

Государственный университет «Дубна»
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук
Объединенный институт ядерных исследований
Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского
Российской академии наук
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Дубненская физико-химическая научная школа

**Физическая и аналитическая химия
природных и техногенных систем**

Всероссийская конференция с международным участием

(Дубна, 14–15 апреля 2021 г.)

Сборник трудов

Под общей редакцией
профессора, доктора химических наук П. П. Гладышева



Дубна
2021

УДК 54
ББК 24я431
Ф 50-3

Ф 50-3 **Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем** : сборник трудов Всероссийской конференции с международным участием (г. Дубна, 14–15 апреля 2021 г.) / под общ. ред. П. П. Гладышева. — Дубна : Гос. ун-т «Дубна», 2021. — 203, [1] с.

ISBN 978-5-89847-659-5

В сборник трудов включены материалы конференции «Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем», оформленные в виде статей сотрудников кафедры химии, новых технологий и материалов университета «Дубна», а также исследователей других научных центров и вузов, принявших участие в конференции с докладами. Тематики статей соответствуют трем секциям конференции:

1. Юбилейные Ходаковские чтения «Современные проблемы и методы космохимии, геохимии и геоэкологии», посвященные 80-летию доктора химических наук, профессора И.Л. Ходаковского. Доклады секции дают представление о современном состоянии космохимии и термодинамических методов исследования геологических и космических объектов. В ряде статей приводятся комплексные исследования важных для практического применения физико-химических систем, а также рассмотрены перспективы развития теплосберегающих технологий.

2. Заседание Дубненской физико-химической научной школы «Физическая химия и нанохимия. Современные технологии и материалы», посвященное 80-летию и 55-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора П.П. Гладышева. На этой секции была освещена научная и педагогическая деятельность доктора химических наук, профессора П.П. Гладышева и представлены доклады по развиваемым в Дубненской физико-химической научной школе направлениям, среди которых следует отметить перовскитную фотовольтаику (синтез и исследование тонкопленочных структур, транспорт зарядов в фотовольтаических системах); синтез и исследование многослойных квантовых точек и их конъюгатов с белками; новые аналитические платформы на основе квантовых точек в медико-биологических исследованиях и зарождение новой аналитики белков и протеомной диагностики.

3. Исследования природных, техногенных систем и материалов, на которой были представлены результаты исследований по новым научным направлениям, связанным с развитием высоких технологий и аналитической химии в наукограде Дубна и других городах.

Сборник статей предназначен для специалистов в области физической химии природных и техногенных систем, нанотехнологий, аналитической химии и молекулярной медицинской диагностики, геохимии, космохимии, а также студентов и аспирантов химических специальностей университетов и других вузов.

УДК 54
ББК 24я431

Редакционная коллегия:

Гладышев Павел Павлович – доктор химических наук, профессор;
Зуев Борис Константинович – доктор технических наук, профессор;
Полотнянко Наталья Александровна – кандидат химических наук, доцент.

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ РАСТВОРИМОСТИ Cu И Ag В ХЛОРИДНОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ФЛЮИДЕ

Е.А. Рубцова¹, Б.Р. Тагиров²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1, rkata@mail.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Россия, г. Москва, Старомонетный пер., 35.

Экспериментально определено значение константы совместного растворения меди и серебра в сверхкритическом водно-хлоридном флюиде $\text{Cu}_{(к)} + \text{AgCl}_2^- = \text{Ag}_{(к)} + \text{CuCl}_2^-$. $K^\circ_{(\text{Cu-Ag})}$. Опыты выполнены при температуре 450°C, давлении 1 кбар и концентрации NaCl 1–3 моль $\cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Кроме того, выполнена серия опытов по определению растворимости металлического серебра с образованием комплекса AgCl_2^- : $\text{Ag}_{(к)} + \text{HCl}^\circ_{(р-р)} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^- + 0.5 \text{H}_2^\circ_{(р-р)}$. $K^\circ_{(\text{Ag})}$. Полученное нами значение константы растворения металлического серебра $\lg K^\circ_{(\text{Ag})}(450^\circ\text{C}, 1 \text{ кбар}) = -0.36 \pm 0.03$ прекрасно согласуется с надежными литературными данными. Определенное в настоящей работе значение константы реакции обменного растворения меди и серебра $\lg K^\circ_{(\text{Cu-Ag})} = 2.25 \pm 0.20$ с учетом константы образования комплекса AgCl_2^- приводит к значению константы образования хлоридного комплекса меди: $\text{Cu}_{(к)} + \text{HCl}^\circ_{(р-р)} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^- + 0.5 \text{H}_2^\circ_{(р-р)}$. $K^\circ_{(\text{Cu})}$. $\lg K^\circ_{(\text{Cu})}(450^\circ\text{C}, 1 \text{ кбар}) = 2.25 \pm 0.20$, что существенно (на 0.5 л.е.) отличается от литературных значений. Вероятно, расхождение будет расти по мере увеличения температуры. Полученные нами данные показывают необходимость уточнения значений термодинамических свойств хлоридных комплексов меди.

