

Тема 6. Диаграммы рН-Eh (часть 2)

Комбинированные диаграммы pH – Eh (одновременно присутствуют твердые фазы и растворенные вещества)

Правило проведения границ: границы между полями устойчивости твердых фаз и растворенных веществ зависят от активности растворенной формы; по соглашению для микроэлементов принимается активность 10^{-6} , для макроэлементов заданная активность указывается на диаграмме.

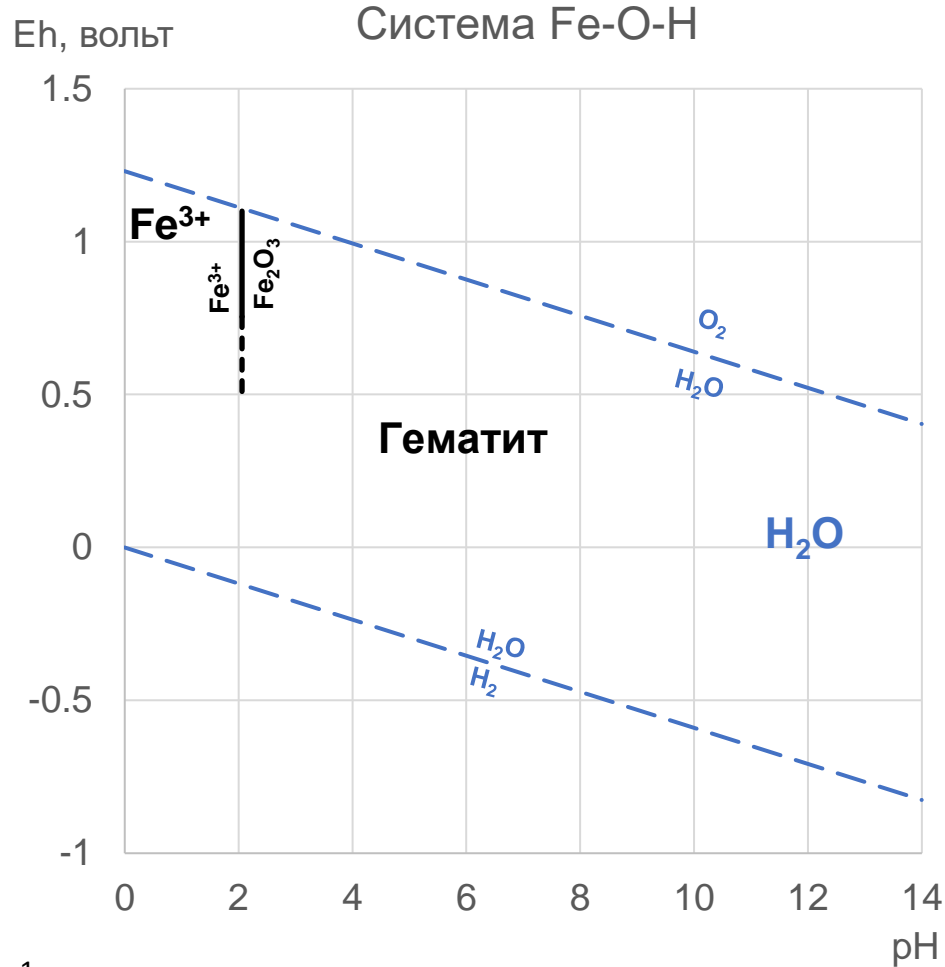
В качестве примера рассмотрим систему, содержащую минералы железа – **гематит Fe_2O_3** и **магнетит Fe_3O_4** , и ионы в растворе **Fe^{2+}** и **Fe^{3+}** (наличием гидроксокомплексов для упрощения примера пренебрегаем), при 25°C и 1 бар общего давления.

В природных водах железо рассматривается как микроэлемент, и тогда активность растворенных ионов на границе полей принимается 10^{-6} .

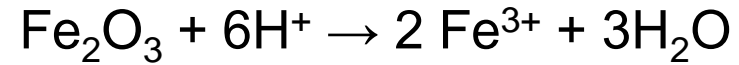
Определим предварительный «дизайн» диаграммы.

Окисленные формы – гематит и Fe^{3+} должны располагаться в верхней части диаграммы, восстановленные – магнетит и Fe^{2+} в нижней части.

Из всех возможных границ граница одна - между гематитом и Fe^{3+} относится к гидролитическим (без изменения валентности Fe), на диаграмме она вертикальная.



Для границы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{3+}$ запишем реакцию растворения:

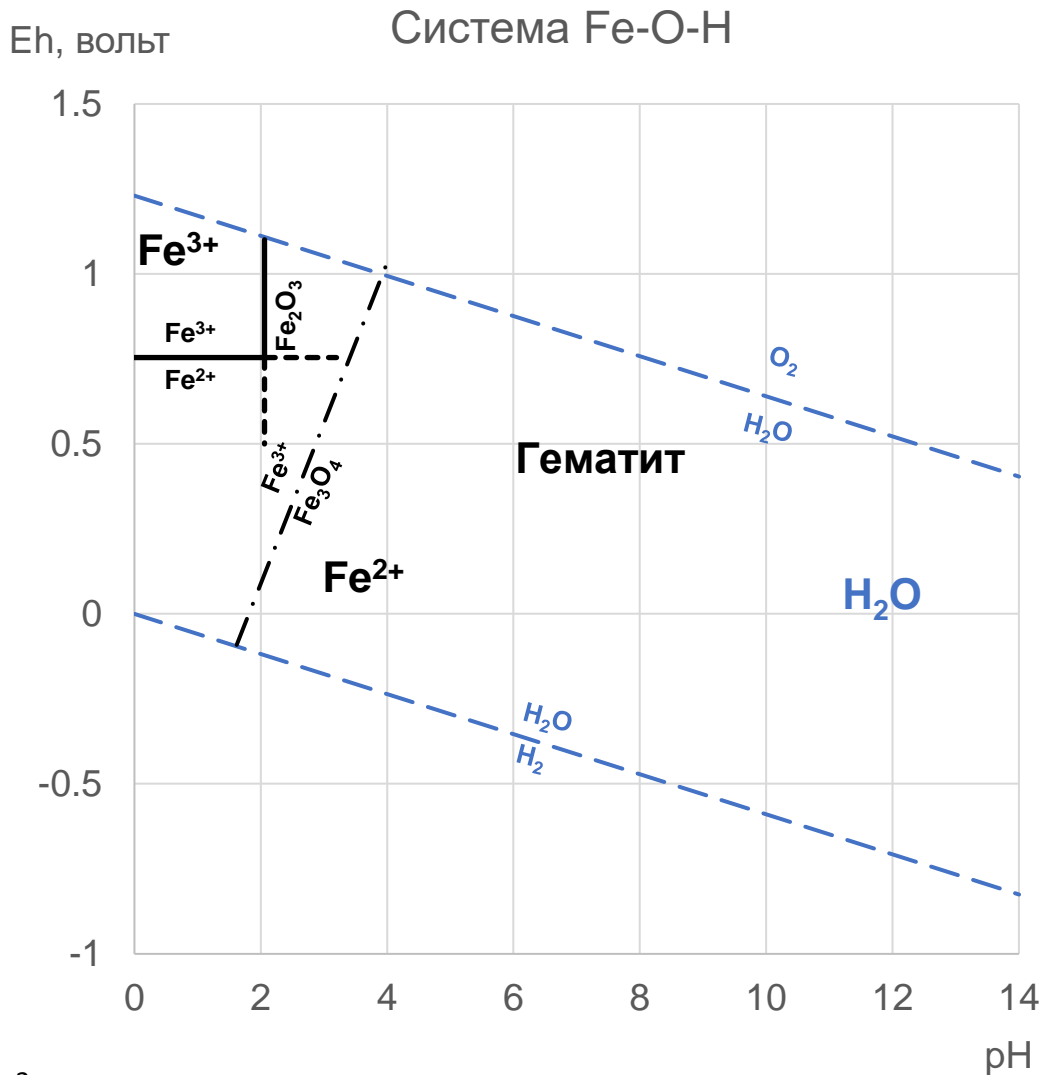


$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{H}^+}^6} = 2\lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 6\text{pH}$$

Рассчитаем значение $\lg K = -0.35$, и получим

$$\text{pH} = \frac{1}{6} (2 \cdot 6 + 0.35) = 2.06$$

Для рисовки диаграммы полезно сразу наметить, с какой стороны от границы – какое вещество. Из уравнения реакции видно, что добавка протонов смещает реакцию в пользу иона Fe^{3+} , соответственно, его поле будет с «кислой» стороны от границы.



Определим ограничение поля Fe^{3+} с восстановительной (нижней) стороны. Возможные вещества – ион Fe^{2+} и магнетит.

Построим границу для полуреакции:



(расчет приведен выше для системы с растворенными формами)

$$Eh = E^\circ = 0,754$$

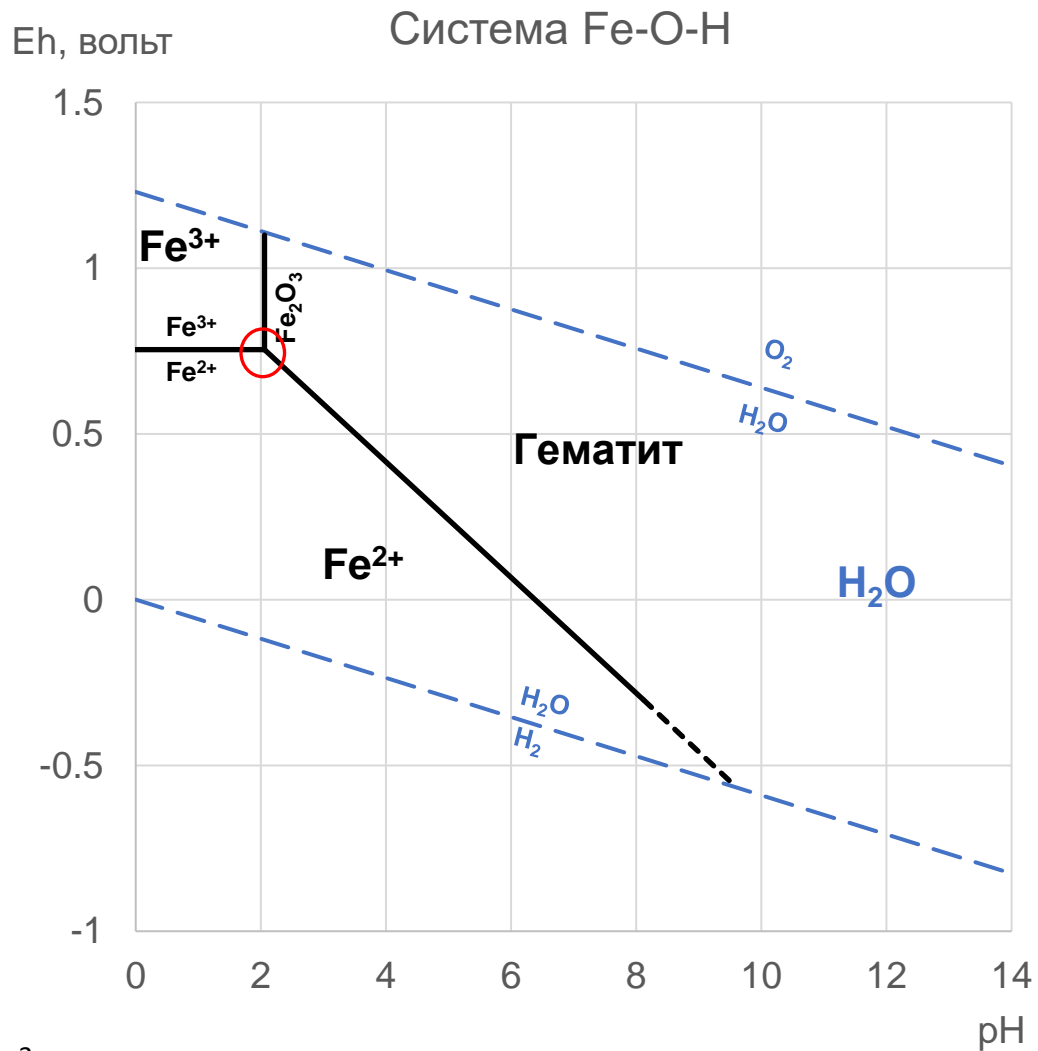
Альтернативный вариант – граница с магнетитом:



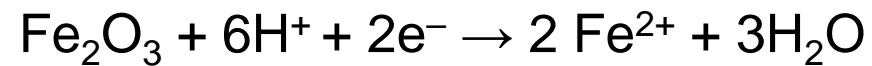
(особенность этой реакции – протоны стоят справа, из-за чего наклон границы положительный)

$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^8} = -0,856 + 0.472\text{pH}$$

Эта граница показана на диаграмме штрих-пунктирной линией. Она лежит далеко в полях устойчивости Fe^{2+} и гематита, т.е. это равновесие – метастабильное.

