
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75,519.852

**МЕТОД РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА
МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНОАРСЕНАТОВ**
© 2020 г. О. В. Еремин^{а,*}, О. С. Русаль^а, М. А. Солодухина^а, Е. С. Эпова^а^аРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Институт природных ресурсов,
экологии и криологии, 672014 Чита, Россия

*e-mail: yeroleg@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2019 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

На основе значений изменений стандартных энергий Гиббса образования из элементов ($\Delta_f G^\circ$) ряда синтетических соединений ураноарсенатов различных металлов получены разложения величин потенциалов по оксидным составляющим с использованием методов линейного программирования. Полученная система аддитивных вкладов использована для расчета неизвестных $\Delta_f G^\circ$ минералов класса ураноарсенатов.

Ключевые слова: ураноарсенаты, изменения стандартных энергий Гиббса образования минералов, линейное программирование, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S0044453720040044

Ураноарсенаты представляют один из многочисленных химических классов минералов урана. К настоящему времени зарегистрировано более 30 минералов этого класса [1, 2], для которых полностью отсутствуют какие-либо термодинамические характеристики (табл. 1). Широко используемый метод расчета физико-химических свойств веществ, основанный на многомерной корреляции исходных данных, был использован и для соединений урана [3–5], однако в этих моделях отсутствуют оценки для ураноарсенатов. Получен ряд синтетических ураноарсенатов щелочных [6], щелочноземельных [7], двухвалентных катионов металлов (Cu, Zn и др.) [8] и алюминия [9]. Для этих соединений проведен физико-химический анализ поведения в гетерогенных водных системах, рассчитаны изменения стандартных энергий Гиббса образования из элементов ($\Delta_f G^\circ$). На основе этих данных и известных значений $\Delta_f G^\circ$ некоторых веществ класса арсенатов, в настоящей работе представлен алгоритм оценки термодинамических потенциалов ураноарсенатов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для соединений с известными значениями $\Delta_f G^\circ$, которые назовем калибровочными, запи-

шем реакции их образования из составляющих оксидов:

$$\sum O_x = M, \quad (1)$$

где O_x – составные оксиды минерала (соединения) M . Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

$$\min \Delta_f G^\circ \mathbf{x}, \quad \mathbf{Ax} = \mathbf{b}, \quad \mathbf{X} \geq 0, \quad (2)$$

где $\Delta_f G^\circ$ – изменения стандартных энергий Гиббса образования из элементов компонентов реакций (1), \mathbf{x} – их мольные количества, \mathbf{A} – стехиометрические матрицы; $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$, $\mathbf{x} \geq 0$ – условия баланса масс в закрытой системе. Решения \mathbf{y}^* задач двойственных к (2):

$$\mathbf{y}^* = \max \mathbf{by}, \quad \mathbf{A}'\mathbf{y} \leq \Delta_f G^\circ, \quad (3)$$

где ' – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений свободных энергий продуктов реакций (1) по стехиометрическим вкладам составных оксидов [10]:

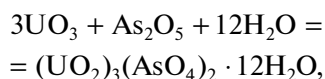
$$\Delta_f G^\circ(M) = \sum k(i)y^*(i), \quad (4)$$

где $k(i)$ – стехиометрические коэффициенты соответствующих $y^*(i)$ – потенциалов оксидных инкрементов i . Уравнение (4) справедливо в случае протекания реакции (1) в сторону образования продуктов.

Таблица 1. Минералы класса ураноарсенатов (арсенитов) по данным [1, 2]

