

铀矿物—溶液平衡

张景廉 主编 徐国庆 主审



原子能出版社

铀矿物-溶液平衡

(初 版)

张景廉	主编	徐国庆	主审
周鲁民	编著	刘正义	审校
黄克玲			

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

铀矿物-溶液平衡/张景廉主编;周鲁民,黄克玲编著. —北京:原子能出版社,2005.2
ISBN 7-5022-3341-5

I. 铀… II. ①张… ②周… ③黄… III. 铀矿物-固液平衡 IV. P578

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 006562 号

内 容 简 介

本书系统地介绍了铀矿物-溶液平衡的基本原理、研究方法及应用。它可作为高等学校铀矿地质专业地球化学和矿床学教学及铀矿地质专业硕士研究生试用教材。

本书对铀矿地质及铀水冶、铀矿地浸、核废物处置工程等方面的生产和科研人员也有一定的参考价值。

☆ ☆ ☆

本书由徐国庆主审,经原核工业部铀矿地质教材委员会铀矿物及地球化学课程组由章邦桐、刘正义主持召开的审稿会审定,同意作为高等学校和研究单位的铀矿地质专业硕士研究生试用教材及教学参考书。

铀矿物-溶液平衡

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100037)

责任编辑 徐向超

责任校对 徐淑惠

责任印制 丁怀兰

印 刷 保定市印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 18.5

字 数 462 千字

版 次 2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5022-3341-5

经 销 全国新华书店

印 数 1—700

定 价 65.00 元

版权所有 侵权必究

网址: <http://www.aep.com.cn>



作者简介

张景廉，生于1941年，江苏常熟人，祖籍安徽歙县。1964年毕业于北京中国科学技术大学地球化学系，曾先后在核工业部406队、182队从事铀矿地球化学勘探与研究（1964—1980）；华东地质学院从事铀矿地球化学、热力学教学与研究（1980—1991）。1984年6月至1986年8月，赴加拿大里贾纳大学进行访问研究，在那里出版了《Geochemistry of Annebal Lake Area, Canada》一书（与加拿大 Parslow, G.R. 博士、英国 Garskath J.W. 博士合著），完成了《铀矿物—溶液平衡》一书的初稿。1991年调入中国石油天然气集团公司西北地质所从事油气地球化学研究。40年来，完成了专著：①《Geochemistry of Annebal Lake Area, Canada》（1986）；②《铀矿物—溶液平衡》（2005）；③《辽河断陷原油生成环境与演化》（1999）；④《论石油的无机成因》（2001）；⑤《21世纪中国油气勘探战略研究》（待出版）。在《铀矿地质》、《中国科学》、《科学通报》、《Geochimica et Cosmochimica Acta》等30余种刊物上发表论文80余篇。目前主要从事油气无机成因的地球化学研究。

前 言

铀矿物-溶液平衡是阐述铀在水-岩作用中基本性状的一个关键问题,对于铀的地球化学分布、分配和迁移,铀矿形成,铀的水冶,以及铀的污染治理等方面的研究来说,都是必不可少的知识。为此,作者根据原核工业部教育司于1988年7月在北京召开的教材委员会第三轮教材选题会议上确定的编写提纲撰写了《铀矿物-溶液平衡》一书。

全书共分七章。第一章简明扼要地介绍溶液热力学的一些基本知识。第二、三章论述地表水和热水溶液系统中铀矿物-溶液平衡,着重讨论在 Eh - pH 框架中铀的热力学平衡。第四章讨论在不同介质条件下铀矿物的溶解、氧化作用。第五章通过热力学分析,论述铀物种形成及沥青铀矿的沉淀。第六章则从吸附作用角度讨论铀的迁移与沉淀(固定)。最后一章介绍了含铀溶液的地球化学模型及其在各个方面的应用,着重对 WATEQ4 计算机程序及平衡溶解度控制问题进行了说明。作为附录,本书较全面地编写了较新的铀矿物和溶解物种的热力学数据。

本书供铀矿地质、地球化学专业硕士研究生使用,要求使用本书的读者必须预先学习过物理化学、地球化学、铀地球化学、地球化学中的热力学及有关计算机算法语言等课程。本书讲授约需 60 学时,它与铀矿床等课程相衔接。