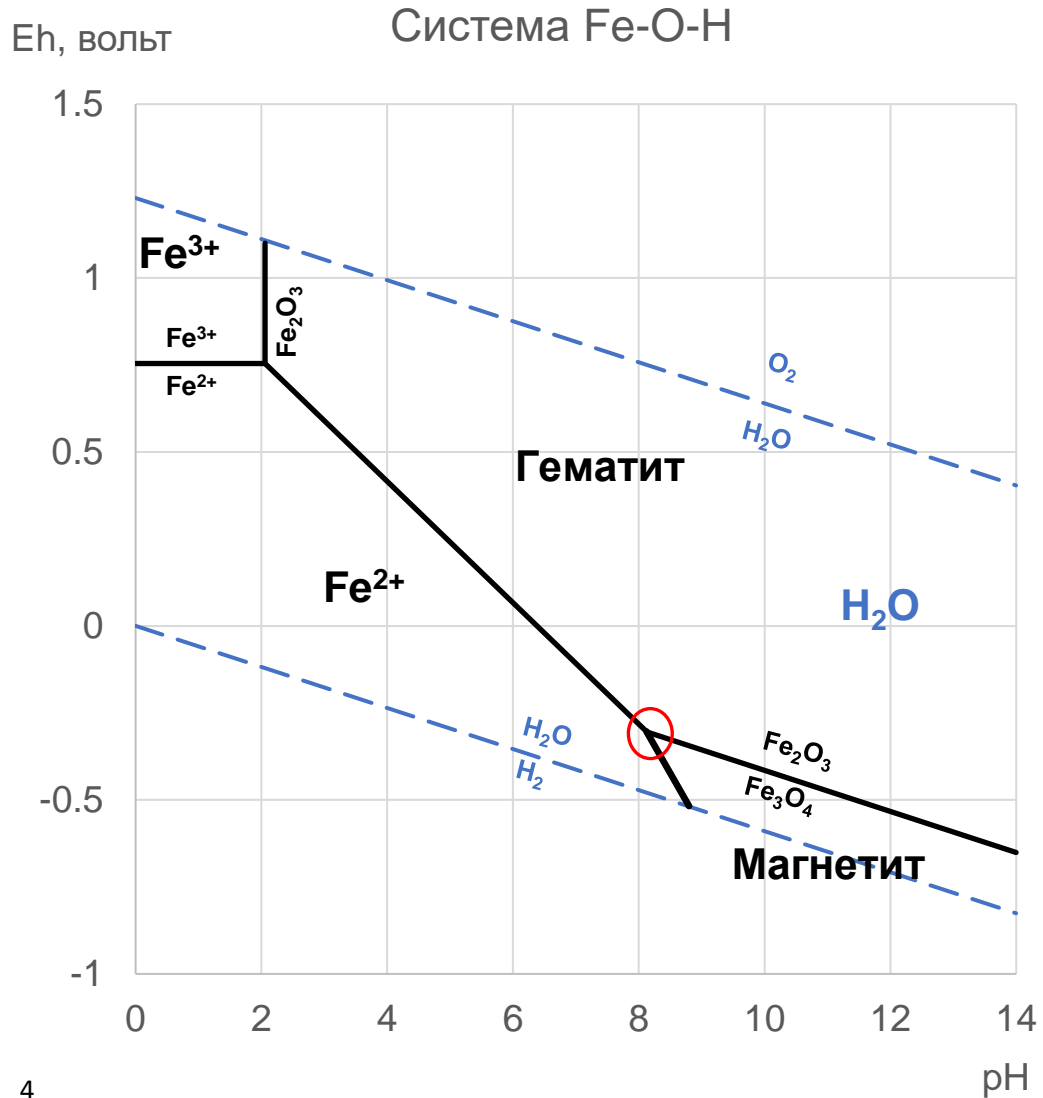


Определим положение границы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}^{2+}$:



$$Eh = 1.134 - 0.177\text{pH}$$

В соответствии с правилами Скрейнемакенса эта граница должна пройти через неинвариантную точку, полученную на предшествующем шаге пересечением границ $\text{Fe}^{3+}/\text{Гем}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