Минерал (формула)	Минерал (формула)	Минерал (формула)	Минерал (формула)
Абернатиит $UO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$	Металодевит $Zn(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	Хейнричит $Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	Салеит $(Mg,Fe)(UO_2)_2[(P,As)O_4]_2 \cdot 10H_2O$
Арсенат гидрат стронция уранила $Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$ $Sr(UO_2AsO_4)_2 \cdot 11H_2O$	Метановацекит $Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Горакит $Bi_7O_7(OH)[(UO_2)_2(PO_4)_2(AsO_4)_2(OH)_2] \cdot 3.5H_2O$	Зеелит $Mg[UO_2(AsO_3)_{0.7}(AsO_4)_{0.3}]_2 \cdot 7H_2O$ $Mg[UO_2AsO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Арсенованмеершеит $U(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$	Метанатроотенит $NaUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$	Хюгелит $Pb_2(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$	Натрий-ураноспинит $(Na_2, Ca)(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 5H_2O$
Арсенураноспафит $NaAl(UO_2)_4(AsO_4)_4 \cdot 40H_2O$ $Al(UO_2)_2(AsO_4)_2F_{20} \cdot H_2O$	Метараучит $Ni(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Калерит $Fe(II)(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	Штепит $U(AsO_3OH)_2 \cdot 4H_2O$
Арсенуранилиит $Ca(UO_2)_4(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$	Метаураноспинит $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Камитугаит $AlPb(UO_2)_5(PO_4,AsO_4)_2(OH)_9 \cdot 5H_2O$	Трогерит $H_3OUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$
Асселборнит $Pb(UO_2)_4(BiO)_3(AsO_4)_2(OH)_7 \cdot 4H_2O$	Метациейнерит $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Кирххеймерит $Co(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Урамарсит $NH_4AsUO_6 \cdot 3H_2O$
Чадвикит UO_2NaAsO_3	Нильсборит $K(UO_2)_3(AsO_4)(OH)_4 \cdot H_2O$	Метаотенит $KUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ $RbUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ $AgUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ $TlUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ $Cs(H_3O)(UO_2AsO_4)_2 \cdot 5H_2O$	Ураноспинит $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$
Чистяковит $Al(UO_2)_2(AsO_4)_2F \cdot 6.5H_2O$	Новачекит $Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot (10-12)H_2O$	Метахинричит $Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Высокит $U(AsO_2(OH))_2 \cdot 4H_2O$
Дымковит $(Ni,Mg)(UO_2)_2(As^{3+}O_3)_2 \cdot 7H_2O$	Ортовальпургит $UO_2Bi_4O_4(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Метакалерит $Fe(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Вальпургит $UO_2Bi_4O_4(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$
Хеллимондит $Pb_2UO_2(AsO_4)_2 \cdot 0.3H_2O$	Раухит $(Ni,Mg)(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	Метакирххеймерит $Co(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Цейнерит $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Например, для множества U–As–O–H и реакции (1):



получено разложение (4) в виде:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ((UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O) &= \\ &= -7258.000 \text{ (кДж/моль)} [1] = \\ &= -1142.411k(UO_3) - 834.738k(As_2O_5) - \\ &\quad - 249.669k(H_2O). \end{aligned} \quad (5)$$

Исходные термодинамические данные, использованные в расчетах, приведены в (табл. 2). Для систем Me–U–As–O–H, где Me – катионы металлов и аммония, получены линейные разложения (4), приведенные в табл. 3. С использованием значений инкрементов (табл. 3) и разложения (5), были рассчитаны величины $\Delta_f G^\circ$ минералов, химический состав элементов которых полностью соответствует таковым для калибровочных соединений (табл. 4). Для минералов (табл. 1), в формулах которых присутствуют дополнительные катионы, не учтенные в табл. 3,

получены разложения (4) для следующих реакций:

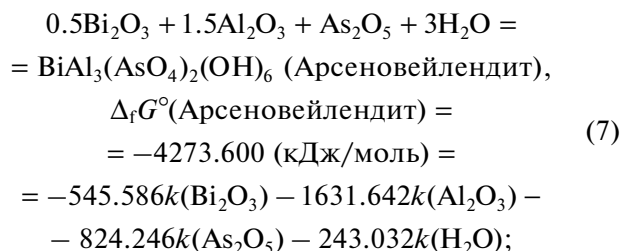
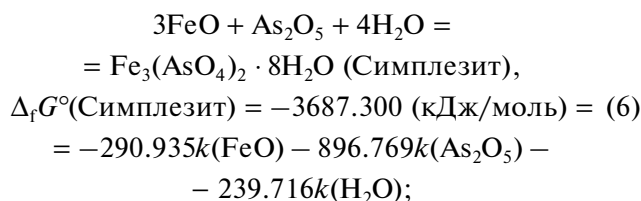


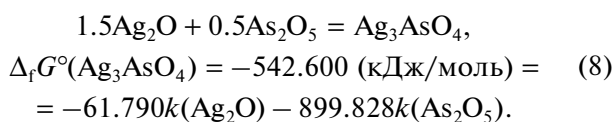
Таблица 2. Значения изменений стандартных энергий Гиббса образования из элементов ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль) соединений, использованные в расчетах по уравнениям (1)–(4)

