

文章编号: 1000-4734(2009)04-0516-08

# 高压水热体系中氧逸度/活度测量与控制技术的回顾与展望

张磊<sup>1,2</sup> 李和平<sup>1</sup> 徐丽萍<sup>1</sup> 王光伟<sup>1,2</sup> 张艳清<sup>1,2</sup> 窦静<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 高压水热体系在科学实验、工业过程和自然界中广泛存在。氧逸度/活度是高压水热体系最基本的物理化学参数之一, 经常控制着体系的物质形态、性状以及过程的发生与发展, 因此对高压水热体系氧逸度/活度的测量与控制具有极为重要的意义。本文首先对目前国际上流行的各种高压水热体系氧逸度/活度测量与控制技术从原理和基本特点等方面作了详细的介绍, 接着对各种技术的优、缺点作了比较与评价, 文末对未来高压水热科学与技术领域氧逸度/活度测量与控制技术的发展趋势作出了展望。

**关键词:** 高温高压; 水热体系; 氧逸度/活度传感器; 氧逸度/活度控制

中图分类号: O521; P589.1; P599 文献标识码: A

**作者简介:** 张磊, 男, 1980年生, 博士研究生, 主要从事高压水热化学传感器的研制。E-mail: zhanglei@vip.gyig.ac.cn

## 1 科学意义

无论在自然界、生产实践还是科学实验中, 人们经常遇到处于一定温度和压力下的各种水热体系。在自然界, 水热体系广泛分布于地球内部, 亦常以陆表及海底火山和热泉产出。在生产实践中, 火力发电、锅炉、核反应堆、水热材料合成、超临界水的废物处理、高温湿法冶金、石油化工以及其它诸多的化学工程都与水热体系密切相关。在科学实验中, 人们为探索自然以及试验和控制工业过程, 亦经常需要模拟高压水热过程。

高温高压下水热体系的氧逸度/活度是体系的温度、压力以及化学组成的系综描述。对于含变价元素的高温高压水热体系, 氧逸度/活度是体系极为重要的物理化学参数之一, 其制约着体系的各种性质、状态以及过程的发生与发展。

在自然界, 水热体系氧逸度/活度的作用包括: ①制约着其它气体组分的种类和逸度<sup>[1]</sup>, 从

而进一步影响气体组分在其它相中的溶解度<sup>[2]</sup>; ②控制着体系中同位素的分馏<sup>[3-7]</sup>和元素配分<sup>[8-12]</sup>; ③制约着固体在水流体或熔体中的溶解度<sup>[9-10, 13-14]</sup>, 元素在水流体或熔体相中的赋存状态、活度和搬运形式<sup>[9-10, 12-13, 15-16]</sup>, 以及矿物或矿物组合在流体或熔体相中的稳定场<sup>[14, 16]</sup>; ④控制着埋藏有机物的成油成气过程<sup>[17-18]</sup>; ⑤制约着岩浆的形成与演化(包括液相线温度、结晶顺序和矿物组合等)<sup>[19]</sup>; ⑥控制着体系中矿物晶格的点、线等缺陷<sup>[20-24]</sup>, 从而进一步影响矿物晶格内的物质传输(扩散、热电、电导及电磁波吸收与传播)<sup>[24-28]</sup>、矿物的化学活性和机械性能<sup>[24, 26, 29-31]</sup>等。

在火力发电厂、锅炉房和核反应堆等热能工程与技术中, 水常被用作热能传输介质而经常处于高温高压状态, 其中的氧逸度/活度大小制约着设备的高温腐蚀过程, 因此与设备的使用寿命息息相关<sup>[32-35]</sup>。实际上, 几乎所有的工业水热设备都存在与氧有关的高温腐蚀过程的发生。在水热材料合成, 如人工晶体培养中, 水热体系的氧逸度/活度控制着晶体中变价元素杂质的种类和含量, 因而对晶体的品质(如电、光、磁以及声学和热学性质等)产生重要的影响<sup>[36-38]</sup>。在超临界水

收稿日期: 2009-03-11

基金项目: 科技部海洋 863 专题课题(2006AA09Z205); 中国科学院大型设备研制项目(YZ200720); 国家自然科学基金项目(批准号: 40573046)

