

S/41/4232 04/1/1982

No:

ARKISTOKAPPALE

RAPORTTIEDOSTO

N:O 2336

Moreenin Li-tutkimus Tohmajärven Oriselän alueella

Geologinen tutkimuslaitos

Geokemian osasto

Maria Nikkarinen ja

Maarit Wennerström

1982

## Tutkimuskohteet

Tutkimuskohteet sijaitsevat Tohmajärven alueella Pohjois-Karjalassa. Kohteet Kuukkeli ja Oriselkä karttalehden 4232 04 alueella ja Petäikkö karttalehden 4232 06 alueella.

### Tutkimuksen tausta ja tarkoitus

Tohmajärven alueella tunnetaan useita kymmeniä kompleksipegmatiteja, joista osa (n. 25 kpl) on Li-mineraaleja sisältäviä. Vuosina 1972-1975 niitä on tutkinut geologisen tutkimuslaitoksen malmiosasto. Alueella tehtiin 1977 myös geokemiallinen tutkimus, jossa selvitettiin moreenin spodumeenipitoisuutta (Nikkarinen 1978). Spodumeenia löytyi muutamista sellaisista kohdista, joissa jäätikön oletetussa tulosuunnassa ei tunneta spodumeenipitoisia pegmatiteja.

Sysäyksen palata moreenin Li-pitoisuuden selvittämiseen tällä alueella antoi geokemiallisen kartoituksen yhteydessä tehty Li-intensiteetti kartta. EKV:n antamat Li-intensiteetit tulostetaan lähinnä kvalitatiivista testiä varten (Gustavsson et al. 1979). Suuret Li-intensiteetit sijoittuvat hämmästyttävän hyvin tunnettujen Li-pegmatittien yhteyteen (liite 1). Korkeita Li-intensiteettejä esiintyi kuitenkin myös alueilla, missä ne eivät selity tunnettujen aiheiden perusteella.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää mistä Kuukkelin, Oriselän ja Petäikön alueen moreeninäytteissä todetut korkeat Li-intensiteetin arvot aiheutuvat ja jos aiheuttajana on spodumeeni tutkia onko sitä niin runsaasti, että lähtökohdan selvittäminen on tarpeen.

Kuukkelin ja Oriselän alueella otettiin lisänäytteitä ja Petäikön alueella tutkittiin moreenin spodumeenipitoisuutta kartoituslinjan (linja A liite 1) näytteistä. Linja A valittiin tutkimukseen yksinomaan siinä esiintyvien EKV:llä saatujen korkeiden Li-intensiteettiarvojen perusteella. Li-pitoisia esiintymiä ei tällä alueella kallioperässä tunneta.

### Kohteiden kallioperä ja maaperä

Kohteet sijaitsevat karjalaisella liuskealueella. Kuukkelin ja Peätikön alueiden kallioperä on kiilleliusketta ja fylliittiä. Oriselän alueella tavataan kiilleliuskeen lisäksi meta-diabaaseja, metavulkaniitteja ja pegmatiitteja. Alueen pegmatiitit kuuluvat ns. Kiteen graniittiin, joka muodostaa laajan yhtenäisen massiivin Tohmajärven karttalehtialueen eteläpuolella (Nykänen 1967).

Kaikissa kohteissa kallioperää peittää yhtenäinen moreenikerros. Moreenipeite on paksuimmillaan Kuukkelin alueella Tervalammen pohjoispäässä, jossa suurin saavutettu syvyys oli 10 m. Kuukkelin ja Petäikön alueilla moreenipeitteen paksuus on keskimäärin 3 m ja Oriselässä hieman ohuempi n. 2 m.

Geokemiallisessa kartoituksessa on Tohmajärven karttalehden alueella todettu kaksi eri jäätikkövirtaussuuntaa nuorempi  $280^{\circ}$  -  $290^{\circ}$  ja vanhempi  $310^{\circ}$ - $340^{\circ}$ , jota pidetään jäätiköitymisen päävaiheen aikaisena virtaussuuntana (Hartikainen ja Salminen 1982). Ainakin Oriselässä lienee jäätikön kulutus ja kuljetus ollut verrattain heikkoa, sillä rapakalliota tavattiin useassa näytteenotopisteessä, moreenipeite on ohut, ja kallioperän muodot antavat suuntauksen maaston morfologialle.

### Näytteenotto

Näytteenottolinjat Kuukkelin ja Oriselän kohteissa sijoitettiin kohtisuoraan jäätikön etenemissuuntaa vastaan. Kuukkelissa linjaväli oli 200 m ja Oriselässä 100 m, pisteväli oli molemmissa kohteissa 50 m (liite 2). Jokaisesta pisteestä otettiin moreeni-näyte niin syvältä kuin iskuporakoneella saatiin. Näytteitä ker-tyi tutkimusalueelta yhteensä 162 kpl, joista rapakallionäyttei-tä oli 20 ja rinnakkaisnäytteitä 6.

Petäikön alueen tutkimuksissa käytettiin geokemiallisessa kar-toituksessa otettuja näytteitä, joita oli 24 kpl (liite 1).

### Menetelmät

Kuivatut näytteet seulottiin kolmeen lajitteeseen L-lajite (> 2 mm), K-lajite (500-64  $\mu\text{m}$ ) ja P-lajite (64 <  $\mu\text{m}$ ). Litium analysoitiin Otaniemessä AAS:llä HF+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-uutoksesta moreenin ja rapakallion K-lajitteesta ja joistakin L-lajitteen kivistä. Pe-täikön kohteesta ei ole AAS:llä tehtyjä Li-tuloksia.

Mikroskooppisen tutkimuksen helpottamiseksi K-lajite separoitiin bromoformilla kahteen ominaispainofraktioon  $G < 2.89$  ja  $G > 2.89$ . Li-mineraaleista spodumeeni ja montebrasiitti rikastuvat raskaaseen fraktioon ja lepidoliitti kevyeen fraktioon. Niistä Kuukkelin ja Oriselän näytteistä, joiden Li-pitoisuus oli yli 50 ppm, valmistettiin K-lajitteen raskaasta fraktiosta kanadabalsamipreparaatit. Preparaateista määritettiin päämineraalit ja pyrittiin selvittämään spodumeenin ja muiden Li-mineraalien esiintyminen ja määrä. Spodumeenin varma tunnistus preparaateista osoittautui kuitenkin vaikeaksi johtuen omatekoisen "hieen" paksuuden vaihteluista. Tämän vuoksi turvauduttiin aiemminkin moreenin Li-tutkimuksissa käytettyyn spodumeenin hilamuutokseen perustuvaan kuumennusmenetelmään (Nikkarinen ja Björklund 1976), jossa näyte kuumennetaan 1000 °C:een lämpötilaan.

