



高等学校试用教材

水文地球化学热力学

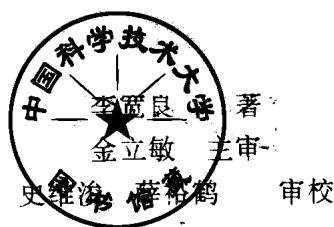


李宽良 著
金立敏 主审

原子能出版社

高等学校试用教材

水文地球化学热力学



原子能出版社

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

本书系统地论述了水文地球化学热力学的基本理论和方法。内容包括:地下水化学体系的热力学概念,平衡模式和思维平衡模式;地下水成矿、环境水化学和喀斯特水化学中的热力学方法。其中,突出地讨论了变组成体系。

本书可作为高等院校水文地质及工程地质专业试用教材,亦可供铀矿地质、地球化学、环境地质等科技工作者参考。

本书由金立敏主审,经铀矿地质教材委员会水文地质课程组于1989年11月由史维浚主持召开的审稿会审定,同意作为高等院校试用教材。

高等学校试用教材
水文地球化学热力学
(初版)

李宽良 著

金立敏 主审

史维浚 薛裕鹤 审校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092_{1/32} · 印张 14.25 · 字数 318 千字

1993 年 5 月北京第一版 · 1993 年 5 月北京第一次印刷

印数 1—1000

ISBN 7-5022-0698-1

P·23(课) 定价:3.70 元

前 言

本书是在 1984 年 12 月经核工业部教育司主持审定的编写大纲基础上撰写的,原名为《热力学在水文地球化学中的应用及铀成矿问题》。在编撰中,考虑到学科发展的延深和拓宽,正在形成新的学科体系,经 1987 年的杭州会议审定,更名为《水文地球化学热力学》。

1989 年 11 月在北京召开的审稿会有下列人员参加:史维浚(华东地质学院)、金立敏(长沙 230 研究所)、薛裕鹤、陈晓秦(核工业总公司地质局)、叶政祥(北京铀矿地质研究院)、石庆元(原子能出版社)等。与会者对本书初稿进行了仔细认真的审议,提出了许多宝贵的修改意见。

水文地球化学热力学是一门新的边缘学科。它的宗旨是把化学热力学的基本理论和方法与水文地球化学问题相结合,建立一套适合于地下水(包括含水岩石)体系的能量分析原理和方法,从而使水文地球化学进一步理论化和数量化。在应用上的突出作用是发展思维平衡模式,追索地质历史和预测未来的水文地球化学效应,从而为地下水成矿预测及人类环境质量预评价和污染控制等重大课题的解决,提供方法途径。

全书分为十章,第一、二、三章重点论述水文地球化学体

系的热力学特征及其处理原则,并介绍了一些基本概念;第四、五、六、七章主要阐述水文地球化学热力学的基本理论和方法原理,其中,又以第六章(平衡模式)为核心内容;第八、九、十章讨论应用问题。

此外,在本书的后面附有热力学数据表、溶度积常数表和SI制单位及一些物理常数。

这本教材的形成经过很长的过程,先后得到许多同仁的帮助。早在70年代初,拜读了江汉栋(西北182队)的书稿《热力学在铀矿地质中的应用基础》(未出版),受益匪浅;80年代得到原核工业部教育司领导和陈晓秦同志的鼓励和支持,近期又得到陈达士(成都地院)同志以及各位审稿和编辑人员的帮助。值此成稿之际,作者向新、老友人和有关领导致以由衷的谢忱!