Ключевые слова: медь, серебро, растворимость, хлоридные комплексы

Об авторах

Рубцова Екатерина Антоновна – студентка 3-го курса геологического факультета, кафедры геохимии, МГУ имени М. В. Ломоносова.

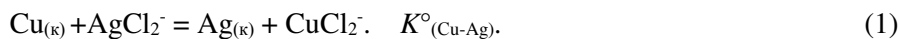
Тагиров Борис Робертович – д.г.-м.н., в.н.с., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН.

Известны три основных источника меди, образование которых происходило при участии гидротермальных растворов: медно-порфировые месторождения (основной источник меди в мире), колчеданные месторождения и медистые песчаники (главный источник меди в России). В настоящей работе сделан упор на экспериментальное моделирование механизмов переноса меди при образовании медно-порфировых месторождений. Эти месторождения образуются при участии водно-хлоридных флюидов. Оценка граничных параметров исходного минералообразующего флюида показала, что они изменяются в широких пределах: температура 800–150°C при давлении 5000–50 бар, соленость флюида 0–80 мас.% – экв. NaCl . Поиск и разведка таких месторождений являются одной из самых перспективных и приоритетных задач для добывающей промышленности.

Несмотря на актуальность проблемы гидротермального переноса меди, формы нахождения этого металла в гидротермальных флюидах охарактеризованы недостаточно надежно. Ряд зарубежных авторов полагает, что гидротермальный перенос меди осуществляется при участии четырех хлоридных комплексов CuCl° , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} и CuCl_4^{3-} в зависимости от общего содержания хлоридов (напр., [1]). Отечественные исследователи, напротив, считают, что основной комплекс меди, доминирующий в хлоридных гидротермальных флюидах, CuCl_2^- [2]. Задачей настоящей работы является уточнение состава и устойчивости хлоридных комплексов меди, преобладающих в сверхкритических водных флюидах. При планировании работы мы опирались на результаты предыдущих исследований, выполненных в ИГЕМ РАН [2], согласно которым комплекс CuCl_2^- является основной формой гидротермального переноса меди.

Обоснование экспериментального метода

В настоящей работе для определения устойчивости комплекса CuCl_2^- использовалась реакция обменного растворения меди и серебра:



Эта реакция позволяет избежать необходимости контролировать важнейшие параметры системы – $f(\text{H}_2)$ (или $m(\text{H}_2)$), pH и активность хлоридов. Кроме того, удобство реакции (1) обусловлено величиной $\Delta Z^2 = 0$. Следовательно, термодинамическая константа реакции равна концентрационной:

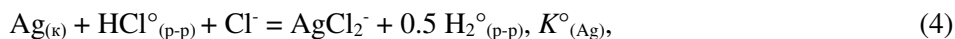
$$\begin{aligned} \lg K^\circ_{(\text{Cu-Ag})} &= \lg K_{(\text{Cu-Ag})} = \lg a(\text{CuCl}_2^-) - \lg a(\text{AgCl}_2^-) + \lg a(\text{Ag}_{(к)}) - \lg a(\text{Cu}_{(к)}) = \\ &= \lg m(\text{CuCl}_2^-) - \lg m(\text{AgCl}_2^-) + \lg a(\text{Ag}_{(к)}) - \lg a(\text{Cu}_{(к)}), \end{aligned} \quad (2)$$

где a – активность компонентов системы; m – концентрация в моляльной шкале, моль·(кг H_2O)⁻¹. Учитывая, что взаимная растворимость металлических меди и серебра мала (активность металлов близка к единице), термодинамическую константу реакции (1) можно записать в виде

$$\lg K^\circ_{(\text{Cu-Ag})} = \lg m(\text{CuCl}_2^-) - \lg m(\text{AgCl}_2^-). \quad (3)$$

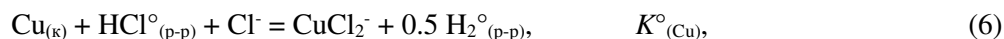
Таким образом, в случае преобладания комплекса CuCl_2^- для определения константы реакции (1) надо только измерить концентрации меди и серебра, растворившихся при параметрах опыта.