本书由张景廉编写第一、三、四、六、七章,周鲁民、张景廉编写第二章,黄克玲、周鲁民、张景廉编写第五章,附录由周鲁民、黄克玲编写。

本书由张景廉主编、徐国庆主审。编者利用了大量最新资料阐明铀的水-岩作用基本原理,力求使硕士研究生掌握研究方法,提高应用能力。编写过程得到徐国庆、章邦桐、王剑峰、刘正义、周维勋等教授的帮助与支持。参加 1991 年 10 月北京审稿会的有徐国庆、章邦桐、刘正义、张恩海教授等人,他们对本书初稿内容提出了不少宝贵修改意见;华东地质学院徐达忠、徐伟昌、黄铁心等教授也提出不少有益的意见与建议。作者对上述同仁的帮助与支持表示感谢。

本书主编对加拿大里贾纳大学研究生院院长 Blachford 博士,地质系主任 Kent 博士,地质系同事 Parslow 博士,Binda 博士,图书馆 Lake 夫人的关心和提供不少资料表示谢意。

由于时间仓促,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

张景廉于兰州西北石油地质研究所

周鲁民、黄克玲于华东地质学院

1992 年 4 月

目 录

第一章 溶液热力学基本知识	(1)
第一节 水-岩作用的若干化学知识	(1)
一、活度、活度因子及离子对	(1)
二、质量作用定律与溶解物种浓度的计算	(2)
三、德拜-休克尔方程	(3)
四、电价平衡	(5)
第二节 饱和指数 SI	(6)
第三节 氧化-还原反应	(7)
参考文献	(9)
第二章 常温常压下铀矿物-溶液平衡	(10)
第一节 水的热力学稳定域	(11)
第二节 水中铀的化学平衡	(11)
一、纯水中铀的化学平衡	(12)
二、天然水中铀的化学平衡	(17)
第三节 铀矿物-溶液平衡	(20)
一、 $\text{UO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ 体系	(21)
二、四价铀矿物-溶液平衡	(22)
三、六价铀矿物-溶液平衡	(32)
四、 CO_2 对铀矿物-溶液平衡的影响	(35)
第四节 铀矿物-溶液平衡和铀矿石湿法冶炼	(36)
一、第一类铀矿石的酸浸出	(36)
二、第二类铀矿石的酸浸出	(37)
三、氧化剂的作用	(38)
第五节 结论和讨论	(39)
参考文献	(39)
第三章 热液条件下铀矿物-溶液平衡	(41)
第一节 水中铀的化学平衡	(42)
一、铀溶解物种的平衡	(42)
二、铀的固相平衡	(42)
三、铀矿物-溶液平衡	(43)
第二节 地下热水中铀的平衡	(44)
一、铀溶解物种的平衡	(44)

二、铀的固相平衡	(44)
三、铀矿物-溶液平衡	(45)
四、铀溶解物种的分布	(46)
第三节 花岗岩类地区地下热水中铀的平衡	(46)
一、铀的固相平衡	(46)
二、铀矿物-溶液平衡	(47)
三、铀溶解物种的分布	(48)
第四节 不同温度压力下铀溶解物种的分布	(48)
第五节 铀矿物-溶液平衡与核废物地质处置	(51)
参考文献	(54)
第四章 铀矿物-溶液平衡的实验研究	(55)
第一节 UO_2 在 Na_2SO_4 溶液中的氧化溶解作用	(55)
一、X 射线光电子能谱	(56)
二、在 pH 为 6~11 溶液中的电化学特征	(57)
三、 UO_2 在 Na_2SO_4 溶液中的氧化溶解作用	(58)
第二节 UO_2 在碱性溶液中的氧化溶解作用	(60)
一、电化学行为	(60)
二、讨论	(63)
第三节 UO_2 在碳酸盐溶液中的氧化溶解作用	(64)
一、电化学行为	(64)
二、讨论	(69)
第四节 UO_2 在高温高压下的溶解度研究	(71)
一、75 MPa 压力下 UO_2 的溶解度	(71)
二、50 MPa 氢压力下 UO_2 的溶解度	(73)
三、 UO_2 在碱性热水溶液(300 °C 以下)中的溶解度	(73)
四、 UO_2 在高温高压和不同 pH、不同介质条件下的溶解度	(75)
五、 UO_{2+x} 在卤水中的溶解	(75)
第五节 α 辐射分解作用与 UO_2 的氧化作用	(77)
一、溶解氧	(77)
二、 H_2O_2	(78)
三、 α 辐射分解作用	(79)
第六节 UO_2 溶解作用动力学	(80)
一、 Fe^{2+} 对 MnO_2 溶解的影响	(81)
二、 MnO_2 溶解过程中铁离子和 Eh 的变化	(81)
三、 UO_2 的溶解过程	(82)
四、 UO_2 的氧化溶解速率	(82)
五、总铁浓度对 UO_2 溶解的影响	(84)
第七节 六价铀矿物的溶解平衡	(85)
一、常温下 $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 NaOH 和 HClO_4 溶液中的溶解度	(85)

