

气体混合炉中氧逸度控制

王锦团^{1,2}, 张乐¹, 任钟元^{1*}, 熊小林¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 氧逸度是影响地质体系性质的物理化学变量之一。实验岩石学中常利用氧逸度可控的气体混合炉进行设定氧逸度下的实验。常用的混合气体组合包括 CO₂-CO、CO₂-H₂ 和 H₂-H₂O 体系。然而, 混合气体配比涉及到的较复杂的热力学计算以及老旧的热力学数据阻碍了该项技术在实验岩石学中的应用。本文根据新的物理化学数据, 对不同混合气体体系(如 CO₂-CO, CO₂-H₂ 和 H₂-H₂O)温度-氧逸度-气体混合比例关系进行了重新计算和评估。另外, 还计算了 O₂-惰性气体、CO₂-O₂ 和 H₂O-O₂ 体系, 弥补了前人 CO₂-CO、CO₂-H₂ 和 H₂-H₂O 体系不能控制高氧逸度(大于 CO₂ 体系)的缺陷。最后, 比较了应用新旧不同热力学数据库算出的结果, 认为随着基础物理化学数据的不断更新, 温度-氧逸度-气体混合比例关系也应不断更新。

关键词: 氧逸度; 实验岩石学; 气体混合炉; 热力学计算

中图分类号: P589 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2016)05-0475-11

Oxygen fugacity buffering in a gas-mixing furnace

WANG Jin-tuan^{1,2}, ZHANG Le¹, REN Zhong-yuan^{1*} and XIONG Xiao-lin¹

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Oxygen fugacity is a physicochemical parameter which has a great impact on the nature of geologic systems. In order to get meaningful results, oxygen fugacity must be buffered in experimental petrology. Gas-mixing furnace is a widely used apparatus for oxygen fugacity buffered high-temperature experiments at 1 atm. The CO₂-CO, CO₂-H₂, H₂-H₂O gas-mixing systems are commonly applied in gas-mixing furnaces and a desired oxygen fugacity value is reached by changing the flux ratio between the gases poured into the furnaces. However, the application of gas-mixing technique in experimental petrology has been hampered because the calculation of gas-mixing ratio needs a complex physicochemical consideration and also some thermodynamic data have been out of date. In this paper, re-calculation and evaluation on the relations of temperature-oxygen fugacity-gas mixture ratios in the O₂-inert gas, CO₂-O₂ and H₂O-O₂ systems have been presented based on the updated physicochemical data. The results make up the previous defects. It is concluded that the accuracy of gas-mixing oxygen fugacity calculation depends on the choice of basic physicochemical data. It is pointed out that as the basic physicochemical data are renewed, gas-mixing oxygen fugacity calculation should be constantly updated.

Key words: oxygen fugacity; experimental petrology; gas-mixing furnace; thermodynamic calculation

收稿日期(Received): 2015-05-25; 改回日期(Revised): 2015-06-26; 接受日期(Accepted): 2016-02-02

基金项目: 中国科学院百人计划择优项目; 国家自然科学基金(91214202, 41373061); 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室研发基金(SKLIG-JY-14-01)

作者简介: 王锦团(1989-), 男, 硕士研究生, 岩石地球化学专业。E-mail: wangjt08@lzu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author): REN Zhong-yuan, E-mail: zyren@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85292969

WANG Jin-tuan et al.: Oxygen fugacity buffering in a gas-mixing furnace

0 引言

氧逸度是描述体系氧化还原势的强度变量^[1],是地质体系中除温度、压力和组成之外,影响体系性质的另一重要物理化学变量。氧逸度可以影响:(1)体系中元素的赋存形式。例如岩石和矿床中铁的氧化物在高氧逸度条件下主要以赤铁矿和磁铁矿的形式存在,在低氧逸度条件下以方铁矿形式存在^[2]。再如熔体中硫的种型也受氧逸度控制,在氧逸度大于石英-铁橄榄石-磁铁矿缓冲对两个 log 单位(> QFM + 2)时,岩浆中的硫主要以 S^{6+} 和硫酸盐形式存在,在氧逸度小于 QFM + 0.5 时,硫主要以 S^{2-} 和硫化物形式存在^[3-4]。由于氧逸度控制硫的种型,因此氧逸度在成矿过程中起到重要作用。对斑岩型铜矿而言,在岩浆氧逸度为 QFM + 2 至 QFM + 4 范围时,随着磁铁矿、赤铁矿的结晶,硫以还原态(S_3^{2-} , HS^-)存在,从而可以将铜从熔体中高效提取并成矿^[5]。(2)变价元素的分配行为。同种元素的不同价态进入矿物中某特定位置时,由于与被替换离子电荷数的差异,所需的静电功不同,即同种元素不同价态进入矿物中特定位置的难易程度不同^[6-7]。随着氧逸度的变化,变价元素不同价态所占的比例会发生变化,因此变价元素的分配行为受氧逸度影响。例如岩浆中铜以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 两种种型存在,随着氧逸度的变化,不同价态铜所占的比例不同,因而表现出橄榄石-熔体间 Cu 的分配系数($D_{Cu}^{Ol/melt}$)随氧逸度升高而升高^[8]。再如钒可以 V^+ 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 价态存在,不同价态所占比例受氧逸度控制,因而钒在橄榄石^[9]、辉石^[10]和金红石^[11-12]中的相容性受氧逸度影响。在地幔和地壳部分熔融过程中,钒的分配行为受氧逸度控制。(3)影响地质流体的组成及性质。Wood *et al.*^[13]用穆斯堡尔谱系统地研究了尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中尖晶石的三价铁含量,认为上地幔(压力为 1.5 GPa 处),氧逸度比铁-方铁矿(IW)缓冲对高出两个 log 单位,并由此推测上地幔(压力为 1.5 GPa 处) C-H-O 流体主要以 CO_2-H_2O 的形式存在, CH_4 只占少数(小于 10%),流体的存在形式会影响地幔部分熔融过程及地幔交代作用过程。(4)氧逸度影响熔体黏度。氧逸度升高会导致岩浆中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值增大^[14-15],从而使岩浆的黏度增大^[16],岩浆黏度又会影响火山的喷发方式。

