


Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in cesium binary systems (CsF-H₂O, CsCl-H₂O, CsBr- H₂O, CsI-H₂O, CsOH-H₂O, CsNO₃-H₂O, Cs₂SO₄-H₂O, and Cs₂SeO₄- H₂O) from low to very high concentration at 25oC


Abstract: In this study we developed new thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in eight (8) cesium binary systems (CsF-H₂O, CsCl-H₂O, CsBr- H₂O, CsI-H₂O, CsOH-H₂O, CsNO₃-H₂O, Cs₂SO₄- H₂O, and Cs₂SeO₄- H₂O) from low to very high concentration at 25oC. Models are developed on the basis of Pitzer ion interactions approach. To parameterize models for binary systems we used all available experimental osmotic coefficients data for whole concentration range of solutions, and up to saturation point. To construct the models we used different versions of standart molality-based Pitzer approach. It was established that for CsF-H₂O, and CsOH-H₂O systems application of extended approach with 4 parameters (β_0 , β_1 , β_2 and C_ϕ) and variation of ϕ_1 and ϕ_2 terms in fundamental Pitzer equations leads to the lowest values of standard model-experiment deviation. The predictions of new developed here models are in excellent agreement with experimental osmotic coefficients data from low to very high concentration (up to 35.6 mol.kg⁻¹ for CsF-H₂O). The thermodynamic solubility products ($\ln K_{sp}$) of solid phases, precipitating from saturated binary solutions (CsF(cr), CsCl(cr), CsBr(cr), CsI(cr), CsOH(cr), CsNO₃(cr), Cs₂SO₄(cr), и Cs₂SeO₄(cr)) have been determined on the basis of evaluated binary parameters and using experimental solubility data.

Author information:



Stanislav Donchev

1Dept. Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Shumen
University "Konstantin Preslavski"
 Bulgaria

Tsvetan Tsenov

1Dept. Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Shumen
University "Konstantin Preslavski"
 Bulgaria

Christomir Christov

1Dept. Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Shumen
University "Konstantin Preslavski"
 ch.christov@shu.bg
 Bulgaria

Keywords:

thermodynamic model; cesium binary (CsF-H₂O, CsCl-H₂O, CsBr- H₂O, CsI-H₂O, CsOH-H₂O, CsNO₃-H₂O, Cs₂SO₄- H₂O, and Cs₂SeO₄- H₂O) systems; chemical and geochemical computer modeling; Pitzer approach; activity in electrolyte solutions; solid-liquid equilibrium.

Въведение

Компютърни термодинамични модели, които предвиждат поведението на разтворите и твърдо-течно-газ равновесието с точност, близка до експерименталната имат широко приложение. Те могат да симулират комплексните изменения протичащи в природата, и могат точно да дублират условията на протичане на тези процеси. Провеждането на подобно лабораторно изследване е много труден и скъп процес. Ето защо, подобни модели биха могли да бъдат мощно предвиждащо и интерпретиращо средство при изучаването на геохимията на природните води и минералните депозити, при решаването на екологични проблеми, и при оптимизирането на индустриални

процеси. Разработването на точни и надеждни модели за природни системи, отчитайки тяхната комплексност и динамика, е труден и предизвикателен процес, изискващ сериозни познания в много области на природознанието (химията, химичното равновесие, физиката и физикохимията, и термодинамиката) и компютърните науки, опит, и много време. Природните системи са отворени системи намиращи се постоянно в динамично състояние, и техните най - важни характеристики са комплексност, чувствителност и подвижност. Поради това, параметеризацията на всеобхватен модел за природна система изисква използването в единен комплекс на всички достъпни експериментални лабораторни и полеви данни от всякакъв тип. Този тип модели трябва да отчитат всички възможни течни и твърди компоненти и равновесни реакции, и тяхната динамика, т.е. вариране с температурата, налягането, рН, състав на разтворите, и стехиометрия на твърдите фази.

Подхода на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер (Pitzer 1973, 199) е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускори конструирането на точни термодинамични модели. Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Pitzer 1973, 1991; Harvie et al., 1984; Christov, 1994-2012; Christov et al., 1993-2018; Christov and Moller, 2004a, 2004b). Малкия брой моделни параметри, отчитащи йонните взаимодействия дори и във високо-концентрирани многокомпонентни разтвори и сравнително не-сложните фундаментални уравнения, позволяващи сравнително лесно компютризиране, допринасят за това подхода на Питцер да стане най-широко използвания във термодинамичните изследвания, и в научната литература. Поради това, че в модела описването на течната фаза се базира на свободната енергия на разтвора, всички фундаментални уравнения за активностните свойства са съвместими. Това позволява различен тип данни (активност на водата, осмотични коефициенти, Е.Д.С., данни по разтворимостта и др.) да бъдат използвани при определянето на моделните параметри и изчислението на други термодинамични функции. Параметризирането на моделите интегрира всички достъпни експериментални данни в единична функционална форма, която може да бъде екстраполирана за симулирането поведението на широк спектър от природни и индустриални комплексни системи при необходимите за изследването условия. Валидирането на модела включва сравнение между моделните предвиждания и данни, които не са използвани при подбора на моделните параметри (Christov, 1994, 2004, 2005; 2007; 2009ab; Christov and Moller 2004ab; Christov et al., 2007).

1. Актуалност и значимост на научната проблематика. Програми за геохимично съхранение на ядрени отпадъци

Разработването на програмите за изграждане на геохимични хранилища за ядрени отпадъци изисква предварително окомплектоване на база от термодинамични данни (TDDB/ТДБД), позволяваща коректно да бъдат описани свойствата на разтворите и характеристиките на кристализиращите твърди фази в многокомпонентните флуиди, както и възможните изменения в твърдо-течното фазово равновесие за период от хиляди (> 40 К) години. Най мощните ТДБД за геохимично складиране на ядрени отпадъци, разработени до сега са: US Yucca Mountain TDDB (виж Sandia National Laboratories (2005, 2007) в литературата), THEREDA (Thermodynamic Reference DAtabase -Germany-EU – виж Altmairer et al., 2011a,b в литературата), AIFT-NWMO (Canada), ANDRA (Fr). Всички те са изцяло изградени на базата на подхода на К.С. Питцер, като почти всички моделни параметри са взети от литературата, след предварително оценка на тяхната коректност. Тези ТДБД включват модели за поведението на разтворите (т.е. параметри на Питцер) и термодинамични характеристики на кристализиращите от тях твърди фази 1) в разширената морска система, 2) за системи на преходните метали, 3) за циментови

Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in cesium binary systems (CsF-H₂O, CsCl-H₂O, CsBr- H₂O, CsI-H₂O, CsOH-H₂O, CsNO₃-H₂O, Cs₂SO₄- H₂O, and Cs₂SeO₄- H₂O) from low to very high concentration at 25oC

STANISLAV DONCHEV, TSVETAN TSENOV,
CHRISTOMIR CHRISTOV 32-49

твърди фази, 4) силиция и алуминия, и 5) цезиеви и нитратни системи. За съжаление, голяма част от докладваните в литературата модели за бинарните системи са концентрационно ограничени, и не могат да опишат коректно характеристиките на разтворите до молалностите на насищане и пресищане, и на кристализиращите твърди фази за целия концентрационен интервал.

Познаването на термодинамичните характеристики на тежките алкални и алкало-земни метални йони в концентрирани разтвори на морската сол е от съществено значение за моделиране на транспортирането на радиоактивни продукти в дълготрайни хранилища за безопасно складиране на радиоактивни отпадъци в твърди солеви форми. Цезиевите системи играят много важна роля при разработването на правителствените програми за изграждане на подземно хранилище за ядрени отпадъци. Сред по-разпространените продукти на отработено ядрено гориво са радионуклидите ^{137}Cs с период на полуразпад 30.17 години. Те са критични при проектирането на хранилището поради интензивното гама излъчване и топлината, генерирана от процеса на разпад, както и високата разтворимост на техните халогенидни твърди фази. Корозията на резервоарите за отработено гориво на базата на стомана може да бъде причинена от техния контакт с вода и формирането на течни аерозоли на стоманената повърхност. Това би довело до образуването на корозивни продукти, които ускоряват процеса на корозия и образуването на пукнатини, които могат да доведат до изтичане на радиоактивни продукти. Международните концепции за хранилища на ядрени отпадъци се основават главно на геоложки бариери, съставени от морски тип сол (THEREDA), глинеста скала (ANDRA) или кристална скала (Yucca Mountain TDDDB). Морската каменна сол има ниска пропускливост за газове и течности при естествени условия на изхвърляне и висока топлопроводимост. От друга страна, високо-пластичните свойства на солената скала позволяват уплътняването на кухините, останали след окончателното затваряне на хранилището.