二、高温下硝酸铀酰溶液中铀的水解	(87)
三、25~200 °C 碳酸铀酰溶液中铀的溶解平衡	(89)
四、 $500 \times 10^{5.006}$ Pa 下 UO_3 在热液中的溶解度	(92)
参考文献	(92)
第五章 溶液中铀的迁移与沉淀	(94)
第一节 铀在常温条件下溶液中的物种形成	(94)
一、铀物种形成的计算方法	(94)
二、某地下水中铀的物种形成	(97)
三、海水中铀的溶存形式	(99)
第二节 热液体系中铀的物种形成	(101)
一、高温热力学数据的获得	(101)
二、单个离子活度因子的计算	(108)
三、热液体系中铀的物种形成研究实例	(114)
第三节 热液系统中沥青铀矿沉淀的讨论	(118)
第四节 沥青铀矿人工合成的实验模拟	(121)
一、Miller 的实验 ^[21]	(121)
二、赵凤民、沈才卿的实验 ^[22,23]	(122)
三、减压沸腾 CO_2 逸出对铀沉淀的影响	(124)
四、 CH_4 对铀的还原富集作用	(124)
参考文献	(125)
第六章 铀的吸附作用与成矿作用	(127)
第一节 围岩蚀变与铀矿石中铀的存在形式	(127)
第二节 吸附等温式	(130)
第三节 黏土矿物对溶液中铀的吸附	(131)
一、不同种类黏土矿物对铀的吸附	(133)
二、黏土矿物比表面与吸附能力的关系	(135)
三、干扰离子对吸附作用的影响	(135)
四、溶液中铀浓度的影响	(137)
五、温度的影响	(138)
六、pH 的影响	(143)
第四节 金属氧化物、氢氧化物对溶液中铀的吸附	(144)
一、pH 的影响	(145)
二、阳离子的影响	(147)
三、配合作用的影响	(147)
四、温度的影响	(150)
五、吸附作用动力学	(153)
六、铀酰离子吸附反应的可逆性	(153)
七、其他	(154)
第五节 有机质对溶液中铀的吸附	(155)

一、pH 的影响	(155)
二、温度的影响	(157)
三、吸附作用速率	(158)
四、溶液铀浓度的影响	(159)
第六节 胶体对溶液中铀的吸附	(160)
一、铀浓度的影响	(160)
二、pH 的影响	(161)
第七节 吸附作用机理	(162)
一、固-液相之间的吸附	(163)
二、ZPC(零点电荷)	(166)
三、吸附—浓缩—沉淀作用	(168)
四、催化作用	(169)
五、吸附的分形问题	(170)
第八节 吸附作用模型	(170)
参考文献	(171)
第七章 含铀溶液地球化学模型及其应用	(173)
第一节 溶液地球化学模型的现状与发展	(174)
一、天然水溶液体系的平衡计算	(174)
二、在均匀、静止水溶液中的化学模型	(175)
三、在不均匀、流动水溶液中的化学模型	(175)
第二节 天然水溶液地球化学模型的计算机程序简介	(176)
一、初始用于分析化学计算的程序	(176)
二、对天然水平衡的逐次逼近程序	(176)
三、计算实验室及自然界水平衡的牛顿-拉富森程序	(177)
四、反应途径模拟	(177)
五、质量迁移模型	(178)
六、常用的含铀溶液地球化学模型的计算机程序	(178)
第三节 WATEQ4 地球化学模型及平衡溶解度控制	(179)
一、WATEQ4 地球化学模型	(180)
二、溶解度控制与实验、野外数据	(182)
第四节 含铀溶液地球化学模型的应用	(199)
一、饱和指数 SI 及其应用	(199)
二、地球化学模型在矿床成因方面的应用	(201)
三、地球化学模型在找矿勘探中的应用	(207)
四、地球化学模型在地浸方面的应用	(215)
五、WATEQ2 地球化学模型的应用	(219)
六、铀矿尾矿砂处置中的地球化学研究	(223)
第五节 地球化学模型计算机程序的可靠性和有效性检验	(228)
参考文献	(230)