实验岩石学是认识地质作用的重要手段。实验

岩石学中,有效控制实验条件是获得准确实验结果的前提^[17]。除温度和压力外,氧逸度也是地质作用中重要的物理化学变量。气体混合炉可准确控制实验氧逸度(优于 ± 0.1 log 单位^[18]),因此常被用于常压下体系物理化学性质与温度、氧逸度的关系研究,变价元素分配系数的测定,同时也被用于熔体包裹体以及相平衡研究^[19-21]。高温高压实验为了促进反应平衡,一般会将实验初始物置于气体混合炉内,在目标氧逸度下进行预处理,使得实验样品氧逸度与高温高压实验设计的氧逸度接近。为了研究氧逸度对体系的影响,20 世纪 40 年代中期到 70 年代 20 多年间,国际上多个研究机构对 C-H-O 体系气体的氧逸度进行了计算^[22-26]。显然,计算结果的准确性取决于:(1)公式的准确性;(2)选择物理化学数据的准确性。Deines *et al.*^[27]推导了计算混合气体氧逸度的物理化学公式,结合 JANAF 物理化学数据库^[26]对 CO_2-CO 、 CO_2-H_2 和 H_2-H_2O 体系进行了计算,得出温度-氧逸度-气体混合比例图解。值得注意的是,随着时间的推移,基础物理化学数据不断得到更新,因此有必要用新的更准确的数据对 C-H-O 体系气体氧逸度进行重新计算和评价。另外, CO_2-CO 、 CO_2-H_2 和 H_2-H_2O 体系能控制的氧逸度范围有限,如果实验需要的氧逸度范围介于 H_2O 与空气之间, CO_2-CO 、 CO_2-H_2 和 H_2-H_2O 体系则力有未逮。本文根据新的、准确的物理化学数据^[28]对 CO_2-CO 、 CO_2-H_2 和 H_2-H_2O 体系进行重新计算,同时还计算了同样具有重要应用价值的 O_2 -惰性气体、 CO_2-O_2 和 H_2O-O_2 体系,给出了氧逸度-温度-气体混合比例之间的关系,并据此在 Excel 中编写了气体混合比例计算表以方便应用,感兴趣的读者可向笔者索取。计算结果可广泛用于地球科学、化学、物理学、材料科学和生命科学的研究。

1 气体混合炉结构及工作原理

气体混合炉结构如图 1 所示,主要由炉管、炉膛及加热元件组成。气体混合炉内加热元件常为硅碳棒或硅钼棒,硅碳棒或硅钼棒并联或串联后与电源连接,用来给炉膛加热。对于温度低于 1300 的实验,使用硅碳棒作为加热元件,硅钼棒加热温度上限为 1700 ,常被用于更高温度的实验。加热程序由电脑控制,炉膛内温度由铂铑热电偶(S 型)测得并反馈到控温软件,炉管置于炉膛中心,炉管内温

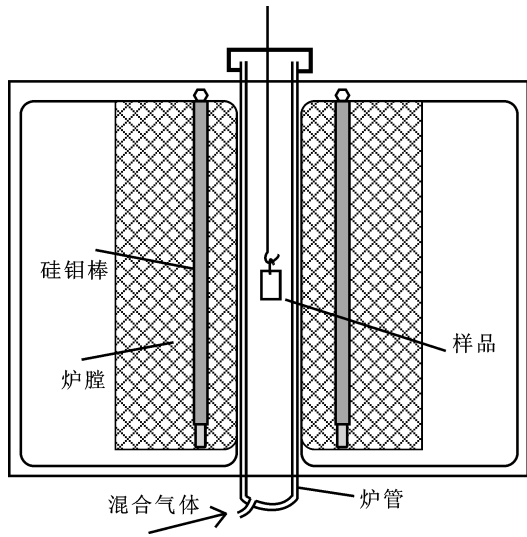


图 1 气体混合炉工作原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of a gas-mixing furnace

度由外接热电偶测得, 每次实验之前, 先用热电偶测得炉管中心温度, 当炉管内温度达到目标温度并稳定后, 将实验样品挂在陶瓷管上, 放置于炉管中与热电偶相同的位置进行加热, 实验结束后将样品快速提出并淬火冷却。炉管内氧逸度取决于温度及混合气体比例。实验前先在炉管内通入气体排出炉管内的空气, 并检查炉管气密性。氧逸度控制气体经过阀门按适当比例混合均匀后从底部缓慢通入炉管并充分反应以控制实验氧逸度。为保证气体混合均匀并反应彻底, 本实验室将混合气体总流量控制在 500 mL/min。

2 气体混合炉内不同体系氧逸度的计算

2.1 空气、O₂-惰性气体、CO₂-O₂ 和 CO₂ 体系

2.1.1 空气

在炉管内不通入混合气体时, 炉管内的氧逸度即为空气中氧的逸度。干燥空气中氧气的摩尔分数为 $x_{O_2} = 20.9476\%$ ^[29]。温度越高, 压力越低时, 气体行为越符合理想气体状态方程式^[30]。因此常压高温下, 气体混合炉中的气体可看作理想气体(逸度系数近似等于 1)。此时氧逸度即为空气中氧气的分压, 表示为:

$$f_{O_2} \approx p \times x_{O_2} = 1 \times 20.9476\% = 0.209476,$$

上式两边取对数后: $\lg(f_{O_2}) = -0.68$, 即不同组分之间不发生反应时, 空气的氧逸度的对数值为-0.68。

2.1.2 O₂-惰性气体

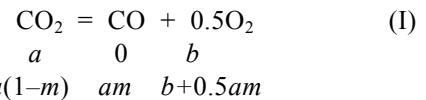
当炉管内通入的气体为 O₂-惰性气体混合物时, O₂ 与惰性气体不发生反应, 此时炉管内氧逸度取决于 O₂-惰性气体比例。设混合气体中 O₂ 与惰性气体比例为 R_m ($\frac{n_{O_2}}{n_{noble}} = R_m$), 此时混合气体中 O₂ 的分压为 $\frac{R_m}{R_m + 1}$, 即

$$\lg(f_{O_2}) = \lg\left(\frac{R_m}{R_m + 1}\right) \quad (1)$$

氧逸度随气体混合比例的变化如图 2。随着 O₂ 所占比例的上升, 体系的氧逸度持续升高。当 O₂ 所占比例大于 90% ($R_m > 9$) 时, 氧逸度趋于恒定。如果炉管内通入气体为纯氧气, 此时 $f_{O_2} = 1$, $\lg(f_{O_2}) = 0$ 。

2.1.3 CO₂-O₂ 体系

当通入气体为 CO₂-O₂ 混合物时, 炉管内发生下面的反应:



设通入的气体中 CO₂ 为 a mol, O₂ 为 b mol, m 比例的 CO₂ 发生了反应。

反应达到平衡后, 气体总的物质的量为: $a(1-m) + am + b + 0.5am = a + b + 0.5am$ 。令

$$R_m = a/b \quad (2)$$

反应平衡时体系中 CO₂、CO 和 O₂ 的逸度分别表示为:

$$f_{CO_2} \approx p \times x_{CO_2} = \frac{a(1-m)}{a+b+0.5am} = \frac{2R_m(1-m)}{2R_m+2+mR_m} \quad (3)$$

$$f_{CO} \approx p \times x_{CO} = \frac{am}{a+b+0.5am} = \frac{2mR_m}{2R_m+2+mR_m} \quad (4)$$

$$f_{O_2} \approx p \times x_{O_2} = \frac{b+0.5am}{a+b+0.5am} = \frac{2+mR_m}{2R_m+2+mR_m} \quad (5)$$

反应(I)达到平衡时, 反应(I)的气体平衡常数 $k_{f(1)}^\ominus$ 可表示为:

$$k_{f(1)}^\ominus = \frac{f_{CO} \cdot f_{O_2}^{0.5}}{f_{CO_2}} \quad (6)$$

上式整理得:

$$\frac{k_{f(1)}^\ominus}{f_{O_2}^{0.5}} = \frac{f_{CO}}{f_{CO_2}} \quad (7)$$

将式(3)、式(4)代入式(7)可得:

$$\frac{k_{f(1)}^\ominus}{f_{O_2}^{0.5}} = \frac{m}{1-m} \quad (8)$$

整理得:

$$m = \frac{k_f^\ominus(1)}{f_{O_2}^{0.5} + k_f^\ominus(1)} \quad (9)$$

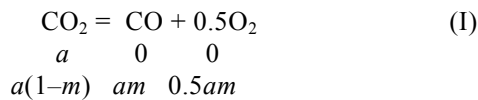
再将式(9)代入式(5)整理得:

$$R_m = \frac{2f_{O_2}^{0.5} - 2k_f^\ominus(1)f_{O_2} - 2f_{O_2}^{1.5} + 2k_f^\ominus(1)}{2f_{O_2}^{1.5} + 3k_f^\ominus(1)f_{O_2} - k_f^\ominus(1)} \quad (10)$$