的废物处理和湿法冶金中,体系的氧逸度/活度是评估处理过程能力和效率的最主要参数之一<sup>[34,39-42]</sup>。

总之,无论是天然还是工业水热过程,只要体系含有变价元素,其中的氧逸度/活度对于体系的性状和过程的发生与演化都有着极为重要的作用。因此,在陆表热泉、海底热液以及超深钻探等野外探测中,人们需要原位测量天然水热体系的氧逸度/活度;而在高温高压水热体系的科学实验和工业过程中,则需原位测量和控制水热体系的氧逸度/活度。

## 2 方法与原理

迄今为止,人们已建立了多种方法来测量和控制水热体系的氧逸度/活度。按工作原理,可将目前国际上较为流行的方法归纳为4类8种。

### 2.1 薄膜渗透法

由于氢原子具有很小的几何尺寸,其在固体材料中具有不同程度的渗透性。另外,氢原子作为电子给体以及氢离子作为电子受体,氢与许多金属和无机材料之间具有很好的亲和性。人们正是利用氢在材料中的渗透性和其与材料的亲和性,通过将材料制成薄膜使氢借助薄膜两侧的化学位梯度从一侧渗透到另一侧,从而发明了多种方法来测量或控制高温高压水热样品中的氧逸度/活度。

(1) Eugster 双囊法<sup>[8,33,43]</sup> 双囊由内外囊组成。其中,内囊囊壁为致密的铂或铂钯或银钯合金,内囊中装入水+固体氧缓冲剂;外囊囊壁由致密的金或银组成;内外囊之间为待实验的水热样品。在高温高压下,因内外囊壁分别具极高和极低的氢渗透率,经由内囊壁的渗透和外囊壁保持,内外囊壁之间的水热样品与内囊中的氧缓冲体系之间发生氢渗透交换,达到平衡后内外囊壁之间的水热样品与内囊中的氧缓冲剂中氢逸度/活度相等,从而达到通过控制水热样品中氢逸度来控制其中的氧逸度/活度的目的。此方法自1953年由Eugster发明以来,人们对该方法作了大量研究,尤其对大量金属及金属合金材料的氢渗透率作了实验测量<sup>[54]</sup>,为该方法的合理有效使用积累了不少基础资料。目前,Eugster双囊法无论在地球科学、化学、物理学还是材料科学的高温高压水热实验中仍是使用频率最高的氧逸度/活

度控制方法。

(2) Shaw 薄膜法<sup>[33,44-45]</sup> 该技术由双囊、贯穿双囊的毛细管、与毛细管连通的氢库以及与氢库连通的压力表组成。双囊亦由内外囊组成,其中内囊装满高强度、多孔、且具有高的热稳定性和化学稳定性的压力支撑物,内外囊之间为水热样品,内外囊壁的组成材料与上述Eugster法相同。毛细管的一端贯穿内外囊壁直达内囊,且毛细管端头微孔与内囊支撑物的孔道连通,内外囊壁焊封于毛细管的外壁上。毛细管另一端与带有压力计的氢库连通。在高温高压下,内囊壁一侧(水热样品中或内囊中)的氢在化学位梯度的驱动下将经由内囊壁渗透到达另一侧,在内囊壁两侧的氢达到渗透平衡后,两侧的氢逸度/活度相等,从而通过测量和调节氢库中氢分压可实现测量和控制水热样品中氧逸度/活度的目的。

(3) Chou 氯化氢分析法<sup>[10,33,46]</sup> 构建内外囊,其中内囊由两个彼此独立的姊妹囊1和2构成,包含于外囊中。内外囊壁组成与Eugster法相同。内外囊间充满水热样品,内囊1和2内分别装满 $\text{Ag} + \text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ag} + \text{AgCl} +$ 已知浓度盐酸的混合物。在高温高压下,样品与两内囊物之间借助内囊壁的氢渗透性发生氢交换。由于两内囊中均有 $2\text{AgCl} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{HCl}$ 反应发生,因此在样品与内囊物之间的氢交换达到平衡后,通过分析淬火后内囊1或2中HCl浓度即可计算出样品中的氢逸度,从而达到测量水热样品中氧逸度/活度的目的。该方法中采用姊妹囊而非单囊的目的在于彼此验证氢渗透是否真正达到平衡。