附录	(232)
附录 I 本书所采用的主要符号	(232)
附录 II 由热力学计算的不同温度下水的 Eh - pH 稳定场及 pK_w 值和 pH 中性点值	(233)
附录 III 25 °C, 101325 Pa 条件下铀及其化合物的热力学数据	(234)
附录 IV 根据 Langmuir, (1978) 热力学数据计算的高温值	(237)
附录 V 某些铀配合物的平衡常数与温度的关系	(244)
附录 VI 某些铀溶解物种及固体化合物的热力学数据	(245)
附录 VII 不同温度下主要的铀矿物-溶液作用平衡常数	(247)
附录 VIII 铀及其化合物的热力学数据	(250)
附录 IX 298.15 K, 10^5 Pa 条件下某些铀化合物(或矿物)的热力学参数	(259)
附录 X 298.15 K, 10^5 Pa 条件下一些铀溶解物种的热力学参数	(266)
附录 XI $T=298.15$ K 及更高的温度、 $p=10^5$ Pa 条件下, 16 种铀化合物的热力学参数	(268)
附录 XII 高温铀物种形成(Speciation)的热力学数据	(277)
附录 XIII 东华理工学院地球化学模式程序应用论著目录	(284)
参考文献	(285)
后记	(286)

第一章 溶液热力学基本知识

地球化学中元素的迁移被认为是重要的研究任务之一。一般研究方法多是分析地质作用过程产生的岩石及矿物中元素含量的变化,判定它们相互间的贫化与富集来讨论元素迁移。岩石形成的先后与占位,自然也是元素迁移的时间与空间变化。这样表述的元素迁移几乎包括各种因素,也就是说,这些因素可以是机械的,也可以是化学的、生物化学的;可以是内生的,也可以是外生的。即只要是有可能考虑到的因素,都可被看作为影响元素迁移的因素。

目前,矿物-溶液平衡是这些诸因素中能进行理论探索及实验确证的一种方法。就其本质来说,不管元素迁移变化因素有多少种,我们都可以从矿物-溶液平衡这一方法中,借助于量来表述迁移的过程,并用这个量来比较其他诸因素影响的大小,以求说明元素迁移的机理。

矿物-溶液平衡属于水-岩作用原理范畴,矿物-溶液平衡的含义包括如下几层意思,即:当固体矿物在溶液作用下,理论上说来,如果不计较时间因素,它必定会溶解;组成矿物的成分一旦溶解于溶液中,矿物与一定含量的溶解物之间呈平衡溶解状态;矿物的溶解物与溶液中其他溶解物之间又组成各种配合物或配离子,各配合物相互间也都呈现平衡状态,此平衡称为溶解平衡。这一过程即是物种形成(speciation)。如果不考虑具体矿物的溶解,或者说不必详细了解溶液中的组分是从什么岩石或矿物中溶解出来的,而仅仅研究溶液中已存在的物种,那么这些物种可称为溶存状态或溶存形式。

矿物-溶液平衡研究方法包含两个方面:一是通过实验与化学分析去了解;二是通过化学热力学规律进行理论探索。这两方面的结合,就是矿物-溶液平衡研究的内容,并由此去推论地球化学过程中元素迁移的物理化学因素。

本章先从化学热力学基本知识入手。诚然,本书的读者对热力学的原理已有一定的了解,这里仅就热力学的理论与地质实际结合问题扼要介绍一些基本知识。

第一节 水-岩作用的若干化学知识

一、活度、活度因子及离子对

大部分化学热力学计算均用活度而不用浓度。物质 i 的活度通常用“ a_i ”表示,它与物质的量浓度(以下称摩尔浓度)之间的关系为

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (1.1)$$

其中, γ_i ——活度因子;

m_i ——摩尔浓度(mol/L)。

活度因子是度量溶液偏离理想溶液的尺度,与温度、压力、浓度及离子的电价数有关。溶液中带电物质的活度因子通常小于1,且随溶液中总的溶解物质的增加而减小。这是由于带电物质总是会吸引带相反电荷的物质,有时候这些带电物质会长时间地附在异种电荷离子上形成离子对。通常可认为溶液中离子的周围有一个带相反电荷离子的离子雾,它将该离子隔