根据上式, 已知气体反应平衡常数 $k_f^\ominus(1)$ 和氧逸度 f_{O_2} , 可得出混合气体中 CO_2 与 O_2 的比例 R_m 。计算得出氧逸度-气体混合比例变化结果见图 2。由图可知, CO_2 - O_2 体系与 O_2 -惰性气体体系可控制的最大氧逸度近似, O_2 -惰性气体体系可控制的最小氧逸度可以无限小, CO_2 - O_2 体系可控制的最小氧逸度不低于同一温度下 CO_2 控制的氧逸度。

2.1.4 CO_2 体系

炉管内通入气体为 CO_2 时, 炉内发生 CO_2 分解反应, 反应方程式同反应(I), 设初始通入的 CO_2 为 a mol, 其中 m 比例的 CO_2 发生了分解。



反应达到平衡后气体总的物质的量为 $a+0.5am$ mol, 推导同 CO_2 - O_2 体系, 可得:

$$2f_{O_2}^{1.5} + 3k_f^\ominus(1)f_{O_2} = k_f^\ominus(1) \quad (11)$$

温度一定时气体平衡常数 $k_f^\ominus(1)$ 为定值, 由式(11)可知, 1 bar 条件下, CO_2 体系氧逸度只与反应温度有关。1200 下 CO_2 体系 ($k_f^\ominus(1) = 3.25 \times 10^{-6}$) 的氧逸度 f_{O_2} 约为 -3.9 (图 2)。

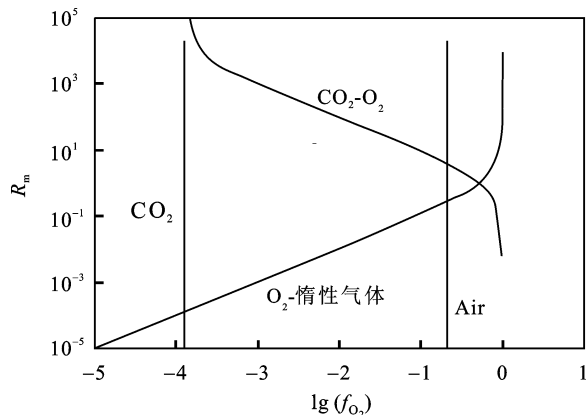


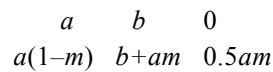
图 2 1200 不同混合气体体系氧逸度随气体混合比例变化图解

Fig.2 Comparison of R_m - $lg(f_{O_2})$ relations between different gas-mixing systems at 1200
 R_m 含义参考文中描述, 下同
 R_m as referred in the text. Similarly hereinafter

2.2 H_2O - H_2 - O_2 体系

当混合气体为 H_2O - H_2 , H_2O - O_2 或 H_2O 时, 炉管内会发生水分解反应(反应 II)。在 H_2O - H_2 - O_2 体系中, 分以下三种情况进行讨论。

(1) 通入气体为 H_2O - H_2 混合气体时, 设混合气体组成为 a mol H_2O , b mol H_2 , 反应中有 m 比例的水发生了分解。



反应平衡后, 气体总的物质的量为 $a + b + 0.5am$ mol, 令 $R_m = a/b$, 此时 H_2O 、 H_2 和 O_2 的逸度分别表示为:

$$f_{H_2O} \approx p \times x_{H_2O} = \frac{a(1-m)}{a+b+0.5am} = \frac{2R_m(1-m)}{2R_m+mR_m+2} \quad (12)$$

$$f_{H_2} \approx p \times x_{H_2} = \frac{b+am}{a+b+0.5am} = \frac{2+2R_m m}{2R_m+mR_m+2} \quad (13)$$

$$f_{O_2} \approx p \times x_{O_2} = \frac{0.5am}{a+b+0.5am} = \frac{R_m m}{2R_m+mR_m+2} \quad (14)$$

对于反应(II), 平衡时有:

$$k_f^\ominus(II) = \frac{f_{H_2} \cdot f_{O_2}^{0.5}}{f_{H_2O}} \quad (15)$$

整理得:

$$R_m = \frac{f_{O_2}^{0.5} + 2k_f^\ominus(II)f_{O_2} + f_{O_2}^{1.5}}{k_f^\ominus(II) - 2f_{O_2}^{1.5} - 3k_f^\ominus(II)f_{O_2}} \quad (16)$$

根据上式, 已知气体反应平衡常数 $k_f^\ominus(II)$ 和需要的氧逸度 f_{O_2} , 可得出混合气体中 H_2O 与 H_2 的比例 R_m 。

(2) 当混合气体组成为 H_2O - O_2 时, 设混合气体组成为 a mol H_2O , b mol O_2 , 令 $R_m = a/b$, 同理可得:

$$R_m = \frac{2f_{O_2}^{0.5} - 2k_f^\ominus(II)f_{O_2} + 2k_f^\ominus(II) - 2f_{O_2}^{1.5}}{2f_{O_2}^{1.5} - k_f^\ominus(II) + 3k_f^\ominus(II)f_{O_2}} \quad (17)$$

根据反应平衡常数 $k_f^\ominus(II)$ 和需要的氧逸度 f_{O_2} , 可得出混合气体中 H_2O 与 H_2 的比例 R_m 。

(3) 当炉管内通入气体仅有水蒸气时, 根据前文所述, 同理可得:

$$f_{O_2} = \frac{k_f^\ominus(II)}{3k_f^\ominus(II) + 2f_{O_2}^{0.5}} \quad (18)$$

与纯 CO_2 体系类似, 此时体系的氧逸度只是温度的函数。1200 H_2O - H_2 - O_2 体系计算结果如图 3 所示。

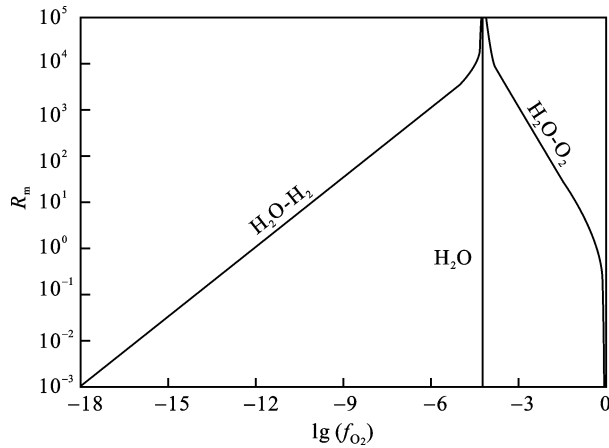
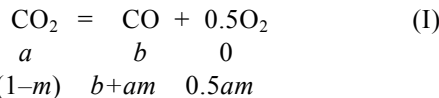


