

## Физико-химическая модель поведения тория в профиле выветривания

© 2022 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 60 ионов и комплексов тория в водном растворе, а также для двух минералов тория и 20 возможных его минеральных фаз.

**Методика:** По программе “Селектор” методом физико-химического моделирования на ЭВМ проведён анализ поведения тория в процессе выветривания филлитовидных сланцев.

**Результаты и обсуждение:** Содержание Th в сланцах аналогично его среднему содержанию в земной коре и равно  $10^{-3}$  мас. %. Установлено, что в профиле выветривания содержание тория в растворе крайне мало, его вычисленная концентрация меньше  $10^{-10}$  мол/л. Торий представлен практически только в виде гидроксокомплексов  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_5^-$  и  $\text{Th}(\text{OH})_6^{2-}$ . В процессе выветривания торий накапливается и его содержание в бокситах составляет в среднем 40 г/т при коэффициенте концентрации 4,16 [1], (3,4 по данным [2]).

**Заключение:** В процессах выветривания торий накапливается и в бокситах его коэффициент концентрации составляет 4,16 [1] (3,4 по данным [2]).

**Ключевые слова:** Торий,  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_6^{2-}$ ,  $\Delta_f G^\circ_{(298.15)}$  Дж/моль, моделирование, ЭВМ, Селектор, профиль выветривания.

**Для цитирования:** Копейкин В. А. Физико-химическая модель поведения тория в профиле выветривания // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2022. № 3. С. 20–28. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2022/3/20-28>

### Введение

ТОРИЙ (Th) – типичный литофильный элемент и, наряду с ураном, один из двух естественных долгоживущих радиоактивных элементов, создающих радиационный фон. Однако геохимическое поведение их различно. Если в окислительной обстановке коры выветривания (КВ) уран имеет валентность  $\text{U}^{+6}$  (ион  $\text{UO}_2^{2+}$ ) и поэтому его оксид хорошо растворим, то в восстановительной среде, где валентность его равна  $\text{U}^{+4}$ , уранинит ( $\text{UO}_2$ ) практически не растворим.

Валентность тория не меняется (всегда  $\text{Th}^{+4}$ ). О накоплении тория в процессах выветривания известно давно. По данным [1, 2] со всей очевидно

стью следует, что этот элемент является весьма распространенным в бокситах. В работе [3] он определялся количественным спектральным анализом (монофракции не выделялись). По данным [4] коэффициент концентрации Th (то есть степень его концентрации в боксите по сравнению с его содержанием в материнской породе), в них равен 4.2 (по данным [3] – 3.4). При разведке бокситов КВ часто отслеживалась по её повышенной радиоактивности. При переработке бокситов Байеровским методом около 70 % тория остаётся в шламовых отходах.

При воздействии тория на организм человека отдаленные онкологические последствия могут наблюдаться через десятки лет после воздействия.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

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

Торий поражает костный мозг, отлагается в костях, в почках, в легких, в желудочно-кишечном тракте [5, 6]. Предельно допустимая концентрация тория в воздухе – 0.05 мг/м<sup>3</sup>.

В природе торий представлен шестью изотопами, преобладает <sup>232</sup>Th (период полураспада T<sub>1/2</sub> = 14.05 млрд лет). Все изотопы тория радиоактивны, это главным образом α- и β-излучатели, продуктами их распада являются изотопы Ra и Rn. Конечным же итогом радиоактивного распада тория является <sup>208</sup>Pb. Известно также девять искусственных радиоактивных изотопов тория.

В качестве ядерного топлива используется изотоп <sup>232</sup>Th, который в атомном реакторе превращается в изотоп <sup>233</sup>U. В ТВЭЛах (тепловыделяющих элементах) используется как сам торий, так и его оксид ThO<sub>2</sub>.

Среднее содержание тория в земной коре 0.001 % (мас. %). В каменных метеоритах – 4×10<sup>-6</sup>, в породах: ультраосновных – 5×10<sup>-7</sup>, основных – 3×10<sup>-4</sup>, средних – 7×10<sup>-4</sup>, кислых – 1.8×10<sup>-3</sup> мас. %. [7]. По данным [8] в океанической воде растворённого тория меньше 1×10<sup>-9</sup> % или 0.7 мкг/л [9]. Радиусы его атома 179.8 пм, иона Th<sup>4+</sup> 99 пм (пикометр [10]).

Для четырехвалентного тория наблюдается совершенный изовалентный изоморфизм с U<sup>4+</sup> и несовершенный с Zr<sup>4+</sup>. Также отмечается и его совершенный гетеровалентный изоморфизм с Ca<sup>2+</sup> и ∑Ce<sup>+3</sup> и несовершенный с Y<sup>+3</sup> и Fe<sup>+3</sup>. Главные минералы тория – торит – Th(SiO<sub>4</sub>), торинанит – ThO<sub>2</sub>, монацит – (Ce,La)(PO<sub>4</sub>) и лопарит – (Ce,Na,Ca)(Nb,Ti)O<sub>3</sub>.

Как изоморфная примесь торий может входить в кристаллические решетки многих других минералов – в ортит, циркон, монацит. Но в процессе выветривания торий сорбируется кремнезёмом и остаётся в исходном субстрате, главным образом, в виде, плохо растворимого в воде торита, ThSiO<sub>4</sub>. Присутствующий в субстрате торинанит – ThO<sub>2</sub>, также практически нерастворим [11].

Главный промышленный тип ториевых руд – россыпи. Кроме того, добывается торий из пегматитов, пироклорных карбонатитов, скарнов, из карбонатных, баритовых, кварцевых жил и минерализованных зон, а также из метаморфизованных конгломератов.

### Результаты и их обсуждение

Термодинамическая информация и метод моделирования.

Физико-химическое моделирование нами проводилось для 25°C и 1 атм. По программе “Селектор” [12, 13] методом физико-химического моделирования на ЭВМ проведён анализ поведения тория в процессе выветривания филлитовидных сланцев.

Минеральный состав, использованных при моделировании пород КВ филлитовидных сланцев, представлен (мас. %): иллитом (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 [14] по 0.2 %. Всего ∑=100 %.