由于水平所限,书中谬误难免,恳请读者指正。

作者 1990年7月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第二章 一些常用概念	(6)
2.1 体系与环境	(6)
2.2 相、组分	(7)
2.3 状态、状态变量、状态方程	(8)
2.4 化学位 (μ)	(9)
2.5 自由能	(11)
一、自由能概念	(12)
二、吉布斯(Gibbs)自由能(G)	(13)
三、亥姆霍兹(Helmholtz)自由能	(14)
四、自由能的特性	(15)
2.6 化学位与自由能的关系	(16)
2.7 焓和热容	(17)
2.8 熵 (S)	(20)
2.9 吉布斯-亥姆霍兹方程式	(23)
2.10 标准状态及数据表	(26)
2.11 H 、 S 和 G 与温度的关系	(28)
一、焓与温度的关系	(28)
二、熵与温度的关系	(32)
三、自由能与温度的关系	(34)
2.12 自由能与压力和温度的关系	(37)
一、 ΔG 与压力的关系	(37)
二、 ΔG 与压力和温度的关系	(38)
2.13 自由能函数应用——计算反应的边界	(39)

第三章 变组成体系热力学	(44)
3.1 变组成体系的状态变量及平衡判据	(44)
3.2 溶液组分的化学位方程式	(47)
一、溶液的概念	(47)
二、蒸气压的热力学意义	(48)
三、拉乌尔定律和亨利定律	(50)
四、理想溶液	(52)
五、实际溶液	(54)
3.3 化学平衡、平衡常数和等温式	(61)
一、化学平衡	(61)
二、平衡常数的热力学推导	(62)
三、反应等温式	(65)
四、 $\Delta G^\ominus$ 在化学平衡中的作用	(68)
3.4 平衡常数的不同表示式及相互关系	(68)
一、气相反应	(69)
二、液相反应	(70)
三、多相反应	(70)
3.5 多重平衡规则	(73)
3.6 确定平衡常数的方法	(73)
一、 $K^\ominus$ 的计算	(73)
二、 K 的测定	(74)
3.7 温度、压力、浓度对 K 的影响	(74)
一、温度对平衡常数的影响	(74)
二、压力对平衡常数的影响	(77)
三、浓度对平衡的影响	(80)
3.8 吕·查德里原理	(80)
3.9 电解质的活度及活度系数概念	(83)

一、I-I 价电解质	(83)
二、多价电解质	(86)
三、混合电解质	(89)
四、混合电解质的离子强度	(90)
3.10 确定电解质活度系数的方法	(90)
一、实验值	(90)
二、理论计算 $\gamma_{\pm}$	(91)
第四章 电动势与化学平衡	(97)
4.1 自由能与电动势的关系	(97)
4.2 电动势方程式	(99)
4.3 电动势加和规则及电极电位	(100)
4.4 标准电极电位($\varphi_{298}^{\ominus}$)序表及其应用	(104)
4.5 电动势与化学平衡	(108)
第五章 水-岩溶解平衡原理	(116)
5.1 化学平衡与质量作用定律	(116)
5.2 溶解度及溶度积常数	(118)
一、溶解度原理	(118)
二、溶度积常数	(120)
5.3 影响矿物溶解度的因素	(122)
一、溶液离子强度的影响	(122)
二、盐效应	(126)
三、同离子效应	(127)
四、温度的影响	(128)
5.4 气体的溶解度方程式	(130)
5.5 饱和度	(133)
第六章 水化学平衡模式	(136)
6.1 元素的化学形态	(136)

6.2	平衡模式原理	(137)
一、	平衡模式概念	(137)
二、	模拟原理及平衡计算原则	(139)
6.3	模式举例	(142)
一、	碳酸水溶液平衡模式	(142)
二、	碳酸水溶液-大气平衡体系	(147)
三、	液相-固相体系	(149)
四、	气-液-固三相体系	(151)
五、	$\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$ 体系	(155)
六、	铀矿水化学模式应用	(158)
6.4	水溶质数值模拟通论	(166)
一、	导言	(166)
二、	化学热力学平衡模拟归纳	(168)
三、	溶质迁移动力学模拟概念	(171)
四、	平衡模式与动力学模式的区别	(172)
五、	速度、平衡及反应类型	(175)
第七章	E_h 和 pH 理论与应用	(180)
7.1	pH	(180)
一、	酸和碱的本性	(180)
二、	酸或碱的强度—— $\text{pH}^\ominus$ 标度	(183)
三、	形成天然水 pH 值的物质来源	(190)
四、	pH 测量	(193)
7.2	E_h	(197)
一、	天然水是一种氧化还原体系	(198)
二、	再谈天然水的 E_h 概念	(201)
三、	电子迁移的自由能 ($\Delta G^\ominus$) 级图	(204)
7.3	氧化还原平衡计算	(209)