图 3 1200 时 H₂O-H₂-O₂ 体系氧逸度随气体混合比例变化图解

Fig.3 R_m-lg(f_{O₂) relations of the H₂O-H₂-O₂ system at 1200}

2.3 CO₂-CO 体系

当混合气体为 CO₂-CO 时, 炉内发生反应(I), 设通入气体的组成为 a mol CO₂, b mol CO, 反应中有 m 比例的 CO₂ 发生分解, 令 R_m = a/b。



反应平衡后气体总的物质的量为 a + b + 0.5am mol, 此时 CO₂、CO 和 O₂ 的逸度分别为:

$$f_{\text{CO}_2} \approx p \times x_{\text{CO}_2} = \frac{a(1-m)}{a+b+0.5am} = \frac{2R_m(1-m)}{2R_m+mR_m+2} \quad (19)$$

$$f_{\text{CO}} \approx p \times x_{\text{CO}} = \frac{b+am}{a+b+0.5am} = \frac{2+2mR_m}{2R_m+mR_m+2} \quad (20)$$

$$f_{\text{O}_2} \approx p \times x_{\text{O}_2} = \frac{0.5am}{a+b+0.5am} = \frac{mR_m}{2R_m+mR_m+2} \quad (21)$$

将式(19)和式(20)代入式(7), 整理得:

$$m = \frac{R_m k_f^{(1)} - f_{\text{O}_2}^{0.5}}{R_m f_{\text{O}_2}^{0.5} + R_m k_f^{(1)}} \quad (22)$$

再将式(22)代入式(21)整理得:

$$R_m = \frac{f_{\text{O}_2}^{1.5} + 2k_f^{(1)} f_{\text{O}_2} + f_{\text{O}_2}^{0.5}}{k_f^{(1)} - 2f_{\text{O}_2}^{1.5} - 3k_f^{(1)} f_{\text{O}_2}} \quad (23)$$

对于 CO₂-CO 体系, 除反应(I)外, 还有可能发生反应:



当反应(III)发生时, 由于反应中有 O₂ 生成, 反应(I)不能有效控制体系中氧逸度, 因此应该考察反应(III)是否发生。对于反应(III), 有:

$$k_f^{(III)} = \frac{f_{\text{O}_2}}{f_{\text{CO}_2}} \quad (24)$$

若体系中 $f_{\text{O}_2}/f_{\text{CO}_2} > k_f^{(III)}$, 反应(III)不会发生, 氧逸度控制成功; 若 $f_{\text{O}_2}/f_{\text{CO}_2} < k_f^{(III)}$, 会发生碳沉淀, 氧逸度控制失败。计算结果如图 4。

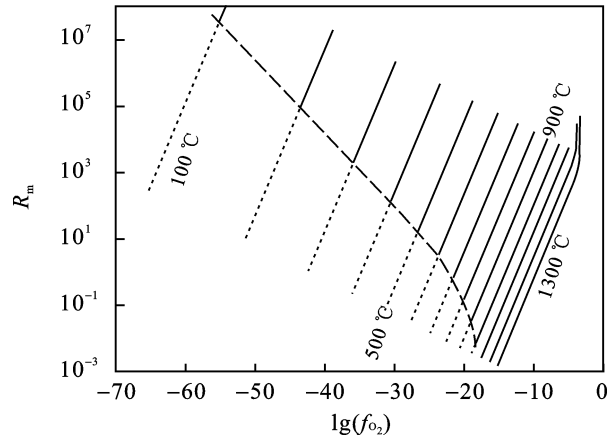


图 4 不同温度下 CO₂-CO 体系氧逸度随气体混合比例变化图解

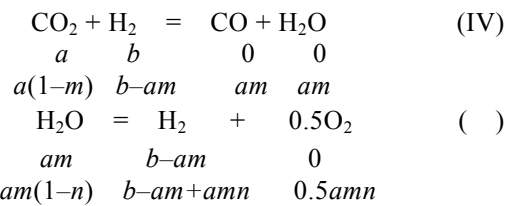
Fig.4 R_m-lg(f_{O₂) relations of the CO₂-CO system at different temperatures}

温度区间为 100~1300, 虚线表示氧逸度控制过程中会发生碳沉淀, 即氧逸度控制失效区间, 实线表示氧逸度有效控制区间, 实线与虚线之间的线段是氧逸度有效控制界限

The temperatures range from 100 to 1300; dashed lines indicate that carbon precipitation could occur and oxygen fugacity may not be buffered accurately; solid lines represent the case that oxygen fugacity is well buffered. The segment line between the dashed and solid lines is the oxygen buffer boundary

2.4 CO₂-H₂ 体系

混合气体为 CO₂ 和 H₂ 时, 设混合气体中 CO₂ 和 H₂ 分别为 a mol、b mol, 体系中发生反应(IV), 其中有 m 比例的 CO₂ 发生了反应, 反应(II)中有 n 比例的 H₂O 发生了分解。



反应平衡后, 气体总的物质的量为: a+b+0.5amn, 令 R_m = a/b, 此时 CO₂、CO、H₂、H₂O 和 O₂ 的逸度分别为:

$$f_{\text{CO}_2} \approx p \times x_{\text{CO}_2} = \frac{a(1-m)}{a+b+0.5amn} = \frac{2R_m(1-m)}{2R_m+mnR_m+2} \quad (25)$$

$$f_{\text{CO}} \approx p \times x_{\text{CO}} = \frac{am}{a+b+0.5amn} = \frac{2R_m m}{2R_m+mnR_m+2} \quad (26)$$

$$f_{H_2} \approx p \times x_{H_2} = \frac{b - am + amn}{a + b + 0.5amn} = \frac{2 - 2R_m m + 2R_m mn}{2R_m + mnR_m + 2} \quad (27)$$

$$f_{H_2O} \approx p \times x_{H_2O} = \frac{am(1-n)}{a + b + 0.5amn} = \frac{2R_m m(1-n)}{2R_m + mnR_m + 2} \quad (28)$$

$$f_{O_2} \approx p \times x_{O_2} = \frac{0.5amn}{a + b + 0.5amn} = \frac{R_m mn}{2R_m + mnR_m + 2} \quad (29)$$

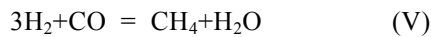
对于反应(IV), 平衡常数可表示为:

$$k_{f(IV)}^\ominus = \frac{f_{CO} \cdot f_{H_2O}}{f_{CO_2} \cdot f_{H_2}} = \frac{R_m m^2 (1-n)}{(1-m)(1-R_m m + R_m mn)} \quad (30)$$

$$mn = \frac{R_m k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{0.5} - f_{O_2} - k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{0.5} + [k_{f(II)}^\ominus]^2 k_{f(IV)}^\ominus R_m}{R_m (f_{O_2} + k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{0.5} + k_{f(II)}^\ominus f_{O_2}^{0.5} + [k_{f(II)}^\ominus]^2 k_{f(IV)}^\ominus)} \quad (33)$$

$$R_m = \frac{f_{O_2} + k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{0.5} + f_{O_2}^2 + 2k_{f(II)}^\ominus f_{O_2}^{1.5} + k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{1.5} + 2[k_{f(II)}^\ominus]^2 k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}}{[k_{f(II)}^\ominus]^2 k_{f(IV)}^\ominus + k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{0.5} - 3[k_{f(II)}^\ominus]^2 k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2} - 2k_{f(II)}^\ominus f_{O_2}^{1.5} - 2f_{O_2}^2 - 3k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus f_{O_2}^{1.5}} \quad (34)$$

