

# МЕТОД РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНОФОСФАТОВ

© 2020 г. О. В. Еремин\*

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 672014, Чита, ул. Недорезова, д. 16а  
\*e-mail: yeroleg@yandex.ru*

Получена 21.06.2019, после доработки 24.01.2020, принята к публикации 30.01.2020

На основе экспериментальных и прогнозных значений изменений стандартных энергий Гиббса образования ( $\Delta_f G^\circ$ ) ряда соединений уранофосфатов и фосфатов различных металлов получены разложения величин потенциалов по оксидным составляющим с использованием методов линейного программирования. Полученная система аддитивных вкладов использована для расчета  $\Delta_f G^\circ$  минералов класса уранофосфатов, проведен анализ ошибок оценок и сравнение предлагаемого алгоритма с корреляционными методами.

**Ключевые слова:** уранофосфаты, изменения стандартных энергий Гиббса образования, линейное программирование, оксидные инкременты

**DOI:** 10.31857/S003383112004005X

Последствия деятельности металлургии, ядерной энергетики, горнорудной и военной промышленности, широкого применения удобрений в сельском хозяйстве приводят к увеличению содержания урана в компонентах окружающей среды. Несмотря на многочисленные исследования геохимии этого элемента [1–14], многие вопросы относительно условий образования и устойчивости гипергенных урансодержащих минералов остаются открытыми. Отчасти это обусловлено отсутствием термодинамических свойств большинства из них. Недостаток термодинамических данных для вторичных урансодержащих минералов приводит к их исключению из расчетов, что снижает значимость моделирования при описании реальных процессов. Для построения физико-химических моделей геохимических процессов в условиях поверхности земной коры часто используют изобарно-изотермические потенциалы минералов [15], в частности их изменения стандартных энергий Гиббса образования –  $\Delta_f G^\circ$ .

Уранофосфаты представляют один из многочисленных и широко распространенных химических классов минералов урана. Зарегистрированные к настоящему времени минералы [16, 17] приведены

в табл. 1. Термодинамические характеристики для некоторых из них определены экспериментально [18–20] или могут быть рассчитаны на основе прогнозных моделей. Одним из широко используемых алгоритмов оценки термодинамических свойств веществ является метод корреляционного анализа, основанный на выводе уравнений множественной регрессии, учитывающих известные характеристики соединений [21, 22]. Получаемые прогнозны зависимости представляют аддитивные вклады составных оксидных (гидроксидных) и (или) структурных компонентов химических составов. Этот подход был использован для расчета термодинамических свойств веществ многих химических классов [23–26], в том числе фосфатов [27] и урансодержащих соединений [28]. Так, в методе [27] для получения линейных зависимостей  $\Delta_f G^\circ$  использовали данные 31 соединения из класса фосфатов, включая 4 уранофосфата. В методе [28] использовали значения 25 соединений из классов оксидов (гидроксидов), сульфатов, нитратов, карбонатов, силикатов и включали единственный уранофосфат. Тем не менее, в работе [27] не учтены соединения Li, Cs, Rb и Ba, а в работе [28] – Cu, Co, Ni, Fe(II), Zn, Pb, Al и аммония. Оба эти метода

**Таблица 1.** Минералы класса уранофосфатов по данным [16, 17]

Минерал (формула)	Минерал (формула)
Алтупит $\text{AlTh}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Нингиоит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$
Аутинит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$	Парсонсит $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2$
Бассетит $\text{Fe}(\text{II})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Фосфовальпургит $\text{UO}_2\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бергенит $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{UO}_2)_9\text{O}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Фосфуранилит $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Черниковит $(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Фуралюмит $\text{Al}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Кокониноит $\text{Fe}(\text{III})_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Фуркалит $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Девиндтит $\text{Pb}_3\{\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Пржевальскит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Думонтит $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ранункулит $\text{AlUO}_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Франкоизит-(Ce) $\text{Ce}(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ренардит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Франкоизит-(Nd) $\text{Nd}(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сабугалит $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Фритцшеит $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4, \text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Салеит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Фуронгит $\text{Al}_4(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 19.5\text{H}_2\text{O}$	Шреинит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Камитугаит $\text{PbAl}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$	Тридголдит $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Лэйкбогаит $\text{NaCaFe}_2\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Торбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Лехнерит $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Триангулит $\text{Al}_3(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Лермонтовит $\text{U}(\text{IV})\text{PO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ульрихит $\text{CaCuUO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Метаанколеит $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Упалит $\text{Al}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Метааутинит	Урамарсит
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{LiUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Мореауит $\text{Al}_3\text{UO}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
$\text{RbUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Мандит $\text{Al}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{AgUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Горакит $(\text{Bi}_7\text{O}_7\text{OH})[(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{TlUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Урамфит $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cs}_2(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Метанатроаутинит $\text{NaUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ураношпатит $(\text{Al}, \square)(\text{UO}_2)_2\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Метасалеит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ванмеершиит $\text{U}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Метаторбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Воктениит $\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4\text{OH} \cdot 12-13\text{H}_2\text{O}$
Метаурамфит $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Вячеславит $\text{U}(\text{IV})\text{PO}_4\text{OH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
Метаураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хиангжиангит $\text{Fe}(\text{III})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Метаванмеершиит $\text{U}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ингдзиангит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

не рассматривали соединения  $\text{U}(\text{IV})$ , а также результаты работ российских исследователей, которые получили ряд синтетических уранофосфатов различных металлов [29–36], определили их  $\Delta_f G^\circ$ .