Проведените в тази работа изследвания са част от мащабен проект върху създаването на всеобхватни рН-концентрация-температура - вариращи, добре валидирани и термодинамично обосновани модели за стабилно и мета-стабилно фазово равновесие в бинерни и многокомпонентни системи със голяма значимост за разработването на стратегиите и програмите за геохимично съхранение на ядрени отпадъци. Трябва да се отбележи, че по-вече от 200 модела, разработени от един от авторите на тази работа (С. Christov), докладвани в по-вече от 30 научни труда (Christov, 1994-2012; Christov et al., 1993-2019)) са директно внедрени (без изменения) в Yucca Mountain TDDDB (Sandia National Laboratories (2005, 2007)), THEREDA (Altmaier et al., 2011ab), NWMO (CA), и ANDRA (Fr) (виж Lach et al., 2018; Guignot et al., 2019). Обект на изследване в тази работа са всички бинерни цезиеви разтвори за които са достъпни експериментални данни за активностите, а именно $\text{CsF-H}_2\text{O}$, $\text{CsCl-H}_2\text{O}$, $\text{CsBr-H}_2\text{O}$, $\text{CsI-H}_2\text{O}$, $\text{CsOH-H}_2\text{O}$, $\text{CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C . Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие, като са използвани всички налични експериментални данни за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. Моделите са конструирани и със прилагането на различни подходи за параметеризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. Разработените и валидираните модели разглеждат кристализацията на твърди фази от наситените бинерни и тройни разтвори, т.е. твърдо-течното равновесие, и по този начин значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите спрямо тези докладвани в литературата (до 35.6 mol.kg^{-1} за $\text{CsF-H}_2\text{O}$). На базата на определените моделни параметри и експериментални данни за концентрацията на наситените бинерни разтвори са определени стойностите на термодинамично произведение на разтворимост ($\ln K_{sp}^o$) на кристализиращите в изследваните системи цезиеви твърди фази: $(\text{CsF}(\text{cr}))$, $(\text{CsCl}(\text{cr}))$, $(\text{CsBr}(\text{cr}))$, $(\text{CsI}(\text{cr}))$, $(\text{CsOH}(\text{cr}))$, $(\text{CsNO}_3(\text{cr}))$, $(\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{cr}))$, и $(\text{Cs}_2\text{SeO}_4(\text{cr}))$.

2. Научна методология

Моделите, разработени в тази работа са базирани изцяло на подхода за междуионно взаимодействие, развит от К.С. Питцер (Pitzer 1973, 1991). Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Christov, 2005; Christov and Moller, 2004a, 2004b). Тук ние даваме само уравнението за коефициента на активност $\gamma_{(M^+)}$ на даден катион (M) и неговите взаимодействия с другите разтворени:

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma}(I) + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) + \sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + \sum_n m_n (2\lambda_{nM}) + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{naM} \quad (1)$$

където:

$$\mathbf{B}_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} \mathbf{g}(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta^{(2)}_{MX} \mathbf{g}(\alpha_2 \sqrt{I}), \quad (2)$$

където: $\mathbf{g}(x) = 2[1 - (1 + x)e^{-x}] / x^2$,

$$\mathbf{Z} = \sum m_i |z_i|,$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I),$$

Уравнение (1) е симетрично по отношение на анионите. Символите “с” и “а” в уравнение (3) се отнасят за катионите и анионите, а “m” е тяхната молалност; В и Φ са измеряеми комбинации на вторичните вирални коефициенти; С и ψ са измеряеми комбинации на третичните вирални коефициенти. В и С се определят от данните за бинерните разтвори, а Φ и ψ - от данните за смесените разтвори.

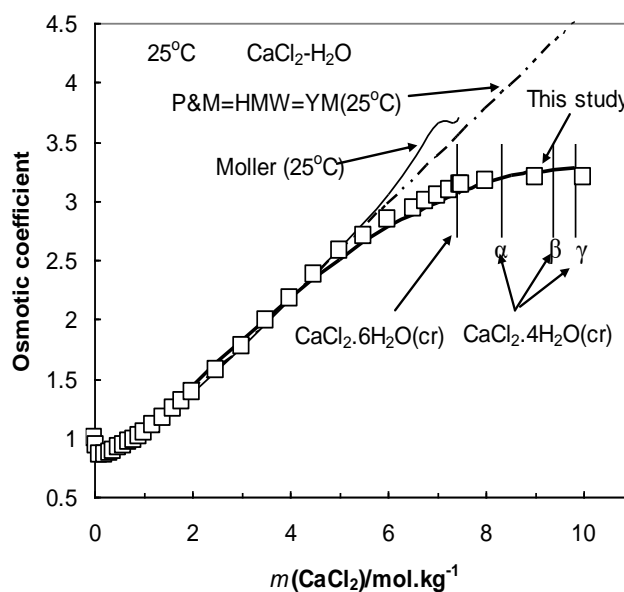
Най-общо, разработването на модел за смесена система от типа MX-NX-H₂O при постоянна температура и налягане изисква определянето на следните параметри на йонно взаимодействие в разтворите: 1) бинерните параметри β^0 , β^1 , β^2 , и C° за всяка анион-катион двойка за системата MX-H₂O; 2) бинерните параметри β^0 , β^1 , β^2 , и C° за системата NX-H₂O; 3) параметъра на смесване $\theta(MN)$ за катион-катион двойката; и 4) параметъра на смесване $\psi(MNX)$ за всяко троино йонно взаимодействие при което не всички йони имат един и същ заряд. Конструирването на модел за твърдо-течно равновесие изисква също и определянето на 5) химическите потенциали на твърдите фази кристализиращи в бинерните системи MX-H₂O и NX-H₂O, и 6) в смесената система MX-NX-H₂O. Химическите потенциали (5 и 6) се определят на базата на определените параметри за разтворите и експериментални данни за разтворимостите. Параметрите λ и ξ са въведени от UCSD (University of California, San Diego) групата по химично моделиране за по точно предвиждане на разтворимостите на слаби електролити (напр. газове, (CO₂(gas)) в електролитни разтвори (Harvie et al., 1984; Moller, Christov and Weare, 2007).

Подходи за подбор и определяне на моделните параметри

Съгласно базисната теория на Питцер, за коректно описване на свойствата на една бинерна система е необходимо определянето на на 3 (β^0 , β^1 , и C° ; коефициенти: $\alpha_1 = 2$ и $\alpha_2 = 0.0$) (Pitzer and Mayorga, 1973) (стандартен подход **A**), :или 4 (β^0 , β^1 , β^2 , и C° ; коефициенти: $\alpha_1 = 1.4$ и $\alpha_2 = 12$) (Pitzer and Mayorga, 1973) (стандартен подход **B**) бинерни параметъра. Параметъра β^2 в уравнение (1) е въведен от Питцер (Pitzer and Mayorga, 1974) за да бъдат отчетени реакциите на асоциация при ниски концентрации в електролитите от типа 2-2 (напр. MgSO₄; виж фиг. 1 Donchev and Christov, 2019). Използването на 4ти бинерен параметър (β^2) позволява коректно описание на термодинамичните характеристики на 2-2 разтворите в широк концентрационен интервал и включването в модела на твърдо-течното равновесие (Donchev and Christov, 2019).

