

## Физико-химическая модель поведения галлия в профиле выветривания

© 2021 В. А. Копейкин✉

*Ухтинский государственный технический университет,  
ул. Первомайская, 13, Ухта, 169300, Республика Коми, Российская Федерация*

### Аннотация

**Введение:** Представлены авторские и литературные данные по стандартной свободной энергии Гиббса для 23 ионов и комплексов галлия в водном растворе, а также для трёх возможных его минеральных фаз.

**Методика:** По программе «Селектор» методом физико-химического моделирования на ЭВМ проведён анализ поведения галлия в процессе выветривания филлитовидных сланцев.

**Результаты и обсуждение:** Содержание Ga в сланцах аналогично его среднему содержанию в земной коре и равно  $10^{-3}$  вес. %. Установлено, что в профиле выветривания галлий находится в растворе в виде гидроксокомплексов  $\text{Ga}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  (преобладает) и  $\text{Ga}(\text{OH})_5^{2-}$ .

**Заключение:** В окислительной зоне вероятно появление оксида галлия, но в весьма малом количестве из-за его изоморфизма с алюминием и вхождением в решетку гиббсита. В восстановительной зоне профиля может возникать сульфид  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

**Ключевые слова:** Галлий,  $\text{Ga}(\text{OH})_3^0$ ,  $\Delta_f G^\circ_{(298.15)}$  Дж/моль, моделирование, ЭВМ, Селектор, профиль выветривания

**Для цитирования:** Копейкин В. А. Физико-химическая модель поведения галлия в профиле выветривания // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология.* 2021. №2. С. 103–108. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2021.2/3493>

### Введение

Галлий – мягкий, серебристо-белый, легкоплавкий металл. Температура плавления  $29.77^\circ\text{C}$ , температура кипения  $2230^\circ\text{C}$  – это самый большой температурный интервал для металла в жидком состоянии. Застывая, галлий расширяется, так как его кристаллическая решетка сложена двухатомными молекулами  $\text{Ga}_2$ , а не отдельными атомами. Эти молекулы очень устойчивы, а между собой они связаны слабыми вандерваальсовыми силами. Расплавленный галлий в переохлажденном состоянии может очень долго быть жидким.

Радиус атома галлия 122.1 пм. Радиус иона  $\text{Ga}^{3+}$  62 пм [1].

Наблюдается совершенный изовалентный изомор-

физм  $\text{Ga}^{3+}$  с ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и несовершенный изовалентный – с  $\text{In}^{3+}$ . Отмечается также совершенный гетеровалентный изоморфизм с  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{2+}$  и несовершенный гетеровалентный – с  $\text{Cu}^{2+}$ .

Среднее содержание галлия в земной коре 0.0019%. Больше всего галлия в осадочных породах – 0.003%. В ультраосновных породах его меньше – 0.0002, в основных, средних и кислых – по 0.002% [2].

Содержание галлия в морской воде  $3 \cdot 10^{-5}$  мг/л.

Известно пять очень редких минералов галлия – галлит, зёнгейт, корневалит, майгрюн и шауртерит.

Основные поставщики галлия – сфалерит, сподумен, бокситы. Добывают галлий также из нефелина, натролита, алунита, лепидолита.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Копейкин Валерий Александрович, e-mail: [vkopeikin@ugtu.net](mailto:vkopeikin@ugtu.net)

Основными промышленными типами руд, из которых добывают галлий, являются медноколчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения.

Галлий, совместно с Р, As, Sb используется в полупроводниках, в светодиодах, в стеклах, пропускающих инфракрасные лучи, применяется для покрытия зеркал. Входит Ga как технологический компонент в заряд плутониевых атомных бомб.

По стоимости галлий дороже золота. Из-за высокой цены и большой потребности в промышленности галлий получают из алюминиевых руд при переработке бокситов. По химическим свойствам он близок к алюминию. Биологически безопасен.

### Термодинамическая информация и метод моделирования

Физико-химическое моделирование нами проводилось для 25°C и 1 атм.

Минеральный состав, использованных при моделировании филлитовидных сланцев, представлен (вес. %): мусковитом (49.4); хлоритом (18); кварцем (8.1); биотитом (6); каолинитом (5); гематитом (2.5); магнетитом (2.5); кальцитом (2); пиритом (2); альбитом (1); ангидритом (1); ильменитом (1); флюоритом (0.5); апатитами – пять разновидностей [3] по 0.2 %. Всего  $\Sigma=100$  %.