Оксиды	$-\Delta_f G^\circ$	Источник	Соединение (минерал)	$-\Delta_f G^\circ$	Источник
(NH ₄) ₂ O	234.300	[12]	NH ₄ AsUO ₆ · 3H ₂ O	2537.000	[6]
Li ₂ O	561.200	[13]	LiAsUO ₆ · 4H ₂ O	2965.000	»
Na ₂ O	375.480	»*	NaAsUO ₆ · 3H ₂ O	2709.000	»
K ₂ O	320.700	»	KAsUO ₆ · 3H ₂ O	2731.000	»
Rb ₂ O	300.000	»	RbAsUO ₆ · 3H ₂ O	2739.000	»
Cs ₂ O	308.160	»	CsAsUO ₆ · 3H ₂ O	2751.000	»
MgO	569.450	»	Mg(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	6292.000	[7]
CaO	604.048	»	Ca(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	6386.000	»
SrO	561.899	»	Sr(AsUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	5927.000	»
BaO	525.100	»	Ba(AsUO ₆) ₂ · 7H ₂ O	5699.000	»
MnO	362.920	»	Mn(AsUO ₆) ₂ · 12H ₂ O	6305.000	[8]
Bi ₂ O ₃	493.750	»	BiAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₆ (Арсеновейлендит)	4273.600	[12]
FeO	243.559	»	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O (Симплезит)	3687.300	[17]
Al ₂ O ₃	1582.280	»	Al(AsUO ₆) ₂ (OH) · 13H ₂ O	7195.375	[9]
CuO	129.500	»	Cu(AsUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	5356.000	[8]
CoO	214.220	»	Co(AsUO ₆) ₂ · 12H ₂ O	6307.000	»
NiO	211.700	»	Ni(AsUO ₆) ₂ · 12H ₂ O	6308.000	»
PbO	188.950	»	Pb(AsUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	5363.000	»
ZnO	318.320	»	Zn(AsUO ₆) ₂ · 12H ₂ O	6305.000	»
CdO	228.400	»	Cd(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	5833.000	»
UO ₃	1142.270	[14]	(UO ₂) ₃ (AsO ₄) ₂ · 12H ₂ O	7258.000	[11]
Ag ₂ O	11.200	»	Ag ₃ AsO ₄	542.600	[14]
As ₂ O ₅	782.400	[15]			
H ₂ O	231.181	[16]			

* – повторение данных

Таблица 3. Значения оксидных инкрементов (y^* , кДж/моль) для систем Me–U–As–O–H

Оксиды	$-y^*(\text{MeOx})$	$-y^*(\text{As}_2\text{O}_5)$	$-y^*(\text{H}_2\text{O})$	$-y^*(\text{UO}_3)$	Калибровочное соединение
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	292.201	856.160	251.020	1209.757	$\text{NH}_4\text{AsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Li_2O	632.973	863.423	248.432	1223.072	$\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Na_2O	468.084	888.309	264.145	1238.367	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
K_2O	427.780	902.831	271.414	1251.449	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Rb_2O	412.443	907.961	274.237	1256.083	$\text{RbAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Cs_2O	422.911	910.134	275.508	1257.952	$\text{CsAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
MgO	619.724	823.365	255.872	1142.591	$\text{Mg}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
CaO	663.493	831.034	260.670	1142.383	$\text{Ca}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
SrO	654.776	883.722	238.462	1240.400	$\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
BaO	630.702	897.192	238.676	1250.185	$\text{Ba}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
MnO	366.132	796.595	237.501	1146.127	$\text{Mn}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
CuO	178.408	818.766	259.211	1142.566	$\text{Cu}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
CoO	250.761	810.500	246.721	1142.538	$\text{Co}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
NiO	248.764	810.970	246.932	1142.539	$\text{Ni}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
PbO	229.929	813.224	254.350	1142.521	$\text{Pb}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
ZnO	327.239	810.354	239.298	1147.913	$\text{Zn}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
CdO	260.324	805.228	248.246	1142.492	$\text{Cd}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Al_2O_3	1667.001	813.903	237.201	1172.693	$\text{Al}(\text{AsUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$



С использованием полученных инкрементов для оксидов металлов (6)–(8) в комбинации с данными табл. 3 и уравнения (5) рассчитаны значения $\Delta_f G^\circ$ еще нескольких минералов (табл. 5).

