

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ГЕОХИМИИ**

Курсовая работа

**Экспериментальное изучение миграции, адсорбции и
осаждения микро и макрокомпонентов в латеритных
корах выветривания Гвинеи**

**Выполнила:
студентка 3 курса,
305 группы
Шипилова Елена**

**Научные руководители:
Макарова М.А.
Рецензент:
Бычков Д.А**

**Москва
2014**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	стр 3
1. Литературный обзор.....	стр 5
1.1 Процессы гипергенеза и коры выветривания.....	стр. 5
1.2 Латеритное выветривание.....	стр. 7
1.3 Полезные ископаемые латеритных кор выветривания.....	стр. 10
2. Характеристика объекта исследования.....	стр 11
2.1. Общие сведения.....	стр. 11
2.2. Геология коренного субстрата и покровных образований.....	стр. 12
3. Инструментальные и экспериментальные методы исследования.....	стр. 16
3.1. Анализ проб методом ICP-MS.....	стр. 16
3.1.1 Методика кислотного разложения.....	стр. 17
3.1.2. Метод расчета итоговой концентраций.....	стр. 19
3.2. Потенциометрический анализ.....	стр. 23
3.3. Методика экспериментальных исследований.....	стр. 28
3.3.1. Седиментационный анализ.....	стр. 30
4. Полученные результаты и их обсуждение	стр. 35
5. Выводы.....	стр. 44
6. Использованная литература.....	стр. 45
Приложение 1.....	стр. 48
Приложение 2.....	стр. 49

Введение

Выветривание – один из наиболее сложных физико-химических процессов, приводящий к разнообразным структурно-вещественным преобразованиям горных пород и минералов на земной поверхности (Кашик, 1977). Несмотря на обилие исследований в этой области, существует много неясностей относительно формирования минеральной зональности в коре выветривания. Одним из первых тезис о минеральной зональности как неотъемлемой и специфической черте элювиальных образований выдвинул И.И. Гинзбург (1963), который подчеркнул, что теоретически любая остаточная кора выветривания должна иметь зональное строение, поскольку исходные растворы с кислой реакцией, просачиваясь вниз, постепенно переходят в щелочные, и в конце концов, достигают величины рН, равновесной с рН неизменной породы, т.е. сверху вниз, в направлении инфильтрации вод, ослабевают процессы разложения. Проблема генезиса бокситов и зональности, связанных с латеритными корами выветривания, до сих пор остается спорной и до конца не решенной. Хотя подавляющее большинство исследователей и признает, что латеритные бокситы – это продукты выветривания, но в деталях остается много неясного в механизме и условиях формирования геохимической среды их образования, связи их с характером рельефа, зависимости от типа подстилающих пород, интенсивности водообмена и т.д. (Шварцев, 2007). Латеритные коры выветривания, латеритные почвы, латеритные ландшафты и кислые железисто-алюминиевые воды – это одна ассоциация образований, которая представляет собой первую стадию взаимодействия в системе вода-порода, протекающую в условиях активного водообмена, обеспеченного большим количеством осадков и короткими путями движения воды. Латеритный тип взаимодействия воды с горными породами тесно ассоциирует с латеритными корами выветривания и почвами, бокситовыми месторождениями, кислыми ландшафтами влажных тропиков и по С.Л. Шварцеву железисто-алюминиевым геохимическим типом подземных вод (исключительно пресные (соленость менее 50 мг/л), кислые (рН 4,5 – 6), SiO₂ менее 5 мг/л). Главная особенность этого типа взаимодействия – концентрирование во вторичных продуктах Al, Fe, реже Mn, Ti, Ni и других элементов-гидролизатов. Изучение миграции химических элементов в современных подземных и поверхностных водах открывает широкие возможности для выяснения условий формирования кор выветривания. Выявление параметров движения элементов поможет получить характеристику выноса и концентрирования элементов в процессах выветривания. Данные по современной водной миграции химических элементов могут быть использованы для объяснения процессов формирования древних кор выветривания, так как принципиальный характер химических реакций при взаимодействии вод и

водовмещающих пород существенно не менялся во времени (Бугельский, 1977). Исследования закономерностей многокомпонентной миграции в современных латеритных корках выветривания представляет большой интерес к их изучению. В связи этим проводят различные эксперименты, ставят опыты, пытаются воссоздать процессы образования латеритных кор. Исследования закономерности миграции элементов, сопровождающейся адсорбционным захватом микроэлементов на поверхности новообразованных минеральных фаз, – ключ к пониманию причин их зонального строения и перераспределения макро- и микрокомпонентов. Значительное расширение числа изучаемых элементов выдвигает задачу классификации элементов по их миграционной способности в зоне гипергенеза. Существуют два основных метода для характеристики миграционной способности элементов в коре выветривания: сравнение состава выветрелых и невыветрелых пород; сравнение химического состава речных и грунтовых вод с составом горных пород, дренируемых этими водами (Перельман, 1962).

В данной работе решались следующие задачи:

1. Получить навыки планирования и проведения экспериментов, а так же смыслового и инструментального анализа полученных экспериментальных данных.
2. Провести экспериментальные исследования процессов мобилизации, миграции и сорбции макро- и микроэлементов в породах латеритного профиля с участием органических кислот.
3. Получить ряды миграционной подвижности элементов в латеритной коре выветривания (на примере боксита) и сравнить с литературными данными.

1. Литературный обзор

1.1 Процессы гипергенеза и коры выветривания.

Под зоной гипергенеза понимается поверхностная часть земной коры, непрерывно подвергаемая воздействию различных экзогенных факторов и в которой горные породы стремятся войти в равновесие с непрерывно изменяющейся окружающей геологической средой. Зона гипергенеза – это область действия подземных вод инфильтрационного типа, генетически связанных с атмосферными осадками (Шварцев, 1978). Термин «гипергенез», введенный А. Е. Ферсманом, знаменитым российским минералогом, по существу является синонимом термину «выветривание». кора выветривания, представляет собой геологическое тело, развитое на определенной площади или вдоль какой-либо зоны в горных породах, сложенное продуктами переработки поверхностных горных пород процессами физического, химического и биохимического выветривания. Элювий не перемещается, он остается на месте разрушенных пород. Естественно, что процессы формирования элювия развиваются на слабо расчлененном, выровненном рельефе, достигшем стадии зрелости. Именно в таких условиях и формируются коры выветривания, представляя собой остаточные продукты разрушения пород.

На различные особенности кор выветривания влияют (Сапожников, 1977): 1) биоклиматические условия; 2) рельеф местности; 3) время (длительность) процессов.

Биоклиматические условия определяют тип выветривания: гумидный (влажный), аридный (сухой), нивальный (холодный). Гумидные ландшафты, со значительным атмосферным увлажнением и богатой лесной растительностью, характеризуются накоплением огромных масс отмирающего органического вещества, которые перерабатываются почвенными микроорганизмами в органические кислоты. В связи с этим почвенные воды имеют кислую реакцию и активно разрушают минералы подстилающих пород. Аридные ландшафты отличаются травянистой растительностью, общая биомасса которой в десятки раз меньше биомассы лесов. Почвенные воды здесь имеют обычно нейтральную или слабощелочную реакцию, поэтому процесс разложения происходит менее активно, чем в гумидных зонах. В нивальных ландшафтах вообще преобладают физические (механические) факторы гипергенеза (Богатырев, 1988).

Рельеф определяет развитие двух типов кор (Богатырев, 1988). Автоморфная (элювиальная) кора образуется на месте, непосредственно за счет развитых здесь пород, например, на плоских водоразделах. Гидроморфная кора образуется в понижениях рельефа за счет сноса туда вещества истинными или коллоидными растворами. Связь между составами автоморфной и гидроморфной кор называют геохимическим сопряжением.

Время также является важным фактором формирования кор выветривания (Богатырев, 1988). В целом процесс формирования кор весьма длителен, он может растянуться на миллионы и даже десятки миллионов лет. За это время образуются коры различной мощности — от 1–2 м до 100–200 м. Гипергенный процесс по ряду причин может прерываться; погребенная реликтовая кора будет служить индикатором некогда существовавших физико-географических условий данного региона. Различают коры современные (формирующиеся в настоящее время) и древние (ископаемые) коры. Древние коры по составу делятся на главные типы.

1. **Латеритная кора.** Развивается в условиях тропиков на породах, обогащенных железом, титаном и алюминием. Важнейший фактор — окисление. Продукты этой коры обычно сложены окислами и гидроокислами указанных элементов и имеют кирпично-красный цвет.

2. **Каолиновая кора.** Формируется в условиях умеренного климата на породах гранитного состава, богатых калинатриевыми полевыми шпатами. Важнейший фактор — гидролиз. Кора сложена каолиновыми глинами с обломками неразложившихся полевых шпатов. Типичное замещение: $K[AlSi_3O_8] \longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$.

3. **Гидрослюдисто-глинистая кора.** Образуется в степной зоне умеренных широт, где осадков мало и гидролиз происходит слабо. Характерный минерал — монтмориллонит $(Al_2, Mg_3)[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$.

4. **Обломочная кора.** Формируется в пустынной зоне, горных областях и в тундре. В верхнем слое такой коры концентрируются пылеватые породы, ниже накапливаются пески, еще ниже — более крупные остроугольные обломки и так далее до почти неразрушенных коренных пород.

В самой верхней части любой коры выветривания, как древней, так и современной, в результате деятельности животных и растительных организмов располагаются почвы, т.е. слои (мощностью от нескольких сантиметров до 2–3 м), обогащенные органическими веществами и обладающие плодородием.

На поверхности Земли чрезвычайно развит процесс переотложения кор выветривания. Уже сформировавшиеся коры под воздействием различных факторов начинают разрушаться и вовлекаться в длительный процесс переноса и переотложения, вплоть до попадания в морские бассейны, где накапливаются морские осадки, переходящие затем в осадочные горные породы морского происхождения. В ходе переотложения часть материала остается на континентах, формируя различные генетические типы континентальных отложений.

1.2 Латеритное выветривание

Латеритное выветривание – геохимический тип коры выветривания (Короновский, 1991). Это процесс выветривания алюмосиликатных пород в условиях жаркого и теплого климата со сменой дождливых и сухих сезонов. Сопровождается образованием и накоплением в коре выветривания свободных гидроокислов алюминия и железа и приводит к возникновению латеритов. При латеритном выветривании происходит разложение всех неустойчивых в гипергенных условиях минералов материнских пород.

Термин «латерит» предложил английский геолог Ф. Бьюкенен (1807) для наименования железистой породы неясного возраста, развитой на юге Индии. Латериты залегают на алюмосиликатных породах различного состава, возникая в результате латеритизации, которая характеризуется, с одной стороны, интенсивным выносом кремнезёма (SiO_2) и оснований Na, K, Ca, Mg (свыше 90% общего их содержания в материнской породе), а с другой — накоплением оксидов Al, Fe, Ti в остаточных породах. Латериты имеют твёрдое, каменистое, пористое или землистое сложение; бобовую, трубчатую или пелитовую структуру без видимой слоистости. В зависимости от состава материнских горных пород, подвергавшихся выветриванию, различаются латериты бокситоносные, никеленосные, железистые, марганцевоносные, а также элювиальные россыпи золота, платины, алмазов, касситерита и др. Далее мы кратко рассмотрим эти типы.

Бокситоносные латериты формируются на осадочных, метаморфических и изверженных алюмосиликатных горных породах кислого, среднего и основного состава. Слагаемые ими коры выветривания характеризуются последовательностью зон (сверху вниз): железистая кираса, состоящая преимущественно из оксидов и гидроксидов железа; зона свободных гидроксидов алюминия и железа, представленная в основном элювиальными бокситовыми рудами; зона глинистых пород с сохранившейся структурой исходных материнских пород; зона дезинтеграции и начала гидратации, представленная слабыветрелыми материнскими породами; неизменённые алюмосиликатные породы (рис. 1). Сокращённый (азональный) профиль представлен в основном одним рудным горизонтом элювиальных бокситов, залегающих непосредственно на исходных неветрелых материнских породах. Крупнейшие месторождения сосредоточены в центральной и западной частях Гвинеи в бокситоносных районах: Боке-Гавал (основные месторождения: Синтиуру, разведанные запасы 501 млн. т, содержание Al_2O_3 46,6%; Диан-Диан, 300 млн. т, свыше 40%; Дюбула-Тагюрата, 431 млн. т, 40%); Фриа-Содиоре (Манга, 507 млн. т, 41,3%; Содиоре, 268 млн. т, 49,6%); Донгел-Сигон (Оре-Лити, 250 млн. т, 47%); Бантиниел (Касаги, 154 млн. т, 46,3%); Дабола (Текулу-Деял, 217 млн. т, 40-45%);

Туге (Пантиоло, 390 млн. т, 40-45%; Кокете, 391 млн. т, 40-45%); Дебеле — Киндиа (Дебеле, 44,4 млн. т, свыше 40%), Гана.