7.4 氧化还原平衡组成图解	(215)
一、平衡组成的计算	(215)
二、编制 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 体系的 pC-pE 图	(217)
三、天然水的氧化还原稳定场	(218)
四、硫体系的氧化还原平衡图	(220)
7.5 pE(Eh)-pH 图	(226)
7.6 Eh-pH 图的应用——研究矿物的溶解与生成条件	(233)
7.7 Eh-pH- P_{CO_2} 立体图	(243)
7.8 温度对 H_2O 的 pH、Eh 的影响	(249)
一、温度对 H_2O 的 pH 值的影响	(249)
二、温度对 Eh(或 pE)值的影响	(251)
7.9 Eh 测井原理及要点	(252)
第八章 地下水成矿研究中的热力学分析(以铀为例)	(256)
8.1 引言	(256)
8.2 概述	(257)
8.3 确定含铀水组成的简化模式	(259)
8.4 温度对铀氧化程度的影响	(264)
一、 $\text{UO}_2-\text{O}_2-\text{U}_3\text{O}_8$ 体系的温度效应	(265)
二、对于 $\text{UO}_2-\text{O}_2-\text{UO}_3$ 体系	(267)
三、溶解态铀的氧化程度与温度的关系	(268)
四、 $\text{UO}_2-\text{O}_2-\text{CO}_2$ 体系的温度效应	(269)
8.5 温度对 $\text{UO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系的影响	(270)
8.6 温度对 $\text{UO}_2(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的影响	(271)
8.7 温度对 $\text{UO}_3, \text{UO}_2(\text{OH})_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的影响	(272)
一、 $\text{UO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系	(272)

二、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系	(273)
8.8 压力对铀矿物可溶性的影响	(274)
8.9 铀在地下热水中的搬运问题	(276)
一、 U^{4+} 和 $\text{U}(\text{OH})_6^{0+}$ 迁移的可能性	(276)
二、 $\text{U}(\text{IV})$ 氟化物迁移形式讨论	(279)
8.10 热水中 $\text{U}(\text{IV})$ 硫酸盐、氢氧化物的迁移形式讨论 ...	(282)
一、 $\text{U}(\text{SO}_4)_2^0(\text{aq})$ 与温度的关系	(282)
二、 $\text{U}(\text{IV})$ 氢氧化物形式	(283)
8.11 铀矿化类型分析	(285)
一、沥青铀矿-赤铁矿	(286)
二、沥青铀矿-黄铁矿	(292)
三、沥青铀矿-硅化-萤石	(296)
四、粉末状晶质铀矿化	(300)
五、单一铀矿化	(306)
8.12 某些围岩蚀变矿物的成因分析	(308)
一、硅化	(309)
二、萤石化	(311)
三、黄铁矿化	(312)
四、赤铁矿化与褐铁矿化	(312)
五、高岭土化	(314)
六、碳酸盐化	(315)
8.13 简要归纳	(316)
第九章 喀斯特水化学中的热力学分析	(319)
9.1 喀斯特水化学作用原理	(319)
9.2 钙、镁碳酸盐的水溶态	(324)
9.3 钙、镁碳酸盐的可溶性分析	(324)
9.4 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的溶解度方程式	(326)

9.5	方解石在天然水中的饱和度	(327)
9.6	水质分析检验	(332)
第十章	热力学分析在环境水化学中的应用	(334)
10.1	环境元素化学形态研究的某些成果	(334)
	一、汞的平衡模式	(334)
	二、镉、铜等多金属-多配位体平衡模式	(337)
	三、缺氧水中微量金属的化学形态	(343)
10.2	水文地球化学实验条件的确定	(345)
	结束语	(348)
	参考文献	(349)
	附录 I : SI 制单位, 某些换算系数及物理常数	(351)
	附录 II : 某些化合物的溶度积(25℃)	(355)
	附录 III : 某些溶解平衡常数(25℃)	(359)
	附录 IV : 化学热力学数据表	(364)

