



# GeoTVP 热力学数据处理平台 使用手册

名 称	基于 R 的地球热动力学数据可视化与动态解译平台
单 位	中南大学地球科学与信息物理学院
团队成员	赵红涛 宋雪琪 尚龙祥
指导老师	于淼 Jeffrey Dick
队长及电话	叶祥鹰：18890097900

---

# 目录

---

一、 开发概述.....	3
1.1 作品背景.....	3
1.2 作品应用前景.....	4
1.2.1 生产工作.....	4
1.2.2 科研工作.....	6
1.3 未来开发潜力.....	7
二、 需求分析.....	7
2.1 计算软件及数据库.....	7
2.2 社会需求分析.....	9
2.2.1 目前软件的对比.....	9
2.2.2 软件目标群体.....	10
2.3 软件设计分析.....	10
三、 功能设计概述.....	10
3.1 功能概述.....	10
3.2 主要开发工具介绍.....	12
3.2.1 R 平台介绍.....	12
3.2.2 Shiny 网页包介绍.....	13
3.2.3 CHNOSZ 数据库.....	13
3.3 软件搭建.....	14
3.3.1 软件计算原理——以 Eh-pH 为例.....	15
3.3.2 软件开发流程.....	18
四、 作品运行环境.....	21
五、 作品制作周期.....	21
六、 团队宣言.....	21
七、 团队介绍（包括个人专业介绍及分工，团队/个人照片 1-3 张）.....	21

---

## 一、 开发概述

**GeoTVP —— 地球热动力学数据处理平台** (Geochemical Thermodynamics Visualization Platform), 是首个公开的免费地球热动力学 web 端数据处理软件。

在地质过程中, 存在着复杂的化学反应过程。对于任何一个化学反应, 都可以用热力学数据预言反应的方向。目前材料、冶金学科已经有自己成熟的热力学数据处理软件, 但地质领域却几乎没有此类软件。自上世纪中期 Goldschmidt 首次将热力学中的吉布斯相律引入变质岩石学开始, 热力学数据库逐步建立。处理和运用这些热力学数据库, 我们可以进行深部成矿预测, 矿物元素分配行为, 环境污染调查等具经济和科学价值的研究。

相图是一种热力学数据可视化处理的可靠方法。它的优点: 直观易懂, 撇开了抽象的化学热力学原理, 深受广大科技人员的欢迎。目前传统的热力学相图处理软件, 往往就是展示已经储存好的底图, 无法根据随需求而变换, 难以发现热力学数据间的联系及规律。因此, 我们开发了 **GeoTVP** 目前可以实现的功能有地球热动力学相图动态绘制与计算, 热动力学数据查询, 热动力学文献查询等功能。你可以通过 [www.geotvp.cn](http://www.geotvp.cn) 使用平台。

### 1.1 作品背景

互联网+地学是目前地学界前沿的交叉学科, 具有广阔的应用前景。依托中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 2016 年第十五届全国数学地质与地学信息学术研讨会在中南举办。中南大学在地学数据信息化方面有着扎实的基础, 建设有自己的地球热动力学数据库和教师队伍, 为我们的工作提供了数据库资源和技术支持。

地球化学热动力是一门有着大量数据和众多函数的学科, 非常适合利用计算机模拟。特别是近些年来, 地球化学热动力学理论研究学者深入研究, 使得地球化学反应热动力学平衡模型与规模不断完善, 应用领域不断扩大, 自上世纪 50 年代以来, 国内外的不少学者把热动力学理论用于研究矿物、岩石和地球化学问题, 至今, 在国内外公开发表的论文中, 热动力学方面的内容已经有了很可观的比例, 积累了大量的矿物热动力学数据 (图 1)。

绘制相图是一种便捷实用的热力学可视化处理方法, 也是目前热力学数据处理软件的主要功能。相图的优点是直观易懂, 它将抽象的热力学原理, 直接展示为体系的反应图像, 在地质研究中有很多

---

---

的运用。例如：通过 Eh-pH 相图解释大姚铜矿分带模式；通过氧逸度-pH相图解释银铜金矿的溶解和沉淀；通过相图模拟矿渣污染元素在环境的迁移等等。

尽管相图在地质工作中有很大应用潜力，但是地质过程中涉及的条件十分复杂，普通的热力学处理软件不能进行准确处理。目前地质工作者往往使用一些统计软件或者人脑计算绘图，处理过程耗时且结果不准确，限制了许多地质科研和生产工作的开展。

随着计算机科学发展，R 语言是目前大数据处理的热门语言，是实现地球热力学的数据处理的良好平台。鉴于市面上缺乏适用于地球热力学动态解译的相图绘制软件，国外鲜有的收费平台使大多数地质研究人员望而却步，我们借助于 R 语言平台 CHNOSZ 热力学数据包，开发了 GeoTVP——地球热动力学数据处理平台（Geochemical Thermodynamics Visualization Platform）。

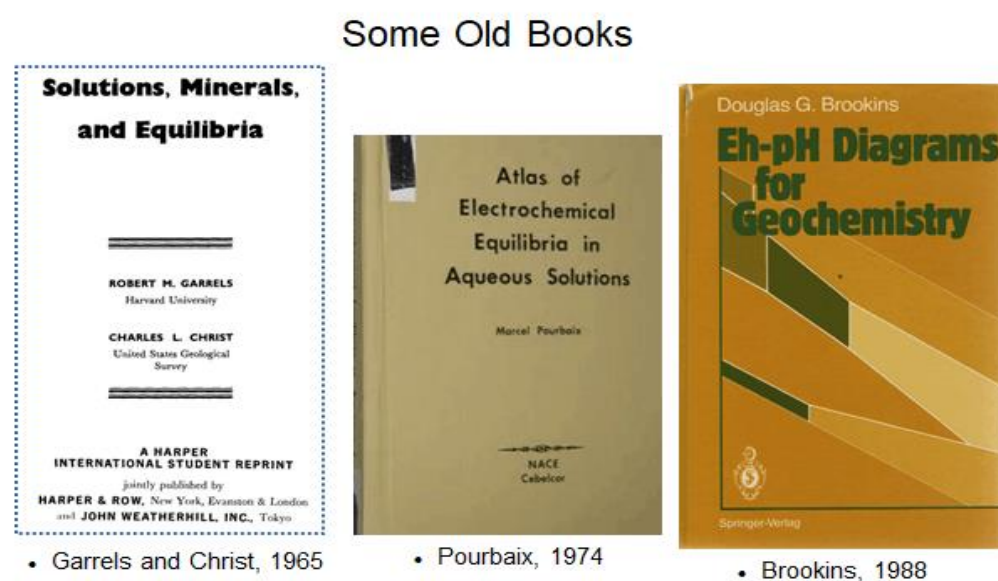


图 1 传统热力学数据资料

## 1.2 作品应用前景

### 1.2.1 生产工作

矿产资源是国家命脉，寻找矿产是地质工作最具经济效益的目的。人们为了获取的矿产资源，往往对矿区地质过程进行详细研究。

---

而成矿作用很大一部分在液体中发生，溶液中许多因素影响反应进行，相同的反应物在不同的温度、氧逸度、pH 值等条件下就会生成不同种类、不同比例的物质。

地质工作者一般利用矿床学的知识开展找矿工作，即研究矿床的地质特征、形成条件、成因和分布规律，将野外观察测量所得与同地区、同类型地质资料进行对比分析，进而预测目标地区的矿产资源情况。这种方法要求工作人员大量得查阅文献，还要有较高的数据整理能力。当成矿作用与溶液有关时，工作人员需要利用地球化学知识对测量数据进行计算，反应关系式和标准数据的缺乏使这个过程十分艰难。

