

Физико-химическая модель поведения иттрия в профиле выветривания

© 2021 В. А. Копейкин✉

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

Аннотация

Введение: Представлены авторские и литературные данные по стандартной свободной энергии Гиббса для 35 ионов и комплексов иттрия в водном растворе, а также для трёх возможных его минеральных фаз.

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

Результаты и обсуждение: Содержание Y в сланцах аналогично его среднему содержанию в земной коре и равно 10^{-3} вес. %. Установлено, что в профиле выветривания в окислительной зоне иттрий находится в растворе в виде гидроксокомплекса $Y(OH)_6^{3-}$. В восстановительной зоне преобладают карбонат-ионы – YCO_3^+ и $Y(CO_3)_2^-$.

Заключение: В отличие от большинства химических элементов иттрий не накапливается в бокситах, а выносятся из них [1], поэтому его коэффициент концентрации равен 0.60.

Ключевые слова: Иттрий, $Y(OH)_6^{3-}$, YCO_3^+ , $\Delta_f G^\circ_{(298.15)}$ Дж/моль, моделирование, ЭВМ, Селектор, профиль выветривания.

Для цитирования: Копейкин В. А. Физико-химическая модель поведения иттрия в профиле выветривания // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология.* 2021. №4. С. 82–87. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2021.4/3793>

Введение

ИТТРИЙ (Y) – название по минералу иттербиту, найденному около шведского поселка Иттербю (Ytterby) на острове Руслаген. Название поселка дало имена четырем новым химическим элементам – иттрию, иттербию, тербию и эрбию. Иттрий открыт в 1794 г. финским химиком Юханом Гадoliniным. Обнаружен он был в черном блестящем минерале, который первоначально назывался иттербит, а впоследствии был назван в честь Ю. Гадолина – гадолинитом. В этом удивительном минерале было открыто семь новых химических элементов – Y, Tb, Er, Yb, Tm, Sc, Lu. Иттрий – мягкий, серебристо-белый металл. Его атомный номер 39, атомный вес 88.90585.

Представлен одним стабильным изотопом ^{89}Y . Радиус атома 181 пм. Типичный ион – Y^{3+} , радиус 106 пм

[2]. Наблюдается совершенный изовалентный изоморфизм со всеми другими элементами данной группы. Также имеет место совершенный гетеровалентный изоморфизм с Ca^{2+} и U^{4+} и несовершенный – с Na^+ , Mn^{2+} , Zr^{4+} , Th^{4+} .

Плотность иттрия 4.469 г/см³. Мольный объём 19.89 см³. Кристаллическая решётка гексагональная, ребро ромба в основании ромбической призмы $a = 364.74$ пм, высота призмы $c = 573.06$ пм. Среднее содержание иттрия в земной коре 0.0029%. В основных породах его – 0.002, в кислых – 0.0034% [3], в морской воде – $3 \cdot 10^{-8}\%$ [4].

Температура плавления 1528°C, температура кипения 3320°C. Покрытие иттрием деталей двигателей внутреннего сгорания увеличивает срок их работы в сотни раз по сравнению с покрытием хромом.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Копейкин Валерий Александрович, e-mail: vkopeikin.ugtu@gmail.com

На воздухе покрывается защитной окисной пленкой, легко загорается. Реагирует с водой, кислотами (кроме плавиковой кислоты). Используется в цветном телевидении, специальных сплавах, сверхпроводниках, в атомных реакторах. Покрытие иттрием деталей двигателей внутреннего сгорания увеличивает срок их работы в сотни раз по сравнению с покрытием хромом.

Добывается иттрий в основном из гранитных пегматитов, альбититов, россыпей. Известно около 70 минералов с иттрием – фергусонит, эвксенит, галенит, ксенотим, черчит, тенгерит, гадолинит, иттриалит, главный – ксенотим. Вся мировая годовая добыча – 5 тонн.

По данным [1] большинство химических элементов при выветривании накапливаются в бокситах – для них коэффициент концентрации больше 1. Но иттрий, наоборот, выносятся из бокситов и его коэффициент концентрации 0.60. Ниже рассмотрено такое необычное поведение иттрия при выветривании.