Трябва да се отбележи, че в своите модели Питцер и съавтори не разглеждат кристализацията на твърди фази, т.е. твърдо-течното равновесие, и че максималната концентрация на приложимост на тези модели е 6 mol.kg^{-1} . В своите модели за всеки друг от 2-2 тип електролитни бинерни системи Kim and Frederick (1988) също използват подхода с 3 моделни параметъра (стандартен подход A) и не разглеждат кристализацията на твърди фази. Като резултат моделите на Kim and Frederick за много високо-концентрирани бинерни разтвори са в несъответствие с експерименталните данни за активностите при ниски концентрации (виж Lassin et al., 2015; фиг. 2 в Donchev and Christov, 2019). UCSD групата по геохимично моделиране е 1та изследователска група, която прилага т.нар. подход за разтворимостите (solubility approach) базиран изцяло на стандартния формализъм на Питцер, и прилага този подход за построяване на фазовите диаграми на стабилно равновесие в разширената морска система $\{25^\circ\text{C}; \text{Harvie et al., 1984}; 0\text{-}250^\circ\text{C}; \text{Moller, 1988, Greenberg and Moller, 1989}; \text{Moller et al., 2005, 2006, 2007}; \text{Christov and Moller, 2004a, 2004b}; \text{Christov, 2009a, 2009b}\}$. И в тези модели обаче, пак е наложено ограничението за максимална концентрация на приложимост на моделите до 6 mol.kg^{-1} . Причината за това ограничение е поведението на бинерните разтвори с висока степен на асоциация при много високи концентрации, като напр. $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (виж фиг. 1; Christov and Moller, 2004b, Christov, 2009a), $\text{HCl-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Christov and Moller, 2004a, Christov, 2009b), $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$ (Christov and Moller, 2004a), $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ (Lassin et al., 2015) разтвори.

Съгласно обобщенията направени в предишни изследвания (Christov, 1994, 2000, 2004, 2005, 2012) параметъра β^0 е отговорен и отчита йонните взаимодействия при ниски концентрации, докато C^ϕ параметъра - при високи концентрации. Параметъра β^1 отчита йонните взаимодействия в междинния концентрационен интервал. Като резултат, поведението на $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ разтворите в интервала от 1 до 10 mol.kg^{-1} (Фиг. 1) би следвало да се опише само от определените стойности на 2 параметъра (β^1 , и C^ϕ). Това е възможно единствено за разтвори с линейна (ϕ , γ_{\pm} , a_w) зависимост при средно-високи и високи концентрации. От чисто математическа гледна точка, в случая на електролитни системи със т.нар. „плавен максимум“ на зависимостта (ϕ , γ_{\pm} , a_w) срещу концентрацията определянето на работещ комплекс от бинерни (β^0 , β^1 , и C^ϕ) параметри се оказва невъзможна за решаване задача.



Фиг. 1. Стабилно ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и метастабилно ($\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) равновесие в бинерната система $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C . Експерименталните (ϕ) данни са от Mikulin (1968). Вертикалните линии показват молалността на насищане за разтворите в равновесие със стабилните и метастабилните при $T = 25^\circ\text{C}$ твърди фази (Mikulin, 1968). Плътната непрекъсната линия показва изчислените осмотични коефициенти съгласно разработения краен модел за системата $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Christov, unpub.). Обозначения във фигурата: YM = Yucca Mountain Thermodynamic Database; P&M= Pitzer and Mayorga (1973); Moller= Moller (1988); HMW = Harvie et al., (1984).

Това е и главната причина за същественото отклонение между експерименталните ϕ данни (виж символите на Фиг. 1), и предвижданията на предложените в литературата модели при високи концентрации на $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Тези модели не могат да отчетат метастабилната кристализация на $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Фиг. 2) минералите. Тук възниква и големия проблем за възможността да се разработи модел, който коректно да предвиди поведението на системите от типа на $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (или тези показващи „плавен максимум“) при екстремално високи концентрации. Този въпрос е дискутиран в продължение на много години и от много колеги, като за пример най-често е използван именно модела за системата $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Някои просто стигат до абсурдния извод, че подхода на Питцер е неприложим за коректно описание на поведението на високо-концентрирани разтвори ($>6 \text{ mol.kg}^{-1}$). Други предлагат т.нар. молна-фракция (mole fraction версия) на подхода на Питцер. Трети разработват модели, като включват в своите разглеждания допълнителни, и много често несъществуващи комплекси в разтворите. Четвърти разработват т.нар. „много-параметри“ (multi parameters) модели (Gruszkiewicz и Simonson, 2005), определяйки по-вече от 40 концентрационно зависими бинерни параметри на йонно взаимодействие (виж дискусиата в Christov, 2012).

За да отчете асоциационните ефекти при високи концентрации Христов (Christov, 1994-2019; Christov and co-authors, 2015-2019) прилага една нова разширена версия на модела на Питцер, а именно използвайки подход включващ 4 моделни параметъра (β^0 , β^1 , β^2 , и C^ϕ) (уравнение (2) и варирайки в стойностите на емпиричните коефициенти α_1 и α_2 във фундаменталните уравнения на Питцер (уравнение (2)). Този разширен подход (**подход 1**) позволява на автора да разработи модели, които изключително коректно описват поведението, както на ниско-, така и на високо-концентрирани разтвори от типа на $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, и имащи различна стехиометрия: 1-1 ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$; Christov, 2005), 1-2 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Christov, 2000, 2002), 2-1 (CuCl_2 , NiCl_2 ; Christov, 1994; 1995, 2005; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; Lach et al. 2018), 3-1 ($\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; Christov, 2004; 2005, Andre, Christov et al., 2015, 2018, 2019); $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$, Guignot et al., 2019), 3-2 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; Christov, 2001, 2002, 2003; 2005).

В случаите, когато използвания изчислителен код за определяне на бинерните параметри не позволява вариране в стойностите на α_1 и α_2 (уравнение (2) и респективно прилагането на разширен подход (1) Christov предлага въвеждането в моделите на реакции на комплексобразуване в разтворите (**подход 2**). Така например за да разширим концентрационния ($> 40 \text{ m}$) и температурния (до 523.15K) интервал на приложение на модела за $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ системата ние включихме нов воден комплекс ($\text{LiCl}(\text{aq})^0$). Така системата се разглеждаше като смесена: $\text{LiCl-LiCl}(\text{aq})^0\text{-H}_2\text{O}$ (Lassin, Christov et al., 2015). Както е показано на фиг. 1 крайните напълно параметризирани модели са в отлично съответствие със експерименталните данни за целия концентрационен интервал на разтворите, включително и за преситените разтвори. Това сравнение още веднъж показва, че при много акуратно прилагане на разширените версии на подхода на Питцер, няма концентрационни и температурни ограничения за неговото използване.

3. Резултати и обсъждане

Достъпните в литературата препоръчани стойности на средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) за изследваните бинерни системи (Hamer and Wu (1972), Mikulin G. (1968) и Robinson and Stokes (1959)) са пряко зависими от използвания модел за изчисление. Ето защо, тези γ_{\pm} стойности не са използвани при параметеризирането на моделите. Все пак, тези препоръчани γ_{\pm} стойности са ползвани при тестване на съвместимостта на модела.

Валидиране на модела за CsCl-H₂O системата

В предишни изследвания (Balarew et al. (1993), Christov et al. (1994), Christov (1995,2005), Christov, Petrenko (1996)) е разработен модел (25°C) за бинерната система CsCl-H₂O (1-1 електролит). Модела е разработен на базата на стандартен за 1-1 електролити подход, варирайки в стойностите на 3 моделни параметъра (β^0 , β^1 , и C^{ϕ}). Този подход е използван и от авторите на YMTDB (Sandia National Laboratories (2005)) за CsCl-H₂O. За изследваната CsCl-H₂O система Sharge et al. (2012) (THEREDA) използват разширен подход 1: т.е. изчисляване на 4ри (β^0 , β^1 , β^2 , и C^{ϕ}) параметъра и варирайки в стойностите на α_1 и α_2 . На следващата фигура 2 са сравнени моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) и коефициентите на активност за CsCl в техните бинерни разтвори CsCl-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972). За разлика от предложените в литературата модели на YMTDB (светла непрекъсната линия, фиг. 6) и на Pitzer and Mayorga (1973)(прекъсната линия, фиг. 2) моделът, разработен от Christov (2005) (тъмна непрекъсната линия, фиг. 6) е в отлично съответствие с данните за осмотичните коефициенти и коефициентите на активност за целия концентрационен интервал от експериментални данни до молалността на насищане, равна на 11.37 мола (Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972). Според представените на фиг.2 данни, допълнителното усложняване на CsCl-H₂O модела чрез въвеждането на 4ри (β^2) параметър и варирайки в стойностите на α_1 и α_2 . (THEREDA: Sharge et al. (2012)) не води до по добро съответствие модел-експеримент (виж фиг. 2). Включването на допълнителни параметри за CsCl-H₂O модела не е необходимо. Ето защо, моделът за CsCl-H₂O е използван без всякаква промяна при конструирането на модел за смесените системи CsCl- CsBr- H₂O (Christov,1995), CsCl- MgCl₂- H₂O (Balarew et al., 1993), CsCl- NiCl₂- H₂O (Christov,1996), и 4ната система CsCl- KCl- RbCl- H₂O (Christov et al.,1995).