Kuumennukseen otettiin ne raskaan fraktion näytteet, joissa polarisaatiomikroskooppitarkastelun perusteella epäiltiin spodumeenia esiintyvän sekä näytteet, joiden Li-pitoisuus ylitti 110 ppm. Kuumennettuja näytteitä tutkittiin sekä binokulaarin että polarisaatiomikroskoopin avulla. Polarisaatiomikroskoopilla tarkasteltuna kuumennetut spodumeenirakeet ovat tummanharmaita ja niissä esiintyy runsaasti pisaramaisia suotaumia, joka on hyvä spodumeenin tuntomerkki (Hosking 1957). Montebrasiitti puolestaan sulaa 1000°C:ssa, joten sulaneiden rakeiden esiintyminen on viite montebrasiitin mukanaolosta. Korkeimman Li-pitoisuuden omaavista näytteistä tutkittiin polarisaatiomikroskoopilla myös kevyet fraktiot. Lisäksi kaikista näytteistä tehtiin L-lajitteen kivilajitarkastelu. Pääkivilajiksi merkittiin se lajitteen kivilaji, jota oli yli 50 %. Lisäksi kiinnitettiin erityistä huomiota pegmatiittifragmentteihin ja -mineraaleihin.

#### Tulokset ja tulosten tarkastelua

Kuukkelin ja Oriselän kohteiden Li-pitoisuudet moreenin kokonais-K-lajitteessa on esitetty liitteessä 3. Pitoisuudet on esitetty luokiteltuna ja luokittelussa on mukana molempien kohteiden näytteet. Luokkarajoina on käytetty frekvenssijakauman summakäyrän 97,5 %:n, 95 %:n ja 80 %:n prosenttipisteiden pitoisuusarvoja.

Li-pitoisuudet vaihtelevat välillä 4-270 ppm. Maksimiarvot ovat korkeat verrattuna esim. moreenin Li-pitoisuuksiin Pohjanmaalla tunnettujen spodumeenipegmatiittien lähellä (P. Noras, suullinen tiedonanto).

Suurin osa anomaalisista pitoisuuksista sijoittuu Oriselän kohteen alueelle, ja yhtenäisimmät anomaliat painottuvat linjojen eteläpäähän. Kuukkelin kohteessa anomaaliset Li-pitoisuudet ovat hajanaisesti Tervalammen pohjoispuolella.

Mikroskooppisessa tarkastelussa spodumeenia tavattiin neljässä Oriselän kohteen näytteessä ja yhdessä Kuukkelin kohteen näytteessä. Petäikön kohteen näytteissä ei havaittu spodumeenia eikä muitakaan Li-mineraaleja. Kaikissa näytteissä spodumeenin määrä oli erittäin vähäinen – alle sadasosaprosenttia raskaan fraktion rakeiden määrästä. Montebrasiittia havaittiin 1-2 raeetta kolmessa Oriselän kohteen näytteessä, sen sijaan lepidoliittia ei varmuudella tavattu yhdessäkään näytteessä. Spodumeenia ja montebrasiittia sisältävät näytteet olivat Oriselän kohteen lounaisosassa (liite 5).

Koska korkeimman Li-pitoisuuden omaavissa näytteissä ei havaittu mikroskooppisesti Li-mineraaleja, litiumin esiintymistä selvitetiin lisäanalyysien. Lisäanalyysijä tehtiin sekä moreenin kivilajifragmenteista, että separoiduista fraktioista. L-fraktion kiviä analysoitiin Oriselän kohteen seitsemästä näytteestä ja Kuukkelin kohteen yhdestä näytteestä. Analysoidut kivet olivat eri tyyppisiä graniitteja ja kiilleliuskeita.

Graniitti-/pegmatiittikivissä Li-pitoisuudet vaihtelivat 4-51 ppm ja kiilleliuskekivissä 74-170 ppm. Litium esiintyy kiilleliuskeessa todennäköisesti kiilteessä ja etenkin biotiitissa, joka on yleisin kiille alueen kiilleliuskeessa (Nykänen, 1968). Viitteen litiumin sitoutumisesta kiilteeseen antaa yhdestä moreeninäytteestä, erilleen separoidun biotiittirikasteen Li-pitoisuus, joka oli 3,7 kertainen (1020 ppm) verrattuna kokonais K-lajitteen pitoisuuteen.

Pohjois-Carolinassa on kiilleliuskeen biotiitin havaittu sisältävän jopa 1, 5 % litiumia alueilla, joissa Li-pegmatiitit ovat tunkeutuneet liuskeiseen sivukiveen (Rankama ja Sahama 1968).

Täten moreeninäytteiden anomaalisia Li-pitoisuuksia pitäisi tarkastella ottaen huomioon näytteen sisältämä biotiitin määrä. Karkeana arviona biotiitin määrästä näytteessä voidaan pitää raskaan fraktion määrää ( $d > 2.89 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), sillä biotiitti oli kaikissa näytteissä vallitsevin raskaan fraktion mineraaleista (70-95 %).

Raskaan fraktion määrän vaihtelu näytteissä oli 0.9 - 22 paino % ollen keskimäärin 7.7 %. Raskaan fraktion määrä luokiteltiin kolmeen luokkaan: anomaalisen korkea, normaali ja anomaalisen alhainen. Liitteessä 4 on merkitty raskaan fraktion määrä anomaalisen Li-pitoisuuden (Li >71 ppm) sisältämissä näytteissä. Suurin osa anomaalisista Li-pitoisuuksista on näytteissä, joissa raskaan fraktion määrä (biotiitin määrä) on korkea. Poikkeuksena on Oriselän kohteen eteläosa, missä Li-pitoisuus on anomaalinen, mutta raskaan fraktion määrä normaali tai hyvin alhainen. Nämä näytteet sijainnevat lähinnä Li-pitoista pegmatiittia ja niissä Li-pitoisuudet aiheutunevat litiumfosfaatista, trifylliitistä  $[Li (Fe, Mn, Mg) PO_4]$  tai sen muuttumistuloksista. Trifylliitti on tämän alueen tunnetuissa Li-pegmatiiteissa yleisin litiummineraali (P. Kallio esitelmä 1981). Se on helposti rapautuva ja mikroskooppisesti moreeninäytteistä mahdoton havaita.

Myös kivilaskutulokset tukevat käsitystä, että pegmatiittijuonia esiintyy Oriselän kohteen eteläosassa, sillä moreenin L-fraktiot sisälsivät täällä runsaasti graniitti-/pegmatiittifragmentteja (liite 5).

