

Неорганические комплексы меди и цинка в природных высокоминерализованных рассолах

Е. Л. Зыкова, В. Г. Свириденко, Ю. А. Пролесковский

Глубинные подземные воды Припятского бассейна – это хлоридные рассолы межсолевого, подсолевого карбонатного и подсолевого терригенного водоносных комплексов. Они залегают на глубинах от 2 до 6 км и могут добываться с помощью буровых скважин. Минерализация рассолов варьирует в широких пределах, достигая 300-485 г/л. При минерализации свыше 300 г/л рассолы микробиологически стерильны.

Химический состав подземных рассолов изучается давно. Однако гамма обнаруженных и детально исследованных в них химических элементов и соединений сравнительно невелика. Хорошо изучено распределение в рассолах катионов натрия, калия, лития, рубидия, цезия, аммония, магния, кальция, стронция, железа, хлорид-, бромид-, йодид-, гидрокарбонат-, сульфат-ионов. Значительно меньше известно о распространении и формах нахождения таких элементов, как свинец, цинк, медь, марганец, хром, никель, кобальт, и др. Для многих редких и рассеянных элементов неизвестен даже порядок их концентрации в рассолах [1].

О химическом составе природных высокоминерализованных рассолов можно судить по следующим показателям. Содержание макроэлементов $MgCl_2$ – 47-55 г/л, $CaSO_4$ – 0,2-0,3 г/л, $CaCl_2$ – 203-209 г/л, $NaCl$ – 75-118 г/л, $MgBr_2$ – 5-8 г/л, KCl – 28-33 г/л; микроэлементов Γ – 10-12 мг/л, Br^- – 73-105 мг/л, Cu – 12-16 мг/л, Fe – 350-500 мг/л, Sr – 2300-2500 мг/л, Li – 40-85 мг/л, Rb – 45-60 мг/л, Zn – 18-40 мг/л, Mn – 180-224 мг/л, Co – 0,3-0,5 мг/л, Ni – 1,2-1,5 мг/л.

Уникальный поликомпонентный состав белорусских рассолов позволяет рассматривать их в качестве ценнейшего минерального сырья для получения ряда веществ; комплексных микроудобрений, улучшающих агрохимические характеристики почв; минеральных подкормок для сельскохозяйственных животных [2].

Анализ микроэлементного состава природных высокоминерализованных рассолов является трудной и не полностью решенной аналитической задачей. Сложность состоит в большом числе компонентов, входящих в состав рассолов, а также высокой минерализацией среды, что не позволяет использовать приемы классической термодинамики для характеристики природных высокоминерализованных растворов.

Так, невозможно определение среднеионных коэффициентов активности электролитов по модели Дебая-Хюккеля, применяемой для разбавленных растворов с ионной силой порядка единицы. При расчете этих параметров для высокоминерализованных растворов (ионная сила от 2,0 до 8,6) используют уравнения Кузнецовой и Брызгалова [3,4].

Формы нахождения ионов в растворах обусловлены наличием большого количества органических и неорганических компонентов и их взаимодействием. Состояние элементов можно описать теоретически с помощью систем математических уравнений, составленных на основе экспериментальных данных о содержании в рассолах отдельных компонентов и количественных характеристик реакций комплексообразования ионов металлов с неорганическими и органическими лигандами. Высокое содержание хлорид-ионов в природных высокоминерализованных рассолах (от 0,64 до 5,9 моль/л), указывает на преобладание хлоридных комплексов. Однако не исключена возможность присутствия свободных ионов, сульфатных форм (содержание сульфат-ионов 0,0012-0,04 моль/л), а также гидроксокомплексов.

Цель настоящих исследований – на основе использования закона действия масс, справочных величин констант устойчивости комплексных ионов, экспериментальных концентраций комплексообразователей и лигандов определить содержание комплексных форм меди и

цинка в природных высокоминерализованных растворах, а также зависимость содержания комплексных ионов от концентрации отдельных компонентов солевого фона рассола.

Объект и методы исследования

Для изучения форм содержания меди и цинка в высокоминерализованных растворах были использованы природные рассолы Припятской впадины с общей минерализацией от 107 до 337 г/л. Содержание ионов меди варьировало от 8,0 до 21,9 мг/л, ионов цинка от 13,3 до 29,0 мг/л, хлорид-ионов от 61,9 до 211,3 г/л, сульфат-ионов от 0,02 до 4,03 г/л.

