УДК 553.63:550.42(477.83)

# Вміст літію у солях та розсолах Стебницького родовища

***Бельський В.М.***[1]*, к. геол. н., belskyi_vm@ukr.net;*
***Хевпа З.З.***[2]*, к. геол. н., zenonzxv@gmail.com;*
***Кульчицька Г.О.***[1]*, д. геол. н., kulchechanna@gmail.com;*
***Швайка І.А.***[1]*, к. геол. н., ishvaika@gmail.com;*
***Швайка І.Д.***[1]*;* ***Проскурка Л.І.***[1]***,***
*1 – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна,*
*2 – ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, Київ, Україна*

У роботі висвітлено результати дослідження пластових розсолів та евапоритових мінералів із Стебницького родовища на вміст Li. Проаналізовано поширення цього рідкісного елементу. Виявлено чітку кореляцію вмісту Li з сульфатами Mg. Встановлено, що попри нижчий за кларк вміст Li може бути вилучений як супутній продукт в разі отримання Mg.

**Ключові слова:** літій, калійні солі, сульфати магнію, розсіл, Стебницьке родовище.

# Lithium content in salts and brines of the Stebnyk deposit

***Belskyi Volodymyr***[1]*, PhD (Geol.), belskyi_vm@ukr.net;*
***Khevpa Zenon***[2]*, PhD (Geol.), zenonzxv@gmail.com;*
***Kulchytska Hanna***[1]*, Dr. Sc. (Geol.), kulchechanna@gmail.com;*
***Shvaika Iryna***[1]*, PhD (Geol.), ishvaika@gmail.com;*
***Shvaika Ihor***[1]*;* ***Proskurka Liubov***[1]***,***
*1 – M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation NASU, Kyiv, Ukraine,*
*2 – State Institution "Institute of Geochemistry of Environment" NASU, Kyiv, Ukraine*

This paper presents the results of a study on the lithium content of formation brines and evaporite minerals from the Stebnyk deposit. The distribution of this rare element is analyzed. A clear correlation between lithium content and magnesium sulfates is identified. It is established that, despite the content being below the crustal average (clarke value), lithium could be extracted as a by-product during magnesium production.

**Keywords:** lithium, potash salts, magnesium sulfates, brine, Stebnyk deposit.

Соленосні відклади міоцену в Передкарпатському прогині відомі ще з 18 ст., та справжній бум їх дослідження припадає на другу половину минулого віку (Lazarenko et al. 1962; Matkovskyi 2003; Matkovskyi et al. 2009), синхронно з експлуатацією родовищ, і суттєво скоротився згодом, обмежившись увагою до наслідків експлуатації (Diakiv 2018). Хоча калійні солі нині не належать ні до першої, ні до другої черги пріоритетності корисних копалин, вони залишаються предметом стратегічного інтересу (Cabinet of Ministers of Ukraine 2026, p. 22). Тому вважаємо, що необхідні нові дослідження складу важливої стратегічної сировини, щоб нагадати про перспективи та проблеми розвитку галургійної галузі. Зокрема, нині є змога детальніше дослідити і мінеральний склад солей, і вміст в них рідкісних елементів. Останні можуть створити загрозу для довкілля або стати побічним продуктом експлуатації родовища.

Об`єктом нашого дослідження стали руди та розсоли комплексного Стебницького родовища, розташованого у внутрішній зоні Передкарпатського прогину. Зразки відібрані пробовідбірником із розсолів хвостосховищ № 1 та № 2 з глибини 1 метр та карстових проваліів, а саме № 27, 30 та 32, також із гідроізоляційних перемичок і зумпфів на вентиляційному та першому горизонті рудника №1. Проби солей відібрані штуфним методом із пласта № 19 рудника № 1 Стебницького калійного родовища.

Для руд характерний полімінеральний склад солей (понад півтора десятка мінеральних видів) з домінування сульфатів, що робить їх особливо цінними. Мінеральні агрегати легко розрізняються за фізичними властивостями, тому діагностувати мінеральний склад руд на макрорівні не так складно. Та більша частина руд характеризується полімінеральними включеннями, проростаннями, перешаровуванням та тектонічними деформаціями на мікрорівні, що вимагає спеціального лабораторного обладнання для ідентифікації мінералів.