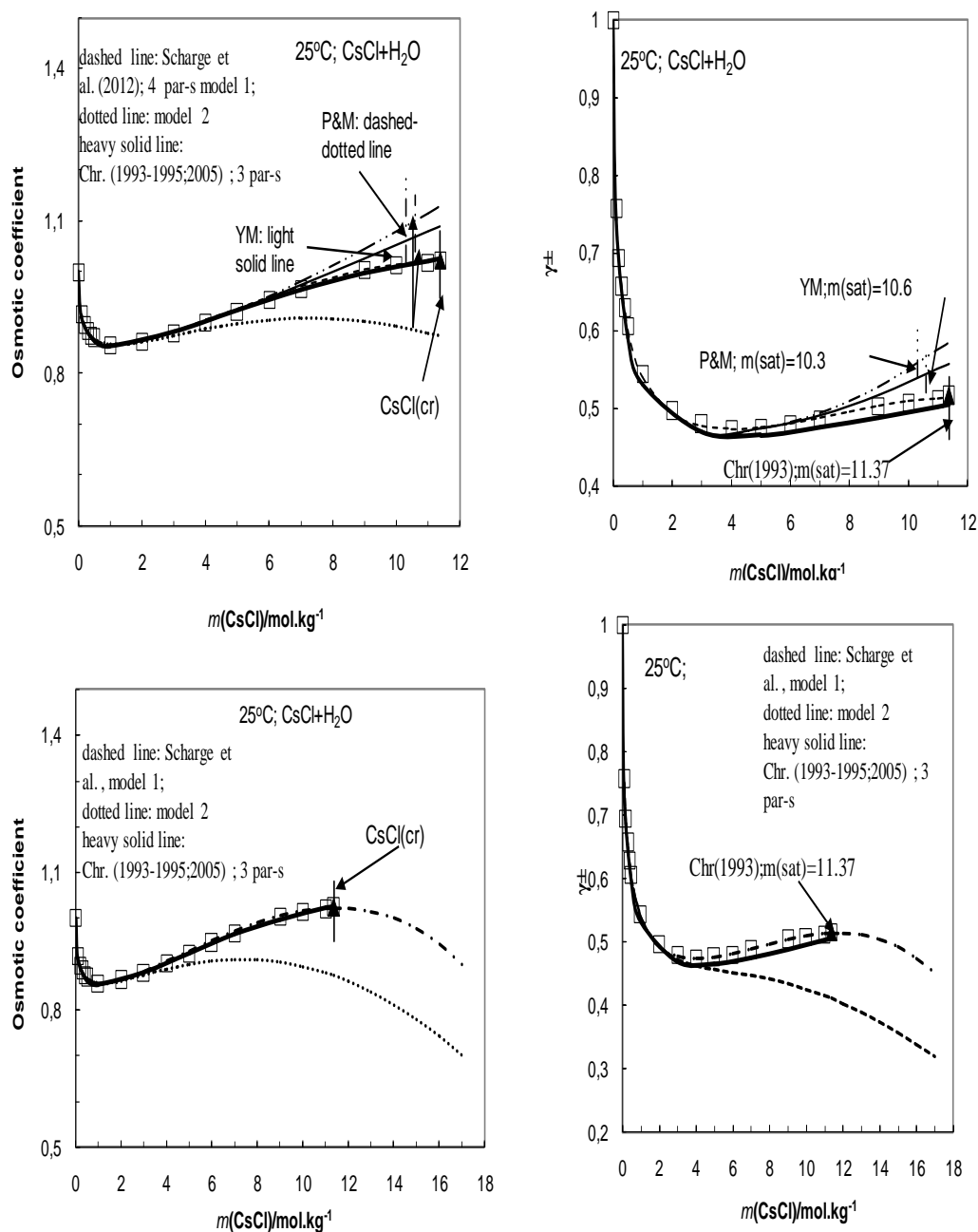
Валидиране на модела за CsBr-H₂O системата

В предишно изследвания (Balarew et al. (1993), Christov (1995, 2005)) е разработен модел (25°C) за бинерната система CsBr-H₂O (1-1 електролит). Модела е разработен на базата на стандартен за 1-1 електролити подход и варирайки в стойностите на 3 моделни параметъра (β^0 , β^1 , и C^{ϕ}). Моделът, разработен от Christov (1995, 2005) (тъмна непрекъсната линия, фиг. 3) е в отлично съответствие с данните за осмотичните коефициенти и коефициентите на активност за целия концентрационен интервал от експериментални данни до молалността на насищане, равна на 5.79 m (Mikulin, 1968). Ето защо, моделът за CsBr-H₂O е използван без всякаква промяна при конструирането на модел за смесените системи CsCl- CsBr- H₂O (Christov,1995), CsBr- NiBr₂- H₂O (Christov,1996), и CsBr- MgBr₂- H₂O (Balarew et al. (1993)).

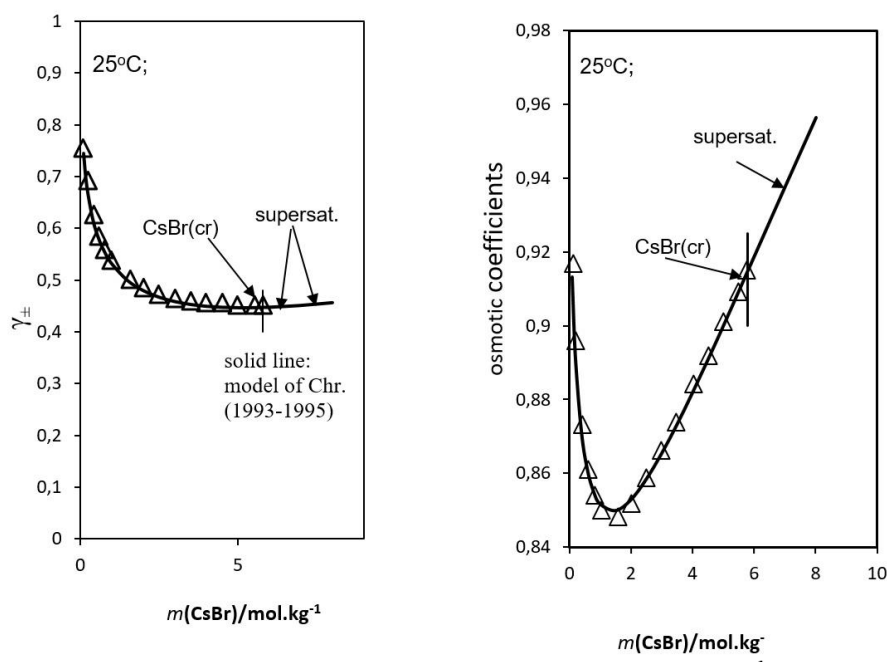
Валидиране на модела за CsI-H₂O системата

Тук е валидиран модела разработен от Pitzer and Mayorga (1973) (непрекъснати линии на фиг. 4) за CsI-H₂O бинерните разтвори. Модела на Pitzer and Mayorga (1973) използва стандартния за 1-1 електролити подход с 3 моделни параметъра. Според дадените на фигура 4

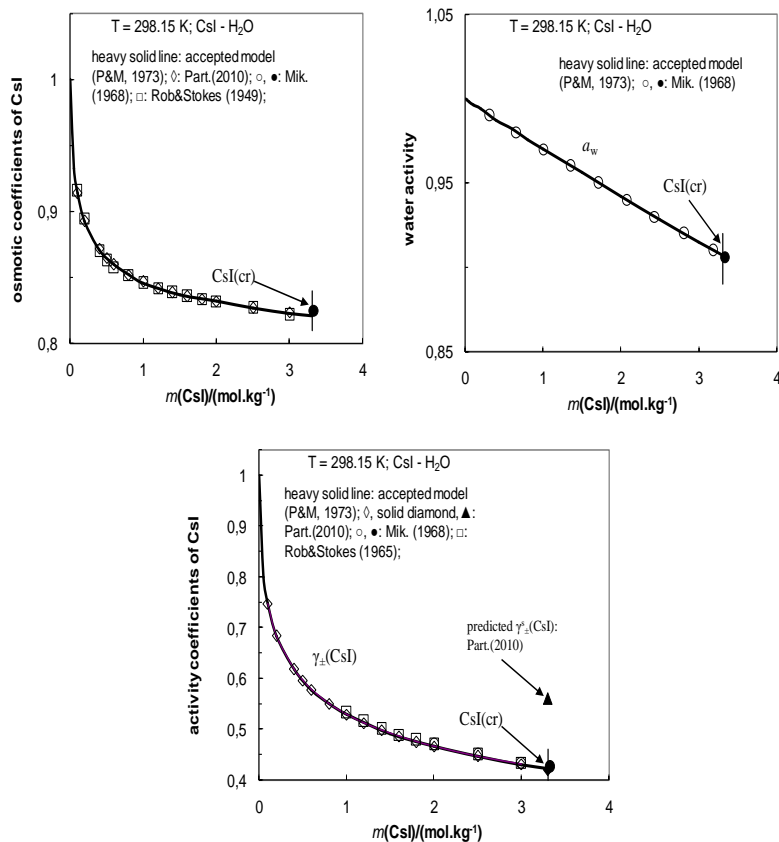
результати този модел е в много добро съответствие с експерименталните данни (Mikulin, 1968; Partanen, 2010).