Нами предложен алгоритм на основе задач линейного программирования, сравнимый с регрессионными методами по точности оценок, который был использован для расчета стандартных термодинамических потенциалов гидросульфатов [37–39], каркасных алюмосиликатов [40, 41], гипергенных минералов сурьмы и висмута [42], ураноарсенатов [43].

В настоящей работе представлен метод расчета  $\Delta_f G^\circ$  на основе двойственных задач линейного программирования. С его помощью получены величины неизвестных потенциалов минералов

класса уранофосфатов, проведено сравнение расчетов с методами корреляционного анализа.

#### МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Для веществ с известными значениями  $\Delta_f G^\circ$ , которые назовем калибровочными, запишем реакции их формирования из составляющих оксидов:

$$\sum \text{Ox} = \text{M}, \quad (1)$$

где  $\text{Ox}$  – составные оксиды минерала (соединения)  $\text{M}$ .

Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

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

где  $\Delta_f G^\circ$  – изменения стандартных энергий Гиббса образования компонентов реакций (1),  $x$  – их мольные количества,  $A$  – стехиометрические матрицы;

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

Оксиды	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Источник	Соединение (минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Источник
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	234.300	[26]	NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3153.000	[30]
Li <sub>2</sub> O	561.200	[45]	LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3366.000	[30]
Na <sub>2</sub> O	375.480	[45]	NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3101.000	[30]
K <sub>2</sub> O	320.700	[45]	KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3123.000	[30]
Rb <sub>2</sub> O	300.000	[45]	RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3125.000	[30]
Cs <sub>2</sub> O	308.160	[45]	CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3134.000	[30]
MgO	569.450	[45]	Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7069.000	[31]
CaO	604.048	[45]	Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6199.000	[31]
SrO	561.899	[45]	Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	6145.000	[33]
BaO	525.100	[45]	Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6225.000	[32]
MnO	362.920	[45]	Mn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	6614.000	[34]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	493.750	[45]	BiAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (вейлендит)	5002.000	[26]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	744.400	[45]	BiFe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (заирит)	3671.300	[26]
FeO	243.559	[45]	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O (вивианит)	4439.000	[47]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1582.280	[45]	Al(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (OH)·11H <sub>2</sub> O	7515.000	[35]
CuO	129.500	[45]	Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	6132.000	[34]
CoO	214.220	[45]	Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7082.000	[34]
NiO	211.700	[45]	Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7083.000	[34]
PbO	188.950	[45]	Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	6141.000	[34]
ZnO	318.320	[45]	Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7083.000	[34]
CdO	228.400	[45]	Cd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	6612.000	[34]
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1706.200	[45]	Ce(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	11253.412	[36]
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1720.800	[45]	Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	11250.094	[36]
UO <sub>3</sub>	1142.270	[46]	HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3070.000	[30]
UO <sub>2</sub>	1031.700	[46]	U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3844.453	[44]
ThO <sub>2</sub>	1168.770	[46]	Th <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	6637.700	[48]
Ag <sub>2</sub> O	11.200	[46]	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	887.600	[48]
Tl <sub>2</sub> O	147.300	[46]	TlFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (дораллчерит)	3049.900	[26]
SO <sub>3</sub>	371.000	[46]	Fe <sub>1.23</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>0.93</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.07</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.31</sub> (OH) <sub>0.07</sub> ·5.89H <sub>2</sub> O (зйкаит)	2485.100	[49]
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1348.850	[26]	H <sub>2</sub> O	231.181	[50]

$Ax = b$ ,  $x \geq 0$  – условия баланса масс в закрытой системе. Решения  $y^*$  задач, двойственных к (2):

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

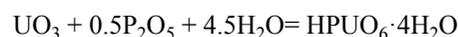
где ' – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений  $\Delta_f G^\circ$  продуктов реакций (1) по стехиометрическим вкладам составных оксидов:

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

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

Например, для множества U–P–O–H и следую-

щих реакций (1):



получены разложения (4) в виде

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(HPUO_6 \cdot 4H_2O) &= -3070.000 \text{ кДж/моль [30]} \\ &= -1214.213k(UO_3) - 1475.661k(P_2O_5) \\ &\quad - 248.434k(H_2O), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} UO_2 + P_2O_5 + 5H_2O &= U(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O, \\ \Delta_f G^\circ[U(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O] &= -3844.453 \text{ кДж/моль [44]} \\ &= -1125.636k(UO_2) - 1467.920k(P_2O_5) \\ &\quad - 250.179k(H_2O). \end{aligned} \quad (6)$$

Исходные термодинамические данные, использованные в расчетах, приведены в табл. 2. Для систем Me–U–P–O–H, где Me – катионы металлов и аммония, получены линейные разложения (4), приведенные в табл. 3. Численные решения за-

