

THERMODYNAMIC MODELS FOR SOLUTION BEHAVIOR AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN RUBIDIUM BINARY SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C

STANISLAV A. DONCHEV¹, TSVETAN V. TSENOV¹, CHRISTOMIR I. CHRISTOV¹

ABSTRACT: In this study we developed new thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in eight (8) rubidium binary systems ($\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Rb(CH}_3\text{COO)-H}_2\text{O}$) from low to very high concentration at 25°C. Models are developed on the basis of Pitzer ion interactions approach. To parameterize models for binary systems we used all available experimental osmotic coefficients (φ) data for whole concentration range of solutions, and up to saturation point. To construct the models we used different versions of standard molality-based Pitzer approach. It was established that for $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Rb(CH}_3\text{COO)-H}_2\text{O}$ systems application of extended approach with 4 parameters (β^0 , β^1 , β^2 and C^φ) and variation of α_1 and α_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, and with recommendations on the mean activity coefficients (γ_{\pm}) from low to very high concentration. The values of thermodynamic solubility product (as $\ln K_{sp}^0$) of seven solid phases precipitating from saturated binary solutions ($\text{RbF}(cr)$, $\text{RbCl}(cr)$, $\text{RbBr}(cr)$, $\text{RbI}(cr)$, $\text{RbNO}_3(cr)$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4(cr)$, and $\text{Rb}_2\text{SeO}_4(cr)$) have been determined on the basis of evaluated binary parameters and using experimental $m(\text{sat})$ solubility data.

KEYWORDS: Thermodynamic model; Rubidium binary systems; Chemical and geochemical computer modeling; Pitzer approach; Activity in electrolyte solutions; Solid-liquid equilibrium

ТЕРМОДИНАМИЧНИ МОДЕЛИ ЗА ПОВЕДЕНИЕТО НА РАЗТВОРИТЕ И ТВЪРДО-ТЕЧНОТО ФАЗОВО РАВНОВЕСИЕ В РУБИДИЕВИ БИНЕРНИ СИСТЕМИ ОТ НИСКИ ДО МНОГО ВИСОКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ 25°C

СТАНИСЛАВ А. ДОНЧЕВ, ЦВЕТАН В. ЦЕНОВ, ХРИСТОМИР Й. ХРИСТОВ

АБСТРАКТ: В това изследване са разработени и валидирани термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в осем (8) рубидиеви бинерни системи ($\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb(CH}_3\text{COO)-H}_2\text{O}$) от ниски до много високи концентрации при 25°C. Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие. При параметризиране на моделите за бинерните системи са използвани всички налични експериментални данни за осмотичните коефициенти (φ) за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. При изграждане на моделите ние използвахме различни версии на стандартния подход Питцер. Установено е, че за изследваните $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Rb(CH}_3\text{COO)-H}_2\text{O}$ системи прилагането на подход със 4 параметъра (β^0 , β^1 , β^2 и C^φ) и варирайки в стойностите на α_1 и α_2 във фундаменталните уравнения на Питцер, води до най-ниски стойности на стандартното отклонение модел-експеримент. Предвижданията на ново-разработените в това изследване модели са в отлично съответствие с експерименталните данни за осмотичните коефициенти, и препоръчаните стойности за коефициентите на активност (γ_{\pm}), както при ниски, така и при много високи концентрации. На базата на определените моделни параметри и експериментални данни за концентрацията

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

на наситените бинерни разтвори са определени стойностите на термодинамичното произведение на разтворимост (като $\ln K_{sp}^o$) на кристализиращите в изследваните системи рубидиеви твърди фази, а именно: $RbF(cr)$, $RbCl(cr)$, $RbBr(cr)$, $RbI(cr)$, $RbNO_3(cr)$, $Rb_2SO_4(cr)$, и $Rb_2SeO_4(cr)$.

КЛЮЧОВИ ДУМИ: Термодинамични модели; Рубидиеви бинерни системи; Химично и геохимично компютърно моделиране; Подход на Питцер; Активност на електролитни разтвори; Твърдо-течно фазово равновесие.

1 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, параметризацията 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.

Подходът на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер (Pitzer 1973, 1991) е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускори конструирането на точни термодинамични модели. Малкият 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).

2 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/TДБД), 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 Altmaier et al., 2011a,b в литературата), AIFT-NWMO (Canada) (Christov et al., 2012), ANDRA (Fr) (Lach et al., 2018; Guignot et al., 2019; Lassin et al., 2020). 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 твърди фази, 4) силиция и алуминия, и 5) цезиеви рубидиеви, селенатни 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 модалностите на насищане и пресищане, и на кристализиращите твърди фази за целия концентрационен интервал.

Познаването на термодинамичните характеристики на тежките алкални и алкалоземни 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 и рубидиеви 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 ^{87}Rb , ^{137}Cs с период на полуразпад съответно $4,9 \times 10^{10}$ и 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 морска сол (THEREDA), глинеста скала (ANDRA) или кристална скала (Yucca Mountain TDDb). 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. В предишна наша работа са обобщени резултатите от нашите моделни изследвания за 8 бинерни цезиеви системи (Donchev et al., 2020). В тази работа са валидирани екстремално добре някои от разработените от проф. Христов модели за рубидиеви бинерни системи, и са предложени нови модели за редица рубидиеви бинерни системи.