第一章 1 绪 论

水文地球化学热力学是用热力学理论、方法研究水文地球化学的学科。它以自然界的水-岩体系为研究对象,运用化学热力学的基本定律来讨论水岩过程的溶解与沉淀、酸碱作用、氧化还原作用和配合作用等地球化学的反应方向和限度;地下水的化学组成和溶质化学形态的浓度分布;元素(组分)的迁移转化规律及其影响因素;以及地下水成矿和环境污染预测等方面的理论和实践问题。

热力学方法是一种宏观因果分析法,它不需要知道体系内部的粒子结构及其变化细节,而只需要知道体系的始态和终态,就可以对上述问题作出十分有用的解释。在这些研究中所考虑的宏观要素,是物质的输运、热效应和温度、压力及组成变化等。任何体系的这些宏观性质变化,都是相互联系的。从而可以运用热力学理论和方法作出数量分析或者定性的推断。

虽然经典热力学只考虑平衡体系,但它在化学平衡、相平衡、反应的热效应和电化学等方面所取得的巨大成功,且有方法简便、结论可靠和逻辑推论严密的突出优点,使它至今仍是许多科学技术的基础。在地质科学领域重视热力学方法具有重大意义。尤其是变组成体系热力学的发展,为广泛存在的开放体系研究提供了可能,这对于许多水文地球化学课题的解决,包括环境污染预测与控制等当代难题的解决,都具有重要意义。

在研究水文地球化学热力学时,应对下述的几个方面予以足够的重视。

(一) 深刻理解水文地球化学体系的性状特征,特别是体系的开放性、它的化学边界,以及如何概化体系的状态变量,使之适合于热力学分析。并考虑到热力学方法的局限性。

(二) 掌握热力学的基本内容。热力学的理论基础是第一、第二定律。第一定律用来计算变化过程的热效应(ΔH);第二定律是反应方向和限度的判据,用来解决化学平衡和相平衡问题,是核心内容。在本世纪建立的第三定律主要是阐明如何规定熵的数值。

热力学第一、二定律是人类经验的总结,有牢固的实验基础,属于物理化学中最基本的定律。深入理解它们的概念、应用条件,以及由此导出的热力学函数式是化学热力学的基本内容。

本书对热力学理论只作了重点介绍,详细内容需要从物理化学教科书中获得。

(三) 热力学方法的优点在于它只需要知道体系的始态和终态,就可以根据热力学函数式演绎(逻辑推论)出关于体系变化方向与平衡的规律,但它只能告诉我们某种变化是否能够发生及其进行的程度,而不能告诉我们这种变化发生的根本原因、变化历程(或途径),以及变化所需要的时间和变化速率,这是它的局限性。变化历程和速率属于动力学范畴。

对于地质领域来说,我们所研究的自然界化学反应在空间和时间上的规模之大,是与实验室或者工厂完全不同的。从而使得热力学的局限性在地质领域常常可以忽略之,这也是热力学方法在地质领域特别适用和倍受重视的原因之一。

在应用中,我们总是特别致力于抓住决定天然水化学组

成的基本控制因素,建立简化的和便于使用的模式,去有效地概括和深入洞悉水化过程的本质。这种模式只要能够增进我们描述和评价天然水化学体系的能力,就是有用的,而并不要求它是完全真实的。这就是思维模式的基本点。

(四) 天然水实际是开放的和动态的体系,它拥有可变化的质量和能量的输入和输出。对于这种体系,平衡状态只是一种假设。平衡模式实际上是思维的,但它可以提供极有用的概念,即有利于我们确定控制水环境中矿物质的条件及其化学边界的有关变量。当平衡计算的预报值与真实体系的可用数据之间存在着差异时,这有助于我们探索某些具体情况,例如,化学反应尚未充分查明;不平衡条件占据优势;或者是分析数据的精确性及针对性不足等等。从而促使人们进一步研究,并发展更精确的模式。