Для серебра состав и устойчивость хлоридных комплексов установлены достаточно надежно (напр., [3], [4]). Основным хлоридным комплексом серебра является AgCl_2^- , термодинамические свойства которого надежно определены в широком интервале температур и давлений [5]. Реакция растворения металлического серебра с образованием AgCl_2^- имеет вид



$$\lg K^\circ_{(\text{Ag})} = \lg m(\text{H}_2^\circ) + \lg m(\text{AgCl}_2^-) - \lg m(\text{HCl}^\circ) - \lg m(\text{Cl}^-). \quad (5)$$

Аналогично реакции (4) реакцию растворения меди можно записать в виде



$$\lg K^\circ_{(\text{Cu})} = \lg m(\text{H}_2^\circ) + \lg m(\text{CuCl}_2^-) - \lg m(\text{HCl}^\circ) - \lg m(\text{Cl}^-). \quad (7)$$

Для реакций (4) и (6), как и для реакции (1), $\Delta Z^2 = 0$, и термодинамическую константу реакции можно приравнять к концентрационной.

Реакция растворения меди (6) непосредственно характеризует состояние меди в хлоридном флюиде. Однако прямое определение константы реакции (6) (уравнение (7)), в отличие от аналогичной реакции для серебра (уравнение (5)), невозможно из-за высокой растворимости металла. Реакция (6) идет до почти полного расходования одного из реагентов, например соляной кислоты. В результате достоверно определить концентрацию частицы HCl° не представляется возможным. Вместе с тем, реакция (6) является суммой обменной реакции растворения меди и серебра (реакция (1)) и реакции растворения серебра (реакция (4)). Поэтому в настоящей работе было выполнено две серии опытов – по растворению металлического серебра и совместному растворению меди и серебра, которые позволили определить константу растворения меди с образованием комплекса CuCl_2^- .

Экспериментальная часть

Эксперименты выполнены по классической автоклавной методике с определением содержания растворенного компонента после закалки опыта. Опыты проводились при температуре 450°C и давлении 1 кбар в титановых автоклавах (сплав ВТ-8) объемом ~20 мл. В верхней части автоклава на титановой перегородке подвешивали кусочки Cu и Ag проволоки (или по одному кусочку проволоки в опытах по растворению Ag) и заливали экспериментальный раствор. Состав растворов варьировал от солянокислых (0.1 m HCl) до кислых хлоридно-натриевых (0.01–0.02 m HCl + 1–3 m NaCl). Давление задавали степенью заполнения автоклава. Плотность растворов NaCl рассчитывали по PVT данным системы NaCl– H_2O , плотность растворов HCl принималась равной плотности воды. Автоклавы помещали в заранее разогретую печь. Длительность опытов составляла от нескольких часов до 13 суток. По окончании опыта автоклавы закаливали в холодной воде. После извлечения проволочек раствор готовили к анализу двумя способами:

1. Сначала из автоклава сливали конденсат, к которому добавляли равный объем теплой царской водки. Пустой автоклав заливали царской водкой и на полчаса ставили на теплую электрическую плитку. Затем сливали царскую водку из автоклава в отдельную пробирку и разбавляли равным объемом воды. Таким образом получали две пробы, отвечающие конденсату и смыву.

2. Из автоклава извлекался конденсат. В пустой автоклав заливался раствор, полученный смешением в пропорции 1:1 NH_4OH 25 мас.% и насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Раствор оставлялся в автоклаве на 30 минут, после чего добавлялся в пробирку с конденсатом. Этот способ использовался для полного перевода серебра в раствор [6] только в опытах по растворению серебра.

Содержание Cu и Ag определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии ААС и ИСП-МС. Анализ методом ААС выполняли на кафедре геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на атомно-абсорбционном спектрометре высокого разрешения с источником сплошного спектра (ксеноновая лампа) ContrAA(r)700 фирмы Analytikjena. Пределы обнаружения для обоих элементов – 0.01 ppm. Воспроизводимость $\pm 5\%$. Анализ методом ИСП-МС выполняли в ИГЕМ РАН на приборе NexION 2000C, предел обнаружения Ag и Cu 10 ppt. Кроме того, растворимость металлов определяли по потере веса проволок. Результаты этих методов хорошо согласуются между собой.