Необходимая для расчетов исходная термодинамическая информация собрана и согласована автором по разным источникам. Рассматриваемая исходная система учитывала 18 независимых компонентов (Th, Fe, Al, Ti, Si, Mg, K, Na, Ca, P, F, Cl, S, N, C, H, O и электрон ē). Для тория нами учитывалось возможное присутствие в растворе 60 иона и комплекса, двух его самостоятельных минералов – торита и торинанита.

В справочнике [15] приведено много информации по термодинамическим свойствам соединений тория, в том числе и значение свободной энергии  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{Th}_{(p-p)}^{4+} = -719572 \pm 8368$  Дж /мол. Это значение принято за основу для дальнейших вычислений.

Сравнение этой величины свободной энергии иона Th<sup>4+</sup><sub>(p-p)</sub> с данными из других источников проведём по реакции:



Величину стандартного электродного потенциала тория в водных растворах (при 25°C, 0.1 МПа) получим из уравнения:

$$E_0 = - \Delta G_{f(298)}^0 R / nF \quad (2),$$

где свободная энергия реакции  $\Delta G_{f(298)}^0 R = 719572$  Дж/моль, n – число участвующих в реакции электронов - 4, F – число Фарадея, равное 96487 Дж/(вольт×эquiv). E<sup>0</sup> = -1.864 Вольт.

По данным разных авторов значение окислительно-восстановительного потенциала тория в водных растворах практически совпадает: E<sup>0</sup> = -1.90 Вольт [16]. В справочниках [17] -1.876 В, [18] -1.826, [19] -1.90, [10] -1.83, [20], -1.899. E<sup>0</sup> = -1.875 Вольт [21].

(Бекман И.Н. -1.899 В.) (по ТКВ  $\Delta G_{f(298)}^0 = -1.899$  В.).

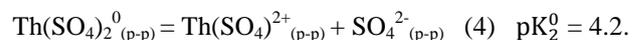
В работе [19] рекомендуются константы pK<sub>n</sub><sup>0</sup> ступенчатой ассоциации разных лигандов тория, авторы [22] рекомендуют константы pK<sub>n</sub><sup>0</sup> ступенчатой диссоциации тех же лигандов (сульфатов, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов и других) для иона тория (Th<sup>4+</sup>) в водном растворе (табл. 1). Эти константы весьма близки к экспериментальным, например, для сульфатов тория pK<sub>1</sub><sup>0</sup> рекомендуемое равно 5.64, а экспериментальное 7.34; pK<sub>2</sub><sup>0</sup> рекомендуемое 4.20, а экспериментальное 4.38 [23, 24].

Диссоциация сульфата тория по первой ступени протекает по реакции:



$\Delta G_{f(298)}^0 \text{SO}_4^{2-} = -744459$  Дж /мол (ТКВ). Отсюда получаем значение свободной энергии иона  $\text{Th}(\text{SO}_4)_{(p-p)}^{2+} = -1496218$  Дж/моль.

Диссоциация сульфата тория по второй ступени:



Значение свободной энергии иона  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2_{(p-p)}^0 = -2264646$  Дж/моль.

**Табл. 1.** Значения  $p_i^n^0$  диссоциации лигандов  $Th^{4+}$  при 25 °С и 1 бар  
**[Table 1.** Values of  $p_i^n^0$  of dissociation of  $Th^{4+}$  ligands at 25 °C and 1 bar

Лиганд / $p_i^n^0$	$-\Delta G_{f(298.15)}^0$ Дж/моль [J/mol]	$pK_1^0$	$pK_2^0$	$pK_3^0$	$pK_4^0$	$pK_5^0$	$pK_6^0$
ОН <sup>-</sup>	157262	10.80	10.27	9.23	8.9	8.30	7.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	744459	5.64	4.2	2.08	0.03	-	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	586870	2.92	2.46	1.79	1.14	-	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	527983	11.03	9.3	6.78	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	131290	1.39	0.3	-0.90	-1.90	-3.37	-4.4
F <sup>-</sup>	281751	8.45	6.67	4.68	3.40	2.46	0.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	43522	2.26	2.03	0.56	0.42	-	-

Аналогично получены значения свободной энергии иона  $Th(SO_4)_3^{2-}$  (p-p) = -3020976 Дж/моль ( $pK_3^0 = 2.08$ ) и  $Th(SO_4)_4^{4-}$  (p-p) = -3765606 Дж/моль ( $pK_4^0 = 0.03$ ).

Для карбонатов тория в растворе [22] рекомендуют значения  $pK_1^0 = 11.03$ ,  $pK_2^0 = 9.3$ ,  $pK_3^0 = 6.78$ .  $\Delta G_{f(298)}^0 CO_3^{2-} = -527983$  Дж /мол [22].

Свободная энергия ионов  $Th(CO_3)_3^{2+}$  (p-p) = -1310503 Дж/моль,  $Th(CO_3)_2^{2+}$  (p-p) = -1891561 Дж/моль,  $Th(CO_3)_3^{2-}$  (p-p) = -2458237 Дж/моль.

Для гидрокарбонатов тория в растворе [22] рекомендуют значения  $pK_1^0 = 2.92$ ,  $pK_2^0 = 2.46$ ,  $pK_3^0 = 1.79$ ,  $pK_4^0 = 1.14$ .  $\Delta G_{f(298)}^0 HCO_3^- = -586870$  Дж /мол (ТКВ).

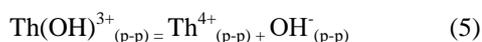
Свободная энергия ионов  $Th(HCO_3)_3^{3+}$  (p-p) = -1323106 Дж/моль,  $Th(HCO_3)_2^{2+}$  (p-p) = -1924015 Дж/моль,  $Th(HCO_3)_3^+$  (p-p) = -2521101 Дж/ моль,  $Th(HCO_3)_4^0$  (p-p) = -3114477 Дж/моль.

Константы ступенчатой диссоциации гидрокси-комплексов тория по [22] равны:  $pK_1^0 = 10.80$ ,  $pK_2^0 = 10.27$ ,  $pK_3^0 = 9.23$ ,  $pK_4^0 = 9.80$ ,  $pK_5^0 = 8.30$  авторы [17] рекомендуют учитывать и  $pK_6^0$ .