Потребная для расчетов исходная термодинамическая информация собрана и согласована автором по разным источникам. Рассматриваемая исходная система учитывала 18 независимых компонентов (Ga, Fe, Al, Ti, Si, Mg, K, Na, Ca, P, F, Cl, S, N, C, H, O и электрон  $\bar{e}$ ). Для галлия нами учитывалось возможное присутствие в растворе 23 ионов и комплексов, и трёх его возможных кристаллических фаз – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ga(OH)<sub>3</sub>.

В справочнике «Термические константы веществ» (ТКВ) приведено много информации по термодинамическим свойствам соединений галлия, в том числе и значение свободной энергии Гиббса: Ga<sup>3+</sup><sub>(р-р)</sub>, 298.15 К = -161920 ± 1673 Дж/моль. Это значение принято за основу для дальнейших вычислений.

Для сравнения этой величины свободной энергии иона Ga<sup>3+</sup><sub>(р-р)</sub>, с другими литературными источниками по реакции



определим величину стандартного электродного потенциала галлия в водных растворах (при 25 °С, 0.1 МПа) по уравнению

$$E^{\circ} = -\Delta_f G^{\circ}_R / nF \quad (2)$$

где свободная энергия реакции  $\Delta_f G^{\circ}_R$ , 298.15 К) = 161920 Дж/моль, n – число участвующих в реакции электронов – 3, F – число Фарадея, равное 96487 Дж/(вольт×эвв).  $E^{\circ} = -0.5594 \pm 0.0058$  Вольт.

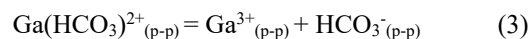
По данным разных авторов значение окислительно-восстановительного потенциала галлия в водных растворах практически совпадает:  $E^{\circ} = -0.53$  Вольт [4], в справочниках [5] -0.56, [6] -0.56, [1] -0.56, [7] -0.549, [8]  $E^{\circ} = -0.560$  Вольт.

Лурье [6] рекомендует константы ступенчатой ассоциации разных лигандов галлия. Крайнов и др. [9],

далее КРШ, рекомендуют константы ступенчатой диссоциации тех же лигандов (сульфатов, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов и других) для иона галлия (Ga<sup>3+</sup>) в водном растворе (табл. 1).

Для диссоциации иона GaOH<sup>2+</sup> [10] рекомендуют величину  $pK_1^0 = 11.4$ . Для фторидов галлия константы ступенчатой диссоциации, принятые в КРШ, взяты из справочника [11]

Диссоциация гидрокарбоната галлия по первой ступени протекает по реакции:



$pK_1^0 = 2.18$ .  $\Delta_f G^{\circ}\text{HCO}_3^{-} = -586870$  Дж/моль (ТКВ). Отсюда получаем значение свободной энергии иона Ga(HCO<sub>3</sub>)<sub>2+</sub><sup>+</sup><sub>(р-р)</sub> = -761231 Дж/моль.

Диссоциация гидрокарбоната галлия по второй ступени:



$pK_2^0 = 1.68$ . Значение свободной энергии иона Ga(HCO<sub>3</sub>)<sub>2+</sub><sup>+</sup><sub>(р-р)</sub> = -1357689 Дж/моль.

Аналогично получено значение свободной энергии иона Ga(HCO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup><sub>(р-р)</sub> = -1949981 Дж/моль ( $pK_3^0 = 0.95$ ) (табл. 1 и 2).

### Результаты моделирования

Процесс выветривания воздействует на любые горные породы и минералы. Это латеритный процесс в условиях жаркого влажного климата [12].

Смена окислительных условий на восстановительные нами проводилась титрованием кислорода атмосферы органическим веществом породы за счет изменения соотношении вода (water) : порода (rock) – [W/R] = 1000 : 1 ( $p[W/R] = 3$ ) (рис. 1).

Это сделано специально для сравнения поведения других химических элементов в процессе выветривания при одинаковых условиях. В тропической зоне в шурфе глубиной до 3 м. через несколько дней необходимо делать проветривание для удаления накопившегося углекислого газа.