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, 1994,1998, 2000, 2001ab, 2002ab, 2009a,b; Christov et al., 2006, 2007) са директно внедрени (без изменения) в Yucca Mountain TDDDB (Sandia National Laboratories (2005, 2007)), THEREDA (Altmaier et al., 2011ab), NWMO (CA) (Christov et al., 2012), и ANDRA (Fr) (виж Lach et al., 2018; Guignot et al., 2019, Lassin et al., 2020). Обект на изследване в тази работа са всички бинерни рубидиеви разтвори за които са достъпни експериментални данни за активностите, а именно RbF-H₂O, RbCl-H₂O, RbBr- H₂O, RbI-H₂O, RbNO₃-H₂O, Rb₂SO₄- H₂O, Rb₂SeO₄-H₂O, и Rb(CH₃COO)-H₂O 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 с прилагането на различни подходи за параметризиране 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. твърдотечното равновесие, и по този начин значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите спрямо тези докладвани в литературата (до 22.4 mol.kg⁻¹ за RbF-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 рубидиеви твърди фази: (RbF(cr), RbCl(cr), RbBr(cr), RbI(cr), RbNO₃(cr), Rb₂SO₄(cr), и Rb₂SeO₄(cr)).

3 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 (Harvie et al., 1984; Christov, 2005, 2012ab; 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:

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

където:

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

$$\text{където:} \quad g(x) = 2[1 - (1 + x)e^{-x}] / x^2, \quad Z = \sum m_i |z_i|,$$

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

Уравнение (1) е симетрично по отношение на анионите. Символите “с” и “а” в уравнение (3) се отнасят за катионите и анионите, а “м” е тяхната молалност; В и Ф 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.

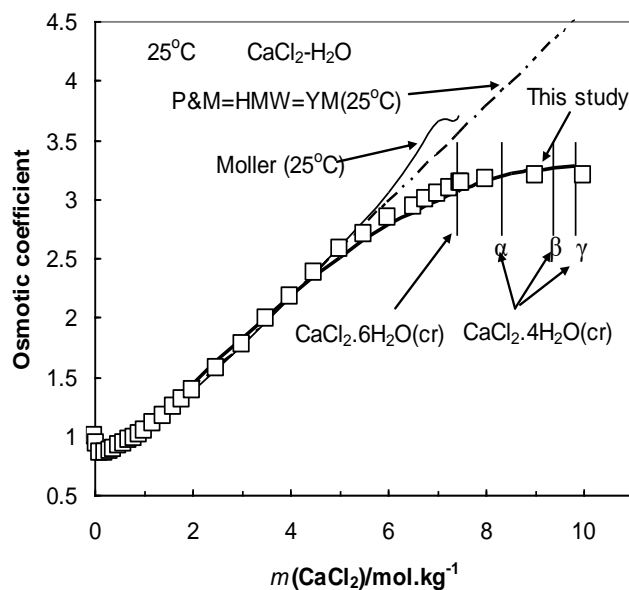
Най-общо, разработването на модел за смесена система от типа MX-NX-H₂O при постоянна температура и налягане изисква определянето на следните параметри на йонно взаимодействие в разтворите: 1) бинерните параметри β^0 , β^1 , β^2 , и C^φ за всяка анион-катион двойка за системата MX-H₂O; 2) бинерните параметри β^0 , β^1 , β^2 , и C^φ за системата NX-H₂O; 3) параметъра на смесване $\theta(MN)$ за катион-катион двойката; и 4) параметъра на смесване $\psi(MNX)$ за всяко тройно 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, 2006, 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^φ ; коефициенти: $\alpha_1 = 2$ и $\alpha_2 = 0.0$) (Pitzer and Mayorga, 1973) (стандартен подход А), или 4 (β^0 , β^1 , β^2 , и C^φ ; коефициенти: $\alpha_1 = 1.4$ и $\alpha_2 = 12$) (Pitzer and Mayorga, 1974) (стандартен подход Б) 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). 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 (Christov, 1999, 2000).

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 А) и не разглеждат кристализацията на твърди фази. Като резултат моделите на Kim and Frederick за много висококонцентрирани бинерни разтвори са в несъответствие с експерименталните данни за активностите при ниски концентрации (виж Lassin et al., 2015). 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°C; Harvie et al., 1984; 0-250°C: Moller, 1988, Greenberg and Moller, 1989; Moller et al., 2006, 2007; Christov and Moller, 2004a, 2004b; Christov, 2007, 2009ab, 2012ab}. 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. CaCl₂-H₂O (виж фиг. 1; Christov and Moller, 2004b, Christov, 2009a), HCl-H₂O, H₂SO₄-H₂O (Christov and Moller, 2004a, Christov, 2009b), NaOH-H₂O, KOH-H₂O (Christov and Moller, 2004a), LiCl-H₂O (Lassin et al., 2015) разтвори.

Съгласно обобщенията направени в предишни изследвания (Christov, 1994, 2000, 2004, 2005, 2012b) параметъра β^0 е отговорен и отчита йонните взаимодействия при ниски концентрации, докато C^φ параметъра - при високи концентрации. Параметърът β^1 отчита йонните взаимодействия в междинния концентрационен интервал. Като резултат, поведението на CaCl_2 - H_2O 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 (α - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, β - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) равновесие в бинерната система CaCl_2 - H_2O 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 CaCl_2 - H_2O (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 CaCl_2 - H_2O . Тези модели не могат да отчетат метастабилната кристализация на α - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, β - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Фиг. 1) минералите. Тук възниква и големия проблем за възможността да се разработи модел, който коректно да предвиди поведението на системите от типа на CaCl_2 - H_2O (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 CaCl_2 - H_2O . 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 (Pitzer and Simonson, 1986; Petrenko and Pitzer, 1997). Трети разработват модели, като включват в своите разглеждания допълнителни, и много често несъществуващи комплекси в разтворите (Christov, 2012a). 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, 2012a).