Авторы работ [25, 26] предложили методы сравнительного расчета физико-химических свойств химических веществ, в основу которых положено предположение о равномерном изменении этих свойств. Поэтому можно ожидать, что изменения констант ступенчатой диссоциации гидрокси-комплексов тория должно быть равномерным. Но значение  $pK_4^0$  превышает величину  $pK_3^0$ .

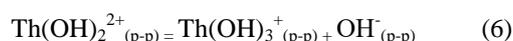
Если допустить, что изменение констант ступенчатой диссоциации для гидрокси-комплексов тория должно изменяться равномерно, то уравнение аппроксимации (без учета  $pK_4^0$ )  $y = -0.6408 \cdot X + 11.416$  и достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.9741$  С учетом этого уравнения значение  $pK_4^0 = 8.9$  и  $pK_6^0 = 7.6$ .

По этим константам вычисляем свободную энергию гидрокси-комплексов тория, например, диссоциация гидроксида тория по первой ступени протекает по реакции ( $pK_1^0 = 10.80$  и  $\Delta G_{f(298)}^0 OH^- = -157262$  Дж /мол, [15]):



Отсюда для  $Th(OH)^{3+}_{(p-p)}$  получаем значение  $\Delta G_{f(298)}^0(Th(OH)^{3+}_{(p-p)}) = -938470$  Дж/моль.

Аналогично диссоциация гидроксида тория по второй ступени протекает по реакции:



Величина свободной энергии  $\Delta G_{f(298)}^0(Th(OH)_2^{2+}_{(p-p)}) = -1154343$  Дж/моль.

$\Delta G_{f(298)}^0$  для других ионов равно:  $Th(OH)_3^+_{(p-p)} = -1364281$  Дж/моль,  $Th(OH)_4^0_{(p-p)} = -1572335$ ,  $Th(OH)_5^-_{(p-p)} = -1776965$  и  $Th(OH)_6^{2-}_{(p-p)} = -1977600$  Дж/мол.

[26] рекомендуют  $\Delta G_{f(298)}^0 Th_2(OH)_3^{5+}(p-p) = -2074239$  Дж/моль и  $\Delta G_{f(298)}^0 Th_4(OH)_{12}^{4+}(p-p) = -5491977$  Дж/моль.

В [15] приведены свободные энергии Гиббса для ториянита  $\Delta G_{f(298)}^0 ThO_2 = -1169147$  Дж/мол и торита  $\Delta G_{f(298)}^0 ThSiO_4 = -2049323$  Дж /мол.

В [22] рекомендуются также константы ступенчатой диссоциации хлоридов тория:  $pK_1^0 = 1.39$ ,  $pK_2^0 = -0.91$ ,  $pK_3^0 = -0.90$ ,  $pK_4^0 = -1.90$ ,  $pK_5^0 = -3.37$ . Значение  $pK_2^0$  должно быть больше по величине, чтобы наблюдалось равномерное изменение констант. Без учета  $pK_2^0$  уравнение аппроксимации имеет вид:  $y = -1.1686 \cdot X + 2.6029$ . Достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.996$ . Отсюда  $pK_2^0 = 0.3$  и  $pK_6^0 = -4.4$ .

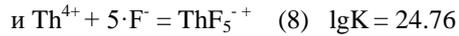
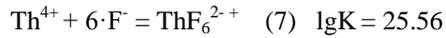
Свободная энергия ионов  $ThCl_3^{3+}_{(p-p)} = -858795$  Дж/мол,  $ThCl_2^{2+}_{(p-p)} = -991797$ ,  $ThCl_3^+_{(p-p)} = -1117951$ ,  $ThCl_4^0_{(p-p)} = -1238398$ ,  $ThCl_5^-_{(p-p)} = -1350455$  и  $ThCl_6^{2-}_{(p-p)} = -1456634$  Дж/мол. Для фторидов тория в растворе [22] рекомендуют значения  $pK_1^0 = 8.45$ ,  $pK_2^0 = 6.67$ ,  $pK_3^0 = 4.68$ ,  $pK_4^0 = 3.40$ ,  $pK_5^0 = 2.46$ .

Уравнение аппроксимации этих пяти констант ступенчатой диссоциации фторидов тория ( $y = -1.525 \cdot X + 9.707$  и достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.9805$ ) позволяет найти величину  $pK_6^0 = 0.6$ .

Свободная энергия ионов  $ThF_3^{3+}_{(p-p)} = -1049547$  Дж/мол,  $ThF_2^{2+}_{(p-p)} = -1369364$  Дж/мол,  $ThF_3^+_{(p-p)} = -1677824$  Дж/мол,  $ThF_4^0_{(p-p)} = -1978979$  Дж/мол,  $ThF_5^-_{(p-p)} = -2274769$  Дж/мол. Свободная энергия  $Th_6^{2-}_{(p-p)} = -2559944$  Дж/мол.

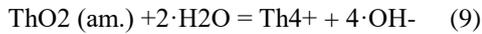
Предположение о равномерном изменении термодинамических свойств различных ионов и соединений использовано в работах и других авторов [27–29].

Из работы [28], где приведены константы устойчивости для реакций



получим  $pK_6^0 = 0.8$  и  $\Delta fG_{\text{ThF}_6^{2-}}(\text{p-p}) = -2561086$  Дж/моль.

Те же авторы приводят для реакции



величину  $\lg K = -45.5$ . Отсюда значение свободной энергии  $\Delta fG_{\text{ThO}_2(\text{am.})} = -1134007$  Дж/моль. В этой же работе даётся величина  $\lg K = 6.78$  для реакции



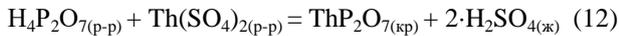
Отсюда находим  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{Th}(\text{OH})\text{ZCO}_3^- (\text{p-p}) = -1937824$  Дж/моль.



здесь же рекомендуется  $\lg K = -19.7$ . Отсюда получим значение  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{Th}(\text{OH})_4 (\text{p-p}) = -1555708$  Дж/моль.