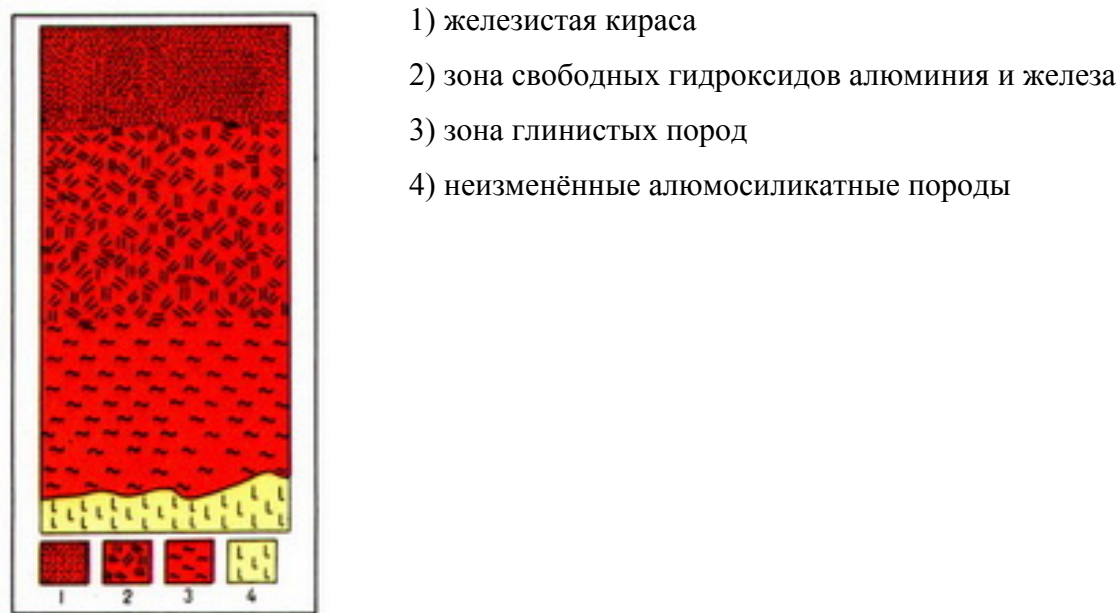


Рис. 1. Разрез коры выветривания бокситоносных латеритов

Никеленосные латериты образуются на ультраосновных породах, имеющих повышенное содержание железа, никеля, кобальта и хрома. В корях выветривания выделяются два вида профилей: полный (керолит-нонтронит-охристый) и сокращённый (керолит-охристый). Первый состоит из следующих зон (сверху вниз): охристо-кремнистых образований, нонтронитизированных серпентинитов, выщелоченных серпентинитов. В сокращённом профиле отсутствует зона нонтронитизированных серпентинитов. Месторождения никеленосных латеритов развиты в Новой Каледонии. Так же компании Antam принадлежит ряд крупных месторождений латеритного никеля общим объемом 400 млн тонн, содержащих не менее 6 млн тонн металлического никеля.

Железистые латериты - природно-легированные хромом и никелем, формируются в коре выветривания ультрабазитов. Рудные залежи являются верхней охристой зоной профиля древней коры выветривания серпентинизированных дунитовых и перидотитовых массивов. Ниже располагаются зоны силицифицированных и выщелоченных нонтронитизированных и карбонатизированных серпентинитов. Месторождения данного типа латеритов есть в Индонезии, Филиппинах.

Марганцевоносные латериты формируются на коренных породах, богатых марганцем, промышленные концентрации марганцевых руд возникают при наличии не менее 10-15% Mn в алюмосиликатных и 2-5% в карбонатных исходных породах. Наиболее качественные руды добываются на месторождениях латеритной коры выветривания кайнозойского возраста, развитой на докембрийских марганецсодержащих породах —

гондитах, джеспилитах, кодуритах и др. Содержание Mn в руде 25-56%. Такие месторождения широко развиты в современном тропическом поясе Земли — в Индии, Габоне, Гане, ЮАР, Бразилии и др.

Особенности строения латеритных кор выветривания

Химизм латеритного выветривания заключается в воздействии агентов химического и механического выветривания, в результате чего происходит дезинтеграция и разложение силикатов и алюмосиликатов материнской породы, постепенном выносе кремнекислоты, щелочных земель и гидратации, накапливающихся в породе окислов алюминия и железа, а также титана (Богатырев, 1983). Это приводит к появлению зональности, представляющей собой, закономерную смену определенных минеральных парагенезисов. По минеральному составу профиль латеритной коры выветривания можно разделить на следующие зоны (снизу вверх): 1) зона слаборазложенных материнских пород (зона первичных и гипергенных минералов), представлена в основном хлоритами, гидрослюдами, монтмориллонитом, нонтронитом, первичными минералами, 2) хлорит – гидрослюдистая (зона хлоритов, монтмориллонита, нонтронита), важнейшие минералы – гидрослюды, монтмориллонит, нонтронит, магнетит, ильменит, 3) каолинистая, важнейшие минералы – каолинит, галлуазит, гетит, гиббсит, анатаз, 4) гетит – гиббситовая (бокситовая), основные минералы: гиббсит, гетит, анатаз, бемит, гематит, 5) железистая кираса, представлена в основном окислами железа. Эти зоны, за исключением верхней, являются продуктами постепенного преобразования материнских пород, происходящего в течение длительного времени (Бушинский, 1975). Образующаяся при этом кора выветривания достигает мощности несколько десятков метров. Интенсивность латеритного выветривания зависит от климата, состава материнских пород (наиболее благоприятны для развития изверженные породы), наличия в материнской породе сульфидов (серная кислота, образующаяся при окислении сульфидов, ускоряет выветривание), а также от состава грунтовых и почвенных вод.

В отношении генезиса, латеритный профиль можно рассматривать как устойчивую низкотемпературную метасоматическую зональность, сформировавшуюся при инфильтрации атмосферных вод с растворенными в них CO₂ и органическими кислотами через материнские кристаллические, осадочные или метаморфические алюмосиликатные горные породы (Бронева, 1975). Для его формирования необходимо сочетание целого ряда факторов, основными из которых являются: постоянная высокая температура, большое количество осадков, наличие органики и, как следствие, продуктов ее разложения – высоко- и низкомолекулярных органических кислот, благоприятные тектонические режимы, наличие структурно – денудационного рельефа. От того, какое

время сохраняется сочетание этих факторов, зависит мощность коры выветривания, которая может варьироваться от первых метров, и менее, до 100 м. Следует отметить, что большинство из условий, необходимых для протекания процесса латеритообразования могут выполняться только в зонах тропического и субтропического климата. Именно этим и объясняется неравномерность распространения месторождений латеритных бокситов среди климатических зон Земного шара.

Выявление латеритной коры выветривания (особенно ископаемой) - важный критерий при поисках и разведках бокситов.

1.3 Полезные ископаемые латеритных кор выветривания.

Изучение коры выветривания приобретает в настоящее время все большее значение, так как наличие ее во многом определяет гипергенную и осадочную металлогению различных регионов. С корой выветривания непосредственно или косвенно связаны многочисленные залежи различных полезных ископаемых, в частности остаточные руды железа, силикатного никеля и кобальта, бокситы, накопления нерудного и другого минерального сырья, находящиеся непосредственно в коре выветривания (Сапожников, 1977).

В настоящее время изучение строения кор выветривания имеет большое теоретическое значение. Оно позволяет восстанавливать палеогеографическую обстановку времени их формирования. В отдельных случаях в древних корах выветривания металлы накапливаются в значительно большем количестве, чем в исходной породе, и приобретают промышленное значение. Так образовались месторождения никеля, кобальта и других металлов в древней коре выветривания ультраосновных пород Урала. Сюда следует также отнести различные виды глинистых образований кор выветривания, многие из которых являются керамическим и огнеупорным сырьем, обладают отбеливающими и другими свойствами. При этом большое значение имеет изучение и глин, возникших за счет переноса и переотложения глинистых образований автоморфных кор выветривания. В элювиальных образованиях нередко заключены некоторые россыпные месторождения, такие, как золото, платина, алмазы, касситерит и др., находящиеся в исходных (материнских) породах в рассеянном состоянии. Во время формирования коры выветривания они как химически и механически стойкие вещества высвобождались и обогащали элювиальные образования (Короновский, 1991).

Остаточные бокситы образуются в зоне гипергенеза, в субэвразальных условиях при выветривании алюмосиликатных пород: глинистых и углистых сланцев, аргиллитов, эффузивов основного состава, щелочных пород и др (Богатырев, 2009). По минеральному

составу они преимущественно бёмитовые и гиббситовые. Содержание в них Al_2O_3 обычно составляет 45—60 %, кремнезема 1—6 %. Месторождения остаточных бокситов известны в Африке, Австралии, Америке, Индии. Остаточные бокситы на территории СНГ формировались в широком временном интервале: верхнемеловые и олигоценовые в Сибири, верхнетриасовые на Украине и в Средней Азии, верхнедевонские в районах КМА, Тимана, а также Тихвина и Онеги.

2. Характеристика объекта исследования.

Покровы латеритных кор выветривания и генетически связанные с ними бокситовые месторождения известны на многих территориях Земного шара, но распределены они крайне неравномерно. Абсолютное большинство месторождений латеритных бокситов приурочены к зонам субтропического и особенно тропического климата, и это неслучайно, ведь только в этих зонах присутствуют условия, необходимые для протекания процессов латеритообразования. Среди всех континентов наибольшие площади покровов латеритных кор выветривания расположены в Африке. Они распространены в западной части континента в областях с большим среднегодовым количеством осадков и обильным растительным покровом.

На сегодняшний день в Африке сконцентрировано около 80% мировых запасов Al и значительная их часть находится на территории Гвинеи (Мамедов, 2010). Эта страна расположена в крайней западной части Африканского континента, наиболее выступающей в Атлантический океан (Рис. 2). Уникальность Гвинейской бокситорудной провинции объясняется тем, что здесь на сравнительно небольшом участке (1000×1000 км²) совмещены благоприятные факторы: широкие поля структурно-денудационного рельефа Либерийского щита, приуроченность к влажному тропическому поясу и благоприятные тектонические режимы в течение кайнозоя. Все это обуславливает наличие покровов латеритных кор выветривания почти на всей территории страны.

Общие сведения.

Район работ расположен на северо-западе Гвинеи (рис.2). Площадь имеет естественные границы в виде долины реки Когон (на западе и юго-западе), а также ее крупных правых притоков – Lingouou (на севере) и Bogoou (на юге). Район работ приурочен к ландшафтно-климатической зоне влажных саванн и лесосаванн. Климат территории тропический, переменновлажный, характеризующийся чередованием дождливого (июнь – октябрь) и сухого (ноябрь – май) сезонов в годовом цикле. Среднегодовая температура в районе колеблется от 24 до 30°C. Самый жаркий период приходится на конец марта – середину мая, когда температура часто поднимается до 35-37°C и выше.



Рис. 2 Карта Гвинеи (красной точкой отмечен район исследований).

Рассматриваемая территория в региональном плане, располагается в западной части Гвинейской синеклизы и приурочена к ядру и северо-восточному крылу крупной синклинальной структуры Бове, вытянутой в север-северо-западном направлении. Так же стоит сказать, что изучаемая территория приурочена к северо-западным отрогам платообразного поднятия Фута-Джалон. Рельеф представляет собой ступенчатое плато, расчлененное глубокими врезами долин рек и ручьев бассейна реки Kogon. На плоских, пологоволнистых и пологоступенчатых вершинных поверхностях бовалей (это обособленные плосковерхние возвышенности и водораздельные массивы с абсолютными отметками 200-510 м. и относительными превышениями (над долинами рек и ручьев) от 80-120м до 300-400м) чередуются участки травянистой, кустарниковой и лесной растительности. Вдоль водотоков обычно растут густые галерейные леса.

Геология коренного субстрата и покровных образований

Коренные породы в районе работ представлены алевролитами, алевро-аргиллитами и аргиллитами верхней пачки и песчаниками и алевро-песчаниками нижней пачки свиты Фаро девонского возраста, которые являются наиболее благоприятным субстратом для латеритного бокситообразования. Магматические породы представлены долеритами мезозойского возраста, слагающими многоярусные субпластовые тела (силлы). Залегание коренных пород субгоризонтальное, обусловлено положением территории вблизи осевой части синклинали Бове. Широким распространением пользуются молодые континентальные образования: делювиальные, делювиально-пролювиальные отложения склонов и шлейфов, аллювий высоких террас и отложения современных речных долин.

Все древние и молодые породы на дневной поверхности интенсивно переработаны латеритными процессами с образованием сплошного чехла латеритных кор выветривания. На выровненных поверхностях бовалей и пологих склонах сформировался мощный латеритный покров, в котором, при благоприятных условиях, образовались залежи бокситов.

Таким образом, коренной субстрат в пределах изученных бовалей представлен субгоризонтально залегающей толщей чередования терригенно-осадочных пород девона с силлами мезозойских магматических пород (долеритов).

В пределах всех бовалей сплошным чехлом развиты латеритные коры выветривания. Независимо от материнского субстрата, по которому они сформированы, в вертикальном разрезе четко выделяется 2 генерализованных горизонта: нижний горизонт – полиминеральные и каолинитовые глины; верхний горизонт – собственно латеритный покров, сложенный в основном гидроксидами и оксидами железа и алюминия

Латеритный покров является рудовмещающей толщей, внутри которой бокситы обычно слагают большую часть разреза, либо отдельные линзы и горизонты, латерально сменяющиеся железистыми латеритами ($Al_2O_3 < 40\%$).

Строение латеритного покрова осложняется тем, что мощность прослоев различных литологических комплексов коренного субстрата сопоставима с мощностью латеритной коры выветривания. Поэтому субстрат часто составной, включает как алевро-аргиллиты девона, так и долериты.

Горизонт глин коры выветривания

Глинистый горизонт в пределах бовалей повсеместно развит по коренным породам девона и долеритам. Он сложен типичными элювиальными псевдоморфными глинами, образовавшимися за счет выветривания коренных пород в гидроморфных (обводненных) слабопроточных условиях. Его строение практически не различается для отмеченных типов коры выветривания. Глинистый горизонт имеет классическую для латеритных кор выветривания минералого-геохимическую зональность, и разделяется на две зоны: нижняя часть – полиминеральные глины (зона сапролита); верхняя часть – каолинитовые глины (зона литомаржа).

В *зоне полиминеральных глин* наряду с каолинитом развит монтмориллонит (в аподолеритовых разрезах), либо гидрослюды и хлорит (в разрезах по алевро-аргиллитам). Характерен кварц. Здесь обычно сохраняются фрагменты слабовыветрелых коренных пород и исходные минеральные фазы, постепенно исчезающие вверх по разрезу. По совокупности процессов зона полиминеральных глин является зоной начального разложения материнских пород с преобладающим выносом вещества.

Зона каолининовых глин сложена в основном каолинитом. В нижней части этой зоны продолжается достаточно интенсивный вынос кремния, а в верхней происходит небольшой привнос алюминия и железа.

Для пород глинистого горизонта характерно унаследование текстурных и структурных признаков коренных пород. При формировании по долеритам они имеют пятнистую и крапчатую окраску, а по алевро-аргиллитам – тонкополосчатую и линзовидно-полосчатую. Мощность глинистого горизонта меняется в широких пределах. На поверхности бовалей она составляет 5-20 м, в зонах разломов может еще увеличиваться.

Собственно латеритный покров (бокситоносная толща)

В вертикальных разрезах классических латеритных покровов *in situ* наблюдается определенная минералого-геохимическая и литологическая зональность.