За да отчете асоциационните ефекти при високи концентрации Христов (Christov, 1994-2019; Christov and co-authors, 2015-2020) 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, 1998, 2001a), 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., 2013, 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, 2001b, 2002ab, 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 комплексообразуване 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 ($\text{LiCl}(\text{aq})^\circ$). Така системата се разглеждаше като смесена: $\text{Li-Cl- LiCl}(\text{aq})^\circ\text{-H}_2\text{O}$ (Lassin, Christov et al., 2015). Както е показано на фиг. 1 крайните напълно параметризираните 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.

4 Резултати и обсъждане Модели за рубидиеви бинерни системи

При параметризиране на моделите за бинерните системи $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ са използвани всички налични експериментални данни за осмотичните коефициенти (φ) за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. 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 параметризирането на моделите. Все пак, тези препоръчани γ_{\pm} стойности са ползвани при тестване на съвместимостта на модела. При изграждане на моделите ние използвахме различни версии на стандартния подход Питцер. Установено е, че за изследваните $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ системи прилагането на подход със 4 параметъра (β^0 , β^1 , β^2 и C^φ) и варирайки в стойностите на α_1 и α_2 във фундаменталните уравнения на Питцер, води до най-ниски стойности на стандартното отклонение модел-експеримент. Предвижданията на ново-разработените в това изследване модели са в отлично съответствие с експерименталните данни за осмотичните

коэффициенты, и препоръчаните стойности за коефициентите на активност (γ_{\pm}), както при ниски, така и при много високи концентрации (до $22.6 \text{ mol. kg}^{-1}$ за $\text{RbF-H}_2\text{O}$).

На Фиг. 2. е направено сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) в бинерните разтвори $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Robinson and Stokes, 1959; Palmer et al., 2001; Barkov et al., 2001; Hammer and Wu, 1972; Partanen, 2010)). С напречни линии са дадени молалностите на наситените разтвори (Mikulin, 1968). Предвижданията на разработените в тази работа модели (за $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$), и на тези разработени в предишни изследвания и валидирани тук на Christov (за $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$) и Palmer et al., 2001 за $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) са дадени с тъмна непрекъсната линия. На фигурите предвижданията на моделите на Pitzer and Mayorga (1973) са дадени с прекъсната линия

Валидиране на моделите за $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ и $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ системите

В предишни изследвания на Christov (Christov et al. (1994ab), Christov (1994a,b; 1996a,b; 2005), Balarew et al. (1993)) е разработен модел (25°C) за бинерните системи $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ и $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ (1-1 електролит). Моделите са разработени на базата на стандартен за 1-1 електролити подход, варирайки в стойностите на 3 моделни параметъра (β^0 , β^1 , и C^ϕ). Този стандартен подход е използван и от Pitzer and Mayorga (1973). Модела на Pitzer and Mayorga за $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ е приет и от авторите на YMTDB (Sandia National Laboratories (2005)). На следващата фигура 1 са сравнени моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) за RbCl и RbBr в техните бинерни разтвори $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ и $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hammer and Wu, 1972). За разлика от предложението в литературата модел на Pitzer and Mayorga (1973) (прекъсната линия, фиг. 1) моделите, разработени от Christov (1994, 1996a,b,c; 2005) (тъмна непрекъсната линия, фиг. 1) е в отлично съответствие с данните за осмотичните коефициенти и коефициентите на активност за целия концентрационен интервал от експериментални данни до молалността на насищане (Mikulin, 1968). Според представените на фиг. 1 данни, допълнителното усложняване на $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ и $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ модела чрез въвеждането на 4ти (β^2) параметър и варирайки в стойностите на α_1 и α_2 не води до по добро съответствие модел-експеримент. Включването на допълнителни параметри за $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ и $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ системите в моделите не е необходимо. Ето защо, моделите за $\text{RbCl-H}_2\text{O}$ и $\text{RbBr-H}_2\text{O}$ системите е използван без всякаква промяна при конструирането на модел за смесените системи $\text{RbCl- RbBr- H}_2\text{O}$ (Christov et al. (1994a), Christov (1996c; 2005), $\text{RbCl- MgCl}_2\text{- H}_2\text{O}$ (Balarew et al. (1993), $\text{RbBr- MgBr}_2\text{- H}_2\text{O}$ (Balarew et al. (1993)), $\text{RbCl- NiCl}_2\text{- H}_2\text{O}$ (Christov (1994; 1996a,b; 2005)), и 4ната система $\text{CsCl- KCl- RbCl- H}_2\text{O}$ (Christov et al. (1994b).

Валидиране на моделите за $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ бинерните системи

На следващата фигура 1 са представени резултатите от нашите моделни изследвания за $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ бинерните системи при 25°C . На фигурите са дадени 1) изчислените от крайните и приети без изменения при конструирането на моделите за смесените системи модели (от Palmer et al. (2002) за $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; и Barkov et al. (2003) за $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$) (непрекъснати тъмни линии); 2) сурови и препоръчани в литературата данни (символи: Mikulin (1968) и Barkov et al. (2001); и 3) определените на базата на модели докладвани в литературата (прекъснати линии : Pitzer and Mayorga (1973)) осмотични коефициенти като функция от молалността на разтворите. Както се вижда от представените на Фиг. 1 резултати моделите на Palmer et al. (2002) за $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и на

Barkov et al. (2003) за $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ се съгласуват много добре с експерименталните данни (Mikulin, 1968; Barkov et al. (2003)).

