

*Обзор термодинамических баз  
данных для расчётов фазовых и  
химических равновесий с участием  
радионуклидов*

Алексей Малютин

# Термодинамические базы данных

**Термодинамические базы данных** (ТБД) — систематизированные наборы сведений о термодинамических свойствах индивидуальных веществ (а также ионов, комплексов и других структурных единиц), представленных в определённом формате.

## Термодинамические базы данных

### Классификация

- Самосогласованные
- Компилятивные (реферативные)

### Сведения

- $\Delta_f G_m^\circ, \Delta_f H_m^\circ$
- $S_m^\circ, C_{p,m}^\circ$
- $\Delta_r (G, H, S, C_p)_m^\circ, \ln K$
- Другое

### Формат

- Аналоговый
- Электронный

Примеры геохимических баз данных, используемых для расчётов фазовых и химических равновесий с участием радионуклидов (U, Th, Pa, Np, Pu, Am, Tc)

Название	Источник
NEA-TDB	<a href="https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_22166/thermochemical-database-tdb-project">https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_22166/thermochemical-database-tdb-project</a>
ThermoChimie-TDB	<a href="https://www.thermochimie-tdb.com">https://www.thermochimie-tdb.com</a>
PSI/Nagra	<a href="https://www.psi.ch/en/les">https://www.psi.ch/en/les</a>
MINTEQA2	<a href="https://www.epa.gov/ceam/minteqa2-equilibrium-speciation-model">https://www.epa.gov/ceam/minteqa2-equilibrium-speciation-model</a>
LLNL	
WATEQ4F	<a href="https://www.gwb.com/thermo.php">https://www.gwb.com/thermo.php</a> (в формате GWB)
YMP-R5	
BASSIST	— ( <a href="https://doi.org/10.1524/ract.91.11.633.23473">https://doi.org/10.1524/ract.91.11.633.23473</a> )
JAEA	<a href="https://www.jaea.go.jp/04/tisou/english/database/database.html">https://www.jaea.go.jp/04/tisou/english/database/database.html</a>
THEREDA	<a href="https://www.thereda.de/en/">https://www.thereda.de/en/</a>

См. также: van de Walle A. et al. The Thermodynamic Database Database // Calphad. 2018. Vol. 61. P. 173–178.

- **Содержательная часть**

- Общепризнанный вторичный источник: OECD Nuclear Energy Agency (NEA) Chemical Thermodynamics series, №14 [1]

- Рекомендации CODATA

- **Поли термическое описание**

- **Совместимость архитектуры с программными комплексами, предназначенными для расчёта химических и фазовых равновесий**

- Описание раствора и твёрдых фаз в терминах «первичных частиц», связанных между собой уравнениями химических реакций



# Различия ТБД: Набор составляющих



База данных	Количество частиц	Политика заполнения
NEA-TDB	~ 330	<ul style="list-style-type: none"><li>— Следовать рекомендациям CODATA, когда возможно</li><li>— При отсутствии рекомендаций рассчитывать значения интересующих величин на основании экспериментальных данных</li><li>— Используемые экспериментальные данные должны быть строго первичными и удовлетворять критериям качества, изложенным в Руководстве (TDB Project Guidelines)</li></ul>
ThermoChimie	~ 950	См. NEA-TDB, но отношение к качеству экспериментальных данных более лояльное + рассматриваются органические частицы
PSI/Nagra	~ 340	См. NEA-TDB, но отношение к качеству экспериментальных данных более лояльное + разрешается использовать метод химических аналогий и полуэмпирических корреляций для вычисления недостающих данных
BASSIST	—	
IAEA	~ 330	См. NEA-TDB, но есть учёт национальных особенностей
WATEQ4F	~ 290	Вторичны по отношению к NEA-TDB
MINTEQA2	~ 440	
LLNL	~ 1120	Основана на данных, скомпилированных лабораторией LLNL
YMP-R5	~ 170	Политика схожа с таковой для ThermoChimie-TDB, однако есть ограничения, связанные с использованием модели Питцера (см. далее)
THEREDA	~ 130	

База данных	Подход
NEA-TDB	SIT
ThermoChimie	
PSI/Nagra	
BASSIST	
JAEA	
WATEQ4F	Метод Дебая-Хюккеля (варианты)
MINTEQA2	
LLNL	
YMP-R5	Модель Питцера
THEREDA	

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \sum_k \varepsilon(i, k, I) \cdot m_k \quad \leq 10 \text{ моль/кг}$$