对于 CO₂-H₂ 体系, 还应当考虑体系中发生反应(V)生成甲烷的情况下, 体系氧逸度的变化。



$$k_{f(V)}^\ominus = \frac{f_{CH_4} \cdot f_{H_2O}}{f_{CO} \cdot f_{H_2}^3} \quad (35)$$

本文考察反应(V)对体系氧逸度的影响使用了迭代法的思路。首先假设体系中没有反应(V)发生, 根据反应(II)、(IV)计算出平衡条件下体系中 CO₂、CO、H₂ 和 H₂O 的逸度并代入式(35), 得出反应(V)可以产生 CH₄ 的量, 再根据 CH₄ 的逸度对未考虑反应(V)时其他气体逸度进行调整, 并用调整之后各个气体的逸度计算出氧逸度, 再将此氧逸度与未考虑反应(V)时的氧逸度进行比较, 若 Δlg(f_{O₂) < 0.05(考虑反应(V)与不考虑反应(V)), 则表明反应(V)对体系氧逸度产生的影响在实验过程中可以忽略。图 5 显示 700~1400 , CO₂-H₂ 体系氧逸度随气体混合比例变化关系, 图中显示的为反应(V)对体系氧逸度无明显影响的数据。模拟过程中发现在 700 , R_m < 0.01 时, 反应(V)进行的程度比较大, 计算氧逸度时必须需要进行多次迭代。}

3 标准平衡常数计算

当反应 、 、 、 和 达到平衡时有:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln k = 0 \quad (36)$$

即:

$$k_p^\ominus = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right) \quad (37)$$

对反应(II)有:

$$\frac{k_{f(II)}^\ominus}{f_{O_2}^{0.5}} = \frac{f_{H_2}}{f_{H_2O}} = \frac{1 - R_m m + R_m mn}{R_m m(1-n)} \quad (31)$$

结合式(30)和式(31)得出:

$$m = \frac{k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus}{f_{O_2}^{0.5} + k_{f(II)}^\ominus k_{f(IV)}^\ominus} \quad (32)$$

再将式(32)代入式(31)可得:

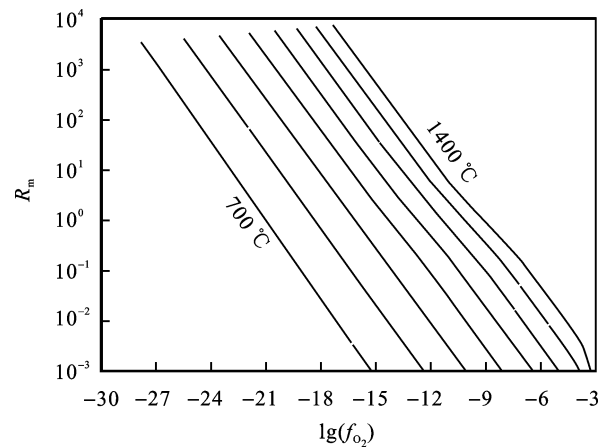


图 5 700~1400 条件下 CO₂-H₂ 体系氧逸度随气体混合比例变化图解

Fig.5 R_m-lg(f_{O₂) relations of the CO₂-H₂ system between 700 and 1400}

根据式(37), 已知反应的吉布斯自由能变化 Δ_rG_m[⊖](T) 及反应的温度, 可得到标准平衡常数 k_p[⊖] 值。对于任一化学反应有:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^i(T) \quad (38)$$

其中, Δ_fG_mⁱ(T) 为 T 时的标准摩尔生成吉布斯自由能, ν_i 为反应方程式中物质的化学计量数, 对于生成物 ν_i 取正, 反应物 ν_i 取负。

同时体系存在下列关系:

$$\Delta_f G_m^i = \Delta H_m^i - T \Delta S_m^i \quad (39)$$

$$\Delta H_m^i(T) = \Delta_f H_m^{\ominus i} + \int_{298.15}^T C_P^i dT \quad (40)$$

$$\Delta S_m^i = S_m^{\ominus i} + \int_{298.15}^T \frac{C_P^i}{T} dT \quad (41)$$

结合式(39)、式(40)和式(41)得:

$$\Delta_f G_m^i = \Delta H_m^i - T \Delta S_m^i = (\Delta_f H_m^{\ominus i} + \int_{298.15}^T C_p^i dT) - T(S_m^{\ominus i} + \int_{298.15}^T \frac{C_p^i}{T} dT) \quad (42)$$

$$k_p^{\ominus} = \exp \left\{ \frac{-\sum_i \nu_i \left[(\Delta_f H_m^{\ominus i} + \int_{T_{ref}}^T C_p^i dT) - T(S_m^{\ominus i} + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p^i}{T} dT) \right]}{RT} \right\} \quad (43)$$

上式用于计算反应标准平衡常数 k_p^{\ominus} , 对于理想气体而言, 标准平衡常数 k_p^{\ominus} 与气体平衡常数 k_f^{\ominus} 相等。

4 与前人工作比较

Deines *et al.*^[27]绘制的氧逸度-温度-气体混合比例图解是计算气体混合炉中气体混合比例最常用的结果。本文根据更新的物理化学数据^[28]同样计算了 H₂O-H₂、CO₂-H₂和 CO₂-CO 体系的氧逸度, 与 Deines *et al.*^[27]结果比较如下。

4.1 H₂O-H₂ 体系

本文计算结果与 Deines *et al.*^[27]计算结果对比情况见图 6a。

由图可知, 对于 H₂O-H₂ 体系, 在 800 K 下, 相同气体混合比例时, 本文结果得出的氧逸度低于 Deines *et al.*^[27]的结果; 1000 K, 气体混合比例相同时, 本文计算得出的氧逸度与 Deines *et al.*^[27]的结果之间的差异有所减少; 1200 K 下, 气体混合比例相同时, 本文计算得出的氧逸度与 Deines 的结果接近但略高于 Deines *et al.*^[27]的计算结果。两套热力学数据计算结果大体相符。

4.2 CO₂-H₂ 体系

本文计算结果与 Deines *et al.*^[27]的计算结果比较如图 6b。由图可知, 低氧逸度条件下本文计算结果与 Deines *et al.*^[27]的结果在误差范围内基本一致, 但是高氧逸度条件下, 当气体混合比例一定时, 根据 Deines *et al.*^[27]方法计算的氧逸度比本文结果高出 5~10 log 单位。导致这一结果的主要原因是本文与前人选择的基本热力学数据(等压热容、焓等)不同从而导致计算的平衡常数差异较大。Deines *et al.*^[27]选择的是 JANAF 物理化学数据库^[26], 化学反应方程式的吉布斯自由能变化是温度的表达式(表 1)。本

其中 $\Delta_f H_m^{\ominus i}$ 、 $S_m^{\ominus i}$ 和 C_p^i 分别为组分 i 的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵和等压热容, T 为反应温度。