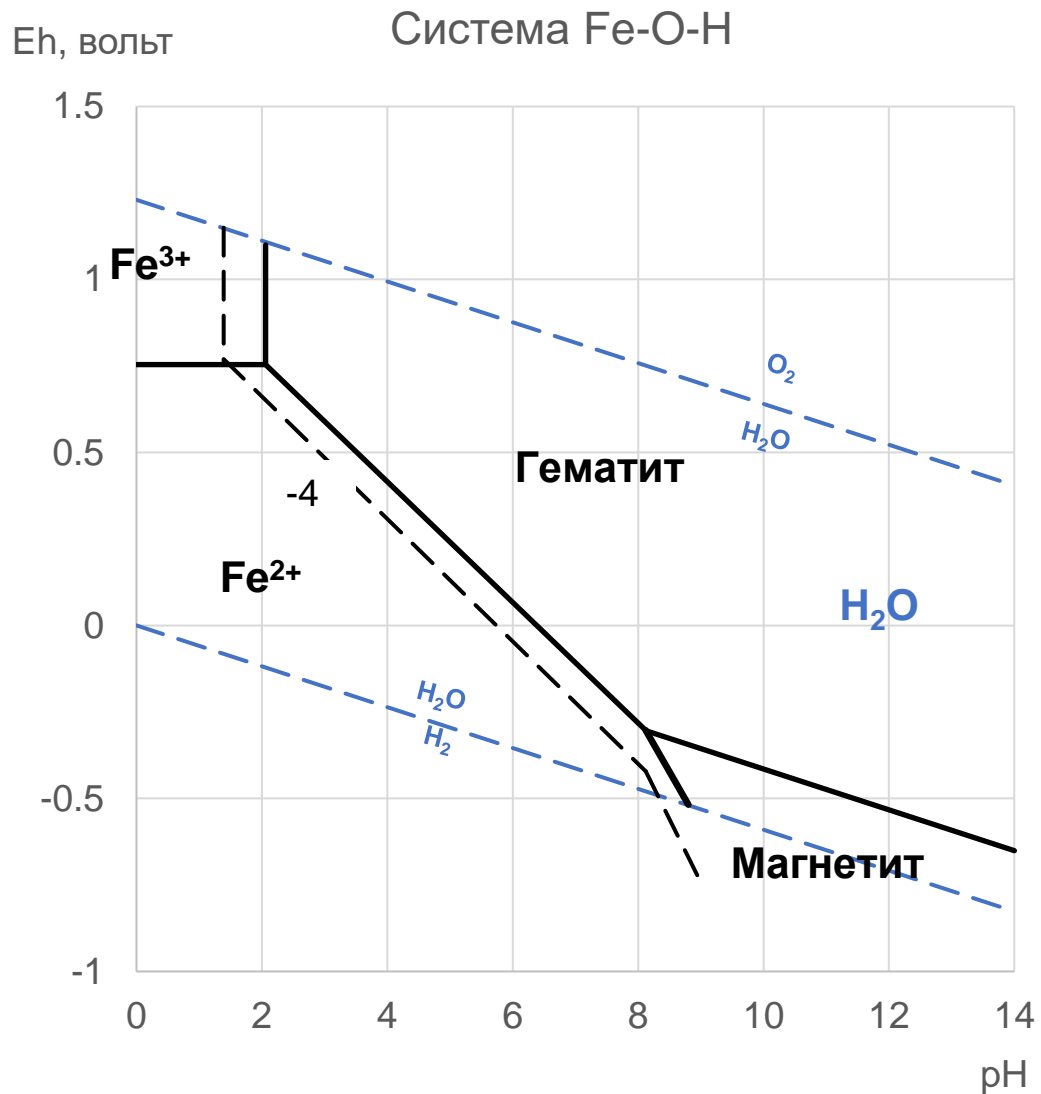
Поле гематита ограничено снизу полем магнетита (см. предыдущую лекцию - расчет твердофазной системы) :

$$Eh = 0.175 - 0.059pH$$

Пересечение границ Гем/Fe²⁺ и Гем/Мгт даст вторую одну невариантную точку (Гем – Мгт - Fe²⁺), что потребует рассчитать еще одну границу - Мгт/Fe²⁺:

$$Eh = 1.028 - 0.236 pH$$

На этом построение диаграммы закончено.



Для того, чтобы показать влияние выбора активности (10^{-6} моль) на положение границ, на диаграмме штриховой линией показано положение границ для активности 10^{-4} .

Выбор активности растворенных форм не влияет на границы между двумя растворенными формами и на границы между твердыми фазами.

Смещение положения происходит для границ твердая фаза / растворенная частица.

Общее правило: для достижения большей активности нужны более благоприятные условия. Т.о. при большей активности растворенного вещества на границе его поле сужается, а твердых фаз – расширяется.

Диаграммы pH – Eh для открытых многокомпонентных систем.

Ограничение применимости диаграмм pH-Eh, обусловленное двумерным графическим представлением, может быть частично преодолено представлением многокомпонентных систем, как бинарных, открытых по подвижным компонентам. В этом случае двумерная диаграмма является сечением многомерной диаграммы при фиксированных значениях дополнительных переменных.

Фиксированные значения могут задаваться как посредством интенсивных параметров (давлением или химическим потенциалом вполне подвижного компонента), так и экстенсивных (суммарным количеством соединений подвижного компонента).

Рассмотрим применение такого подхода на примере диаграммы системы Fe-O-H-CO₂ при заданном парциальном давлении CO₂ = 10⁻² бар (25°C, общее давление 1 бар).

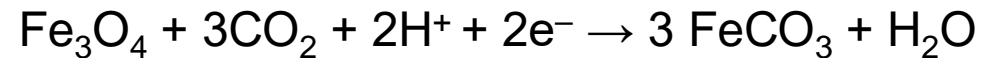
Дополнительное неявное условие – предполагается, что углерод не меняет своей валентности и образует только карбонатные формы, т.е. не восстанавливается до графита и метана. Этому условия можно избежать, если задать в системе постоянной ΣC , однако расчет такой системы технически очень трудоемкий.

Задание дополнительного компонента через парциальное давление существенно облегчает построение и интерпретацию диаграмм.

Введение в систему еще одного компонента – CO_2 добавит в список возможных твердых фаз **сидерит FeCO_3** .

Прогнозируемое его место – нижняя часть диаграммы, поскольку он содержит только Fe(II) .

Рассчитаем границу между полями Fe_3O_4 и FeCO_3 .



$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_{\text{CO}_2}^3 \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{FeCO}_3}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$Eh = 0.229 + \frac{0.059 \cdot 3}{2} \cdot (-2) - 0.059pH = 0.052 - 0.059pH$$

На диаграмме появится поле сидерита вдоль нижней границы устойчивости воды.

Граница между ионом Fe^{2+} и сидеритом – гидролитическая. Положение этой границы определяется реакцией:

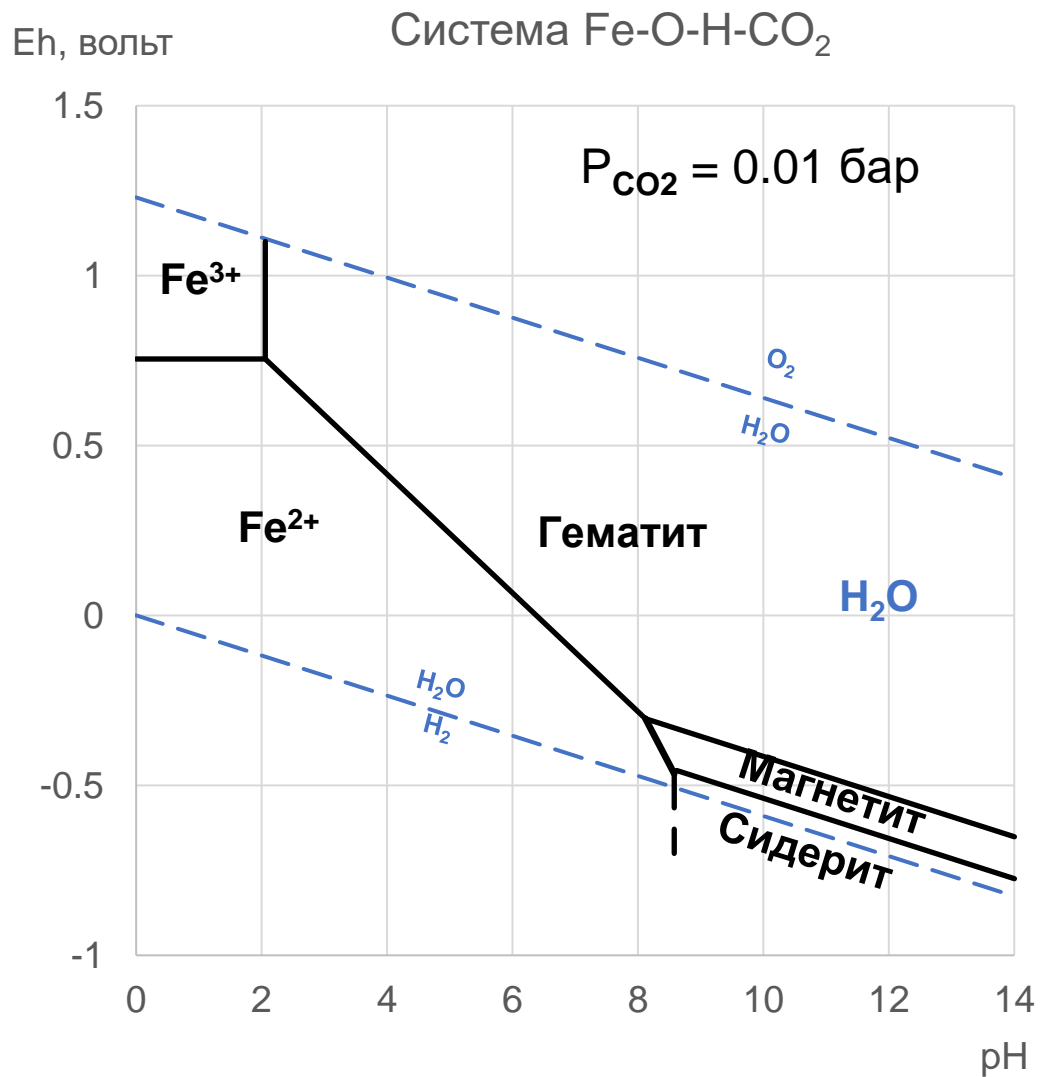


$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{FeCO}_3} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

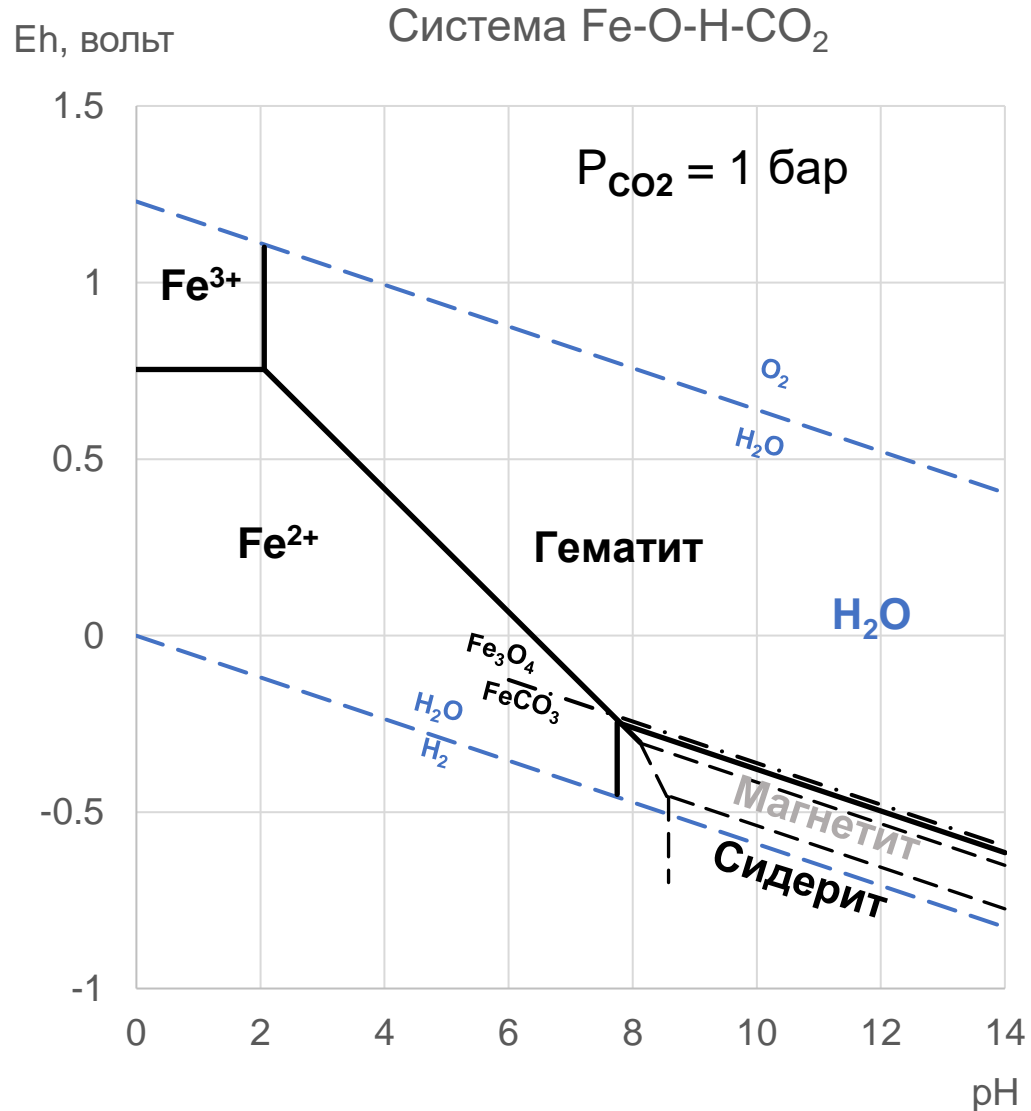
Прологарифмировав и подставив численные значения, получим:
 $pH = 8.58$

Поле иона Fe^{2+} расположено с «кислой» стороны границы, поскольку по записи реакции добавка H^+ смещает реакцию в его пользу.