**Таблица 3.** Значения оксидных инкрементов  $y^*$  (кДж/моль) для систем Me–U–P–O–H<sup>a</sup>

Оксиды	$y^*(\text{MeOx})$	$y^*(\text{P}_2\text{O}_5)$	$y^*(\text{H}_2\text{O})$	$y^*(\text{UO}_3)$	Калибровочное соединение
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	393.515	1568.277	297.222	1280.435	NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Li <sub>2</sub> O	666.318	1512.793	257.925	1244.740	LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	499.006	1533.123	277.114	1253.590	NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> O	458.449	1548.201	284.941	1264.849	KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Rb <sub>2</sub> O	441.397	1551.771	286.939	1267.598	RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Cs <sub>2</sub> O	450.832	1553.176	287.794	1268.613	CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
MgO	678.598	1509.550	238.421	1248.318	Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O
CaO	724.776	1520.871	238.560	1260.994	Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
SrO	569.600	1365.117	240.689	1142.383	Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
BaO	660.373	1541.763	245.183	1275.881	Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
MnO	410.743	1405.426	251.278	1142.521	Mn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O
CuO	238.573	1499.603	239.035	1240.771	Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
CoO	283.101	1432.219	256.828	1142.368	Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
NiO	281.106	1432.847	257.026	1142.365	Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
PbO	266.206	1441.099	268.639	1142.290	Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
ZnO	372.394	1413.839	250.969	1142.564	Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
CdO	295.682	1430.877	260.032	1142.559	Cd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1701.112	1366.697	261.952	1142.644	Al(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (OH)·11H <sub>2</sub> O
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1960.310	1409.687	258.859	1166.421	Ce(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1957.755	1379.621	265.274	1142.280	Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O
–	–	1475.661	248.434	1214.213	HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	595.815	1441.700	255.625	–	BiAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (вейлендит)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	792.596	1438.737	252.161	–	BiFe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (заирит)
FeO	321.108	1551.297	240.547	–	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O (вивианит)

<sup>a</sup> Прочерк – отсутствие данных.

дач (1)–(4) получены с использованием системы MatLab.

Используя значения инкрементов (табл. 3) и разложений (5), (6), мы рассчитали 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 катионы и анионы, не учтенные в табл. 3, получены следующие разложения (4):

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{вейлендит}) &= -5002.000 \text{ кДж/моль} \\ &= -595.815k(\text{Bi}_2\text{O}_3) - 1663.676k(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &\quad - 1441.700k(\text{P}_2\text{O}_5) - 255.625k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{заирит}) &= -3671.300 \text{ кДж/моль} = -574.367k(\text{Bi}_2\text{O}_3) \\ &\quad - 792.596k(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 1438.737k(\text{P}_2\text{O}_5) - 252.161k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{вивианит}) &= -4439.000 \text{ кДж/моль} \\ &= -321.108k(\text{FeO}) - 1551.297k(\text{P}_2\text{O}_5) - 240.547k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4) &= -6637.700 \text{ кДж/моль} \\ &= -1245.928k(\text{ThO}_2) - 1449.957k(\text{P}_2\text{O}_5); \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Ag}_3\text{PO}_4) &= -887.600 \text{ кДж/моль} = -78.784k(\text{Ag}_2\text{O}) \\ &\quad - 1538.846k(\text{P}_2\text{O}_5); \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{зыкаит}) = -2485.100 = -779.180k(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\begin{aligned} &- 831.933k(\text{As}_2\text{O}_5) - 1692.942k(\text{P}_2\text{O}_5) - 427.163k(\text{SO}_3) \\ &\quad - 240.908k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{дораллчерит}) &= -3049.900 \text{ кДж/моль} \\ &= -256.557k(\text{Ti}_2\text{O}_3) - 827.730k(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 429.475k(\text{SO}_3) \\ &\quad - 273.691k(\text{H}_2\text{O}). \end{aligned} \quad (13)$$

С использованием инкрементов (7)–(13) в комбинации с данными табл. 3 и уравнений (5), (6) рассчитаны значения  $\Delta_f G^\circ$  еще нескольких минералов (табл. 5).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для статистического анализа полученных в работе расчетных величин  $\Delta_f G^\circ$  с опубликованными в литературе данными были использованы обзоры по термодинамическим свойствам урансодержащих соединений и минералов [44, 51, 52], периодические публикации [18–20, 53, 54]. Для выбранных соединений урана, содержащих в своих химических составах не менее трех оксидных компонентов, были проведены также оценки по корреляционным моделям [27, 28], значения инкрементов  $\Delta_f G^\circ$  которых приведены в табл. 6.

Ошибки оценок рассчитывали по формуле

**Таблица 4.** Величины  $\Delta_f G^\circ$  (кДж/моль), рассчитанные на основе значений оксидных инкрементов (табл. 3) и уравнений (5), (6)