Результаты и их обсуждение

Опыты по раздельному растворению Cu и Ag

Задача этой серии – убедиться, что растворимость серебра отвечает надежным литературным данным, поскольку константа реакции (4) определена достаточно точно. Опыты по растворению меди проводились только для отработки методики, когда сравнивались результаты разных методов определения содержания меди.

Результаты опытов представлены в табл. 1. В целом можно отметить хорошее согласие результатов метода потери веса и ИСП-МС. Это свидетельствует о достаточно высокой точности полученных значений растворимости, которая находится в пределах ± 0.15 л.е. (табл. 1). Все растворы готовились к анализу вторым способом, описанным в разделе «Экспериментальная часть».

Таблица 1. Состав экспериментальных растворов, длительность опытов и растворимость металлического серебра по экспериментальным и литературным данным

Эксперимент							Расчет				
m , моль·(кг H ₂ O) ⁻¹			время, ч	-lg m^a		lg $K^\circ_{(\text{Ag})}^b$	-lg m^r	γ^d	Концентрация ионов		
									H ⁺	Cl ⁻	HCl ^o
HCl	NaCl	H ₂		п/в	ИСП- МС ^б						
Ag											
0.10	0.93	0.45	32	1.72	1.83	-0.40	1.77	0.32	4.0e-3	3.1e-1	7.9e-2
0.05	1.01	0.43	32	1.99	2.07	-0.37	2.04	0.32	1.9e-3	3.3e-1	3.9e-2
0.10	0.00	0.37	32	2.91	2.94	-0.31	2.91	0.64	1.9e-2	1.7e-2	8.0e-2

а – метод анализа: п/в – по потере веса; б – ИСП-МС – масс-спектрометрия, использовано для термодинамических расчетов;

б – использовано при расчете константы реакции растворения серебра;

в – K° – термодинамическая константа реакции растворения серебра (реакция (4));

г – расчет по литературным данным: Ag – [5], AgCl° – [3];

д – коэффициент активности однозарядных ионов.

Как следует из данных табл. 1, концентрации серебра, рассчитанные с использованием литературных данных для константы устойчивости комплекса AgCl_2^- [5], практически совпадают с результатами нашего эксперимента. Это подтверждает преобладающую роль комплекса AgCl_2^- в наших экспериментальных растворах. Рассчитанная константа растворения серебра (реакция (4)) прекрасно согласуется с литературными данными [5] (эксперимент: $\lg K^\circ_{(\text{Ag})} = -0.36 \pm 0.03$; расчет: $\lg K^\circ_{(\text{Ag})} = -0.33$). Следовательно, наши опыты позволяют надежно определить растворимость серебра с образованием AgCl_2^- – базовой частицы для определения константы устойчивости хлоридного комплекса меди.

Анализ зависимости растворимости серебра от концентрации хлорид-иона позволяет определить стехиометрические коэффициенты реакции растворения. Концентрация серебра приведена к единичной концентрации недиссоциированной соляной кислоты (HCl°) согласно стехиометрии реакции (1): в реакции принимает участие одна молекула HCl° , поэтому концентрацию серебра необходимо разделить на концентрацию HCl° (в логарифмической шкале $\lg m \text{ Ag} - \lg m \text{ HCl}^\circ$). Как следует

из рисунка, тангенс угла наклона прямой линии, проведенной через экспериментальные точки, близок к единице. Это значит, что в реакции растворения серебра принимает участие один хлорид-ион. Поэтому доминирующим комплексом серебра является AgCl_2^- . Отметим, что точка с минимальной концентрацией соляной кислоты $m \text{HCl} = 0.05$ выбивается из общего тренда. Вероятно, это связано с потерей водорода в ходе опыта или преобладающим вкладом дополнительного комплекса серебра (например, AgCl°).

Наша экспериментальная методика не позволяет получить надежные данные по константе реакции растворения металлической меди (реакция (6)) в случае, если в опыте растворяется только металлическая медь. Это связано с высокой растворимостью этого металла. Концентрация меди в опытах оказалась близка к исходной концентрации соляной кислоты, которая в ходе реакции растворения расходуется почти полностью. Поэтому точно оценить концентрацию $m \text{HCl}^\circ$ и рассчитать константу реакции (6) из данных этих опытов не представляется возможным.