Расчет содержания отдельных форм меди и цинка в природных высокоминерализованных рассолах проводили при совместном решении систем уравнений материального баланса и закона действующих масс [5]. Содержание комплексообразователей определяли полярнографическим, хлорид-ионов – объемным аргентометрическим, сульфат-ионов – комплексонометрическим, гидроксид-ионов – потенциометрическим методами.

Коэффициенты активности электролитов рассчитывали по уравнению Кузнецовой [6].

Результаты исследований

Расчет для определения форм содержания меди в природных растворах.

Молярная концентрация: $[\text{Cu}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

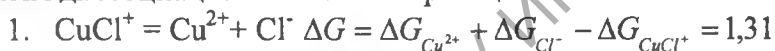
Лигандов: $[\text{Cl}^-] = 5,9$ моль/л;

$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

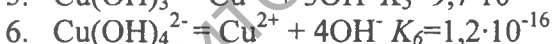
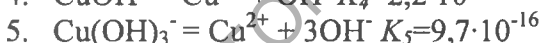
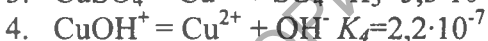
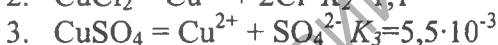
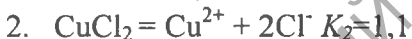
$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Рассчитаем все возможные формы для которых известны термодинамические характеристики: Cu^{2+} , CuCl^+ , CuCl_2 , CuSO_4 , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Схемы диссоциации и константы реакции:



$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{1,364} = -\frac{1,31}{1,364} = -0,95; K_1 = 0,11$$



Осуществляем подстановку констант и коэффициентов в уравнения материального баланса:

$$1. [\text{CuCl}^+] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot \gamma_2}{k_1} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 5,9 \cdot 0,62}{0,11} = 33,25 [\text{Cu}^{2+}]$$

$$2. [\text{CuCl}_2^0] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^2}{k_2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 5,9^2 \cdot 0,62 \cdot 0,81^2}{1,1} = 12,87 [\text{Cu}^{2+}]$$

$$3. [\text{CuSO}_4^0] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \gamma_2^2}{k_3} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot 0,62}{5,5 \cdot 10^{-3}} = 0,133 [\text{Cu}^{2+}]$$

$$4. [\text{CuOH}^+] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_2}{k_4} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 1 \cdot 10^{-9} \cdot 0,62}{2,2 \cdot 10^{-7}} = 2,82 \cdot 10^{-3} [\text{Cu}^{2+}]$$

$$5. [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^2}{k_5} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot (1 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 0,62 \cdot (0,81)^2}{9,7 \cdot 10^{-16}} = 4,19 \cdot 10^{-13} [\text{Cu}^{2+}]$$

$$6. [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 \cdot \gamma_1^4}{k_6} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot (1 \cdot 10^{-9})^4 \cdot (0,81)^4}{1,2 \cdot 10^{-16}} = 3,59 \cdot 10^{-21} [\text{Cu}^{2+}]$$

Сравнив сомножители на которые будут умножаться концентрации иона меди можно учитывать лишь $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{CuCl}^+]$, $[\text{CuCl}_2^0]$, $[\text{CuSO}_4^0]$, $[\text{CuOH}^+]$, отбросив формы с сомножителями $\ll 10^{-6}$. Тогда:

$$[\text{Cu}^{2+}] \cdot (1 + 33,25 + 12,87 + 0,133 + 2,82 \cdot 10^{-3}) = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

отсюда $[\text{Cu}^{2+}] = 4,87 \cdot 10^{-6}$ моль/л;

$$[\text{CuCl}^+] = 4,87 \cdot 10^{-6} \cdot 33,25 = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{CuCl}_2^0] = 4,87 \cdot 10^{-6} \cdot 12,87 = 6,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{CuSO}_4^0] = 4,87 \cdot 10^{-6} \cdot 0,133 = 6,49 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{CuOH}^+] = 4,87 \cdot 10^{-6} \cdot 2,82 \cdot 10^{-3} = 1,37 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Процентное соотношение выявляемых расчетом форм содержания меди будет следующим:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,12\%$$

$$[\text{CuCl}^+] = 70,36\%$$

$$[\text{CuCl}_2^0] = 27,24\%$$

$$[\text{CuSO}_4^0] = 0,28\%$$

$$[\text{CuOH}^+] = 0,006\%$$

Другие формы с исчезающе малыми величинами молярности не имеют смысла.