Минерал (формула)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Калибровочное соединение
Фурунгит $Al_4(UO_2)_4(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 19.5H_2O$	17442.927	$Al(PO_4)_2(OH) \cdot 11H_2O$
Мореаунит $Al_3UO_2(PO_4)_3(OH)_2 \cdot 13H_2O$	9411.698	«««
Мандит $Al(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5.5H_2O$	7478.856	«««
Фуралюмит $Al_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 10H_2O$	9901.129	«««
Ранункулит $AlUO_2(PO_3OH)(OH)_3 \cdot 4H_2O$	4248.266	«««
Сабугалит $Al(UO_2)_4(PO_4)_4 \cdot 16H_2O$	12476.750	«««
Тридголдит $Al(UO_2)_2(PO_4)_2OH \cdot 8H_2O$	6729.141	«««
Триангулит $Al_3(UO_2)_4(PO_4)_4(OH)_5 \cdot 5H_2O$	11820.286	«««
Упалит $Al(UO_2)_3(PO_4)_2O(OH) \cdot 7H_2O$	7609.832	«««
Ураношпатит $Al(UO_2)_2(PO_4)_2(OH) \cdot 20H_2O$	9872.575	«««
Девиндтит $Pb_3\{H(UO_2)_3O_2(PO_4)_2\}_2 \cdot 12H_2O$	14026.868	$Pb(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Думонтит $Pb_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$	6743.578	«««
Парсонсит $Pb_2UO_2(PO_4)_2$	3115.802	«««
Пржевальскит $Pb(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	5066.442	«««
Ренардит $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 7H_2O$	8694.219	«««
Черниковит $(H_3O)(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$	3070.000	$HPUO_6 \cdot 4H_2O$
Метаванмеершиит $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$	7574.689	«««
Ванмеершиит $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$	8071.558	«««
Лермонтовит $U(IV)PO_4OH \cdot H_2O$	2234.865	$U(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Вячеславит $U(IV)PO_4OH \cdot 2.5H_2O$	2610.134	«««
Аутинит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	7153.241	$Ca(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Аутинит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	7630.361	«««
Метааутинит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	6199.000	«««
Фуркалит $Ca_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$	8423.331	«««
Метаураноцирцит $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	6225.000	$Ba(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Ураноцирцит $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	7205.733	«««
Метасалеит $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	6592.157	$Mg(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$
Салеит $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	7069.000	«««
Фритцшеит $Mn(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	5106.327	$Mn(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$
Лехнерит $Mn(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	6111.442	«««
Метаторбернит $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	6132.000	$Cu(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Торбернит $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	7088.140	«««
Урамарсит $NH_4H_3O(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	6555.076	$NH_4PUO_6 \cdot 3H_2O$
Урамфит $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$	3153.000	«««
Франкоизит-(Ce) $Ce(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	7571.690	$Ce(PO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Франкоизит-(Nd) $Nd(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	7509.624	$Nd(PO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Метаанколеит $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$	3123.000	$KPUO_6 \cdot 3H_2O$
Метааутинит $LiUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$	3366.000	$LiPUO_6 \cdot 4H_2O$
Метааутинит $RbUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$	3125.000	$RbPUO_6 \cdot 3H_2O$
Метааутинит $Cs_2(UO_2PO_4)_2 \cdot 5H_2O$	5980.205	$CsPUO_6 \cdot 3H_2O$
Метанатроаутинит $NaUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$	3101.000	$NaPUO_6 \cdot 3H_2O$

$$\delta = 2(\Delta_f G_L^\circ - \Delta_f G_C^\circ) / (\Delta_f G_L^\circ + \Delta_f G_C^\circ) \times 100\%, \quad (14)$$

где  $\Delta_f G_L^\circ$  – литературные данные,  $\Delta_f G_C^\circ$  – рассчитанные по моделям.

Положительные значения ошибок  $\delta$  (14) соответствуют завышенным величинам  $\Delta_f G^\circ$ , отрицательные – заниженным по сравнению с опублико-

ванными данными.

Также были использованы средние по модулю ошибки:  $\langle |\delta| \rangle = (\sum_n |\delta_n|) / n$ , где  $n$  – количество элементов генеральной совокупности и  $\langle |\delta_{UP}| \rangle = (\sum_n |\delta_n|) / n$ ,  $n$  – количество элементов для выборки уранофосфатов. Знаком  $\pm$  обозначены стандартные отклоне-

**Таблица 5.** Величины  $\Delta_f G^\circ$  (кДж/моль), рассчитанные на основе сумм значений инкрементов (табл. 3) и уравнений (7)–(11)

Минерал (формула)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Использованные инкременты
Алтупит $\text{AlTh}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	17412.564	$y^*[\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{ThO}_2)$ (10)
Бассетит $\text{Fe}(\text{II})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6709.542	$y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{FeO})$ (9)
Бергенит $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{UO}_2)_9\text{O}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	23819.579	$y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{BaO})$ (табл. 3)
«««	24122.202	$y^*[\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3)
Кокониноит $\text{Fe}(\text{III})_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	13427.148	$y^*[\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (12) + $y^*(\text{SO}_3)$ (12)
Горакит $(\text{Bi}_7\text{O}_7\text{OH})[(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	10491.974	$y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7) + $y^*(\text{As}_2\text{O}_5)$ (12)
Камитугаит $\text{PbAl}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$	12030.261	$y^*[\text{Pb}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (табл. 3)
«««	11864.020	$y^*[\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{PbO})$ (табл. 3)
Лэйкбогаит $\text{NaCaFe}_2\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9972.893	$y^*(\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) + $y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (8)
«««	9596.931	$y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Na}_2\text{O})$ (табл. 3) + $y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (8)
Метааутинит $\text{AgUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2736.740	$y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Ag}_2\text{O})$ (11)
Метааутинит $\text{TlUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2825.626	$y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Tl}_2\text{O})$ (13)
Фосфовальпургит $\text{UO}_2\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4378.374	$y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7)
Фосфуранилит $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	16466.120	$y^*(\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3)
«««	15804.712	$y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{K}_2\text{O})$ (табл. 3)
Шреинит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9184.982	$y^*[\text{Pb}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7)
Ульрихит $\text{CaCuUO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4699.457	$y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CuO})$ (табл. 3)
«««	4659.864	$y^*[\text{Cu}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3)
Воктенит $\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	11631.016	$y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{FeO})$ (9) + $y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (8)
Ингджангит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15698.049	$y^*(\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3)
«««	14969.751	$y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{K}_2\text{O})$ (табл. 3)
Нингиоит $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3818.690	$y^*[\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3)

ния. Результаты расчетов представлены в табл. 7.