稳态模式反映的是某一反应体系不随时间发生变化的状况,它时常可以作为天然水开放体系的理想相似体。在动态体系中,自由能的概念更重要,能量从较高能级流向较低能级,推动着水文循环和地球化学循环。但由于缺乏天然水典型反应的动力学资料,人们对自然过程的认识尚处于定性阶段。不过,某些过程的动态规律却时常可以用质量平衡模式来说明。这是因为自然界存在着“镶嵌”平衡体系。

下面是镶嵌平衡的概念。

地球自身演变是一个不可逆过程。各种地质作用,如火山、地震、造山、沉降、风化和成岩,以及地下水的补给和排泄,元素的分散和集中等等,都是地球形成过程的种种运动现象。纵观整个地质史,可知它是一个非平衡体系运动过程,但是在一定的空间范围和某一时间段内,则存在着相对的静止、稳态或者平衡。例如,一个水文地质单元的水质变化过程是不可逆

地进行着,但在各个地点(如泉、井等)上在一定的时期(不考虑气象因素的周期性影响),甚至是地质时期,却常常具有十分确定的温度、压力和物质浓度值。对于这样的地段,也就是与相邻地段之间的物质交换十分微弱(或缓慢)的地段,实际上可按封闭体系处理,并且可视为平衡体系。Л. С. 柯尔仁斯基把这种存在于总体不平衡中的局部平衡称之为“镶嵌”平衡。决定镶嵌平衡的主要因素是地下水的流速很缓慢,而大多数地球化学反应是快速的。在水文地球化学中所以能广泛地应用热力学方法,就是建立在镶嵌平衡概念的基础上的。变组成体系热力学和稳态开放体系模式热力学的发展,为水文地球化学热力学研究,开拓出更宽广的道路。

经典热力学开创于一个多世纪之前,在地球化学中应用热力学并取得重大进展也已有 40 余年历史了。但是水文地球化学作为一门分支学科或许在 70 年代才比较成熟。随着热力学向非平衡、非恒温过程的扩展,统计热力学方法已使热力学分析进入到量子级水平。许多为经典热力学所无法解决的当代问题,在微观热力学的帮助下可得到有效的解决。在水文地球化学热力学领域,以物理化学和渗流力学为理论基础的溶质迁移数值模式正在迅速发展。所有这些,都是本学科的纵深领域和广阔前景。

还应当指出,化学热力学在地学中的广泛应用,迫切需要更多的热力学数据。研究元素的化学形态(包括水溶态)的实验方法技术,以及物理模拟实验方法技术等,也越来越引起关注。可以说,水文地球化学热力学的发展,在很大程度上还依赖于实验科学的发展。

水文地球化学热力学是水文地质学和物理化学之间的边缘学科。它的成熟和推广应用,正有待于多方面的共同努力。

水资源、矿产资源和水-岩(土)环境等广泛的社会实践需要,必将推动这一新学科成为人们利用和改造自然的有力武器。

下面说明本书中常用的符号及标注:

(1) 在化学反应式中,不同的物态分别用(S)表示固态、(L)表示液态、(aq)表示溶解态、(g)表示气态。例如, $\text{CaCO}_3(\text{S})$ 、 $\text{Hg}(\text{L})$ 、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。不过,出现在反应式中的 H_2O 作为液态时,一般都省去(L)标注。溶液中的离子都是溶解态,也省去(aq)标注。

(2) 在化学质量关系式中,用{}或 a 表示组分活度,而浓度用[]或 c 表示,且一般指体积摩尔浓度(mol/L)。

(3) 物质或体系的标准态热力学函数用 $\ominus$ 作标记。例如 $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 等。

$K^\ominus$: 表示反应体系在标准状态下的平衡常数。 $P^\ominus$: 表示为标准压力(101325Pa)。

本书采用 SI 单位制,但对引用的图示等个别处未作换算。