GeoTVP 集合了大量目前的研究成果中的热力学数据，并使用模型计算理想和非理性状态的反应。这类模型使地质工作者可以在输入数据和物质后，直观得到反应生成物图像和共生组合，从而是找矿工作最有力的参考资料。

例如氧化还原电位 (Eh) 和酸碱度 (pH) 阐明元素地球化学行为来说是一种较为实用而直观的方法，自然环境中可能发生的各种氧化还原反应，取决于介质的氧化还原电位 (Eh) 和酸碱度 (pH)，因而可以用 Eh-pH 图描述溶液中各种热力学平衡，确定可能存在的化学反应以及各种矿物相之间的稳定与变化趋势，在解释元素共生方面也十分便捷。Eh-pH 图的运用并不需要很多热力学知识，因此在各个领域研究方面都是一个直观实用的工具。如在地质找矿过程中，存在矿床分带受 pH 值控制的情况 (大姚铜矿图 2.1)。

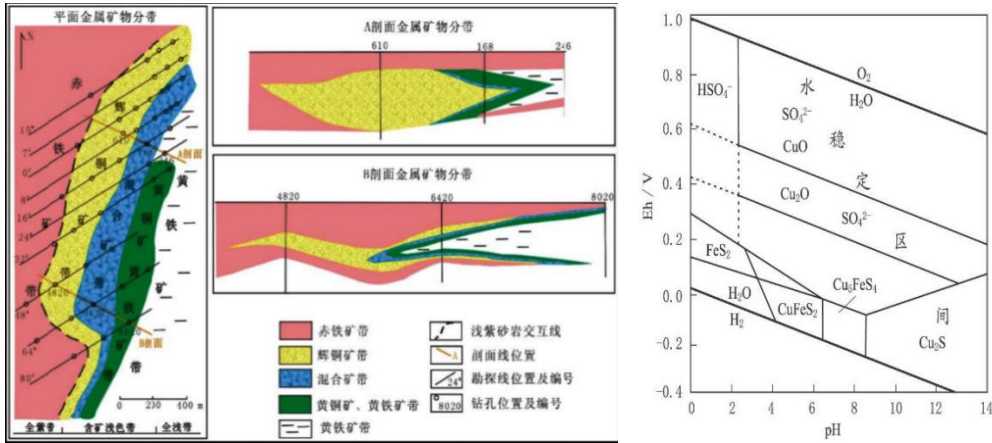


图 1.1.大姚铜矿金属矿物分带图及相图

大姚铜矿的热力学数据分析结果表明：

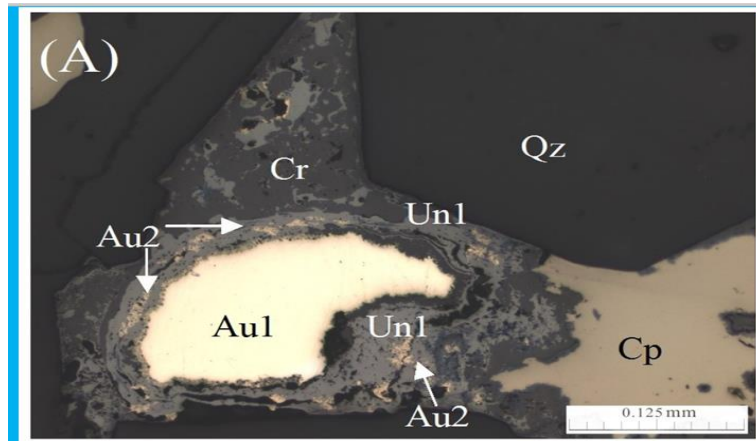
(1)、pH>6.23 时，碱性胶结物处富矿明显，在进一步工作中便可以通过胶结物间接指示找矿。[\(Zhang yang et al,2013;Gao et al 2010\)](#)。

(2)、结合右边的相图，我们可以确定矿床的分带种类及分布规律。我们进一步通过相图指明成矿演化的大致方向，可以确定成矿大致位置。



### 1.2.2 科研工作

目前科研工作中对热力学相图的需求较大。从 google 学术搜索结果来看，仅以 Eh-pH 相图为论文标题的文献就达 16000 篇。地质科研领域中解释矿床成因，环境污染评估，模拟岩浆演化过程都会用到热力学相图。例如：利用氧逸度-pH 相图解释微区矿物共生组合



1.2 矿物微区岩相图像

这是日本某地区金银铜矿床样品的微区岩相照片。在这幅图中游离态 Au 的环带的形成过程，Au 与 Cr 及周围矿物的关系探究对模拟该地区金属沉积过程十分重要。涉及 Au-Ag-Cu-S-O 反应体系十分复杂，目前没有一款热力学软件可以直接模拟出反应相图。目前我们在尝试运用 GeoTVP 完成这项工作。

利用 GeoTVP 有能力完成如下地质科研工作：

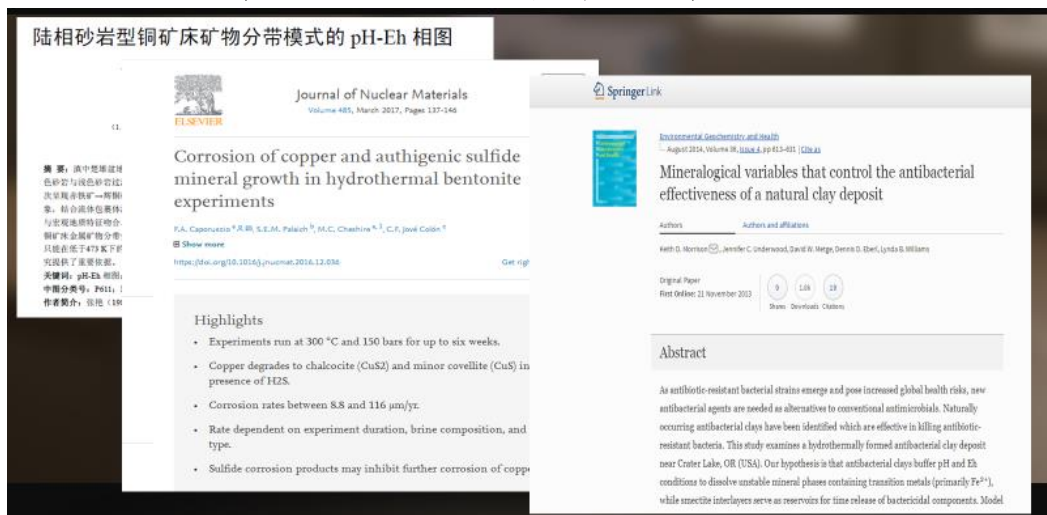


图 1.3 科研工作中的应用

- [\(Aksu and Doyle, 2001\)](#) Complexation of copper with glycine species—copper
- [Morrison et al. \(2014\)](#) — Eh–pH mineral stability diagram for the Fe–S–O–H system