Анализ данных показал, что доминирующими формами содержания меди в природных рассолах являются CuCl^+ – 70,36% и CuCl_2^0 – 27,24%; количество свободных ионов – 2,12%; сульфата меди 0,28%. При данных значениях pH (5,0) гидроксокомплексы маловероятны.

На основе данной методики нами разработана компьютерная программа для расчета форм содержания элементов в природных высокоминерализованных растворах.

Количество хлорид-ионов в рассолах варьирует от 1,7 до 6,0 моль/л. Зависимость содержания отдельных форм меди от концентрации хлорид-ионов представлена на рисунке 1.

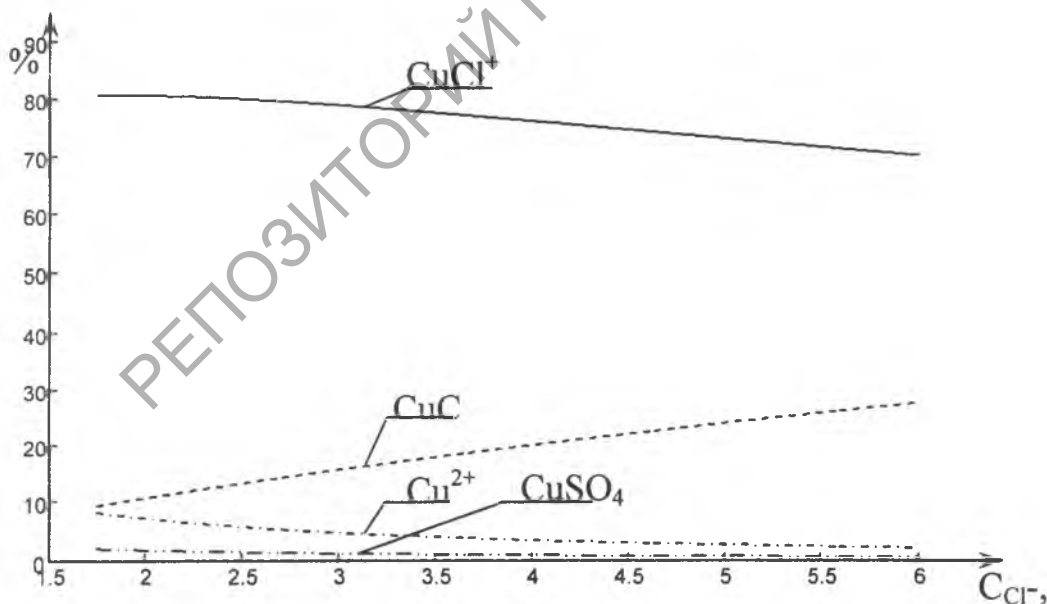


Рис. 1. Зависимость содержания форм меди от концентрации хлорид-ионов.

При увеличении концентрации хлорид-ионов возрастает содержание нейтральных молекул CuCl_2 и уменьшается количество положительно-заряженных ионов CuCl^+ , Cu^{2+} , а также снижается относительное содержания CuSO_4 . Количество гидроксокомплексов незначительно.

Концентрация сульфат-ионов в природных высокоминерализованных растворах варьирует от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $7,9 \cdot 10^{-3}$. Содержание отдельных форм меди в присутствии сульфат-ионов

представлено на рисунке 2. С увеличением содержания сульфат-ионов возрастает количество нейтрального сульфата CuSO_4 с 0,4% до 3,3%, содержание хлоридных форм CuCl_2 и Cu^{2+} остается практически неизменным (15,5 – 15,2%, 4,7 – 4,6%, соответственно), концентрация CuCl^+ снижается незначительно с 79,2% до 77,0%.