Rapakallionäytteissä litiumpitoisuuksien vaihtelu oli 16-490 ppm. Suurimmillaan pitoisuudet olivat pisteissä 80-960876 ja 81-96008, joissa molemmissa rapakallioaines oli kiilleliusketta. Litiumin käyttäytymisestä rapautumisprosessissa tekee Maarit Wennerström kirjallisuusselvityksen, joka liitetään tämän raportin yhteyteen.

## Yhteenveto ja päätelmät

### Oriselkä ja Kuukkeli

Selvästi anomaalisen korkeita moreenin K-lajitteen Li-pitoisuuksia havaittiin sekä Oriselän että Kuukkelin alueilla, jotka olivat valittu tutkimuskohteiksi lähinnä EKV:n ilmoittamien P-lajitteen Li-intensiteettien perusteella. Mineralogisessa tutkimuksessa tavatut Li-mineraalit olivat spodumeeni ja montebrasiitti, joiden tunnistuksessa parhaaksi menetelmäksi osoittautui kuumenusmenetelmä. Spodumeenia ja montebrasiittia havaittiin kuitenkin niin harvoissa näytteissä ja niin vähän, että näitä mineraaleja ei voida pitää moreenin Li-pitoisuuden pääasiallisena aiheuttajana.

Biotiittirikasteen analyysin perusteella näyttää siltä, että useissa näytteissä moreenin Li-pitoisuus aiheutuu Li-pitoisen biotiitin runsaudesta näytteessä. Oriselän kohteen lounaisosassa on kuitenkin näytteitä, joissa anomaalinen Li-pitoisuus ei selity biotiitin runsaudella. Tätä aluetta onkin pidettävä kriittisimpänä litiumpitoisten pegmatiittien etsinnän kannalta. Spodumeenirakeiden vähäisyys moreenissa ei kuitenkaan puolla tutkimusten jatkamista.

### Petäikkö

Petäikön kohteen näytteet tutkittiin ainoastaan mikroskooppisesti. Spodumeenia tai muita Li-mineraaleja ei Petäikön kohteen näytteissä havaittu. L-fraktion kivet olivat kaikki pääasiassa kiil-  
leliusketta - pegmatiittifragmentteja ei niissä esiintynyt.



## Kirjallisuus:

Hartikainen, A ja Salminen, R., 1982 Tohmajärven karttalehti-alueen geokemiallisen kartoituksen tulokset. Geol. tutkimuslaitos, Geokemiallisten karttojen selitykset, Lehti 4232.

Hosking, K. F., 1957 Identification of Litium Minerals. The Mining Magazine vol. XCVI N:o 5.

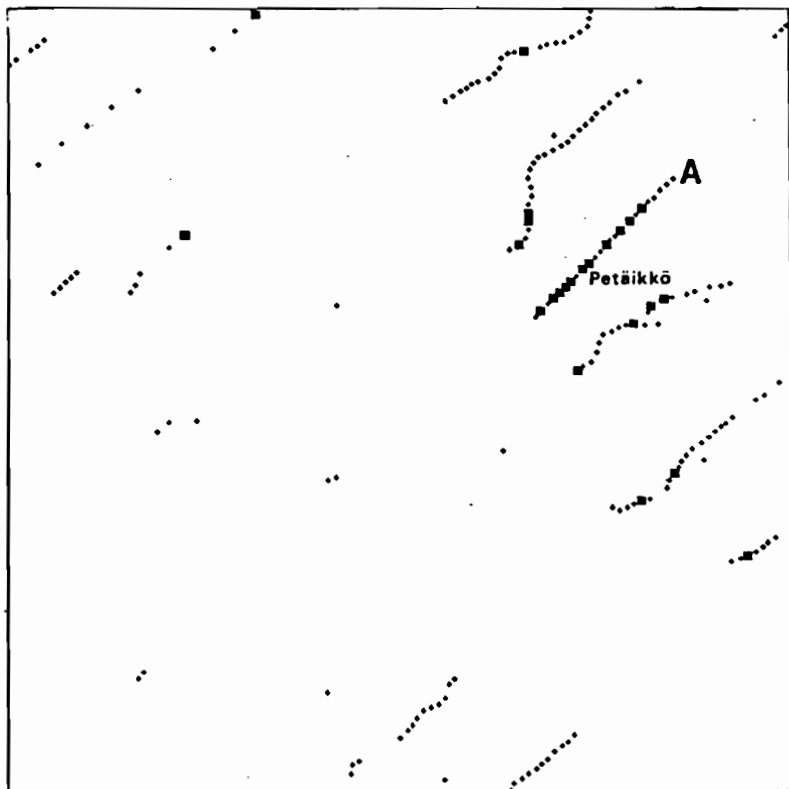
Kallio, P., 1981 The granite pegmatites of the communes of Kitee and Tohmajärvi. Esitelmä Kuopion korkeakoululla.

Nikkarinen, M and Björklund, A., 1976 The use of till on spodumene exploration. Geochem. Explor. 5 s. 212-213.

Rankama, K and Sahama, Th. G., 1968 Geochemistry. The University of Chicago Press. 612. s.

Nykänen, O., 1968 Kallioperäkartan selitys. Lehti 4232-4234. Tohmajärvi. Suomen geologinen kartta 1 : 100 000 66 s.