Из вида реакции следует, что повышение давления CO_2 сдвигает равновесие в пользу сидерита, и при P^{CO_2} выше некоторой величины поле магнетита может исчезнуть.



Как влияет задаваемое давление CO₂ на соотношение полей устойчивости сидерита, магнетита и гематита?

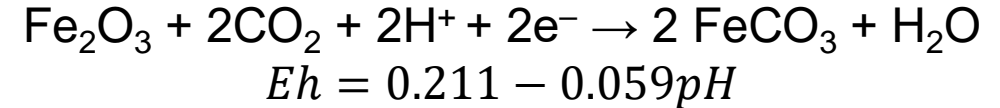


Проведем расчет диаграммы при $P_{CO_2} = 1$ бар. Уравнение границы между магнетитом и сидеритом приобретет вид:

$$Eh = 0.229 - 0.059pH,$$

и эта граница окажется выше границы магнетит/гематит (на рисунке проведена штрих-пунктирной линией). Таким образом, магнетит при $p_{CO_2}=1$ бар оказывается метастабильным.

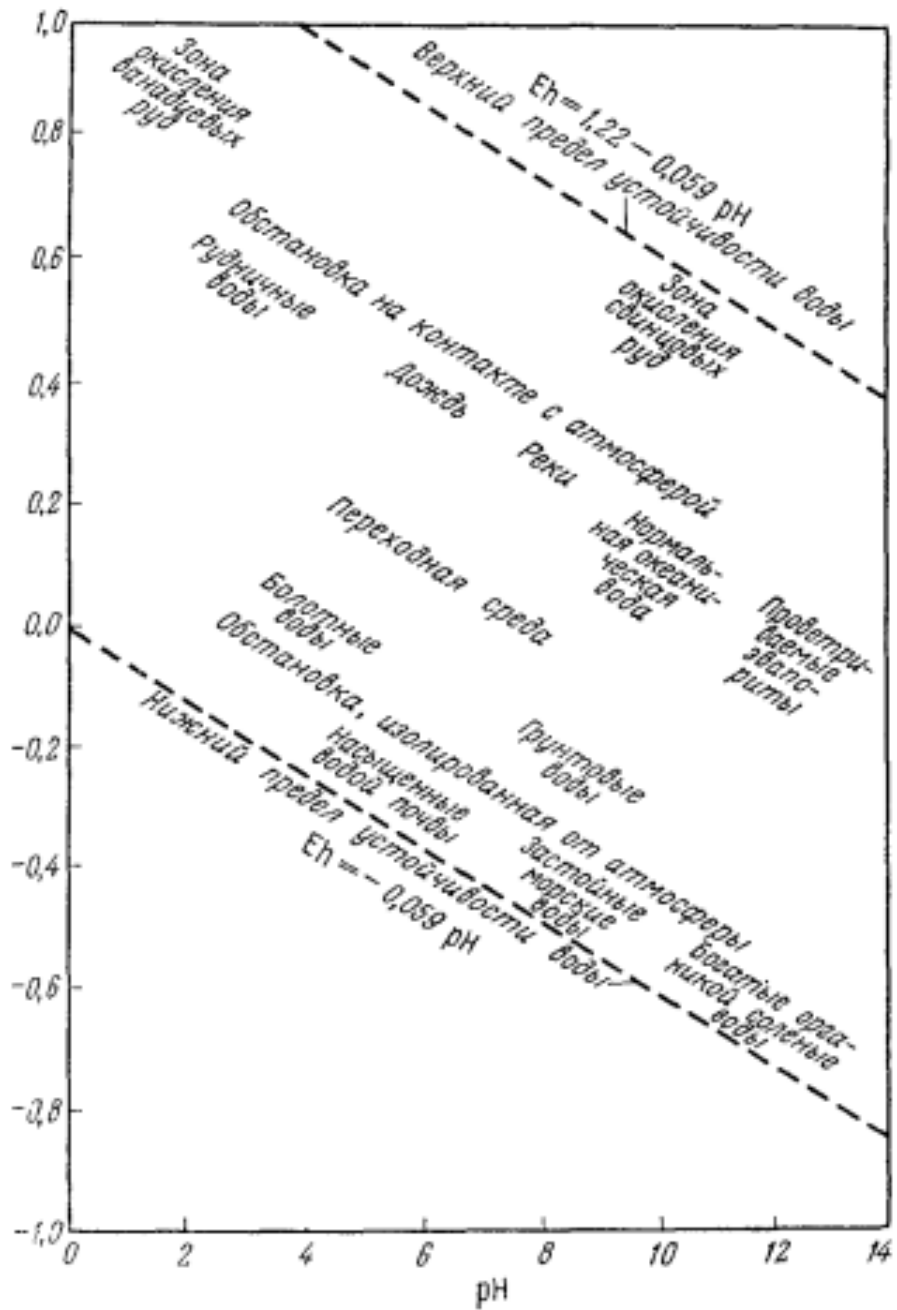
Рассчитаем новые границы поля сидерита. Граница его с гематитом по полуреакции:



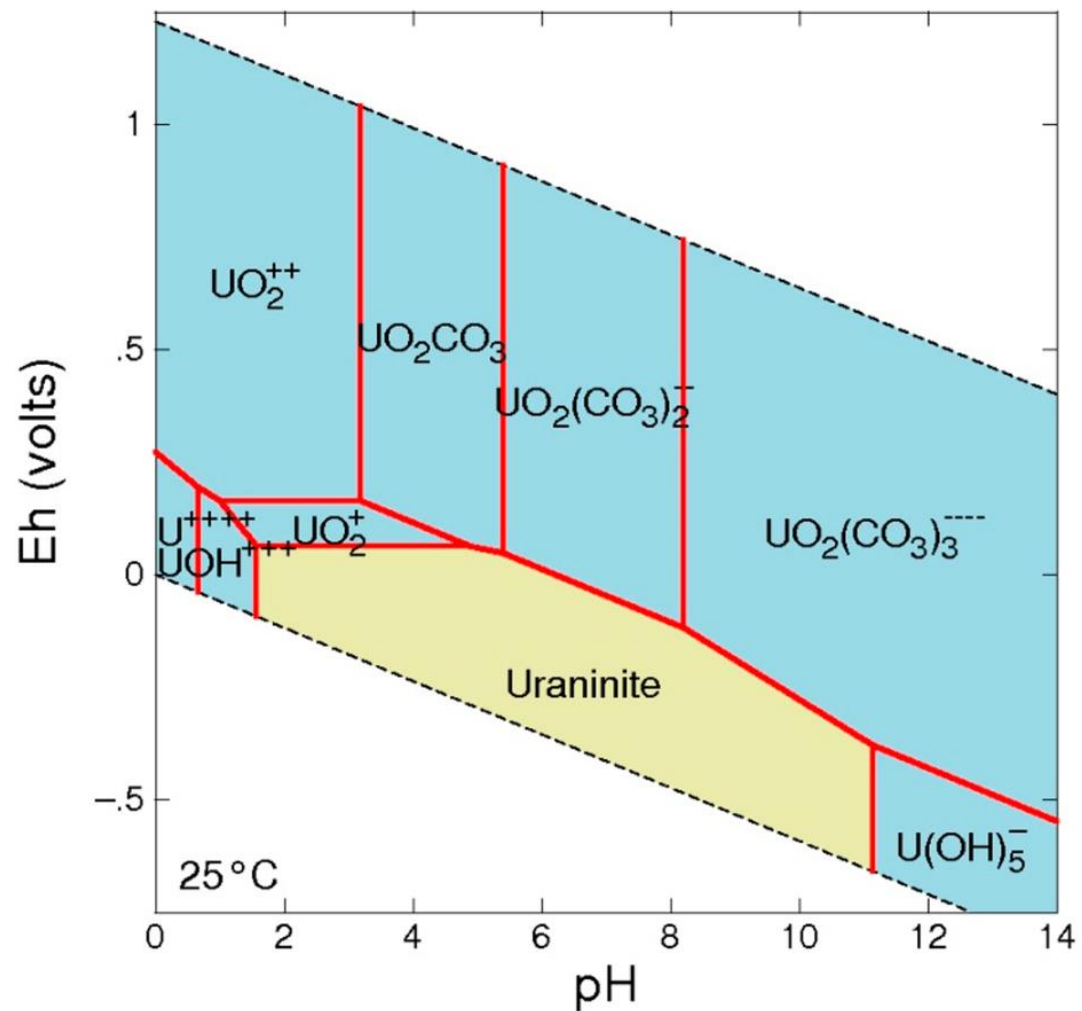
Поле устойчивости сидерита также расширится и за счет иона Fe^{2+} . Для сравнения границы для $P_{CO_2}=0,01$ бар показаны штриховыми линиями.

Можно рассчитать рубежное давление CO₂ для исчезновения магнетита. Оно составляет 0,25 бар. При давлениях ниже этой величины устойчив магнетит, при давлениях выше – ассоциация гематит – сидерит. Это можно использовать, как индикатор при палеореконструкциях.