Новоразработен модел за $\text{RbF-H}_2\text{O}$ бинерната система

Pitzer and Mayorga (1973) разработват модел за $\text{RbF-H}_2\text{O}$ бинерната система използвайки данни от Robinson and Stokes (1959) до 3.5 mol. kg^{-1} (виж прекъснатата линия на фиг. 1). В това изследване ние разработихме нов модел, като използвахме всички достъпни в литературата данни. Новоразработеният модел за $\text{RbF-H}_2\text{O}$ системата значително разширява максималната концентрация на приложимост на модела спрямо тези докладвани в литературата (Pitzer and Mayorga (1973)) до 22.4 mol.kg^{-1} (виж непрекъснатата линия на фиг. 1). Трябва да се отбележи, че значителното разширяване на максималната концентрация на приложимост на новоразработените тук модели не води до модел-експеримент несъответствие при ниски концентрации. (виж непрекъснатите линии на Фиг. 1).

Новоразработен модел за $\text{RbI-H}_2\text{O}$

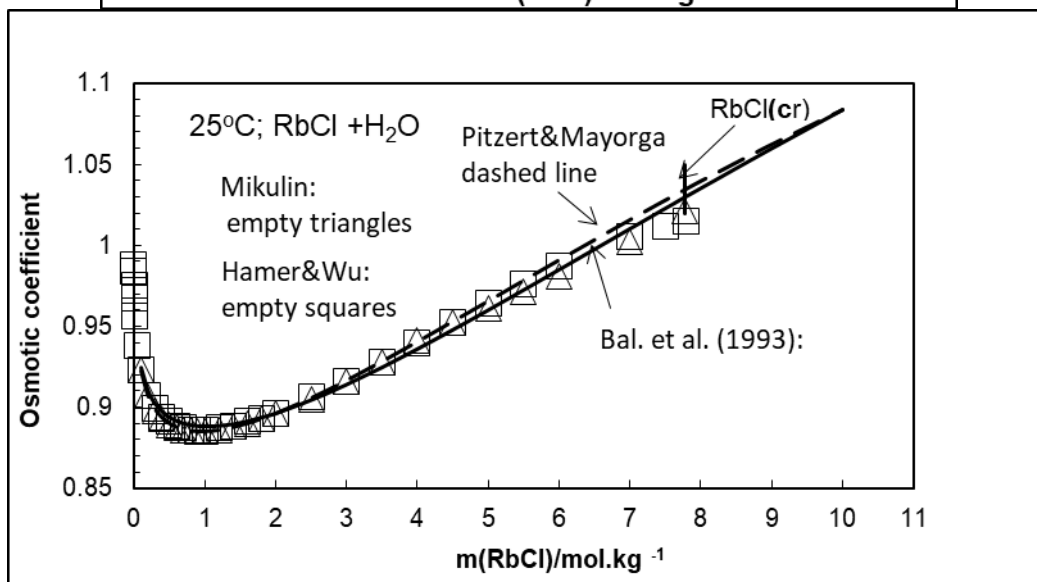
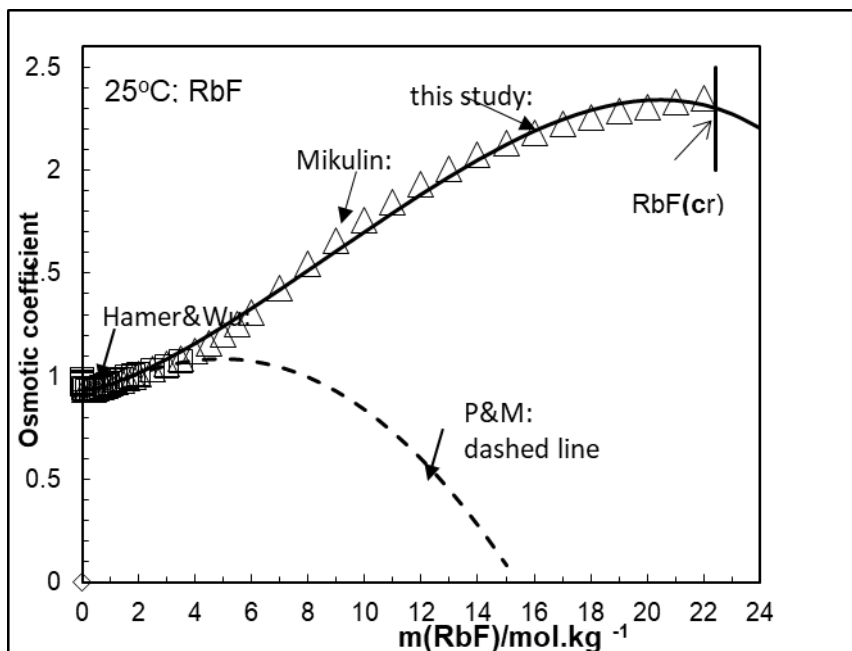
Тук ние валидирахме модела, разработен от Pitzer and Mayorga (1973) (прекъснати линии на фиг. 1) за $\text{RbI-H}_2\text{O}$ бинерните разтвори. Модела на Pitzer and Mayorga (1973) използва стандартния за 1-1 електролити подход с 3 моделни параметъра. Според дадените на фигура 8 резултати този модел предвижда по-високи стойности на осмотични коефициенти (ϕ) при високи концентрации на $\text{RbI-H}_2\text{O}$ бинерните разтвори. Модела на Pitzer and Mayorga използва експериментални данни до 5 mol/kg^{-1} . В това изследване ние разработихме нов модел използвайки данни за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите, до точката на насищане ($= 7.72 \text{ mol/kg}^{-1}$) (Mikulin, 1968). 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). Както се вижда от представените на Фиг. 1 резултати моделът е в много добро съответствие с експерименталните данни (Mikulin, 1968; Partanen, 2010; Hammer and Wu, 1972).