Фиг. 2. Сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) и коефициентите на активност за CsCl в техните бинерни разтвори CsCl-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972). Christov (2005): тъмна непрекъсната линия на всички фигури; Pitzer and Mayorga (1973): прекъсната линия на горните 2 фигури; YMTDB: светла непрекъсната линия на горните 2 фигури на горните 2 фигури; THEREDA: Sharge et al. (2012): прекъсната линия на долните 2 фигури. С напречни линии са дадени молалността на наситените CsCl-H₂O разтвори (Mikulin, 1968)



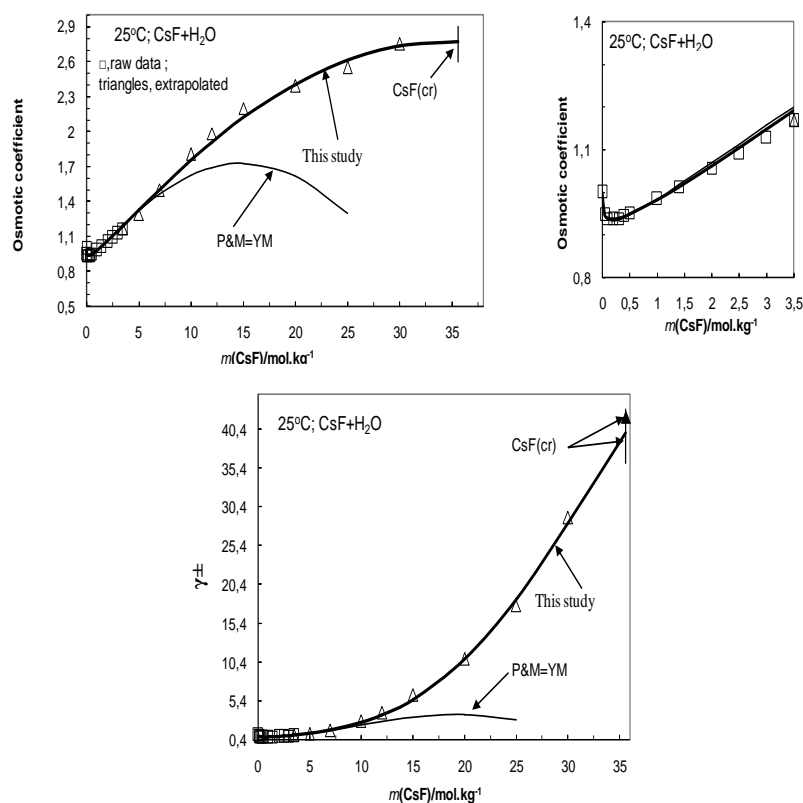
Фиг. 3. Сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) и коефициентите на активност за CsBr в техните бинерни разтвори CsBr-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972). Christov (2005): тъмна непрекъсната линия на 2те фигури. С напречни линии са дадени молалността на наситените CsBr-H₂O разтвори (Mikulin, 1968);



Фиг. 4. Сравнение между моделно-изчислените (линии: Pitzer and Mayorga (1973)) осмотични коефициенти (ϕ), активност на водата (a_w), и коефициентите на активност за CsI в техните бинерни разтвори CsI-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972; Partanen, 2010). С напречни линии са дадени молалността на наситените CsI-H₂O разтвори (Mikulin, 1968);

Новоразработен модел за CsF-H₂O бинерната система

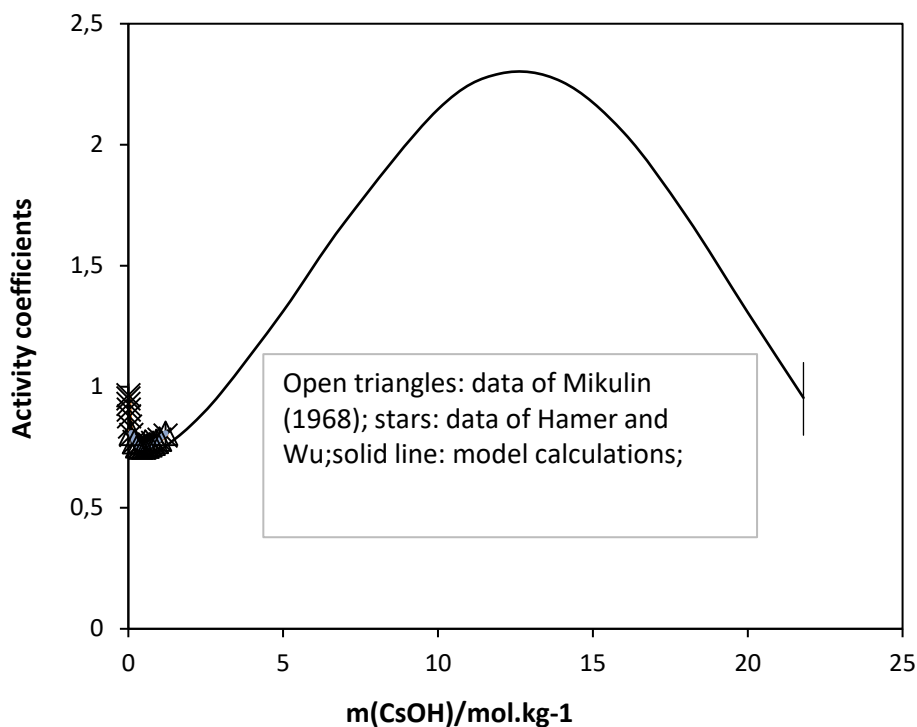
В тази работа ние разработихме нов термодинамичен модел за CsF-H₂O бинерната система при 25°C. За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект“ на параметрите, бинерните параметри са определени на базата на данните само за бинерната система. Модела е разработен на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие. Всички достъпни в литературата сурови (а не изчислени) данни за осмотичните коефициенти (ϕ) в ненаситените, и наситените бинерни разтвори са използвани при параметеризиране на моделите. Данните за осмотичните коефициенти дадени в компилациите на Mikulin G. (1968), Hamer and Wu (1972) и Robinson and Stokes (1959) са използвани при евалуиране на бинерните параметри. Достъпните в литературата препоръчани стойности на средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) за бинерните системи (Hamer and Wu (1972), Mikulin G. (1968) и Robinson and Stokes (1959) са пряко зависими от използвания модел за изчисление. Ето защо, тези γ_{\pm} стойности не са използвани при параметеризирането на модела. Все пак, тези препоръчани γ_{\pm} стойности са ползвани при тестване на съвместимостта на модела. Модела включва и експериментално идентифицираната твърда фаза, кристализираща от наситените бинерни разтвори (CsF (cr)). Моделите са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметеризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. В модела за изследваната бинерна система са определени всички възможни параметри за разтворите, а именно (β^0 , β^1 , β^2 , и C^{ϕ}), „работещи“ за целия концентрационен интервал на експерименталната база от данни. Установено е, че за изследваната CsF-H₂O бинерна система използването на разширен подход 1 (т.е. изчисляване на 4ри β^0 , β^1 , β^2 , и C^{ϕ} параметъра и варирайки в стойностите на α_2) води до отлично модел-експеримент съответствие. Термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{sp}^{\circ}$) на кристализиращия от наситените бинерни разтвори CsF (cr) е изчислено на базата на определените Питцер параметри и експерименталните данни (Микулин, 1968) за неговата разтворимост (Solubility Approach: Harvie et al., 1984; Greenberg and Moller, 1989; Christov and Moller, 2004ab; Christov, 2005). На следващите фигури 5 са представени резултатите от нашите моделни изследвания за CsF-H₂O бинерната система при 25°C. На фигурите са дадени 1) изчислените от крайния разработен в това изследване модел (непрекъснати тъмни линии); 2) сурови и препоръчани в литературата данни (символи: Mikulin G. (1968) и Hamer and Wu (1972)); и 3) определените на базата на модели докладвани в литературата (светли прекъснати линии: Pitzer and Mayorga (1973)) осмотични коефициенти и средни коефициенти на активност (γ_{\pm}) като функция от молалността на разтворите. Получено е отлично нов модел-експеримент съгласуване до екстремално висока концентрация на насищане ($m(\text{sat}) = 35.6 \text{ mol.kg}^{-1}$).