ОЦЕНКИ ОШИБОК РАСЧЕТОВ

Анализ погрешностей использованных расчетов осложняется отсутствием экспериментальных или оценочных термодинамических данных для минералов класса ураноарсенатов, кроме синтетических соединений, выбранных в качестве калибровочных веществ, для которых величины $\Delta_f G^\circ$ в расчетной точности равны стехиометрическим суммам составляющих оксидных инкрементов, согласно уравнению (4). Полученное множество инкрементов (табл. 3, уравнения

(5)–(8)) было использовано для расчетов значений $\Delta_f G^\circ$ минералов и соединений с меньшим количеством химических элементов в своих составах. Для сравнения расчетных величин с опубликованными в литературе были использованы обзоры по минералогии мышьяка [15, 17, 18] и урана [19, 20], справочные данные [14, 21], оценочные модели [12] и периодические публикации [23–27]. Для некоторых веществ из обзоров [15, 17] приведены максимальные и минимальные значения $\Delta_f G^\circ$. Результаты представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения полученных инкрементов (уравнения (5)–(8), табл. 3) ниже величин $\Delta_f G^\circ$ соответствующих оксидов (табл. 2). Это – следствие выполнения условий $\Delta_f G^\circ \leq \Delta_f G^\circ$ – системы ограниченной задач линейного программирования (3). Тем не менее, лишь для небольшого количества веществ (табл. 6) величины расчетных $\Delta_f G^\circ$ ниже

Таблица 4. Изменения стандартных энергий Гиббса образования из элементов ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль), рассчитанные на основе значений оксидных инкрементов (табл. 3) и разложения (5)

Минерал (формула)	$-\Delta_f G^\circ$	Калибровочное соединение
Абернатиит $UO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$	2558.456	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Арсенат гидрат стронция уранила $Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	5927.000	$Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$
$Sr(AsUO_6)_2 \cdot 11H_2O$	6642.387	
Арсенованмеершеит $U(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$	7152.067	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Арсенуранилит $Ca(UO_2)_4(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$	8149.425	$Ca(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$
Арсенураноспафит $Al(UO_2)_4(AsO_4)_4 \cdot 40H_2O$	16758.709	$Al(AsUO_6)_2(OH) \cdot 13H_2O$
Хелимондит $Pb_2UO_2(AsO_4)_2 \cdot 0.3H_2O$	2491.909	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$
Хейнричит $Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	6415.029	$Ba(AsUO_6)_2 \cdot 7H_2O$
Хюгелит $Pb_2(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$	5972.399	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$
Кирххеймерит $Co(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	6307.000	$Co(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$
Метаотенит $KUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$	2731.000	$KAsUO_6 \cdot 3H_2O$
$RbUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$	2739.000	$RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$
$Cs(H_3O)(UO_2AsO_4)_2 \cdot 5H_2O$	5428.298	$CsAsUO_6 \cdot 3H_2O$
Метахинричит $Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5937.676	$Ba(AsUO_6)_2 \cdot 7H_2O$
Метакирххеймерит $Co(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5320.113	$Co(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$
Металодевит $Zn(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	5826.403	$Zn(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$
Метановацекит $Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5775.254	$Mg(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$
Метанатроотенит $NaUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$	2709.000	$NaAsUO_6 \cdot 3H_2O$
Метараучит $Ni(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5320.270	$Ni(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$
Метаураноспинит $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5864.658	$Ca(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$
Меташейнерит $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5356.000	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$
Нильсборит $K(UO_2)_3(AsO_4)(OH)_4 \cdot H_2O$	5233.898	$KAsUO_6 \cdot 3H_2O$
Новачекит $Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	6798.745	$Mg(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$
$Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	6287.000	
Зеелит $Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	4751.763	$Mg(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$
Штепит $U(AsO_3OH)_2 \cdot 4H_2O$	3225.494	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Трогерит $H_3OUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$	2683.290	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Ураноспинит $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	6386.000	$Ca(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$
Урамарсит $NH_4AsUO_6 \cdot 3H_2O$	2537.000	$NH_4AsUO_6 \cdot 3H_2O$
Цейнерит $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	6392.846	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$

Таблица 5. Изменения стандартных энергий Гиббса образования из элементов ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль), рассчитанные на основе сумм значений инкрементов (табл. 3) и уравнений (5)–(8)