Автор работы [13] на основании изучения состава байкальской воды получил значение  $\Delta G_{\text{f}(298.15)}^0 \text{NO}_3^- = -43522$  Дж/моль, которое и принято нами для дальнейших вычислений. На основе этой величины рекомендованные в работах [13, 15] значения свободной энергии нитратов тория пересчитаны и соответственно равны  $\Delta G_{\text{f}(298.15)}^0 \text{Th}(\text{NO}_3)3^+ = -776014$  Дж/моль,  $\text{Th}(\text{NO}_3)22^+ = -831126$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)3^+ = -877870$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)49 = -923776$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)\text{SO}_4^+ = -1559886$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)2\text{SO}_4 = -1599935$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)3\text{SO}_4^- = -1645424$  Дж/моль.

Demol J., Но Е., Senanayake G. [30] рекомендуют реакцию:

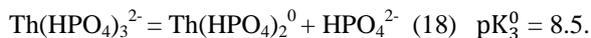
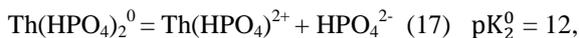


свободная энергия которой равна  $-67000$  Дж/моль. Отсюда для дифосфата тория  $\text{ThP}_2\text{O}_7(\text{кр})$  величина свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{ThP}_2\text{O}_7(\text{кр}) = -2872000$  Дж/моль. (Свободная энергия  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{p-p}) = -2259360$  (ТКВ) и  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж}) = -733043$  Дж/моль (КРШ)).

В работе [31] определены общие константы устойчивости ( $\log \beta_j$ ) фосфатов четырёхвалентного тория (при ионной силе раствора  $\mu = 0.35$ ) для реакций



Соответственно константы нестойкости (диссоциации) будут



[18] приводят данные по свободной энергии фосфатов тория для ионной силы  $\mu = 0.35$  (без пересчета их на нулевую ионную силу).

Мы пересчитали эти данные на  $\mu = 0$  по уравнению, рекомендованному [31]

$$\lg K_{\mu} = \lg K_0 + (\Delta Z^2 \text{ At } \mu^{1/2}) /$$

$$(1 + (\text{Bt} / \text{B}_0) \mu^{1/2}) - 0.3 \text{ At } \Delta Z^2 \mu \quad (19)$$

Здесь  $\lg K_{\mu}$  – реальная константа,  $\lg K_0$  – константа при  $\mu = 0$ , температурные коэффициенты уравнения Дебая-Хюккеля  $A_{25} = 0.5098$ ,  $B_{25} = 0.3284$ ,  $B_0 = 0.3242$  [17],  $\Delta Z^2$  – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, участвующих в реакции. Например, для реакции (16)  $\Delta Z^2 = (4)^2 + (-2)^2 - (2)^2 = 16$ .

По уравнению (19) получим:

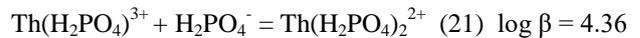
$10.8 = \lg K_0 + (16 \cdot 0.5098 \cdot 0.35^{1/2}) / (1 + (0.3284 / 0.3242) 0.35^{1/2}) - 0.3 \cdot 0.5098 \cdot 16 \cdot 0.35$ .  $pK_{10}^0 = 8.6$ . Отсюда свободная энергия реакции (16) равна  $49080$  Дж/моль. Используя принятые нами величины  $\Delta G^0 \text{Th}^{4+}(\text{p-p}) = -719572 \pm 8368$  Дж/моль и  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{HPO}_4^{2-}(\text{p-p}) = -1089263$  Дж/моль<sup>-1</sup>: [17], получим величину свободной энергии гидроортофосфата тория  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^{2+}(\text{p-p}) = -1857915$  Дж/моль.

Для реакции (17)  $\Delta Z^2 = (2)^2 + (-2)^2 - (0)^2 = 8$ .

По уравнению (19) получим:

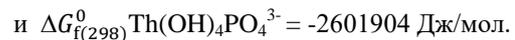
$12 = \lg K_0 + (8 \cdot 0.5098 \cdot 0.35^{1/2}) / (1 + (0.3284 / 0.3242) 0.35^{1/2}) - 0.3 \cdot 0.5098 \cdot 8 \cdot 0.35$ .  $pK_{11}^0 = 10.9$ . Отсюда свободная энергия реакции (16) равна  $62206$  Дж/моль и  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{Th}(\text{HPO}_4)_2^{2+}(\text{p-p}) = -3009384$  Дж/моль.

Для фосфатов тория (дигидрофосфат  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) по данным [17] константы устойчивости реакций



С учетом принятых нами величин свободных энергий ионов  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (табл. 2)  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+}(\text{p-p}) = -1876323$  Дж/моль и  $\Delta G_{f(298)}^0 \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}(\text{p-p}) = -3016121$  Дж/моль.

По данным работы [27]  $\log K = -14.9 \pm 0.36$  для реакции



Свободные энергии ионов  $\text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)3^+$ ,  $\text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)4^+$  и  $\text{Th}(\text{OH})_{12}^{4+}$  рекомендованы [32] и равны соответственно  $-3022900$ ,  $-1858100$  и  $-5491977$  Дж/моль. Сведения о свободной энергии органометаллокомплексов тория взяты из [15] без изменений (табл. 2).

Равновесие реакции торит – торинит



зависит только от содержания растворённой кремнекислоты. Поскольку свободная энергия реакции (23) положительна ( $+44671$  Дж/моль), то на земной поверхности устойчив торит  $\text{ThSiO}_4$ .

На Щугорском месторождении бокситов (Тиман, Республика Коми, Россия) [33] обнаружил ториевый минерал из группы крадаллитов в виде бесформенных зёрен размером от  $1-2$  мкм до  $60-70$  мкм.