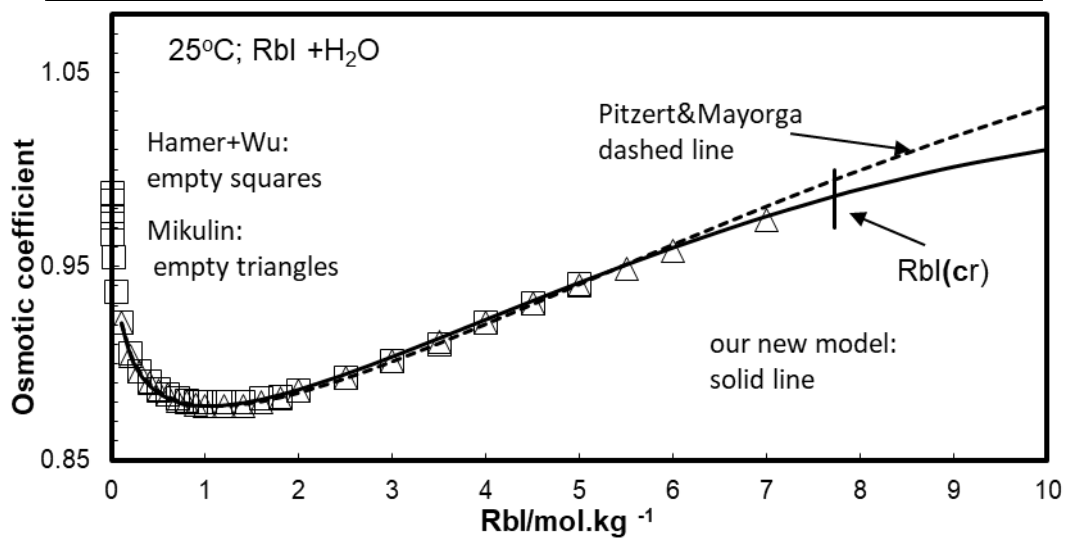
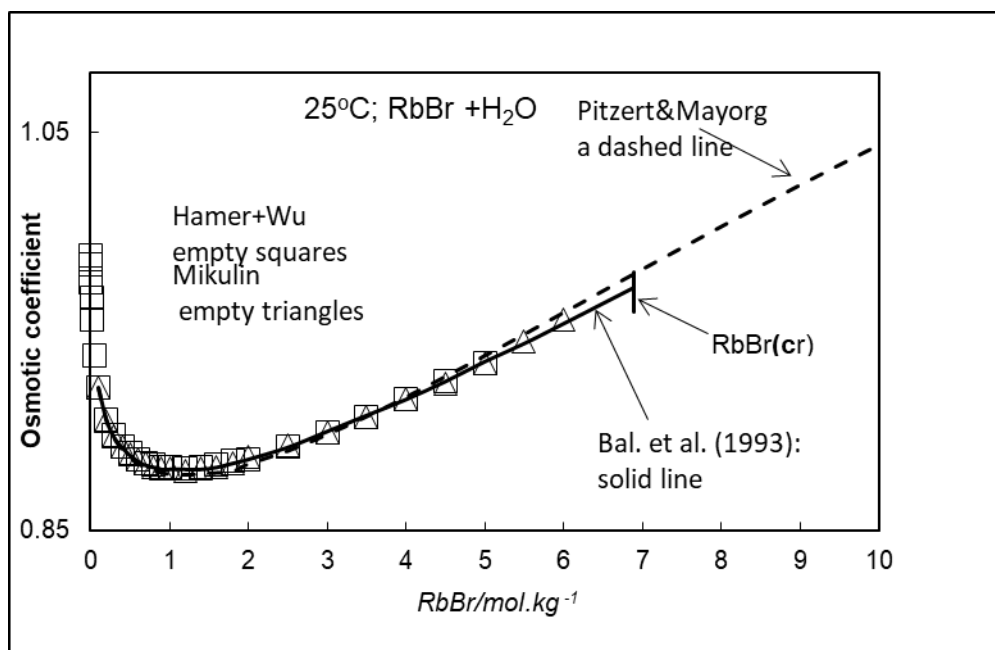
Новоразработен модел за $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ бинерната система