За допомогою електронного мікроскопа JXA-733 (JEOL) з енергодисперсійним мікроаналізатором у 4 пробах руд із Рудника № 1 (табл. 1) ідентифіковано такі мінерали: галіт (**Hl**), сильвін (**Syl**), полігаліт (**Plhl**), кізерит (**Ksr**), каїніт (**Kai**), гексагідрит (**Hhy**), лангбейніт (**Lbn**), леоніт (**Leo**) та інтеркристаліти леоніт-кізериту (**Leo+Ksr**) (рис. 1, 2). Також трапляються дрібні піщинки кварцу (**Qz**) та уламки засоленого аргіліту (**arg**).

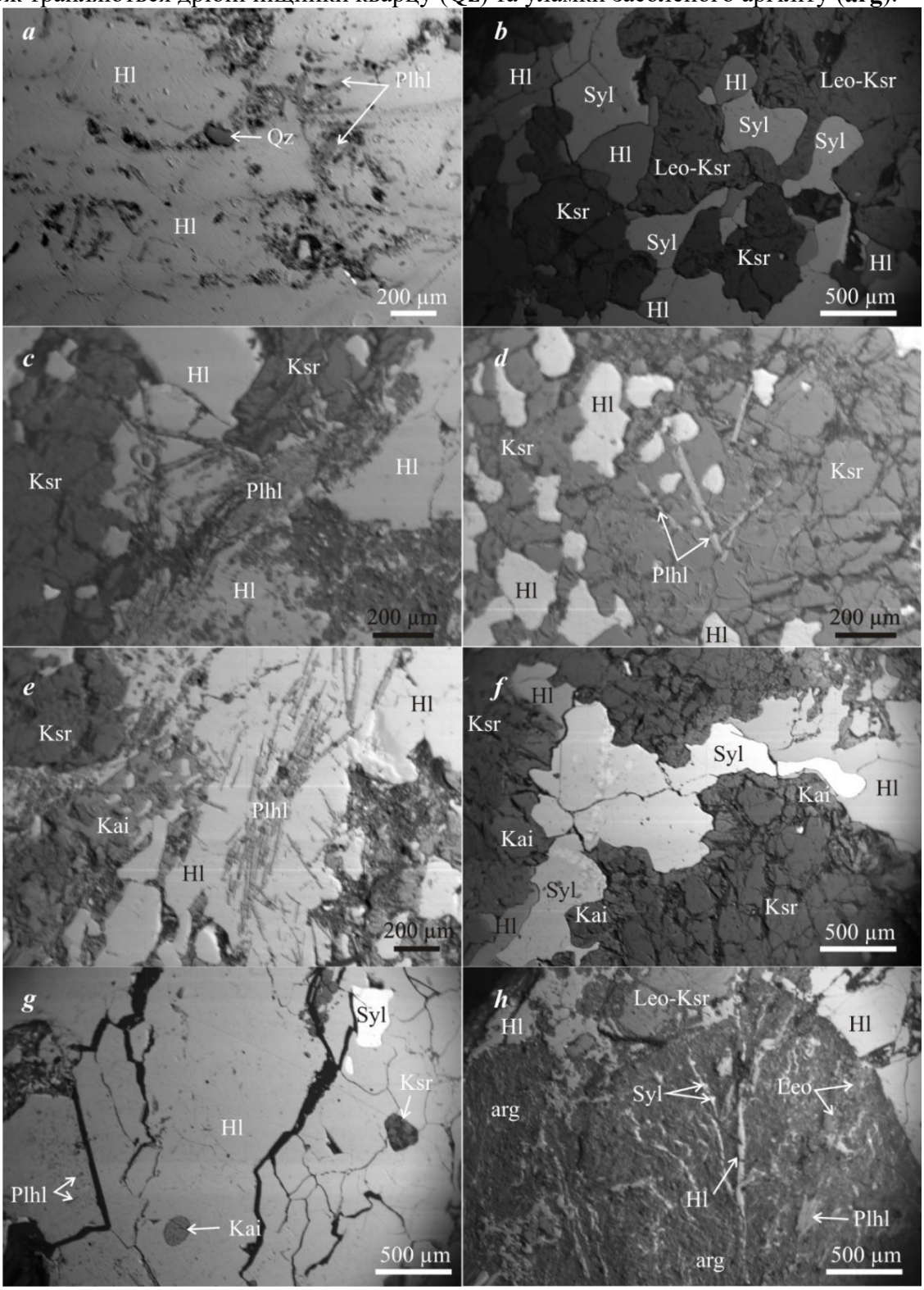


**Рис. 1. Фото солей із рудника № 1 Стебницького родовища в режимі відбитих електронів (BSE, COMPO): *a* — голчасті кристали полігаліту, хаотично розсіяні в масі галіту; *b* — рівномірні зростки галіту, сильвіну, кізериту та інтеркристаліти леоніт-кізериту; *c* — скупчення голчастих кристалів полігаліту та глинистих включень у масі галіту на межі з кізеритом; *d* — великі і дрібні голчасті кристали полігаліту та безформні полігональні**

**включення галіту серед кізериту; *e* — голчасті кристали полігаліту в галіті, що межує з каїнітом та кізеритом; *f* — галіт-сильвіновий прожилок з облямівкою каїніту в масі кізериту; *g* — різноформні включення полігаліту, сильвіну, каїніту та кізериту в галіті; *h* — засолений аргіліт із прожилками галіту та включеннями леоніту, сильвіну, полігаліту.**