离并保护起来。这样,只要考虑到其他离子的存在,则某离子的有效浓度便要小于它真正的浓度。这种屏蔽效应即可由活度因子来表示。

溶液中不带电的物质却不会有这种现象发生,也不会有屏蔽效应。根据气体溶解度的研究,不带电物质的活度因子通常稍大于 1。不过,对某些不带电的溶解离子对,如 CaSO_4^0 与 MgCO_3^0 在水溶液中的行为与偶极子相似,其活度因子也小于 1。

大部分溶解物质在溶液中既可呈自由离子状态,也可呈离子对状态存在。但许多常用的化学分析方法均不能区分自由离子与离子对。例如,天然溶液中的钙可呈自由离子 Ca^{2+} ,也可成为 CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaOH^+ 及其他形式的离子对,因而总的钙摩尔浓度(即通常用 EDTA 滴定所测定的结果)实际上是钙的各种溶解物种摩尔浓度的总和,即

$$m_{\text{Ca}^{2+}}^T = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaSO}_4^0} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaOH}^+} + \cdots \quad (1.2)$$

式中, $m_{\text{Ca}^{2+}}^T$ ——溶液中总的钙摩尔浓度;①

m_i ——溶液中各溶解物种的摩尔浓度。

以钙元素为例,在许多情况下溶液中大量的钙是以配对的离子对形式存在的。但也有人认为,自由离子 Ca^{2+} 占了总钙浓度的 70.6%~94.5%。

二、质量作用定律与溶解物种浓度的计算

设某一化学反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ 为可逆反应,其中 A, B 为反应物, C, D 为产物或生成物。因此,如果 A, B, C, D 均存在,那么 C, D 反应便会生成 A, B, 即 $cC + dD \rightarrow aA + bB$ 。这两个反应是同时发生的,而当两反应的反应速率相同时,反应达到化学平衡状态。

一个恒温、恒压、单相体系的化学反应进行的最后方向是由反应物的相对化学位(与生成物相比较)决定的。化学位(μ_i)与活度有关,即

$$\mu_i = RT \ln a_i + \text{常数} \quad (1.3)$$

式中, R ——气体常数;

T ——热力学温度。

化学位具有可加性,所以 A, B 的化学位便是 $\mu_A + \mu_B$ 。当 A, B 的化学位与 C, D 的化学位相等,反应即呈平衡,即

$$c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B = \text{常数}$$

并可写成

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = K \quad (1.4)$$

其中, K 即反应的平衡常数。式(1.4)便是质量作用定律的表达式。按常规,质量作用定律总是写成

$$K = \frac{\text{生成物活度的系数次幂的乘积}}{\text{反应物活度的系数次幂的乘积}}$$

在天然水溶液中,一般认为溶解物质在溶液中是相互平衡的。应用计算机程序可以计算水样中呈平衡的各溶解物种的浓度。其基本的假设是单一的含水相内的均一平衡。例如,在溶液中自由的 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 与离子对 CaSO_4^0 , CaCO_3^0 呈平衡,质量作用定律方程则可将

① 为书写和作图方便,常将 $m_{\text{Ca}^{2+}}^T$ 写成 ΣA 的形式。

自由离子活度与离子对活度联系起来,即

$$\frac{a_{\text{CaSO}_4^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} = K_{\text{CaSO}_4^0} \quad (1.5)$$

$$\frac{a_{\text{CaCO}_3^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}} = K_{\text{CaCO}_3^0} \quad (1.6)$$

在式(1.5)和式(1.6)中, $K_{\text{CaSO}_4^0}$ 及 $K_{\text{CaCO}_3^0}$ 是 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 分别结合成 CaSO_4^0 和 CaCO_3^0 的缔合常数(即离解常数的倒数)。据式(1.1)和式(1.2)以及对水活度的规定,可得出 Ca^{2+} 在天然水溶液中的摩尔浓度,即

$$m_{\text{Ca}^{2+}}^T = m_{\text{Ca}^{2+}} \left\{ 1 + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}} K_{\text{CaSO}_4^0}}{\gamma_{\text{CaSO}_4^0}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}} K_{\text{CaCO}_3^0}}{\gamma_{\text{CaCO}_3^0}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-} K_{\text{CaHCO}_3^+}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{OH}^-} K_{\text{CaOH}^+}}{\gamma_{\text{CaOH}^+}} \right\} \quad (1.7)$$