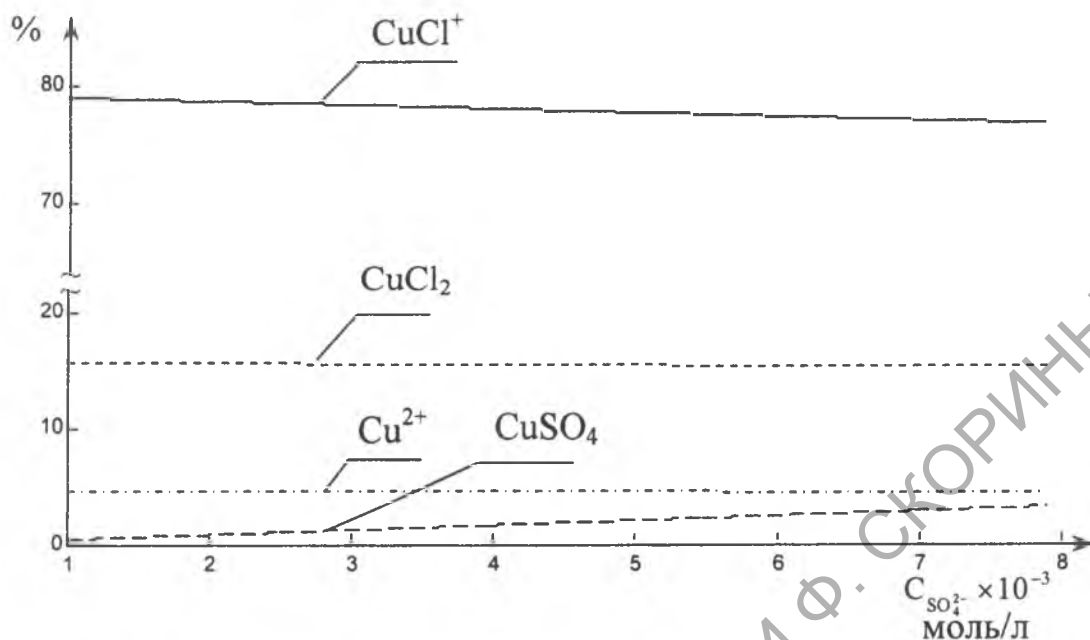


Рис. 2. Содержание форм меди в присутствии сульфат-ионов.

Природные рассолы значительно отличаются значением pH от кислых (pH=2,35) до слабощелочных (pH=8,10). Очевидно, что в кислых растворах вероятность присутствия гидроксокомплексов очень мала. Влияние водородного показателя среды рассола изучали на