Из табл. 7 можно видеть, что ошибки расчетов использованных трех методов примерно одного уровня, наибольшая точность характерна для метода [20]. Корреляционные методы нивелируют ошибки оценок посредством статистической минимизации отклонений. В отличие от них, разложения (4), получаемые для единственного калибровочного соединения и представленные в виде точного равенства, более чувствительны к надежности используемых данных. Например, для уранофосфатов щелочноземельных металлов в работах [31, 32] приводятся следующие значения:  $\Delta_f G^\circ[\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -6225$ ,  $\Delta_f G^\circ[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -6199$ ,  $\Delta_f G^\circ[\text{Mg}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] = -7069$  (кДж/моль), а в работе [33] –  $\Delta_f G^\circ[\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = -5909$ ,  $\Delta_f G^\circ[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] = -6139$ ,  $\Delta_f G^\circ[\text{Mg}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] = -6136$  кДж/моль, срав-

нение которых указывает на значительное несоответствие данных. Использование разложений (4) по данным работы [33] приводит к неприемлемым ошибкам ( $\delta \sim 10\%$ ) в оценках соединений урана с щелочноземельными элементами. Вероятно, в этой работе ошибочно определены количества кристаллизационной воды в составах уранофосфатов. Как следствие, следует с осторожностью использовать значения инкрементов для уранофосфатов стронция из табл. 3.

Среди множества рассмотренных (табл. 7) соединений большими отклонениями характеризуются оценки для веществ класса оксидов (гидроксидов) урана, увеличивая средние по модулю  $\langle \delta \rangle$  ошибки, особенно для расчетов с использованием инкрементов, полученных по уравнениям (4). Средние по модулю ошибки для уранофосфатов  $\langle \delta_{\text{UP}} \rangle$  значительно ниже. Следовательно, полученное в настоящей работе множество оксидных

**Таблица 6.** Оксидные инкременты  $g_i$  (кДж/моль) для величин  $\Delta_f G^\circ$ , полученные в работах [27, 28],  $y^*$  – в настоящей работе<sup>a</sup>

Оксиды	$-g_i$ , кДж/моль [27]	$-g_i$ , кДж/моль [28]	$-y^*$ , кДж/моль
UO <sub>3</sub>	1183.370	1162.180	<b>1203.257 ± 57.4</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1636.940	1645.660	<b>1471.831 ± 63.1</b>
Li <sub>2</sub> O	–	691.010	666.318
Na <sub>2</sub> O	665.220	688.590	499.006
K <sub>2</sub> O	751.280	636.320	458.449
Rb <sub>2</sub> O	–	637.920	441.397
Cs <sub>2</sub> O	–	643.220	450.832
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	359.620	–	393.515
MgO	628.520	587.420	678.598
CaO	742.460	722.720	724.776
BaO	–	724.460	660.373
FeO	269.530	–	321.108 (9)
CoO	251.880	–	283.101
NiO	233.410	–	281.106
ZnO	338.130	–	372.394
CuO	135.980	–	238.573
PbO	242.410	–	266.206
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1613.880	–	1701.112
H <sub>2</sub> O(H)	227.540	237.080	–
H <sub>2</sub> O(OH)	255.040	237.080	–
H <sub>2</sub> O(крист.)	239.100	240.300	<b>259.227 ± 16.3</b>

<sup>a</sup> Прочерк – отсутствие данных, жирный шрифт – средние значения из табл. 3.

инкрементов с большей точностью применимо для оценок  $\Delta_f G^\circ$  уранофосфатных соединений.

Из данных табл. 3 можно видеть, что значения инкрементов для оксидов урана и фосфора значительно отличаются для двух групп соединений, одну из которых представляют уранофосфаты щелочных, щелочноземельных металлов, меди, аммония и  $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , для которых средние  $\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle = -1256.364 \pm 17.2$ ,  $\langle y^*(\text{P}_2\text{O}_5) \rangle = -1528.617 \pm 25.2$  кДж/моль, для остальной группы уранофосфатов  $\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle = -1144.840 \pm 24.2$ ,  $\langle y^*(\text{P}_2\text{O}_5) \rangle = -1407.740 \pm 7.9$  кДж/моль. Таким образом, средние значения оксидных вкладов урана и фосфора для этих двух групп соединений отличаются на величину около 100 кДж/моль с отклонением в одну сторону. Точность оценок для второй группы соединений провести сложно ввиду отсутствия экспериментальных значений потенциалов, среди которых в табл. 7 присутствуют данные только для уранофосфатов кобальта и никеля. Максимальная ошибка оценок характерна для  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , связанная с максимальным несоответствием экспериментальных значений  $\Delta_f G^\circ$ .