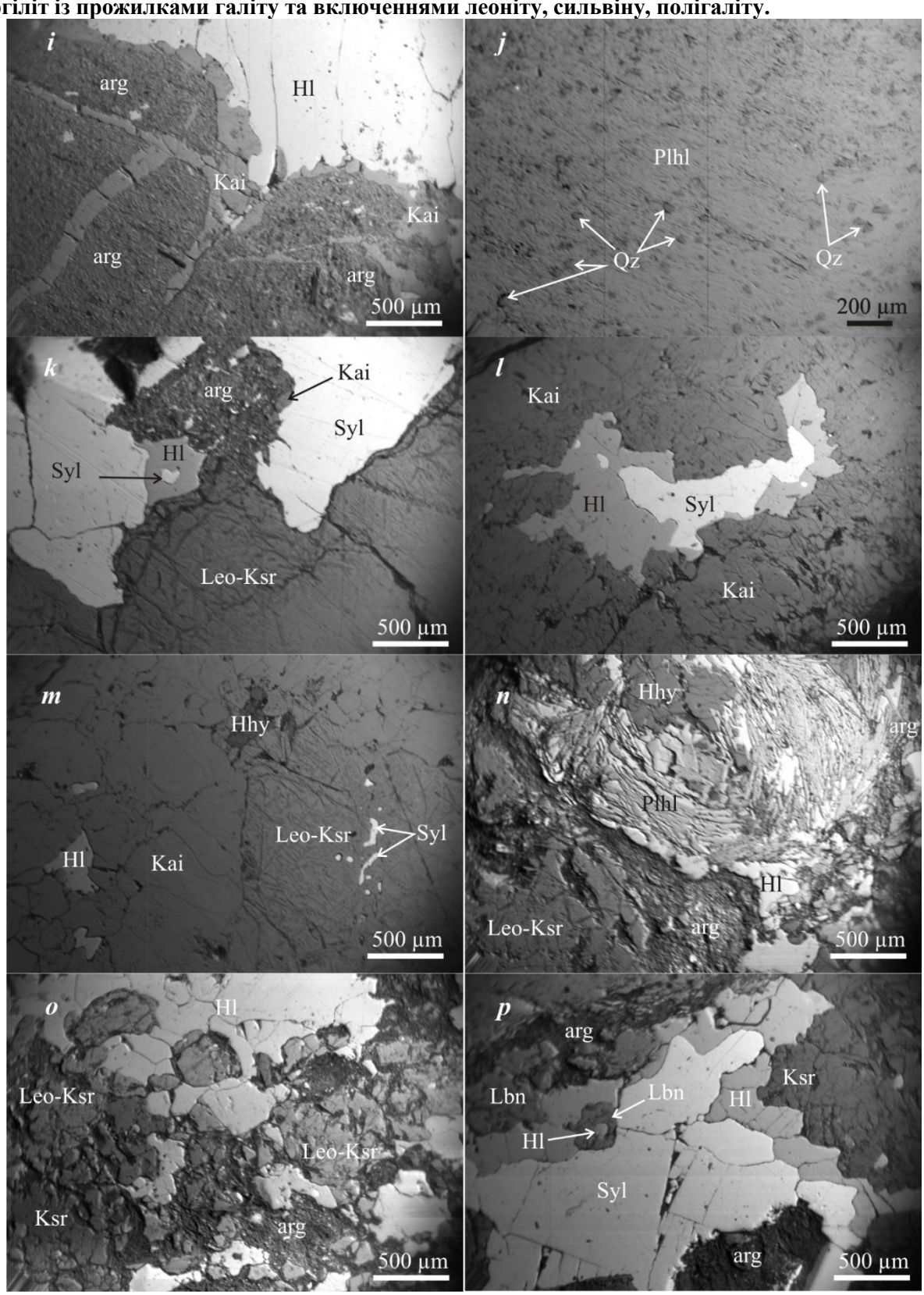


**Рис. 2. Фото солей із рудника № 1 Стебницького родовища в режимі відбитих електронів (BSE, COMPO). *i* — облямівка каїніту довкола уламків засоленого аргіліту серед галіту; *j* — масивний полігаліт із великим числом включень обкатаних зерен кварцу; *k* — ксеноліт засоленого аргіліту з сильвіном в масі леоніт-кізеритової породи; *l* — включення сильвіну та галіту в масі каїніту; *m* — каїніт з включеннями галіту та інтеркристаліти леоніт-кізериту з**

**включеннями сильвіну та гексагідриту; *n* – тектонічно деформований шар засоленого аргіліту з голчастими кристалами полігаліту в гексагідрит-леоніт-кізеритовій масі; *o* — різнозерниста маса інтеркристалітів леоніт-кізериту, галіту, кізериту з ксенолітами засоленого аргіліту; *p* — сильвін з облямівкою галіту, включеннями галіту з лангбейнітом, ксенолітами засоленого аргіліту в масі кізериту.