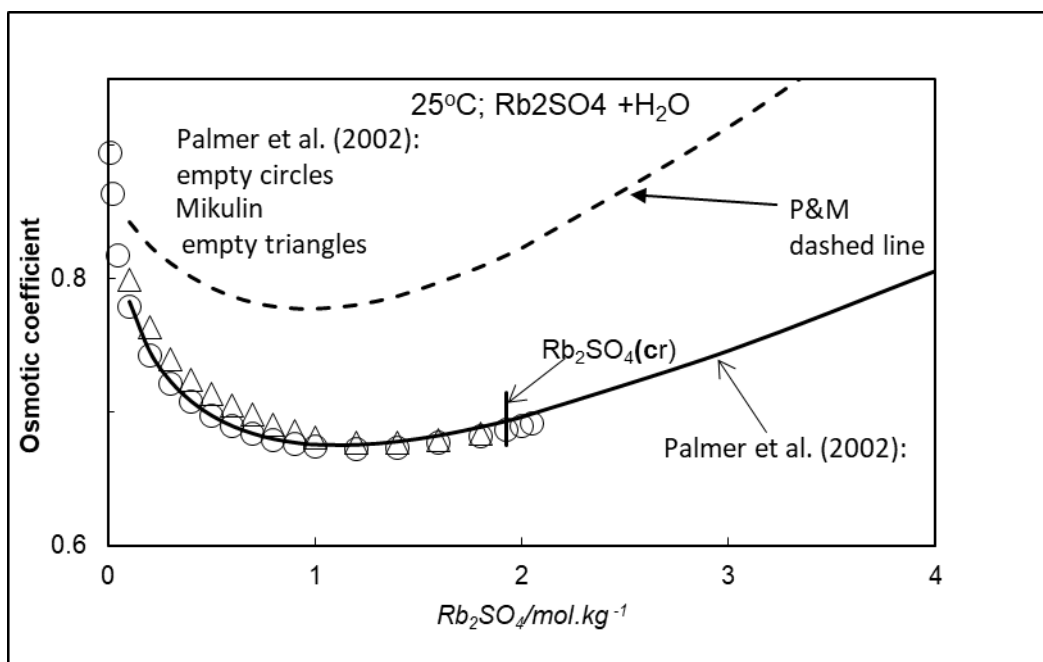
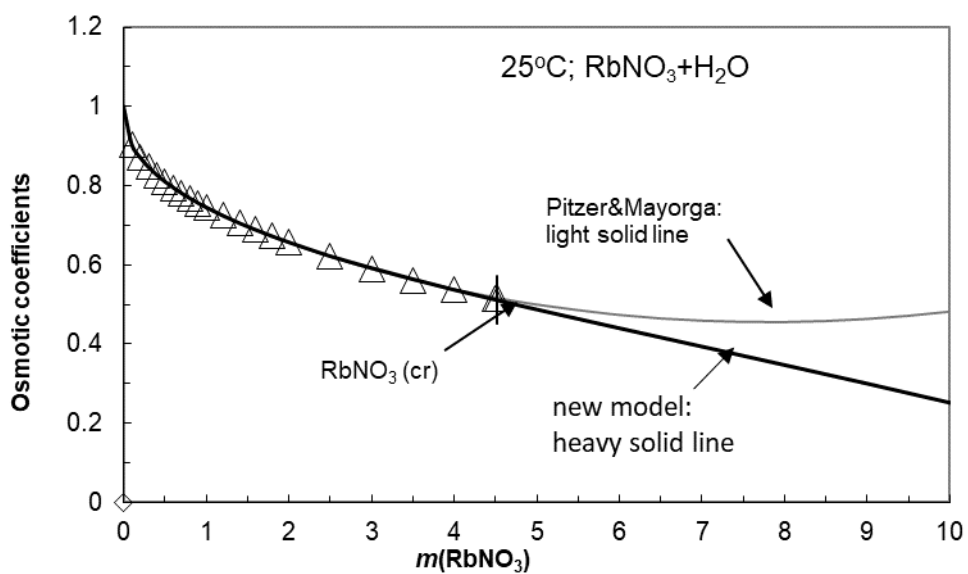
В това изследване ние разработихме нов модел за $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ бинерната система, използвайки данни за осмотичните коефициенти от Mikulin (1968) от 0.1 mol/kg^{-1} до 30 mol/kg^{-1} . Модела е разработен на базата на разширен подход 1: варирайки в стойностите на 4 моделни параметъра (β^0 , β^1 , β^2 и C^ϕ) и α_2 и приемайки $\alpha_1 = 2$. По този способ е достигнато добро съответствие с експеримента до припл. 20 mol/kg^{-1} . Работата по този модел ще продължи с цел достигане на максимално добро модел-експеримент съответствие за целия концентрационен интервал на $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ разтворите.