Фиг. 5. Сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) и коефициентите на активност за CsF в техните бинерни разтвори CsF-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъснатата линия. на всички фигури; Предвижданията на модела на Pitzer and Mayorga (1973): светла непрекъснатата линия. С напречни линии е дадена молалността на наситените CsF-H₂O разтвори (Mikulin, 1968)

Валидиране на модела за CsOH-H₂O системата

В предишно изследване (Donchev and Christov (2019) е разработен модел (25°C) за бинерната система CsOH-H₂O (1-1 електролит). В модела за изследваната бинерна система са определени всички възможни параметри за разтворите, а именно (β^0 , β^1 , β^2 , и C^ϕ ; α_2), „работещи“ за целия концентрационен интервал на експерименталната база от данни. Всички достъпни в литературата сурови (а не изчислени) данни за осмотичните коефициенти (ϕ) в ненаситените, и наситените бинерни разтвори са използвани при параметризиране на модела. Данните за осмотичните коефициенти дадени в компилациите на Mikulin G. (1968), и Hamer and Wu (1972) при ниски концентрации (≤ 1.2 m), и $\phi(\text{sat})$ в наситените CsOH-H₂O разтвори ($m(\text{sat}) = 21.8$ m; Mikulin, 1968)) са използвани при евалюиране на бинерните параметри. На фиг. 6 е направено сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за CsOH в техните бинерни разтвори CsOH-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 298.15 K, и тези дадени в литературата (≤ 1.2 m; символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972).



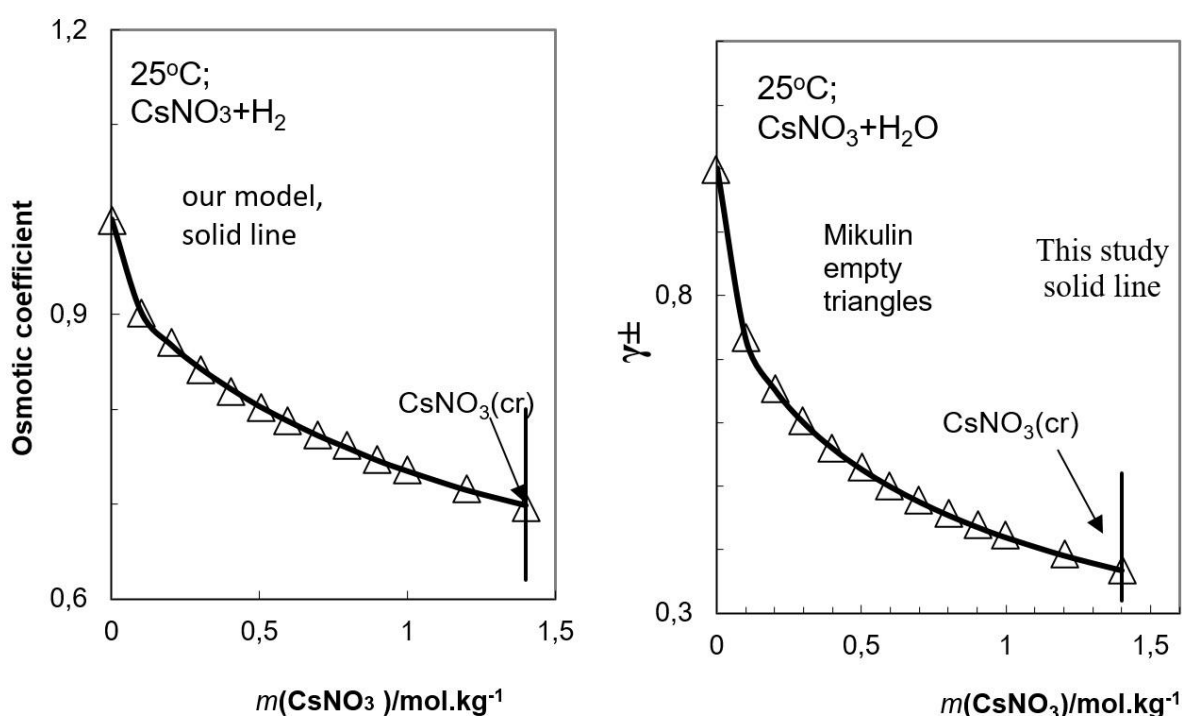
Фиг. 6. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за CsOH в техните бинерни разтвори CsOH-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hamer and Wu, 1972). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъсната линия. С напречна линия е дадена молалността на наситените CsOH-H₂O разтвори (Mikulin, 1968).

Модели за бинерните системи CsNO₃-H₂O, Cs₂SO₄- H₂O и Cs₂SeO₄- H₂O

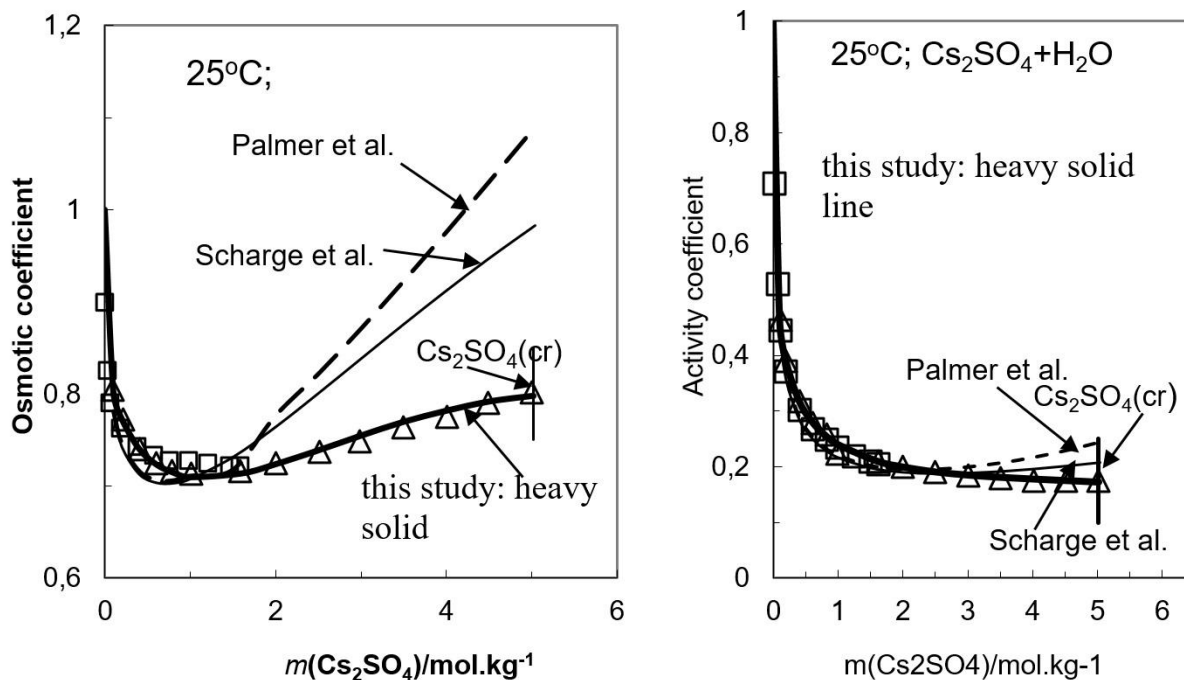
В тази работа ние разработихме нови термодинамични модели за бинерните системи CsNO₃-H₂O и Cs₂SO₄- H₂O при 25°C, и валидирахме максимално добре модела за Cs₂SeO₄- H₂O, разработен в предишно наше изследване (Barkov, Christov, Ojkova. (2001)). За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект” на параметрите, бинерните параметри са определени на базата на данните само за бинерната система. Модела е разработен на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие. Всички достъпни в литературата сурови (а не изчислени) данни за осмотичните коефициенти (ϕ) в ненаситените, и наситените бинерни разтвори са използвани при параметризиране на моделите. Данните за осмотичните коефициенти дадени в компилациите на Mikulin G. (1968), Hamer and Wu (1972), и Robinson and Stokes (1959) са използвани при евалюиране на бинерните параметри. Всеки от моделите включва и експериментално идентифицираната твърда фаза, кристализираща от наситените бинерни разтвори. Моделите са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. В модела за изследваните бинерни системи са определени всички възможни параметри за разтворите, а именно, „работещи” за целия концентрационен интервал на експерименталната база от данни. Установено е, че за всички три изследвани бинерни системи използването на разширен подход 1 (т.е. изчисляване на 4ри β^0 , β^1 , β^2 , и C° параметъра и варирайки в стойностите на α_2) води до отлично модел-експеримент съответствие. Термодинамичното произведение на разтворимост