本文计算使用的 $\Delta_f H_m^{\ominus i}$ 、 $S_m^{\ominus i}$ 和 C_p^i 见表 1。结合式(37)和式(42)式得到:

文选择了更新的热力学数据^[28], 并根据化学反应方程式中不同组分的热力学数据(焓、熵、等压热容)来计算反应的吉布斯自由能, 从而计算反应平衡常数。这样的计算方法符合基本物理化学原理并且通过使用更新的物理化学数据, 具有更高的可信度。

Deines *et al.*^[27]平衡常数计算思路及数据见表 1, 表 2 为本文计算所采用的物理化学数据。

4.3 CO₂-CO 体系

CO₂-CO 体系不同温度下两种方法计算结果见图 6c。由图 6c 可知, 本文计算结果与 Deines *et al.*^[27]的结果相差较大。相同气体混合比例下, 两种算法计算的氧逸度差大约两个数量级。我们检查了 Deines *et al.*^[27]的公式推导过程, 发现其公式推导中存在一些问题(式 4 $P_{O_2} = \frac{a}{(2+a+R_m)} = f_{O_2}$ 分母上 R_m 应该乘 2, 改为 $P_{O_2} = \frac{a}{(2+a+2R_m)} = f_{O_2}$)。而且我们发现, 即使用该文献推导的公式和数据计算后发现得到的结果与其文中的结果也不相符。因此, 我们建议不再使用 Deines *et al.*^[27]推导的公式来计算 CO₂-H₂ 体系温度-氧逸度-气体混合比例之间的关系。

5 不同气体混合体系比较

气体混合方法控制实验氧逸度的前提是缓冲气体与实验体系不发生反应。理论上, 通过气体混合方法可以产生的氧逸度范围为 0~1, 即 $\lg(f_{O_2})$ 范围为 $-\infty \sim 0$, 这个范围基本覆盖了整个地质体系氧逸度变化区间, 可以满足实验岩石学中所需的氧逸度。但是实际实验过程中很难达到如此广的氧逸度范围, 这主要是因为: 实际条件下, 气体混合比例过大或过小时气体流量很难准确控制。实验过程中保证混合气体充分发生反应是有效控制氧逸度的前提。降低炉管内气体流量有利于混合气体充分反应, 但是

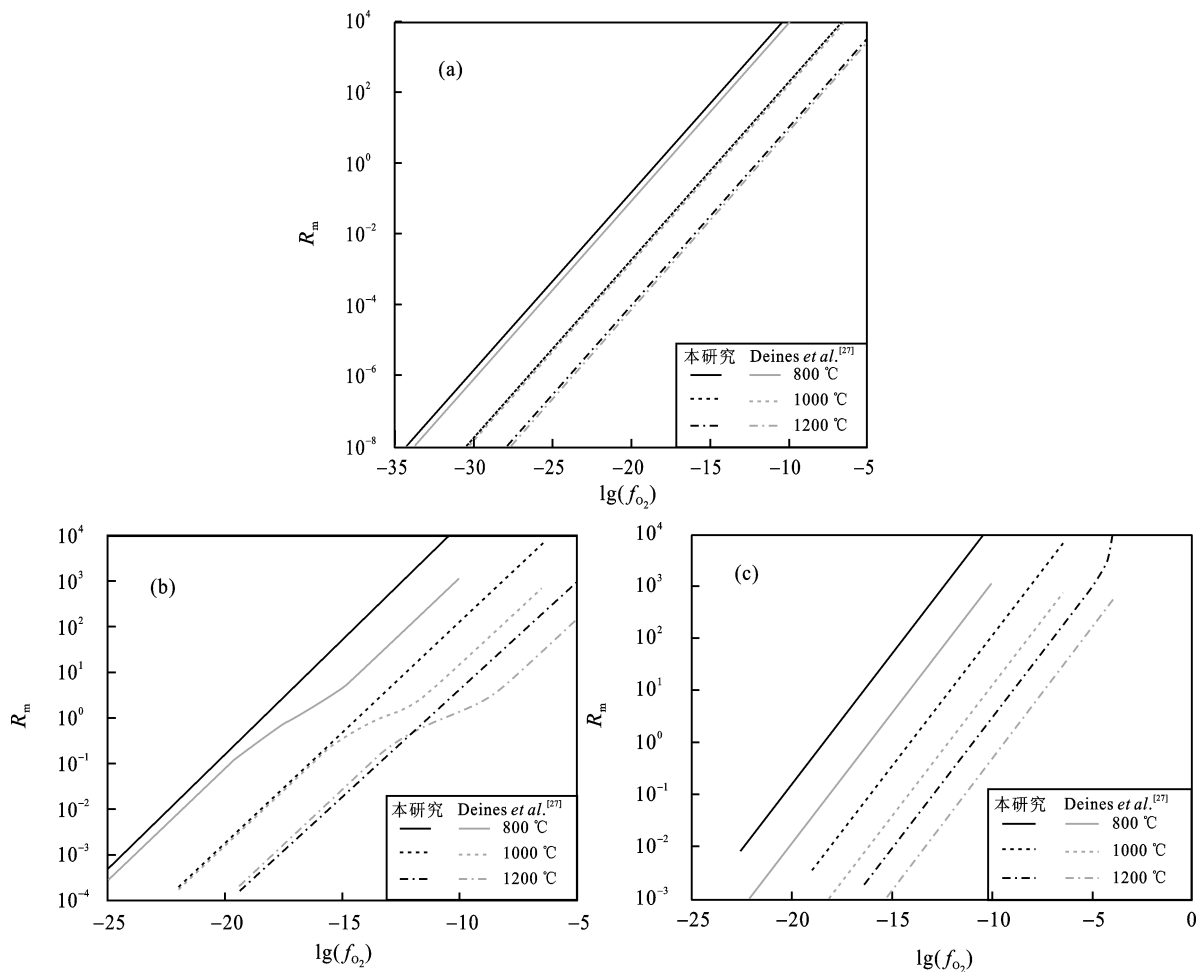


图 6 不同温度下, 本文计算结果与 Deines *et al.*^[27] 计算结果对比

Fig. 6 Comparison between our results and those from Deines *et al.*^[27]

温度选择为 800、1000、1200 °C。 (a) H₂O-H₂ 体系计算结果与前人对比; (b) CO₂-H₂ 体系计算结果与前人对比; (c) CO₂-CO 体系计算结果与前人对比
800, 1000 and 1200 °C were chosen. (a) Comparison to previous results in the H₂O-H₂ system; (b) comparison to previous results for the CO₂-H₂ system; (c) comparison to previous results for the CO₂-CO system

表 1 Deines *et al.*^[27] 计算公式(选自 JANAF^[26])

Table 1 Equations for Gibbs free energy calculation of Deines *et al.*^[27](From JANAF^[26])

反应方程式	ΔG_r^\ominus
$\text{CO}_2 = \text{CO} + 0.5\text{O}_2$	$62.110326 - 2.144446T/10^2 + 4.720325T^2/10^7 - 4.5574288T^3/10^{12} - 7.3430182T^4/10^{15}$
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	$55.025254 - 1.1212207T/10^2 - 2.0800406T^2/10^6 + 7.6484887T^3/10^{10} - 1.1232833T^4/10^{13}$
$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$	$94.257702 + 7.3219457T/10^4 - 3.416474T^2/10^7 + 4.7858617T^3/10^{11}$
$3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$-36.07131 + 5.5582857T/10^2 + 5.6960852T^2/10^6 - 2.6249721T^3/10^9 + 4.2257085T^4/10^{13}$
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$-43.156382 + 6.5815117T/10^2 + 3.1440121T^2/10^6 - 1.8555658T^3/10^9 + 3.1758554T^4/10^{13}$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$-191.11478 - 5.0177493T/10^4 + 7.2004174T^2/10^8 + 3.3498297T^3/10^{10} - 7.8242836T^4/10^{14}$