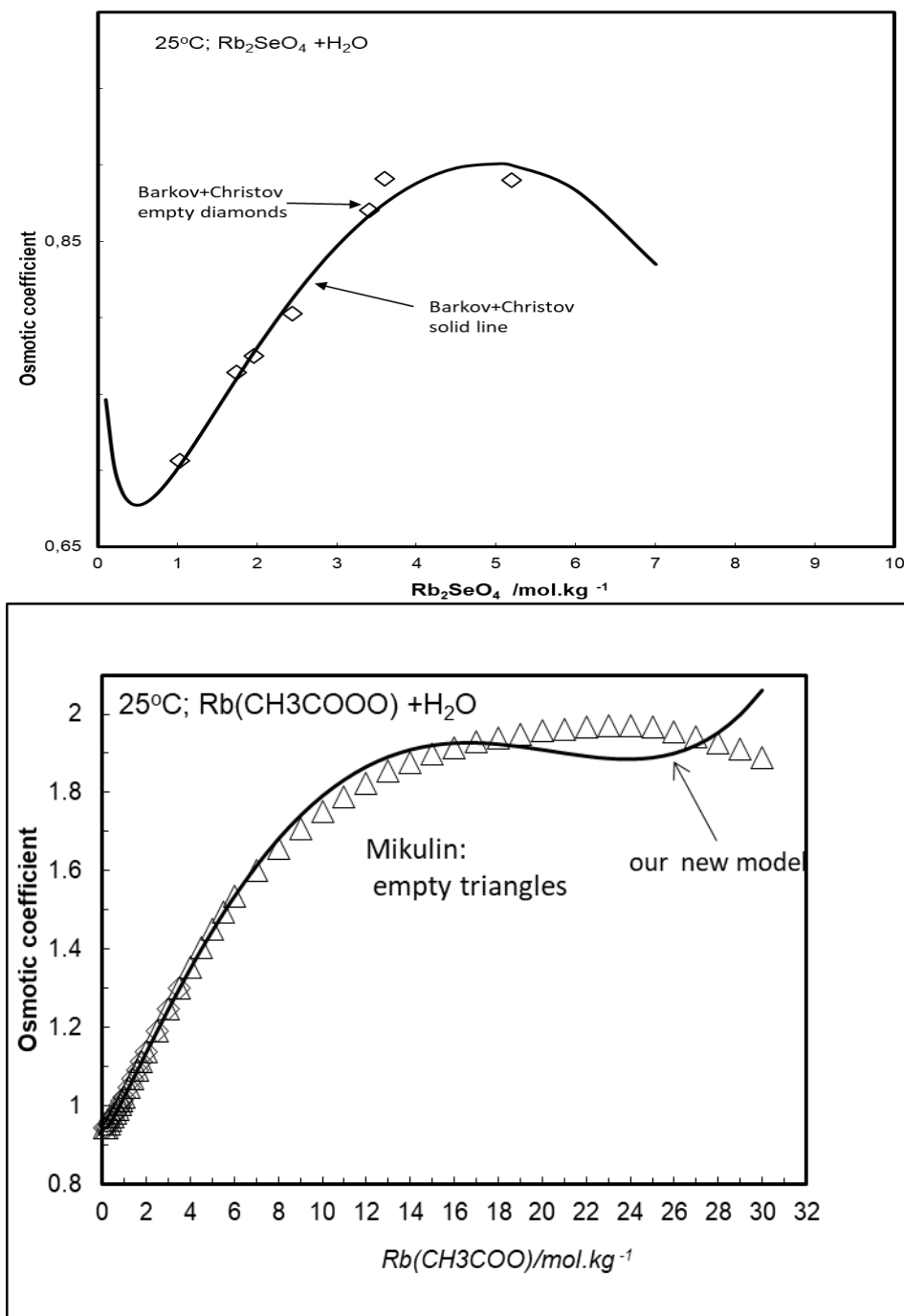
Моделите за $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ включват експериментално идентифицираните твърди фази, кристализиращи от наситените, и преситените бинерни разтвори. Химическия потенциал, и респективно термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{\text{sp}}^0$) на кристализиращите от наситените бинерни разтвори твърди фази са изчислени на базата на определените Питцер параметри и експерименталните данни (Микулин, 1968) за тяхната разтворимост (Solubility Approach: Harvie et al., 1984; Christov and Moller, 2004ab; Christov, 2005, 2009a, 2012). Изчислени са стойностите на термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{\text{sp}}^0$) за 7 твърди фази [$\text{RbF}(\text{cr})$, $\text{RbCl}(\text{cr})$, $\text{RbBr}(\text{cr})$, $\text{RbI}(\text{cr})$, $\text{RbNO}_3(\text{cr})$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{cr})$, и $\text{Rb}_2\text{SeO}_4(\text{cr})$] по уравнение (3):

$$(3) \quad K_{\text{sp}}^0(\text{RbI}) = \gamma_{(\pm)}(\text{sat})^2 \cdot m(\text{sat})^2$$









Фиг. 2. Сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (φ) в бинерните разтвори $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Robinson and Stokes, 1959; Palmer et al., 2002; Barkov et al., 2001; Hammer and Wu, 1972; Partanen, 2010)). С напречни линии са дадени молалностите на наситените разтвори (Mikulin, 1968). Предвижданията на разработените в тази работа модели (за $\text{RbF-H}_2\text{O}$, $\text{RbI-H}_2\text{O}$, $\text{RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{-H}_2\text{O}$), и на тези разработени в предишни изследвания и валидирани тук на Christov (за $\text{RbCl-H}_2\text{O}$, $\text{RbBr-H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$) и Palmer et al., 2002 (за $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) са дадени с тъмна непрекъсната линия. На фигурите предвижданията на моделите на Pitzer and Mayorga (1973) са дадени с прекъсната линия

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), проект ЦВП ”Университети за Наука, Информатика и Технологии в е-обществото (УНИТе)” BG05M2OP001-1.001-0004, от Национална Научна Програма "Информационни и комуникационни технологии за единен цифров пазар в науката, образованието и сигурността (ИКТвНОС)", както и от Университетски (ШУ) проект РД 08-124/03.02.2020).