($\ln K_{sp}$) на кристализиращите от наситените бинерни разтвори ($\text{CsOH}(\text{cr})$, $\text{CsNO}_3(\text{cr})$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4(\text{cr})$) е изчислено на базата на определените Питцер параметри и експерименталните данни (Микулин, 1968) за тяхната разтворимост.

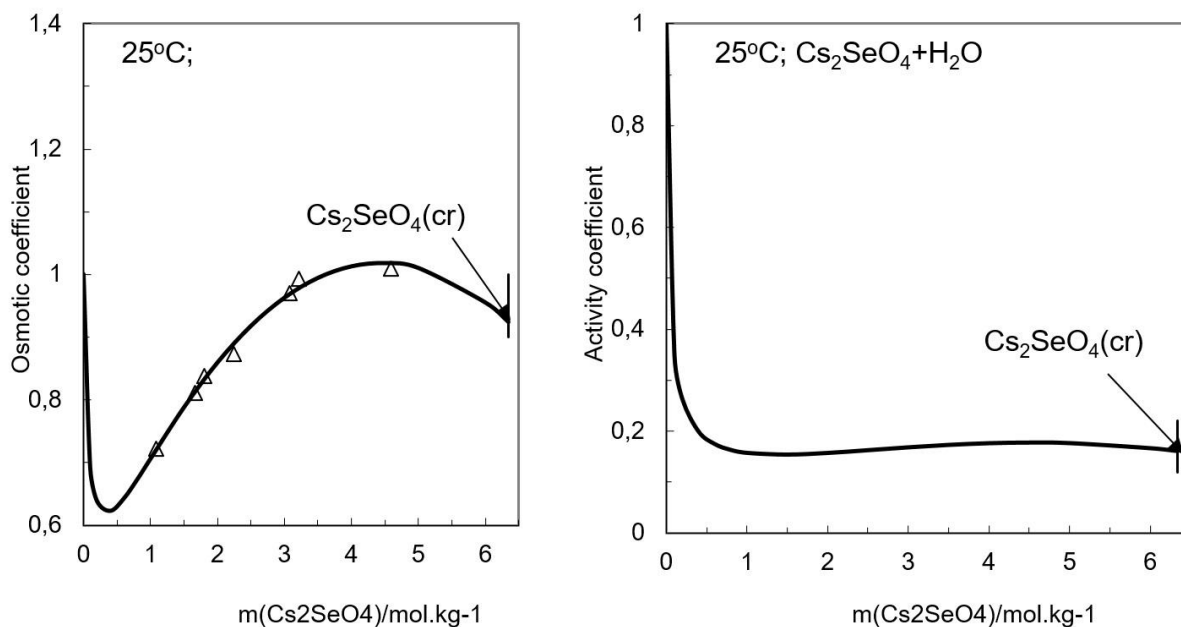
На следващите фигури 7,8 и 9 са предствени резултатите от нашите моделни изследвания за $\text{CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ бинерните системи при 25°C . На фигурите са дадени: 1) изчислените от крайния разработен в това изследване модел (непрекъснати тъмни линии); 2) сурови и препоръчани в литературата данни (символи: Mikulin G. (1968) и Hamer and Wu (1972)); и 3) определените на базата на модели докладвани в литературата (светли непрекъснати линии, прекъснати линии: Palmer et al. (2002), Scharge et al. (2012), Pitzer and Mayorga (1973)) осмотични коефициенти и средни коефициенти на активност (γ_{\pm}) като функция от молалността на разтворите. Получено е отлично нов модел-експеримент съгласуване до високи концентрации на насищане ($m(\text{sat})$) на разтворите. Предвижданията на моделите на Palmer et al. (2001) и Sharge et al. (2012) (фиг. 8) са в несъответствие с експерименталните данни при високи концентрации.



Фиг. 7. Сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) и коефициентите на активност за CsNO_3 в техните бинерни разтвори $\text{CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15\text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъсната линия на двете фигури. С напречни линии е дадена молалността на наситените $\text{CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ разтвори (Mikulin, 1968).



Фиг. 8. Сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ), и коефициентите на активност за Cs_2SO_4 в техните бинерни разтвори $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Robinson and Stokes, 1959). С напречни линии са дадени молалността на наситените $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ разтвори (Mikulin, 1968). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъсната линия на двете фигури Предвижданията на модела на Palmer et al. (2001) са дадени с прекъсната линия, а на модела приет в THEREDA (Sharge et al. (2012)), със светла непрекъсната линия.



Фиг. 9. Сравнение между моделно-изчислените (линии; Varkov et al., 2001) осмотични коефициенти (ϕ) и коефициентите на активност за Cs_2SO_4 в техните бинерни разтвори $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 25°C, и тези дадени в литературата (символи: Barkov et al., 2001). С напречни линии е дадена молалността на наситените Cs₂SO₄-H₂O разтвори (Mikulín, 1968)

4. Заключение

В това изследване са разработени и валидирани термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в цезиеви бинерни системи (CsF-H₂O, CsCl-H₂O, CsBr-H₂O, CsI-H₂O, CsOH-H₂O, CsNO₃-H₂O, Cs₂SO₄-H₂O, и Cs₂SeO₄-H₂O) от ниски до много високи концентрации при 25°C. Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие. При параметеризиране на моделите за бинерните системи са използвани всички налични експериментални данни за осмотичните коефициенти за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. С цел достигане до най-ниски стойности на стандартното отклонение модел-експеримент при изграждане на моделите ние използвахме различни версии на стандартния подход Питцер. Предвижданията на разработените и добре валидирани в това изследване модели са в отлично съответствие с експерименталните данни за осмотичните коефициенти, и препоръчаните стойности за коефициентите на активност както при ниски, така и при много високи концентрации (до 35.6 mol.kg⁻¹ за CsF-H₂O). На базата на определените моделни параметри и експериментални данни за концентрацията на наситените бинерни разтвори са определени стойностите на термодинамично произведение на разтворимост (ln K^o_{sp}) на кристализиращите в изследваните системи цезиеви твърди фази, а именно: (CsF(cr), CsCl(cr), CsBr(cr), CsI(cr), CsOH(cr), CsNO₃(cr), Cs₂SO₄(cr), и Cs₂SeO₄(cr)).

БЛАГОДАРНОСТ

Работата е подкрепена от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на ОПЕРАТИВНА ПРОГРАМА “НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ ЗА ИНТЕЛИГЕНТЕН РАСТЕЖ 2014-2020” (ОП НОИР) и в рамките на проекта ЦВП ”Университети за Наука, Информатика и Технологии в е-обществото (УНИТе)” BG05M2OP001-1.001-0004”.