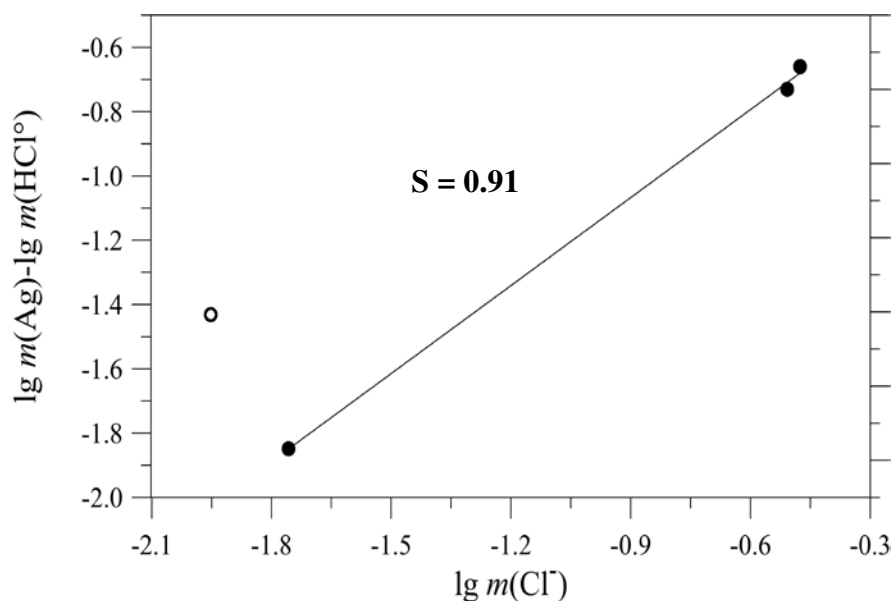


Рисунок. Приведенная концентрация серебра в зависимости от концентрации хлорид-иона (логарифмическая шкала). Концентрация растворенного водорода $0.4 m$ во всех опытах. Пустой кружок отвечает опыту, который не используется в расчете константы реакции. На рисунке указан наклон линии (S), проведенной через точки, отвечающие надежным экспериментальным данным

Опыты по совместному растворению меди и серебра

Результаты опытов представлены в табл. 2. В этой серии смывы со стенок автоклавов выполнялись царской водкой. Исходя из сравнения результатов измерения растворимости разными методами, как и для обработки результатов опытов по растворимости серебра (предыдущий раздел), было принято решение использовать данные ИСП-МС для расчета константы реакции обменного растворения меди и серебра. Эти данные выделены в табл. 2 жирным шрифтом.

Из данных табл. 2 следует, что константа реакции (1), рассчитанная для растворов HCl-NaCl , не зависит от концентрации хлорид-иона в растворе и его кислотности. Следовательно, состав доминирующих комплексов меди и серебра (CuCl_2^- и AgCl_2^-) выбран правильно. При минимальной концентрации хлорид-иона ($0.1 m \text{HCl}$, выделено курсивом в табл. 2) константа реакции (1) существенно ниже значений, рассчитанных для более высоких концентраций хлорид-иона. Это расхождение может быть обусловлено присутствием дополнительного комплекса серебра AgCl° , константа устойчивости которого нуждается в уточнении. Эта точка не использовалась при расчете среднего значения константы обменной реакции растворения меди и серебра $K^\circ_{(\text{Ag-Cu})}$.

Средние значения констант реакций сравниваются с литературными данными в табл. 3. Константа обменной реакции (1), полученная по нашим экспериментальным данным, существенно (на 0.5 л.е.) отличается от расчета по данным [5]. Таким образом, существует необходимость корректировки термодинамических свойств комплекса CuCl_2^- .

Таблица 2. Состав экспериментальных растворов, длительность опытов и растворимость металлических меди и серебра по экспериментальным и литературным данным