Переходный горизонт или зона собственно латеритизации. В нижней части латеритного покрова, вплоть до границы с горизонтом глин, повсеместно развиты железистые породы, в пределах которых снизу вверх происходит накопление железа и алюминия и почти полный вынос кремния (Мамедов, 2005), т.е. происходит собственно латеритизация – переход каолининовых глин в латериты. Эта часть разреза была выделена как переходный горизонт (Мамедов, 1977, 2001). Внутри него также выделяются две подзоны: нижняя часть – железистые латериты с глинистыми гнездами; верхняя часть – железистые латериты с глиноземистыми прожилками.

Нижняя часть сложена в основном гетитом и каолинитом с небольшой примесью гиббсита (Мамедов, 1985). Здесь, в связи с резким увеличением содержания железа, формируются плиты плотных высокожелезистых пород – ферриплантитов.

В верхней части глинистые гнезда и прослои практически полностью исчезают, замещаясь железисто-глиноземистым и глиноземистым материалом. Здесь за счет привноса глинозема и выноса как кремния, так и железа, происходит замещение железистых латеритов бокситами.

Породы переходной зоны имеют рыхло-каменистое сложение, и также как залегающие ниже породы глинистого горизонта сохраняют текстурные и структурные признаки коренного субстрата.

Бокситовый горизонт залегает выше по разрезу коры выветривания. В классических разрезах латеритного бокситоносного покрова в данном регионе обычно наблюдается следующая зональность (Мамедов, 1977, 1984, 2005): нижняя часть – зона светлых бокситов; верхняя часть – зона красноцветных бокситов.

В нижней части разреза, над переходным горизонтом, бокситы обладают светлой окраской и имеют менее железистый и более высокоглиноземистый состав. Здесь за счет отсутствия кислорода и накопления углекислого газа железо становится геохимически подвижным и выносится (Мамедов, 2011).

В верхней части разреза, напротив, в окислительных условиях в присутствии свободного кислорода более активно накапливается железо; эта часть разреза сложена более железистыми красноцветными бокситами. Зачастую концентрация железа увеличивается настолько, что в самой верхней части покрова образуются существенно железистые латериты - железистая кираса.

Породы рыхлой вскрыши бокситовых тел.

В пределах бовалей на породах латеритных покровов повсеместно развиты современные рыхлые сероцветные образования изменчивой (от первых сантиметров до 1-1.5 м) мощности – почвенно-растительный покров. Эти образования являются рыхлой вскрышей над рудными телами, а также по трещинам заносятся в бокситовый горизонт.

Глава 3. Инструментальные и экспериментальные методы исследования.

3.1. Анализ проб методом ICP-MS.

Масс-спектрометрия - метод исследования вещества путём определения отношения массы к заряду (качества) и количества заряженных частиц, образующихся при том или ином процессе воздействия на вещество (Музгин, 1998). Приборы, которые используются в этом методе, называются масс-спектрометры или масс-спектрометрические детекторы. Эти приборы имеют дело с материальным веществом, которое состоит из мельчайших частиц - молекул и атомов. С помощью масс-спектрометров устанавливают что это за молекулы (то есть, какие атомы их составляют, какова их молекулярная масса, какова структура их расположения) и что это за атомы (то есть их изотопный состав). Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества. Масс-спектрометрия измеряет их массы, вернее соотношение массы к заряду (Карандашев, 2007). Для этого используются законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом поле. Масс-спектр - это просто рассортировка заряженных частиц по их массам (точнее, по отношениям массы к заряду). Чтобы получить масс-спектр надо превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы - ионы. Этот процесс называется ионизацией. В нашем случае мы имеем дело с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP), которая образуется внутри горелки с горящим аргоном. Для того чтобы ввести атомы и молекулы интересующего вещества в плазму, мы переводили его в слабоподкисленный раствор и распыляли в плазму в виде аэрозоля. Получаемые ионы могут быть вытянуты из области образования, ускорены и сфокусированы с помощью электрических полей (системы электродов, называемых элементами ионной оптики), после чего начинается сортировка ионов по массам. Происходит это в той части масс-спектрометра, которая называется "масс-анализатором" (MS). Ионы в индуктивно-связанной плазме генерируются при атмосферном давлении, в то время как получить масс-спектр можно лишь при давлении меньше чем 10^{-7} мБар, в связи с чем между ICP и MS расположен интерфейс в виде "узкого горла". Из-за большого перепада давлений между источником индуктивно-связанной плазмы и первой стадией откачки, ионы засасываются в пространство интерфейса, где ускоряются до сверхзвуковых скоростей.

Одним из главных ограничений метода прямого элементного анализа являются масс-спектроскопические интерференции. Они вызываются атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же номинальную массу, что и изотоп анализируемого элемента. Результирующий интерферирующий сигнал может исказить или полностью перекрыть истинный аналитический сигнал, так что точность определения, равно как и предел обнаружения элемента, значительно ухудшаются. Уменьшить интерференцию можно при увеличении разрешения, хотя это влечет за собой уменьшение чувствительности прибора.

Высокое масс-спектральное разрешение достигается на приборах с двойной фокусировкой при использовании магнитного и электростатического полей (как в использованном нами приборе Element - 2). Сердцем прибора с двойной фокусировкой является магнит. Если ионы, имеющие одинаковую энергию, но различающиеся по массам, входят в магнитное поле перпендикулярно его направлению, они пролетают через это поле по круговым траекториям под действием силы Лоренца. Радиусы их траекторий зависят от массы иона, что ведет к дисперсии по массам.

Если же пучок ионов проходит через поле с определенным углом, то фокус этого пучка лежит позади магнитного поля. Разделение по массам в этом случае может быть реализовано путем помещения щели позади магнитного поля в точке фокуса, что приведет к выбору четко определенных радиусов траекторий и масс. Уменьшение ширины щели может быть использовано для увеличения масс-спектрального разрешения.

В случае, когда энергии ионов несколько различаются, возникает дисперсия, ведущая к расширению пика и, как следствие, уменьшению чувствительности. Для решения данной проблемы, используется электрическое поле, дополнительно фокусирующее ионы.

Для определения применялся одноколлекторный масс-спектрометр ELEMENT - 2 фирмы Thermo Finnigan. Для определений необходим постоянный фон раствора, представленный HNO_3 концентрации 3%. Для учета изменений интенсивности подачи пробы и других причин временной нестабильности в нее добавлялся внутренний стандарт, подобранный таким образом, чтобы содержание его в пробе было незначительно.

3.1.1. Методика кислотного разложения.

Анализ проб методом ICP-MS проводится из водных растворов и основной задачей подготовки проб является получение водного раствора, с концентрацией анализируемых элементов находящейся в допустимых пределах. Для твёрдых проб необходимо кислотное разложение и последующий перевод их в раствор. На первом этапе породы истираются до размера «аналитической пудры», у нас уже были готовые навески породы истертые на

производстве до размера 100-150 мкм. На производстве выдерживается следующий порядок отбора представительной пробы: материал квартавался с помощью стандартного сепаратора (стандартный делитель Джонсона) до 3-3,5 кг, затем просушивались на воздухе под солнцем (с целью защиты проб от загрязнения, на полевых базах выбирались открытые площадки, максимально защищенные от привноса пыли, пробы раскладывались на индивидуальных металлических поддонах), просушенные пробы дробилась на щековой дробилке до 2мм (перед дроблением производилось контрольное взвешивание пробы), контроль дробления проб осуществлялся путем просеивания материала через сито с размером ячейки 2 мм, материал, оставшийся на сите, подвергался повторному дроблению до тех пор, пока количество материала, прошедшего через сито, составляло не менее 95% от массы исходной пробы; после дробления пробы квартованием с помощью стандартного сепаратора (делителя) сокращались до 600 г. и просушивались в сушильных шкафах в течении 4-5 часов при температуре 105°C; истирание проб проводилось до размерности 100 меш на дисковых истирателях; после истирания отбирались рядовые пробы весом 50 грамм, из которых и брались навески для кислотного разложения.

В предварительно вымытый кислотой и высушенный в эксикаторе тefлоновый виал берётся навеска анализируемой пробы массой около 100 мг. Истинная масса навески должна быть записана с точностью, обеспечиваемой весами.

Далее к навеске пробы добавляется пипет-дозатором смесь концентрированных (дополнительно очищенных методом перегонки) плавиковой и азотной кислот (в отношении $\text{HF}:\text{HNO}_3=5:1$), и 0,5 мл соляной кислоты. Плотнo закрытые крышками виалы устанавливаются в микроволновую печь на 1000с при мощности нагрева 50 Вт.

Микроволновое излучение (МВИ) – один из видов неионизирующего электромагнитного излучения, частоты которого расположены между инфракрасной областью и радиочастотами в диапазоне 300–30 000 МГц (Кубракова, 2006). Для применения в промышленности, науке и медицине используется, главным образом, частота 2450 МГц. Механизм взаимодействия МВИ с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеянии ее в виде тепла. Хотя частота МВИ соответствует вращательному движению молекул, в конденсированном состоянии, где, в отличие от газовой фазы, свободное движение молекул отсутствует, поглощение энергии немедленно приводит к ее перераспределению между молекулами и гомогенному разогреву среды. При воздействии МВИ на растворы передача энергии осуществляется по двум механизмам: за счет переориентации диполей растворителя и в результате перемещения в нем заряженных ионов растворенного вещества, т.е. посредством дипольного вращения и ионной проводимости. В отличие от традиционного термического

нагрева, микроволновый нагрев осуществляется равномерно по всему объему, вследствие чего температура раствора оказывается выше его окружения (стенок сосуда, газовой фазы над раствором и т.д.), и раствор может нагреться до температуры, превышающей температуру кипения при атмосферном давлении. Кроме того, в гетерогенных системах возможны термические эффекты на границе раздела фаз, обусловленные межфазной поляризацией. Неоднородность нагрева, связанная с различной способностью веществ поглощать энергию МВИ, приводит к нетривиальным результатам при бъемном удалении воды, синтезе на твердых поверхностях, получении и использовании катализаторов.

По завершении программы виалы охлаждаются в печи и затем вскрываются под тягой и конденсат с крышек виалов количественно переносится в основной объём, трижды споласкивая крышку 0.5 мл смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (всего 1.5 мл).

Открытые виалы выпариваются до сухих солей под ИК-лампой. Для перевода солей в хлориды трижды повторяется добавление соляной кислоты (всего добавляется 4.5 мл HCl).

Перед переносом в пробирки добавляется 1.5 мл HCl и после некоторого нагрева под лампой растворы переносятся в полипропиленовые пробирки многократным споласкиванием виал 3% HNO_3 с доведением массы итогового раствора до 50г. Масса полученного раствора взвешивается и записывается в лабораторный журнал с точностью, обеспечиваемой весами. Раствор тщательно перемешивается и выдерживается в течение 3-х суток до полного растворения осадка.

У данной методики разложения есть некоторые ограничения, в частности возможно неполное разложение пробы, содержащей высокие концентрации органического вещества, шпинелиды, циркон, топаз, берилл, рутил, графит, касситерит и другие минералы, устойчивые к используемой смеси кислот.

Для дальнейших исследований были разложены образцы из латеритной коры выветривания Гвинеи (приложение 1): глинистые латериты, бокситы, железистые латериты, глины и коренные породы (алевролиты, долериты, аргиллиты). Всего 20 образцов. Для контроля полноты разложения и качества анализа был разложен аттестованный стандартный образец NBS SRM 697 Bauxite Dominikana.

3.1.2. Метод расчета итоговый концентраций.

Перед анализом высокоминерализованные пробы необходимо развести до концентраций элементов около 10 мкг/л и ниже в соответствии с требованиями определения на приборе. Мы брали 10 мл HNO_3 3% и добавляли аликвоту пробы 200 μ . Таким образом, итоговое разведение составило 2500 раз по сравнению с содержаниями в

исходном твердом образце (500 раз при разложении и 50 раз при разведении). В качестве внутреннего стандарта мы добавили In, с концентрацией 1472 мкг/л. Мы рассчитали необходимое количество In на 10 мл пробы (которое составило 0,007 мл), чтобы концентрация в анализируемом растворе составила 10 мкг/л. Для построения калибровочной кривой были приготовлены растворы из 68-элементного стандарта фирмы «HPS» путем последовательного разбавления до 100 мкг/л, 10 мкг/л, 2 мкг/л, 0,5 мкг/л, 0,1 мкг/л, 0,02 мкг/л, 0,005 мкг/л, 0,001 мкг/л. Точность взятия аликвот контролировалась весовым методом.

В пробах были проанализированы следующие элементы: Li, Be, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Th, Bi, U, P, Ca, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Gd, Sc. Но в нашей работе мы рассмотрим только некоторые из этих элементов. Результаты приведены в приложении 2.

Прибор “Element-2” в качестве результата выдает среднюю интенсивность сигнала в ходе измерения для каждого элемента. Эти данные необходимо пересчитать в концентрации элементов в пробах. Пересчет производился согласно методикам, разработанным в лабораториях кафедры геохимии.

Для пересчета концентраций для микрокомпонентов определялись параметры зависимости интенсивности сигнала прибора от концентрации раствора. Для этого использовалось уравнение :

$$\ln(I - I_{\phi}) = A \ln C + B$$

I - интенсивность сигнала;

I_{ϕ} - фоновая интенсивность;

C - концентрация элемента в растворе;

A - параметр, показывающий насколько зависимость нелинейна;

B - характеризует чувствительность метода относительно данного элемента.

После этого рассчитывалась концентрация элемента в анализируемых растворах, для чего использовалось уравнение:

$$C_i = \exp\left(\frac{\ln(I_i - I_{\phi}) - B}{A}\right)$$

I_i – интенсивность сигнала в i -ой пробе;

I_{ϕ} , A , B – ранее подобранные коэффициенты градуировочной зависимости;

C_i – концентрация элемента в i -ой пробе.

Также строился график зависимости логарифма интенсивности от логарифма концентрации как для измеренных, так и для рассчитанных значений, после чего подбирались параметры A , B и значение I_{ϕ} , наиболее точно описывающие градуировочную зависимость. Пример такого графика приведён на рисунке 3.