Моделировалось взаимодействие 1 кг воды (55.51 моль H<sub>2</sub>O) с различным количеством филлитовидных сланцев (далее породы). При взаимодействии минимального количества породы (10<sup>-7</sup> моль) с 1 кг воды верхняя часть профиля выветривания [14], все растворимые продукты переходят в раствор и вымываются. На месте остаются только нерастворимые (гётит и гиббсит). Это зона красноцветного боксита, существующая вниз по разрезу до соотношения W/R = 4.55.

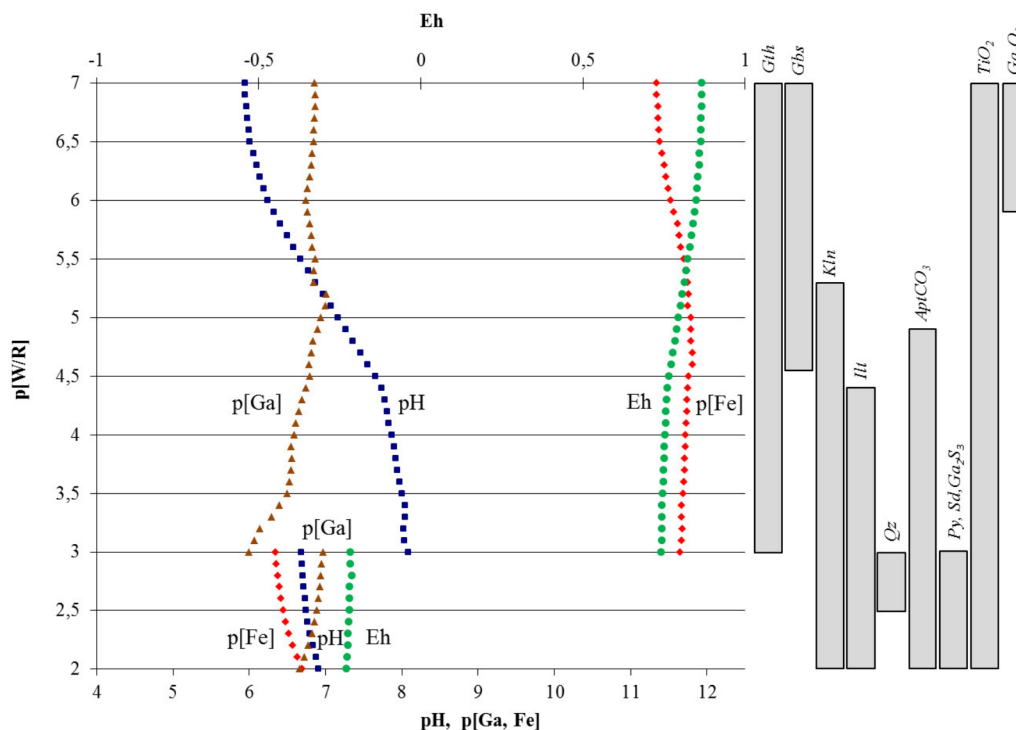
Ниже по разрезу образуется каолинит, содержание SiO<sub>2</sub> по отношению к количеству Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает и выходит за пределы бокситового модуля. Здесь гиббсита уже нет, и до границы смены окислительных условий на восстановительные наблюдается парагенезис гётит, каолинит, а с W/R = 4.9 добавляется карбонат-апатит, который прослеживается как в окислительной, так и в восстановительной зоне. Каолинит появляется с W/R = 5.3 и далее вниз по профилю присутствует постоянно.

**Табл. 1.** Значения  $p_i^{n^0}$  диссоциации лигандов  $Ga^{3+}$  при 25 °С и 1 бар  
 [Table 1. The  $p_i^{n^0}$  values of  $Ga^{3+}$  ligand dissociation at 25°C and 1 bar]

Лиганд/ $p_i^{n^0}$ [Ligand/ $p_i^{n^0}$ ]	$\Delta_r G^0$ (298.15) Дж/моль [ $\Delta_r G^0$ (298.15) J / mol]	$pK_1^0$	$pK_2^0$	$pK_3^0$	$pK_4^0$	$pK_5^0$	$pK_6^0$
OH <sup>-</sup>	-157262	11.40	10.70	9.60	7.7	6.8	5.6
F <sup>-</sup>	-281751	5.28	4.33	2.60	1.69	0.3	–
Cl <sup>-</sup>	-131290	0.89	0.11	-1.12	-2.28	–	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-744459	4.45	2.89	0.62	–	–	–
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586870	2.18	1.68	0.95	–	–	–
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-527983	8.79	6.50	–	–	–	–