Методика

Физико-химическое моделирование поведения иттрия в профиле выветривания филлитовидных сланцев проводилось при температуре 25°C и 1 атм. Минеральный состав сланцев (вес. %): мусковит (49.4), хлорит (18), кварц (8.1), биотит (6), каолинит (5), гематит (2.5), магнетит (2.5), кальцит (2), пирит (2), альбит (1), ангидрит (1), ильменит (1), флюорит (0.5) апатиты – пять разновидностей [5] по 0.2%. Всего $\Sigma=100\%$. Первичное содержание иттрия в филлитовидных сланцах 10^{-3} вес. %.

По данным разных авторов значение окислительно-восстановительного потенциала иттрия для реакции



в водных растворах практически совпадает: $E^0 = -2.37$ вольт [2, 5–7]; $E^0 = -2.372$ Вольт [8–10].

Из работы [11] следует, что свободная энергия иона Y^{3+} равна -685339 Дж/моль (E^0 реакции $Y^{3+} + 3e = Y$ составляет -2.368 вольт).

По данным [12] свободная энергия иона Y^{3+} равна -688698 ± 2928 Дж/моль (E^0 реакции $Y^{3+} + 3e = Y$ составляет -2.372 ± 0.010 вольт).

За основу для дальнейших расчетов принимаем рекомендацию справочника Термические константы веществ – свободная энергия иона Y^{3+} равна -688698 Дж/моль [12].

Для сравнения этой величины свободной энергии иона $Y^{3+}_{(p-p)}$ с другими источниками по реакции



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

$$E^0 = -\Delta_f G^0_R / nF \quad (2)$$

$$pK_1^0 = 6.3, pK_2^0 = 5.3, pK_3^0 = 4.4, pK_4^0 = 5.3, pK_5^0 = 7.3, pK_6^0 = 9.3.$$

где свободная энергия реакции $\Delta_f G^0(R, 298.15 \text{ K}) = 688698$ Дж/моль, n – число участвующих в реакции электронов – 3, F – число Фарадея, равное 96487 Дж/(вольт×экв). $E^0 = -2.372$ Вольт.

По данным [10] свободная энергия $\Delta G^0_{f(298)} 2O_3 = -1816944$ Дж/моль, $\Delta G^0_{f(298)} Y(OH)_3 \text{ кр.} = -1298295$. Аналитическая химия иттрия рассмотрена в работе [13].

Результаты и их обсуждение

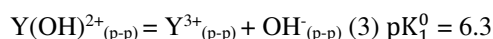
Термодинамическая информация и метод моделирования

Требуемая для расчетов исходная термодинамическая информация собрана и согласована автором по разным источникам. Рассматриваемая исходная система учитывала 18 независимых компонентов (Y, Fe, Al, Ti, Si, Mg, K, Na, Ca, P, F, Cl, S, N, C, H, O и электрон e). Для иттрия нами учитывалось возможное присутствие в растворе 35 ионов и комплексов, и трех минеральных фаз – $Y(OH)_3$, Y_2O_3 , $Y_2O_3(\text{ксенотим})$. Бромидные, иодидные, роданидные, цианидные и другие ионы иттрия, отсутствующие в породах профиля выветривания, не учитывались.

Свободную энергию образования гидроксокомплексов иттрия $\Delta_f G^0$ Дж/моль вычислим по рекомендации [14], где приведены константы ступенчатой диссоциации для оснований иттрия: $pK_1^0 = 6.30$, $pK_2^0 = 5.30$, $pK_3^0 = 4.40$, $pK_4^0 = 3.50$.

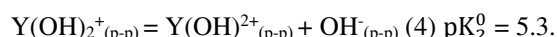
В работе [15] приведены смешанные константы образования гидроксокомплексов иттрия при $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$: $\lg\beta_1 = -6.24$, $\lg\beta_2 = -7.3$, $\lg\beta_3 = -9.3$.

Таким образом, реакция диссоциации основания иттрия по первой ступени [14], протекает по реакции:



$\Delta_f G^0 OH^-_{(p-p)} = -157262$ Дж/моль [14]. Отсюда получаем значение свободной энергии иона $Y(OH)^{2+}_{(p-p)} = -881914$ Дж/моль.