对其他的物质,也可写出相似的结果,只要将总的摩尔浓度(例如 $m_{\text{Ca}^{2+}}^T$)与关键的物种的摩尔浓度(如 $m_{\text{Ca}^{2+}}$)联系起来就可得出此关系式。在某些计算机程序中输入的离子有: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , NO_3^- , SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , Br^- , S^{2-} , 而关键物种为 HCO_3^- (Wigley, 1977)^[1]。这是由于在正常的天然水溶液中,它起电荷平衡与调节作用。

由此可见,根据所有的化学平衡方程以及质量作用定律,便可形成一组复杂的非线性代数方程,这组方程通常能凭借计算机算出溶液中所有各个化学物种的摩尔浓度。

三、德拜-休克尔方程

为利用因子式(1.5), (1.6)及(1.7),必须知道所有物种的活度因子。活度因子与溶液的离子强度有关。离子强度(I)是溶液中带电离子总浓度的度量,定义为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_{x_i} (z_i)^2 \quad (1.8)$$

式中, z_i ——溶解物种 x_i 上的电荷数;

m_{x_i} ——溶解物种 x_i 的摩尔浓度。

对于离子强度小于 0.1 的溶液,带电物种的活度因子可用德拜-休克尔方程来确定,即:

$$-\lg \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} \quad (1.9)$$

式中, A, B 已知,并为温度的函数(表 1.1), a_i 是一种与 i 离子有效直径有关的常数(表 1.2)。这个方程和它的修正形式[见式(1.10)]均与 Mac Innes 经验规则有关,利用 Mac Innes 经验规则对高离子强度的情况也能得出极好的结果。

对离子强度大于 0.1 的情况(海水的 I 值约为 0.7),可将式(1.9)扩展成下面的形式,这是个经验公式,并引入一个参数 b_i :

$$-\lg \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} + b_i I \quad (1.10)$$

方程式(1.10)是根据已知测定的活度因子而得出的。参数 a_i, b_i 是经验常数,不同离子的 a_i, b_i 值是不同的。对许多物种, b_i 为零。Truesdell 和 Jones 的 WATEQ 计算程序以及 Plummer

等的 WATEQF 计算程序中均有 b_i 值^[3,4]。Robinson-Stokes 给出的不同电解质的 a_i, b_i 值列于表 1.3。

表 1.1 德拜-休克尔方程中的 A, B 参数值
(据 Helgeson and Kirkham, 1974)^[2]

$T(^{\circ}\text{C})$	A	$B(\times 10^{-8})$
0	0.491 1	0.324 4
25	0.509 2	0.328 3
50	0.533 6	0.332 5
75	0.563 9	0.337 1
100	0.599 8	0.342 2
125	0.641 6	0.347 6
150	0.689 8	0.353 3
175	0.745 4	0.359 2
200	0.809 9	0.365 5
225	0.886 0	0.372 1
250	0.978 5	0.379 2
275	1.096 0	0.387 1
300	1.255 5	0.396 5

表 1.2 德拜-休克尔方程中某些离子的 a_i 值^{[2][1]}

$a_i(\times 10^8)$	离 子
2.5	$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+, \text{Ag}^+$
3.0	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{ClO}_4^-$
3.5	$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{HS}^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-$
4.0	$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{HSO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{ClO}_2^-, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
4.5	$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_2^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{SeO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, (\text{H 柠檬酸})^{2-}$
5.0	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$
6.0	$\text{Li}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
8.0	$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$
9.0	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$ 和三价的稀土元素
11.0	$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$

注:1)据 Helgeson and Kirkham, 1974。

表 1.3 各种电解质的 a_i 、 b_i 值¹⁾

电解质	$a_i (\times 10^8)$	b_i
HCl	4.47	0.1145
KCl	3.63	0.015
NaCl	3.97	0.045
LiCl	4.32	0.098
HBr	5.13	0.12
KBr	3.85	0.02
NaBr	4.24	0.052
LiBr	4.56	0.11
AgNO ₃	5.0	-0.271
KBrO ₃	5.5	-0.247
SrCl ₂	4.61	0.052
BaCl ₂	4.45	0.040
AlCl ₃	5.0	0.0703
UO ₂ Cl ₂	5.4	0.069