**Табл. 2.** Значения стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta_r G^0$  (298) Дж/моль для соединений галлия  
 [Table 2. Values of standard Gibbs free energy  $\Delta_r G^0$  (298) J/mol for gallium compounds]

Ион, Соединение [Ion, compound]	$\Delta_r G^0$ (298) Дж/моль [ $\Delta_r G^0$ (298) J / mol]	Ион, Соединение [Ion, compound]	$\Delta_r G^0$ (298) Дж/моль [ $\Delta_r G^0$ (298) J / mol]	Ион, соединение [Ion, compound]	$\Delta_r G^0$ (298) Дж/моль [ $\Delta_r G^0$ (298) J / mol]
H <sub>2</sub> O(ж)	-237141	GaOH <sup>2+</sup>	-384242	GaF <sup>2+</sup>	-473804
Ga <sup>3+</sup>	-161920	Ga(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-602569	GaF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-780266
GaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-931775	Ga(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-814618	GaF <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-1076855
Ga(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1692727	Ga(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1015824	GaF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1368251
Ga(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-2440724	Ga(OH) <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	-1211894	GaF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	-1651713
GaCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-298289	GaHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-761231	OH <sup>-</sup>	-157262
GaCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-430207	Ga(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-1357689	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-527983
GaCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-555105	Ga(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-1949981	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586870
GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-673383	Cl <sup>-</sup>	-131290	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-744459
GaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-740068	F <sup>-</sup>	-281751	Ga(OH) <sub>3</sub> кр.	-835563
Ga(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1305147	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кр.	-998231	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> кр.	-505427
апатит-CO <sub>3</sub> кр. Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> )	-12959748				



**Рис. 1.** Поведение галлия в профиле выветривания филлитовидных сланцев. R – порода, W – вода, Gbs – гиббсит, Gth – гётит, Rt – рутил, Kln – каолинит, Illt – иллит, Py – пирит, Sd – сидерит, Qz – кварц, Ap – апатит (сокращённые названия минералов даны по рекомендации [13]).

**[Fig. 1.** Gallium behaviour in the weathering profile of phyllite schists. R – rock, W – water, Gbs – gibbsite, Gth – goethite, Rt – rutile, Kln – kaolinite, Illt – illite, Py – pyrite, Sd – siderite, Qz – quartz, Ap – apatite (abbreviated names of minerals are given on the recommendation of [13]).

Минералов галлия не образуется, весь галлий присутствует в виде гидроксокомплексов  $\text{Ga}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  (преобладает) и  $\text{Ga}(\text{OH})_5^{2-}$ .

Визуально окислительная зона представлена смесью красно-рыжей окраски породы трёхвалентным железом, поскольку в восстановительных условиях железо двухвалентно и входит в состав новообразованных глин (алюмосиликатов).

При израсходовании на процессы окисления растворённого в атмосферных осадках атмосферного кислорода в профиле выветривания создаётся восстановительная среда. Здесь проходит граница геохимического барьера смены Eh и pH.

Красно-рыжая окраска окислительной зоны обусловлена наличием гетита. В восстановительных условиях эта красно-рыжая окраска породы сменяется на серую, зеленовато-бурую, поскольку в восстановительных условиях железо двухвалентно и входит в состав новообразованных глин (алюмосиликатов, иллитов). Здесь красящих оксидов трёхвалентного железа уже нет.

В восстановительных условиях профиля минеральный парагенезис представлен сульфидом галлия ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ), пиритом, сидеритом, доломитом, кварцем, каолинитом, филлитами. Общее содержание галлия в растворе меньше  $10^{-6}$  мол/л (рис. 1).

Титан представлен практически по всему разрезу оксидами (рутил с лейкоксеном).

В бокситах содержание галлия увеличивается до 50 г/т (практически в два раза [15], по данным [16] количество галлия – от 50 до 70 г/т.