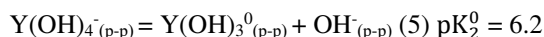
Диссоциация основания иттрия по второй ступени:



Значение свободной энергии иона $Y(OH)^2+_{(p-p)} = -1069423$ Дж/моль.

Аналогично получено значение свободной энергии ионов $Y(OH)^0_{(p-p)} = -1251796$ Дж/моль и $Y(OH)^4-_{(p-p)} = -1439305$ Дж/моль.

По [15] реакция диссоциации основания иттрия по первой ступени протекает по реакции:



Сравнивая значения констант ступенчатой диссоциации [14] $pK_3^0 = 4.4$ и [15] $pK_3^0 = 6.2$ можно принять среднюю величину 5.3.

Исходя из этих предпосылок, мы окончательно принимаем значения констант ступенчатой диссоциации оснований иттрия:

Значение свободной энергии ионов $Y(OH)_3^0_{(p-p)} = -1251796$ Дж/моль, $Y(OH)_4^-_{(p-p)} = -1439305$ Дж/моль, $Y(OH)_5^{2-}_{(p-p)} = -1638228$ Дж/моль и иона $Y(OH)_6^{2-}_{(p-p)} = -1848565$ Дж/моль.

В [14] рекомендуются константы ступенчатой диссоциации сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, фторидов иттрия (табл. 1), по которым вычислены значения свободной энергии (табл. 2).

Все соединения иттрия в растворе с органикой взяты из [12].

В справочниках [10], [12] НРХ, ТКВ свободная энергия нитрат-иона $NO_3^- = -111420$ Дж/моль. Однако в работах [16, 17], на основании анализа состава байкальской воды, рекомендуют значение свободной энергии иона $NO_3^- = -43522$ Дж/моль. Это значение мы принимаем за основу. Поэтому принятые в [12] данные для нитратов иттрия нами пересчитаны с учетом этой поправки: $\Delta_f G^\circ YNO_3^{2+}_{(p-p)} = -735848$ Дж/мол и $\Delta_f G^\circ Y(NO_3)_2^{+}_{(p-p)} = -781336$ Дж/мол. Данные по дифосфату $(P_2O_7)^{4-}$ для иттрия взяты из [12].

Табл. 1. Значения p_{in}^0 диссоциации лигандов Y^{+3} при 25°C и 1 бар
 [Table 1. The p_{in}^0 values of Y^{+3} ligand dissociation at 25°C and 1 bar]

Лиганд/ p_{in}^0 [ligand/ p_{in}^0]	$\Delta G^\circ_{f(298)}$ Дж/моль [$\Delta G^\circ_{f(298)}$ J/mol]	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	pK_5^0	pK_6^0
OH ⁻	-157262	6.3	5.3	4.4	5.3	7.3	9.3
SO ₄ ²⁻	-744459	3.92	2.52	0.46	–	–	–
HCO ₃ ⁻	-586870	1.82	1.37	0.72	–	–	–
CO ₃ ²⁻	-527983	6.94	5.28	–	–	–	–
Cl ⁻	-131290	0.77	-0.23	-0.83	-1.76	–	–
F ⁻	-281751	4.8	3.94	3.27	2.01	–	–
NO ₃ ⁻	-43522	0.64	0.34	–	–	–	–

Табл. 2. Значения стандартной свободной энергии Гиббса для компонентов водного раствора и твёрдых веществ иттрия (Дж/моль), использованных при моделировании
 [Table 2. The values of the standard Gibbs free energy for the components of the aqueous solution and the solid substances of yttrium (J/mol) used in the modelling]