Минерал (формула)	$-\Delta_f G^\circ$	Использованные инкременты
Асселборнит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8339.246	$\text{Y}^*(\text{Pb}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) + \text{y}^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7)
Калерит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5907.185	(5) + $\text{y}^*(\text{FeO})$ (6)
Камитугаит $\text{AlPb}(\text{UO}_2)_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9987.910	$\text{Y}^*(\text{Pb}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) + \text{y}^*(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (табл. 3)
Метаотенит $\text{AgUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2339.682	(5) + $\text{y}^*(\text{Ag}_2\text{O})$ (8)
Метакалерит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5407.848	(5) + $\text{y}^*(\text{FeO})$ (6)
Вальпургит (<i>орто</i> -вальпургит) $\text{UO}_2\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3567.659	(5) + $\text{y}^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7)
Раухит $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6101.520	$\text{Y}^*(\text{Mg}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{y}^*(\text{NiO})$ (табл. 3)
Салеит $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6122.605	$\text{Y}^*(\text{Mg}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{y}^*(\text{FeO})$ (6)
Натрий-ураноспинит $\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.6}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5004.483	$\text{Y}^*(\text{Ca}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{y}^*(\text{Na}_2\text{O})$ (табл. 3)

экспериментальных или прогнозируемых значений (отрицательные значения δ), это характерно для всех соединений с Cu и некоторых с Ni, Co, Mg, Al, Bi, U, K, Li и аммонием. Таким образом, можно считать, что для большинства рассмотренных в табл. 6 веществ, оценки потенциалов Гиббса с использованием полученных инкрементов завышены.

Для систем Me–U–As–O–H (табл. 3) наибольшим удельным (на один атом металла) вкладом в значения $\Delta_f G^\circ$ соединений характеризуется $\text{y}^*(\text{UO}_3)$. Как следствие, отсутствие урана в химических формулах может приводить к большим погрешностям. Так, для соединений без U в стехиометрических составах максимальными отклонениями характеризуются безводные арсенаты K, Na, Cs, Rb, Cd (δ около 30%), ошибки для гидроарсенатов составляют 10–20%. Для соединений с U ошибки не такие значительные – максимальная 7.59% для Rb_2UO_4 , средняя (по модулю) для представленных в табл. 6, – 2.33%.

Очень высокая ошибка для стерлингхиллита (35%). Данные для этого минерала, приведенные в работе [18], не упоминаются в более поздних обзорах [15, 17]. В разных базах минералогических данных стехиометрическая формула этого минерала отличается по количеству кристаллизационной воды – 3 или 4 молекулы. В справочнике фи-

зико-химических свойств веществ [28] значение $\Delta_f G^\circ$ для арсената марганца соответствует формуле $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и составляет – 4055.000 кДж/моль. Расчет потенциала Гиббса для этой стехиометрической формулы с использованием оксидных инкрементов ураноарсената марганца (табл. 3) дает величину – 3795.003 кДж/моль, что соответствует ошибке $\delta = 6.38\%$.

Для соединений магния авторы [15] отмечают необходимость пересмотра данных по растворимости в связи с неопределенностями в стехиометрических формулах. Так, величина $\Delta_f G^\circ$ кристаллизационной воды для пары $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляет 156 кДж/моль, что сильно отличается от ее значений для кристаллогидратов [16].

Достаточно высокие ошибки характерны для гидроксоарсенатов с несколькими видами катионов (Бэйлдонит–Церулит). Для этих веществ были применены комбинации различных систем инкрементов в парных соотношениях. Приемлемыми можно считать погрешности расчетов для минералов группы алунита (Филипсборнит–Арсеногоязит).

В целом можно считать, что использование системы полученных инкрементов (табл. 3) для оценок $\Delta_f G^\circ$ соединений с меньшим количеством составных оксидов в стехиометрических составах

Таблица 6. Оценки ошибок расчетов (δ , %) стандартных энергий Гиббса (ΔG , кДж/моль) с использованием оксидных инкрементов