Состав этих микроскопических зёрен – крадаллит  $\text{CaAl}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ , гойяцит  $\text{SrAl}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ , Th-

крандаллит и сванбергит  $\text{SrAl}_3\text{PO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ . Между Th и Fe в этом ториевом крандаллите наблюдается положительная корреляция ( $r = +098$ ), позволяющая представить его формулу в виде  $\text{ThFe}_3(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Этот Th-крандаллит, по мнению [32], может быть продуктом выветривания минерала (пока не найденного) с возможной формулой  $\text{Fe}^{3+}\text{ThSiO}_4(\text{OH})_2$ .

Mordberg L. E. [33] выделил пирохлор, содержащий торий, в самостоятельный минеральный вид – ториевый пирохлор. В процессе выветривания кристаллы пирохлора разрушаются, происходит дезинтеграция и метасоматическое замещение его соединениями железа, стронция, фосфора, глинистым веществом.

**Табл. 2.** Значения стандартной свободной энергии Гиббса ( $-\Delta_f G^0_{(298.15)}$  Дж/моль) для компонентов водного раствора тория, использованных при моделировании  
**[Table 2.** Values of the standard Gibbs free energy ( $-\Delta_f G^0_{(298.15)}$  J/mol) for the components of the aqueous thorium solution used in the simulation]

Ион [Ion]	$\Delta G^{\text{of}}_{(298.15)}$ Дж/моль [J/mol]	Ион [Ion]	$\Delta G^{\text{of}}_{(298.15)}$ Дж/моль [J/mol]	Ион [Ion]	$\Delta G^{\text{of}}_{(298.15)}$ Дж/моль [J/mol]
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	237141	$\text{ThCl}_5^-$	1350455	$\text{ThC}_2\text{O}_4^{2+}$	1413773
$\text{Th}^{4+}$	719572	$\text{ThCl}_6^{2-}$	1456634	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^0$	2104970
$\text{ThSO}_4^{2+}$	1496218	$\text{ThCO}_3^{2+}$	1310503	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$	2800351
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$	2264646	$\text{Th}(\text{CO}_3)_2^0$	1891561	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$	3525856
$\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$	3020976	$\text{Th}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	2458237	$\text{ThHCOO}^{3+}$	1095789
$\text{Th}(\text{SO}_4)_4^{4-}$	3765606	$\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$	1937824	$\text{Th}(\text{HCOO})_2^{2+}$	1464400
$\text{ThOH}^{3+}$	938470	$\text{Th}(\text{HCO}_3)^3$	1323106	$\text{Th}(\text{HCOO})_3^+$	1828408
$\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$	1154343	$\text{Th}(\text{HCO}_3)_2^{2+}$	1924015	$\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})^{3+}$	1117964
$\text{Th}(\text{OH})_3^+$	1364281	$\text{Th}(\text{HCO}_3)_3^+$	2521101	$\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}$	1510424
$\text{Th}(\text{OH})_4^0$	1572335	$\text{Th}(\text{HCO}_3)_4^0$	3114477	$\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})_3^+$	1894515
$\text{Th}(\text{OH})_5^-$	1776965	$\text{ThF}^{3+}$	1049547	$\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})_4^0$	2273167
$\text{Th}(\text{OH})_6^{2-}$	1977600	$\text{ThF}_2^{2+}$	1369364	$\text{Th}(\text{CH}_3\text{COO})_5^-$	2646798
$\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$	2074239	$\text{ThF}_3^+$	1677824	OH <sup>-</sup>	157262
$\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$	776014	$\text{ThF}_4^0$	1978979	$\text{CO}_3^{2-}$	527983
$\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	831126	$\text{ThF}_5^-$	2274769	$\text{HCO}_3^-$	586870
$\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	877870	$\text{ThF}_6^{2-}$	2559944	$\text{H}_2\text{SO}_4$	733043
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4^0$	923776	$\text{Th}(\text{HPO}_4)^{2+}$	1813500	$\text{SO}_4^{2-}$	744459
$\text{ThNO}_3\text{SO}_4^+$	1559886	$\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^0$	3009384	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	1130266
$\text{Th}(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4^0$	1599935	$\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+}$	1866700	$\text{HPO}_4^{2-}$	1089137
$\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4^-$	1645424	$\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$	3016245	$\text{PO}_4^{3-}$	1018804
$\text{ThCl}^{3+}$	858795	$\text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)^{4+}$	1857800	$\text{NO}_3^-$	43522
$\text{ThCl}_2^{2+}$	991797	$\text{Th}(\text{OH})_4\text{PO}_4^{3-}$	2601904	F <sup>-</sup>	281751
$\text{ThCl}_3^+$	1117951	$\text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$	5491977	Cl <sup>-</sup>	131290
$\text{ThCl}_4^0$	1238398	$\text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+}$	3022900	$(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$	668879
$\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$	2074200	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2259360	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	1309885

**Итоги моделирования**

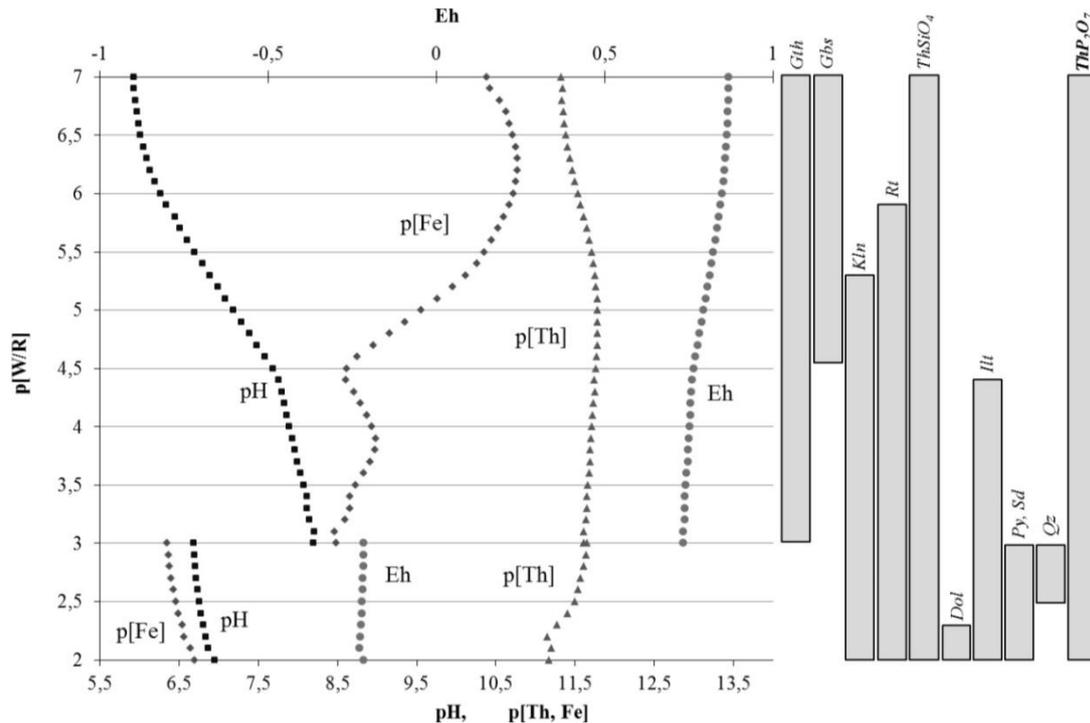
Процесс выветривания, особенно латеритный в условиях жаркого влажного климата [34], воздействует на любые горные породы и минералы. Смена окислительных условий на восстановительные нами проводилась титрованием кислорода атмосферы органическим веществом породы за счет изменения соотношения вода (water), порода (rock) –  $[\text{W/R}] = 1000 : 1$  ( $p[\text{W/R}] = 3$ ).