Ион, соединение [Ion, compound]	$-\Delta G^\circ_{f(298)}$ Дж/моль [$-\Delta G^\circ_{f(298)}$ J/mol]	Ион, соединение [Ion, compound]	$-\Delta G^\circ_{f(298)}$ Дж/моль [$-\Delta G^\circ_{f(298)}$ J/mol]	Ион, соединение [Ion, compound]	$-\Delta G^\circ_{f(298)}$ Дж/моль [$-\Delta G^\circ_{f(298)}$ J/mol]
H ₂ O(ж)	237141	YOH ²⁺ _(p-p)	881914	YF ₄ ⁻ _(p-p)	1895715
Y ⁺³ _(p-p)	688698	Y(OH) ₂ ⁺ _(p-p)	1069423	YC ₂ O ₄ ⁺ _(p-p)	1396200
YSO ₄ ⁺ _(p-p)	1455528	Y(OH) ₃ ⁰ _(p-p)	1251796	Y(C ₂ O ₄) ₂ ⁻ _(p-p)	2089489
Y(SO ₄) ₂ ⁻ _(p-p)	2214369	Y(OH) ₄ ⁻ _(p-p)	1439305	Y(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻ _(p-p)	2761021
Y(SO ₄) ₃ ³⁻ _(p-p)	2961453	Y(OH) ₅ ²⁻ _(p-p)	1638228	Y(CH ₃ COO) ₂ ⁺ _(p-p)	1073196
YCl ₂ ⁺ _(p-p)	824382	Y(OH) ₆ ³⁻ _(p-p)	1848565	Y(CH ₃ COO) ₂ ⁺ _(p-p)	1454358
YCl ₂ ⁺ _(p-p)	954359	YCO ₃ ⁺ _(p-p)	1256288	Y(CH ₃ COO) ₃ ⁰ _(p-p)	1822468
YCl ₃ ⁰ _(p-p)	1080912	Y(CO ₃) ₂ ⁻ _(p-p)	1814404	Y(CH ₂ OHCOO) ₂ ⁺ _(p-p)	1363565
YCl ₄ ⁻ _(p-p)	1202158	YHCO ₃ ²⁺ _(p-p)	1285955	Y(CH ₂ OHCOO) ₂ ⁺ _(p-p)	2003717
Y(NO ₃) ₂ ²⁺ _(p-p)	735848	Y(HCO ₃) ₂ ⁺ _(p-p)	1880644	Y(CH ₂ OHCOO) ₃ ⁰ _(p-p)	2646380
Y(NO ₃) ₂ ⁺ _(p-p)	781336	Y(HCO ₃) ₃ ⁰ _(p-p)	2471623	Y(CH ₂ OHCOO) ₄ ⁻ _(p-p)	3286113
OH ⁻ _(p-p)	157262	YF ₂ ⁺ _(p-p)	997843	CO ₃ ²⁻ _(p-p)	527983
Cl ⁻ _(p-p)	131290	YF ₂ ⁺ _(p-p)	1302080	HCO ₃ ⁻ _(p-p)	586870
F ⁻ _(p-p)	281751	YF ₃ ⁰ _(p-p)	1602493	SO ₄ ²⁻ _(p-p)	744459
C ₂ O ₄ ²⁻ _(p-p)	668879	YP ₂ O ₇ ⁻ _(p-p)	2672320	H ₂ PO ₄ ⁻ _(p-p)	1283885
NO ₃ ⁻ _(p-p)	43522	YHP ₂ O ₇ ⁰ _(p-p)	2698680	HPO ₄ ²⁻ _(p-p)	1286161
YH ₂ P ₂ O ₇ ⁺ _(p-p)	2719600	YH ₃ P ₂ O ₇ ²⁺ _(p-p)	2721692		
Y(OH) ₃ кр.	1298295	Y ₂ O ₃ кр.	1816944	Y ₂ O ₃ ксенотим	1867900
апатит-CO ₃ кр. Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (CO ₃)	12959748	апатит-F ₂ кр. Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	13016237	апатит-(OH) ₂ кр. Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	12676868
апатит-Cl ₂ кр. Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	12485298	апатит-O кр. Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	12312041		