Отметим, что в отличие от корреляционных методов, использующих эмпирические закономерности, решения прямых задач (2) имеют физический смысл определения термодинамических равновесий в гетерогенной смеси компонентов реакций (1) при стандартных температуре и давлении.

Значения оксидных инкрементов, полученных разными методами (табл. 6), отличаются между собой, и их применение в сочетании друг с другом может приводить к увеличению ошибок расчетов, что можно видеть в значительных расхождениях значений потенциалов ряда минералов, оцененных с использованием разных сочетаний полученных в настоящей работе инкрементов (табл. 5). Выделим из табл. 5 минералы, для которых можно рассчитать потенциалы с использованием данных корреляционных моделей [27, 28], и приведем их значения в сравнительной таблице (табл. 8), из которой заметно, что оценки по трем различным методам характеризуются незначительными отклонениями друг от друга.

Предлагаемый алгоритм расчёта  $\Delta_f G^\circ$  уранофосфатов обладает близкими относительными ошибками оценок (1%) в сравнении с известными

Таблица 7. Оценки ошибок  $\delta$  (14) расчетов  $\Delta_f G^\circ$  (кДж/моль) с использованием оксидных вкладов<sup>a</sup>

Соединение (минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль [ссылка]	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, расчет по [27], $\delta$ (14)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, расчет по [28], $\delta$ (14)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, расчет по данным настоящей работы, $\delta$ (14)	Калибровочные соединения
Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O (биллиетит)	9387.000 [28]	–	9369.980, 0.18	9210.789, 1.89	Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (метаураноцирцит)	6221.828 [19]	–	6136.280, 1.38	6225.000, –0.05	«««
«««	6225.000 [32]	–	6136.280, 1.44	6225.000, 0.00	«««
Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O (аутинит)	7147.000 [19]	7137.140, 0.14	7095.740, 0.72	7153.241, –0.09	Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
«««	7223.040 [18]	7137.140, 1.19	7095.740, 1.78	7153.241, 0.97	«««
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6199.000 [33]	6180.740, 0.29	6134.540, 1.05	6199.000, 0.00	«««
Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O (беккерелит)	10301.591 [51]	10520.600, –2.10	10329.440, –0.27	10914.908, –5.78	«««
CaU <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3747.756 [54]	3826.500, –2.08	3767.980, –0.54	3962.447, –5.57	«««
CaU(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (нингиоит)	3915.600 [48]	–	–	3818.690, 2.51	U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O + y*(CaO) (табл. 3)
«««	3756.683 [18]	–	–	3818.690, –1.64	«««
Co(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5937.400 [48]	5929.260, 0.14	–	5797.857, 2.37	Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
Co(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	5947.100 [19]	6168.360, –3.65	–	6054.686, –1.79	«««
Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7082.000 [34]	7124.760, –0.60	–	7082.000, 0.00	«««
CsUO <sub>2</sub> OOH	1669.385 [51]	–	1602.330, 4.10	1637.926, 1.90	CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3134.000 [30]	–	3027.520, 3.46	3134.000, 0.00	«««
Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	6071.200 [48]	6052.460, 0.31	–	6132.000, –1.00	Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
«««	6132.000 [34]	6052.460, 1.31	–	6132.000, 0.00	«««
(H <sub>3</sub> O) <sub>0.4</sub> Cu <sub>0.8</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7.6H <sub>2</sub> O (мегаторбернит)	6100.000 [20]	6052.460, 0.78	6070.772, 0.48	6132.092, –0.52	«««
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3070.000 [30]	3072.010, –0.07	3064.750, 0.17	3070.000, 0.00	HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4217.500 [48]	4231.220, –0.32	4207.100, 0.25	4152.523, 1.55	«««
H <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	6605.600 [48]	6622.220, –0.25	6610.100, –0.07	6636.869, –0.47	«««
«««	6679.640 [18]	6622.220, 0.86	6610.100, 1.05	6636.869, 0.64	«««
(H <sub>3</sub> O)(UO <sub>2</sub> )(PO <sub>4</sub> )·3H <sub>2</sub> O (черниковит)	3049.668 [19]	3072.010, –0.73	3064.750, –0.49	3070.000, –0.66	«««
K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·7H <sub>2</sub> O (компригнацит)	10104.683 [51]	10290.320, –1.82	10002.740, 1.01	10896.962, –7.54	KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O

Таблица 7. (Продолжение)

