СИСТЕМА ИНКРЕМЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНОМОЛИБДАТОВ

Еремин О.В., Эпова Е.С.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия, E-mail: yeroleg@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: На основе данных стандартных энергий Гиббса образования из элементов ураномолибдатов щелочных металлов и ряда родственных классов соединений с использованием задач линейного программирования получена система оксидных инкрементов, которая использована в расчётах потенциалов минералов класса ураномолибдатов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ураномолибдаты представляют один из химических классов минералов урана. Зарегистрированные к настоящему времени минералы по данным [2, 6] приведены в (табл. 1).

Таблица 1. Минералы класса ураномолибдатов по данным [2, 6]

Минерал (формула)
Делориит $\text{Cu}_4\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$
Иригинит $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Молибдат серебра-уранила $\text{Ag}_{10}(\text{UO}_2)_8\text{O}_8\text{Mo}_5\text{O}_{20}$
Молибдат цезия-уранила $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cs}_4(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2\text{MoO}_5$
Молибдат калия-уранила $\text{K}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$ $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Молибдат натрия-уранила $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$ $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2$
Молибдат уранила $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Молибдат натрия-галлия-уранила $\text{Na}_3\text{Ti}_3\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_4$ $\text{Na}_{12,9}\text{Ti}_{3,1}\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$
Молибдат аммония-уранила $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6\text{O}(\text{MoO}_4)_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Молибдат таллия-уранила $\text{Tl}_2(\text{UO}_2)_2\text{OMoO}_5$
Умохоит $\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Баумоит $\text{BaU}_3\text{Mo}_2\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Калкурмолит $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)_2(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_{6-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Коузинит $\text{MgU}(\text{IV})_2(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Молуранит $\text{H}_4\text{U}(\text{IV})(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_7 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Моурит $\text{UO}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Седовит $\text{U}(\text{IV})(\text{MoO}_4)_2$
Тенгчонгит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Термодинамические характеристики для этих минералов отсутствуют. Получен ряд синтетических ураномолибдатов щелочных металлов, для которых проведен физико-химический анализ поведения в гетерогенных водных системах, рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования из элементов [3]. На основе этих данных и значений потенциалов Гиббса ряда веществ родственных классов в настоящей работе представлена система инкрементов для оценки термодинамических потенциалов ураномолибдатов.

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДА РАСЧЁТОВ

Для соединений с известными значениями стандартных энергий Гиббса, которые назовём калибровочными, запишем реакции их образования из составляющих оксидов:

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

где Ox – составные оксиды минерала (соединения) M.

Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

$$\min Gx, \quad Ax = b, \quad x \geq 0, \quad (2)$$

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

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

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

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

где $k(i)$ – стехиометрические коэффициенты соответствующих $y^*(i)$ – потенциалов оксидных инкрементов i.

Например, для множества Cs-U-Mo-O-H и реакции (1):

$G(\text{Cs}_2\text{U}_6\text{Mo}_7\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = -13561.000$
 (кДж/моль) = $-543.889k(\text{Cs}_2\text{O}) - 1215.286k(\text{UO}_3) -$
 $694.553k(\text{MoO}_3) - 431.758k(\text{H}_2\text{O})$.

Исходные термодинамические данные, использованные в расчётах, приведены в (табл. 2).

Таблица 2. Значения стандартных энергий Гиббса образования из элементов -G (кДж/моль) соединений, использованные в расчётах по уравнениям (1-4), «» - повторении данных

Соединение	-G, кДж/моль	Источник
(NH ₄) ₂ O	234.300	[7]
Na ₂ O	375.480	« »
K ₂ O	320.700	« »
Cs ₂ O	308.160	« »
MgO	569.450	« »
CaO	604.048	« »
BaO	525.100	« »
CuO	129.500	« »
Ag ₂ O	11.200	« »
Tl ₂ O	147.300	« »

SO ₃	374.210	« »
P ₂ O ₅	1348.850	« »
H ₂ O	231.181	« »
MoO ₃	668.021	« »
NH ₄ PUO ₆ · 3H ₂ O	3153.000	[4]
Na ₂ UMo ₂ O ₁₀ · 4H ₂ O	4169.000	[3]
K ₂ UMo ₂ O ₁₀ · 3H ₂ O	3989.000	« »
Cs ₂ U ₆ Mo ₇ O ₄₀ · 2H ₂ O	13561.000	« »
Mg(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	6292.000	[4]
Ca(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O	6386.000	« »
Ba(AsUO ₆) ₂ · 7H ₂ O	5699.000	« »
Cu(PUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	6132.000	« »
U(HPO ₄) ₂ · 4H ₂ O	3067.749	[7]
Ag ₂ MoO ₄	748.000	« »
TlFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3049.900	[5]
UO ₃	1142.270	[7]
UO ₂	1031.700	« »

Для систем Ме-В-О-Н, где Ме – катионы металлов и аммония, В – оксиды MoO₃, P₂O₅, As₂O₅, SO₃, получены линейные разложения (4), приведённые в (табл. 3).