注: $R = 0.00198726 \text{ kcal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $T(\text{K}) = 273.18 + t$ (°C); $e = 2.7182818$; $k = \exp(-\Delta G_r^\ominus/RT)$

气体流量的降低会使得气体混合比例控制难度加大。为了保证气体在炉管内充分混和并反应, 常将混合气体总流量设定在 500 mL/min 左右(本实验室)。考虑到实际过程中气体流量控制的准确性,

我们认为当两种混合气体比例 R_m 介于 0.01~100 时, 气体在炉管内可以充分混和并反应。设气体混合比例为 0.01~100 时, 1200 °C 不同混合气体体系计算的氧逸度如图 7。由图可知, 实际过程中, 可

表 2 本文使用的物理化学数据(选自 Robie *et al.*^[28])Table 2 Physicochemical data for Gibbs free energy calculation in this study (From Robie *et al.*^[28])

组分	温度有效区间	$C_p (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = a+bT+c/T^2+d/T^{0.5}+eT^2$					$H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
		a	b	c	d	e		
H ₂ O(g)	298.15~2500 K	27.057	0.017584	276960	-27.656	-2.50×10 ⁻⁶	-241.818	188.825
H ₂	298.15~2500 K	4.783	0.01335	-561700	458.3	-1.80×10 ⁻⁶	0	130.684
O ₂	298.15~2500 K	56.58	-0.005255	685600	-578	1.11×10 ⁻⁶	0	205.138
CO	298.15~2200 K	39.76	0.003188	529200	-301.3	-8.10×10 ⁻⁷	-110.525	197.674
CO ₂	298.15~2200 K	88.11	-0.002698	723200	-1007	0	-393.509	213.74
C	298.15~2500 K	60.86	-0.01024	713900	-992.2	1.67×10 ⁻⁶	0	5.74
CH ₄	298.15~1800 K	119.4	0.02055	2814000	-2090	-5.00×10 ⁻⁶	-74.8	186.26

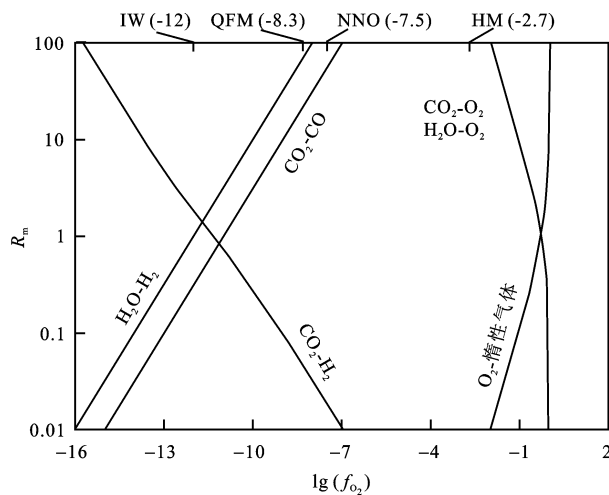


图 7 1200 气体混合比例介于 0.01~100 时, 不同气体混合体系可控氧逸度范围

Fig.7 Oxygen fugacities of different gas-mixing systems when R_m ranges from 0.01 to 100 at 1200

常见氧逸度缓冲对如图所示, 以作参考^[31]。IW - 铁-方铁矿; QFM - 石英-铁橄榄石-磁铁矿; NNO - 镍-氧化镍; HM - 赤铁矿-磁铁矿
Some widely used oxygen buffers are shown as references^[31]。IW - Iron-Wustite; QFM - Quartzs-Fayalite-Magnetite; NNO - Nickel-Nickel Oxide; HM - Hematite-Magnetite

控制的实验氧逸度($\lg(f_{\text{O}_2})$)范围为-16~-7和-2~0; 不同体系可以控制的氧逸度范围有所差别。H₂O-H₂、CO₂-H₂和CO₂-CO三个体系与CO₂-O₂、H₂O-O₂和O₂-惰性气体三个体系可控制氧逸度范围差别较大。H₂O-H₂、CO₂-H₂和CO₂-CO三个体系可控制氧逸度范围接近, 是实际实验过程中很难达到如此广的氧逸度范围, 这主要是因为: 实际条件下, 气体混合比例过大或过小时气体流量很难准确控制。实验过程中保证混合气体充分发生反应是有效控制氧逸度的前提。降低炉管内气体流量有利于混合气体充分反应, 但是气体流量的降低会使得气体混合比例控制难度加大。为了保证气体在炉管内充分混和并反应, 常将混合气体总流量设定在 500 mL/min 左右(本实验室)。

考虑到实际过程中气体流量控制的准确性, 我们认为当两种混合气体比例 R_m 介于 0.01~100 时, 气体在炉管内可以充分混和并反应。设气体混合比例为 0.01~100 时, 1200 不同混合气体体系计算的氧逸度如图 7。由图可知, 实际过程中, 可控制的实验氧逸度($\lg(f_{\text{O}_2})$)范围为-16~-7和-2~0; 不同体系可以控制的氧逸度范围有所差别。H₂O-H₂、CO₂-H₂和CO₂-CO三个体系与CO₂-O₂、H₂O-O₂和O₂-惰性气体三个体系可控制氧逸度范围差别较大。H₂O-H₂、CO₂-H₂和CO₂-CO三个体系可控制氧逸度范围接近, 这三个体系的优缺点分别为: CO₂-CO体系在不发生碳沉淀的前提下可以准确控制实验体系氧逸度, 但是CO有毒是这一体系的重要缺点, 是实验中必须考虑的问题; CO₂-H₂体系相比于CO₂-CO体系安全性高, 但由于CO₂-H₂体系中可发生的化学反应复杂, 这增加了氧逸度控制的不确定性, 甚至限制了这一体系在某些温度下和气体混合比例下的使用(图5); 与前两个体系相比, H₂O-H₂体系安全性高且反应简单, 氧逸度控制不确定性小, 如果可以保证水蒸气跟H₂的有效混合及反应, H₂O-H₂体系是很好的选择。CO₂-O₂、H₂O-O₂和O₂-惰性气体体系可控制氧逸度范围近似。CO₂-O₂体系和H₂O-O₂体系氧逸度-气体混合比例曲线重合, 表明CO₂-O₂体系和H₂O-O₂体系氧逸度控制能力相当。实验中气体混合体系的选择根据实验所需的氧逸度确定。所需氧逸度较低时, 可考虑用H₂O-H₂、CO₂-H₂、CO₂-CO三个体系中的某个, 所需氧逸度较高时需要用CO₂-O₂、H₂O-O₂和O₂-惰性气体体系来控制。

