**Київський національний університет імені Тараса Шевченка**

**Геологічний факультет**

**Кафедра мінералогії, геохімії та петрографії**

# РЕФЕРАТ

**тема: “Методи буферних сумішей в експериментальній мінералогії і петрографії”**

 **Виконала:**  **Беспалова Л.А.**

 **Перевірив: Остапенко Г.Т.**

## Київ - 2004

 Методи буферних сумішей використовуються для того, щоб речовина в процесі експерименту знаходилася в умовах сталого значення тиску (летючості) або концентрації якогось компоненту.

 Найчастіше таким компонентом є кисень (О2), якщо ми вивчаємо мінеральні реакції, в яких залізо (Fe) може бути у вигляді іонів Fe2+ та Fe3+, а нам потрібно задати такий тиск (летючість) О2, щоб в даній реакції іони Fe були дво- або трьох-валентні.

 У якості буферних сумішей, які задають потрібний тиск (летючість) О2, використовуються такі суміші оксидів: Fe2O3 – Fe3O4, Mn2O3 – MnO2, Ni – NiO, Fe3O4 + SiO2 → Fe2SiO4, Fe3O4 – FeO, Fe – FeO та інші.

 Оксиди у вказаних сумішах зв’язані реакцією виділення або поглинання кисню:

1. Fe2O3 + ½O2 = Fe3O4 Кбуф1 = 1/PO21/2
2. Mn2O3 + ½O2 = 2MnO2 Кбуф2 = 1/PO21/2
3. Ni + ½O2 = NiO Кбуф3 = 1/PO21/2
4. 2Fe3O4 + 3SiO2 = 3Fe2SiO4 + O2 Кбуф4 = PO2
5. Fe3O4 = 3FeO + ½O2 Кбуф5 = PO21/2
6. Fe + ½O2 = FeO Кбуф6 = 1/PO21/2

Якщо під час досліду суміш вихідних і кінцевих твердих фаз зберігається, то тиск О2 буде сталим, різним для різних буферів, оскільки ln Kбуф = -(ΔGo(T, P)реакції) / (RT).

**СХЕМА ДОСЛІДУ**

**Ампула з зразком + H2O**

**Зовнішня ампула або сосуд з буфером + H2O**

 У зовнішній ампулі (або сосуді) маємо буфер,

 наприклад Ni – NiO, та воду. Реакції:

 *(1)* Ni + ½ O2 = NiO Кбуф= 1/PO21/2

 *(2)* H2O = H2 + ½O2 КH2O= (PH2 \* PO21/2)/PH2O

 Оскільки PO2 за рахунок реакції *(1)* підтримується

 незмінним, то PO21/2 = 1/Kбуф. Вносимо це значення PO21/2 у рівняння дисоціації води *(2)*. Отримаємо:

КH2O = (PH2 \* 1) / (PH2О \* Кбуф),

КH2O \* Кбуф = К = PH2 / PH2О *(3)*.

Крім того, виконується рівняння загального тиску:

Pзаг = PH2О + PH2 + PО2 ≈ PH2О + PH2 *(4)* — PО2 дуже мале.

 З рівнянь *(3)* і *(4)* випливає, що при заданому PО2 і Pзаг будуть сталими і відомими PH2 і PH2О у зовнішній ампулі.

 У зовнішню ампулу (або сосуд) вводимо відносно малу внутрішню ампулу, стінки якої пропускають водень (H2). Це ампули, які виготовлені з Pt, Au, Pd, Pt-Pd, Ag-Pd. Стінки таких ампул, особливо з Au, повинні бути ≈0,1 мм. У малій внутрішній ампулі знаходиться зразок і заливається вода. Буфера немає. В ампулі має місце реакція дисоціації води:

H2O = H2 + ½O2 КH2O= (PH2 \* PO21/2)/PH2O *(5)*

 Оскільки водень проходить через стінку, то PH2внутр амп = PH2зовн амп, тобто Pзагвнут = Pзагзовн. Оскільки на внутрішню ампулу діє те ж Pзаг, а Pзагвнут амп = PH2Овнутр + PH2внутр, то в малій ампулі і PH2Овнутр = Pзагзовн - PH2зовн – дорівнює PH2Озовн – тобто дорівнює тиску води у зовнішній ампулі.

 Значить, у рівнянні константи води *(5)* тиск кисню PO2 – буде такий як і у зовнішній ампулі (або сосуді) (у рівняннях *(2)* і *(5)* значення PH2О і PH2 однакові).

Таким чином у внутрішній ампулі дослід протікає під сталим тиском O2 (або H2), який має фіксоване значення, яке задається буфером реакції *(1)*. А в саму внутрішню ампулу не вносимо бруд. Дослід ведемо чисто.

 Буфер Ni – NiO – мабуть найбільш поширений. Працює з T ≈ 500оС. Оскільки корпуса автоклавів робляться з сплавів, що вміщують багато Ni, то внутрішній об’єм автоклавів та екзоклавів можна розглядати як буфер Ni – NiO.

 У якості буферів використовуються також реакції з участю CO і CO2 (2C + 3/2O2 = CO + CO2), S2 (FeS + ½S2 = FeS2) та інші. Оскільки CO, CO2 і S2 через платину дифундують, то використовують метод обжатої ампули ( а не запаяної).