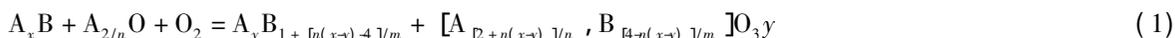
(4) 聚四氟乙烯薄膜渗透法<sup>[33,47]</sup> 其原理与Shaw薄膜法类似,只是前者中的内囊壁在该方法中为聚四氟乙烯所取代。因聚四氟乙烯与贵金属不同,不具有氢渗透选择特性,其它气体同样可由聚四氟乙烯膜渗透进入毛细管中,因此在分析毛细管中氢含量或浓度前需用冷凝法去除杂质气体。

### 2.2 电化学池法

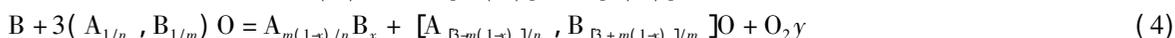
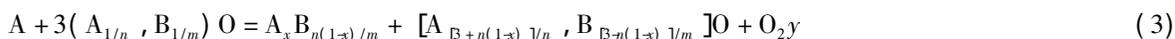
(1) YSZ 薄膜电极法<sup>[34,48-51]</sup> 构建电化学池“Pt | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | 水热样品 | Pt”或“Pt(或Ag、Pd) | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | Pt(或Ag、Pd) | 聚四氟乙烯薄膜 | 水热样品”。其中,金属+金属氧化物为一种固体氧参考缓冲剂,在给定的温度与压力下其氧逸度/活度为已知;YSZ

则为钌稳定氧化锆陶瓷,是一种固体氧离子导体薄膜。电化学池的“Pt | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | 水热样品”部分或“Pt(或Ag、Pd) | 金属 + 金属氧化物 | YSZ”部分即为YSZ薄膜电极,其对氧化还原环境不敏感但对pH值敏感,“水热样品 | Pt”部分或“Pt(或Ag、Pd) | 聚四氟乙烯薄膜 | 水热样品”部分则为传统的铂氢电极,其对氧化还原环境和pH值均敏感。因此,通过测定该电化学池在高温高压下的电动势即可获得水热样品在还原条件下的氢逸度/活度和在氧化条件下的氧逸度/活度。

### (2) 铂或钌电极法<sup>[33, 52-53]</sup> 构建电化学池



后者发生反应:



(式中 $n$ 、 $m$ 分别为金属A、B与氧结合形成氧化物时的价态),因此合金或金属氧化物固溶体产物中各组分的活度与氧逸度/活度密切相关。若将上述组合直接暴露于高压水热样品中并在反应达到平衡后淬火,则通过分析淬火产物中各组分的含量并根据已知的合金与金属氧化物固溶体的浓度-活度关系,借助于热力学计算即可获得高温高压下水热样品中的氧逸度/活度值。若将上述组合之一与水的混合物装于具有高氢渗透性的贵金属囊后再置入高压水热样品中,由于囊壁两侧均存在平衡 $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ,可依据前述薄膜渗透法原理及与上类似的原理达到测量高压水热样品中氧逸度/活度的目的。显然,后种方法可有效避免氧逸度/活度标示物对水热样品的污染问题。

### 2.4 原位取样及原位注氢/氧法

在高温高压设备上安装原位取样阀进行原位取样,使用气相色谱分析所获样品中的氢气含量,根据在高温高压下水热样品中氢气的浓度与逸度/活度之间的关系以及水热样品中的 $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$ 平衡,通过热力学计算即可获得水热样品中氧逸度/活度值。对于高温高压流动反应装置,通过向初始水或水溶液样品中注入压力可调的氧

“Pt(或Pt | 钌氢化物) | 水热样品 | KCl + HCl 溶液 | AgCl | Ag”。测量该电化学池在高温高压下的电动势,若水热样品pH值已知则可获得水热样品的氢逸度值,从而达到测量水热样品中氧逸度/活度的目的。

### 2.3 金属固溶体或金属氧化物固溶体法

对于“金属A-B合金 + 金属A或B的氧化物”组合和“金属A或B + 金属A-B的氧化物固溶体”组合<sup>[54-55]</sup>,在高温高压下,由于前者发生反应:

气或氢气可达到控制流动反应装置中水热样品氧逸度/活度的目的<sup>[33, 48, 56-57]</sup>。

## 3 各种方法的主要特点与存在问题

表1中所列为上述各种高压水热体系氧逸度/活度测量与控制技术的主要特点。由于工作原理不同,不同的方法具有不同的特点,因而只可用于相应的场合。随着人们对水热过程认识的不断深入和拓展,以及对工业水热过程控制精度和效率的要求愈来愈高,上述各种方法在使用过程中遇到了种种困境。