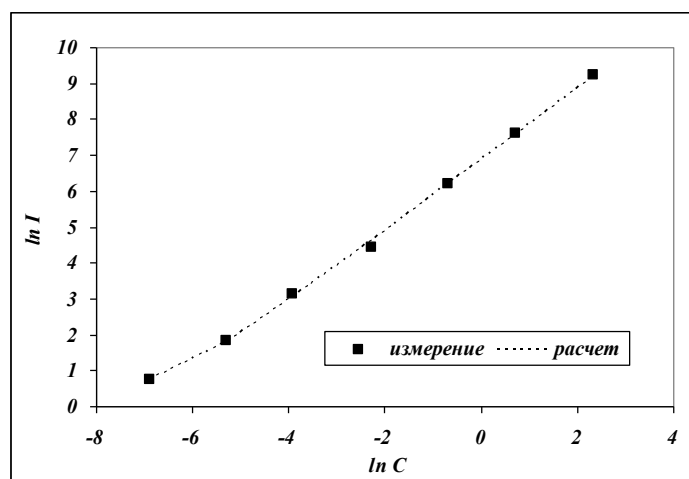


Рис. 3. Зависимость логарифма интенсивности сигнала от логарифма концентрации элемента в стандартных растворах после подбора параметров градуировочной зависимости.

Затем по формуле рассчитывалась концентрация определяемого элемента в исходном растворе:

$$C_0 = C_i \cdot m_i / m_0$$

C_0 – концентрация элемента в исходном растворе;

C_i – измеренная концентрация элемента в пробе;

m_0 – масса аликвоты, использовавшейся в ходе разведения раствора;

m_i – финальная масса измеряемого раствора, получившаяся в ходе разведения.

После этого рассчитывалась концентрация элемента в анализируемых растворах, для чего использовалось уравнение:

$$C_i = \frac{(I_i - k_i I_\phi)}{K}$$

I_i – интенсивность сигнала в i -ой пробе;

I_ϕ, A, B – ранее подобранные коэффициенты градуировочной зависимости;

C_i – концентрация элемента в i -ой пробе;

k_i – вклад интенсивности сигнала фона в общую интенсивность сигнала i -ой пробы;

K – угловой коэффициент градуировочного графика.

Помимо изучаемых проб, в каждую серию анализа был включен стандарт NBS SRM 697 Bauxite Dominicana для контроля аналитических ошибок, была посчитана величина относительной случайной погрешности (повторяемость), относительная систематическая ошибка, минимальная определяемая концентрация, и доверительный интервал (Гмурман, 2003). Результаты расчета ошибки измерения приведены в таблице 1. Для расчета относительной систематической ошибки были использованы значения из базы данных GEOREM для Sr, Th, U, Co, Ni (Jochum, 2005).

Относительная случайная погрешность (повторяемость) была рассчитана по формуле:

$$RSD = \left| \frac{SD}{\bar{C}} \right| \cdot 100\%$$

Относительная систематическая ошибка:

$$\delta = \left| \frac{C_{\text{паспорт}} - \bar{C}}{C_{\text{паспорт}}} \right| \cdot 100\%$$

Доверительный интервал:

$$\text{Доверительный интервал} = \bar{C} + t_{\frac{1-\alpha}{2}, n-1} \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

где $\bar{C}$ - среднее измеренное содержание элемента

$C_{\text{паспорт}}$ – паспортное содержание элемента

n – количество измерений

SD – стандартное отклонение

t – табличное значение коэффициента Стьюдента

Таблица 1.

	Li	Rb	Sr	Th	U	V
GeoRem, г/г			400,4	32,7	7,2	
Паспорт, г/г						352,9
среднее	46,5	7,3	400,1	26,8	5,3	259,3
SD	1,3	0,1	3,6	1,0	0,1	3,9
RSD %	2,9	0,7	0,9	3,5	2,1	1,5
δ, %			0,1	18,0	26,4	26,5
Доверительный интервал	1,7	0,1	4,5	1,2	0,1	4,9
Минимальная определяемая концентрация, мкг/л	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
GeoRem, г/г	68,8	209		303,3		
Паспорт, г/г				297		
среднее	56,5	353,1	113,7	258,6	35,5	
SD	0,8	6,2	2,7	8,2	0,5	
RSD %	1,5	1,7	2,4	3,2	1,3	
δ, %	17,8	68,9		13,0		
Доверительный интервал	1,0	7,7	3,4	10,2	0,6	
Минимальная определяемая концентрация, мкг/л	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,18	$5 \cdot 10^{-3}$	

Также было проведено сопоставление с разложениями предыдущих серий, выполненных Макаровой М.А. для определения ошибки разложения. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

	Li	Rb	Sr	Th	U	V	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
среднее 1	51,1	8,2	446,2	29,7	6,1	297,4	63,1	335,2	128,2	238,5	39,9
среднее 2	51,5	8,3	445,7	29,8	6,1	309,2	63,1	330,4	132,3	231,2	40,2
среднее 3	57,7	9,0	463,5	32,7	6,7	344,2	69,3	390,5	165,5	296,0	43,1
среднее 4	57,2	9,2		33,9	7,0		65,2	366,2	141,7	290,1	43,1
Среднее	54,4	8,7	451,8	31,5	6,5	316,9	65,2	355,6	141,9	263,9	41,6
SD	3,5	0,5	10,1	2,1	0,4	24,3	2,9	28,2	16,7	33,8	1,8
RSD %	6,5	5,5	2,2	6,8	6,9	7,7	4,5	7,9	11,8	12,8	4,2
Доверительный интервал	5,6	0,8	16,1	3,4	0,7	38,7	4,6	44,8	26,6	53,8	2,8

3.2 Потенциометрический анализ.

Данный метод относится к электрохимическим методам анализа, основанных на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве (Дорохова, 1991). Метод потенциометрического определения ионов в растворах с использованием ионоселективных электродов заключается в измерении разности потенциалов (ЭДС) измерительного электрода и электрода сравнения.

Главными положительными особенностями ионоселективных электродов являются следующие: а) определения ионов сравнительно быстры и эффективны, б) растворы при измерениях не требуют сложной предварительной подготовки, в) объем воды, необходимой для определения, незначительный, г) возможно определять компоненты в непрозрачных и мутных водах, д) возможность определений именно активностей ионных форм компонентов в водах, а также непосредственно *in situ*.

Теоретические основы ионометрии были заложены В. Нернстом, который в 1889 году вывел уравнение для равновесных электродных потенциалов. Теория Нернста базировалась на представлениях об осмотическом давлении ионов в растворах и металлах, в дальнейшем эти воззрения были оставлены и заменены электрохимической теорией возникновения потенциалов.

В потенциометрическом анализе используется зависимость между активностью определяемого в растворе вещества и электродвижущей силой (ЭДС) электрохимической ячейки, в которую это вещество входит в качестве одного из компонентов равновесной системы.

Зависимость ЭДС электронной системы от измеряемой активности определяемого иона описывается уравнением Нернста $E_p = E^0_{Ox/Red} + (RT/nF) \cdot \ln(a_{Ox}/a_{Red})$, где E^0 - стандартный потенциал (стандартная Э.Д.С. ячейки), R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, F - число Фарадея, n - число электронов, принимаемых одной молекулой определяемого вещества. Или уравнение можно записать таким образом

$$E = E_0 + S \cdot pH \quad (3.1),$$

где E - это разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродом (ЭДС), мВ; E_0 - это значение ЭДС электронной системы в начальной точке диапазона измерений, мВ; S - угловой коэффициент наклона электронной функции (крутизна), величина которого зависит от температуры раствора.

$$pH = -\lg a \quad (3.2),$$

где a - это активность или эффективная концентрация свободных ионов в растворе, связанная с концентрации соотношением:

$$a = kC \quad (3.3),$$

где C - это молярная концентрация, k - коэффициент активности.

Постоянство коэффициента активности достигается при поддержании одинаковой ионной силы в анализируемых и калибровочных растворах путем добавления фоновое электролита. Угловой коэффициент остается постоянным, если не меняется температура. Таким образом, при постоянной ионной силе раствора и температуре можно получить линейную зависимость ЭДС электродной системы от концентрации определяемого иона в широком диапазоне концентраций в соответствии с уравнением (3.1).

Зависимость ЭДС электродной системы от измеряемой активности при использовании режима термокомпенсации выражается уравнением (Руководство, 2011):

$$E = E_n + St_{теор} (pH - pH_n) \quad (3.4),$$

где E - ЭДС электродной системы, погруженной в исследуемый раствор, мВ; pH – отрицательный десятичный логарифм активности иона в исследуемом растворе; E_n , pH_n – координаты изопотенциальной точки электродной системы; $St_{теор}$ – значение коэффициента наклона (крутизны) электродной системы при данной температуре, мВ/pH, определяемое по следующему уравнению: $St_{теор} = \alpha(273,16+t)/n$, где α – это температурный коэффициент крутизны, который равен 0,1984; t – температура исследуемого раствора; n - заряд иона.

Данный вид электродной функции (3.4) характерен для электродов с нормируемыми координатами изопотенциальной точки (например, рН-электродов).

В большинстве потенциометрических методов анализа ионную силу растворов поддерживают постоянной путем добавления к пробе избытка индифферентного электролита, который не оказывает непосредственного влияния на установившееся в ячейке сложное равновесие, а влияет на него косвенно, через изменение ионной силы (Галюс, 1974). Таким образом, изменения концентрации определяемого вещества не оказывают заметного влияния на коэффициент активности, в результате чего достигается требуемая зависимость между ЭДС ячейки и концентрацией определяемого вещества.

В настоящее время ион-селективные электроды мембранного типа нашли широкое применение. При использовании мембранного электрода электрический ток переносится через мембрану с помощью ионов от анализируемого раствора в раствор по другую сторону мембраны, в котором перенос зарядов на металлический электрод происходит при постоянных условиях. Селективность электрода к данному сорту ионов определяется механизмом переноса ионов через мембрану.

Первыми из ион-селективных мембранных электродов стали известны стеклянные электроды, широко применяемые до настоящего времени. Эти электроды состоят из мембраны из ион-селективного стекла, выдуваемой на конце стеклянной трубки, не обладающей ион-селективными свойствами (Лопатин, 1975). Трубку заполняют соответствующим раствором, в который погружен внутренний $\text{AgCl}|\text{Ag}$ -полуэлемент, как еще один электрод, соединенный экранированным кабелем с измерительным прибором. В качестве электрода сравнения – внутреннего, и выносного – почти всегда применяется хлорсеребряный электрод. Раствор внутри стеклянного электрода содержит ион, на который реагирует электрод сравнения (на практике обычно хлорид-ион), и ион, на который реагирует мембрана электрода.

В целом природа ионов, на которые реагирует электрод, определяется составом стекла мембраны. Твердые мембраны изготавливаются из смеси твердых либо кристаллических веществ, в состав которых входит определяемое вещество. Определяемое вещество либо само участвует в переносе зарядов, либо контролирует концентрацию переносящих заряды ионов через равновесное произведение растворимости у поверхности мембраны.

Твердую мембрану твердотельных (не стеклянных) электродов обычно укрепляют на конце пластмассовой трубки, заполняемой затем раствором, содержащий ион, на который реагирует электрод. И, наконец, в эту трубку также погружают внутренний $\text{AgCl}|\text{Ag}$ -полуэлемент. Раствор, заполняющий трубку, следовательно, должен содержать

ионы, устойчиво обратимые к материалу внутреннего $\text{AgCl}|\text{Ag}$ -полуэлемента. В качестве этого электрода, как было сказано, также обычно используют хлорсеребряный электрод.

Вторая часть потенциометрической ячейки для замыкания гальванической цепи через рабочий раствор состоит из $\text{AgCl}|\text{Ag}$ -электрода сравнения, потенциал которого входит в общую ЭДС ячейки как постоянная величина. Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в растворе постоянной концентрации веществ, на которые он реагирует. Электрический контакт осуществляется посредством жидкостного соединения.

Принципиально в полуэлементе сравнения можно использовать любой электрод (каломельный, таламидный, сульфатно-ртутный), но в большинстве случаев используется хлорсеребряный из-за невысокой его стоимости, низкого электрического сопротивления и хорошей изученности. Хлорсеребряные электроды (Ag/AgCl) изготавливают путем электролитического нанесения хлористого серебра на серебряную проволоку. Электроды погружают в растворы хлористого калия (в насыщенный раствор), которые находятся в сосудах.

Заключительное звено электрической цепи – это измерительный прибор, показывающий разность потенциалов или ЭДС (в милливольтках).

Главные аналитические приемы в использовании ионоселективных электродов при определении концентраций растворенных компонентов в воде – это прямое потенциометрическое определение и метод добавок. Прямые потенциометрические определения концентраций сводятся к измерению ЭДС измерительных цепей, которые предварительно откалиброваны по стандартным растворам с известной концентрацией определяемого компонента. Метод добавок предполагает введение в исследуемый раствор определенного количества определяемого компонента, и по измерению ЭДС измерительной цепи можно судить об исходной концентрации.

В основу работы анализаторов положен метод построения градуировочного графика зависимости ЭДС электродной системы от концентрации стандартных растворов с известной концентрацией и последующего нахождения концентрации анализируемого раствора по измеренному в нем значению ЭДС электронной системы.

На рисунке 4 приведена калибровочная кривая для измерения кислотности раствора при помощи комбинированного электрода ЭСК-10601/7. Измерения проводились на четырехканальном анализаторе жидкости «рН-метр_иономер «Эксперт-001-3-04»» производства фирмы Эконикс-Эксперт. Пределы основной абсолютной погрешности анализатора при определении рН в комплекте с измерительным электродом составляют

0,05. (Руководство, 2011) Калибровка проводилась при помощи градуировочных растворов, разведенных в лаборатории кафедры геохимии (таблица 3).