- 
- [Caporuscio et al. \(2017\)](#) — Eh–pH diagram for Cu–S–Cl–H<sub>2</sub>O (incl. copper, cuprite, chalcocite) at 200 and 300 °C
  - [Schmidt \(2017\)](#) — Eh–pH diagrams for C–O–H, S–O–H and Fe–O–H systems
  - [Möller et al. \(2017\)](#) — logK of anorthite-albite ion exchange reaction (0 to 150 °C)
  - [Matteo et al. \(2018\)](#) — log<sub>a</sub>CO<sub>2</sub>–pH diagram for Ca–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> at  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  to 1 bar
  - ...more

### 1.3 未来开发潜力

地质资料是国家重要的战略资源，是国民经济建设和地球科学研究等的依据和基础。当今时代，随着信息技术的发展，互联网、云计算、大数据技术越来越多的应用到我们的日常生活中。在未来互联网将是人们工作的载体，是我们不可缺少的工具。地球热力学分析是地质研究一项有利的工具，而如果能将它与互联网进行联系，对于日后地质学上的一系列研究勘查都会是一件很便利的事。

目前冶金、材料学科的热力学数据处理功能已经很完善，而地质领域的地球热力学处理软件却寥寥无几。其原因在于，地球热力学相对与传统热力学更加困难，条件更加复杂，早期的编译语言不能对这些庞大数据进行利用。随着计算机技术发展，我们可以利用专业的大数据处理语言 R 对地球热力学数据进行可视化处理。目前我们还主要以 Eh–Ph 相图的形式进行数据处理。但除此之外，地球热力学还有热力学平衡计算，活度图，及其他系列特殊图等方向在地质研究中运用。暂时还没有完整的地球热力学软件对这些功能进行开发，未来开发的潜力巨大。

## 二、需求分析

### 2.1 计算软件及数据库

为了更好分析需求之前，简要介绍下几个常见的、现在用于电化学、湿法冶金、火法冶金、化学腐蚀等领域的各种计算软件和热力学数据库。目前的软件主要用于水溶液、纯物质、相图、非理想混合气体、合金等方面的模拟。

#### (1) F \* A \* C \* T

由 École Polytechnique de Montreal 和 McGill 两所大学于 1976 年联合研究开发的 F\*A\*C\*T (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics)，是用于化学冶金计算和热力学性质的化学热力学

---

分析工具。经过多年的发展, F\*A\*C\*T 已形成一个完整的数据库, 能为 FactSage 软件提供经过严格自洽评估的热力学数据。全球已有许多大学、国家实验室和工业研究中心将该软件应用于火法及湿法冶金、化学工程、化学腐蚀、无机化学、环境工程等化学热力学领域。

## (2) FactSage

FactSage 是 2001 年推出的，拥有最完整数据库的化学热力学计算系统之一，它融合了 F\*A\*C\*T 和 ChemSage 的热力学数据包。由 Thermfact/CRCT（蒙特利尔，加拿大）和 GTT-Technologies（亚琛，德国）经过 20 多年的努力共同研发。FactSage 由一系列的信息文件，数据库，以及能进入各种纯物质和溶液数据库的计算处理模块组成。广泛应用于材料科学，火法冶金，湿法冶金，腐蚀和地质等科学领域。它也被用于大学和研究生教学和研究。

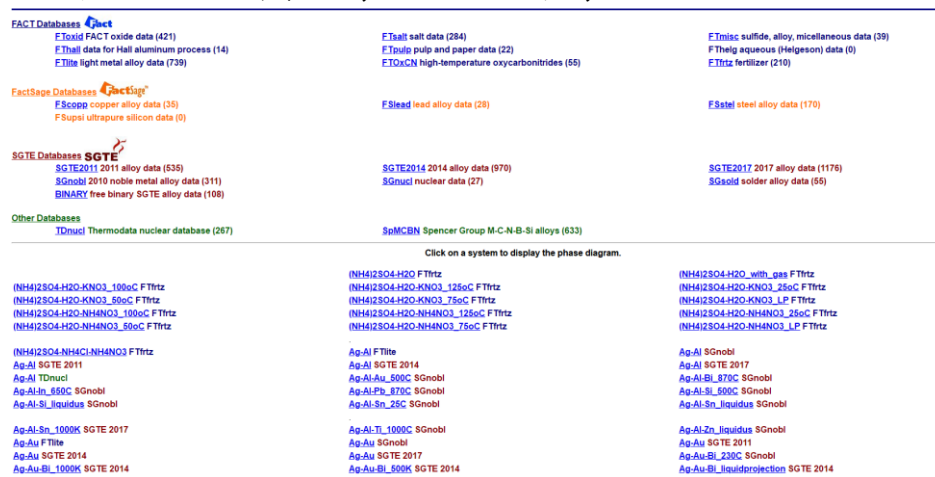


图 2.2 factsage 数据库

### (3) SOLGASMIX-PV

该软件常用于计算气相及固相混合物化学体系的平衡。化学平衡计算涉及一定限定条件下（使得自由能最小）的系统组成，这些限定条件包括体系中某元素的量恒定不变，恒压或是恒容 SOLGASMIX -PV 能计算气相，固相溶液，化学计量系数变化或不变的固相体系。该软件往往假设气体的总体积或总压恒定固相的活度为一定单位的倍数，或溶液处于理想状态，虽然只要提供活度系数也能处理非理想状态。

(4) HSC

HSC 利用其他程序的计算功能代码, 集成了其他计算机软件的设计思想。用于化学反应平衡和过程的模拟, 便于新处理方法的研发或原有工艺的改进。HSC 数据库根据体系中单一物质的热力学性质组成, 其包含的物种数已经超过一万个。虽然没有对这些数据进行严



---

格的自洽评估，但在数据的快速访问和查询上有很大优势，而使用者可以根据文献加以判断进行取舍。该软件的数据库包含了物质的化学名、分子式、熔沸点和水溶性等数据。

#### (5) The Geochemist's® Workbench (GWB)

GWB 是重要的地球化学模拟软件，广泛应用在环境地球化学、油气地球化学以及矿床地球化学等领域。运用计算机模拟众多的复杂地球化学反应过程，通过量化模型来了解沉积成岩和热液变化、开发探明矿床、确定污染物迁移规律、预测矿床和油藏物质演化。

## 2.2 社会需求分析

社会需求分析的基本任务是准确描述软件使用的目标群体及推广市场。是软件开发的前期调查，描述软件对社会及行业发展的意义。

### 2.2.1 目前软件的对比

目前，结合上述各种热力学计算的商业软件能用于科学研究和工业生产，总结有以下问题：

- (1) 地球热力学理论是地质与热力学理论的结合，相对来说处理更加困难。加上地质过程中的物理化学环境相当复杂，专用于地球热力学处理软件非常匮乏。目前最完善的是 GWB 软件，但因为有商业版权，并且其功能并没有完善，所以并没有在地质领域广泛使用。
- (2) 目前材料冶金的热力学处理软件较为完善，但因为数据来源非地质数据，所以最终成图并不能在地质领域中很好的应用。
- (3) 功能繁多，难于上手使用，只适用于专业人员适用。

