

· 实验矿物岩石地球化学 ·

基于钇稳定氧化锆(YSZ)的氧泵技术在高压水热体系氧逸度原位控制中的应用

张磊,李和平,徐丽萍,王光伟,窦静

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

在高压水热实验中,氧逸度具有和温度、压力同等重要的研究意义。它是反映待测体系氧化状态的直观参量。在含有变价元素的高温高压水热体系中,氧逸度制约着体系中其他气体组分的种类和逸度,以及多种元素的同位素分馏和元素配分。通过在模拟地质环境的实验体系中对于氧逸度进行测量与控制,我们可更加清楚地了解各种地质体系的性质,状态及地质过程的发生与发展。因此在高温高压实验中研究待测体系中的氧逸度是很重要的环节。

本实验在高温高压下($p > 0.038 \text{ GPa}$, $T > 500^\circ\text{C}$)密封的钛合金高压釜中进行。高压釜平置于用于加温的 Half 炉中,炉体与温控仪相连用以控制温度。釜内压力通过中心开孔的氧探头釜塞外接不锈钢毛细管与压力表相通以进行实时压力观测。在釜塞的中心对称开两孔,右侧开孔内是双面镀以多孔铂电极的 YSZ 氧泵(定义 YSZ 内外铂电极为 EPI, EPO),EPI、EPO 与铂丝在 850°C 高温下结合涂于表面的铂浆烧制成多孔铂电极,与作为引线的铂丝相连。YSZ 氧泵下侧 EPO 经铂引线引出后与外部电源 E_p 相接, EPI 所接铂引线从左侧引出并与外部电源 E_p 另一极相接。YSZ 外围由高温下塑性形变良好的绝缘体包套,用于高压密封。YSZ 氧泵的 EPO 处,通过均匀混合的空气。YSZ 氧探头结构左侧孔塞组成与氧泵相同,左侧引出的铂引线与

右侧 YSZ 氧探头处于待测体系的一面铂电极 E_{st} 相接,氧探头下表面与其紧密接触的氧缓冲剂选用 Ni-NiO 粉(Ni-NiO=4:1)氧泵电池的组成为:流动空气/Pt/YSZ 薄膜/Pt/水热样品。在氧泵两侧通以直流电,流动空气中的氧分子扩散至 Pt 电极表面吸附并解离为氧原子,经多孔 Pt 电极扩散至 YSZ 界面后进入其中成为晶格氧离子,在电场力的作用下经 YSZ 输运至待测水热体系中,YSZ 与待测体系接触一侧的电极过程与外侧作用相同,方向相反。因此,通过改变氧泵两端所施加直流电压(电流)的大小和方向,便可实现对于待测水热体系中氧逸度的原位控制。电化学反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}$ 。通过氧泵的电量与传输的氧量之间遵从 Faraday 定律: $O_p = Q/nF$ 。其中, O_p : 氧传输量; Q : 通过电量; n : 得失电子数; F : 法拉第常数。

氧逸度控制过程中,实时效率同时由氧探头进行观测,测量端电池组成为:氧缓冲剂/Pt/YSZ 薄膜/Pt/水热样品。用高阻抗万用表($10^{14} \Omega$ 测量氧探头两极间的电势,遵循 Nernst 公式: $E = RT/4F \cdot \ln p_{\text{O}_1}/p_{\text{O}_R}$ 。其中 E : 氧探头两极电势; R : 理想气体常数; F : 法拉第常数; p_{O_1} : 水热体系氧逸度; p_{O_R} : 缓冲剂氧逸度。从而得出控氧不同阶段待测体系内的氧逸度。结合控氧过程的法拉第效率,可对于氧逸度的控制效果作出比较和验证。