrich in the McDermitt caldera, Nevada, USA: geologic, mineralogical and geochemical characteristics and possible origin. 2020. V. 10. Article 68. 38 p.
14. Chuan L., Zilong L., Tao W., Yaqin L., Jun Zh., Xinren L., Wencai Ya., Xuegang Ch. Metallogenic Characteristics and Formation Mechanism of Naomugeng Clay-Type Lithium Deposit in Central Inner Mongolia // Minerals, 2021. No. 11 (3). P. 238. <https://doi.org/10.3390/min11030238>.