References:

1. Altmaier, M., Brendler, V., Bube, C., Marquardt, C., Moog, H. C., Richter, A., Scharge, T., Voigt, W., Wilhelm, S. 2011. THEREDA: Thermodynamic Reference Database. Final Report (short version), 63p. (as THEREDA)
2. Altmaier, M.; Brendler, V.; Bube, C.; Neck, V.; Marquardt, C.; Moog, H. C.; Richter, A.; Scharge, T.; Voigt, W.; Wilhelm, S.; Wilms, T.; Wollmann, G. THEREDA-Thermodynamische Referenzdatenbasis. Report GRS 265 (German), 2011; ISBN 978-3-939355-41-0 (as THEREDA)
3. André L., Christov C., Lassin A., Azaroual M., (2013) Water Rock Interaction [WRI14], Thermodynamic behavior of FeCl₃-H₂O and HCl-FeCl₃-H₂O systems - A Pitzer Model at 25°C, *Procedia Earth and Planetary Science*, 7 (2013) 14-18.
4. André L., Christov C., Lassin A., Azaroual M., (2018) Thermodynamic model for solution behavior and solid-liquid equilibrium in Na-Al(III)-Fe(III)-Cr(III)-Cl-H₂O system at 25°C, *Acta Scientifica Naturalis Vol 5, No 1, Pages 6-16*.
5. Christov C. (1994) Thermodynamic study of (b₁RbCl + b₂MeCl₂)(aq), where b denotes molality and Me denotes Mn, Co, Ni or Cu, at the temperature 298.15 K, on the basis of Pitzer's model, *J. Chem. Thermodynamics*, 26, 1071-1080.
6. Christov C. (1996), Pitzer model based study of CsX - NiX₂ - H₂O (X = Cl, Br) systems at 298.15 K, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 61, 501-506.
7. Christov C. (1996), Thermodynamic study of the CuCl₂ - MCl₂ - H₂O systems (M = Mg, Co) at

- 298.15 K, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 61 507-511.
8. Christov C. (1996a), A simplified model for calculation of the Gibbs energy of mixing in crystals: thermodynamic theory, restrictions and applicability, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 61 1585-1599.
 9. Christov C. (1996b), Thermodynamic study of the co-crystallization of $2\text{RbCl}\cdot\text{NiCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{RbCl}\cdot\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 28 743-752.
 10. Christov C. (1998) Thermodynamic study of the $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD* 22, 449-457.
 11. Christov C. (1999), Study of $(m_1\text{KCl} + m_2\text{MeCl}_2)(\text{aq})$, and $(m_1\text{K}_2\text{SO}_4 + m_2\text{MeSO}_4)(\text{aq})$ where m denotes molality and Me denotes Cu or Ni, at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 31 71-83.
 12. Christov C. (2000), Thermodynamic study of the $\text{Na}-\text{Cu}-\text{Cl}-\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 32 285-295.
 13. Christov C. (2001a) Thermodynamic study of the $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 11-17.
 14. Christov C. (2001b) Thermodynamic study of the $\text{K}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Cl}-\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 445-454.
 15. Christov C. (2002a) Thermodynamics of formation of ammonium, sodium, and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 85-94.
 16. Christov C. (2002b) Thermodynamic study of quaternary systems with participation of ammonium and sodium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 341-352.
 17. Christov C. (2003) Thermodynamic study of the co-crystallization of ammonium, sodium and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 27, 153-160.
 18. Christov C. (2004) Pitzer ion-interaction parameters for Fe(II) and Fe(III) in the quinary $\{\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Cl}+\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}\}$ system at $T=298.15$ K, *J. Chem. Thermodynamics* 36, 223-235.
 19. Christov C. (2005) Thermodynamics of formation of double salts and solid solutions from aqueous solutions, *J. Chem. Thermodynamics* 37, 1036-1060.
 20. Christov C. (2007) An isopiestic study of aqueous NaBr and KBr at 50°C. Chemical Equilibrium model of solution behavior and solubility in the $\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KBr}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}-\text{K}-\text{Br}-\text{H}_2\text{O}$ systems to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 3357-3369.
 21. **Christov C. (2009a) Isopiestic Determination of the osmotic coefficients of aqueous MgCl_2 - CaCl_2 Mixed solution at 25°C and 50°C. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ systems to high concentration at 25°C and 50°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627-635.**
 22. **Christov C. (2009b) Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, and $\text{HCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ systems to high concentration from 0°C to 100°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627-635.**
 23. Christov C. (2012a), Temperature variable chemical model of solution bromide-sulfate interaction parameters and solid-liquid equilibria in the $\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}-\text{Br}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system, *Calphad*, 36 71-81.
 24. Christov C. (2012b), Development of advanced and comprehensive chemical thermodynamic models as a powerful tool for predicting properties of natural systems (in Bulgarian), *National Science Fund Magazine* 4, 1-16.
 25. Christov C., and Moller N. (2004a) A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the $\text{H}-\text{Na}-\text{K}-\text{Cl}-\text{OH}-\text{HSO}_4-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1309-1331.
 26. Christov C., and Moller N. (2004b) A chemical equilibrium model of solution behavior and

- solubility in the H-Na-K-Ca-Cl-OH-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3717-3739.
27. Christov C., Zhang M., Talman S., Reardon E., Tammy Y. (2012) Review of issues associated with evaluation of Pitzer interaction parameters, *Mineralogical Magazine* 76, No. 6, 1578.
 28. Donchev S., **Christov C. (2019)** Thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in basic binary (LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, CsOH-H₂O) and mixed (LiOH-Ca(OH)₂-H₂O) systems from low to very high concentration at 25°C, *SocioBrains* 54, pp. 174-189.
 29. Greenberg J. and Moller N. (1989) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2503-2518.
 30. Gruskiewicz, M.; Simonson J. (2005) Vapor pressures and isopiestic molalities of concentrated CaCl₂(aq), and CaBr₂(aq), and NaCl(aq) to T=523.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 37, 906-930.
 31. Guignot S., Lassin L., Christov C., Lach A., André L., Henocq P. (2019), Modelling the osmotic and activity coefficients of lanthanide nitrate aqueous solutions at 298.15 K from low molalities to (super) saturation, *Journal of Chemical & Engineering Data* 64, 1, 345-359.
 32. Hamer, W.J. and Wu Y-C. (1972) Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 1047-1099.
 33. Harvie C., Moller N., and Weare J. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723-751 (1984).
 34. Kim H.-T. and Frederick W. (1988) Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of Aqueous electrolytes at 25°C. 1. Single salt parameters. *J. Chem. Eng. Data* 33, 177-184.
 35. Lach A., André L., Guignot S., Christov C., Henocq P., Lassin A (2018) A Pitzer parameterization to predict solution properties and salt solubility in the H-Na-K-Ca-Mg-NO₃-H₂O system at 298.15 K", *Journal of Chemical & Engineering Data* 63, 787-800.
 36. Lassin A., Christov C., André L., Azraoual M. (2015) A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid liquid equilibrium in the Li-H-Na-K-Cl-OH-H₂O system to a very high concentrations (40 molal) from 0° to 250°C, *American Journal of Science* 315, 204-256.
 37. Mikulin G. (1968) *Voprosy Fizicheskoi Khimii Electrolytov*, Izd. Khimiya, St.Petersburg, 417 p.
 38. Moller N. (1988) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 821-837.
 39. Moller N., Christov C. and Weare J. (2007) Thermodynamic model for predicting interactions of geothermal brines with hydrothermal aluminum silicate minerals. *Proceedings 32th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 22-24 (8 pages).
 40. Petrenko S. and Pitzer K. (1997) Thermodynamics of aqueous NaOH over the complete composition range and to 523 K and 400 Mpa. *J. Phys. Chem. B*, 101, 3589-3595.
 41. Pitzer K. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77, 268-277.
 42. Pitzer K. (1991) In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed. (ed. K. Pitzer), p.p. 75-153. CRC Press, Boca Ration.
 43. Pitzer, K.S., and Mayorga G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 77, 2300-2308.

44. Pitzer, K.S. and Mayorga G. (1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *J. Soln. Chem.* 3, 539-546.
45. Pitzer K. and Simonson J. (1986) Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic system: Theory and equations. *J. Phys. Chem.* 90, 3005-3009.
46. Sandia National Laboratories (2005): Pitzer database expansion to include actinides and transition metal species (data0.ypf.R1) U.S. Department of Energy, ANL-WIS-GS-000001 REV 00(as YMTDB).
47. Sandia National Laboratories (2007). Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems (data0.ypf.R2) U.S. Department of Energy, ANL-WIS-GS-000003 REV 01 (as YMTDB)
48. Schrage T., Munoz A., Moog H. (2112) Activity Coefficients of Fission Products in Highly Salinary Solutions of Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻: Cs⁺, *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 1637–1647
49. Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L. Cheremnih L. and Kulikova T. (2003) *Experimentalnie Dannie po rastvorimosti*. vols. I-1, I-2, II-1 and II-2. Khimizdat, St. Petersburg.