06



# GEOKEMIALLINEN KARTTA

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS

GEOKEMIAN OSASTO

1980-07-23

INTENSITEETTI KARTTA

KARTTALEHTI: 4232 04, 06

ANALYYSILAITE: EKV

MAKSIMIARVOT

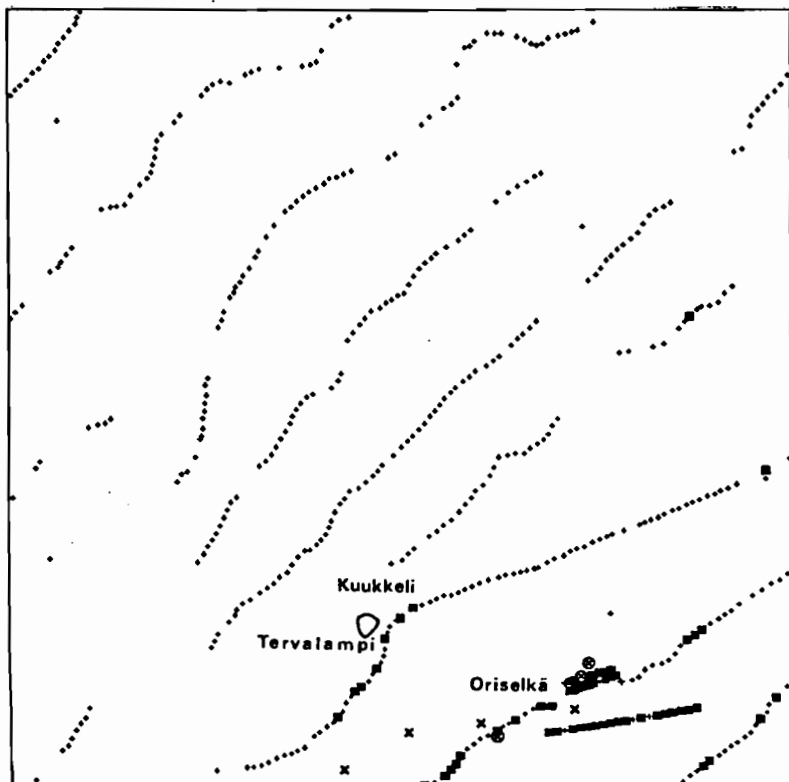
Li

AINES MOREENI, LAJITE <0.06 mm

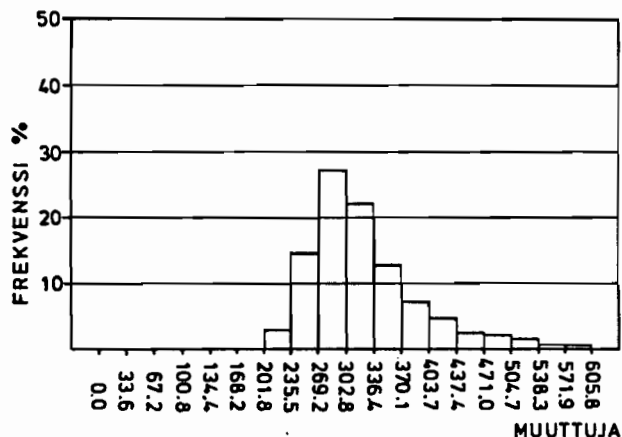
+ < 598.9

■ > 598.9

04



PIIRRETYN AINEISTON JAKAUMA



ARITM. KESKIARVO 332.6  
KESKIHAJONTA 118.9

x TUNNETUT Li-PEGMATIITIT

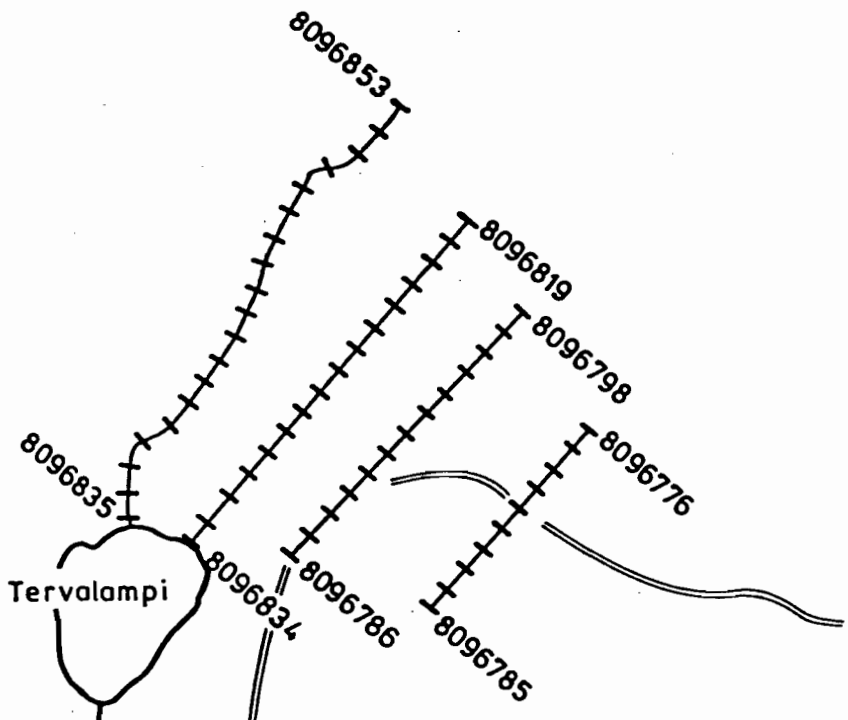
● PEGMATIITIT, JOISTA ON LÖYTYYNT SPODUMEENIA

KUUKKELI

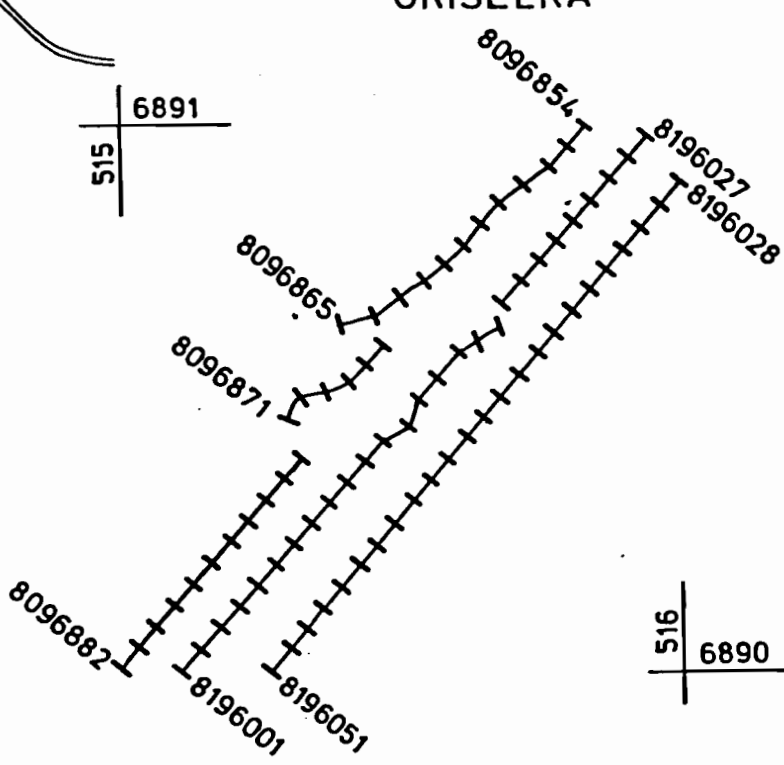
PISTENUMEROKARTTA  
GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS  
GEOKEMIAN OSASTO