6 总 结

本文用新发表的物理化学数据计算了CO₂-CO、

CO₂-H₂、H₂O-H₂、O₂-惰性气体、CO₂-O₂和H₂O-O₂体系温度-氧逸度-气体混合比例关系,得出准确的温度-氧逸度-气体混合比例关系。主要结论如下。

(1) 理论上讲,气体混合炉可控制的氧逸度范围为 $\lg(f_{O_2}) \leq 0$,基本包括了整个地质体系氧逸度变化区间。但是,考虑到低温下混合气体之间平衡不易达到,建议气体混合炉中进行的反应温度不低于700。另外考虑到气体总流量及混合气体的比例,气体混合炉所能控制的氧逸度范围也比理论计算的范围略小,比如1200, R_m 介于0.01~100时,本文描述的气体体系可以控制的氧逸度($\lg(f_{O_2})$)范围为-16~-7和-2~0。

(2) 根据更新了的热力学数据,对CO₂-CO、CO₂-H₂和H₂-H₂O气体混合体系进行了重新计算,并与前人结果进行对比结果表明,对于H₂O-H₂体系,本文结果与前人计算结果在误差范围内一致;对于CO₂-H₂体系,在低氧逸度区间内,本文计算结果与Deines *et al.*^[27]计算结果基本一致,高氧逸度区间内,两种计算方法得出的氧逸度结果存在较大差异;对于CO₂-CO体系,本文计算的氧逸度结果与Deines *et al.*^[27]的结果差2个log单位,这主要是因为Deines *et al.*^[27]的公式推导及计算过程存在错误,且所选的热力学数据不够准确。

(3) CO₂-CO、CO₂-H₂和H₂-H₂O气体混合体系之外,本文同样计算了O₂-惰性气体、CO₂-O₂和H₂O-O₂气体混合体系,弥补了前人不能控制高氧逸度(大于CO₂体系)的缺陷。

需要指出的是,混合气体氧逸度计算结果取决于基础物理化学数据的选择,随着基础物理化学数据的不断更新,混合气体氧逸度计算应当不断进行更新。

参考文献(References):

[1] Anser Li Z X, Aeolus Lee C T, The constancy of upper mantle f_{O_2} through time inferred from V/Sc ratios in basalts[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 228(3/4): 483-493.

[2] Kessel R, Beckett J R, Stolper E M. Thermodynamic properties of the Pt-Fe system[J]. *Am Mineral*, 2001, 86(9): 1003-1014.

[3] Jugo P J, Wilke M, Botcharnikov R E. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74(20): 5926-5938.

[4] Jugo P J, Sulfur content at sulfide saturation in oxidized

magmas[J]. *Geology*, 2009, 37(5): 415-418.

[5] Sun W D, Liang H Y, Ling M X, Zhan M Z, Ding X, Zhang H, Yang X Y, Li Y L, Ireland T R, Wei Q R, Fan W M. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 103: 263-275.

[6] Wood B J, Blundy J D. The effect of cation charge on crystal-melt partitioning of trace elements[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 188(1/2): 59-71.

[7] Blundy J, Wood B. Partitioning of trace elements between crystals and melts[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 210(3/4): 383-397.

[8] Liu X C, Xiong X L, Audétat A, Li Y. Partitioning of Cu between mafic minerals, Fe-Ti oxides and intermediate to felsic melts[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 151: 86-102.

[9] Mallmann G, O'Neill H St C. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt[J]. *J Petrol*, 2013, 54(5): 933-949.

[10] Papike J J, Burger P V, Bell A S, Shearer C K, Le L, Jones J, Provencio P. Valence state partitioning of V between pyroxene and melt for martian melt compositions Y 980459 and QUE 94201: The effect of pyroxene composition and crystal structure[J]. *Am Mineral*, 2014, 99: 1175-1178.

[11] Liu L, Xiao Y L, Aulbach S, Li D Y, Hou Z H. Vanadium and niobium behavior in rutile as a function of oxygen fugacity: Evidence from natural samples[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2014, 167(6): 1026.

[12] Xiong X L, Adam J, Green T H. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis[J]. *Chem Geol*, 2005, 218(3/4): 339-359.

[13] Wood B J, Virgo D. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 1277-1291.

[14] Berry A J, O'Neill H St C, Jayasuriya K D, Campbell S J, Foran G J. Xanes calibration for the oxidation state of iron in a silicate glass[J]. *Am Mineral*, 2003, 88: 967-977.

[15] Jayasuriya K D, O'Neill H St C, Berry A J, Campbell S J. A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts[J]. *Am Mineral*, 2004, 89(11/12): 1597-1609.

[16] Dingwell D B. Redox viscometry of some Fe-bearing silicate melts[J]. *Am Mineral*, 1991, 76: 1560-1562.

[17] Grove T L. Use of FePt alloys to eliminate the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing experiments: Theoretical and practical consider[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1981, 78(3): 298-304.

[18] Huebner J S. Oxygen fugacity of furnace gas mixtures[J]. *Am Mineral*, 1975, 60: 815-823.

[19] Orlando A, Borrini D. High temperature gas-mixing furnace: Experimental set up and applications to Earth Sciences[J]. *Per*

- Mineral, 2006, 75(2/3): 233–240.
- [20] Ren Z Y, Ingle S, Takahashi E, Hirano N, Hirata T. The chemical structure of the Hawaiian mantle plume[J]. Nature, 2005, 436(7052): 837–840.
- [21] Takahashi E. Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the Origin of peridotitic upper mantle[J]. J Geophys Res, 1986, 91(B9): 9367–9382.
- [22] Wagman D D, Kilpatrick J E, Taylor W J, Pitzer K S, Rossini F D. Heats, free energies and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄[S]. U S National Bureau of Stds, 1945, 34: 143–160.
- [23] Coughlin J P. Contributions to the data on theoretical metallurgy XII. Heats and free energies of formation of inorganic oxides (United States Bureau of Mines Bulletin 542)[R]. Washington D C: United States Bureau of Mines, 1954.
- [24] Elliott J F, Gleiser M. Thermochemistry for Steelmaking[M]. Upper Saddle River: Addison-Wesley, 1960.
- [25] Wicks C E, Block F E. Thermodynamic properties of 65 elements their oxides, halides, carbides and nitrides (United States Bureau of Mines Bulletin 605)[R]. Washington D C: United States Bureau of Mines, 1963.
- [26] Stull D R. JANAF Thermochemical Tables[M]. Midland: Dow Chemical Co, 1965.
- [27] Deines P, Nafziger R H, Ulmer G C, Woermann E. Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the C-H-O system at one atmosphere total pressure[J]. Metall Mater Trans B, 1976, 7(1): 143–143.
- [28] Robie R A, Hemingway B S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures[M]. US Geol Surv Bull 2131, 1995: 461p.
- [29] de Berg K. Teaching chemistry for all its worth: The interaction between facts, ideas, and language in Lavoisier's and Priestley's chemistry practice: The case of the study of the composition of air[J]. Sci Educ, 2014, 23(10): 2045–2068.
- [30] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上)[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 499p
Fu Xian-cai, Shen Wen-xia, Yao Tian-yang, Hou Wen-hua. Physical Chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2005: 499p (in Chinese).
- [31] Chou I M. Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressure and temperatures[M]//Ulmer G C, Barnes H L. Hydrothermal Experimental Techniques. New York: Wiley, 1987: 61–99.