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2I \right) \quad \leq 0.5 \text{ моль/кг}$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + \dot{B}I \quad \leq 1 \text{ моль/кг}$$

См. <https://doi.org/10.1021/j100621a026> Конц. р-ры

База данных	Подход	Границы применимости
NEA-TDB	SIT	T = 25 – 80°C P = 1 атм l ≤ 10m pH = 6 – 14
ThermoChimie		
PSI/Nagra		
BASSIST		
IAEA		
WATEQ4F	Метод Дебая-Хюккеля (варианты)	T = 0 – 300°C (диаметр) P = 1 атм Разбавленные растворы
MINTEQA2		
LLNL		
YMP-R5	Модель Питцера	P = 1 атм Концентрированные растворы
THEREDA		

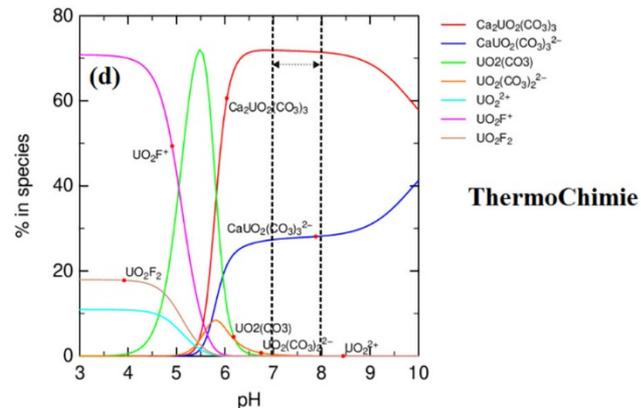
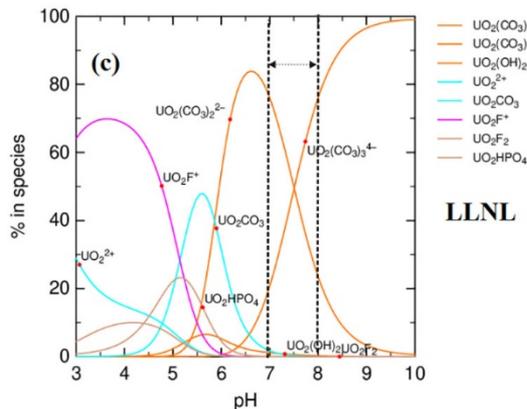
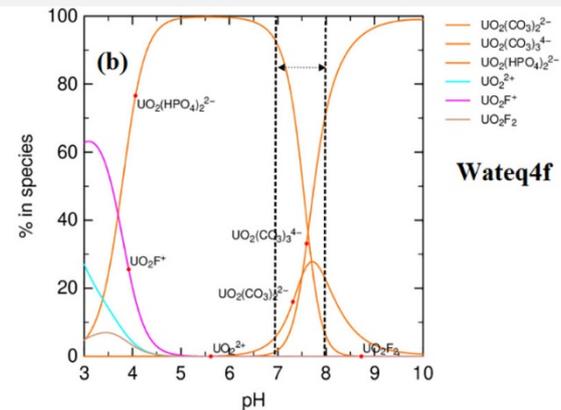
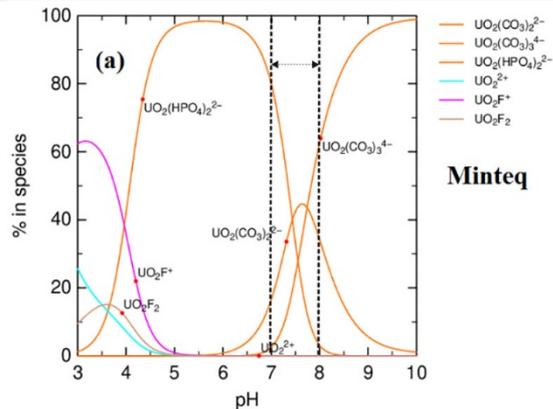
## ***А также:***

База данных MINTEQA2 содержит параметры для расчёта адсорбционных равновесий и транспортных свойств ионов

# Демонстрация различий

Зависимость химической формы U(VI) в образце речной воды от pH, предсказанная при помощи различных ТБД (T = 25°C, p = 1 атм, содержание CO<sub>2</sub> - естественное)

X. Wang, et al. Journal of Geochemical Exploration 204 (2019) 33–42  
10.1016/j.gexplo.2019.05.001



*Спасибо за внимание!*