KOHDE: KUUKKELI ja ORISELKÄ  
KARTTALEHTI: 4232 04  
PISTELUKUMÄÄRÄ: 138



ORISELKÄ



6891  
515

516  
6890

# GEOKEMIALLINEN KARTTA

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS

GEOKEMIAN OSASTO

1981-08-18

KOHDE: KUUKKELI ja ORISELKÄ

KARTTALEHTI: 4232 04

ANALYYSIMENETELMÄ: AAS

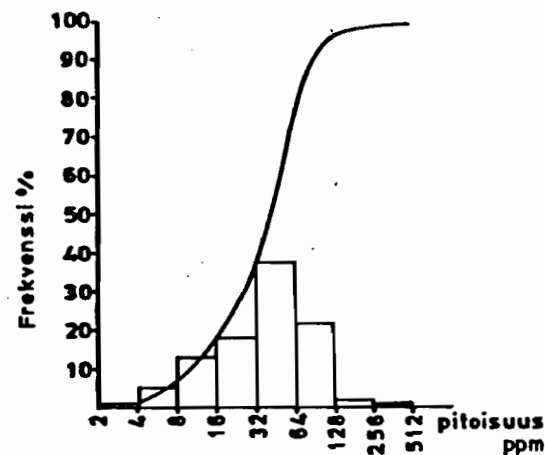
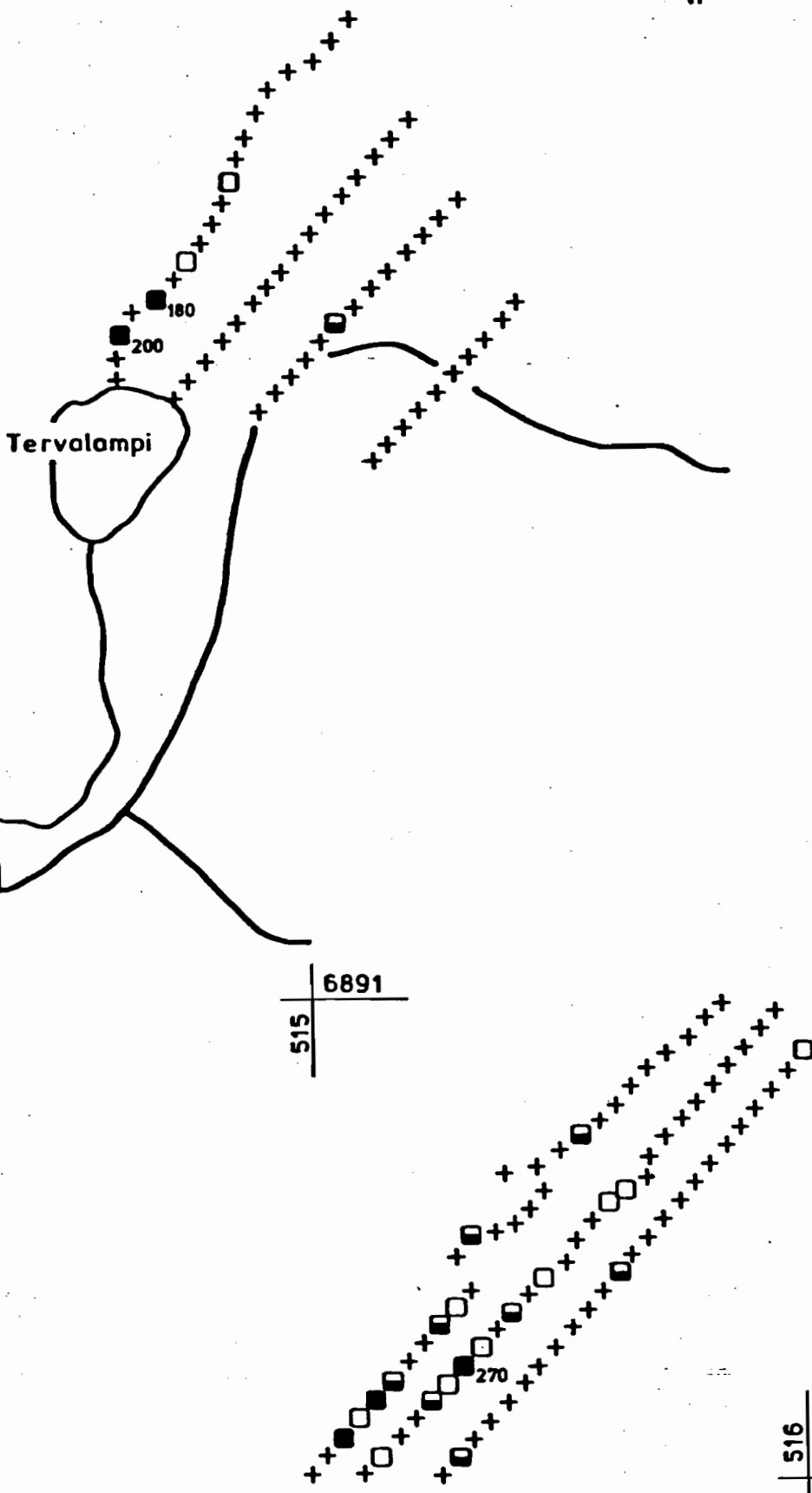
HF+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-UUTOS