GeoTVP 是首个公开的免费地球热动力学 web 端数据处理软件。对以上问题进行了优化：

- (1) chnosz 收集的热力学数据库均来自地球化学文献中，非常适用地球热力学的模拟计算。
  - (2) 编译语言 R 是专业的大数据处理及绘图平台。插件丰富，消耗内存小，有利于地质大数据进一步挖掘。
  - (3) 基于互联网端开发软件，用户使用方便。简洁的 UI 设计，初学者上手也很感觉。
  - (4) 数据库开源，无使用限制。
-

---

### 2.2.2 软件目标群体

GeoTVP 适合工程技术人员，科研人员以及物理化学相关专业的学生使用。具体应用在 1.2 应用前景部分已经详细说明。

## 2.3 软件设计分析

软件设计分析的基本任务是准确描述软件应该实现的目标，需求分析是软件开发的基础，它把软件的功能和性能的总体概念分解为具体的需求说明书。

GeoTVP 热动力学软件的用户需求包括：

(1) 友好的人机交互界面，易于掌握操作，用词精简，无歧义，图形意义明确。

(2) 网页启动应在可接受时间内完成，通过鼠标和键盘就可进行所有操作。

(3) 对于物质的输入输出量要精确。

(4) 计算结果准确，结果简单明了，能得出相图中 pH 值，各溶液组分的物质的量，各固相生成物的量，并且结果数据能保存、打印。

(5) 重复往体系中加入固定量的组分时，系统自动进行输入数据运算，进行多点计算。对于多点计算，能进行图形显示以便反映矿物成矿热动力学规律。

结合以上需求分析，我们开展了软件的设计工作。

## 三、 功能设计概述

### 3.1 功能概述

在任意终端浏览器中输入网址 [www.geotvp.cn](http://www.geotvp.cn) 进入网站，GeoTVP 目前包括三个部分，主页，工作面板，检索目录。

GeoTVP 主界面如下：

---

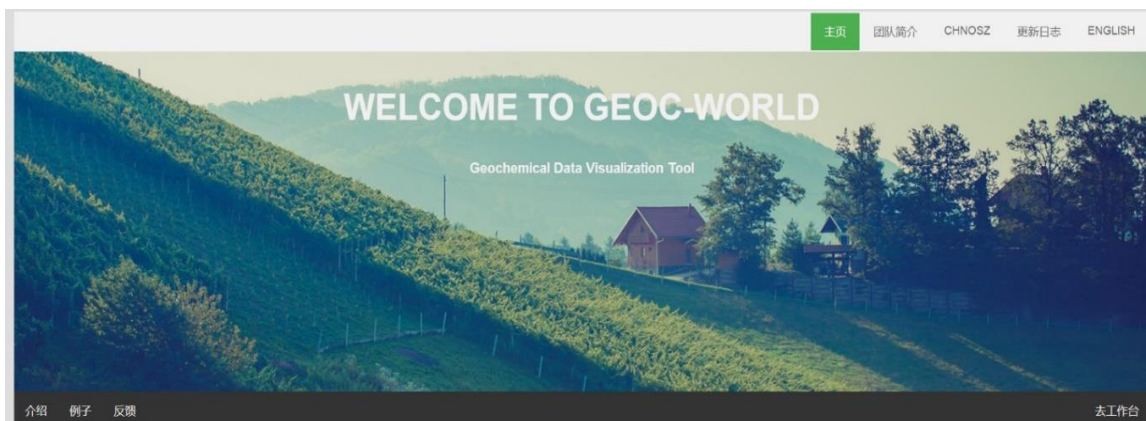


图 3.1 网页主界面

在主页，点击上方导航栏可以看到我们团队成员的具体介绍，更新日志，以及进入英文版的平台。中部你可以看到 GeoTVP 的简单介绍和操作方法。底部有一个简单的示例，通过示例你可以看到 GeoTVP 的可视化过程。

点击去工作台进入 GeoTVP 的工作面板，目前完善的是 pH-Eh 成图面板，可以绘出所有地质环境中金属矿物的相图。下面以铁的相图为例，先呈现的是 Fe-O-H 的基础相图。