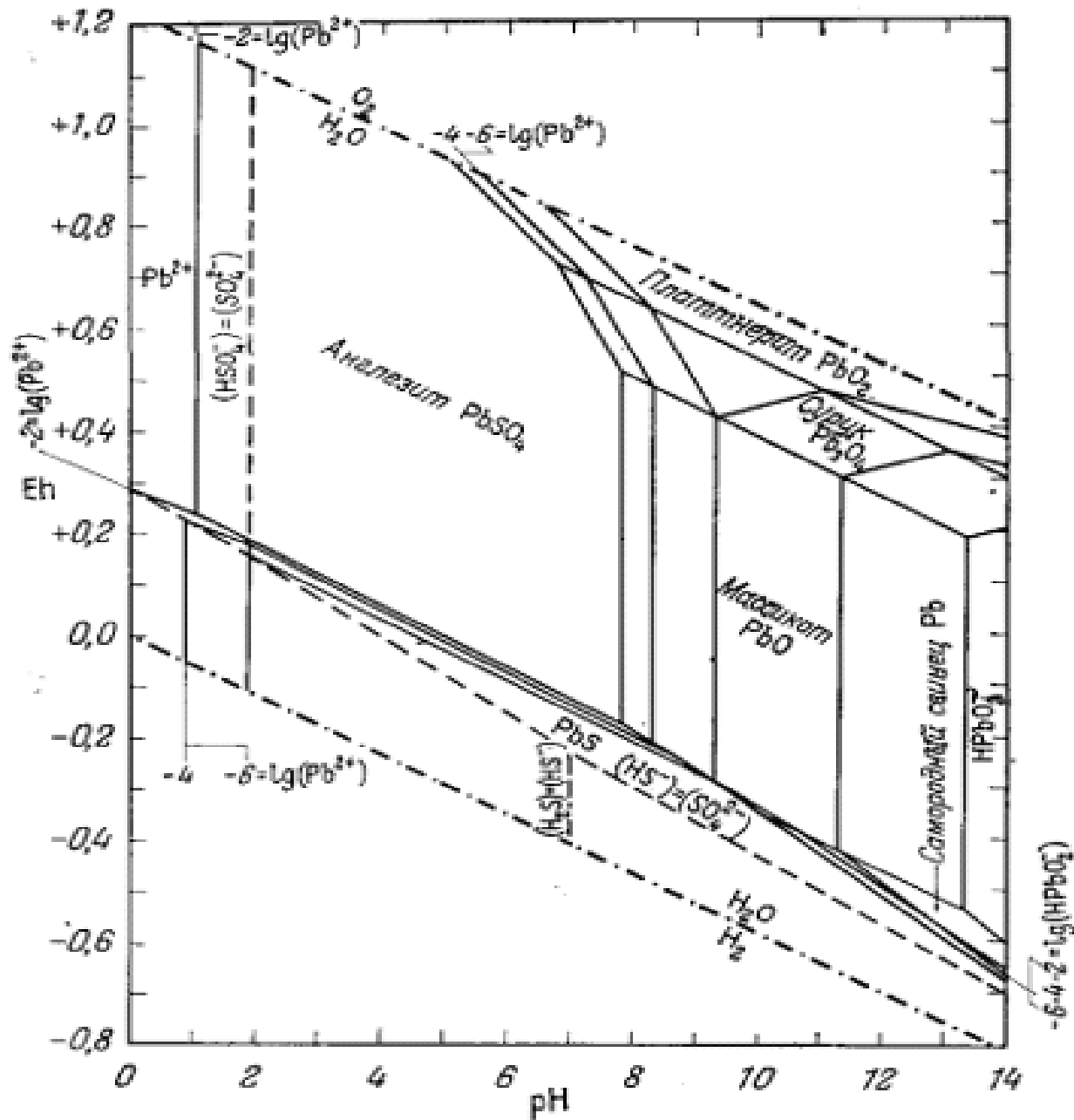
Применение диаграмм рН-Eh в геохимии



Характерные значения рН и Eh в природных средах. (По Гаррелс, Крайст, 1968)



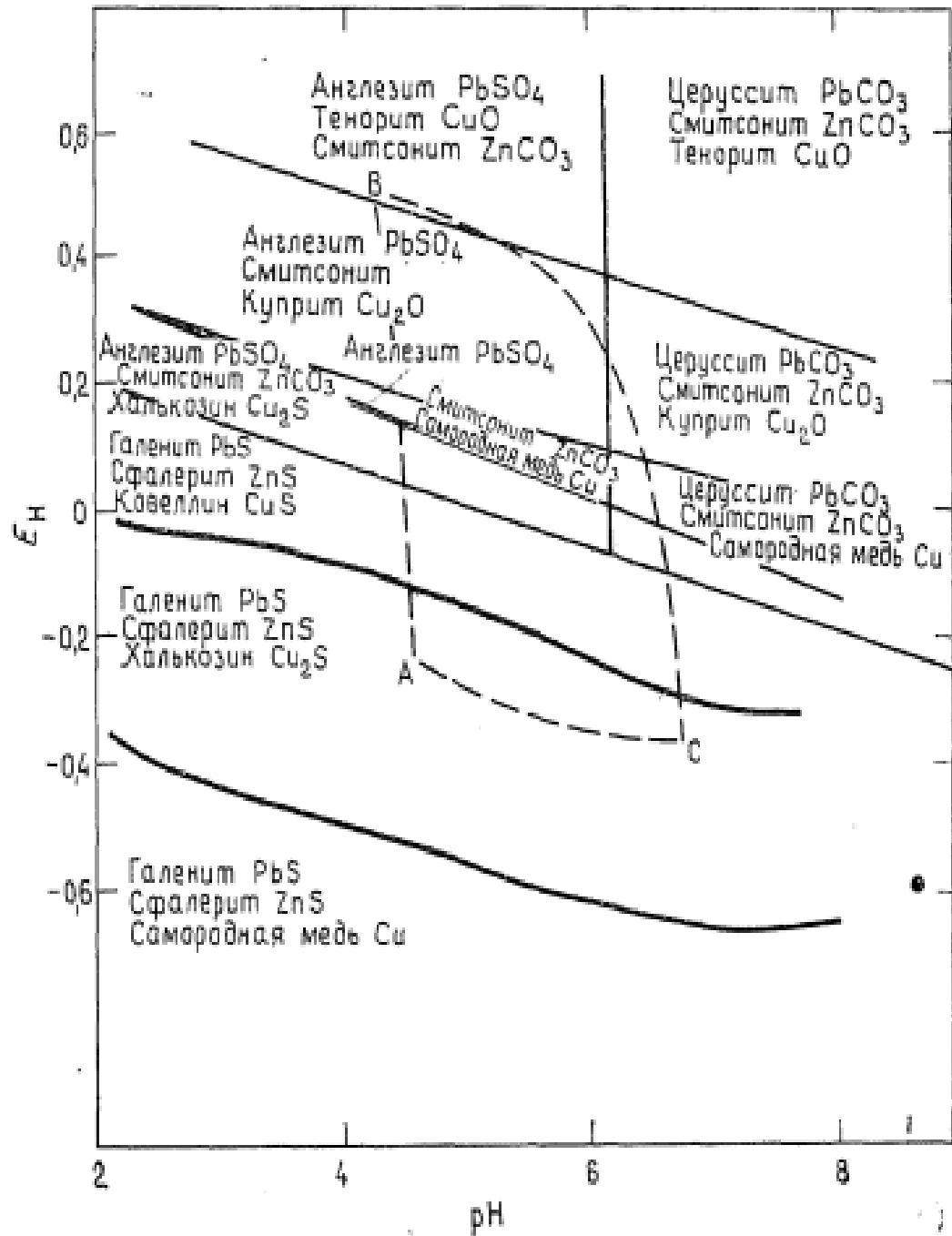
Область условий осаждения уранинита и преобладающие формы переноса урана в подземных водах.



Устойчивость соединений свинца.

(Система без карбонатного углерода, $\Sigma S=10^{-5}$, показаны изолинии для активности Pb в растворе 10^{-4} и 10^{-6} .)

(По Гаррелс, Крайст, 1968)



Сводная (качественная) диаграмма устойчивости минералов сульфидных руд и продуктов их окисления. (По Гаррелс, Крайст, 1968).

А – первоначальные условия в рудном теле на глубине; В – руды на поверхности, формирование слабокислых грунтовых вод; линия В-С – нейтрализация этих вод в карбонатных породах; линия В-А-С – нейтрализация в силикатных вмещающих породах.

Последовательность действий
при построении диаграмм рН-Eh

1. Изобразить на диаграмме области устойчивости воды.
2. Определить примерный «дизайн» диаграммы:
 - рассортировать соединения по степени окисления элемента;
 - выделить гидролитические реакции, рассчитать положение их границ на диаграмме;
3. Начать определение полей устойчивости (с левого верхнего угла диаграммы).
4. На каждом шаге проверять возможность образования метастабильного соединения (по несовместимости фаз на соседних границах).
5. На каждом шаге, когда формируется узел диаграммы, проверять выполнение следствия из правила Скрейнемакерса.