Соединение (минерал)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль [ссылка]	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, расчет по [27], $\delta$ (14)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, расчет по [28], $\delta$ (14)	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, расчет по данным настоящей работы, $\delta$ (14)	Калибровочные соединения
KUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2386.600 [48]	2377.480, 0.38	2303.170, 3.56	2268.174, 5.09	«»»
KUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3098.200 [48]	3094.780, 0.40	3024.070, 2.42	3123.000, -0.80	«»»
«»»	3123.000 [30]	3094.780, 0.91	3024.070, 3.22	3123.000, 0.00	«»»
KUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O (метаанколеит)	3341.077 [19]	3333.880, 0.22	3264.370, 2.32	3407.941, -1.98	«»»
K <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	3400.699 [53]	3476.670, 2.21	3321.130, 2.37	3415.560, -0.44	«»»
K <sub>2</sub> U <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ·11H <sub>2</sub> O	10334.455 [53]	10481.600, -1.41	10252.700, 0.79	11181.904, -7.88	«»»
NaUO <sub>2</sub> OOH (кларкит)	1638.458 [51]	1643.500, 0.53	1625.015, 0.82	1641.651, -1.95	NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Na <sub>0.34</sub> UO <sub>2</sub> O <sub>0.67</sub> OH·1.2H <sub>2</sub> O (Na-компригнацит)	1822.700 [52]	1710.897, 6.33	1686.140, 7.78	1894.348, -3.85	«»»
Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	3238.665 [54]	3271.060, -1.00	3253.250, -0.45	3283.302, -1.37	«»»
Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	3398.340 [18]	3390.610, 0.23	3373.400, 0.74	3421.860, -0.70	«»»
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3101.000 [30]	3051.750, 1.60	3050.205, 1.65	3101.000, 0.00	«»»
NH <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2201.600 [48]	2181.650, 0.91	–	2261.331, -2.67	NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
NH <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2907.600 [48]	2898.950, 0.30	–	3153.000, -8.10	«»»
«»»	3153.000 [30]	2898.950, 8.40	–	3153.000, 0.00	«»»
Ni(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5926.300 [48]	5910.790, 0.26	–	5797.868, 2.19	Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
Ni(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	5940.023 [19]	6149.890, -3.47	–	6054.894, -1.91	«»»
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7083.000 [34]	7106.290, -0.33	–	7083.000, 0.00	«»»
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2102.900 [48]	2115.610, -0.60	2103.550, -0.03	2076.261, 1.27	HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3051.300 [44]	3072.010, -0.67	3064.750, -0.44	3070.000, -0.61	«»»
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6138.967 [44]	6143.450, -0.07	6093.400, 0.75	6112.041, 0.44	«»»
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6145.000 [29]	6143.450, 0.03	6093.400, 0.84	6112.041, 0.54	«»»
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6618.000 [44]	6621.650, -0.06	6574.000, 0.67	6608.910, 0.14	«»»
U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2866.400 [44]	–	–	2843.735, 0.79	U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Средняя ошибка $\langle \delta \rangle$ , %	–	1.20	1.43	1.69	–
Средняя ошибка $\langle \delta_{UP} \rangle$ , %	–	1.01	1.28	1.17	–

<sup>a</sup> Прочерк – отсутствие данных,  $\langle|\delta|\rangle$  – средняя по модулю ошибка (%) для всех соединений, представленных в таблице,  $\langle|\delta_{UP}|\rangle$  – для соединений класса уранофосфатов.

**Таблица 8.** Сравнение величин  $-\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль, оцененных разными способами<sup>a</sup>

Минерал (формула)	Из табл. 5	Расчет по [27]	Расчет по [28]
Фосфуранилит $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	16466.120, 15804.712	15646.980	15250.930
Ингджиангит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15698.049, 14969.751	14938.660	15466.380
Камитугаит $\text{PbAl}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$	12030.261, 11864.020	12022.270	–
Ульрихит $\text{CaCuUO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4699.457, 4659.864	4655.150	–
Бассетит $\text{Fe}(\text{II})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6709.542	6664.210	–
Бергенит $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{UO}_2)_9\text{O}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	23819.579, 24122.202	–	23584.680

<sup>a</sup> Прочерк – отсутствие данных.

корреляционными методами [21, 27, 28] и дает дополнительные значения оксидных инкрементов, отсутствующих в этих работах [ $\text{UO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$  и др.], что позволяет проводить оценки более широкого множества соединений и минералов.

Для рассмотренного в работе подхода хорошо использовать достоверные термодинамические характеристики минералов комплексных химических составов, например, горакита с формулой  $(\text{Bi}_{7.01}\text{Pb}_{0.14})\text{O}_7\text{OH}[(\text{U}_{1.01}\text{O}_2)_4(\text{P}_{1.03}\text{O}_4)_4(\text{As}_{0.74}\text{Si}_{0.23}\text{O}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  [55] и др.