**

Визначення концентрації літію проводили в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (ІГМР) у м. Київ. Вимірювання виконували на мас-спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою високої роздільної здатності Thermo Element 2 HR ICP-MS. Зовнішнє калібрування проводили з використанням багатокомпонентних стандартних розчинів (Inorganic Ventures IV-ICPMS-71A та IV-ICPMS-71B). Для корекції інструментального дрейфу та матричних ефектів як внутрішній стандарт застосовували індій (20 ppb) із стандартного розчину Inorganic Ventures INDIUM. Достовірність аналізів перевіряли шляхом вимірювання міжнародних сертифікованих стандартних зразків (CRMs), зокрема JG-1a, JG-2 і JB-3.

Відповідно до результатів, отриманих за допомогою мас-спектрометра (ICP-MS), вміст Li в соляній руді із рудника № 1 Стебницького родовища становить 1,5−3 ppm (табл. 1). Різко на цьому фоні виділяється концентрація літію у твердому, нерозчинному в дистильованій воді залишку (проба 5). Вона досягає 77 ppm, що дещо більше кларка для глин та аргілітів (Turekian & Wedepohl 1961). Варто зауважити, що вміст літію у солях зростає зі збільшенням вмісту в породі сульфатів магнію (кізериту, каїніту, полігаліту тощо).