MAKSIMIARVOT

Lippm

AINES: MOREENI, LAJITE: 0,06 - 0,5 mm

- + < 71
- 71 - 90
- ◻ 91 - 111
- 112 - 137
- 150 > 137



0 0.5 km

# GEOKEMIALLINEN KARTTA

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS

GEOKEMIAN OSASTO

1981-08-18

KOHDE: KUUKKELI ja ORISELKÄ

KARTTALEHTI: 4232 04

ANALYYSIMENETELMÄ: AAS

## MAKSIMIARVOT

Li ppm

AINES MOREENI, LAJITE 0.06 - 0.5 mm

+ < 71

□ 71 - 90

◻ 91 - 111

■ 112 - 137

■<sub>150</sub> > 137

RASKAAN FRAKTION MÄÄRÄ  
LAJITE 0.06 - 0.5 mm

○ < 5 %

○ 5 - 14 %

○ 14 - 22 %

$\bar{x}$  7.7 %

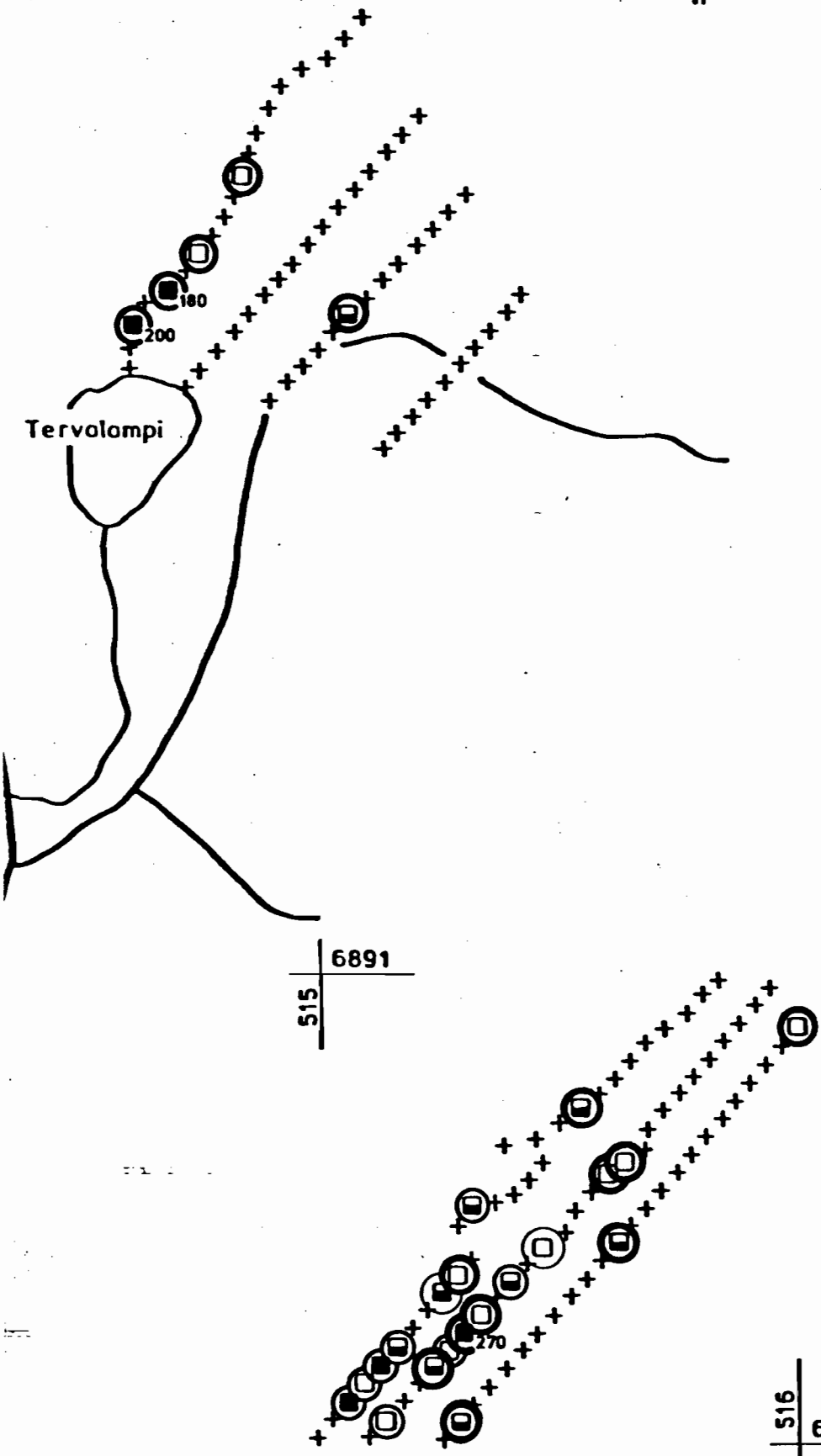


Tervolampi

515 | 6891

516 | 6890

0 ————— 0.5 km



GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS  
GEOKEMIAN OSASTO

KOHDE: KUUKKELI ja ORISELKÄ  
KARTTALEHTI: 4232 04



- ✕ näytepiste
- 0.06 - 0.5 mm:n lajitteessa (K-fraktio) havaittu spodumeni
- △ 0.06 - 0.5 mm lajitteessa havaittu montebrasiittia
- >2mm lajite (L-fraktio) sis. 50-75 % pegmatiittia
- >2mm lajite (L-fraktio) sis. > 75 % pegmatiittia

KUUSELA N } kallioperässä havaitut  
SELKÄ NW } Li-pitoiset kompleksipegma-  
ORISELKÄ SW } tiitit