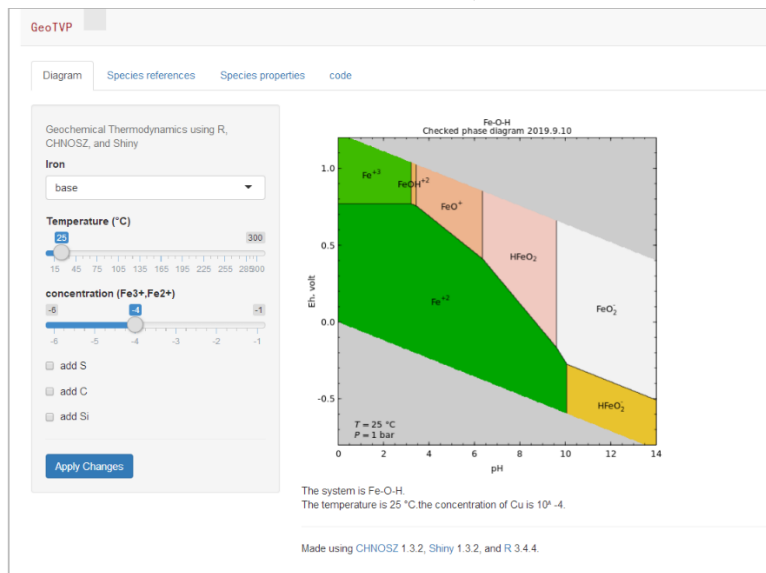


图 3.2 工作面板

你可以改变相图的物理化学条件，例如温度和物质浓度，点击确认成图。你也可以在反应系统中添加 S 和 C，得到 Fe-C-S-O-H 的系列相图。

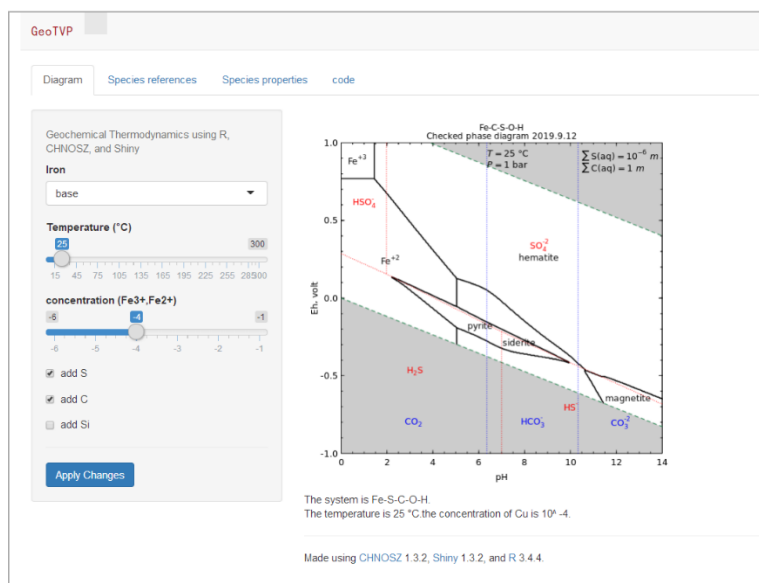


图 3.3 工作面板

GeoTVP 拥有高度的自由度，你可以得到反应系列任何条件下的相图。可以直观观察随着条件改变，相图各成分的变化规律。更方便的是你不需要查找资料，不需要亲自利用化学反应方程式计算绘图，只需要一部联网的手机或者电脑就可以完成这一复杂的工作。对比传统的相图绘制方法，绘制一幅相图往往需要几个小时。对比其他非专用于地质的热力学数据处理软件，geoTVP 能绘制出更符合地质条件的相图。因此，GeoTVP 对于科研人员和高校学生来说，是一个十分快捷，高效的地球热力学处理工具。目前可以实现的功能有热力学部分相图绘制，热力学文献检索，以及热力学平衡计算。我们还为您整理了目前开发的所有功能，你可以在目录页面中搜索你需要的相图系列和功能。

## 3.2 主要开发工具介绍

### 3.2.1 R 平台介绍

R 语言是近年来越来越受人们追捧的统计计算和统计成图的工具，有人曾这样说：“如果说统计学是人类历史上的一次伟大跨越，那么 R 语言就是帮助统计学家走的更远的一双翅膀。” R 作为一个独立的，完善的，统一的系统有属于自己的一组套件：有效的数据存储和处理功能，一套完整的数组（特别是矩阵）计算操作符，拥有完整体系的数据分析工具，为数据分析和显示提供的强大图形功能，源自 S 语言的一套完善、简单、有效的编程语言（包括条件、循环、自定义函数、输入输出功能）。它可以提供一些集成的统计工具，但更大量的是它提供各种数学计算、统计计算的函数，从而使使用者

---

能灵活机动地进行数据分析，甚至创造出符合需要的新统计计算方法。正是因为这些突出的优势，R 语言已经逐渐成为社会上主流的数据处理软件，被广泛应用于生物统计、商业数据分析、机器学习和数据科学等领域。

### 3.2.2 Shiny 网页包介绍

Shiny 是由 Rstudio 基于 R 语言开发的网页包。其简明扼要的语句和借助 R 语言形成的强大计算能力使得开发者能够更从容便捷地开发出自己想要的交互式网页程序，免去了学习 Java, Javascript, HTML, CSS, PHP 等程序语言的漫长过程。Shiny 是一款在 R 语言框架下的网页程序，因此开发 Shiny 程序只需要 R 语言编程基础，这对于编程基础相对薄弱的地质学工作者来说是十分便利的。在 R 强大的图像功能的帮助下，用户只需通过网页内嵌的部件调整相关数据即可实现个性化的需求，而这些是传统的相图查询系统所不能实现的。简言之，Shiny 是一款近年新开发出的更便捷更直观的网页程序开发程序包，能够快速定制出所需要的网页程序，同时它具有强大的计算能力和将用户输入的数据实时反馈成图的技术，使之成为我们用于搭建地球化学热动力学相图的绝佳工具。由于使用 Shinyapp 时，工作台是不会显示在用户界面中的，所以繁杂的任务命令都会被简单的拖动或点击动作所代替，Shiny 出色的成图能力也使得用户不需要长时间等待图像的生成。Shiny 还可以将做好的网页程序上传至服务器，用户只需通过互联网浏览器即可使用，不再需要下载、更新等复杂步骤，只需打开网页就可以进行工作。

### 3.2.3 CHNOSZ 数据库

CHNOSZ 是由本项目指导老师 Jeffery 教授（中南大学地信院）开发的一款基于 R 语言的程序包，于 2008 年公布，填补了相关领域交互式开源程序的空白，在各大操作系统上均可免费使用。

CHNOSZ 的地球化学热动力学数据库来源于“OrganoBioGeoTherm”，CHNOSZ 的默认数据库被命名为 obigt，所有相关的数据资料都储存在其中。除了默认的数据库之外，CHNOSZ 还提供了一些可选数据文件，以便计算较新模型或者重新计算更早之前的模型。使用 add.obigt 函数即可将想要的数据添加进数据库中，add.obigt 函数也用于读取用户的数据文件。

在热动力学模型方面，CHNOSZ 集合了目前研究的最新成果，使用了 Berman (1988) 的矿物数据，在溶液和超临界水的默认计算中使用了 SUPCRT92 的 H2O92Fortran 子程序的模型计算热动力学。可

---



在程序里的 subrt 的”IS”参数中进行设置以实现非理想状态下的计算，扩大了程序的计算范围。在热动力学模型方面，CHNOSZ 集合了目前研究的最新成果，使用了 Berman (1988) 的矿物数据，在溶液和超临界水的默认计算中使用了 SUPCRT92 的 H2O92Fortran 子程序的模型计算热动力学。可在程序里的 subrt 的”IS”参数中进行设置以实现非理想状态下的计算。

### 3.3 软件搭建

GeoTVP 是基于互联网的 web 平台，用户在有互联网的情况下，可以在任何地区和设备使用平台。搭建平台为 R 语言及 HTML 语言，运用到 CHNOSZ 热动力学数据包及 shiny 包。而 R 语言是数据挖掘和大数据处理方面优秀的编程语言，可以实现对数据规律的充分挖掘。同时 Shiny 具有强大的图形处理和数据可视化能力，能够更加直观地展现数据处理结果。本团队致力将现有的地球化学热动力学数据构建成库 (CHNOSZ)，通过 R-shiny 进行数据分析、处理建立一系列地球化学模型将复杂的热动力学数据可视化。

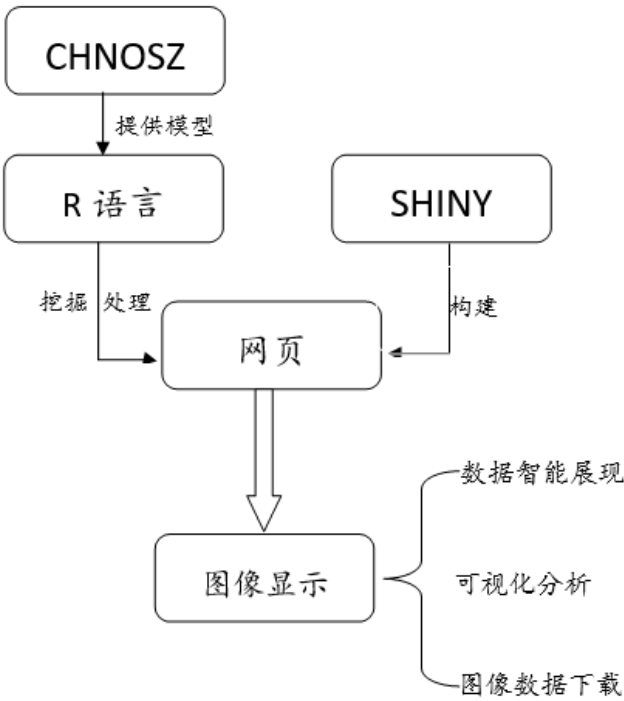


图 3.4 整体开发框架图

### 3.3.1 软件计算原理——以 Eh-pH 为例

表 1 H<sub>2</sub>O 在 Eh-pH 图中的数学模型

在 1atm, 25°C 条件下, 水稳定场的上限取决于水与氧气之间的平衡	在 1atm, 25°C 条件下, 水稳定场的下限取决于以下平衡
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(\text{气})$
$Eh = 1.23 + \frac{0.059}{4} \lg P_{O_2} - 0.059 pH$	$Eh = -\frac{0.059}{4} \lg P_{H_2} - 0.059 pH$
$\downarrow P_{O_2} \leq 1$	$\downarrow P_{H_2} \leq 1$
$Eh = 1.23 - 0.059 pH$	$Eh = -0.059 pH$