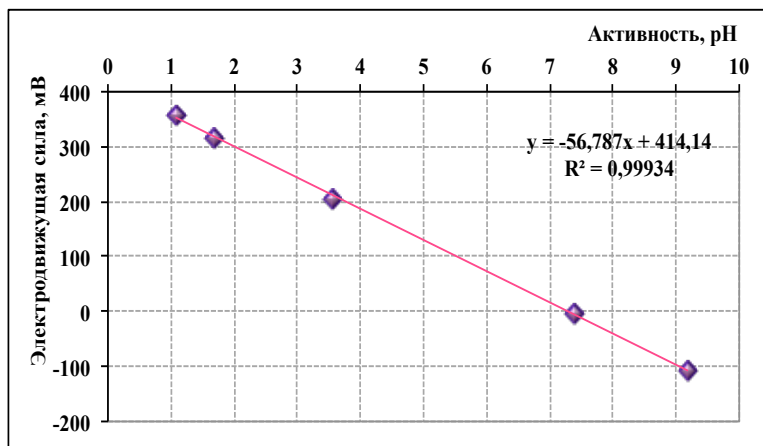


Рис. 4. Градуировочный график зависимости электродвижущей силы электродной системы от активности иона водорода в растворе.

Таблица 3.

pH	1,08	1,68	3,56	7,4	9,18
Э.Д.С. мВ	359,5	315,5	205,6	-2,7	-107,6

Для определения ошибки измерения нами были измерены буферные растворы, не участвовавшие в калибровке электрода (таблица 4).

Таблица 4.

для pH=3.56										
	Измеренные значения					среднее	SD	RSD, %	δ, %	Дов-й интервал
ЭДС, мВ	205,5	206,5	207,4	207,3	206,6	206,66	0,68	0,33		
pH рассч.	3,67	3,66	3,64	3,64	3,65	3,65	0,01	0,33	2,63	0,01
для pH=6.86										
	Измеренные значения					среднее	SD	RSD, %	δ, %	Дов-й интервал
ЭДС, мВ	21,7	21,5	22,2	22,3	22,3	22	0,37	1,7		
pH	6,91	6,91	6,9	6,9	6,9	6,91	0,01	0,1	0,66	0,01
для pH=1.1										
	Измеренные значения					среднее	SD	RSD, %	δ, %	Дов-й интервал
ЭДС, мВ	352,5	352,5	352,8	353,3	353,9	353	0,54	0,15		
pH рассч	1,09	1,09	1,08	1,07	1,06	1,08	0,01	0,88	2,12	0,01

Мешающие влияния. Крутизна электродной функции и стандартный потенциал электрода зависят от температуры. Ошибка измерения pH из-за непостоянства

температуры такая же, как и у других ион-селективных электродов и составляет примерно 0,8% на 1⁰С. Перемешиванием при измерении рН также не следует пренебрегать. В хорошо забуференных растворах это может быть оправдано, но в слабо забуференных приводит к ошибке. При рН>5 анализируемый раствор поглощает двуокись углерода из воздуха. В хорошо забуференных растворах вызываемые таким поглощением ошибки незначительны, но в слабо забуференных растворах для избежания ошибки требуется применение проточной ячейки.

3.3 Методика экспериментальных исследований.

Исследования закономерностей многокомпонентной миграции в современных латеритных корях выветривания, сопровождающейся адсорбционным захватом микроэлементов на поверхности новообразованных минеральных фаз, – ключ к пониманию причин их зонального строения и перераспределения макро- и микрокомпонентов.

Теплая атмосферная вода, растворенная углекислота и образующиеся при деструкции растительности гумусовые и карбоновые кислоты являются главными реагентами и транспортирующими агентами, которые приводят к химической трансформации минералов материнского субстрата, выносу растворимых элементов и перераспределению в профиле выветривания слаборастворимых элементов и микрокомпонентов.

В вертикальном разрезе бокситоносных латеритных кор выветривания по алюмосиликатным материнским породам обычно наблюдается литологическая и минералого-геохимическая зональность определенной последовательности, причины которых в отношении микроэлементов недостаточно изучены.

Процесс адсорбционно–осадительного связывания микроэлементов на бокситовых породах, как на материале динамических мембран, является для нас экспериментальным объектом исследований при изучении механизмов, управляющих закономерностями концентрирования редких и рассеянных элементов в трещинном и поровом пространстве при массопереносе.

В экспериментальных работах Ж.Педро с соавторами, проведенных в отношении главных компонентов алюмосиликатных пород, убедительно показано, что при поверхностном выветривании по особенностям геохимического поведения эти компоненты могут быть подразделены на 3 группы:

1. Кремнезем (SiO₂)
2. Элементы-гидролизаты: Al, Fe, Ti, Cr и др.

3. Катионы сильных оснований: K, Na, Ca, Mg.

Эти компоненты идут на построение вторичных минералов, в особенности диоктаэдрических глинистых, что обеспечивает значительные величины их удельной поверхности и способность к поглощению микроэлементов. В работах Ж.Педро с соавторами в аппаратах Сокслета, а также фильтрационных экспериментах при варьировании температурой, составом и концентрациями кислот удалось воспроизвести основные процессы формирования коры выветривания в отношении макрокомпонентов новообразованных минеральных фаз.

Новым и достаточно оригинальным экспериментальным подходом при изучении адсорбционно–осадительных явлений при фильтрации через пористые тонкодисперсные среды является изучение этих процессов как процессов на динамических мембранах, когда растворение и перекристаллизация минеральных матриц, либо осаждение минеральных новообразований перманентно поддерживают адсорбционную ёмкость этих хроматографических мембран, причем в тем большей степени, чем более агрессивен первоначально подаваемый раствор по отношению к основным минералам элементов–гидролизатов .

При планировании и организации экспериментальных исследований мы исходим из следующих положений:

- Основной вклад в растворение, перекристаллизацию минеральных фаз и адсорбцию микроэлементов определяется тонкодисперсными фракциями с развитой поверхностью раздела фаз. Остальная часть минеральной матрицы выполняет балластные функции, что приводит к «размыву» хроматографических фронтов. Поэтому в качестве материала для эксперимента нами используется седиментационно выделенные фракции латеритных коры выветривания (боксит по мезозойским основным породам) менее 5 микрон.
- Тонкие фракции с большой удельной поверхностью позволяют быстро устанавливаться адсорбционным и фазовым равновесиям с полиэлементными растворами. На инертных фильтрующих перегородках методом фильтрования взвеси фракции менее 5 микрон мы формируем тонкослойные мембраны массой не более 100-200 мг.

Экспериментальное изучение относительной подвижности микроэлементов проводилось методом последовательной фильтрации воды и полиэлементного синтетического раствора через тонкослойную мембрану. Материал динамических мембран рассматривался нами как адсорбционно-осадительная хроматографическая колонка. В

качестве материала мембран были использованы седиментационно выделенные фракции боксита по мезозойским основным породам размером до 5 микрон.

Седиментационный анализ

Седиментационный анализ применяется для определения размеров частиц в системах относительно низкой степени дисперсности (суспензия, эмульсия). Целью дисперсионного анализа является получение кривых распределения, анализ которых позволяет установить, каково относительное содержание частиц в заданных интервалах радиусов или, иначе говоря, каков фракционный состав системы (Кругляков, 2007).

Большинство методов седиментационного анализа основано на применении закона Стокса (Фролов, 2004), согласно которому сила трения f , т.е. сопротивления движению шарообразной частицы (мы не учитываем фактор формы, что незначительно сместит выбранный интервал размеров частиц) в жидкости выражается зависимостью: $f = 6\pi\eta r u$, где η – вязкость жидкости, r – радиус частицы, см и u – скорость ее движения (см/сек).

Если частица оседает в поле земного тяготения, то силой, вызывающей седиментацию, является ее вес: $P = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$, где m – масса частицы в г, g – ускорение силы тяжести, ρ – плотность частицы (г/см³). Потеря в весе частицы, находящейся в жидкости, по закону Архимеда составляет: $P_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1 g$, где ρ_1 – плотность жидкости. Следовательно, сила, под действием которой оседает частица, определяется эффективным весом в данной жидкой среде: $f_1 = P - P_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_1) g$. Оседание с постоянной скоростью осуществляется из-за равенства сил $f = f_1$, откуда $6\pi\eta r u = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_1) g$. Отсюда: для обсчёта прямой задачи – расчёта скорости при заданном радиусе $u = \frac{2}{9} g r^2 \frac{\rho - \rho_1}{\eta}$; для обсчёта обратной задачи – расчёта радиуса при

$$\text{заданной скорости } r = \sqrt{\frac{9\eta V}{2(\rho - \rho_1)g}}, \text{ для бокситов: } g = 981.503 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}, (\rho - \rho_1) = 2.5 - 1.00 = 1.50 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}, \eta = 0.01 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}}.$$

Уравнение Стокса было выведено при соблюдении некоторых определенных условий, которым не всегда отвечают реальные системы (Белик, 2005). Рассмотрим эти условия более подробно.

1. *Частицы должны быть сферическими.* Это условие выполняется только в случае эмульсий с малой концентрацией эмульгированной фазы. Частицы суспензий имеют обычно различную форму, иногда сильно отличающуюся от сферической. Однако было показано, что в обычных измельченных веществах получающиеся отклонения вследствие нешарообразной формы при оседании невелики, за исключением тех случаев, когда мы

имеем вытянутые частицы (пластинчатые или палочкообразные), т.е. сильно отклоняющиеся от сферической формы.

2. *Отсутствие взаимодействия между частицами.* Взаимодействие между частицами и образование между ними агрегатов нарушает оседание отдельных частиц и не учитывается уравнением Стокса. Однако взаимное влияние частиц при малых концентрациях суспензии, когда расстояние между частицами превышает их размеры не меньше чем в 10 раз, очень мало и не отражается на получающихся результатах. Поэтому седиментационный анализ суспензий обычно проводят при небольших концентрациях (не выше 1–2%).

3. *Движущиеся частицы должны быть твердыми и гладкими.* В случае анализа суспензий условие твердости частиц всегда соблюдается; что же касается условия гладкости частиц, т.е. отсутствия шероховатости на их поверхности, то это условие на практике далеко от выполнения.

4. *Отсутствие скольжения между оседающей частицей и средой.* Одним из основных условий отсутствия скольжения между оседающей частицей и средой является полная смачиваемость оседающих частиц жидкости.

5. *Постоянная скорость оседания частиц.* Как указывалось ранее частица в начале оседания движется с некоторым ускорением и только после того, как движущаяся сила уравновешена силой сопротивления среды, частица оседает с постоянной скоростью. Время, в течение которого частица достигает постоянной скорости оседания, настолько мало, что не может оказать влияния на результаты седиментационного анализа.

В цилиндр объемом 500 мл мы заливали дистиллированную воду (500мл) и вводим навеску измельченного образца. Перед этим мерили высоту цилиндра, которая равна 17 см. Навеска, которую мы туда ввели должна быть тщательно взболтана и оставлено на время, необходимое для осаждения всех частиц крупнее, чем $r = 5 \mu$ ($r = 1 \mu = 10^{-4}$ см).

Через рассчитанное время, необходимое для осаждения крупных частиц (35 мин), с помощью сифона из цилиндра должна быть слита, по возможности, вся жидкость с не успевшими осесть мелкими частицами. Время мы рассчитывали по формуле:

$$t = \frac{h9\eta}{2gr^2(\rho - \rho_1)}$$

Формирование тонкослойной (0.02-0.03 мм) мембраны проводилось на фильтрационной установке Amicon 50 ml путем фильтрования взвеси на инертной лавсановой перегородке. Для формирования мембраны массой около 0,0763 г требовалось примерно 250 – 300 г суспензии.

Через сформированные мембраны (для каждого фильтрующегося раствора) последовательно фильтровали: дистиллированную воду и полиэлементный стандартный раствор (68B Solution A (High-Purity Standards) с одинаковыми концентрациями элементов Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn на уровне 100 мкг/мл) при заданных органическими кислотами значениях pH. Среди большого многообразия природных органических соединений наиболее активного действия можно ожидать от воднорастворимой части органического вещества, обладающего способностью вымываться из почвенного профиля (Матвеева, 1968). Многоосновные низкомолекулярные кислоты имеют в своем составе различные функциональные группы, водород которых может замещаться металлом – такие внутрикомплексные соединения называются хелатами. Экспериментально доказано, что Fe, Al, Cu, Zn, Ni и другие металлы могут легко образовывать хелаты (Александрова, 1980). Низкомолекулярные органические кислоты являются хорошими комплексообразователями при разложении минералов с алюминием, железом, титаном, способные увеличивать подвижность этих элементов. Емкость связывания металлов в органоминеральных комплексах варьирует: Fe от 50 до 250 мг, Al от 27 до 140 мг на 1 г кислот. Способность органических кислот к необменному закреплению металлов в форме комплексного радикала обуславливает их высокую агрессивность по отношению к первичным и вторичным минералам (Глазовская, 2007). Карбоновые и гумусовые кислоты являются закономерным продуктом деятельности микроорганизмов почв и, помимо углекислоты, основной причиной кислотной агрессивности поровых растворов почв в отношении пород профилей коры выветривания. Кислотность поровых растворов подтверждается литературными данными (Мамедов, 1983,1986; Шварцев, 1978; Геологическая эволюция, 2007; Карасева, 2013; Алехин, 2013).

Для удобства были выбраны щавелевая (ХЧ) и лимонная (ОСЧ) кислота в соотношении 1:1 при заданной исходной весовой концентрации моль/литр. Впоследствии смесь кислот была разбавлена дистиллированной водой в 2 раза. При непрерывном контроле кислотности раствора смесь кислот была добавлена в воду до значений pH 4,6 (концентрация кислот в полученном таким образом растворе составила $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/литр).