(1)由表1可见,除方法⑤和⑦(将固溶体组合直接暴露于水热样品中的情况)能直接测量到样品的氧逸度/活度外,其它方法基本上都是通过测量或控制样品的氢逸度/活度,再利用平衡反应 $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ 将氢逸度换算成样品的氧逸度/活度,以此来测量或控制样品的氧逸度/活度。在换算过程中,水流体通常被当作纯水以方便获得水的逸度值。此种处理对于稀溶液水热体系来说无疑是一种好的近似。但实际上,在许多高温高压科学实验、工业过程、海底环境探测和超深钻探测量中,我们经常遇到的是组成复杂的浓溶液体系。在这些情况下,由于溶质与水间的各种微观

表 1 高压水热体系中各种氧逸度/活度测量与控制方法的主要特点

Table 1. Main features of various oxygen fugacity sensors and control techniques used for high-pressure hydrothermal system

方法种类及编号	特点					
	工作温度和压力	平衡时间	腐蚀与污染	功能	原位特性	
贵金属薄膜渗透法	①Eugster 双囊法	无特殊限制	数小时至数天;与 $t$ 、 $p$ 及囊膜特性有关	囊膜抗酸碱及氧化;但易与样品中过渡金属形成合金;银钯合金不抗 S、C	氧逸度/活度测量	可原位控制,但不能独立于 $t$ 、 $p$ 原位调节
	②Shaw 薄膜法	一般 $p < 1$ GPa	同上	同上	氧逸度/活度测量与控制	可原位测量;亦可独立于 $t$ 、 $p$ 原位调节
	③Chou 氯化氢分析法	无特殊限制	同上	同上	氧逸度/活度测量	无
	④聚四氟乙烯薄膜渗透法	$t < 400$ °C	同上	抗稀酸碱,不抗浓强酸碱、S、F、碱金属和氧化	氧逸度/活度测量与控制	可原位测量;亦可独立于 $t$ 、 $p$ 原位调节
电化学池法	⑤YSZ 薄膜电极法	无特殊限制	一般数秒至数分钟;与 $t$ 、 $p$ 及 YSZ 膜特性有关	强抗腐蚀	氧逸度/活度测量	可原位测量
	⑥铂或钯氢电极法	AgCl 分解温度;钯氢电极法小于 200 °C	同上	Ag-AgCl 参考电极易受 $S^{2-}$ 污染;借助 Danielson 技术可降低污染	同上	可原位测量
	⑦金属固溶体或金属氧化物固溶体法	无特殊限制	数小时至数天;与 $t$ 、 $p$ 及囊膜特性有关	样品与组合间或样品、组合及囊膜间易互相污染	同上	无
	⑧原位取样及原位注氢/氧法	高压流动装置或高压釜的工作 $t$ - $p$	取决于样品体系和 $p$ 、 $t$	原位取样导致的温压陡降有可能引起样品中氢气的含量发生变化	氧逸度/活度测量与控制	不可原位测量,但可独立于 $t$ 、 $p$ 原位调节

相互作用使得水的逸度/活度系数不等于 1,并且通常由于体系的组成复杂而很难准确获得水的逸度/活度系数值。此时,将氢逸度/活度换算成氧逸度/活度即成了一件非常困难的事。在这些情况下,若仍将体系水的逸度/活度当成纯水的逸度/活度,则无疑会给结果带来较大的误差。如 10% 的水逸度/活度系数误差可给氧逸度/活度计算结果带来约 20% 的误差。

(2) 在高压水热科学实验和工业水热过程的自动控制中,对样品体系氧逸度/活度的测量需原位进行,对样品体系氧逸度/活度的控制不仅需原位进行,而且经常要求控制过程能独立于温度、压力和样品组成。在表 1 列出的各种测量方法中,方法①、③和⑦不具原位特性,而在表 1 列出的各种控制方法中,除方法②、④与⑧外,其它方法都

满足不了原位、独立的要求。

(3) 由于水热过程动力学的监测与控制的需要,人们通常希望无论是氧逸度/活度的测量还是控制都有快速的响应速率。表 1 中除方法⑤、⑥和⑧外,其它方法响应时间一般长达数小时至数天,均难满足要求。

(4) 实际的高压水热体系通常具有强化学活性或腐蚀性,其与传感器零部件间的直接作用一方面可造成零部件的损伤和功能丧失,另一方面容易对水热样品造成污染。表 1 中除方法⑤和⑧外,其余所有方法都不同程度存在传感器腐蚀和样品污染问题。

