

Apatyty, ze względu na swoje unikalne właściwości, stanowią supergrupę minerałów, które mają fundamentalne znaczenie w medycynie, inżynierii mineralnej, bioinżynierii oraz ochronie środowiska. Pomimo, że są powszechnie wykorzystywane wiedza na temat trwałości wielu przedstawicieli tej grupy jest wciąż niekompletna. Dlatego też celem badań jest zaproponowanie i sprawdzenie na przykładzie wybranych apatytów nowatorskiej metody do predykcji wielkości funkcji termodynamicznych (swobodnej energii Gibbsa tworzenia  $\Delta G_f^\circ$ , entalpii tworzenia  $\Delta H_f^\circ$ , entropii tworzenia  $S_f^\circ$  oraz pojemności cieplnej  $\Delta C_{p,f}^\circ$ ). Apatyty w szczególności nadają się do tego celu, ponieważ są bardzo liczną grupą minerałów. Z jednej strony znane są stałe termodynamiczne dla wielu apatytów, więc umożliwia to ich wykorzystanie, z drugiej strony dla wielu przedstawicieli tej grupy minerałów, istotnych w nauce i w aplikacji, dane termodynamiczne wciąż oczekują wyznaczenia. Proponowane badania podstawowe polegają na teoretycznej predykcji wartości termodynamicznych funkcji stanu, które zostaną potwierdzone pomiarami eksperymentalnymi. W oparciu o powyższe stwierdzenia postawione zostały następujące cele badawcze:

1. Znalezienie użytecznych zależności i korelacji pomiędzy już znanymi, eksperymentalnie wyznaczonymi wielkościami fizycznymi i chemicznymi apatytów i pierwiastków, z których są zbudowane.
2. Wyliczenie przewidywanych wartości dla brakujących danych termodynamicznych apatytów na podstawie znalezionych zależności.
3. Eksperymentalna weryfikacja przewidzianych (wyliczonych) danych termodynamicznych poprzez przeprowadzenie serii eksperymentów rozpuszczania oraz poprzez bezpośrednie kalorymetryczne pomiary eksperymentalne.

Struktura apatytów może być opisana następującą formułą chemiczną:  $M_5(AO_4)_3X$ , gdzie **M** to dwuwartościowy kation,  $AO_4$  to anion kompleksowy - trójwartościowy tetraedr, na pozycji **X** wzajemnie mogą podstawiać się jednowartościowe aniony. Zgodnie z powyższą formułą chemiczną na pozycji **M** mogą wspólnie występować  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $REE^{3+, 2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $U^{4+, 6+}$ , pozycję **A** okupują jony  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $S^{6+}$ , natomiast na pozycji **X** można spotkać: F, Br, Cl, OH, I lub O.

Z dotychczasowego stanu wiedzy i stosowanych metod do oznaczania wartości funkcji termodynamicznych minerałów z grupy apatytów wynika, że informacji na temat stabilności apatytów jest wciąż niewiele i z pewnością ta luka w danych wymaga uzupełnienia w najbliższej przyszłości. Optymalizacji i nowego punktu widzenia wymaga również metodyka oznaczania wartości funkcji termodynamicznych. Do tej pory nie opracowano metody, która w sposób jednoznaczny, szybki i prosty pozwoliłaby z dużą dokładnością określić trwałość faz, w tym przypadku poszczególnych apatytów. Takim kompromisem jest metoda predykcji proponowana w niniejszym wniosku. Opiera się na korelacjach zaobserwowanych w obrębie istniejących danych eksperymentalnych. Przewidziane wartości zostaną potwierdzone drogą eksperymentalną. Znając je już wcześniej z przewidywań, z niewielkim błędem, można uściślić i znacznie zoptymalizować warunki przeprowadzanego pomiaru, co jest oszczędnością czasu i pieniędzy.

Wstępne badania i kalkulacje wskazują na to, że istniejące korelacje pomiędzy już wyznaczonymi danymi termodynamicznymi mogą być użyte do zastosowania tej metody. W celu weryfikacji obliczonych, proponowanych wartości termodynamicznych funkcji stanu planowane są syntezy czystych, analogów naturalnych apatytów. Produkty syntezy będą użyte w eksperymentach rozpuszczania. Tego rodzaju eksperymenty są bardzo użyteczne w wyznaczaniu właściwości termodynamicznych jednak nie zawsze mogą być użyte do wszystkich typów apatytów. Dlatego zdecydowano się również na użycie metody uzupełniającej, którą jest kalorymetria. Ta metoda jest uniwersalna dla wszystkich apatytów lecz nie daje pełnego spektrum termodynamicznych właściwości apatytów. Dlatego zaproponowane podejście gwarantuje powodzenie projektu.

Zaproponowana metoda predykcji opartej na mocnych korelacjach jest nowym podejściem do przewidywania brakujących wartości termodynamicznych dla wybranych apatytów. Silną podstawą metody jest fakt, że opiera się ona tylko i wyłącznie na obserwacjach zależności pomiędzy danymi eksperymentalnymi. Innowacyjne jest użycie zarówno metod obliczeniowych (proponowana metoda obliczeniowa dla przewidywania wielkości funkcji termodynamicznych) jak i eksperymentalnych. Planowane jest komplementarne zastosowanie kalorymetrii. Wraz z eksperymentem rozpuszczania pozwala na precyzyjne oznaczenia wartości termodynamicznych funkcji stanu dla poszczególnych apatytów i bezpośrednio potwierdzenie danych przewidywanych obliczeniami teoretycznymi. Nowa metoda predykcyjna w przyszłości będzie wypróbowana dla innych grup minerałów co uczyni ją metodą uniwersalną. Badania te uzupełniają istniejący stan wiedzy podstawowej, a ich wyniki w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie w nauce, przemyśle i ochronie środowiska.