Эксперимент										Расчет ^г			
m , моль·(кг H ₂ O) ⁻¹		время сут.	-lg $m_{\text{мет}}$						lg K^{∞} (Cu-Ag) ^б	$\gamma^{\text{д}}$	Концентрация ионов		
			Cu ^а			Ag ^а					H ⁺	Cl ⁻	HCl ^о
HCl	NaCl		п/в	AAC	ИСП-МС ^б	п/в	AAC	ИСП-МС ^б					
0.01	1.02	6	1.86	2.12	1.76	2.70	3.77	3.77	2.01	0.32	4.0e-7	3.3e-1	8.3e-6
0.01	1.02	13	1.80	2.12	1.73	2.58	4.11	4.09	2.35	0.32	4.0e-7	3.3e-1	8.3e-6
0.01	1.02	2	1.87	2.13	1.81	2.75	4.10	4.11	2.30	0.32	4.0e-7	3.3e-1	8.3e-6
0.01	1.02	0.3	1.86	2.19	1.83	2.99	3.97	3.97	2.14	0.32	4.0e-7	3.3e-1	8.3e-6
<i>0.10^е</i>	<i>0</i>	7	<i>1.10</i>	1.52	<i>1.05</i>	2.17	3.22	<i>2.92</i>	<i>1.87</i>	<i>0.55</i>	<i>3.2e-2</i>	<i>2.0e-3</i>	<i>1.2e-2</i>
0.02	2.92	7	1.03	1.41	1.04	2.28	3.23	3.50	2.46	0.25	2.8e-7	7.5e-1	8.3e-6
0.01	2.94	7	1.74	2.12	1.69	2.98	3.88	3.92	2.22	0.25	1.3e-7	7.5e-1	3.9e-6

а – метод анализа: п/в – по потере веса, AAC – атомно-абсорбционная спектроскопия, ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

б – использовано для термодинамических расчетов;

в – $K^{\circ}_{\text{(Cu-Ag)}}$ – термодинамическая константа реакции (1);

г – расчет по литературным данным: Ag (кроме AgCl^о), Cu – [5]; AgCl^о – [3];

д – коэффициент активности однозарядных ионов;

е – не учитывается в расчете среднего значения константы $K^{\circ}_{\text{(Cu-Ag)}}$ из-за возможного вклада комплекса AgCl^о.

Табл. 3. Константы реакций растворения металлов, определенные нами и рассчитанные по литературным данным. Константа реакции растворения меди рассчитана из константы обменной реакции растворения меди и серебра и константы растворения серебра как $\lg K^{\circ}_{\text{(Cu)}} = \lg K^{\circ}_{\text{(Cu-Ag)}} + \lg K^{\circ}_{\text{(Ag)}}$. $T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар

Уравнение реакции		lg $K^{\circ}_{\text{Т,Р}}$ (наши данные)	lg $K^{\circ}_{\text{Т,Р}}$ [5]
$\text{Ag}_{(\text{к})} + \text{HCl}^{\circ} + \text{Cl}^{-} = \text{AgCl}_2^{-} + 0.5\text{H}_{2(\text{р-р})}$	$K^{\circ}_{\text{(Ag)}}$	-0.36±0.03	-0.33
$\text{Cu}_{(\text{к})} + \text{AgCl}_2^{-} = \text{Ag}_{(\text{к})} + \text{CuCl}_2^{-}$	$K^{\circ}_{\text{(Ag-Cu)}}$	2.25±0.20	2.78
$\text{Cu}_{(\text{к})} + \text{HCl}^{\circ} + \text{Cl}^{-} = \text{CuCl}_2^{-} + 0.5\text{H}_{2(\text{р-р})}$	$K^{\circ}_{\text{(Cu)}}$	1.89±0.14	2.45

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 20-17-00184).

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu W., Brugger J., McPhail D.C., Spiccia, L. A spectrophotometric study of aqueous copper(I) – chloride complexes in LiCl solutions between 100°C and 250°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. № 66. P. 3615–3633.
2. Варьяш. Л.Н. Экспериментальное исследование комплексообразования Cu(I) в растворах NaCl при 300 и 350°C // *Геохимия*. 1991. № 8. С. 1166–1174.
3. Akiniev N.N., Zotov A.V. Solubility of chlorargyrite (AgCl(cr./l.)) in water: New experimental data and a predictive model valid for a wide range of temperatures (273–873 K) and water densities (0.01–1 g*cm⁻³) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 178. P. 178–194.
4. Zotov A.V., Diagileva D.R., Koroleva L.A. Silver solubility in supercritical fluids in a wide range of NaCl concentration (0.6 – 50 wt %) – experimental and thermodynamic description // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2020. V. 4, № 12. P. 2403–2413.
5. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25–500°C и давлений 1–2000 бар // *Геохимия*. 2001. № 10. С. 1–17.
6. Зотов А.В., Левин К.А., Котова З. Ю., Волченкова В. А. Экспериментальное исследование устойчивости гидротермальных комплексов серебра в гидротермальных растворах // *Геохимия*. 1982. № 8. С. 1124–1136.