(5) 通常情况下,人们希望所使用的方法无论是测量还是控制都能达到较高的工作温度与压力。然而,在方法②中由于固体支撑物及毛细管

的强度有限,方法④中因聚四氟乙烯渗透膜的工作温度一般不超过 400 °C,方法⑥中则由于 Ag/AgCl 参考电极的 AgCl 熔点较低(455 °C)、且钯氢工作电极的使用温度不超过 200 °C,而方法⑧只能在特定的流动反应装置中使用,限制了其工作的温度与压力。原位取样的测量方法就测量操作本身而言并不具有原位特性,故不涉及如(3)所述的响应速率快慢问题,但在原位取样实际过程中存在因温压陡降引起样品中氢或氧气浓度发生改变的风险。因此使得方法②、④、⑥和⑧的工作温度或压力都较低。

(6) 在方法②和④中,水热样品氧逸度/活度的测量与控制都需借助与氢库连通的压力表直接测量氢气分压来完成。但在氧化条件较强时,氢库中分压极低,因此会存在氢压力表精度无法满足测量要求的问题。

综上所述,方法⑤作为氧逸度/活度测量传感器似乎有很好的优势:耐温压、响应快、抗腐蚀,能直接测量体系的氧逸度,且具原位特性。该方法最初由美国 Pennsylvania 州立大学电化学科学与技术中心 Macdonald 研究小组提出,且自上个世纪九十年代中期该研究小组首次发表了利用电化学池“Pt | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | 水热样品 | Pt”在高温高压下原位测量水热体系氧逸度/活度的工作<sup>[49]</sup>。之后,有过一系列报道<sup>[34,50-51]</sup>。但归纳该研究小组的所有工作之后我们发现,该工作存在如下待解决的问题:

(i) 在测氧原理上,基于 YSZ 的“Pt | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | 水热样品 | Pt”或“Pt(或 Ag 或 Pd) | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | Pt(或 Ag 或 Pd) | 聚四氟乙烯薄膜 | 水热样品”电化学池是否遵循能斯特(Nernst)公式目前尚有待精确的实验验证。在传感器的可行性试验和标定过程中,该研究小组使用注氧流动待服法来约束体系的氧逸度/活度。但由于氧的亨利常数误差以及高温高压下热液流经金属压力容器的耗氧腐蚀使得体系中氧逸度/活度的约束值存在很大的不确定性,因此使得可行性试验和标定结果是否遵循 Nernst 公式无法准确判定。原电池的电压信号对外部待服液注氧压力有响应,并不能说明该响应一定精确地符合 Nernst 行为。

(ii) 由于该研究小组在上述电化学池的工作

电极上外套了一层聚四氟乙烯膜<sup>[50-51]</sup>,而且使用的参考氧缓冲剂为较惰性的 Ag + Ag<sub>2</sub>O 混合物,因此既限制了传感器工作温度,又显著降低了传感器的响应速度,从而大大影响了传感器的实际应用价值。

## 4 展 望

如上所述,在各种用于高压水热体系氧逸度/活度测量的方法中,除方法⑤兼具各种优势外,其它方法都不等地存在种种缺陷,而方法⑤目前尚存在上面两大问题需要进一步解决,且其仅只是一种氧逸度/活度测量传感器,不具备氧逸度/活度的控制功能。为满足未来水热科学与技术的发展需求,研制出一种具原位特性、抗腐蚀、响应快、可用于较高工作温度和压力和各种浓溶液样品的氧逸度/活度测量传感器以及使高压水热体系中氧逸度/活度能独立于温度、压力和样品组成连续可调的氧逸度/活度控制技术,目前已成为国际水热科学与技术领域研究亟待解决的一大难题。