**Таблиця 1**

**Вміст літію в солях із рудника № 1 Стебницького родовища**

| No | Проба | Li (ppm) | Похибка (%) | Візуальний мінеральний склад, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | B1-3 | 1.428 | 2.05 | Галіт 95%, полігаліт 5% |
| 2 | B4-6 | 1.898 | 0.44 | Галіт 25%, сильвін 25%, кізерит 25%, каїніт 10%, кізерит-леоніт 10%, полігаліт 5% |
| 3 | B7-10 | 3.072 | 0.94 | Сильвін 25%, галіт 25%, полігаліт 20%, леоніт-кізерит 20%, каїніт 10% |
| 4 | B11-12 | 2.41 | 0.38 | Сильвін 30%, галіт 30%, каїніт 10%, полігаліт 10%, леоніт-кізерит 10%, епсоміт+гексагідрит+лангбейніт 10% |
| 5 | B_CLAY | 77.802 | 1.83 | Промитий аргіліт |

Концентрації літію в пробах розсолу рудника № 1 (табл. 2) також коливаються в межах першого десятка ppm, що вважається типовим рівнем кларкових значень для пластових вод соленосних басейнів (White et al. 1963).

**Таблиця 2**

**Вміст головних іонів* та літію у пробах розсолу із Стебницького родовища (ppm).**

| Проба | $Li^+$ | $Na^+$ | $Mg^{2+}$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ | $SO4^{2-}$ | $Cl^-$ | $HCO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Хвостосховище 1 | 0.28 | 15260 | 1955 | 1917 | 963.3 | 12216 | 23526 | 231.21 |
| Хвостосховище 2 | 1.49 | 36768 | 2626 | 5252 | 2264 | 21943 | 56783 | 244.52 |
| № 32 | 0.28 | 23423 | 5740 | 1724 | 471.3 | 20747 | 39815 | 226.22 |
| № 357 | 2.95 | 78810 | 11031 | 16610 | 200.1 | 37304 | 141330 | 140.39 |
| № 358 | 5.43 | 66131 | 18345 | 18377 | 395.4 | 50119 | 135695 | 368.23 |
| № 359 | 2.97 | 65494 | 21841 | 19634 | 197.1 | 49976 | 145718 | 213.51 |
| № 360 | 2.95 | 62921 | 21898 | 19685 | 197.6 | 48628 | 146099 | 346.95 |
| № 361 | 3.86 | 58276 | 23517 | 19506 | 195.8 | 49651 | 139600 | 363.67 |
| № 362 | 7.73 | 51702 | 30753 | 19485 | 195.6 | 52508 | 148486 | 344.69 |

**Вміст іонів $Na^+$,$Mg^{2+}$,$K^+$,$Ca^{2+}$,$Cl^-$,$SO_4^{2-}$,$HCO3^-$ визначено в лабораторії ПрАТ «Стебницьке гірничо-хімічне підприємство „Полімінерал". Калій та натрій визначали полум'яно-фотометричним методом, магній та кальцій – комплексометричним із застосуванням трилону Б, вміст сульфат-іону – об'ємним методом, вмісту хлор-іону – меркуриметричним із застосуванням нітрату ртуті (2+), $HCO_3^-$ – методом кислотно-основного титрування.*

Для оцінки статистичних та геохімічних зав'язків побудовано кореляційну діаграму за Пірсоном (рис. 3). Як видно на діаграмі з коефіцієнтами кореляції, літій має найвищу статистичну залежність з $Mg^{2+}$ (0,85) та $SO_4^{2-}$(0,83). Так і має бути, адже літій кристалохімічно найближчий до магнію і часто заміщує останній в мінералах. Враховуючи те, що на Стебницькому родовищі магнійвмісними мінералами є такі сульфати як: кізерит, каїніт, лангбейніт, леоніт, гексагідрит, полігаліт тощо, то кореляція літію з сульфат-аніоном також видається цілком закономірною.