Tervalampi

515 | 6891

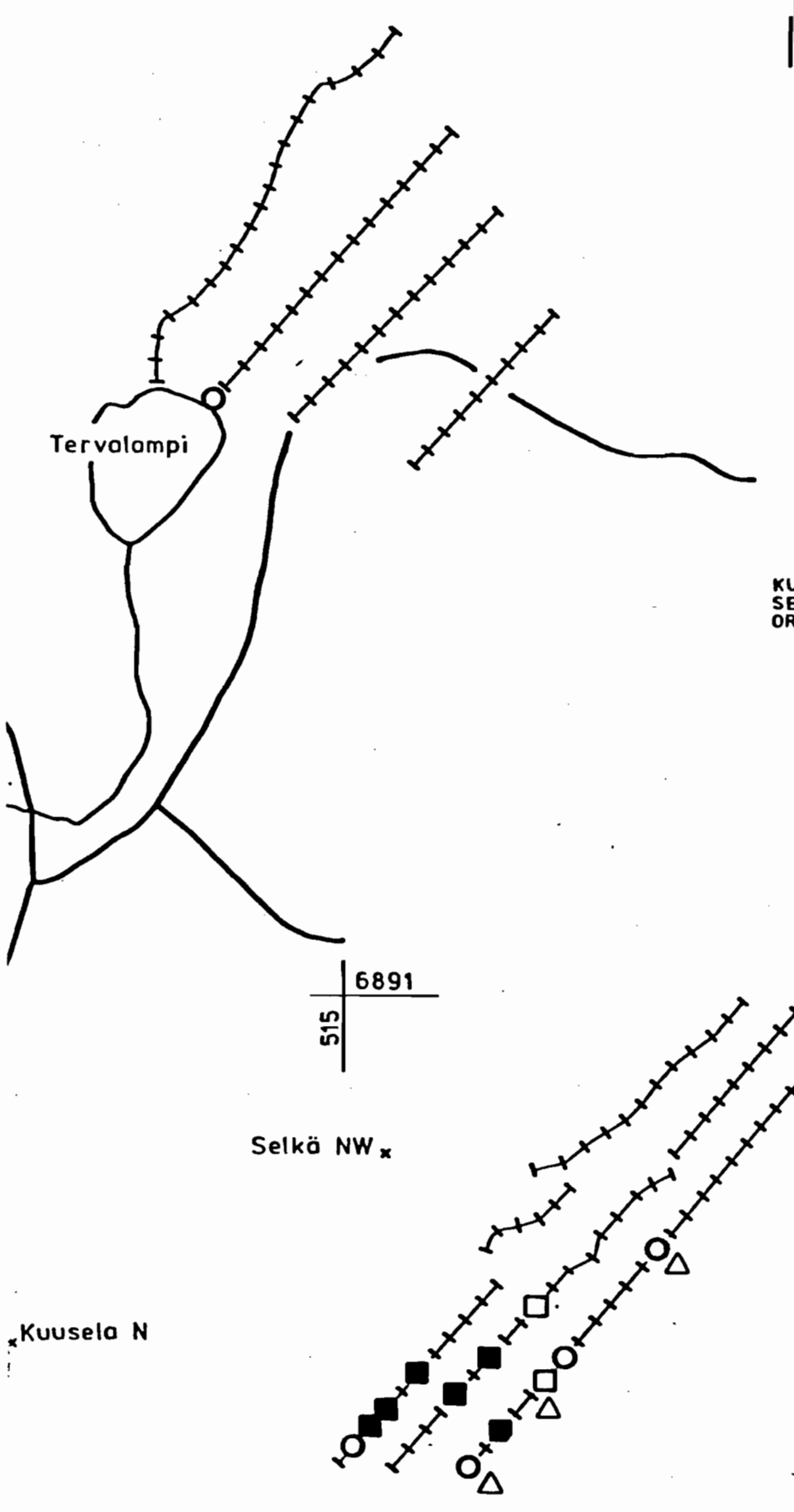
Selkä NW x

x Oriselkä SW

0 | 0.5 km

x Kuusela N

516 | 6890



HARJOITUSAINE I  
 LUONNONTIETEENKANDI-  
 DAATIN TUTKINTOA VARTEN

MARIT WENNERSTRÖM

Litiumin geokemiallinen käyttäytyminen rapautumisprosessissa

Litium kuuluu alkalimetallien ryhmään yhdessä natriumin, kaliumin, rubidiumin ja cesiumin kanssa. Se on kolmanneksi yleisin näistä alkuaineista natriumin ja kaliumin jälkeen ja suunnilleen yhtä yleinen kuin rubidium.

1. Esiintyminen kallioperässä

Eri tutkijat ovat verranneet keskimääräisiä litiumpitoisuuksia eri kivilajiryhmissä (taulukko 1).

Taulukko →  
 tulos

Investigator*	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<i>Rock type</i>	(p.p.m. Li)									
Granitic	40	140		70		74		400	20	20
Syenite	28	12							3	35
Diorite	24	19								
Gabbro	17	10		75	7	10		20	2	30
Ultramafic	26	2					0.3		2	10
Shale	66	57	55							
Sandstone	15	17								
Limestone	5	28								
Laterite	56									
Av. igneous	29	65	20	60						
Av. sediment	53	52								
Chondrites	4	3.5					2.7			

- \* A. This paper—Worldwide.  
 B. STROCK (1936)—Worldwide.  
 C. SHAW (1954)—New England, Ontario, Skaergaard. (Horstman, 1957)  
 D. LUNDEGARDH (1946)—Sweden.  
 E. FAIRBAIRN and others (1953)—Ontario diabase.  
 F. PATTERSON (1951) - Irish lavas.  
 G. PINSON and others (1953).  
 H. WAGER and MITCHELL (1943)—German gabbro and granite.  
 I. WAGER and MITCHELL (1951)—Skaergaard, Greenland.  
 J. NOCKOLDS and MITCHELL (1948)—Caledonian intrusions.

Litium rikastuu magmaattisen differentiaation viimeisiin tuotteisiin, mm. graniittisiin ja nefeliinisyeniittisiin pegmattiitteihin. Näissä se voi muodostaa itsenäisiä mineraaleja, joista tärkeimmät ovat spodumeeni ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ),

litiumkiille lepidoliitti ( $KLi_2Al(F,OH)_2Si_4O_{10}$ ) ja litiumtur-  
maliini ( $Na(Al, Li, Mg)_9(OH, F)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$ ), nimeltään elba-  
iitti.

Litiumia esiintyy myös fosfaateissa mm. amblygoniittina ( $LiAl$   
( $F, OH$ ) $PO_4$ ) ja trifyliittinä ( $LiFePO_4$ ).

*amblygoniitti? kalsiumamblygoniitti?*

Vulkaanisissa kivissä litium rikastuu ryoliitteihin ja trakyyt-  
teihin. Ryoliiteissa sen pitoisuus voi olla 50 ppm:ä ja trakyyt-  
teissa 30 ppm:ä. Basalttisissa ja andesiittisissa kivissä liti-  
umia esiintyy keskimäärin 10 ppm:ä (Billings, 1969).

Sedimenttikivissä esiintyvistä litiumista suurin osa on sitou-  
tunut savimineraaleihin (rapautumisen yhteydessä) hiekkakivissä  
ja kalkkikivissä esiintyy litiumia vain vähän. Savikivissä pi-  
toisuus voi olla 70 ppm:ä.

## 2. Geokemialliset ominaisuudet

Alkalimetallien atomirakenteessa on merkittävä yhteinen raken-  
teellinen piirre. Niiden atomien uloimmalla energiatasolla on  
yksi elektroni. Tämä elektroni voi irrota helposti. Ensimmäi-  
sen ionisaation tapahduttua alkaliatomin uloin elektronikuori  
muistuttaa jalokaasujen kuorta. Tämä selittää alkalimetallien  
alttiuden toiseen ionisaatioon. Niiden on mahdollista korvata  
ioneja, joilla on positiivinen varaus (Cocco et.all. 1970).

Litiumioni on pienikokoinen muihin alkalimetalleihin verrattu-  
na. Sen ionisäde on 60 pm:ä, kun  $Na^+$ :n ionisäde on 95 pm:ä,  
 $K^+$ :n 133 pm:ä,  $Rb^+$ :n 148 pm:ä ja  $Cs^+$ :n 169 pm:ä. Tästä syystä  
on litiumionilla merkittäviä eroja muihin alkalimetalleihin  
verrattuna. Litium pyrkii korvaamaan alkali- ja maa-alkali-  
metalleja, mm. magnesiumia. Suoloilla, joihin litium liittyy,  
mm. fluorideilla ja fosfaateilla on alhainen liukenemiskyky.  
Litium pyrkii muodostamaan kovalenttisisidoksia. Nämä piirteet  
johtuvat litiumin polarisointiominaisuudesta, joka on suurin  
alkalimetallien joukossa (Cocco et.all. 1970).