Полученные значения  $\Delta_f G^\circ$  минералов могут быть использованы в моделировании геохимических процессов с их участием.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белова Л.Н. // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42, № 2. С. 113.
- Gaskova O.L., Boguslavsky A.E., Shemelina O.V. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 55 P. 152.
- Sharifronizi M., Szymanowski J.E.S., Sigmon G.E., Fein J.B., Burns P.C., Navrotsky A. // Chem. Geol. 2016. Vol. 447. P. 54.
- Dutova E.M., Nikitenkov A.N., Pokrovskiy V.D., Banks, D., Frengstad, B.S., Parnachev, V.P. // J. Environ. Radioact. 2017. Vol. 178–179. P. 63.
- Страховенко В.Д., Гаськова О.Л. // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 4. С. 467.
- Timofeev A., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Roback R., Nelson A.T., Xu H. // Nat. Commun. 2018. Vol. 9. P. 1469.
- Perdrial N., Vázquez-Ortega A., Wang G., Kanematsu M., Mueller K.T., Um W., Steefel C.I., O'Day P.A., Chorover J. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 89. P. 109.
- Yu C., Berger T., Drake H., Song Z., Peltol P., Åströma M.E. // Sci. Total Environ. 2019. Vol. 663. P. 16.
- Winde F., Hoffman E., Espina C., Schuz J. // J. Geochem. Explor. 2019. Vol. 204. P. 167.
- Neiva A.M.R., Carvalho P.C.S., Antunes I.M.H.R., Albuquerque M.T.D., Santosa A.C.S., Cunhac P.P., Henriques S.B.A. // J. Geochem. Explor. 2019. Vol. 202. P. 35.
- Wu Y., Wang Y., Guo W. // J. Contam. Hydrol. 2019. Vol. 222. P. 41.
- Сафонов А.В., Богуславский А.Е., Болдырев К.А., Зайцева Л.В. // Геохимия. 2019. Т. 64, №6. С. 644.
- Hamza M.F., El-Aassy I.E., Guibal E. // Miner. Eng. 2019. Vol. 133. P. 38.
- Situm A., Beam J.C., Hughes K.A., Rowson J., Essilfie-Dughan J., Crawford A., Grosvenor A.P. // Appl. Geochem. 2020, p. 104459. doi 10.1016/j.apgeochem.2019.104459
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео. 2010. 287 с.
- IMA, 2020. The New IMA List of Minerals—a Work in Progress. Updated: January, 2020. <http://cnmnc.main.jp>.
- Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. <http://mincryst.iem.ac.ru>
- Muto T. // Miner. Mag. 1965. Vol. 4, N 4. P. 245.
- Vochten R.F., Haverbeke L., Springel K. // Miner. Mag. 1992. Vol. 56. P. 367.
- Cretaz F., Szenknect S., Clavier N., Vitorge P., Mesbah A., Michael Descostes M., Poinssot C., Dacheux N. // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 442. P. 195.
- Карпов И.К., Кашик С.А. // Геохимия. 1968. № 7. С. 806.

22. Бычинский В.А., Королева О.Н., Ощепкова А.В., Штенберг М.В. // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 5. С. 48.
23. La Iglesia A., Felix J.F. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58, N 19. P. 3983.
24. Clark S.B., Ewing R.C., Schaumlöffel J.C. // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 189.
25. Garofalo P., Audetat A., Gunther D., Heinrich C.A., Ridley J. // Am. Mineral. 2000. Vol. 85. P. 78.
26. Gaboreau S., Vieillard Ph. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68. P. 3307.
27. La Iglesia A. // Estud. Geol. 2009. Vol. 65. P. 109.
28. Chen F., Ewing R.C., Clark S.B. // Am. Mineral. 1999. Vol. 84. P. 650.
29. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С., Еремينا А.А. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 410.
30. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 4. С. 307.
31. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Веридусова В.В. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 2. С. 144.
32. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Веридусова В.В., Нипрук О.В. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 2. С. 141.
33. Нипрук О.В., Пыхова Ю.П., Черноруков Н.Г., Годованова Н.С., Абражеев Р.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 403.
34. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Годованова Н.С., Арова М.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 514.
35. Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleimanov E.V., Barch S.V., Alimzhanov M.I. // Radiochemistry. 2002. Vol. 44. P. 216.
36. Пыхова Ю. П. Автореф. дис. ... к.х.н. Нижний Новгород, 2011.
37. Еремин О.В., Винниченко С.В., Юргенсон Г.А. // Докл. АН. 2006. Т. 409, № 3. С. 386.
38. Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренив В.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 8. С. 1048.
39. Eremín O.V. // Phys. Chem.: Indian J. 2015, № 10. С. 90.
40. Еремин О.В. // Геохимия. 2014. № 9. С. 859.
41. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренив В.А. // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 8. С. 1053.
42. Еремин О.В., Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Эпова Е.С. // Минералогия техногенеза. 2018, № 19. С. 103.
43. Еремин О.В., Русаль О.С., Солодухина М.А., Эпова Е.С. // ЖФХ. 2020, № 4. doi 10.31857/S0044453720040044
44. Guillaumont R., Fanghanel T., Fuger J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium. Amsterdam: Elsevier, 2003. 2nd ed.
45. Yokokawa H. // J. Natl. Chem. Lab. Ind. (Tsukuba Ibaraki, Japan). 1988. Vol. 83. P. 27.
46. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. Vol. 11, suppl. 2.
47. Ogorodova L., Vígasina M., Mel'chakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 110. P. 193.
48. Vieillard, P., Tardy, Y. Thermochemical Properties of Phosphates // Phosphate Minerals / Eds J.O. Nriagu, P.B. Moore. Berlin: Springer, 1984. 442 p.
49. Majzlan J., Amoako F., Kindlova H., Drahotka P. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 61. P. 294.
50. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. // Appl. Geochem. 2001. Vol. 16. P. 161.
51. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40. P. 335.
52. Shvareva T.Y., Fein, J.B., Navrotsky A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 605.
53. Cevirim-Papaioannou N., Yalcintas E., Gaona X., Altmaier M., Geckeis H. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 98. P. 237.
54. Muhr-Ebert E.L., Wagner F., Walther C. // Appl. Geochem. 2019. Vol. 100. P. 213.
55. Plasil J., Kampf A.R., Sejkora J., Cejka J., Skoda R., Tvrđy J. // J. Geosci. 2018. Vol. 63. P. 265.