Скорость фильтрации поддерживали постоянной при помощи перистальтического насоса «Portlab 810» на уровне 0,01 мл/мин или около 15 мл/сут. Принцип работы насоса заключается в продавливании объема жидкости через гибкую трубку вращением роликов головки, приводимых в действие шаговым двигателем. Управление шаговым двигателем осуществляется электронным блоком со встроенным программным обеспечением, который обеспечивает возможность как непрерывного, так и циклического (дискретного)

перекачивания жидкости. Точность установки расхода во всем диапазоне расходов, не хуже $\pm 3 \text{ см}^3/\text{мин}$, воспроизводимость установки расходов 0,5% (Паспорт, 2009). Для прибора необходима калибровка по массе дозируемой жидкости (дистиллированной воды), контролируемой на аналитических весах. Нами был выбран режим непрерывного перекачивания жидкости с заданной скоростью. Скорость фильтрации является важнейшей динамической характеристикой в фильтрационных экспериментах, которая определяет динамику взаимодействия растворов с твердыми фазами, а также соотношения между диффузионными и инфильтрационными (конвективными) потоками. Рассчитанные значения скорости должны показывать, что в направлении основного потока должен реализоваться поршневой механизм вытеснения порового раствора, без диффузионного размывания фронтов, реагирующего и фильтрующегося раствора, т.е. изменения в составе последовательных порций фильтрата будут характеризовать глубину протекания реакций выщелачивания и нейтрализации при выходе раствора из колонки. Оптимизировать расчетами и реализовать эти условия в фильтрационных экспериментах – главная стартовая задача. Обычно для этого рассчитывают величину безразмерного критерия теории подобия – критерия Пекле (Алехин, 1980, 1982) $Pe = (Ul)/D$, где D – коэффициент диффузии компонентов в растворах (при стандартной температуре хорошей оценкой для D является величина $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$), U – линейная скорость фильтрации $\text{см}/\text{сек}$, а l – характерное расстояние, на котором рассматриваются процессы переноса без учета фактора извилистости (для Пекле продольного в качестве расстояния берется толщина мембраны, для Пекле поперечного – радиус пор). Полагают, что при $Pe > 1$, особенно при $Pe \gg 1$, преобладает фильтрация, а при $Pe < 1$, наоборот, мы находимся в области доминирования диффузионных процессов. Хорошо, когда для Пекле поперечного, величина близка к 1 и меньше, т.е. роль диффузии в локальном переносе велика, особенно у поверхности зерен. Для живого сечения потока 1 см^2 (чтобы его найти достаточно площадь поперечного сечения $55,4 \text{ см}^2$ колонки умножить на пористость 0,04, выраженную в долях единицы) скорость фильтрации составляет $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{сек}$. Рассчитанные значения коэффициентов Пекле продольного (для толщины мембраны 1 мм) составляет 0,18, а для поперечного (для радиуса пор 5 мкм) $9 \cdot 10^{-4}$. Такие малые величины критерия Пекле свидетельствуют о правильном выборе скоростей фильтрации для обеспечения диффузионного отвода продуктов реакции от поверхности минеральных зерен с переводом их в фильтрующийся раствор. Эксперимент продолжался 10-12 дней.

Общее содержание химических элементов в веществе мембраны и растворах фильтратов определяли методом ICP-MS (таблица 5). В ходе экспериментов определялись

значения pH и концентрации элементов в исходных растворах, использованных для фильтрации, и в сериях полученных фильтратов.

Таблица 5.

	Li, г/г	Rb, г/г	Sr, г/г	Th, г/г	U, г/г	Al₂O₃ *, %	V, г/г
содержание	0,76	1,41	32,45	25,11	2,13	56,63	168,01
	Mn, г/г	Fe₂O₃ *, %	Co, г/г	Ni, г/г	Cu, г/г	Zn, г/г	Ga, г/г
содержание	40,7	8,22	2,19	7,33	41,33	43,806	52,99

* элементы измерены при помощи силикатного анализа

С помощью расчетов коэффициента межфазного взаимодействия раствора и материала мембраны показана степень участия каждого элемента в адсорбционно-десорбционных процессах. Рассчитаны как текущие на определенный момент времени значения коэффициентов межфазного взаимодействия $R' = (C_{\text{исходная}} - C_{\text{фильтрации}})VN^{-1}m^{-1}$, так и их интегральные величины $R'_{\Sigma} = \Sigma((C_{\text{исходная}} - C_{\text{фильтрации}})V)N^{-1}m^{-1}$, где $C_{\text{исходная}}$ - концентрация элемента в растворе до фильтрации, мкг/л; $C_{\text{фильтрата}}$ - концентрация элемента в растворе после фильтрации, мкг/л; V - объем профильтровавшегося через мембрану раствора, литры; N - содержание химического элемента в пробе, мкг/кг; m - масса латеритной пробы в мембране

Коэффициент межфазного взаимодействия R' отражает участие каждого элемента мембраны в химических реакциях с используемым полиэлементным раствором на текущий момент времени, как долю от его общего поступления с фильтрантом. При доминировании процессов экстракции из материала мембраны $R' < 0$, при преобладании процессов адсорбции элемента на мембране $R' > 0$. Основанием для расчетов интегральных коэффициентов являются представления о том, что в хроматографических процессах первоначальное адсорбционное накопление каждого элемента пробой закономерно сменяется его десорбцией в результате ионного обмена на такие макрокомпоненты раствора как Na, K, Ca, Mg, а также на более прочно сорбируемые микрокомпоненты. Вследствие этого предельное стационарное состояние в системе не достигается (Алехин, 2011), и для общей характеристики процессов адсорбции – десорбции и поглощения – экстракции химических элементов в условиях эксперимента можно сравнивать интегральные (т.е. остаточные) показатели их взаимодействия с материалом мембраны (Алехин, 2012). Чем активнее протекала адсорбция химических элементов на мембране, тем слабее их миграционная способность. Превалирование адсорбции (и поглощения при процессах реакционного взаимодействия и осаждения) химических элементов мембраной характеризуют величины $R'_{\Sigma} > 0$, а десорбции (и экстракции при растворении) элементов – величины с $R'_{\Sigma} < 0$.

Глава 4. Полученные результаты.

В самом начале нашей работы мы выбрали скважину, для которой имелись поинтервальные метровые пробы пород, соответствующие интервалам глубин от 0 до 20 метров. От 0 до 8 метров это были глинистые и железистые латериты, от 8 до 17 метров - бокситы, и от 17 до 20 глинистые латериты (каолинитовые и полиминеральные глины) и коренные породы. Далее после разложения и анализа пород на ICP, после обработки полученных данных нами были построены кривые распределения элементов по профилю латеритной коры выветривания (рис. 5). В распределении элементов по профилю выбранной скважины прослеживается общая закономерность в распределение элементов относительно глубины. С увеличением глубины до 8 метров, что соответствует началу бокситового горизонта, происходит резкое уменьшение содержания элементов, а далее с 12 метров мы опять видим их увеличение. Интервал от 12 до 16 метров соответствует зоне колебания зеркала грунтовых вод. Это зона латеритизации – переходная зона от глин к собственно латеритам. Ниже 16 метров находится зона обводнения, а выше 12 метров зона инфильтрации и аэрации (Мамедов, 2011). Для V мы ввели поправку на коэффициент – умножили на 10^{-3} , чтобы нанести его на график. Для кобальта же наблюдается обратное поведение: в бокситовом горизонте наблюдается происходит резкое увеличение содержания в начале горизонта и уменьшение содержания к концу. Для рубидия и лития также не наблюдается резких минимумов в бокситовом горизонте, но заметны максимумы около 18 метров. Также на этой отметке наблюдаются максимумы для никеля, меди и цинка, а для кобальта наоборот минимальные содержания. Только для алюминия и железа мы не наблюдаем зон с ярко выраженными минимальными и максимальными содержаниями. Глубина ниже 14-16 метров соответствует зоне гидратирования и разложения минералов материнских пород, которая характеризуется активным привносом алюминия и выносом железа. Здесь отмечаются максимальные содержания алюминия и минимальные железа. Выше 14 метров наблюдается обратная картина: происходит уменьшение содержания алюминия и привнос железа. Начинается зона свободных оксидов и гидроксидов алюминия и железа. Интервал от 8 до 4 метров характеризуется понижением содержания алюминия и увеличением содержания железа, что соответствует зоне железистых латеритов. Аналогичная картина наблюдается и для бокситов Западного Прибайкалья по исследованиям С.Ф. Павлова и В.Н. Мазилова (Сапожников, 1977). Эти элементы были выбраны не случайно. В латеритной коре выветривания накапливаются Th, V, Ga, Al, Fe, а остальные испытывают вынос (Мамедов, 1983).

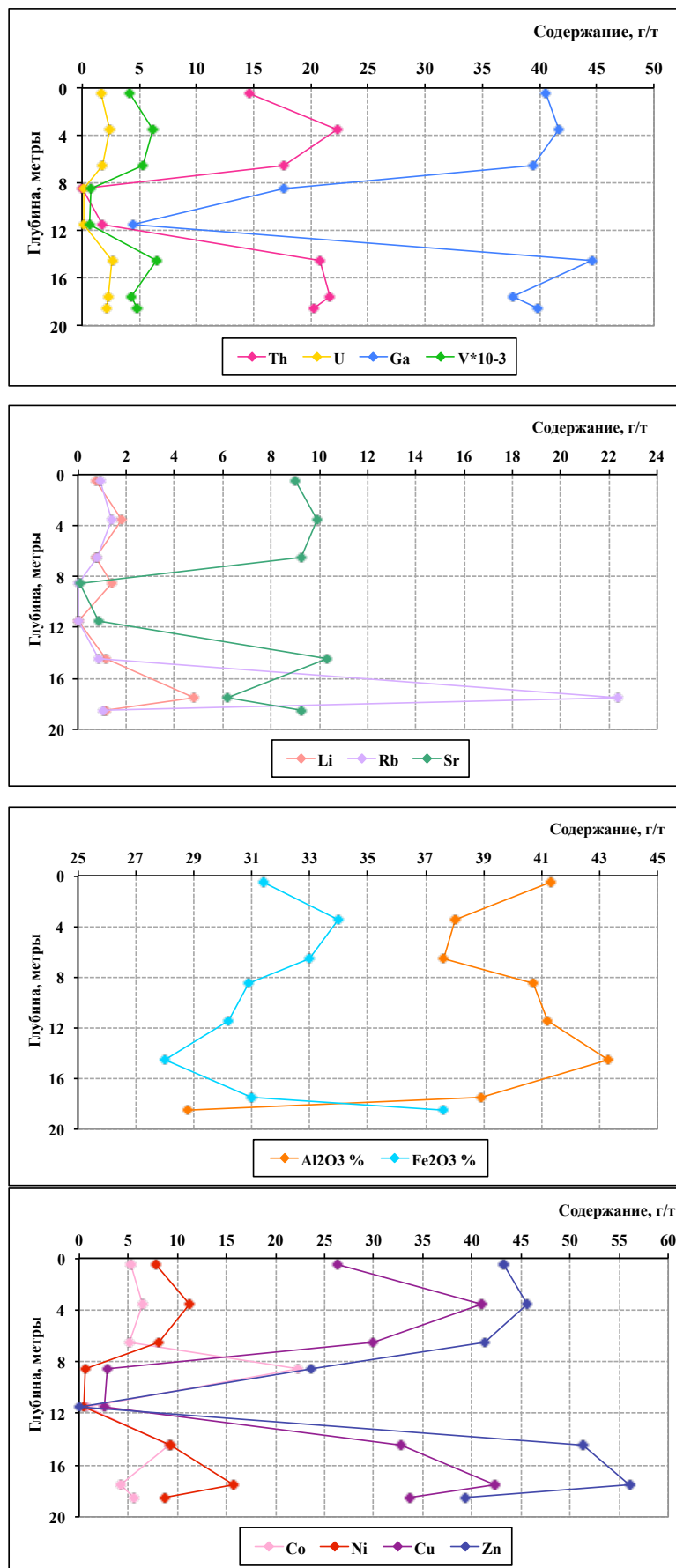


Рисунок 5. Распределение элементов по профилю скважины.

Исходные породы и бокситы существенно различаются содержаниями ряда химических элементов, особенно элементов-примесей. В бокситах всех месторождений, по сравнению с исходными породами, происходит увеличение или уменьшение содержаний одних и тех же групп элементов, свидетельствующих об их подвижности и выдержанности тенденций к накоплению или выносу в процессе латеритной трансформации исходных пород до бокситов. Несмотря на подвижность химических элементов в процессе бокситообразования, бокситы наследуют характерные геохимические черты исходных пород. Выявленная унаследованность особенностей исходных пород бокситами имеет важное значение, так как обосновывает возможность разработки геохимических методов определения исходных пород по бокситам, используя элементы-индикаторы (по экстремально высокому или низкому содержанию в исходных породах и бокситах). Мамедовым В.И. были выделены следующие группы: при максимальном содержании Ga, Th – исходная порода глинистые сланцы, при минимуме Th, U, Rb – амфиболиты, при максимуме Th, U и минимуме Ni – нефелиновые сиениты, максимум Cu, V и минимум Th – долериты, максимум Co, Zn, Ni, Cu – кондалиты. Мы привели только те элементы, которые мы рассматриваем в нашей работе.

Проведенный лабораторный эксперимент и рассчитанные коэффициенты межфазного взаимодействия материала мембраны (боксита) и фильтрующегося раствора позволили построить адсорбционно-десорбционные кривые (рисунок 6) для случая фильтрации через мембрану воды, подкисленную органическими кислотами и рисунок 8 – для фильтрации полиэлементного стандарта. На графиках мы можем посмотреть, какой происходил процесс адсорбция (и поглощения при процессах реакционного взаимодействия и осаждения) химических элементов мембраной характеризуют величины $R'_{\Sigma} > 0$, или десорбция (и экстракции при растворении) элементов – величины с $R'_{\Sigma} < 0$.

Для лития, рубидия, кобальта, никеля, галлия характерны отрицательные коэффициенты межфазного взаимодействия, что говорит об их выносе из бокситовой мембраны водой с органическими кислотами. Но для галлия и стронция однозначного вывода сделать нельзя, так как общий тренд практически горизонтальный. Для ванадия характерно первичный вынос из мембраны и в дальнейшей происходит сорбция на боксите, но в целом наблюдается накопление на материале мембраны. Цинк выносятся из материала мембраны. Резкий вынос цинка связан с изменением скорости фильтрации (рисунок 7).