笔者所在研究组在高压水热科学实验和海底黑烟囱氧逸度/活度原位测量需求的驱动下,近几年一直在致力于高压水热体系氧逸度/活度原位测量传感器和控制技术的研发工作。目前,通过利用固体氧离子导体 YSZ 膜电极在水热体系中对 pH 值的敏感特性<sup>[32,34-35]</sup>,铂电极对氢分子和 pH 值的敏感特性,以及 YSZ 固体氧离子导体的氧传输特性<sup>[58-59]</sup>,成功地完成了基于“Pt | 金属 + 金属氧化物 | YSZ | Pt | 水热样品”电化学池的氧逸度/活度测量传感器 Nernst 响应特性的可行性试验,基于“空气 | Pt | YSZ | Pt | 水热样品”电化学池的氧逸度/活度控制技术的可行性试验。现已完成的工作表明,我们研制出的氧测量传感器具原位、抗腐蚀、响应快等优良性能,同时可用于较高工作温度和压力以及各种浓溶液样品等恶劣、极端环境;而氧逸度/活度控制技术可使高压水热体系中氧逸度/活度能独立于温度、压力和样品组成原位、连续和快速调节;在有需求的场合,两种技术还可望实现高度集成和协调工作。可以预见,该两项工作的最终完成将会使得一直困扰国际高压水热科学与技术领域的氧逸度/活度测量与控制难题得到彻底解决。

## 参 考 文 献:

- [1] Wood B J, Bryndzia L T, Johnson K E. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation [J]. *Science*, 1990, 248: 337-345.
- [2] Pawley A R, Holloway J R, McMillan P F. The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon-oxygen fluids in basaltic melt [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 110: 213-225.
- [3] Shanks W C, Bischoff J L, Rosenbauer R J. Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200 – 350 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1977-1995.
- [4] Faure G, Hoefs J, Mensing T M. Effect of oxygen fugacity on sulfur isotope compositions and magnetite concentrations in the Kirkpatrick Basalt, Mount Falla, Queen Alexandra Range, Antarctica [J]. *Chem Geol*, 1984, 46: 301-311.
- [5] Zheng Y-F. Effects of oxygen fugacity and temperature on sulfur isotope composition in igneous rocks [J]. *Chem Geol*, 1988, 70: 20.
- [6] Williams H M, McCammon C A, Peslier A H, Halliday A N, Teutsch N, Levasseur S, Burg J-P. Iron Isotope Fractionation and the Oxygen Fugacity of the Mantle [J]. *Science*, 2004, 304: 1656-1659.
- [7] Larson P B, Maher K, Ramos F C, Chang Z, Gaspar M, Meinert L D. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments [J]. *Chem Geol*, 2003, 201: 337-350.
- [8] McCanta M C, Rutherford M J, Jones J H. An experimental study of rare earth element partitioning between a shergottite melt and pigeonite: implications for the oxygen fugacity of the martian interior [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 1943-1952.
- [9] Stein H, Scherstén A, Hannah J, Markey R. Subgrain-scale decoupling of Re and <sup>187</sup>Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 3673-3686.
- [10] Frank M R, Candela P A, Piccoli P M, Glascock M D. Gold solubility, speciation, and partitioning as a function of HCl in the brine-silicate melt-metallic gold system at 800 °C and 100 MPa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 3719-3732.
- [11] Jugo P J, Candela P A, Piccoli P M. Magmatic sulfides and Au: Cu ratios in porphyry deposits: an experimental study of copper and gold partitioning at 850 °C, 100 MPa in a haplogranitic melt-pyrrhotite-intermediate solid solution-gold metal assemblage, at gas saturation [J]. *Lithos*, 1999, 46: 573-589.
- [12] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 67: 70-78.
- [13] Xiao Z, Gammons C H, Williams-Jones A E. Experimental study of copper(I) chloride complexing in hydrothermal solutions at 40 to 300 °C and saturated water vapor pressure [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2949-2964.
- [14] Crerar D A, Susak N J, Borsik M, Schwartz S. Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 1427-1437.
- [15] Martinez-Serrano R G. Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Hornos geothermal system, Mexico [J]. *Geothermics*, 2002, 31: 579-612.
- [16] Sassani D C, Shock E L. Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000 °C and 5 kbar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2643-2671.
- [17] McCollom T M, Seewald J S. Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 3645-3664.
- [18] Price L C, DeWitt E. Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 3791-3826.
- [19] Nesbitt R W, Hamilton D L. Crystallisation of an alkali-olivine basalt under controlled  $p_{O_2}$ ,  $p_{H_2O}$  conditions [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1970, 3: 309-315.
- [20] Hirsch L M, Shankland T J. Determination of defect equilibria in Minerals [J]. *J Geophys Res*, 1991, 96: 377-384.
- [21] Nakamura A, Schmalzried H. On the nonstoichiometry and point defects of olivine [J]. *Phys Chem Minerals*, 1983, 10: 27-37.
- [22] Stocker R L. Influence of oxygen pressure on defect concentrations in olivine with a fixed cationic ratio [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1978, 17: 118-129.
- [23] Wanamaker B J, Duba A G. Electrical conductivity of San Carlos olivine along [100] under oxygen- and pyroxene-buffered conditions and implications for defect equilibria [J]. *J Geophys Res*, 1993, 98: 489-500.
- [24] Wanamaker B J. Point defect diffusivities in San Carlos olivine derived from reequilibration of electrical conductivity following changes in oxygen fugacity [J]. *Geophys Res Lett*, 1994, 21: 21-24.
- [25] Roberts J J, Tyburczy J A. Frequency dependent electrical properties of dunite as functions of temperature and oxygen fugacity [J]. *Phys Chem Minerals*, 1993, 19: 545-561.
- [26] Binetti S, Acciarri M, Brianza A, Savigni C, Pizzini S. Effect of oxygen concentration on diffusion length in Czochralski and magnetic Czochralski silicon [J]. *Mater Sci Tech*, 1995, 11: 665-669.