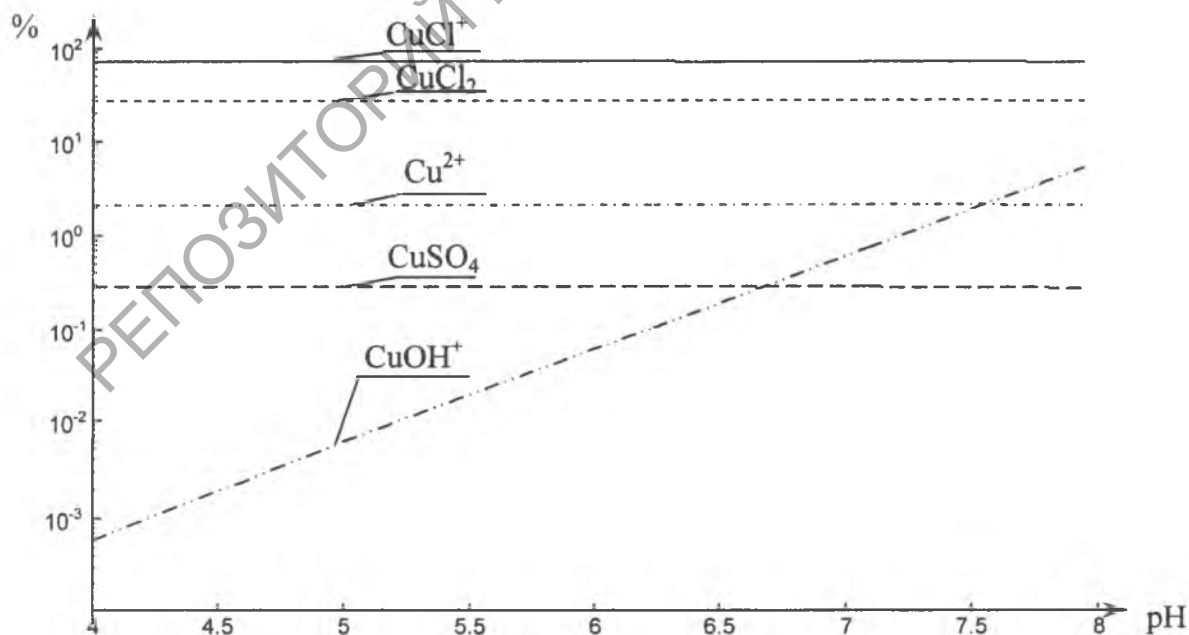


Рис. 3. Зависимость содержания форм меди от pH

слабокислых, нейтральных и слабощелочных рассолах. Зависимость содержания форм меди от pH рассола представлена на рисунке 3.

С увеличением pH раствора содержание хлоридных и сульфатных форм CuCl^+ , CuCl_2 , Cu^{2+} и CuSO_4 практически не изменяется. Концентрации гидроксокомплексов резко увеличиваются для CuOH^+ с 0,006 до 5,6%, для $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ с $7,16 \cdot 10^{-13}$ до $8,3 \cdot 10^{-4}\%$, для $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ от $8,9 \cdot 10^{-13}$ до $7,6 \cdot 10^{-21}\%$. Преобладающей гидроксоформой будет CuOH^+ .

Аналогично рассчитываем формы содержания цинка в природном рассоле. Молярная концентрация: $[\text{Zn}^{2+}] = 4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

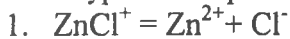
Лигандов: $[\text{Cl}^-] = 5,9$ моль/л;

$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

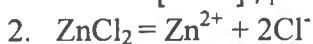
$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Рассчитаем все возможные формы для которых известны термодинамические характеристики: Zn^{2+} , ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- , ZnSO_4 , ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

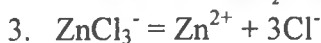
Составим уравнения реакций и закона действующих масс для предполагаемых форм цинка:



$$k_1 = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1}{[\text{ZnCl}^+] \cdot \gamma_1} \quad K_1 = 0,42$$



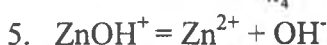
$$[\text{ZnCl}_2^0] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^2}{k_2} \quad K_2 = 1,001$$



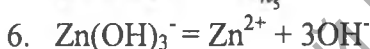
$$[\text{ZnCl}_3^-] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^3 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^3}{k_3} \quad K_3 = 2,27$$



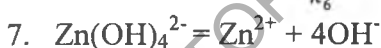
$$[\text{ZnSO}_4^0] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \gamma_2^2}{k_4} \quad K_4 = 4,2 \cdot 10^{-3}$$



$$[\text{ZnOH}^+] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_2}{k_5} \quad K_5 = 9,2 \cdot 10^{-6}$$



$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^3}{k_6} \quad K_6 = 1 \cdot 10^{-15}$$



$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 \cdot \gamma_1^4}{k_7} \quad K_7 = 1,2 \cdot 10^{-16}$$

Сделаем подстановку уравнений закона действия масс в уравнение материального баланса и сделаем преобразования:

$$[\text{Zn}^{2+}] + \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot \gamma_2}{0,42} + \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^2}{1,001} + \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^3 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^3}{2,27} + \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \gamma_2^2}{4,2 \cdot 10^{-3}} +$$

$$+ \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_2}{9,2 \cdot 10^{-6}} + \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_1^3}{1,0 \cdot 10^{-15}} + \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 \cdot \gamma_1^4}{4,2 \cdot 10^{-16}}.$$

После выноса $[\text{Zn}^{2+}]$ за скобки:

$$[\text{Zn}^{2+}] \left(1 + \frac{5,9 \cdot 0,62}{0,42} + \frac{5,9^2 \cdot 0,62 \cdot 0,81^2}{1,001} + \frac{5,9^3 \cdot 0,62 \cdot 0,81^3}{2,27} + \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \cdot 0,62}{4,2 \cdot 10^{-3}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1 \cdot 10^{-9} \cdot 0,62}{9,2 \cdot 10^{-6}} + \frac{(1 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 0,62 \cdot (0,81)^3}{1,0 \cdot 10^{-15}} + \frac{(1 \cdot 10^{-9})^4 \cdot (0,81)^4}{4,2 \cdot 10^{-16}} \right) = 0,0268$$