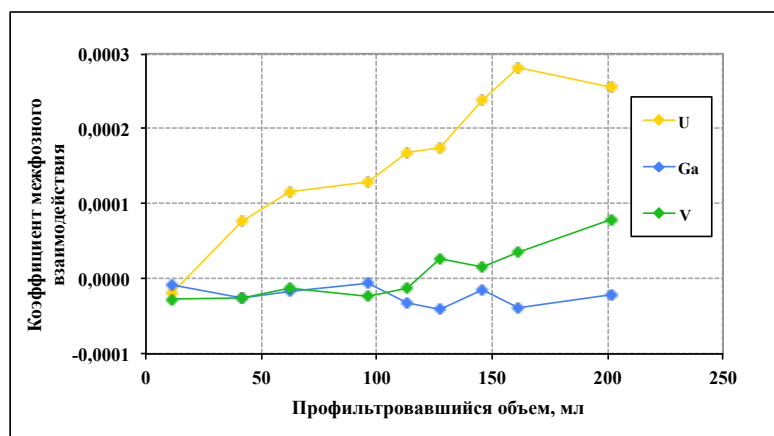
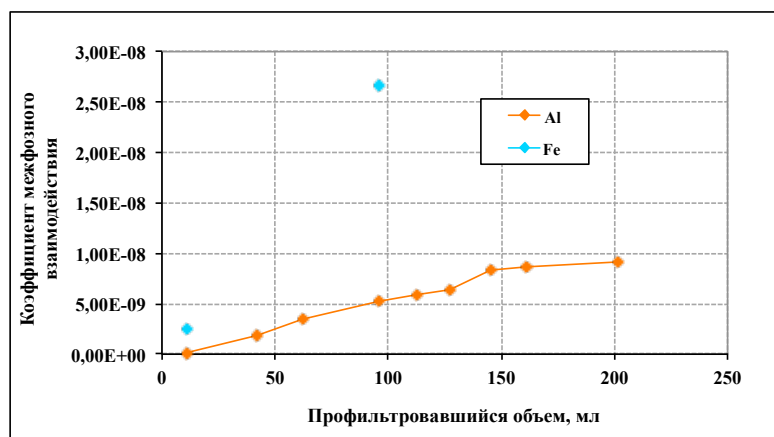
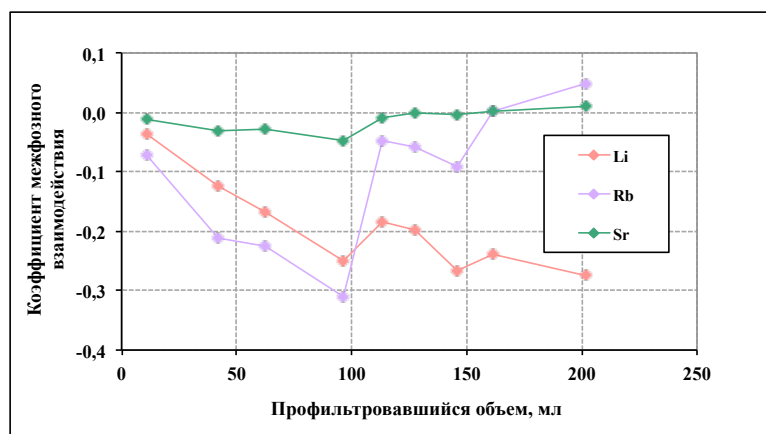
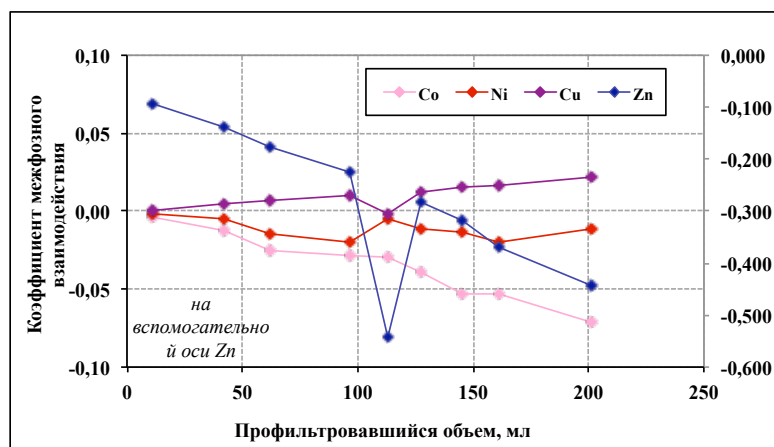


Рисунок 6. Коэффициенты межфазного взаимодействия рассчитанные на определенный момент времени для случая фильтрации воды с органическими кислотами.

При положительном ΔpH происходит подкисление раствора, а при отрицательном – нейтрализация, но вариации в значениях настолько малы, что нельзя говорить о существенном изменении кислотности раствора. Накопление характерно для урана, алюминия, железа, меди. Тория в фильтрате обнаружено не было, что говорит о его полной сорбции на бокситах, железо аналогично.

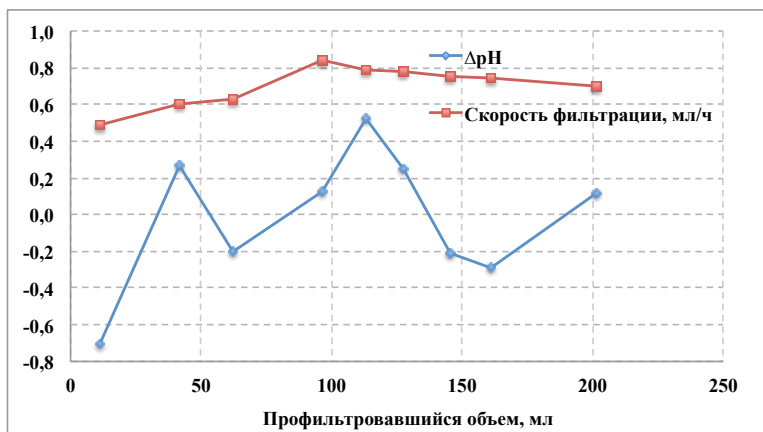


Рисунок 7. Зависимость скорости фильтрации и изменения кислотности раствора от профильтрованного объема для случая фильтрации воды с органическими кислотами.

При интенсификации сорбционно-десорбционных процессов при помощи полиэlementного стандарта мы наблюдаем аналогичную картину, только значения коэффициентов межфазного взаимодействия становятся выше. На графиках отчетливо прослеживается накопление на мембране ванадия, галлия, урана и тория, и вынос остальных элементов. Отлично только поведение железа и алюминия. Так как подавались повышенные по сравнению с водой концентрации железа, то мы смогли наблюдать незначительный вынос железа. Для алюминия характерен первоначальный более интенсивный вынос, а в дальнейшем менее интенсивный, что связано с сильным увеличением кислотности раствора до 1,5. Столь малые рассчитанные коэффициенты межфазного взаимодействия мы можем считать достоверными, так при расчете происходит нормирование на содержание элемента в мембране.

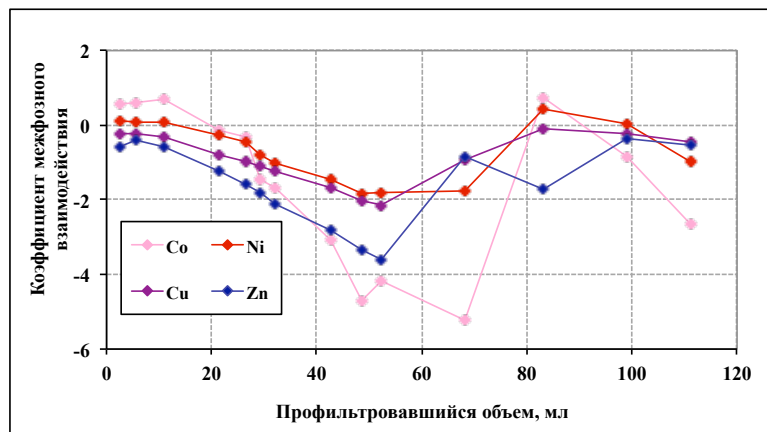
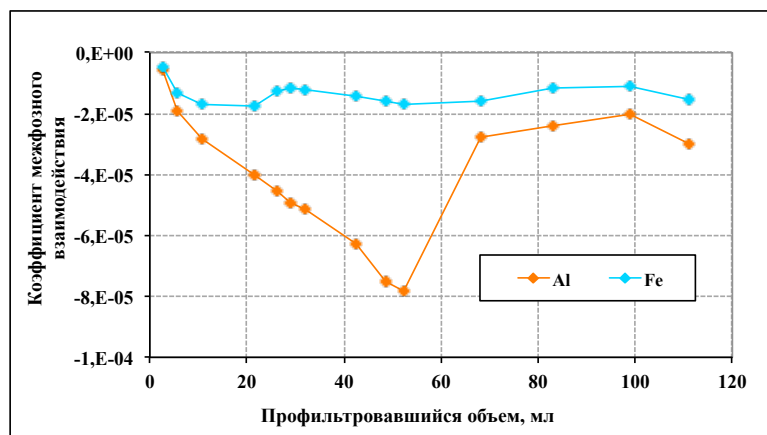
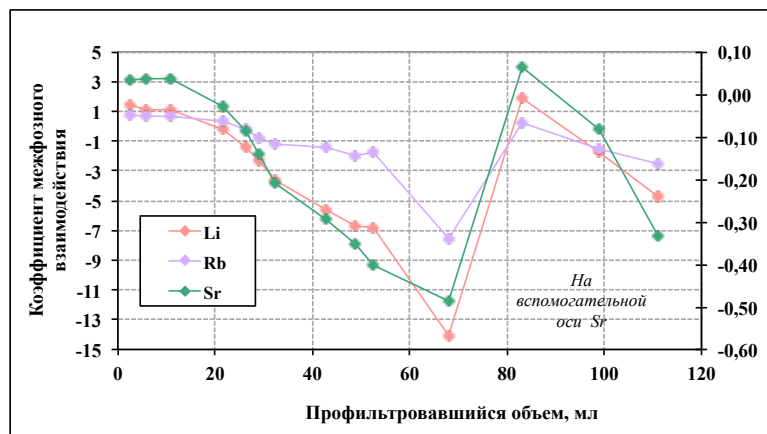
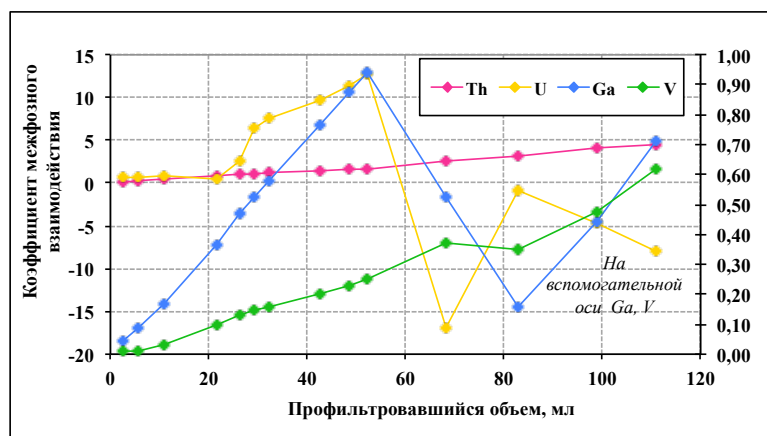


Рисунок 8 Коэффициенты межфазного взаимодействия рассчитанные на определенный момент времени для случая фильтрации полиэлементного стандарта с органическими кислотами.

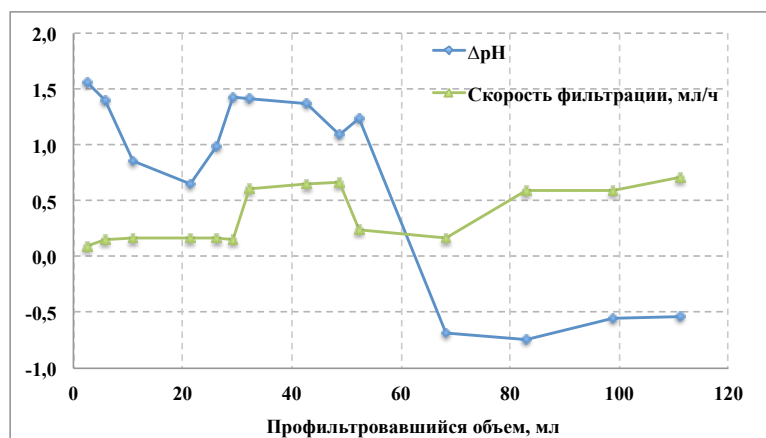


Рисунок 9. Зависимость скорости фильтрации и изменения кислотности раствора от профильтрованного объема для случая фильтрации полиэлементного стандарта с органическими кислотами.

Резкое изменение в кислотности (уменьшение кислотности около 20 мл профильтрованного объема) раствора связано, по всей видимости с изменением скорости фильтрации. Закономерное увеличение кислотности (уменьшение ΔpH и переход в отрицательную область) связано с уменьшением реакционной доступности поверхности минеральных зерен.

Скорость фильтрации была увеличена примерно через 30 мл профильтрованного раствора. Падение скорости фильтрации через 50 и 70 мл связано, с тем что в колонке заканчивался раствор, поэтому получилось неполное соответствие отобранного объема раствора и времени фильтрации.

Благодаря коэффициенту межфазного взаимодействия мы можем посмотреть степень участия каждого элемента в адсорбционно-десорбционных процессах на определенный момент времени, а при помощи интегрального коэффициента можно оценить миграционную способность элементов и построить ряды миграционной подвижности. Отрицательные значения интегральных коэффициентов межфазного взаимодействия соответствуют процессам экстракции элемента из мембраны.

Бокситы. Атака водой с органическими кислотами (pH 4,5)

<i>Li</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>Co</i>	<i>Sr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ga</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>U</i>	<i>Cu</i>
-1,740	-2,593	-0,965	-0,317	-0,120	-0,102	-2,05 *10 ⁻⁴	4,90 *10 ⁻⁸	5,70 *10 ⁻⁵	1,42 *10 ⁻³	0,087

Содержания железа и тория оказались ниже чувствительности прибора. Железо и торий полностью сорбировался материалом мембраны, поэтому рассчитать коэффициенты межфазного взаимодействия не представляется возможным.

Бокситы. Атака полиэлементным стандартом с органическими кислотами (pH 2,6).

Li	Co	Zn	Rb	Cu	Ni	Sr	Al	Fe	V	Ga	U	Th
-41,5	-21,7	-21,4	-16,4	-12,4	-9,6	-2,3	-5,6 *10 ⁻⁴	-1,9 *10 ⁻⁴	3,1	6,7	23,0	24,0

Бокситы интервал 1-3 метра. Атака водой (pH 6). По литературным данным (Алехин, 2013).

Co	Cu	Li	U	Th	V	Al	Fe	Ga	Sr	Rb	Zn	Ni
-1,9	-0,4	-0,3	-0,1	-0,04	-0,01	-3,27 *10 ⁻³	-3,77 *10 ⁻⁴	1,25 *10 ⁻³	0,05	0,4	4,5	5,1

Здесь отрицательные значения коэффициентов межфазного взаимодействия соответствуют процессам сорбции (поглощения при процессах реакционного взаимодействия и осаждения) химических элементов материалом мембраны. Аналогично и для следующих трех случаев.