В процессах выветривания галлий накапливается и малоподвижен. Его распределение по профилю выветривания контролируется минералами алюминия [17].

Галлий должен входить за счет изовалентного изоморфизма в кристаллическую решетку гиббсита или бёмита, этих главных минералов алюминия. Их образование зависит от геохимических и климатических условий [12].

Такой же изоморфизм должен наблюдаться для галлия и с трёхвалентным железом в гетите. Галлий в процессах выветривания подвижен и накапливается в продуктах выветривания [17].

### Выводы

По химическим свойствам галлий походит на алюминий, но скорость реакции окисления металлического галлия намного меньше вследствие его меньшей химической активности. Оксидная плёнка, образующаяся на поверхности галлия на воздухе, предохраняет его от дальнейшего окисления.

Юдович, Кетрис [18] указывают на возможное накопление галлия в бурых и каменных углях за счет размытия продуктов кор выветривания. В восстанови-

тельной обстановке галлий может входить как в состав алюмосиликатов (иллиты) за счет изоморфизма, так и присутствовать в виде самостоятельного сульфидов,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Исходя из первичного содержания галлия в филлитовидных сланцах ( $10^{-3}$  вес. %), количество галлия в продуктах выветривания меньше содержания других химических элементов на два порядка.

*Конфликт интересов.* Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
2. Ярошевский А. А. Распространённость химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 2006. №1. С. 54–62.
3. Каржавин В. К. Термодинамические величины некоторых фосфатов кальция группы апатита // *Журнал физической химии*. 1981. Т. LV. №8. С. 1933–1936.
4. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
5. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
7. Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. Электронная библиотека химического факультета. М.: МГУ, 2003. 64 с.
8. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
9. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеи В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
10. Smith R. H., Martell A. E. Critical stability constants. V. 4. N.Y.-L.: Plenum Press. 1977. 156 p.
11. Turner D. R., Whitefield M., Dickson A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. № 6. P. 855–881.
12. Копейкин В. А. Физико-химическая модель латеритного процесса. Физико-химические модели в геохимии. Новосибирск: Наука. Сибирск. отделение, 1988. С. 61–80.
13. Whitney D., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral*. 2010. V. 95. P. 185–187.
14. Борисов М. В., Шваров Ю. В. Термодинамика геохимических процессов. Учебное пособие. М.: МГУ, 1992. 211 с.
15. Бушинский Г. И. Геология бокситов. М.: Недра, 1975. 416 с.
16. Иванов В. В., Юшко-Захарова О. Е., Борисенко Л. Ф., Овчинников Л. Н. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. М.: Недра, 1989. 462 с.
17. Лихачев В. В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар. Коми НЦ УрО РАН, 1993. 224 с.
18. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.

## A physicochemical model of gallium behaviour in the weathering profile

©2021 V. A. Kopeikin✉

*Ukhta State Technical University,  
13 Pervomayskaya ul., Ukhta 169300, Republic of Komi, Russian Federation*

### Abstract

**Introduction:** The article presents original and literature data on the standard Gibbs free energy of 23 gallium ions and complexes in an aqueous solution, as well as its three possible mineral phases.

**Methodology:** "Selector" program and a method of physicochemical computer modelling were used to analyse gallium behaviour in the process of phyllitic schist weathering.

**Results and discussion:** The content of Ga in schists was similar to its average content in the earth's crust and was equal to  $10^{-3}$  weight %. It was established that in the weathering profile gallium is stored as a solution of  $\text{Ga}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  (predominant), and  $\text{Ga}(\text{OH})_5^{2-}$  hydroxocomplexes.

**Conclusions:** Gallium can occur in the oxidation zone, however, in very small quantities, due to its isomorphism with aluminium and entering the gibbsite lattice. In the reduction zone of the profile  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  sulphide may occur.