Молярная концентрация Zn^{2+} составит:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{60,91} = 7,22 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Процентное содержание свободного катиона цинка:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{7,22 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,0268} = 1,64\%.$$

Аналогично рассчитываются и другие значимые формы цинка

1. $[\text{ZnCl}^+] = \frac{41,4 \cdot 10^{-4} \cdot 5,9 \cdot 0,62}{0,42} = 6,30 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$
2. $[\text{ZnCl}_2^0] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \cdot 5,9^2 \cdot 0,62 \cdot 0,81^2}{1,001} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$
3. $[\text{ZnCl}_3^-] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \cdot 5,9^3 \cdot 0,62 \cdot 0,81^2}{2,27} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$
4. $[\text{ZnSO}_4^0] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \cdot 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot 0,62}{4,2 \cdot 10^{-3}} = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$
5. $[\text{ZnOH}^+] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \cdot 0,62}{9,2 \cdot 10^{-6}} = 1,54 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$
6. $[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \cdot (1 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 0,62 \cdot (0,81)^2}{1,0 \cdot 10^{-15}} = 9,28 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л};$
7. $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \cdot (1 \cdot 10^{-9})^4 \cdot (0,81)^4}{4,2 \cdot 10^{-16}} = 7,39 \cdot 10^{-25} \text{ моль/л}.$

Исключим формы цинка с концентрацией менее 10^{-6} моль/л и вычислим процентное соотношение наиболее значимых форм.

$$[\text{ZnCl}^+] = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,0268} = 14,32\%$$

$$[\text{ZnCl}_2^0] = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,0268} = 23,25\%$$

$$[\text{ZnCl}_3^-] = \frac{2,66 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,0268} = 60,50\%$$

$$[\text{ZnSO}_4^0] = \frac{1,59 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,0268} = 0,29\%$$

Расчеты показали, что цинк в природных высокоминерализованных рассолах содержится преимущественно в виде хлоридных комплексов состава ZnCl_3^- - 60,5%, нейтральных молекул ZnCl_2^0 - 23,3%, ионов ZnCl^+ - 14,32%. Имеется небольшое количество свободных ионов цинка Zn^{2+} - 1,64% и сульфатов ZnSO_4 - 0,29%. Количество гидросокомплексов незначительно (ZnOH^+ - 0,0004%; $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ - $2,1 \cdot 10^{-11}\%$; $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ - $1,69 \cdot 10^{-19}\%$).

Изучение зависимости содержания отдельных форм цинка от концентрации хлорид-ионов в высокоминерализованных растворах (рис. 4) показало, что при содержании хлорид-ионов ниже 2,8 моль/л преобладает монохлорид цинка ZnCl^+ (34-45%); количество ZnCl_2^0 увеличивается с 18 до 23,3% (при концентрации Cl^- 2,5 моль/л), и при дальнейшем увеличении содержания хлорид-ионов практически не изменяется. Концентрации свободных ионов цинка Zn^{2+} и сульфатной формы ZnSO_4 снижаются с увеличением количества Cl^- . При содержании хлорид-иона выше 2,8 моль/л в рассолах преобладает трихлорид цинка (34-61%), с увеличением минерализации раствора концентрация ZnCl_3^- увеличивается, а монохлорида цинка ZnCl^+ - уменьшается до 14,4%

Увеличения в составе рассолов содержания сульфат-ионов не приводит к заметному изменению процентного соотношения хлоридных форм (рис.5). Преобладающим ионом остается ZnCl_3^- - 34%, несколько ниже содержание ZnCl^+ - 32% и нейтральных молекул ZnCl_2^0 - 27%. Концентрация свободных ионов цинка Zn^{2+} - 7%. Повышение концентрации ионов SO_4^{2-} влияет только на содержание сульфата цинка ZnSO_4 и увеличивает его концентрацию с 1,2% до 6,3%.