Соединение (Минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ (литература)	$-\Delta_f G^\circ$ (расчет)	Калибровочные соединения	δ , %
AlAsO ₄ · 2H ₂ O (Мансфильдит)	1707.110 [21] 1733.400 [25]	1714.854	Al(AsUO ₆) ₂ (OH) · 13H ₂ O	-0.40 1.07
AlAsO ₄ · 3.5H ₂ O	2064.375 [22]	1952.054	»*	-0.68
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	3100.500 3263.136 [15]	2789.298	Ba(AsUO ₆) ₂ · 7H ₂ O	10.56–15.65
BaHAsO ₄ · H ₂ O	1538.473 1652.102 »	1488.216	»	3.32–10.4
BaUO ₄	1883.300 [14]	1880.886	»	0.12
BiAsO ₄	619.000 »	684.916	BiAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₆	-10.11
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH (Джонбаумит)	5080.873 5092.726 [15]	4694.350	Ca(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	7.91–8.14
CaHAsO ₄ · 2H ₂ O (Фармаколит)	1807.396 »	1730.686	»	4.33
CaHAsO ₄ · H ₂ O (Хейдингерит)	1530.994 »	1470.015	»	4.06
CaHAsO ₄ (Виелит)	1292.916 »	1209.345	»	6.68
Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ · 9H ₂ O (Ферраризит)	7800.716 »	7586.238	»	2.79
Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ · 9H ₂ O (Гуеринит)	7796.157 »	7586.238	»	2.73
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 2.25H ₂ O	3609.212 »	3408.021	»	5.73
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 3H ₂ O	3785.616 »	3603.524	»	4.93
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 3.67H ₂ O	3943.730 »	3778.173	»	4.29
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 4H ₂ O	4002.750 »	3864.194	»	3.52
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 4.25H ₂ O	4081.294 »	3929.362	»	3.79
Ca ₄ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂ · 4H ₂ O	4936.111 4926.367 »	4788.358	»	2.84–3.04
Ca ₂ (AsO ₄)(OH) · 4H ₂ O	2457.390 »	2394.179	»	2.61
Ca(UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ · 8H ₂ O (Беккерелит)	10301.591 [19]	10385.170	»	-0.81
CaUO ₄	1888.710 [20]	1805.876	»	4.48
Ca ₂ U ₂ O ₇ · 3H ₂ O	3747.756 [27]	3730.270	»	0.47
Cd ₃ (AsO ₄) ₂	1716.100 [14]	1195.715	Cd(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	35.74
Co ₃ (AsO ₄) ₂	1620.800 1658.250 [17]	1562.784	Co(AsUO ₆) ₂ · 12H ₂ O	3.64–5.93
Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O (Эритрин)	3527.080 »	3536.557	»	-0.27
Cs ₃ AsO ₄	1524.460 [14]	1089.434	CsAsUO ₆ · 3H ₂ O	33.28
CsH ₂ AsO ₄	1045.190 »	942.031	»	10.38
Cs ₂ HAsO ₄	1298.630 »	1015.732	»	24.44
Cs ₂ UO ₄	1790.070 [20]	1680.864	»	6.29
CsUO ₂ OOH	1669.385 [19]	1607.162	»	3.80
Cu ₃ (AsO ₄) ₂ (Ламмерит)	1300.700 1309.560 [15]	1353.991	Cu(AsUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	-(3.33–4.01)

Таблица 6. Продолжение

Соединение (Минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ (литература)	$-\Delta_f G^\circ$ (расчет)	Калибровочные соединения	$\delta, \%$
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ролландит)	2270.430 »	2390.837	»	-5.17
$\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ (Оливенит)	846.400 » 848.700 [23]	895.805	»	-5.67 -5.40
$\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$ (Клиноклаз)	1211.200 [15]	1333.425	»	-9.61
$\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Корнубит)	2057.900 »	2229.230	»	-7.99
$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Эухроит)	1552.700 » 1555.700 [24]	1673.440	»	-7.48 -7.29
$\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2684.000 [6]	2683.290	$(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.02
K_3AsO_4	1498.230 [14]	1093.086	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31.26
KH_2AsO_4	1035.900 »	936.720	»	10.05
K_2HAsO_4	1281.140 »	1014.903	»	23.19
K_2UO_4	1798.500 [20]	1679.229	»	6.86
$\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3400.699 [26]	3337.801	»	1.86
$\text{K}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Компригнацит)	10104.683 [19]	10650.625	»	-5.26
$\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	10334.455 [26]	10922.040	»	-5.52
$\text{LiUO}_2\text{AsO}_4$	2002.800 [14]	1971.270	$\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.58
Li_2UO_4	1853.190 »	1856.044	»	-0.15
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Стерлингхиллит)	4045.170 [18]	2844.997	$\text{Mn}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	34.84
$\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Brassite)	2459.204 [15]	2182.834	$\text{Mg}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	11.91
$\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Росслерит)	3223.935 »	2950.452	»	8.85
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5811.699 »	4729.519	»	20.53
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6141.774 »	5241.265	»	15.82
MgUO_4	1749.800 [14]	1762.315	»	-0.71
Na_3AsO_4	1434.130 »	1146.281	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22.31
NaH_2AsO_4	1015.070 »	942.342	»	7.43
Na_2HAsO_4	1238.420 »	1044.312	»	17.00
Na_2UO_4	1777.790 »	1706.451	»	4.09
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	2996.869 [27]	2944.818	»	1.75
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3238.665 [26]	3208.964	»	0.92
NaUO_2OON (Кларкит)	1638.458 [19]	1604.482	»	2.10
$\text{Na}_{0.34}\text{UO}_2\text{O}_{0.67}\text{OH} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ (Na-Компригнацит)	1822.700 [20]	1766.988	»	3.10
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	832.900 [14]	825.201	$\text{NH}_4\text{AsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.93
$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$	837.210 »	845.791	»	-1.02
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Ксантиозит)	1579.300 [17]	1557.263	$\text{Ni}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.41
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Аннабергит)	3479.010 »	3532.721	»	-1.53