**Keywords:** gallium,  $\text{Ga}(\text{OH})_3^0$ ,  $\Delta_r G^\circ_{(298.15)}$  J/mol, modelling, computer, Selector, weathering profile

**For citation:** Kopeikin V. A. A physicochemical model of gallium behaviour in the weathering profile. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2021, no. 2, pp. 103–108. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2021.2/3493>

**Conflict of interests:** The author declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

### REFERENCES

1. Emsley J. *Elementy* [Elements], translation from English Moscow, Mir publ., 1993. 256 p. (In Russ.)
2. Yaroshevskii A. A. Rasprostranennost' khimicheskikh elementov v zemnoi kore [Prevalence of chemical elements in the earth's crust]. *Geokhimiya – Geochemistry*, 2006, no.1, pp. 54–62. (In Russ.)
3. Karzhavin V. K. Termodinamicheskie velichiny nekotorykh fosfatov kal'tsiya gruppy apatita [Thermodynamic values of some calcium phosphates of the apatite group]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Journal of physical chemistry*. 1981, vol.LV, no. 8, pp. 1933–1936. (In Russ.)
4. Latimer V. M. *Okislitel'nye sostoyaniya elementov i ikh potentsialy v vodnykh rastvorakh* [Oxidative states of elements and their potentials in aqueous solutions]. Moscow, Izd-vo inostr. Lit, 1954. 400 p. (In Russ.)
5. Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Khodakovskii I. L. *Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlya geologov)* [Handbook of thermodynamic quantities (for geologists)]. Moscow, Atomizdat publ., 1971. 240 p. (In Russ.)
6. Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Khimiya publ., 1989. 448 p. (In Russ.)
7. Morozov I. V., Boltalin A. I., Karpova E. V. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye protsessy. Elektronnyaya biblioteka khimicheskogo fakul'teta* [Oxidation-reduction processes. Electronic library of the Faculty of Chemistry]. Moscow, Moscow State University publ., 2003. 64 p. (In Russ.)
8. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: a reference book]. Moscow, Drofa publ., 2006. 685 p. (In Russ.)



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Valery A. Kopeikin, e-mail: [vkopeikin@ugtu.net](mailto:vkopeikin@ugtu.net)

9. Krainov S. R., Ryzhenko B. N., Shvets V. M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of underground waters. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, TsentrLitNefteGaz publ., 2012. 672 p. (In Russ.)
10. Smith R. H., Martell A. E. Critical stability constants. V. 4. N.Y.-L., Plenum Press, 1977. 156 p.
11. Turner D. R., Whitefield M., Dickson A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, vol. 45, no. 6, pp. 855–881.
12. Kopeikin V. A. *Fiziko-khimicheskaya model' lateritnogo protsessa*. [Physico-chemical model of the laterite process] *Fiziko-khimicheskie modeli v geokhimii*. [Physicochemical models in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka. Sibirs. Otdelenie publ., 1988, pp. 61–80. (In Russ.)
13. Whitney D., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral*, 2010, vol. 95, pp. 185–187.
14. Borisov M. V., Shvarov Yu. V. *Termodinamika geokhimicheskikh protsessov. Uchebnoe posobie* [Thermodynamics of geochemical processes. Tutorial]. Moscow, Moscow State University publ., 1992. 211 p. (In Russ.)
15. Bushinskii G. I. *Geologiya boksitov* [Geology of bauxite]. Moscow, Nedra publ., 1975. 416 p. (In Russ.)
16. Ivanov V. V., Yushko-Zakharova O. E., Borisenko L. F., Ovchinnikov L. N. *Geologicheskii spravochnik po siderofil'nyim i khal'kofil'nyim redkim metallam* [Geological reference book on siderophilic and chalcophilic rare metals]. Moscow, Nedra publ., 1989. 462 p. (In Russ.)
17. Likhachev V. V. *Redkometal'nost' boksitosnoi kory vyvetrivaniya Srednego Timana* [The rare metal of the bauxite-bearing weathering crust of the Middle Timan]. Syktyvkar, Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences publ., 1993. 224 p. (In Russ.)
18. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Tsennyye elementy-primesi v uglyakh* [Valuable elements-impurities in coal]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences publ., 2006. 538 p. (In Russ.)

---

*Копейкин Валерий Александрович* – д. г.-м. н., профессор, Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Республика Коми, Российская Федерация;  
E-mail: vkopeikin.ugtu@gmail.com;

*Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.*

---

*Valery A. Kopeikin* – PhD, Dr. habil. in Geol.-Min., professor, Ukhta State Technical University, Ukhta, Republic of Komi, Russian Federation;  
E-mail: vkopeikin.ugtu@gmail.com;

*The author have read and approved the final manuscript.*