Litium voi mineraaleissa korvata natriumia, alumiiniumia, rau-  
taa, titaania ja magnesiumia. Pienen ionisäteensä vuoksi se  
korvaa  $Na^+$ :a vain rajoitetusti. Sädeytäläisyyksien takia dia-  
dokia  $Li^+$ :n ja  $Al^{3+}$ :n,  $Fe^{2+}$ :n ja erityisesti  $Mg^{2+}$ :n välillä  
on helpompaa. Tämä korvautuminen tapahtuu magmaattisen kitey-

*erko / biohasonarankuus  
kyynnä jyrkä.*



tymisen viime vaiheissa, ja vaikuttaa joidenkin mineraalien koostumukseen, mm. klinopyrokseenien ja kiilteiden. Tässä vaiheessa voivat esiintyä myös itsenäiset litiummineraalit.

Litium rikastuu femisiin silikaattimineraaleihin, joissa se voi korvata  $Mg^{2+}$ :a. Mineraalit ortopyrokseeni-klinopyrokseeni-amfiboli-kiille muodostavat sarjan, jossa litiumpitoisuus ja Li/Mg-suhde kasvaa säännöllisesti. Tähän on kaksi syytä. Kiillehila on suosiollinen  $Li^+$ -ionille ja korvautumisen ( $Li^+$ -ioni korvaa  $Mg^{2+}$ -ionin) aikana rakenne menettää energiaa, joten niille huomattavaa korvautumista ei voi tapahtua kuin suhteellisen alhaisessa lämpötilassa (Heier, 1969).

Litiumia voi liittyä maasilpiin vain rajoitetusti. Yli 5 ppm:n pitoisuudet ovat harvinaisia.

### 3. Käyttäytyminen rapautumisprosessissa

Poiketen muista alkalimetalleista litiumin absoluuttinen määrä yleensä kasvaa rapautumisen aikana. Litiumin esiintymiseen maaperässä vaikuttavat kallioperän mineralogia, orgaaninen materiaali ja maaperän liuosten koostumus. Se, missä määrin nämä eri tekijät vaikuttavat, on seurausta mm. alueen rapautumisasteesta, ajasta, sademäärästä, lämpötilasta, topografiasta ja virtaamasta (Billings, 1969).

Rapautumisprosessissa litium liukenee alkuperäisestä mineraalista maaperään  $Li^+$ :na. Se kulkeutuu maaperän liuosten mukana tai sitoutuu savimineraaleihin. Mineraalit, joihin litium erityisesti rikastuu, mm. biotiitti, ovat Goldichin rapautumis-sarjan mukaan viimeisenä rapautuvien mineraalien joukossa. Näiden mineraalien hajoaminen saattaa vastata ajassa savimineraalien kiteytymistä. Koska  $Li^+$  on pieni ioni, se liittyy savissa kiteen rakenteeseen pysyvästi (Horstman, 1957).

McLoughlin (1955) tutkimuksessa <sup>uusi liipokkeita</sup> seitsemässä maaperäprofiilissa arkoosin yläpuolelta 4:ssä litiumpitoisuus kasvoi syvyyden lisääntyessä, ja 3:ssä pitoisuus väheni syvyyden myötä. Kaikissa tapauksissa sekä siltti- että savimateriaalit sisälsivät enemmän litiumia kuin lähtömateriaali. Butler (1954) havaitsi saman rikastumisen siltti- ja savimateriaaliin maaperässä, joka oli muodostunut syväkivistä (Billings, 1969).

Harriss ja Adams (1966) pyrkivät mittaamaan litiumin liikku-  
mista rapautumisen aikana maaperästä graniitin yläpuolelta.  
He käyttivät indeksinä suhdetta: litium maaperässä-litium kal-  
lioperässä. Tutkimuksen tuloksena oli, että litiumin jakautu-  
minen on hyvin epäsäännöllistä. Podzolinaannoksessa ja har-  
maassa metsämaannoksessa litiumpitoisuus kasvaa syvyyden myö-  
ttä (Vinogradov, 1959; Mitchell, 1964). Chernozemannaannoksessa  
näyttää asia olevan päinvastoin (Vinogradov, 1959).

Mitchell (1964) tutki 4 maaperäprofiilia, joissa oli 75-90 %  
hiekkaa, 10-15 % silttiä ja 5-10 % savea. Hän havaitsi, että  
alueilla, joilla maaperän kuivuminen on päässyt vapaasti ta-  
pahtumaan, hiekka-aines sisälsi eniten litiumia. Alueilla,  
joilla kuivumista on tapahtunut vain vähän, litium rikastui  
5-10 kertaisesti saviin verrattuna hiekka-ainekseen. Kuivil-  
la alueilla rikastunista saviin ei esiintynyt (Billings, 1969).

Litium rikastuu kaoliniittiin, joka sisältää keskimäärin kol-  
me kertaa enemmän litiumia kuin graniitti. Mahdollinen seli-  
tys litiumin esiintymiselle kaolinitissa on, että alumiinin  
sijasta esiintyy jonkin verran magnesiumia kaoliniittikitei-  
den oktaedripinnoilla. Tästä aiheutuu vajausta alkeiskopissa,  
jossa vain 4 6:sta oktaedrisesti koordinoituneesta tilasta on  
täytetty. Tämä mahdollistaa litiumin liittymisen mineraalin  
rakenteeseen (Horstman, 1957).

Nicholls ja Loringin (1962) tutkimissa savikivissä litium  
liittyi usein illiittiin, ja oli mineraalissa luultavasti jo  
ennenkuin mineraali asettui paikoilleen sedimentaatioproses-  
sissa.

### Kirjallisuutta

Billings, G.K.: Abundance in common igneous rock types and  
terrestrial abundance. Lithium. handbook of geoche-  
mistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York  
(1969).

Butler, J.R.: The geochemistry and mineralogy of rock weather-  
ing. (2) The Nordmarka area, Oslo. Geochim. Acta 6,  
268-281 (1954).

- Cocco, G., L. Manfredi and P.F. Zanazzi: Crystal chemistry. Lithium. Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970).
- Harriss, R.C., and J.A.S. Adams: Geochemical and mineralogical studies in the weathering of granitic rocks. *Am. J. Sci.* 264, 145-173 (1966).
- Heier, K.S.: Abundance in rock-forming minerals, lithium-minerals. Lithium. Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1969).
- Horstman, E.L.: The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 1-28 (1957).
- McLaughlin, R.J.M.: Geochemical changes due to weathering under varying climatic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 5, 109-130 (1955).
- Mitchell, R.L.: Trace elements in soils. In: *Chemistry of the soil* (P.E. Dear, ed.). New York: Reinhold Pub. Corp. 1964.
- Nicholls, G.D., and D.H. Loring: The geochemistry of some British carboniferous sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 181-224 (1962).
- Vinogradov, A.P.: The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. New York: Consultants Bureau, Inc. 1959.