Моделировалось взаимодействие 1 кг воды (55.51 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) с различным количеством филлитовидных сланцев (далее породы). При взаимодействии минимального количества породы ( $10^{-7} - 10^{-6}$  моль) с водой (верхняя часть профиля выветривания, [35]) все растворимые продукты переходят в раствор и вымываются, а остаются только не растворимые. Это зона

бокситов, существующая вниз по разрезу до соотношения  $\text{W/R} = 4.55$  (рис. 1). Именно здесь присутствует гиббсит.

Каолинит появляется в разрезе с соотношения  $\text{W/R} = 5.3$  и далее вниз по профилю присутствует постоянно. До границы смены окислительных условий на восстановительные наблюдается парагенезис  $\text{ThSiO}_4$ , рутил, гётит и каолинит.

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 оксидов трёхвалентного железа уже нет.



**Рис. 1.** Поведение тория в профиле выветривания филлитовидных сланцев: *R* – порода, *W* – вода, *Gbs* – гиббсит, *Gth* – гётит, *Rt* – рутил, *Kln* – каолинит, *Ill* – иллит, *Py* – пирит, *Sd* – сидерит, *Qz* – кварц, *Thr* – торит, *Dlm* – доломит, *ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* – дифосфат тория (сокращённые названия минералов даны по рекомендации Whitney D., Evans B. W. [36]).

**[Fig. 1.** Behaviour of thorium in the weathering profile of phyllite shale: *R* - rock, *W* - water, *Gbs* - gibbsite, *Gth* - goethite, *Rt* - rutile, *Kln* - kaolinite, *Ill* - illite, *Py* - pyrite, *Sd* - siderite, *Qz* - quartz, *Thr* - torite, *Dlm* - dolomite, *ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* - thorium diphosphate (abbreviated names of minerals are given according to the recommendation of Whitney D., Evans B. W. [36]).

При израсходовании на процессы окисления растворённого в атмосферных осадках кислорода воздуха в профиле выветривания создаётся восстановительная среда. Здесь проходит граница геохимического барьера смены Eh и pH. В восстановительных условиях профиля минеральный парагенезис представлен пиритом, сидеритом, доломитом, кварцем, каолинитом, филлитами. Здесь образуются торит (ThSiO<sub>4</sub>). Общее содержание тория в растворе меньше 10<sup>-10</sup> ол/л.

Титан представлен практически по всему разрезу оксидами (рутил с лейкоксеном). В зоне отрицатель-

ных значений Eh (восстановительная обстановка), торий входит в состав торита, который практически не растворим, и в процессе выветривания переходит с состав россыпей. По всему разрезу (согласно результатам моделирования) должен наблюдаться также дифосфат тория – ThP<sub>2</sub>O<sub>7(кр.)</sub>. В самой верхней части профиля выветривания торий представлен торитом, ThSiO<sub>4</sub>. Дифосфата практически нет (отношение торит / дифосфат более 1500). В восстановительной зоне профиля выветривания количество возможного ThP<sub>2</sub>O<sub>7(кр.)</sub> возрастает и становится сравнимым с количеством торита.

**Табл. 3.** Значения стандартной свободной энергии Гиббса

для твёрдых фаз тория (Дж/моль), использованных при моделировании

**[Table 3.** Values of the standard Gibbs free energy for thorium solid phases (J/mol) used in the simulation]

Фаза [Phase]	$\Delta G^{of}_{(298.15)}$ Дж/моль	Ссылка [Reference]	Фаза Phase	$\Delta G^{of}_{(298.15)}$ Дж/моль	Ссылка [Reference]
ThO <sub>2</sub> торианит	1169147	[1]	ThCl <sub>4</sub>	1094500	[7]
ThSiO <sub>4</sub> торит	2049323	[1]	ThCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1633400	[2,7]
Th(OH) <sub>4</sub>	1599388	[4,5]	ThCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2150600	[2,7]
ThF <sub>4</sub>	2003500	[2, 7]	ThCl <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2880300	[2,7]
ThF <sub>4</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	2667500	[2,7]	ThCl <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3121300	[2,7]
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2325380	[7]	Th(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3986000	[2,4,5]
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2243740	[7]	Th <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O	5147000	[4,5]
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3164800	[7]	Th <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	6695000	[6]
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	4184000	[7]	Th(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	4326000	[6]
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4374540	[4]	ThP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2872000	[5]

Note: [1] ТКВ, [2] Langmuir (1980), [3] Rai (1999) JNC TN 8400 99-009, [4] Kim (2012), [5] Lapidus (2015), [6] Demol (2018), [7] Jenkins (2020).