Таблица 6. Продолжение

Соединение (Минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ (литература)	$-\Delta_f G^\circ$ (расчет)	Калибровочные соединения	$\delta, \%$
$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	3965.750 »	4026.585	»	-1.52
$Pb_3(AsO_4)_2$	1572.120 1559.690 [15]	1503.012	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	3.70–4.49
$Pb_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	2049.78 »	2011.713	»	1.87
$PbHAsO_4$ (Шултениит)	809.200 808.295 »	763.716	»	5.67–5.78
$Pb_5(AsO_4)_3OH$ (Гидроксомиметит)	2653.493 »	2496.659	»	6.09
$Pb_5(AsO_4)_3OH \cdot H_2O$	2922.643 »	2751.009	»	6.05
Rb_3AsO_4	1500.360 [14]	1072.645	$RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$	33.25
RbH_2AsO_4	1037.160 »	934.440	»	10.42
Rb_2HAsO_4	1282.570 »	1003.542	»	24.41
Rb_2UO_4	1800.140 [20]	1668.527	»	7.59
$Sr_3(AsO_4)_2$	3080.100 [14]	2848.051	$Sr(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	7.83
$SrUO_4$	1881.360 [20]	1895.176	»	-0.73
$Zn_3(AsO_4)_2$	1895.000 [15]	1792.073	$Zn(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	5.58
$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot H_2O$	2146.100 »	2031.372	»	5.49
$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$ (Леграндит)	2615.000 »	2390.319	»	8.97
$Zn_2(AsO_4)OH \cdot H_2O$ (Леграндит)	1488.600 1488.471 »	1418.604	»	4.81
$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Котгингит)	3795.200 3819.148 »	3706.459	»	2.37–2.99
$Zn_2(AsO_4)OH$ (Адамит)	1252.900 1252.771 »	1179.305	»	6.05
$UO_3 \cdot H_2O$	1394.800 [14]	1392.080	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0.20
$UO_3 \cdot 2H_2O$	1630.800 »	1641.749	»	-0.67
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ (Скупит)	1637.100 [21]	1641.749	»	-0.28
$PbCu_3(AsO_4)_2(OH)_2$ (Бэйлдонит)	1808.480 [15]	2102.343	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(PbO)$ (табл. 3)	-15.02
»	»	1832.728	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(CuO)$ (табл. 3)	-1.33
$CaZnAsO_4OH$ (Аустинит)	1687.617 »	1536.584	$Ca(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O + y^*(ZnO)$ (табл. 3)	9.37
»	»	1515.559	$Zn(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O + y^*(CaO)$ (табл. 3)	10.7
$CaCuAsO_4OH$ (Кониальцит)	1470.611 »	1387.753	$Ca(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O + y^*(CuO)$ (табл. 3)	5.80
»	»	1380.890	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(CaO)$ (табл. 3)	6.29
$PbCuAsO_4OH$ (Дуфтит)	960.268 »	947.326	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(PbO)$ (табл. 3)	1.36
»	»	942.125	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(CuO)$ (табл. 3)	1.91
$Cu_2Al_7(AsO_4)_4(OH)_{13} \cdot 12H_2O$ (Церулит)	11615.692 »	12624.267	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(Al_2O_3)$ (табл. 3)	-8.32
»	»	12028.933	$Al(AsUO_6)_2(OH) \cdot 13H_2O + y^*(CuO)$ (табл. 3)	-3.50
$PbAl_3(AsO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ (Филипсборнит)	4390.300 [12]	4433.881	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O + y^*(Al_2O_3)$ (табл. 3)	-0.99
»	»	4374.536	$Al(AsUO_6)_2(OH) \cdot 13H_2O + y^*(Pb)$ (табл. 3)	0.36