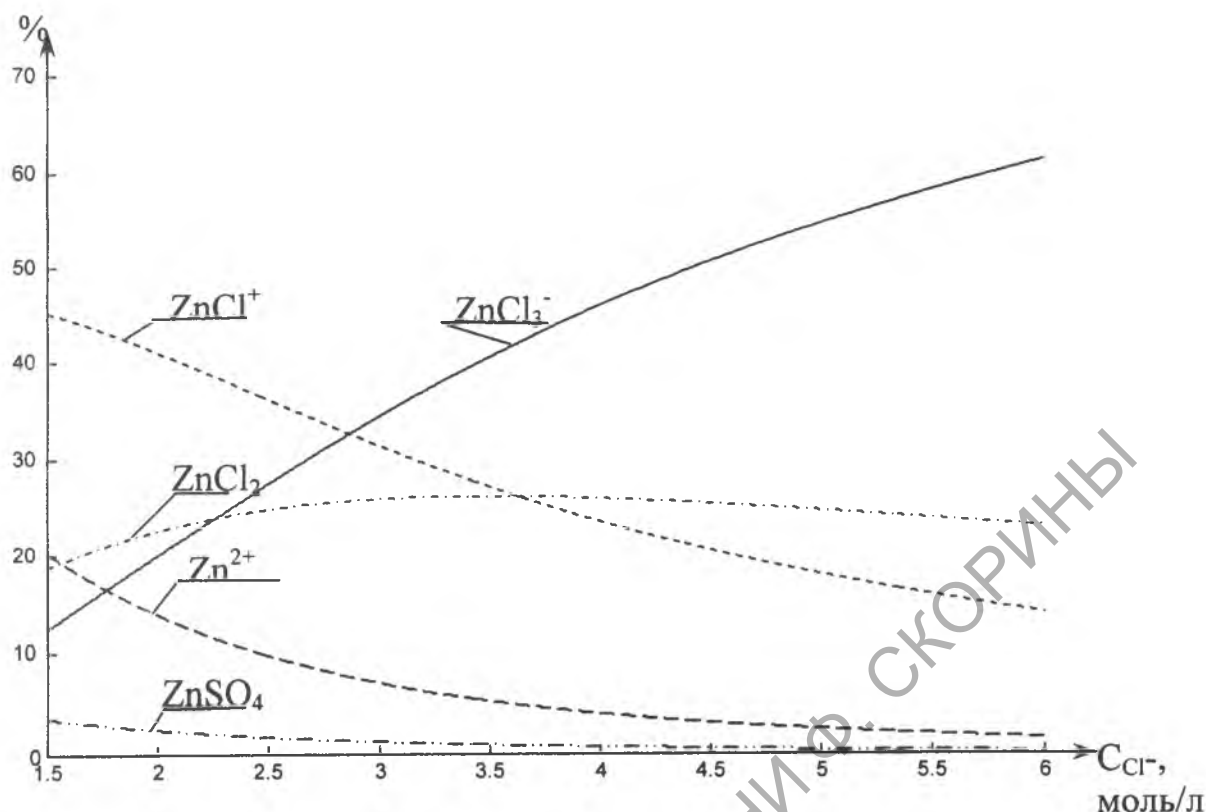


Рис.4. Зависимость содержания форм цинка от концентрации хлорид-ионов в природных рассолах.