平台地球热力学计算利用矿物成矿过程中各相间及成矿溶液中各物种间的质量平衡和电荷平衡, 对成矿过程进行热力学分析, 建立数学模型及热力学数据库, 通过数值计算方法求解数学方程得到考查变量的值。根据矿物成矿过程中的热力学原理, 过程涉及到固相溶解反应即固液平衡、液相溶液中各物质间的平衡, 液相中的离子络合反应平衡和气液相平衡。列出过程中的各平衡的牛顿-拉普拉斯方程, 并且考虑到水的活度和液相中各离子的离子活度, 得到非线性方程组形成雅可比矩阵。通过求解线性方程组得到成矿过程同期平衡时的非线性方程组的近似解。在水溶液中的各物种都有一种主要化合价存在方式, 如铁的主要存在化合价为+3, 考虑到成矿过程的成矿环境, 可以将成矿水溶液中的某元素看作为完全以主要化合价形式存在, 如溶液中的铁可以看作都是以三价铁的形式存在。

表 2 计算中使用的部分离子活度数据(298.15K)

物质（状态）	$\Delta G_f^0(\text{kJ/mol})$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-78.95
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-4.69
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{c})$	-742.53
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{c})$	-1015.86
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{c})$	-696.82
$\text{FeCO}_3(\text{c})$	-666.98
$\text{H}_2\text{O}$	-228.587

现以铁及其化合物在水溶液中的存在为例，介绍 Eh-pH 图制作过程

在溶液中，矿物的稳定条件和平衡关系取决于溶液的 pH、Eh 及溶液中各种离子的活度。计算 Eh 值，常选用如下公式：

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

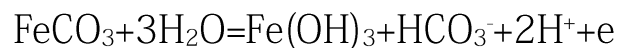
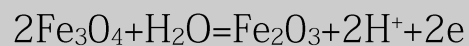
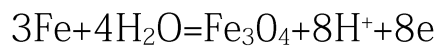
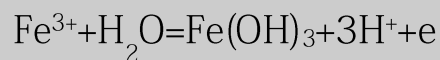
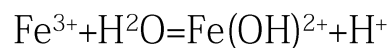
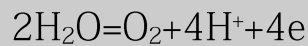
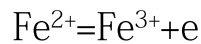
式中：F.法拉第常数，其值为 96500C/mol;R.理想气体常数，其值为 8.314J/(K · mol);n.氧化还原反应中得失电子数。

在图 2 中下限为  $\text{H}^+$ 和  $\text{H}_2(\text{PH}_2=1\text{atm})$ 间平衡，上限为  $\text{O}_2(\text{PO}_2=1\text{atm})$ 和水之间的平衡，由图可知当电势低于下限时水被还原而分解出： $\text{H}_2$ 和  $\text{O}_2$ ，高于上限时水就可能被氧化而分解出  $\text{H}_2$ 和  $\text{O}_2$ ，在上限与下限之间水不可能分解出  $\text{H}_2$ 和  $\text{O}_2$ ，所以它代表了在一定条件下(图 2 中指个大气压下)水的热力学稳定区，由于许多矿物的反应在天然水中进行，所以这两根线经常出现在 Eh-pH 图上。

$$\begin{aligned} \text{对于 } \text{Fe}^{2+} &= \text{Fe}^{3+} + e & E^0 &= 0.77\text{v} \\ Eh &= E^0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} & &= 0.77 + 0.0592 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \end{aligned}$$

---

表 3 与图 4 有关的一些化学反应关系式



当  $\alpha \text{Fe}^{3+}/\alpha \text{Fe}^{2+}=1$  时, 则  $\text{Eh}=\text{Eo}=0.77\text{v}$ 。那在图中绘出的是一条水平直线, 因为它不受 pH 影响, 在该水平直线上面部分划为  $\text{Fe}^{3+}$  的稳定区, 因为当  $\text{Fe}^{3+}>\text{Fe}^{2+}$  时, 则  $\text{Eh}>0.77\text{v}$ , 把直线下面部分划为稳  $\text{Fe}^{2+}$  定区, 因为  $\alpha \text{Fe}^{3+}/\alpha \text{Fe}^{2+}<1$  时,  $\text{Eh}<0.77\text{v}$ 。

同理, 可求出其他各物质的稳定区域。

通过热力学计算绘出的 Fe-C-O-H 体系的 Eh-pH 相图。再根据实际成矿环境特征, 得出比较科学的结论。

综上所述:按照 Nerest 方程式去建立 Eh-pH 图, 在此之前, 需查得体系中各组分的标准生成自由焓(), 有了这些数据及其方程式才能绘制 Eh-pH 图。比较麻烦, GeoTVP 解决了查找数据和建立模型的步骤, 帮助用户省去了抽象的化学热力学原理, 直接通过已有数据库帮助用户得到相图。