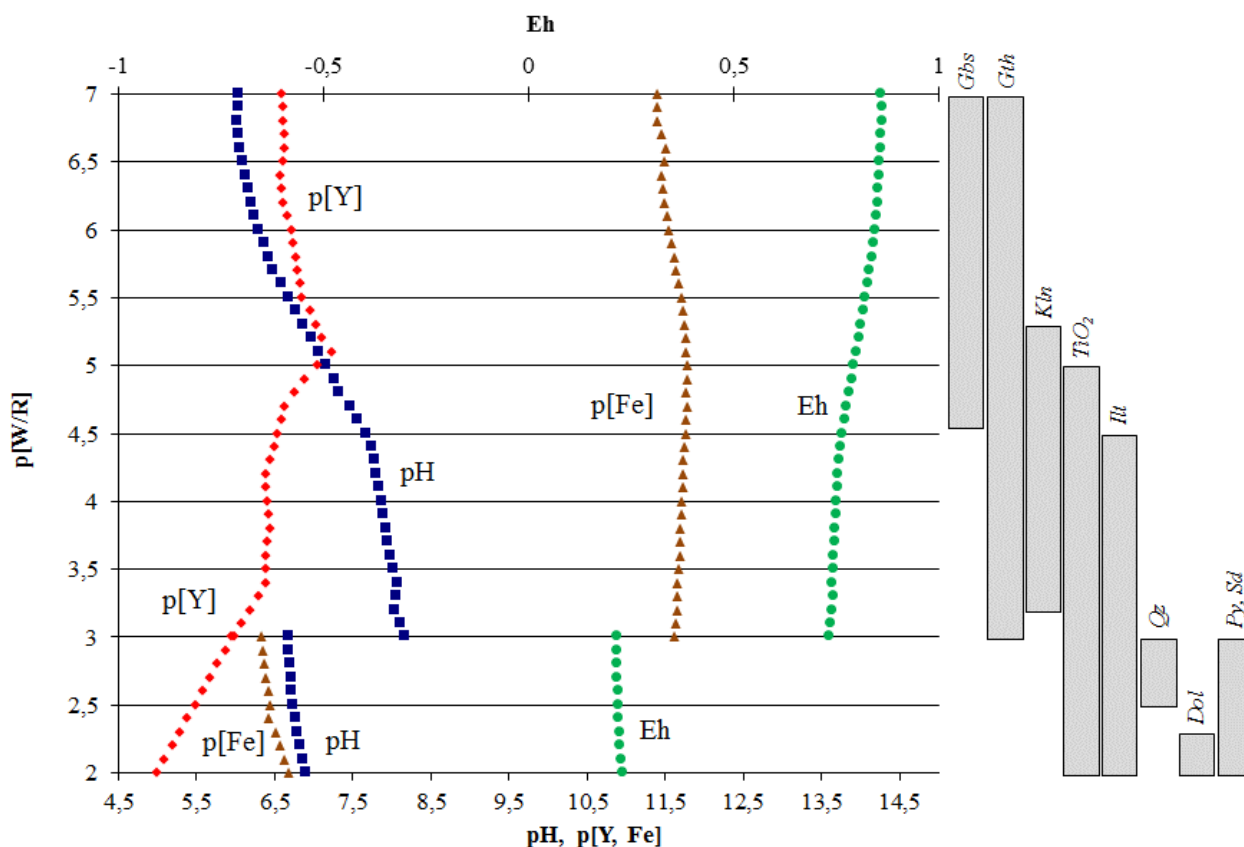


Рис. 1. Поведение иттрия в профиле выветривания филлитовидных сланцев. *Gbs* – гибсит, *Gth* – гётит, *Kln* – каолинит, *Ill* – иллит, *Py* – пирит, *Sd* – сидерит, *Qz* – кварц, *Dol* – доломит (сокращённые названия минералов даны по рекомендации [19]).
[Fig. 1. Behavior of yttrium in the weathering profile of phyllite shales. *Gbs* – gibbsite, *Gth* – goethite, *Rt* – rutile, *Kln* – kaolinite, *Ill* – illite, *Py* – pyrite, *Sd* – siderite, *Qz* – quartz, *Dol* – dolomite (abbreviated names of minerals are given on the recommendation of [19]).]

Заключение

Физико-химическое моделирование поведения иттрия в профиле выветривания показало, что ни один из возможных его минералов - $Y(OH)_3$, Y_2O_3 , Y_2O_3 (ксенотим) не образуется, то есть иттрий весь вымывается. Весь иттрий находится в растворе. В окислительной обстановке в нем преобладает анион $Y(OH)_6^{3-}$, в восстановительных условиях преобладают карбонат-ионы $Y(CO_3)^+$ и $Y(CO_3)_2$ (рис. 1).