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Altmairer, M., Brendler, V., Bube, C., Marquardt, C., Moog, H. C., Richter, A., Scharge, T., Voigt, W., Wilhelm, S. (2011a) THEREDA: Thermodynamic Reference Database. Final Report (short version), 63p. (as THEREDA)
- [2] Altmairer, M.; Brendler, V.; Bube, C.; Neck, V.; Marquardt, C.; Moog, H. C.; Richter, A.; Scharge, T.; Voigt, W.; Wilhelm, S.; Wilms, T.; Wollmann, G. (2011b) 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] Balarew C., Christov C., Petrenko S., Valyashko V. (1993) Thermodynamics of formation of carnallite type double salts, *J. Solution Chem.* 22 173-181.
- [6] Barkov D., Christov C., Ojkova T. (2003) Thermodynamic study of aqueous rubidium and cobalt selenate system at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, 689-697.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Christov C. (1996b) Thermodynamic study of the co-crystallization of 2RbCl.NiCl₂.2H₂O and 2RbCl.MnCl₂.2H₂O at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 28 743-752.
- [12] Christov C. (1998) Thermodynamic study of the KCl -K₂SO₄ - K₂Cr₂O₇-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD* 22, 449-457.
- [13] Christov C. (1999), Study of (m₁KCl + m₂MeCl₂)(aq), and (m₁K₂SO₄ + m₂MeSO₄)(aq) where m denotes molality and Me denotes Cu or Ni, at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 31 71-83.
- [14] Christov C. (2000), Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl-SO₄ -H₂O system at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 32 285-295.
- [15] Christov C. (2001a) Thermodynamic study of the NaCl - Na₂SO₄ - Na₂Cr₂O₇-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 11-17.
- [16] Christov C. (2001b) Thermodynamic study of the K-Mg-Al-Cl-SO₄ -H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 445-454.

- [17] Christov C. (2002a) Thermodynamics of formation of ammonium, sodium, and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 85-94.
- [18] Christov C. (2002b) Thermodynamic study of quaternary systems with participation of ammonium and sodium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 341-352.
- [19] Christov C. (2003) Thermodynamic study of the co-crystallization of ammonium, sodium and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 27, 153-160.
- [20] Christov C. (2004) Pitzer ion-interaction parameters for Fe(II) and Fe(III) in the quinary {Na+K+Mg+Cl+SO₄+H₂O} system at T=298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* 36, 223-235.
- [21] Christov C. (2005) Thermodynamics of formation of double salts and solid solutions from aqueous solutions, *J. Chem. Thermodynamics* 37, 1036-1060.
- [22] Christov C. (2007) An isopiestic study of aqueous NaBr and KBr at 50°C. Chemical Equilibrium model of solution behavior and solubility in the NaBr-H₂O, KBr-H₂O and Na-K-Br-H₂O systems to high concentration and temperature, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 71, 3357-3369.
- [23] Christov C. (2009a) Isopiestic Determination of the osmotic coefficients of aqueous MgCl₂-CaCl₂ Mixed solution at 25°C and 50°C. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the MgCl₂-H₂O, and MgCl₂-CaCl₂-H₂O systems to high concentration at 25°C and 50°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627-635.
- [24] Christov C. (2009b) Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the MgCl₂-H₂O, and HCl-MgCl₂-H₂O systems to high concentration from 0°C to 100°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627-635.
- [25] Christov C. (2012a), Temperature variable chemical model of solution bromide-sulfate interaction parameters and solid-liquid equilibria in the Na-K-Ca-Br-SO₄-H₂O system, *Calphad*, 36 71-81.
- [26] 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.
- [27] Christov C., and Moller N. (2004a) A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Cl-OH-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 68, 1309-1331.
- [28] 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.
- [29] Christov C., Petrenko S., Balarew C., Valyashko V. (1994) Calculation of the Gibbs energy of mixing in crystals using Pitzer's model, *J. Solution Chem.*, 23 795-812.
- [30] Christov C., Petrenko S., Balarew C., Valyashko V. (1994) Thermodynamic simulation of four-component carnallite type systems, *Monatsh. Chemie*, 125, 1371-1382.
- [31] 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.
- [32] Donchev S., Tsenov T., Christov C. (2020) 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 25°C, *SocioBrains*, issue 66, pp. 32-49.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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](#).

- [36] 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.
- [37] 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).
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Lassin, A., Guignot, S., Lach, A., Christov, C., André, L., Madé, B. (2020) Modeling the
- [42] solution properties and mineral-solution equilibria in radionuclide-bearing aqueous nitrate systems. Application to binary and ternary systems containing U, Th or lanthanides, at 25°C, *J. Chem. Eng. Data* 65, 3613-3626.
- [43] Mikulin G. (1968) *Voprosy Fizicheskoi Khimii Electrolytov*, Izd. Khimiya, St.Petersburg, 417 p.
- [44] 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.
- [45] Moller N., Christov C., Weare J. (2006) Thermodynamic models of aluminum silicate mineral solubility for application to enhanced geothermal systems. *Proceedings 31th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 30 –February 1 (8 pages).
- [46] 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).
- [47] Palmer D., Rard J., Clegg S. (2002) *J. Chem. Thermodynamics*, 34, 63-102.
- [48] 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.
- [49] Pitzer K. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77, 268-277.
- [50] Pitzer K. (1991) In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed. (ed. K. Pitzer), p.p. 75-153. CRC Press, Boca Ration.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] Pitzer K. and Simonson J. (1986) Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic system: Theory and equations. *J. Phys. Chem.* 90, 3005-3009.
- [54] Sandia National Laboratories (2005): Pitzer database expansion to include actinides and transition metal
- [55] species (data0.ypf.R1) U.S. Department of Energy, ANL-WIS-GS-000001 REV 00(as YMTDB).
- [56] 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)