- [27] Duba A, Nicholls I A. The influence of oxidation state on the electrical conductivity of olivine [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1973, 18: 59-64.
- [28] Wanamaker B J, Duba A G. The thermoelectric power (Seebeck coefficient) of San Carlos olivine as a function of oxygen fugacity and silica activity, EOS [J]. *Transactions of the American Geophysical Union*, 1992, 73: 66.
- [29] Schwandt C S, Cygan R T, Westrich H R. Mg self-diffusion in pyrope garnet [J]. *Am Mineral*, 1995, 80: 483-490.
- [30] Byeon S C, Hong K S, Je H J. Oxygen partial pressure dependent magnetic properties of manganese-zinc ferrite polycrystals [J]. *Mater Res Bull*, 1997, 32: 579-588.
- [31] Jaoul O. Multicomponent diffusion and creep in olivine [J]. *J Geophys Res*, 1990, 95: 17 631-17 642.
- [32] Niedrach L W. A new membrane-type pH sensor for use in high-temperature-high pressure water [J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 2122-2130.
- [33] Ulmer G C, Barnes H L (eds.). *Hydrothermal Experimental Techniques* [C]. New York: Wiley, 1987: 523.
- [34] Macdonald D D, Kriksunov L B. Probing the chemical and electrochemical properties of SCWO systems [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 47: 775-790.
- [35] Lvov S N, Zhou X Y, Ulmer G C, Barnes H L, Macdonald D D, Ulyanov S M, Benning L G, Grandstaff D E, Manna M, Vicenzi E. Progress on yttria-stabilized zirconia sensors for hydrothermal pH measurements [J]. *Chem Geol*, 2003, 198: 141-162.
- [36] McKelvy M, Eyring L. Conditions variation and procedural improvement for hydrothermal crystal growth of oxides under highly oxidizing conditions [J]. *J Cryst Growth*, 1983, 62: 635-638.
- [37] Roy R, White W B. High temperature solution (flux) and high pressure solution (hydrothermal) crystal growth [J]. *J Cryst Growth*, 1968, 3-4: 33-42.
- [38] Roy R, White W B. Growth of titanium oxide crystals of controlled stoichiometry and order [J]. *J Cryst Growth*, 1972, 13-14: 78-83.
- [39] Harradine D M, Buelow S J, Dell'orco P C, Dyer R B, Foy B R, Robinson J M, Sanchez J A, Spontarelli T, Wander J D. Oxidation chemistry of energetic materials in supercritical water [J]. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1993, 10: 233-246.
- [40] Savage P E, Gopalan S, Mizan T I, Martino C J, Brock E E. Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals [J]. *AIChE Journal*, 1995, 41: 1723-1778.
- [41] Abeln J, Kluth M, Petrich G, Schmieder H. Supercritical water oxidation (SCWO): A process for the treatment of industrial waste effluents [J]. *High Pressure Res*, 2001, 20: 537-547.
- [42] Filippou D, Konduru R, Demopoulos G P. A kinetic study on the acid pressure leaching of pyrrhotite [J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 47: 1-18.
- [43] Eugster H P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures [J]. *J Chem Phys*, 1957, 26: 1760-1761.
- [44] Shaw H P. Hydrogen-water vapor mixture: control of hydrothermal experiments by hydrogen osmosis [J]. *Science*, 1963, 139: 1220-1222.
- [45] Berndt J, Liebske C, Holtz F, Freise M, Nowak M, Ziegenbein D, Hurkuck W, Koepke J. A combined rapid-quench and H<sub>2</sub>-membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts [J]. *Amer Mineral*, 2002, 87: 1717-1726.
- [46] Chou I-M, Eugster H P. A sensor for hydrogen fugacities at elevated P and T and Applications [J]. *Transactions of the American Geophysical Union*, 1976, 57: 340.
- [47] Potter J M. Buffering-monitoring gas fugacities in low temperature hydrothermal experiments [J]. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 1980, 12: 502.
- [48] Ding K, Seyfried Jr W E. In-situ measurement of dissolved H<sub>2</sub> in aqueous fluid at elevated temperatures and pressures [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4769-4773.
- [49] Kriksunov L B, Liu C, Macdonald D D. Oxygen, hydrogen and redox potential combination sensors for supercritical aqueous systems [A]. *Proc. 1st International Workshop Supercritical Water Oxidation* [C]. Amelia Island Plantation, FL, 1995.
- [50] Hara N, Macdonald D D. Development of dissolved hydrogen sensors based on Yttria-Stabilized Zirconia solid electrolyte with noble metal electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144: 4152-4157.
- [51] Hara N, Macdonald D D. Oxygen response of Yttria-Stabilized Zirconia sensors in gaseous and aqueous systems [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144: 4158-4160.
- [52] Danielson M J. The construction and thermodynamic performance of an Ag-AgCl reference electrode for use in high temperature aqueous environments containing H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S [J]. *Corrosion-NACE*, 1979, 35: 200-204.
- [53] Danielson M J. A long-lived external Ag/AgCl reference electrode for use in high temperature/pressure environments [J]. *Corrosion-NACE*, 1983, 39: 202-203.
- [54] Taylor J R, Wall V J, Pownceby M I. The calibration and application of accurate redox sensors [J]. *Amer Mineral*, 1992, 77: 284-295.
- [55] Woodland A B, O'Neill H S T C. Thermodynamic data for Fe-bearing phases obtained using noble metal alloys as redox sensors [J].