В расчетах было специально введено пять разных по составу апатитов [18] для учета возможного расхода фосфора. Весь фосфор входит в состав карбонат-апатита и на долю возможного ксенотима фосфора просто не хватает. Фосфорсодержащие минералы плохо растворимы [20].

В исходных филлитовидных сланцах иттрий учитывался в количестве 0.001 вес. % и мог появиться как изоморфная примесь при разрушении его носителя (минерала, где иттрий изоморфен). Вхождение редкоземельных элементов (РЗЭ) в состав иллитов начинается с самого начала латеритизации [21]. Об этом же пишут В.А. Броневой с соав. [22].

По данным [23] содержание иттрия в бокситах менее 0.01% и встречается он редко. По данным [24, 25] иттрий выносятся из кор выветривания ещё на ранней стадии.

Таким образом, причиной выноса иттрия из профиля выветривания является нахождение его только в растворе при отсутствии твёрдых фаз.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушинский Г. И. Геология бокситов. М.: Недра, 1975. 416 с.
2. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
3. Ярошевский А. А. Распространённость химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 2006. №1. С. 54–62.
4. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 216 с.
5. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
7. Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах. Учебное пособие, М.: «ЧеРо», 2002. 140 с.
8. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006, 685 с.
9. Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. Электронная библиотека химического факультета. М.: МГУ, 2003. 64 с.
10. Наумов Г. Б., Рьженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

11. 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.
12. Термические константы веществ: Справочник. Под ред. акад. В. П. Глушко (отв. ред.) и др. Вып. 1–10. Москва, АН СССР, ВИНТИ; 1965. 26 с.
13. Рябчиков Д. И, Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Серия: “Аналитическая химия элементов” М.: Наука. 1966. 382 с.
14. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
15. Иванов-Эмин Б. Н., Егоров Л. М., Романюк В. И., Сифорова Е. Н. Константы образования анионных гидроксокомплексов некоторых элементов III группы периодической системы. *Журн. неор. химии*. 1970. Т. 15. Вып. 5. С. 1224–1228.
16. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 248 с.
17. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.
18. Каржавин В. К. Термодинамические величины некоторых фосфатов кальция группы апатита // *Журнал физической химии*. 1981. Т. LV. №8. С. 1933–1936.
19. Whitney D., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral*. 2010. Vol. 95. P. 185–187.
20. Копейкин В. А. Поведение фосфора в процессе выветривания // *ДАН СССР*. 1983. Т. 268. №2. С. 432–435.
21. Подпорина Е. К. Редкоземельные элементы в корях выветривания. М.: Наука, 1985, 126 с.
22. Бронева В. А., Зильберминц А. В., Липин В. М., Теняков В. А. Средние коэффициенты концентрации химических элементов в бокситах. *ДАН СССР*. 1983. Т. 270. №5. С. 1167–1170.
23. Лихачев В. В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар. Коми НЦ УрО РАН, 1993. 224 с.
24. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
25. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.

BRIEF REPORTS

UDC 550.4:550.426:551.345:546.64

ISSN 1609-0691

DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2021.4/3793>

Received: 13.09.2021

Accepted: 01.12.2021

Published online: 17.12.2021

A physicochemical model of yttrium 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: The article presents original and literature data on the standard Gibbs free energy of 35 yttrium ions and complexes in an aqueous solution, as well as its three possible mineral phases.

Methodology: The “Selector” program and a method of physicochemical computer modelling were used to analyse yttrium behaviour in the process of phyllitic schist weathering.

Results and discussion: The content of Y in schists was similar to its average content in the earth's crust and was equal to 10⁻³ wt. %. It was established that in the weathering profile yttrium was stored as a solution of the Y(OH)₆³⁻ hydroxocomplex. YCO₃⁺ and Y(CO₃)₂⁻ carbonate ions prevailed in the reduction zone.

Conclusions: Unlike most chemical elements, yttrium does not accumulate in bauxites but is removed from them, therefore its concentration ratio is 0.60.