Таблица 3. Значения оксидных инкрементов -y* (кДж/моль) для систем Ме-U-В-О-Н, где Ме - катионы металлов и аммония и их оксиды (MeOx), В – оксиды MoO₃, P₂O₅, As₂O₅, SO₃, прочерк – отсутствие данных

Оксиды (MeOx)	y*(MeOx)	y*(В)	y* (H ₂ O)	y*(UO ₃)	Калибровочное соединение
(NH ₄) ₂ O	393.515	1568.277	297.222	1280.435	NH ₄ PUO ₆ · 3H ₂ O
Na ₂ O	458.661	727.845	247.768	1263.574	Na ₂ UMo ₂ O ₁₀ · 4H ₂ O
K ₂ O	421.940	731.982	274.667	1279.093	K ₂ UMo ₂ O ₁₀ · 3H ₂ O
Cs ₂ O	543.889	694.553	431.758	1215.286	Cs ₂ U ₆ Mo ₇ O ₄₀ · 2H ₂ O
MgO	619.724	823.365	255.872	1142.591	Mg(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O
CaO	663.493	831.034	260.670	1142.383	Ca(AsUO ₆) ₂ · 10H ₂ O
BaO	630.702	897.192	238.676	1250.185	Ba(AsUO ₆) ₂ · 7H ₂ O
CuO	238.573	1499.603	239.035	1240.771	Cu(PUO ₆) ₂ · 8H ₂ O
Ag ₂ O	41.254	706.745	-	-	Ag ₂ MoO ₄
Tl ₂ O	256.557	429.475	273.691	-	TlFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
MoO ₃	693.356	693.356	-	1142.643	UO ₂ MoO ₄
UO ₂	1125.635	1467.919	250.179	-	U(IV)(HPO ₄) ₂ · 4H ₂ O
Среднее <y*>	-	710.890(MoO ₃)	276.954	1217.440	-

Используя значения инкрементов (таб. 3), были рассчитаны величины стандартных энергий Гиббса минералов класса ураномолибдатов, которые приведены в (табл. 4).

Таблица 4. Энергии Гиббса -G (кДж/моль), рассчитанные на основе значений оксидных инкрементов (таб. 3), <y*> - средние значения инкрементов

Минерал (формула)	-G, кДж/моль	Калибровочные соединения и использованные инкременты
Делориит Cu ₄ UO ₂ Mo ₂ O ₈ (OH) ₆	4424.374	y*(CuO) + <y*(UO ₃)> + <y*(MoO ₃)> + <y*(H ₂ O)>
Иригинит UO ₂ Mo ₂ O ₇ · 3H ₂ O	3470.082	<y*(UO ₃)> + <y*(MoO ₃)> + <y*(H ₂ O)>
Молибдат серебра-уранила Ag ₁₀ (UO ₂) ₈ O ₈ Mo ₅ O ₂₀	13500.240	y*(Ag ₂ O) + <y*(UO ₃)> + <y*(MoO ₃)>

Молибдат цезия-уранила $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cs}_4(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2\text{MoO}_5$	13561.000 6817.298	$\text{Cs}_2\text{U}_6\text{Mo}_7\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Молибдат калия-уранила $\text{K}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$ $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3164.998 3439.665	$\text{K}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Молибдат натрия-уранила $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$ $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2$	6814.516 4169.000 3177.927	$\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Молибдат уранила $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3193.128	$\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Молибдат натрия-галлия-уранила $\text{Na}_3\text{Ti}_3\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_4$ $\text{Na}_{12.9}\text{Ti}_{3.1}\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$	5247.784 8314.528	$\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + y^*(\text{Ti}_2\text{O})$
Молибдат аммония-уранила $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_6\text{O}(\text{MoO}_4)_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13228.293	$y^*((\text{NH}_4)_2\text{O}) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Молибдат галлия-уранила $\text{Ti}_2(\text{UO}_2)_2\text{OMoO}_5$	3402.327	$y^*(\text{Ti}_2\text{O}) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle$
Умохоит $\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2482.238	$\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Баумоит $\text{BaU}_3\text{Mo}_2\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7366.526	$y^*(\text{BaO}) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Калкурмолит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	9771.931	$y^*(\text{CaO}) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Коузинит $\text{MgU}_2\text{Mo}_2\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5954.498	$y^*(\text{MgO}) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Молюранит $\text{H}_4\text{U}(\text{IV})(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_7 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	14739.357	$y^*(\text{UO}_2) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Моурит $\text{UO}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6156.660	$\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$
Седовит $\text{U}(\text{IV})(\text{MoO}_4)_2$	2547.415	$y^*(\text{UO}_2) + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle$
Тенгчонгит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12713.361	$y^*(\text{CaO}) + \langle y^*(\text{UO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{MoO}_3) \rangle + \langle y^*(\text{H}_2\text{O}) \rangle$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Унифицированный способ расчета термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле // Журнал неорганической химии. 2016. 61, 1053-1062.
2. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов // <http://mincryst.iem.ac.ru/>
3. Сулейманов Е.В., Голубев А.В., Медина Е.А., Алексеев Е.В., Чупрунов Е.В., Кривовичев С.В., Депмайер В., Амбрустер Т. Состав, строение, свойства и систематика ураномолибдатов щелочных металлов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. 2007. №1. – С. 100-113.

4. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Сулейманов Е.В., Пыхова Ю.П. Исследование гетерогенных равновесий в системах $\text{MII}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - водный раствор ($\text{MII} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) // Радиохимия. 2009. 51, 388-395.

5. Gaboreau S., Viellard Ph. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. 68, 3307-3316.

6. IMA, 2017. The new IMA list of minerals – a work in progress. Updated: November 2017// <http://nrmima.nrm.se>

7. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units// *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1982. 11, suppl. 2.

THE SYSTEM OF INCREMENTS FOR CALCULATION OF STANDART GIBBS ENERGIES OF URANOMOLIBDATE MINERALS

Eremin O.V., Epova E.S.

Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail: yeroleg@yandex.ru

ABSTRACT: Based on the standard Gibbs energies of formation from the elements of alkali metal uranomolybdates and a number of related classes of compounds using linear programming problems, a system of oxide increments was obtained, which was used in calculating the potentials of uranomolybdate minerals.