Бокситы интервал 1-3 метра. Атака полиэлементным стандартом (pH 6). По литературным данным (Алехин, 2013).

Cu	U	Ga	V	Th	Fe	Sr	Zn	Li	Rb	Ni	Co
-219	-197	-9,3	-2,3	-0,7	-2,14 *10 ⁻³	7,6	22,0	39,5	52,0	78,8	279,4

Содержания алюминия оказались ниже чувствительности прибора, для них невозможно рассчитать коэффициенты межфазного взаимодействия. Алюминий полностью сорбировался на мембране, полностью потерял свою миграционную способность.

Железистые латериты подошвы интервал 6-7. Атака водой с азотной кислотой (pH 3). По литературным данным (Алехин, 2013).

Rb	Sr	Ni	Co	Cu	V	Al	Fe	Ga	Zn	Li
-6,2	-0,8	-0,6	-0,6	-0,5	-4,3 *10 ⁻⁴	-3,3 *10 ⁻⁴	-1,7 *10 ⁻⁴	1,51 *10 ⁻³	4,2	6,5

Содержания тория и урана оказались ниже чувствительности прибора, для них невозможно рассчитать коэффициенты межфазного взаимодействия. Это говорит о том, что торий и уран остались в материале мембраны и не выносятся при воздействии воды с разбавленной азотной кислотой.

Железистые латериты подошвы интервал 6-7. Атака полиэлементным стандартом (pH 3). По литературным данным (Алехин, 2013).

Rb	U	Li	Co	Sr	Th	Cu	Zn	Ga	V	Fe	Ni
-324	-140	-70,0	-37,5	-30,6	-20,5	-7,1	-2,9	-2,6	-0,3	0,01	376,8

Содержания алюминия в растворе превысили допустимые максимальные концентрации при измерении, поэтому для алюминия коэффициенты миграции рассчитать не представляется возможным. Это говорит о том, что произошел слишком обильный вынос алюминия из материала мембраны.

По литературным данным мы видим следующую картину при интенсификации процесса при помощи полиэлементного стандарта: при pH 6 из боксита выносятся Fe, V, U, Th, Cu, а остальные элементы накапливаются, исходя из общих тенденций поведения. При pH 3 из железистых латеритов выносятся все элементы.

Перельман А.И. привел следующий ряд миграционной способности элементов в коре выветривания (по увеличению миграционной способности): Th, Fe, Al, Co, Cu, Ni, Sr, U, Zn. Коэффициенты были получены при помощи сравнения химического состава речных и грунтовых вод с составом горных пород, дренируемых этими водами. Основное достоинство метода – возможность выражения в единичных величинах миграционной способности элементов, обладающих резко различными кларками. При таком подходе важна не точная величина коэффициента водной миграции, которая может в известных пределах колебаться, а принадлежность того или иного элемента к определенной группе, т.е. положение его в миграционных рядах. Цифровыми соотношениями коэффициентов внутри таких групп можно пренебречь (Перельман, 1962).

Выводы

Литература

1. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия/ Белик В.В., Киенская К.И. – М.: Академия, 2005
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия/ П.М. Кругляков, Хаскова Т.Н.– М.: Высшая школа, 2007.
3. Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З. Экспериментальное и теоретическое исследование транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах. //Очерки физико-химической петрологии. М., Изд-во Наука, 1980 г., вып. 9. Стр. 5-19.
4. Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Методы изучения транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах, «Очерки физико – химической петрологии», «Наука», 1982г., 45-69 стр.
5. Алехин Ю.В., Макарова М.А., Карасева О.Н., Мамедов В.И., Пухов В.В. Экспериментальное изучение миграции, адсорбции и осаждения микрокомпонентов в латеритных корах выветривания // Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН". — 2013г. — № 1(31).
6. Алехин Ю.В., Макарова М.А., Мамедов В.И., Мошков В.В., Пухов В.В. Состав поровых растворов латеритных кор выветривания Гвинеи. // Материалы Всероссийского форума «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней», Изд-во Томского политехнического университета; Томск 2013, стр. 454-462
7. Богатырев Б.А. Роль климатического фактора в бокситообразовании.//Бокситоносность главных тектонических структур земной коры. М.:Наука, 1988 г. 224-226 стр.
8. Богатырев Б.А. Роль литологического фактора в образовании и локализации бокситов // Бокситонасность главных тектонических структур земной коры. М.:Наука, 1988 г. Стр. 234-236.
9. Богатырев Б.А. Роль палеогеографического фактора в бокситонакоплении // Бокситонасность главных тектонических структур земной коры. М.:Наука, 1988 г. Стр.226-234.
10. Богатырев Б.А. Роль тектонического фактора в образовании и размещении бокситов // Бокситонасность главных тектонических структур земной коры. М.:Наука, 1988 г. Стр.210-224.
11. Богатырев В.В., Жуков В.В., Цеховский Ю.Г. Условия образования и закономерности распространения крупных и уникальных месторождений бокситов // Литология и полезные ископаемые, 2009 г. № 2. Стр. 149-169.
12. Бронева В.А. Метасоматизм в зоне гипергенеза // Метасоматизм и рудообразование. –М., 1975 г. –Стр.71-80.
13. Бушинский Г.И. Геология бокситов. М.: «Недра», 1975 г., 416 стр.
14. Карандашев В.К., А.Н. Туранов, Т.А. Орлова, А.Е. Лежнев, С.В. Носенко, Н.И. Золотарева,

- И.Р. Москвина. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементарном анализе объектов окружающей среды. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» No 1. 2007г., Том 73 ,стр 12-22.
15. Галюс З., Теоретические основы электрохимического анализа, пер. с польск., М., 1974;
16. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т. 2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев и др; отв. Редактор тома Б.Н.Рыженко; ИНГГ СО РАН и др. – Новосибирск, Из-во СО РАН, 2007 . – 389 стр.
17. Геологический словарь: в 2-х томах. — М.: Недра. Под редакцией К. Н. Паффенгольца и др. 1978 г., 942 стр.
18. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов: Учеб. Пособие. – М.: Географический факультет МГУ, 2007 г., – 350 стр.
19. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. – 9-е изд. – М.: Высшая школа, 2003. – 479 стр.
20. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Москва “Высшая школа”, 1991 г., 255 стр.
21. Дроздова О.Ю., Ю.В. Алехин, С.М. Ильина, С.А. Лапицкий, М.Н. Соколова. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот. (2011 г.) Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(29), М.: ИФЗ РАН.
22. Кубракова И.В., Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин, И.В. Плетнев, О.Б. Моходоева, В.А. Морозова, К.С. Хачатрян Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева Методы и объекты химического анализа, 2006 г., т. 1, No 1, Стр. 27–34.
23. Карасева О.Н., Макарова М.А., Мамедов В.И., Пухов В.В. Исследование процессов миграции и адсорбционн-осадительного связывания микрокомпонентов в латеритных корах выветривания Гвинеи // IX Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле», Доклады, Москва, 2013 г.,ОГГРУ, т.1, стр. 121-124.
24. Кашик С.А., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. –Новосибирск, 1978 г. –152стр.
25. Короновский Н.В., Якушова А.Ф. Основы геологии. – М.: Высшая школа, 1991 г. - 416 стр.
26. Лопатин Б. А., Теоретические основы электрохимических методов анализа, М., 1975.
27. Мамедов В. И., Макстенек И. О., Сума Н.М.Л. Бокситоносная провинция Фута Джалон – Мандинго (Западная Африка) // Геология рудных месторождений. 1985 г. Т. XXVIII. № 2. Стр. 72–82.
28. Мамедов В.И., В.А. Броневой, И.О. Макстенек, В.А. Иванов, В.В. Покровский. Режим грунтовых вод – основной контролирующий фактор минералого-геохимической

- зональности кор выветривания на Либерийском щите. Литология и полезные ископаемые. (1983 г.) № 1. стр.3-11.
29. Мамедов В.И., Воробьев С.А. Газовый режим бокситоносной латеритной коры выветривания (Гвинейская республика) // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. — 2011 г. — № 6. — С. 28–36стр.
30. Мамедов В.И., Гоберман Р.Г. Геохимические особенности сублатеритных кор выветривания Западной Гвинеи, в связи с условиями их образования. - В Сб. «Новые данные по геологии бокситов», М., ВИМС, вып У, 1977, стр. 55-65.
31. Мамедов В.И., Гоберман Р.Г. Закономерности поведения главных элементов в профиле сублатеритных кор выветривания Западной Гвинеи. – В сб.: «Новые данные по геологии бокситов», М., ВИМС, №2, 1975 «а», стр. 148-157.
32. Мамедов В.И., Гоберман Р.Г., Теняков В.А., Лебедев В.А., Яцкевич Б.А. Геохимические особенности бокситоносных латеритных покровов Среднего Тимана в связи с генезисом бокситов. – В Сб. «Новые данные по геологии бокситов», М., ВИМС, №IV, 1976,стр. 56-79.
33. Музгин В.Н. Емельянов Н.Н. Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии. Аналитика и контроль. № 3-4 1998. Стр. 3-25.
34. Педро Ж.. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. Сер. «Науки о земле» М.: Мир, 1971 г., 252 стр.
35. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М., Недра, 1972 г., 288 стр.
36. Перельман А.Н., Батулин С.Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания в сб. "Кора выветривания", 1962, вып. 4. Стр. 219-261
37. Руководство по эксплуатации и методика поверки. Анализатор жидкости Эксперт-001. – М.; Эконикс-Эксперт, 2011 г. – 84 стр.
38. Сапожников Д.Г. Кора выветривания и гипергенное рудообразование, Наука, Москва, 1977 г., 287 стр.
39. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М., Изд-во Недра, 1982 г., 672 стр.
40. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы/ Ю.Г. Фролов – М.: Альянс, 2004.
41. Jochum K.P., U. Nohl, K. Herwig, E. Lammel, B. Stoll , A. W. Hofmann GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2005, V. 29, Issue 3, p. 333–338стр.
42. Mamedov V.I., Y.V. Boufeev, Y.A. Nikitine. Geologie de la republique de Guinee. Min. des Mines et de la Geologie de la Rep. De Guinee; GEOPROSPECTS Ltd; Univ. d’Etat de Moscou Lomonossov (Fac. Geol.), 2010, Conakry – Moscou: Aquarel.

Приложение 1.

№п.п	№ образца	Навеска сухого	Масса раствора
1	Долерит	0.1380	50.2464
2	Глина базовая аподолеритовая	0.1126	50.3406
3	Боксит по MZ основным породам	0.1101	50.9053
4	Fe-латерит по MZ основным породам	0.1050	50.4745
5	Боксит-латерит по MZ основным породам	0.1132	51.1597
6	Латерит-боксит по MZ основным породам	0.1131	50.5577
7	Алевролит подвергшийся латеритному выветриванию из верхнего горизонта	0.1112	49.8911
8	Алевролит слабыветрелый из нижнего слоя	0.1112	50.5080
9	Алевролит неизменный яшмовый из нижнего слоя	0.1016	49.9552
10	Боксит по долеритам	0.1070	50.3372
11	Боксит по долеритам	0.1012	51.2772
12	Коренные породы, интервал 18-19 м	0.1068	51.0289
13	Бокситы, интервал 8-9 м	0.1142	50.8008
14	Железистые латериты, интервал 17-18 м	0.1119	50.6628
15	Глинистые латериты, интервал 3-4	0.1003	50.6423
16	Глинистые латериты, интервал 0-1	0.1195	50.9874
17	Бокситы, интервал 11-12 м	0.1023	50.6260
18	Глинистые латериты, интервал 6-7 м	0.1077	50.4477
19	Бокситы, интервал 14-15 м	0.1061	50.8959
20	NDS SRM 697 Bauxite Dominikana	0.1018	50.9424
21	Латерит структурный по вендским алевролитам	0.1170	51.1365

Приложение 2

	Li, г/т	Rb, г/т	Sr, г/т	Th, г/т	U, г/т	V, г/т
Алевролит неизмененный яшмовидный из нпжнего горизонта	1,52	20,21	70,38	11,64	1,13	64,48
Боксит по долеритам	0,45	1,63	10,20	12,46	1,17	533,26
Боксит по мезозойским основным породам	0,76	1,41	32,45	25,11	2,13	168,02
Алевролит подвергшийся латеритному выветриванию из верхнего горизонта	0,22	0,10	0,66	3,08	4,09	253,38
Латерит-боксит по мезозойским основным породам	0,51	0,20	10,45	30,98	2,19	189,95
Алевролит слабовыветрелый из нижнего горизонта	3,16	35,34	81,50	12,23	1,18	79,90
Железистый латерит по мезозойским основным породам	0,55	1,42	6,98	5,71	1,41	407,57
Долерит	6,76	21,16	155,68	3,28	0,64	93,18
Глина базовая аподолеритовая	7,44	124,55	22,13	19,70	3,09	120,01
Боксит-латерит по мезозойским основным породам	0,94	0,21	1,83	19,57	1,96	674,27

Приложение 2 (продолжение).

	Co, г/т	Ni, г/т	Cu, г/т	Zn, г/т	Ga, г/т
Алевролит неизмененный яшмовидный из нпжнего горизонта	7,80	26,41	81,45	74,92	20,06
Боксит по долеритам	5,56	8,61	23,87	36,82	46,95
Боксит по мезозойским основным породам	2,19	7,33	41,33	43,81	53,00
Алевролит подвергшийся латеритному выветриванию из верхнего горизонта	9,27	102,67	67,64	91,91	13,81
Латерит-боксит по мезозойским основным породам	0,56	7,19	46,99	42,09	58,18
Алевролит слабовыветрелый из нижнего горизонта	15,99	26,50	81,63	87,81	21,13
Железистый латерит по мезозойским основным породам	3,91	12,76	35,50	27,31	28,86
Долерит	37,53	51,68	97,21	73,64	15,77
Глина базовая аподолеритовая	3,36	38,03	44,80	49,51	33,97
Боксит-латерит по мезозойским основным породам	2,18	8,07	54,27	69,64	40,77