*Geochim Cosmochim Acta* ,1997 ,61: 4359-4366.

- [56] Kishima N , Sakai H. A simple gas analytical technique for the Dickson-type hydrothermal apparatus and its application to the calibration of MH , NNO , FMQ oxygen buffers [J]. *Geochem J* ,1984 ,18: 19-29.
- [57] Kishima N , Sakai , H. Fugacity-concentration relationship of dilute hydrogen in water at elevated temperature and pressure [J]. *Earth Planet Sci Lett* ,1984 ,67: 79-86.
- [58] Li H , Xie H , Guo J , Zhang Y , Xu Z , Xu J. In-situ control of oxygen fugacity at high temperature and high pressure: A Ni-O system [J]. *Geophys Res Lett* ,1998 ,25: 817-820.
- [59] Li H , Xie H , Guo J , Zhang Y , Xu Z , Liu C. In-situ control of oxygen fugacity at high temperatures and high pressures [J]. *J Geophys Res* ,1999 ,104 ( B12): 29439-29451.

## Review of Oxygen Fugacity Sensors and Control Techniques Used in High-Pressure Hydrothermal Systems and Their Prospects

ZHANG Lei<sup>1,2</sup> , LI He-ping<sup>1</sup> , XU Li-ping<sup>1</sup> , WANG Guang-wei<sup>1,2</sup> , ZHANG Yan-qing<sup>1,2</sup> , DOU Jing<sup>1,2</sup>

(1. *Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China;*  
2. *Graduate University , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China*)

**Abstract:** High-pressure hydrothermal systems (HHSs) occur on many occasions , such as scientific experiments , and industrial and natural processes. Oxygen fugacity/activity is one of the basic physicochemical parameters of HHSs. It frequently controls the composition species , state and properties of HHSs , and influences the happening and evolution of many HHSs' processes. Therefore , oxygen fugacity measurement and control are critically important for HHSs. From the point of view of working principles and main features , various oxygen fugacity/activity sensors and control techniques popularly used in HHSs were first introduced in this study. Then the superiorities and weaknesses of various methods were commented. At the end , the prospects for the future development of oxygen fugacity/activity sensors and control techniques in hydrothermal science and technology were presented.

**Key words:** high temperature and high pressure; hydrothermal system; oxygen fugacity/activity sensor; oxygen fugacity/activity control