### Заключение

Полученные результаты физико-химического моделирования на ЭВМ поведения тория в процессе выветривания показывают, что торий практически представлен нерастворимым торитом ( $\text{ThSiO}_4$ ), и должен накапливаться в разрезе при химическом выветривании. Возможно присутствие дифосфата  $\text{ThP}_2\text{O}_7$ .

Значения констант ступенчатой диссоциации лигандов  $\text{Th}^{4+}$  ( $p_{i,n}^0$ ) при 25 °C и 1 бар представлены в таблице 1, данные о стандартной свободной энергии Гиббса (-Дж/моль) для компонентов водного раствора тория даны в таблице 2. Значения стандартной свободной энергии Гиббса для твёрдых фаз тория (Дж/моль), использованных при моделировании, приведены в таблице 3. В расчетах следует использовать свободную энергию иона  $\text{NO}_3^- = -43522$  Дж/моль.

Главный вывод: в процессах выветривания торий накапливается.

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

### ЛИТЕРАТУРА

- Adams J.A.S., Richardson K.A. Uranium and zirconium concentrations in bauxite // *Econom. Geol.* 1960. Vol. 55. No 8. P. 1653–1675.
- Гурвич М. Ю., Паршаков Н. С., Скосырева Н. Н. Распределение тория и урана в бокситах некоторых месторождений Красноярского края // *Известия ВУЗов. Геология и разведка*. 1974. № 10. С. 38–43.
- Теняков В. А., Копейкин В. А. Торий в бокситах: распространение, причина попадания, генетическая интерпретация. В кн.: Бокситы. М.: ВИМС, 1980. С. 199–213.
- Бушинский Г. И. Геология бокситов. М.: Недра, 1975. 416 с.
- Баженов В. А., Буддаков Л. А., Василенко И. Я. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: справочник. Ленинград: Химия, 1990. 464 с.
- Бекман И. Н. Торий. Учебное пособие. М.: МГУ, 2010. 136 с.
- Ярошевский А. А. Распространённость химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 2006. № 1. С. 54–62.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 216 с.
- Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
- Эмсли Дж. Элементы: справочник. М.: Мир, 1993. 256 с.
- Копейкин В. А. Поведение тория в латеритном процессе // *Атомная энергия*. 1984. Т. 56. С. 221–223.
- Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
- Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.
- Каржавин В. К. Термодинамические величины некоторых фосфатов кальция группы апатита // *Журнал физической химии*. 1981. Т. LV. № 8. С. 1933–1936.
- Термические константы веществ: Справочник. Под ред. акад. В. П. Глушко (отв. ред.) и др. Вып. 1–10. Москва, АН СССР, ВИНТИ; 1965. 26 с.
- Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- Langmuir D., Herman J. S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. Vol. 44. No 11. P. 1753–1766.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. Электронная библиотека химического факультета. М.: МГУ, 2003. 64 с.
- Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006, 685 с.
- Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швецов В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
- Smith R. H., Martell A. E. Critical stability constants // *N.Y.-L.: Plenum Press*. 1977. Vol. 4. 156 p.
- 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. P. 855–881.
- Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
- Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
- Kim E.Y., Osseo-Asare, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh–pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-( $\text{PO}_4$ )-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25 °C // *Hydrometallurgy* 113–114. 2012. P. 67–78.
- Shock E. L., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species in high pressures and temperatures. Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. Vol. 52(2). P. 2009–2036.
- Rai I., Rao L., Weger H.T., Felmy A.R., Chappin G.R., Yui M. Thermodynamic data for predicting concentrations of Th (IV), U(IV), Np(IV) and Pu(IV) in Geological Environments // *Japan nuclear cycle development institute*. 1999.
- Demol J., Ho E., Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphates from monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 179. P. 254–267.
- Москвин А. И., Эссен Л. Н., Бухтиярова Т. Н. Комплексообразование четырёхвалентных тория и урана в фосфатных растворах // *Журнал неорганической химии*. 1967. Т. XII. № 12. С. 3390–3392.
- Lapidus G. T., Doyle F. M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. Single-stage oxalate leaching // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 154. P 102–110
- Mordberg L. E. Thorium in crandallite-group minerals: an example from a Devonian bauxite deposit, Timan, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2004. Vol. 68. No 3. P. 489–497.
- Лихачев В.В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1993. 224 с.
- Копейкин В. А. Физико-химическая модель латеритного процесса. Физико-химические модели в геохимии. Новосибирск: Наука, 1988. С.61–80.
- Whitney D., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral*. 2010. Vol. 95. P. 185–187.

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

© 2021 V. A. Kopeikin✉

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

### Abstract

**Introduction:** Author's and literature data on the standard Gibbs free energy for thorium ions and complexes in aqueous solution, as well as for two thorium minerals and 20 possible mineral phases are presented.

**Methodology:** The behaviour of thorium in the process of weathering of phyllite-like shales was analysed using the program "Selektor" using computer physicochemical simulation.

**Results and discussion:** The content of Th in shales was similar to the average content in the earth's crust and is equal to  $10^{-3}$  wt.%. It was established that the content of thorium in the solution in the weathering profile was extremely low, its calculated concentration was less than  $10^{-10}$  mol/l. Thorium was present almost exclusively in the form of  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$  hydroxocomplexes,  $\text{Th}(\text{OH})_5^-$  and  $\text{Th}(\text{OH})_6^{2-}$ . During weathering, thorium accumulated and its content in bauxites averaged 40 g/t at a concentration coefficient of 4.16 [1], (3.4 according to [2]).

**Conclusions:** Thorium accumulated during weathering processes and its concentration coefficient in bauxites was 4.16 [1] (3.4 according to [2]).

**Keywords:** Thorium,  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_6^{2-}$ ,  $\Delta_f G^\circ_{(298.15)}$  j/mol, simulation, computer, selector, weathering profile.