---

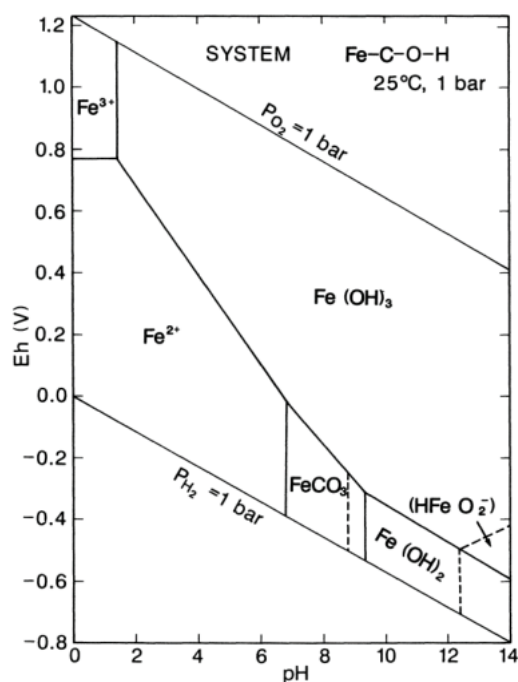


图 3.5 Fe-C-O-H 体系的 Eh-pH 相图

由于篇幅原因，具体编程数理原理这里不在详细解释。可参考后续论文或访问网站简介。

### 3.3.2 软件开发流程

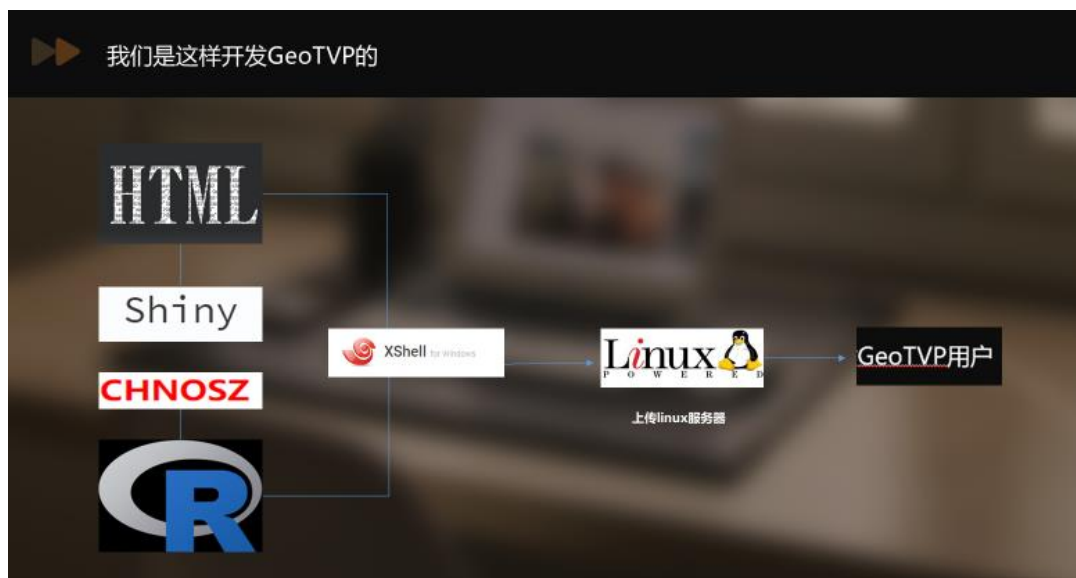


图 3.6 开发流程

GeoTVP 的每一个相图 app 包含 ui 和 server 两部分。

ui 是程序的主页面、是使用者的交互页面。设计完美的 ui 可以让使用者进行更方便，流畅的操作。由于 R 语言自身具有极高的自由度优势，加上可以与 html, css, JavaScript 高度融合。GeoTVP 的



用户界面十分方便。Sever 部分是 GeoTVP 软件的计算部分，其中调用了 CHNOSZ 中的大量热力学数据库及计算公式。下面我们从一个 Fe-O-H (S-Cl) 反应成矿体系相图的示例描述计算原理。

```
navbarPage(a(href="http://134.175.117.194/", tags$div("GeTurCaSh",
style="font-family: 'Lobster', cursive;
font-weight: 500;color: #ad1d28;")),

  tabsetPanel(
    tabPanel("Diagram",
      br(),
      sidebarLayout(
        sidebarPanel(
          helpText("Geochemical Thermodynamics using R, CHNOSZ, and shiny"),
          selectInput(inputId = "iron", "Iron", list("base" = "Fe",
            "unsetP" = "Fe(unset P)")),

          sliderInput("temperature", HTML("Temperature (&deg;C)",
            min = 15, max = 300, value = 25, step = 5),
          checkboxInput("addS", "add S", FALSE),
          checkboxInput("addC", "add C", FALSE),
          checkboxInput("unsetP", "Fe(unset P): T > 100°C", FALSE),
          hr(),
          submitButton(text = "Apply Changes", icon = NULL, width = NULL),
          helpText("Logarithm of activity is 10-6."),

          mainPanel(
            p(plotOutput("chnosz.diagram", height = "500px", width="500px")),
            textOutput("text1"),
            textOutput("text2"),
```

图 3.7.1 UI.R 部分

UI.R 部分是用户的交互部分的界面，就像手机桌面一样。完美的设计可以使用户赏心悦目，便于操作。其中放置 tabsetpanel 等面板函数确定用户界面的基本框架。sliderInput, selectInput 是添加的 shiny 滑动控件，及选择控件以及数值的输入。poltoutput 及 textoutput 控制相图及文字的输出生成。

```
if(input$addC&input$addS)
{
  pH <- c(0, 14, 500)
  Eh <- c(-1, 1, 500)

  basis(c("Fe0", "SO4-2", "H2O", "H+", "e-", "CO3-2"))
  basis(c("SO4-2", -6)
  basis(c("CO3-2", 0)
  species(c("Fe2+", "Fe3+", -6)
  species(c("pyrrhotite", "pyrite", "hematite", "magnetite", "siderite"))
  # two sets of changing basis species:
  # speciate SO4-2, HSO4-, HS-, H2S as a function of Eh and pH
  # speciate CO3-2, HCO3-, CO2 as a function of pH
  bases <- c("SO4-2", "HSO4-", "HS-", "H2S")
  bases2 <- c("CO3-2", "HCO3-", "CO2")
  # calculate affinities using the relative abundances of different basis species
  # (using default blend = TRUE)
  # note curved lines, particularly at the boundaries with siderite
  m1 <- mosaic(bases, bases2, pH = pH, Eh = Eh, T = T)
  # make a diagram and add water stability lines
  diagram(m1$a.species, lwd = 2)
  water.lines(m1$a.species, col = "seagreen", lwd = 1.5)
  # show lines for Fe(aq) = 10-4 M
  species(c("Fe2+", "Fe3+", -4)
  m2 <- mosaic(bases, bases2, pH = pH, Eh = Eh, T = T)
  diagram(m2$a.species, add = TRUE, names = NULL)
  # overlay the sulfur and carbonate basis species predominance fields
  d <- diagram(m1$a.bases, add = TRUE, col = "red", col.names = "red", lty = 3, limit.water = FALSE)
  d <- diagram(m1$a.bases2, add = TRUE, col = "blue", names = NULL, lty = 3, limit.water = FALSE)
  text(d$namesx, -0.8, as.expression(sapply(m1$a.bases2$species$name, expr.species)), col = "blue")
  # add legend and title
  dp <- describe.property(c("T"), c(T))
  legend("top", dp, bty = "n")
  ds <- expression(sum(S)*(aq)) == 10-6-italic(m)
  dc <- expression(sum(C)*(aq)) == 1-italic(m)
  legend("topright", c(ds, dc), bty = "n")
  t1 <- "Fe-C-S-O-H"
  t2 <- "unchecked phase diagram 2019.9.12"
  mtitle(as.expression(c(t1,t2)), cex = 0.95)

  # reset the database, as it was changed in this example
  reset()
```

图 3.7.2 server.R

Server.R 文件是 shiny 与 CHNOSZ 包的融合部分，其实现流程如下：basis()函数可以确定反应的物质包含的元素，并将它们放入反应容器。Species()函数通过容器内部的化学元素种类通过矩阵配平方程，并查询数据库确定可能生成的矿物。Base()设定非金属物质的可能存在状态。Mosaic()将上述函数的结果及设定的温度和压力值结