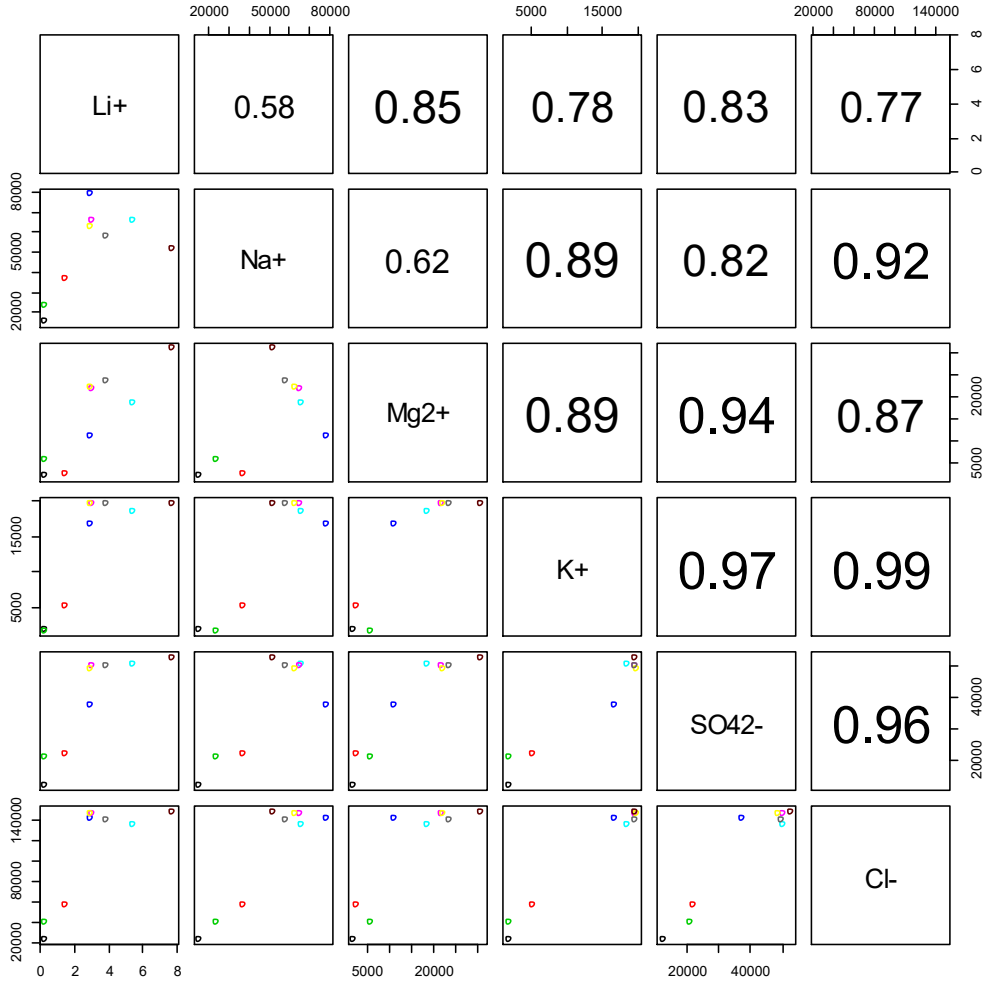


**Рис. 3. Кореляційна залежність за Пірсоном між головними йонами та літієм в розсолі із Стебницького родовища**

Висновки: Концентрація літію у солях і розсолі зі Стебницького родовища на рівні кларкових значень — 1−10 ppm (White et al. 1963), що є дуже позитивно для сільськогосподарських добрив, оскільки токсична для рослин концентрація становить вище 20−50 ppm. Більше того, такий вміст літію сприяє кращій вегетації рослин (Garcia-Daga et al. 2025). З економічної точки зору вилучення Li із солей чи розсолу було б абсолютно нерентабельним. Та враховуючи тісний зв'язок Li з мінерами Mg і середнє співвідношення Li/Mg ≈0,0002, в разі видобутку 10 т Mg супутньо можна отримати 2 кг Li, а також інші корисні компоненти, такі як: бром, цезій, рубідій та стронцій. Також варто нагадати, що станом на 01.01.2011 року балансові запаси сирих солей за категорію $A+B+C_1$ становили 698,9 млн. т, $C_2$ − 579,2 млн. т за середнього вмісту MgO − 8,34 %, $K_2O$ −10,3 % (Rudko & Petryshyn, 2017).