**For citation:** Kopeikin V. A. A physicochemical model of thorium behaviour in the weathering profile. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2022, no. 3, pp. 20–28 DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2022/3/20-28>

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

### REFERENCES

1. Adams J. A. S., Richardson K. A. Uranium and zirconium concentrations in bauxite. *Econom. Geol.* 1960, vol. 55, no 8, pp. 1653–1675.
2. Gurvich M. Yu., Parshakov N. S., Skosyreva N. N. Raspredelenie torija i urana v boksitah nekotoryh mestorozhdenij Krasnojarskogo kraja [Distribution of thorium and uranium in bauxites of some deposits of the Krasnodar region]. *Izvestija VUZov. Geologija i razvedka – News of universities. Geology and exploration*, 1974, no 10, pp. 38–43 (In Russ.)
3. Tenyakov V.A., Kopeikin V.A. *Torij v boksitah: rasprostranenie, prichina popadanija, geneticheskaja interpretacija.* [Thorium in bauxites: distribution, cause of ingestion, genetic interpretation]. In the book: Bauxites. Moscow, VIMS Publ., 1980. pp. 199-213 (In Russ.)
4. Bushinskii G. I. *Geologiya boksitov* [Geology of bauxite]. Moscow, Nedra Publ., 1975. 416 p. (In Russ.)
5. Bazhenov V. A., Buldakov L. A., Vasilenko I. Ya. et al. *Vrednye himicheskie veshhestva. Radioaktivnye veshhestva: spravochnik.* Leningrad: Himija [Harmful chemicals. Radioactive substances: guide: a reference book]. Leningrad, Chemistry Publ., 1990. 464 p. (In Russ.)
6. Beckman I. N. *Torij.* Uchebnoe posobie [Thorium]. Moscow: MSU Publ., 2010, 136 p. (In Russ.)



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

---

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

7. Yaroshevsky A.A. Rasprostranjonnost' himicheskikh jelementov v zemnoj kore [Prevalence of chemical elements in the Earth's crust]. *Geohimija – Geochemistry*, 2006, no. 1, pp. 54–62. (In Russ.)
8. Vinogradov A. P. *Vvedenie v geohimiju okeana* [Introduction to ocean geochemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1967, 216 p. (In Russ.)
9. Voitkevich G. V., Miroshnikov A. E., Povarenykh A. S., Prokhorov V. G. *Kratkij spravochnik po geohimii* [A brief guide to geochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1977, 184 p. (In Russ.)
10. Emsley J. *Elementy* [Elements]. Reference book. Moscow, Mir Publ., 1993. 256 p. (In Russ.)
11. Kopeikin V. A. Povedenii torija v lateritnom processe [Behavior of thorium in the laterite process]. *Atomnaja jenergiya – Atomic energy*. 1984, vol. 56, pp. 221–223 (In Russ.)
12. Karpov I. K. *Fiziko-khimicheskoe modelirovanie na EVM v geokhimii* [Physicochemical modeling on a computer in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 248 p. (In Russ.)
13. Chudnenko K. V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geokhimii: teoriya, algoritmy, programnoe obespechenie, prilozheniya* [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, GEO Publ., 2010, 287 p. (In Russ.)
14. 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.)
15. *Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik* [Thermal constants of substances: Handbook.]. Ed. akad. V. P. Glushko (editor-in-chief) et.al. Vol. 1–10. Moscow, AN SSSR, VINITI Publ., 1965, 26 p. (In Russ.)
16. 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 Publ., 1954, 400 p. (In Russ.)
17. 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.)
18. Langmuir D., Herman J.S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980, vol. 44, no 11, pp. 1753–1766.
19. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p. (In Russ.)
20. Morozov I.V., Boltalin A.I., Karpova E.V. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye protsessy. Elektronnaya biblioteka khimicheskogo fakul'teta* [Oxidation-reduction processes. Electronic library of the Faculty of Chemistry]. Moscow, Moscow State University Publ., 2003. 64 p. (In Russ.)
21. 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.)
22. 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.)
23. Smith R.H., Martell A.E. Critical stability constants. *N.Y.-L.: Plenum Press*, 1977, vol. 4, 156 p.
24. 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.
25. Karapetyants M. H. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods of comparative calculation of physico-chemical properties]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 404 p. (In Russ.)
26. Kireev V. A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij* [Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions]. Moscow, Chemistry Publ., 1970, 520 p. (In Russ.)
27. Kim E.-Y., Osseo-Asare, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh–pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO<sub>4</sub>)-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25 °C. *Hydrometallurgy* 113–114, 2012, pp. 67–78.
28. Shock E. L., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species in high pressures and temperatures. Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, vol. 52(2), pp. 2009–2036.
29. Rai I., Rao L., Weger H.T., Felmy A.R., Chappin G.R., Yui M. Thermodynamic data for predicting concentrations of Th (IV), U(IV), Np(IV) and Pu(IV) in Geological Environments. *Japan nuclear cycle development institute*, 1999.
30. Demol J., Ho E., Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphates from monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C. *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 179, pp. 254–267.
31. Moskvina A.I., Essen L.N., Bukhtiyarova T.N. Kompleksoobrazovanie chetyrjohvalentnykh torija i urana v fosfatnykh rastvorakh [Complexation of tetravalent thorium and uranium in phosphate solutions]. *Zhurnal neorganicheskaja khimii – Journal of Inorganic Chemistry*, 1967, vol. XII. no. 12, pp. 3390–3392 (In Russ.)
32. Lapidus G. T., Doyle F. M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. Single-stage oxalate leaching. *Hydrometallurgy*, 2015, vol. 154, pp 102–110.
33. Mordberg L. E. Thorium in crandallite-group minerals: an example from a Devonian bauxite deposit, Timan, Russia. *Mineralogical Magazine*, 2004, vol. 68, no 3, pp. 489–497.
34. Likhachev V. V. *Redkometal'nost' boksitonosnoi kory vyvetrivaniya Srednego Timana* [The rare metal of the bauxite-bearing weathering crust of Middle Timan]. Syktyvkar, Komi NTs UrO RAN Publ., 1993, 224 p. (In Russ.)
35. Kopeikin V. A. *Fiziko-khimicheskaja model' lateritnogo processa. Fiziko-khimicheskie modeli v geohimii* [Physico-chemical model of the laterite process. Physico-chemical models in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988, pp. 61–80 (In Russ.)
36. Whitney D., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral*, 2010, vol. 95, pp. 185–187.

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.