Таблица 6. Окончание

Соединение (Минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ (литература)	$-\Delta_f G^\circ$ (расчет)	Калибровочные соединения	δ , %
CaAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₅ · H ₂ O (Арсенокрандалит)	4884.160 »	4907.375	Ca(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O + y*(Al ₂ O ₃) (табл. 3)	-0.47
»	»	4808.101	Al(AsUO ₆) ₂ (OH) · 13H ₂ O + y*(Ca) (табл. 3)	1.57
BaAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₅ · H ₂ O (Арсеногорщиксит)	4913.790 »	4863.763	Ba(AsUO ₆) ₂ · 7H ₂ O + y*(Al) (табл. 3)	1.02
»	»	4775.310	Al(AsUO ₆) ₂ (OH) · 13H ₂ O + y*(Ba) (табл. 3)	2.86
SrAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₅ · H ₂ O (Арсеногоязит)	4899.450 »	4873.619	Sr(AsUO ₆) ₂ · 8H ₂ O + y*(Al) (табл. 3)	0.53
»	»	4799.383	Al(AsUO ₆) ₂ (OH) · 13H ₂ O + y*(Sr) (табл. 3)	2.06

* – повторение данных

менее предпочтительно, чем, например, метода корреляционного анализа. Получаемые в этом методе уравнения множественной регрессии учитывают данные для множества соединений, состоящих как из двух, так и более оксидных или структурных компонентов химических составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IMA, 2019. The New IMA List of Minerals – a Work in Progress. Updated: March 2019. <http://nrmima.nrm.se>
2. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. <http://mincryst.iem.ac.ru/>
3. Clark S.B., Ewing R.C., Schaumloffel J.C. // J. Alloys Compounds. 1998. V. 271–273. P. 189.
4. Chen F., Ewing R.C., Clark S.B. // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 650.
5. La Iglesia A. // Estud. Geol. 2009. V. 65. P. 109.
6. Черноуков Н.Г., Сулейманов Е.В., Нипрук О.В. и др. // Радиохимия. 2006. Т. 48. С. 146.
7. Черноуков Н.Г., Нипрук О.В., Сулейманов Е.В. и др. // Там же. 2009. Т. 51. С. 388.
8. Черноуков Н.Г., Нипрук О.В., Пыхова Ю.П. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. С. 1263.
9. Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleimanov E.V. et al. // Radiochem. 2002. V. 44. P. 216.
10. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1053.
11. Нипрук О.В., Черноуков Н.Г., Пыхова Ю.П. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53. С. 410.
12. Gaboreau S., Viellard Ph. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 3307.
13. Yokokawa H. // J. National Chemical Laboratory for Industry. Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V. 83. P. 27.
14. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. 2.
15. Nordstrom D.K., Majlan J., Konigsberger E. // Rev. Mineral. Geochem. 2014. V. 79. P. 217.
16. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. // Appl. Geochem. 2001. V. 16. P. 161.
17. Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmeir W. // Geol. Ore Dep. 2010. V. 52. P. 689.
18. Drahotka P., Filippi M. // Environ. Intern. 2009. V. 35. P. 1243.
19. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. P. 335.
20. Shvareva T.Y., Fein J.B., Navrotsky A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 605.
21. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
22. Pantuzzo F.L., Santos L.R.G., Ciminelli V.S.T. // Hydro-metallurgy. 2014. V. 144–145. P. 63.
23. Majzlan J., Zittlau A.H., Grevel K. et al. // Canad. Mineral. 2015. V. 53. P. 937.
24. Majzlan J., Stevko M., Dach E. et al. // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 5.
25. Majzlan J., Nielsen U.G., Dach E. et al. // Mineral. Mag. 2018. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.107>
26. Cevirim-Papaioannou N., Yalcintas E., Gaona X. et al. // Appl. Geochem. 2018. V. 98. P. 237.
27. Muhr-Ebert E.L., Wagner F., Walther C. // Applied Geochemistry. 2019. V. 100. P. 213.
28. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2006. 685 с.