Keywords: Yttrium, Y(OH)₆³⁻, YCO₃⁺, Δ_rG^o_(298.15) J/mol, modelling, computer, Selector, weathering profile.



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Valery A. Kopeikin, e-mail: vkopeikin@ugtu.net

For citation: Kopeikin V. A. A physicochemical model of yttrium behaviour in the weathering profile. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2021, no. 4, pp. 82–87. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2021.4/3793>

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

REFERENCES

1. Bushinskii G. I. *Geologiya boksitov* [Geology of bauxite]. Moscow, Nedra publ., 1975. 416 p. (In Russ.)
2. Emsley J. *Elementy* [Elements]. Translation from English. Moscow, Mir publ., 1993. 256 p. (In Russ.)
3. Yaroshevskii A. A. Rasprostranennost' khimicheskikh elementov v zemnoi kore [Prevalence of chemical elements in the earth's crust]. *Geokhimiya– Geochemistry*, 2006, no. 1, pp. 54–62. (In Russ.)
4. Vinogradov A. P. *Vvedenie v geokhimiyu okeana* [An Introduction to Ocean Geochemistry]. Moscow, Nauka publ., 1967, 216 p. (In Russ.)
5. 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.)
6. Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Khimiya publ., 1989. 448 p. (In Russ.)
7. Turova N. Ya. *Neorganicheskaya khimiya v tablitsakh. Uchebnoe posobie* [Inorganic chemistry in tables. Tutorial]. Moscow, «CheRo» publ., 2002, 140 p. (In Russ.)
8. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: a reference book]. Moscow, Drofa publ., 2006. 685 p. (In Russ.)
9. 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.)
10. 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.)
11. 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.
12. *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.)
13. Ryabchikov D. I., Ryabukhin V. A. *Analiticheskaya khimiya redkozemel'nykh elementov i itriya. Seriya: "Analiticheskaya khimiya elementov"* [Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium. Series: "Analytical chemistry of elements"]. Moscow, Nauka publ., 1966, 382 p. (In Russ.)
14. 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.)
15. Ivanov-Emin B. N., Egorov L. M., Romanyuk V. I., Siforova E. N. *Konstanty obrazovaniya anionnykh gidroksokompleksov nekotorykh elementov III gruppy periodicheskoi sistemy* [Formation constants of anionic hydroxocomplexes of some elements of the III group of the periodic table.]. *Zhurn. neor. Khimii – Journal of inorganic chemistry*, 1970, vol. 15, no. 5, pp. 1224–1228. (In Russ.)
16. Karpov I. K. *Fiziko-khimicheskoe modelirovanie na EVM v geokhimii* [Physicochemical modeling on a computer in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka publ., 248 p. (In Russ.)
17. 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.)
18. 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.)
19. Whitney D., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral*, 2010, vol. 95, pp. 185–187.
20. Kopeikin V. A. *Povedenie fosfora v protsesse vyvetrivaniya* [Phosphorus behavior during weathering]. *DAN SSSR – Reports of the USSR Academy of Sciences*, 1983, vol.268, no. 2, pp. 432–435. (In Russ.)
21. Podporina E. K. *Redkozemel'nye elementy v korakh vyvetrivaniya* [Rare earth elements in weathering crusts]. Moscow, Nauka publ., 1985, 126 p. (In Russ.)
22. Bronevoi V. A., Zil'bermint A. V., Lipin V. M., Tenyakov V. A. *Srednie koeffitsienty kontsentratsii khimicheskikh elementov v boksitakh* [Average coefficients of concentration of chemical elements in bauxite]. *DAN SSSR – Reports of the USSR Academy of Sciences*, 1983, vol.270, no. 5, pp. 1167–1170. (In Russ.)
23. Likhachev V. V. *Redkometal'nost' boksitosnoi 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.)
24. Balashov Yu. A. *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov* [Geochemistry of rare earth elements.]. Moscow, Nauka publ., 1976, 268 p. (In Russ.)
25. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Tsennyye elementy-primesi v uglyakh* [Valuable elements-impurities in coal]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences publ., 2006. 538 p. (In Russ.)

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

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

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

The author has read and approved the final manuscript.