注:1)表中给出的值为 Robinson-Stokes 所提供的。(转引自 Helgeson, H. C, et al, 1974. [2])

由式(1.10)可以看出,对中等离子强度的情况,若增加离子强度,则活度因子减小。对某些不带电的化学物种(如 CaSO_4^0 , CaCO_3^0 离子对),可用经验关系式

$$\gamma = 10^{0.1I} \quad (1.11)$$

来确定活度因子值。

对 H_2O 的活度因子及活度,可由下式计算

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0.017 \sum_{i=1}^n m_i \quad (1.12)$$

式中, $\sum_{i=1}^n m_i$ ——所有溶解物种摩尔浓度的总和。

四、电价平衡

对任何水样,正、负离子所带的正、负电荷的总和必须遵循电中性原则,这是溶液化学热力学计算的基本条件之一,可用数学形式表达成

$$\sum_{i=1}^n m_{x_i} z_i = 0 \quad (1.13)$$

式中, m_{x_i} ——溶解物种 x_i 的摩尔浓度;

z_i ——溶解物种 x_i 所具有的电荷(带正、负号)。

由于化学分析上的误差或由于样品中存在未进行测定的成分,所以当比较正、负电荷总数时,常会发生电荷不平衡,产生正的或负的电荷过剩的现象,也就是式(1.13)代数和不等于零。这种不平衡的程度与所用的化学分析方法的完善程度和准确性有关。如果得出显著的电价不平衡的分析结果,则这种分析数据的可靠性是值得怀疑的。

电价不平衡的程度可用电价平衡误差(CBE)来测定,定义为

$$CBE = \left\{ \frac{\sum_C m_{x_i} z_i + \sum_A m_{x_i} z_i}{\sum_C m_{x_i} z_i - \sum_A m_{x_i} z_i} \right\} \times 100\% \quad (1.14)$$

式中,总和符号上的 C,A 分别为阳离子和阴离子。如果电价平衡误差 CBE 的值超过 5%,则其数据不可取。此时,需要仔细检查化学分析的误差、单位的换算,或是否漏掉了一些物种未进行分析。例如,当硫酸盐、氯化物等物种确实存在却忽略了分析的话,则可能会造成很大的误差。

第二节 饱和指数 SI(Saturation Index)

当水溶液与矿物(如方解石)达到饱和时,那么反应



是一种可逆平衡反应,常温下,其质量作用定律表达式为

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CaCO}_{3(c)}}} = 10^{-8.48} \quad (1.16)$$

纯固体物活度规定为 1,即 $a_{\text{CaCO}_{3(c)}} = 1$,则 $K_{sp} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8.48}$ 。 K_{sp} 称为溶度积常数,它可以通过热力学计算求得。至于各溶解组分在天然水中的含量则要取决于一定温度下方解石是否发育、表面积多少、水滞留时间长短、抑制剂的存在与否等因素。如果溶解与沉淀反应呈平衡,那么由水样分析结果所计算的离子活度积 IAP(ion activity product)必定与热力学计算的矿物溶度积常数 K_{sp} 相等,即

$$(a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{水样}} = (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{平衡}} = 10^{-8.48} \quad (1.17)$$

或者说

$$\frac{(a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{水样}}}{(a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{平衡}}} = \frac{\text{IAP}}{K_{sp}} = 1 \quad (1.18)$$

天然水中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的量是变化的,它们 IAP 的值可变化几个数量级。为对这种实际状态与理论平衡状态的差别进行比较和了解,人们通常用其比值之对数,称为饱和指数(SI)来说明问题,定义为

$$\text{SI} = \lg \frac{\text{IAP}}{K_{sp}} \quad (1.19)$$

如果 $\text{SI}=0$,则矿物与水溶液呈现平衡;如果 SI 值为正,溶液呈过饱和,可能有作为沉淀物的矿物形成;如果 SI 值为负,溶液呈不饱和,矿物趋向于溶解。即

$$\lg \frac{\text{IAP}}{K_{sp}} = 0, \text{呈饱和}$$

$$\lg \frac{\text{IAP}}{K_{sp}} > 0, \text{呈过饱和}$$

$$\lg \frac{\text{IAP}}{K_{sp}} < 0, \text{呈不饱和}$$

为进一步认识 SI 的性质,可以利用自由能的形式来进行说明。DI 称为不平衡指数(Disequilibrium Index),定义为