**Список використаних джерел:**

Дяків В. (2018) Мінералого-геохімічні закономірності самоорганізації й еволюції карстових гідрогеологічних систем зони техногенезу соляних родовищ Карпатського регіону. *Мінерал. зб., № 68, вип. 1*. С. 181–183.

Лазаренко Є.К., Габінет М.П., Сливко О.П. (1962) *Мінералогія осадових утворень Прикарпаття*. Львів: Вид-во Львів. ун-ту.

Матковський О., Павлишин В., Сливко Є. (2009) *Основи мінералогії України: підручник.* Львів. Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка.

Матковський О.І. та ін. (2003) *Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди.* Ред.. Львів: Вид-во ЛНУ ім. Івана Франка,. 344 с.

Рудько Г. І., Петришин В. Ю. (2017) *Соляні ресурси Передкарпаття та перспективи їх використання.* Київ - Чернівці : Букрек.

Розпорядження КМ України № 569-р від 26 травня 2026 р. *Стратегія розвитку галузей промисловості на основі корисних копалин та компонентів стратегічного та критичного значення на період до 2056 року.* https://www.kmu.gov.ua/npas/pro-skhvalennia-stratehii-rozvytku-haluzei-promyslovosti-na-osnovi-korysnykh-kopalyn-ta-s569270526

Garcia-Daga S., Fischer S., & Gilliham M. (2025) Lithium in plants. *New Phytologist 248: 1639–1654.* doi: 10.1111/nph.7052

Turekian K. K., & Wedepohl K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin of the Geological Society of America, 72(2),* 175–192. doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2

White D. E., Hem J. D., & Waring G. A. (1963). Chemical composition of subsurface waters. *USGS Professional Paper 440-F*. https://doi.org/10.3133/pp440F

**References:**

Cabinet of Ministers of Ukraine (2026) *Strategy for the development of industrial sectors based on mineral resources and components of strategic and critical importance for the period up to 2056. Order of the No. 569-r dated May 26, 2026.* https://www.kmu.gov.ua/npas/pro-skhvalennia-stratehii-rozvytku-haluzei-promyslovosti-na-osnovi-korysnykh-kopalyn-ta-s569270526 [in Ukrainian]

Diakiv V. (2018) Mineralogical and geochemical patterns of self-organization and evolution of karst hydrogeological systems in the technogenic zone of salt deposits in the Carpathian region. *Mineral. zb., No. 68, Issue 1. P. 181–183*. [in Ukrainian]

Garcia-Daga, S., Fischer, S., & Gilliham, M. (2025) Lithium in plants. *New Phytologist 248:* 1639–1654. doi: 10.1111/nph.7052

Lazarenko Ye.K., Habinet M.P., Slyvko O.P. (1962) *Mineralogy of sedimentary formations of the Precarpathians*. Lviv: Lviv University Press [in Ukrainian]

Matkovskyi O., Pavlyshyn V., Slyvko Ye. (2009) *Fundamentals of the mineralogy of Ukraine: textbook.* Lviv: Ivan Franko National University of Lviv Publishing Center. [in Ukrainian]

Matkovskyi O.I. et al. (2003) *Minerals of the Ukrainian Carpathians. Borates, arsenates, phosphates, molybdates, sulfates, carbonates, organic minerals, and mineraloids.* Ed. O.I. Matkovskyi. Lviv: Ivan Franko National University of Lviv Press. [in Ukrainian]

Rudko H. I., Petryshyn V. Yu. (2017) *Salt Resources of the Precarpathian region and prospects for their utilization.* Kyiv–Chernivtsi: Bukrek. in Ukrainian]

Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin of the Geological Society of America, 72(2),* 175–192. doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2

White, D. E., Hem, J. D., & Waring, G. A. (1963). Chemical composition of subsurface waters *USGS Professional Paper 440-F.* doi.org/10.3133/pp440F