合，计算出条件下的反应相图，并由 `diagram()` 函数输出，得到用户想要的相图。其最终界面如下：



图 3.8 相图界面

在这个体系中我们就可以得到包括 Fe-O-H, Fe-O-H-S, Fe-O-H-C, Fe-O-H-S-C 的相图，最大的优势是我们可以得到相图随温度变化而变化的情况，这是其他平台无法实现的。

本软件目前可以实现所有金属的 M-O-H(C, S)相图的精确绘制，除多元多相平衡计算外，还可进行相图、优势区图、电位-pH 图的计算与绘制，热动力学优化、作图处理等。得益于 CHNOSZ 包的大量热力学数据，上述功能将逐步实现。其交互流程如下：

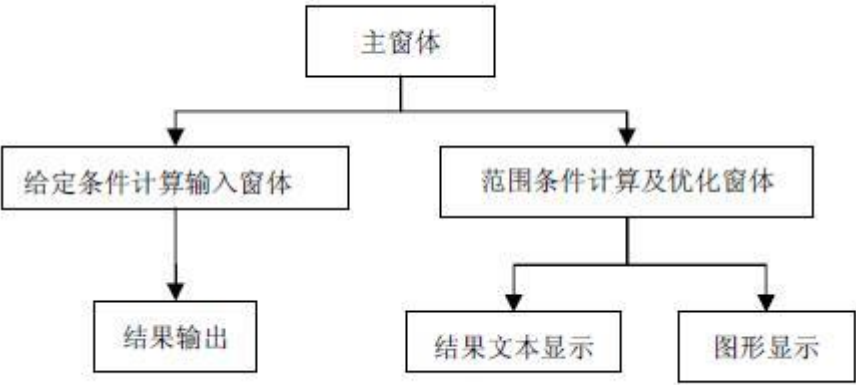


图 3.9 交互流程图

本软件绘制的相图既可以提供给科研人员使用，也可以用于大学学生的物理化学，地球化学，材料化学的课程的教育使用。正如上文所描述的优势，书本无法给出随温度等条件连续变化的相图，但基于 R 语言开发的 GeoTVP 可以实现。随着对热动力学数据包的深

---

度开发，我们会实现更多极具前景的功能。

## 四、 作品运行环境

开发平台：Windows、Linux

开发工具：Rstudio、notepad++，Xshell

开发语言：R、HTML、JavaScript、CSS

运行环境：各桌面操作系统（e.g., Windows、Linux、Android）

联网浏览器访问即可。[www.geotvp.cn](http://www.geotvp.cn)

数据库：CHNOSZ 热力学数据库

<http://r-forge.r-project.org/projects/chnosz/>

## 五、 作品制作周期

制作周期为六个月，我们后期还会及时根据反馈进行优化。

## 六、 团队宣言

我们一直在路上（**WE ARE ALL ON THE WAY**）

## 七、 团队介绍（包括个人专业介绍及分工，附团队/个人照片 1-3 张）

赵红涛	<p>中南大学地球科学与信息物理学院资源勘查工程专业 17 级本科生，有关地质、地球化学热动力学等方面的知识完备。负责 GeoTVP 软件设计的热力学计算理论支持。</p> <p>2017.9-2018.1 获得国家励志奖学金；中南大学 2017-2018 学年二等奖学金；中南大学 2017-2018 年度优秀学生、中南大学优秀团干；暑期社会实践优秀个人；2018.9-2019.1 获得国家励志奖学金；中南大学 2018-2019 学年一等奖学金。</p>
宋雪琪	<p>中南大学地球科学与信息物理学院资源勘查工程专业 17 级本科生，具备物理化学、地质学、地球化学相关知识，负责热力学资料搜索与整理和应用研究。</p> <p>曾获 2017-2018 学年中南大学地球科学与信息物理学院优秀学生干部；2018-2019 学年中南大学优秀团员；2018-2019 学年获得华东有色二等奖学金，中南大学 2018-2019 学年二等奖学金。</p>

尚龙祥	<p>中南大学地球科学与信息物理学院资源勘查工程专业 17 级本科生，具有较强的自学能力，探索精神，有良好的团队沟通能力，擅长 HTML5 网页制作。负责日常网页维护和网页编写。</p> <p>获得 2017-2018 学年专业奖学金，江西省外高校团工委优秀团干。</p>
叶祥鹰	<p>中南大学地球科学与信息物理学院资源勘查工程专业 17 级本科生。GeoTVP 平台的主要搭建者。负责热力学数据 web 可视化处理和网页设计工作。</p>

▶▶ GeoTVP是谁搭建的?

项目骨干: ▶▶



宋雪琪



赵红涛



叶祥鹰



尚龙祥

指导老师: ▶▶



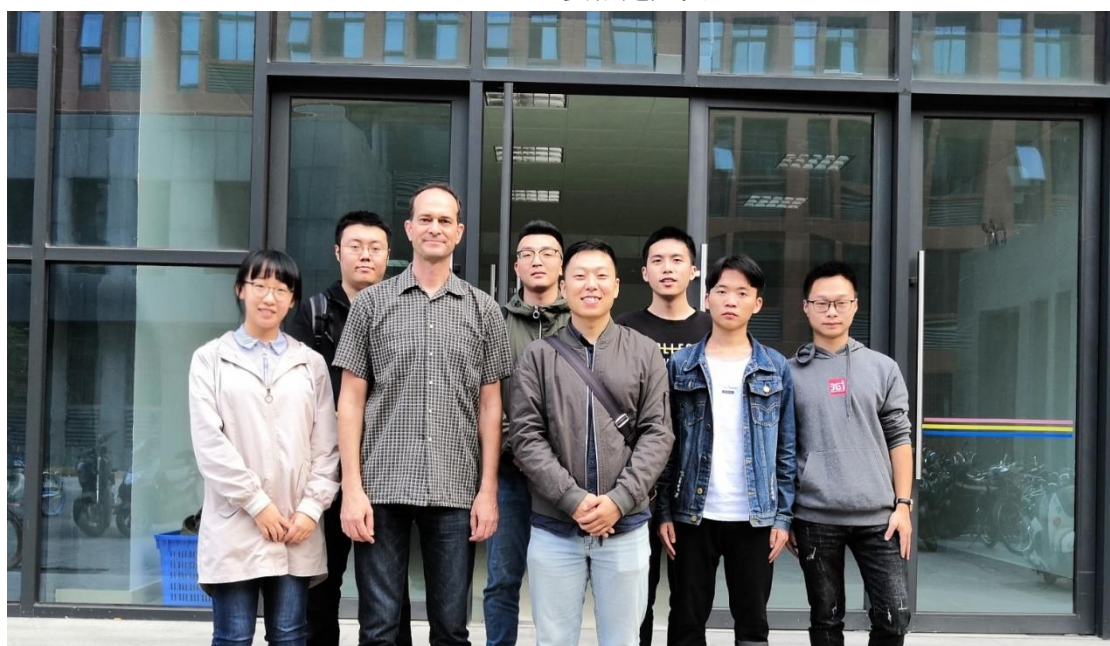
于淼



Jeffrey Dick

依托 中南大学项目启动资金

GeoTVP 主要搭建人员



地信院 231 课题组合照