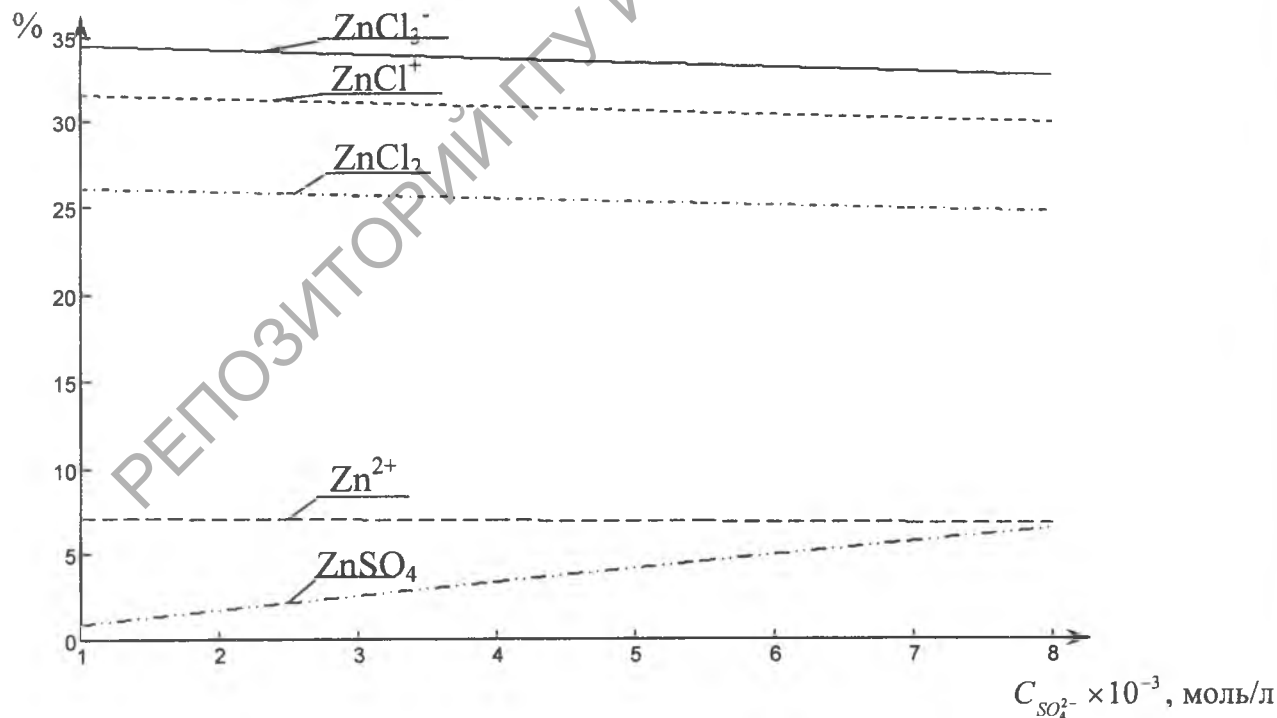


Рис.5. Формы цинка в присутствии сульфат-ионов

Увеличение pH природного рассола практически не влияет на содержание свободных ионов, хлоридных и сульфатных форм цинка. Количество гидроксокомплексов резко возрастает, однако их процентное содержание остается незначительным: $\text{Zn}(\text{OH})^+$ – с $4,78 \cdot 10^{-5}\%$ при pH = 4 до $0,48\%$ при pH=8; $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ с $2,89 \cdot 10^{-15}\%$ до $0,003\%$; $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ с $7,27 \cdot 10^{-25}\%$ до $7,2 \cdot 10^{-9}\%$.

На основе использования закона действующих масс, справочных величин констант устойчивости комплексных ионов, экспериментальных концентраций комплексообразователей и лигандов установлено, что доминирующими формами в природных высокоминерализованных рассолах являются монохлорид меди CuCl^+ (процентное содержание 70-80%) и трихлорид цинка ZnCl_3^- (34-60%).

Abstract

The authors have applied the law of active masses, coefficients of complex ions stability, and experimental concentrations of the complex-forming substance and ligands. As a result, the concentration of the complex forms of Cu and Zn in highly-mineralized natural brines has been determined.

Литература

1. Кудельский А.В., Альтушулер П.Г. Рассолы припятской впадины – возможный источник извлечения рассеянных элементов. Вопросы геологии и геохимии. – Мн.: Наука и техника, 1977. – 241 с.
2. Голева Г.А., Горикова М.Г. Закономерности распространения металлоносных рассолов. – М.:1981. – 264 с.
3. Пролесковский Ю.А., Цзян Сяо Хун, Медведева Г.А. Сравнительная оценка активности сильных электролитов в поликомпонентных высокоминерализованных рассолах // Известия ГГУ имени Ф.Скорины. – 2003. – №5. – С. 84 – 89.
4. Пролесковский Ю.А., Филиппова В.А., Свириденко В.Г. Расчет коэффициентов активности в сильных электролитах в поликомпонентных природных рассолах // Химия и технология воды. – 1994. – №3. – С. 267 – 271.
5. Табаксблан Л.С. Гидрогеохимия минеральных месторождений Урала (техногенный аспект): диссертация на соискание ученой степени доктора г-м наук: Екатеринбург, 1999. – 446 с.
6. Кузнецова Е.М. Метод описания свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в широком интервале изменения концентраций: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.04. – М., 1992. – 308 с.